



**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ  
ΠΑΤΡΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

*«Εφαρμογές της Κατάλυσης στην Αντιρροπαντική Τεχνολογία»*



**ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ: ΤΣΙΠΡΑΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ (Α.Μ. 3961)  
ΙΩΑΝΝΑΤΟΣ ΧΡΗΣΤΟΣ (Α.Μ. 4152)  
ΜΑΡΙΔΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ (Α.Μ. 4191)**

**ΕΠΟΠΤΕΥΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: κ. ΜΑΡΙΑ Π. ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ**

**ΠΑΤΡΑ 2008**



# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η αλματώδης (αν όχι ξέφρενη) ανάπτυξη της τεχνολογίας στα τέλη του 20<sup>ου</sup> αιώνα, συνοδεύεται από μια εκτεταμένη (άνευ προηγούμενου) οικολογική καταστροφή στον πλανήτη μας.

Τα αίτια της ρύπανσης του περιβάλλοντος και της υποβάθμισης του βρίσκονται δυστυχώς σε πλήρη καταστροφική δράση. Η ανάπτυξη της βιομηχανίας, η αστυφιλία, η συγκέντρωση όλων των δημόσιων υπηρεσιών στα κέντρα των μεγαλουπόλεων, η αποδοχή του σπάταλου τρόπου ζωής της καταναλωτικής κοινωνίας έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία του φαινόμενου της ρύπανσης.

Ειδικά με τον όρο ρύπανση της ατμόσφαιρας εννοούμε την ύπαρξη ανεπιθύμητων ουσιών (ρύπων) στα κατώτερα στρώματα αυτής. Η ρύπανση όμως επεκτείνεται και στα υπόλοιπα στοιχεία της φύσης. Οι αυξανόμενοι όγκοι τοξικών, πυρηνικών και βιολογικών αποβλήτων, σε συνδυασμό με την αλόγιστη χρήση φυτοφαρμάκων έχουν σαν αποτέλεσμα την προσβολή τόσο του εδάφους όσο και των υδάτινων πόρων (επιφανειακών και υπόγειων) από εξίσου σημαντικές ποσότητες ρύπων. Οι ρυθμοί εκπομπής ρύπων από ανθρώπινες δραστηριότητες προκαλούν δέος.

Ενδεικτικά, όσων αφορά τη γήινη ατμόσφαιρα, έχουν αναφερθεί τα εξής στοιχεία για τις παρακάτω βλαβερές για το περιβάλλον και τον άνθρωπο ενώσεις.:

- CO<sub>2</sub>: περισσότεροι από 10<sup>10</sup> τόνοι/έτος
- Υδρογονάνθρακες : πάνω από 1\*10<sup>8</sup> τόνοι /έτος
- NO : περίπου 30 εκατομμύρια τόνοι/έτος
- SO<sub>x</sub> : πάνω από 150 εκατομμύρια τόνοι/έτος

Είναι δεδομένο το γεγονός ότι η ρύπανση στον πλανήτη μας δεν μπορεί παρά να αυξάνεται. Το μεγάλο στοίχημα του ανθρώπου είναι να καταφέρει να περιορίσει τους ρυθμούς ανάπτυξης της και να ανακαλύψει αποτελεσματικούς τρόπους καταπολέμησης της στις ήδη προσβεβλημένες περιοχές. Το μοναδικό όπλο που κατέχει στη προσπάθεια του αυτή, εκτός από μια πιο ορθολογική χρήση της ενέργειας, είναι η τεχνολογία. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας είναι που δημιούργησε το πρόβλημα, και τώρα καλείται από μόνη της να δώσει λύσεις, όσο φυσικά οδηγείται από χέρια συνειδητοποιημένων ανθρώπων και κοινωνιών.

Αυτό ακριβώς είναι και το βασικό θέμα της παρούσας εργασίας. Στην προσπάθεια που γίνεται τα τελευταία χρόνια για την ανεύρεση αποτελεσματικών μεθόδων αντιρρύπανσης, η τεχνολογία έχει συνεισφέρει με ορισμένες πολύ ικανοποιητικές λύσεις. Ειδικότερα, το πεδίο των χημικών και φυσικών διεργασιών, που από τη φύση του πλησιάζει περισσότερο το αντικειμενικό πρόβλημα, έχει να επιδείξει σημαντικά κατορθώματα.

Η κατάλυση, σαν **χημική διεργασία**, είναι ίσως το σημαντικότερο από αυτά. Και αυτό γιατί βρίσκει εφαρμογή σε πολλά πεδία και χρησιμοποιούμενη σε διάφορες μορφές συμβάλλει σημαντικά στην εξουδετέρωση των ρύπων, τόσο στην ατμόσφαιρα όσο και στο νερό. Οι κυριότερες εφαρμογές των καταλυτικών αντιδράσεων στην αντιρρυπαντική τεχνολογία αποτελούν και το βασικό αντικείμενο που αναλύεται στα κεφάλαια της εργασίας αυτής.

Τελειώνοντας θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε όλους όσους συνέβαλαν στη διεκπεραίωση της εργασίας αυτής. Ιδιαίτερες ευχαριστίες εκφράζουμε προς την κ. Μαρία Θεοδωροπούλου για τον χρόνο που διέθεσε και για τις πολύτιμες συμβουλές της καθ' όλη τη διάρκεια της συγγραφής.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|  |           |
|--|-----------|
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</b> .....  | <b>8</b>  |
| <<ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ>> .....  | 8         |
| 1.1 <i>Μερικοί Βασικοί Ορισμοί</i> .....   | 11        |
| 1.1.1 Καταλύτης .....  | 11        |
| 1.1.2 Καταλυτική Ενεργότητα (Activity) .....                                     | 12        |
| 1.1.3 Καταλυτική Εκλεκτικότητα (Selectivity) .....                               | 12        |
| 1.1.4 Ενεργά Κέντρα (Active Centers).....  | 13        |
| 1.1.5 Αριθμός Αναστροφής (Turnover Number).....                                  | 14        |
| 1.1.6 Απενεργοποίηση (Deactivation).....   | 14        |
| 1.2 <i>Αναπαράσταση Καταλυτικής Διεργασίας</i> .....                             | 15        |
| 1.3 <i>Ρόφηση σε Στερεές Επιφάνειες</i> .....                                    | 20        |
| 1.3.1 Φυσική Ρόφηση.....   | 20        |
| 1.3.2 Χημική Ρόφηση ή Χημορόφηση .....   | 21        |
| 1.4 <i>Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Καταλυτών</i> .....                             | 30        |
| 1.4.1 Ταξινόμηση Καταλυτών.....  | 30        |
| 1.4.2 Σύνθεση Καταλυτών.....   | 31        |
| 1.4.3 Χαρακτηρισμός Καταλυτών.....   | 35        |
| 1.5 <i>Κινητικά Πρότυπα Καταλυτικών Αντιδράσεων</i> .....                        | 48        |
| 1.6 <i>Απενεργοποίηση καταλυτών</i> .....  | 50        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</b> .....  | <b>54</b> |
| <<ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΝ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ>> .....                      | 54        |
| 2.1 <i>Σχεδιασμός Αντιδραστήρων</i> .....  | 56        |
| 2.2 <i>Γενικευμένα Ισοζύγια Μάζας, Ενέργειας και Ορμής</i> .....                 | 58        |
| 2.2.1 Γενικευμένο ισοζύγιο μάζας.....  | 59        |
| 2.2.2 Γενικευμένο ισοζύγιο ενέργειας.....  | 61        |
| 2.2.3 Γενικευμένο ισοζύγιο ορμής.....  | 62        |
| 2.3 <i>Σχεδιασμός Αντιδραστήρων Στερεάς Κλίνης</i> .....                         | 63        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3</b> .....  | <b>67</b> |
| <<ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ>> .....   | 67        |
| 3.1 <i>Εισαγωγή - Γενικά στοιχεία</i> .....                                      | 67        |
| 3.2 <i>Παρασκευή ενεργού άνθρακα</i> .....                                       | 70        |
| 3.2.1 Φυσική ενεργοποίηση.....   | 70        |
| 3.2.2 Χημική ενεργοποίηση.....   | 71        |
| 3.3 <i>Μορφές ενεργού άνθρακα</i> .....  | 73        |
| 3.3.1 Ενεργός άνθρακας σε σκόνη [Powdered activated carbon (PAC)] .....          | 73        |
| 3.3.2 Ενεργός άνθρακας σε κόκκους [Granulated activated carbon GAC] .....        | 74        |
| 3.3.3 Ενεργός άνθρακας σε μορφή δισκίων [Pelleted activated carbon].....         | 75        |
| 3.3.4 Ενεργοί μονόλιθοι άνθρακα [Briquettes].....                                | 75        |
| 3.3.5 Εμποτισμένος άνθρακας [Impregnated carbon] .....                           | 77        |
| 3.3.6 Άνθρακας επικαλυμμένος με πολυμερή [Polymers coated carbon] .....          | 78        |
| 3.3.7 Ύφασμα ενεργού άνθρακα [Activated Carbon Cloth ACC].....                   | 78        |
| 3.3.8 Μοριακές σίτες διαχωρισμού από άνθρακα [Carbon Molecular Sieves CMS] ..... | 80        |
| 3.4 <i>Ιδιότητες - Χαρακτηριστικά ενεργού άνθρακα</i> .....                      | 82        |
| 3.4.1 Αριθμός ιωδίου .....   | 82        |
| 3.4.2 Φαινόμενη πυκνότητα .....  | 82        |
| 3.4.3 Αριθμός σκληρότητας/τριβής.....  | 82        |
| 3.4.4 Περιεκτικότητα σε τέφρα .....  | 83        |

|   |    |
|---|----|
| 3.4.5 Δραστηριότητα τετραχλωριδίου άνθρακα .....                            | 83 |
| 3.4.6 Κατανομή μεγέθους μορίων .....  | 83 |
| 3.5 Εφαρμογές ενεργού άνθρακα.....  | 84 |
| 3.5.1 Περιβαλλοντικές εφαρμογές.....  | 84 |
| 3.5.1.1 Ο ενεργός άνθρακας στη τεχνολογία επεξεργασίας νερού και αέρα ..... | 84 |
| 3.5.2 Ιατρικές εφαρμογές.....   | 85 |
| 3.5.2.1 Ο ενεργός άνθρακας αντίδοτο για δηλητηριάσεις .....                 | 85 |
| 3.5.2.2 Hemoperfusion.....  | 87 |
| 3.5.3 Καθαρισμός βότκας.....  | 87 |
| 3.6 Παράδειγμα χρήσης ενεργού άνθρακα.....                                  | 88 |

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....91**

|   |     |
|---|-----|
| << ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ >> .....                                 | 91  |
| 4.1 Οι Πρώτοι Καταλυτικοί Μετατροπείς και η Εξέλιξη τους.....     | 91  |
| Μέχρι Σήμερα.....   | 91  |
| 4.2 Εισαγωγή στους Καταλυτικούς Μετατροπείς.....                  | 94  |
| 4.3 Στοιχεία για τα Ευγενή Μέταλλα που Χρησιμοποιούνται .....     | 95  |
| σους Καταλυτικούς Μετατροπείς.....                                | 95  |
| 4.3.1 Λευκόχρυσος ή Πλατίνα (Pt).....                             | 95  |
| 4.3.2 Παλλάδιο (Pd) .....   | 96  |
| 4.3.3 Ρόδιο (Rh).....   | 96  |
| 4.4 Δομή του Καταλυτικού Μετατροπέα .....                         | 97  |
| 4.4.1 Ασπίδες Θερμότητας .....                                    | 98  |
| 4.4.2 Περίβλημα .....   | 98  |
| 4.4.3 Θερμομονωτικό Υλικό .....                                   | 99  |
| 4.4.4 Διαστελλόμενος Τάπητας Επικάλυψης του Πυρήνα .....          | 99  |
| 4.4.5 Φορέας.....   | 100 |
| 4.4.6 Λαίμοι Εισόδου-Εξόδου των Καυσαερίων.....                   | 101 |
| 4.4.7 Μεταλλική Ετικέτα.....                                      | 101 |
| 4.4.8 Σωλήνας Προσαγωγής Πρόσθετου Αέρα (αν διατίθεται).....      | 102 |
| 4.5 Τύποι Των Καταλυτικών Μετατροπέων.....                        | 102 |
| 4.5.1 Κεραμικός Καταλυτικός Μετατροπέας .....                     | 105 |
| 4.5.1.2 Δομή κεραμικού καταλυτικού μετατροπέα.....                | 105 |
| 4.5.1.2.1 Μεταλλικό Προστατευτικό Περίβλημα .....                 | 105 |
| 4.5.1.2.2 Διαστελλόμενος Τάπητας.....                             | 107 |
| 4.5.1.2.3 Φορέας .....  | 109 |
| 4.5.1.2.4 Ενδιάμεσο Στρώμα Wash-Coat.....                         | 112 |
| 4.5.1.2.5 Ευγενή Μέταλλα.....                                     | 113 |
| 4.5.1.2.6 Ασπίδες Θερμότητας.....                                 | 115 |
| 4.5.1.2.7 Πώμα.....   | 116 |
| 4.5.1.2.8 Πολλαπλή Εξαγωγή .....                                  | 116 |
| 4.5.1.2.9 Σωλήνας Προσαγωγής Πρόσθετου Αέρα.....                  | 117 |
| 4.5.2 Μεταλλικοί Καταλυτικοί Μετατροπείς .....                    | 118 |
| 4.5.2.1 Ιστορική εξέλιξη μεταλλικών καταλυτών.....                | 118 |
| 4.5.2.2 Δομή μεταλλικού καταλυτικού μετατροπέα .....              | 121 |
| 4.5.2.2.1 Περίβλημα.....  | 121 |
| 4.5.2.2.2 Φορέας .....  | 121 |
| 4.5.2.2.3 Ενδιάμεσο Στρώμα-(Wash Coat).....                       | 127 |
| 4.5.2.2.4 Ευγενή Μέταλλα.....                                     | 127 |
| 4.5.2.2.5 Ασπίδες Θερμότητας.....                                 | 127 |
| 4.5.3 Καταλύτες με Αντικαθιστώμενα Μεταλλικά Σφαιρίδια.....       | 128 |
| 4.5.3.1 Εισαγωγή – Βασικά Στοιχεία.....                           | 128 |
| 4.5.3.2 Δομή καταλύτη με αντικαθιστώμενα μεταλλικά σφαιρίδια..... | 129 |
| 4.5.3.2.1 Περίβλημα.....  | 129 |
| 4.5.3.2.2 Φορέας και Ενδιάμεσο στρώμα .....                       | 130 |
| 4.5.3.2.3 Ευγενή Μέταλλα.....                                     | 131 |
| 4.5.3.3 Αντικατάσταση των Σφαιριδίων .....                        | 131 |
| 4.6 Είδη Καταλυτικών Μετατροπέων (Συστήματα) .....                | 132 |
| 4.6.1 Αναγωγικός Καταλυτικός Μετατροπέας.....                     | 133 |

|  |            |
|--|------------|
| 4.6.2 Οξειδωτικός Καταλυτικός Μετατροπέας .....  | 135        |
| 4.6.2.1 Διπλής Κλίνης Καταλύτης .....  | 136        |
| 4.6.2.2 Διπλής Κλίνης Καταλύτης με Προσαγωγή Αέρα .....  | 137        |
| 4.6.2.3 Τετραπλής Κλίνης Καταλύτης με Προσαγωγή Αέρα .....   | 138        |
| 4.6.3 Τριοδικός Καταλυτικός Μετατροπέας.....   | 139        |
| 4.6.3.1 Μη Ρυθμιζόμενος Τριοδικός Καταλύτης.....   | 141        |
| 4.6.3.2 Ρυθμιζόμενος Τριοδικός Καταλύτης .....   | 141        |
| 4.6.3.3 Τριοδικός σε Συνδυασμό με Οξειδωτικό (και αέρα.....  | 142        |
| προσαγωγής).....   | 142        |
| 4.7 Ζημιές Του Καταλυτικού Μετατροπέα .....  | 146        |
| 4.7.1 Απενεργοποίηση των ευγενών μετάλλων (Δηλητηρίαση του .....                                   | 147        |
| καταλύτη) .....  | 147        |
| 4.7.2 Θερμική Καταπόνηση .....   | 149        |
| 4.7.3 Μηχανική Καταπόνηση.....   | 150        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 .....</b>  | <b>151</b> |
| <<ΚΕΛΙΑ (ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ) ΚΑΥΣΙΜΟΥ>> .....   | 151        |
| 5.1 Γενικά Στοιχεία.....   | 151        |
| 5.2 Περιγραφή Κελιού Καυσίμου.....   | 153        |
| 5.2.1 Μορφολογία .....   | 153        |
| 5.2.2 Απόδοση κελιού καυσίμου .....  | 156        |
| 5.2.3 Σύγκριση με την κλασική στοιχειοθεσία μετατροπής .....                                       | 159        |
| 5.2.4 Τυπική συμπεριφορά κελιού καυσίμου .....   | 161        |
| 5.3 Η ανάπτυξη των κελιών καυσίμου – Ιστορικά στοιχεία .....                                       | 169        |
| 5.4 Τύποι κελιών καυσίμου - Επίπεδο ανάπτυξης /εξέλιξης.....                                       | 173        |
| 5.4.1 Γενικά στοιχεία.....   | 173        |
| 5.4.2 Κελιά καυσίμου μεμβράνης πολυμερούς. Proton Exchange .....                                   | 176        |
| Membrane Fuel Cells (PEMFC) ή Solid Polymer Fuel Cells .....                                       | 176        |
| (SPFCE).....   | 176        |
| 5.4.3 Αλκαλικά Κελιά Καυσίμου (Alkaline Fuel Cells, AFC) .....                                     | 178        |
| 5.4.4 Κελιά Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC) .....                     | 179        |
| 5.4.5 Κελιά καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (Direct Methanol Fuel cell, DMFC) .....    | 180        |
| 5.4.6 Κελιά καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC).....           | 186        |
| 5.4.7 Κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs).....                      | 188        |
| 5.4.8 Κελιά καυσίμου τηγμένης ανόδου στερεού ηλεκτρολύτη (Fused Metal Anode Solid Oxide Fuel ..... | 191        |
| Cell, FMA/SOFC) .....  | 191        |
| 5.4.9 Κελιά καυσίμου για αυτοκίνητα.....   | 194        |
| 5.5 Χημική Συμπαράγωγή (Chemical Cogeneration).....  | 195        |
| <b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>  | <b>203</b> |

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## <<ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ>>

### Γενικά:

Σε αυτήν την ενότητα θα εξετάσουμε ετερογενή συστήματα -ετερογενείς αντιδράσεις και ετερογενείς αντιδραστήρες με κύρια έμφαση σε καταλυτικά συστήματα. Τόσο από επιστημονική όσο και από βιομηχανική άποψη, τα ετερογενή και κυρίως τα καταλυτικά συστήματα παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, αφού περισσότερο από το 90% των βιομηχανικών αντιδραστήρων είναι ετερογενείς. Από τους ετερογενείς αντιδραστήρες η μεγάλη πλειοψηφία είναι καταλυτικοί.

Οι αρχές της χημικής κινητικής ομογενών αντιδράσεων, η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε, ακόμα και οι εξισώσεις που αναπτύχθηκαν με βάση τις ομογενείς χημικές αντιδράσεις, παραμένουν τα ίδια στην κινητική των ετερογενών αντιδράσεων με την προϋπόθεση ότι οι συνθήκες συγκέντρωσης και θερμοκρασίας είναι αυτές που είναι κατάλληλες για την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Στις ετερογενείς αντιδράσεις, σημείο πραγματοποίησης της αντίδρασης δεν είναι η ρευστή φάση όπως στις ομογενείς αντιδράσεις αλλά η επιφάνεια του στερεού καταλύτη. Λόγω της ύπαρξης διεπιφανείας χώρου μεταξύ της στερεάς (καταλύτη) και της ρευστής φάσης, οι επιφανειακές συνθήκες συγκέντρωσης και θερμοκρασίας δεν είναι οι ίδιες όπως αυτές της ρευστής φάσης. Επιπλέον, η δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων, που είναι ένα σημαντικό στοιχείο στις καταλυτικές αντιδράσεις, πρέπει να περιλαμβάνεται στις κινητικές εξισώσεις.



Τα βήματα που επισέρχονται στις ομογενείς αντιδράσεις είναι όλα χημικά εκφύσεως. Στις ετερογενείς αντιδράσεις από την άλλη μεριά, φυσικά και χημικά βήματα επισέρχονται στη διεργασία της αντίδρασης.

Οι φυσικές διεργασίες είναι αυτές της μεταφοράς μάζας και θερμότητας μεταξύ της ρευστής φάσης και εξωτερικής επιφάνειας του καταλύτη, καθώς επίσης και μέσα στην πορώδη δομή καταλύτη. Έτσι, η σειρά των βημάτων για την μετατροπή αντιδρώντων σε ιόντα είναι η ακόλουθη:

1. Μεταφορά αντιδρώντων από τη ρευστή φάση στην διεπιφάνεια ενός ρευστού (εξωτερική μεταφορά).
2. Μεταφορά αντιδρώντων στο εσωτερικό των πόρων των καταλυτικών κόκκων (εσωτερική μεταφορά).
3. Ρόφηση αντιδρώντων σε ενεργά καταλυτικά κέντρα.
4. Επιφανειακές αντιδράσεις μεταξύ ροφημένων αντιδρώντων.
5. Εκρόφηση ροφημένων προϊόντων.
6. Μεταφορά προϊόντων, από το εσωτερικό των πόρων προς την εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη.
7. Μεταφορά προϊόντων από την διεπιφάνεια στερεού-ρευστού στη ρευστή φάση.

Είναι φανερό πως ο ρυθμός της καταλυτικής αντίδρασης εξαρτάται όχι μόνο από τα χημικά βήματα αλλά και από τις φυσικές διεργασίες μεταφοράς. Τέτοιοι ρυθμοί λέγονται ολικοί ρυθμοί (global ή overall rates) και οι ρυθμοί αυτοί πρέπει να χρησιμοποιούνται στο σχεδιασμό και την ανάλυση βιομηχανικών χημικών αντιδραστήρων. Από την άλλη μεριά, ο ρυθμός όπως ορίζεται από τα χημικά μόνο βήματα της αντίδρασης λέγεται εγγενής ρυθμός (intrinsic rate). Ο εγγενής ρυθμός εξαρτάται μόνο από τον καταλύτη που χρησιμοποιείται.

Αντίθετα, ο ολικός ρυθμός, επειδή επηρεάζεται από φαινόμενα μεταφοράς εξαρτάται και από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες γίνεται η αντίδραση, δηλ. το είδος του αντιδραστήρα, την παροχή, το μέγεθος των κόκκων του καταλύτη κλπ.

Η μελέτη των διεργασιών σε ένα καταλυτικό σύστημα περιλαμβάνει:

- 1) Την μελέτη των εγγενών ρυθμών ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων, όπως ορίζονται από τα χημικά μόνο βήματα καταλυτικής διεργασίας, σύμφωνα με το μηχανισμό της αντίδρασης. Επίσης, η σχεδίαση πειραματικών μελετών και η ανάλυση πειραματικών δεδομένων για τον εντοπισμό του μηχανισμού, την εξίσωση εγγενούς ρυθμού και τις κινητικές παραμέτρους της αντίδρασης.
- 2) Έχοντας καθοριστεί η εξίσωση εγγενούς ρυθμού και οι κινητικές παράμετροι, καθορίζεται ο ολικός ρυθμός.
- 3) Χρησιμοποιώντας την εξίσωση ολικού ρυθμού θα αναλύσουμε σχεδιάσουμε αντιδραστήρες διαφόρων τύπων.

## 1.1 Μερικοί Βασικοί Ορισμοί

### 1.1.1 Καταλύτης

Μπορεί να οριστεί σαν μια ουσία (ένα σώμα) το οποίο επιταχύνει το ρυθμό με τον οποίο μια αντίδραση φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας χωρίς να καταναλώνεται στη διεργασία αυτή. Ο ορισμός αυτός είναι βασισμένος μια χημική προσέγγιση στην κατάλυση η οποία θεωρεί ότι η καταλυτική αντίδραση είναι μια κυκλική διεργασία στην οποία ενεργά κέντρα του καταλύτη δημιουργούν σύμπλοκα με τα αντιδρώντα, από τα σύμπλοκα αυτά δημιουργούνται τα προϊόντα τα οποία στη συνέχεια εκροφούνται, αποκαθιστώντας έτσι τα ενεργά κέντρα στην αρχική τους μορφή.

Ο ορισμός αυτός επίσης υπονοεί ότι ο καταλύτης δεν μεταβάλλεται από τη συμμετοχή του στην καταλυτική διεργασία. Αυτό δεν είναι πάντα απόλυτα σωστό. Ένας καταλύτης μπορεί να υποστεί σημαντικές αλλαγές στη δομή του ή ακόμα και στη σύνθεσή του σαν αποτέλεσμα της συμμετοχής του στην αντίδραση. Τέτοιες μεταβολές μπορεί να συμβούν π.χ. στην κρυσταλλική του δομή ή στο λόγω των ατόμων μετάλλου προς τα άτομα οξυγόνου κλπ. Το σημαντικό όμως είναι ότι δεν υπάρχει στοιχειομετρική σχέση ανάμεσα στις μεταβολές αυτές και στην ολική στοιχειομετρία της αντίδρασης. Για το λόγω αυτό ο καταλύτης δεν εμφανίζεται στη στοιχειομετρική εξίσωση της αντίδρασης.

Τέλος, ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό του καταλύτη είναι το γεγονός ότι δεν μεταβάλλει καμία από τις θερμοδυναμικές παραμέτρους της αντίδρασης και φυσικά ούτε τη σταθερά ισορροπίας. Μόνο επιταχύνει το ρυθμό με τον οποίο η αντίδραση φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας. Αυτό με τη σειρά του σημαίνει ότι σε αντιστρεπτές αντιδράσεις, ένας καταλύτης επιταχύνει το ρυθμό και της αμφίδρομης αντίδρασης στον ίδιο βαθμό.

Γενικά, οι καταλύτες αποτελούνται από τρία μέρη:

- 1) Τον φορέα.
- 2) Την καταλυτική ενεργό ύλη.
- 3) Τους προωθητές.

Ο **φορέας** παρέχει μεγάλο εμβαδόν επιφανείας για τη διασπορά της καταλυτικά ενεργού ύλης. Η **καταλυτικά ενεργός ύλη** είναι αυτή που δημιουργεί ενεργά κέντρα για χημορόφηση και επιφανειακή αντίδραση. Είναι συνήθως μέταλλο ή ημιαγωγός (μεταλλοξείδιο). Οι **προωθητές** χρησιμοποιούνται σε πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ppm) είτε για να βοηθήσουν στη διατήρηση της φυσικής υπόστασης του καταλύτη ή για να αυξήσουν το ρυθμό της αντίδρασης ή την εκλεκτικότητα του καταλύτη.

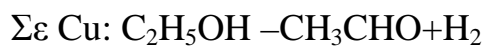
### **1.1.2 Καταλυτική Ενεργότητα (Activity)**

Αναφέρεται στο ρυθμό με τον οποίο επιταχύνεται η καταλυτική αντίδραση. Η καταλυτική ενεργότητα μετριέται συνήθως με το ρυθμό της αντίδρασης.

### **1.1.3 Καταλυτική Εκλεκτικότητα (Selectivity)**

Εάν σε ένα σύστημα, περισσότερες από μια αντιδράσεις είναι θερμοδυναμικά δυνατές (επιτρεπτές), τότε συνήθως ένα ή περισσότερα από τα προϊόντα είναι επιθυμητά ενώ τα υπόλοιπα όχι. Η εκλεκτικότητα του καταλύτη είναι μέτρο της επιτάχυνσης της αντίδρασης που παράγει τα επιθυμητά προϊόντα αντί αυτών που παράγουν ανεπιθύμητα προϊόντα. Για παράδειγμα, το αιθυλένιο αντιδρά στην επιφάνεια αργύρου παράγοντας αιθυλενοξείδιο και  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Η εκλεκτικότητα του καταλύτη ορίζεται ως ο λόγος του ρυθμού παραγωγής αιθυλενοξειδίου προς τον ολικό ρυθμό αντίδρασης (κατανάλωσης) του αιθυλενίου. Η εκλεκτικότητα συνήθως μεταβάλλεται με την πίεση, τη θερμοκρασία, τη σύνθεση της παροχής, το βαθμό μετατροπής και τη φύση του καταλύτη. Ένα παράδειγμα εκλεκτικότητας που μεταβάλλεται με τη φύση του καταλύτη είναι η διάσπαση της αιθανόλης.



Η εκλεκτικότητα εδώ είναι συνάρτηση του γεγονότος ότι ο Cu χημοροφά  $\text{H}_2$  ενώ η  $\text{Al}_2\text{O}_3$  χημοροφά  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 1.1.4 Ενεργά Κέντρα (Active Centers)

Είναι συγκεκριμένες θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη όπου διεξάγεται η χημική αντίδραση. Η επιφάνεια του καταλύτη είναι ανομοιομορφη ή ετερογενής με την έννοια ότι χημικές και φυσικές ιδιότητες διαφέρουν από θέση σε θέση. Ακόμα και σε ένα καθαρό μέταλλο, τα άτομα σε ορισμένες θέσεις όπως π.χ. γωνίες κρυσταλλιτών, είναι διαφορετικά από αυτά της επίπεδης επιφανείας. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα ενεργά κέντρα μπορεί να αποτελούνται από ένα άτομο επιφανείας ή από μια ομάδα γειτονικών ατόμων στην επιφάνεια.

### 1.1.5 Αριθμός Αναστροφής (Turnover Number)

Είναι ο αριθμός των μορίων αντιδρούν ανά ενεργό κέντρο ανά μονάδα χρόνου. Αυτό είναι το πιο βασικό μέτρο καταλυτικής ενεργότητας. Η χρήση του όμως γίνεται δύσκολη λόγω του γεγονότος ότι ο αριθμός ενεργών κέντρων δεν μπορεί εύκολα προσδιοριστεί.

### 1.1.6 Απενεργοποίηση (Deactivation)

Ένας καταλύτης μπορεί να χάσει την ενεργό του ή την εκλεκτικότητά του με το χρόνο χρήσης για διάφορους λόγους.

**Αίτια της απενεργοποίησης** μπορεί να ταξινομηθούν στις ακόλουθες κατηγορίες:

**Δηλητηρίαση (Poisoning):** Το καταλυτικό δηλητήριο είναι ξένη ουσία, συνήθως παρούσα στην τροφοδοσία, η οποία όμως χημοροφάται σε ενεργά κέντρα της καταλυτικής επιφάνειας. Εάν η χημορόφηση είναι ισχυρή (αναντίστρεπτη) η δηλητηρίαση είναι διαρκής. Εάν όχι, το δηλητήριο μπορεί να εκροφηθεί από την επιφάνεια όταν εξαλειφθεί από την τροφοδοσία. Σε περίπλοκα συστήματα αντιδράσεων, η δηλητηρίαση του καταλύτη μπορεί να επηρεάζει μόνο ανεπιθύμητες αντιδράσεις, βελτιώνοντας έτσι την εκλεκτικότητα του καταλύτη. Στις περιπτώσεις αυτές το δηλητήριο προστίθεται εσκεμμένα.

Για παράδειγμα, οργανικές βάσεις δηλητηριάζουν καταλύτες  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ενώ  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  και  $\text{S}$  δηλητηριάζουν τον  $\text{Fe}$  και  $\text{As}$  δηλητηριάζει τον  $\text{Pt}$ .

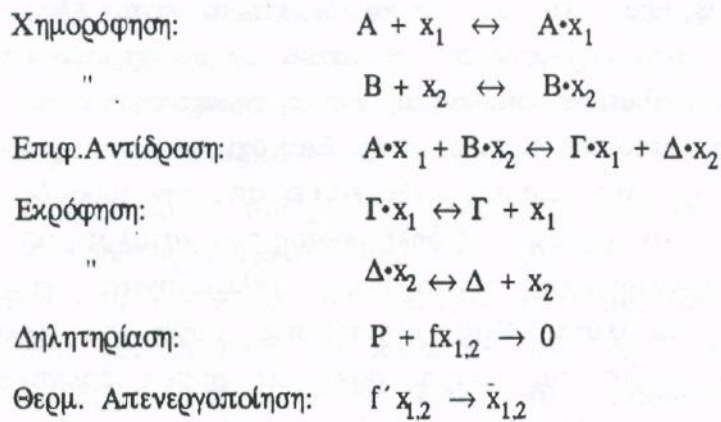
**Φυσική Δηλητηρίαση ή Φυσική Ρύπανση (Fouling):** Περιγράφει έμφραξη του καταλύτη από φυσική εναπόθεση σκόνης ή άνθρακα στην επιφάνειά του. Στη δεύτερη περίπτωση η ενεργότητα μπορεί να επανέλθει καίγοντας (προσεχτικά) τον άνθρακα.

**Σύντηξη κρυσταλλιτών (Sintering):** Είναι μια αναντίστροφη φυσική διεργασία που οδηγεί σε ελάττωση της ενεργής καταλυτικής επιφάνειας λόγω της αύξησης του όγκου και μείωσης της επιφάνειας των κρυσταλλιτών. Ο ρυθμός σύντηξης κρυσταλλιτών αυξάνει σημαντικά σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία Tampan του μετάλλου.

## **1.2 Αναπαράσταση Καταλυτικής Διεργασίας**

Ας εξετάσουμε μια τυπική καταλυτική αντίδραση από μηχανιστική μεριά. Η αντίδραση  $A+B \leftrightarrow \Gamma+\Delta$  καταλύεται από ορισμένα ενεργά κέντρα τα οποία μπορούμε να συμβολίσουμε  $\chi_1$  και  $\chi_2$ . Για να κάνουμε τη διεργασία πιο γενική ας υποθέσουμε ότι ο καταλύτης δηλητηριάζεται κι ακόμα ότι απενεργοποιείται θερμικά (με σύντηξη κρυσταλλιτών).

Ο **μηχανισμός** της αντίδρασης, δηλ. η σειρά των βασικών χημικών βημάτων το άθροισμα των οποίων δίνει την ολική αντίδραση, μπορεί να γραφεί ως εξής:



όπου  $f$  = το ποσοστό των ενεργών κέντρων που δηλητηριάζονται.

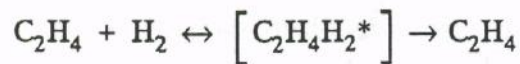
$f'$  = το ποσοστό των ενεργών κέντρων που απενεργοποιούνται θερμικά.

Αυτό το πλέγμα των βασικών βημάτων της αντίδρασης δείχνει τα ακόλουθα:

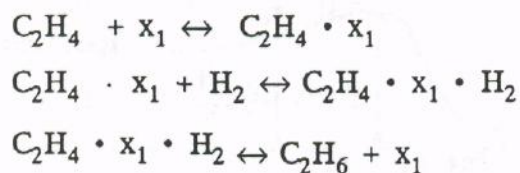
- Όταν δεν υπάρχει δηλητηρίαση και θερμική ή άλλου είδους απενεργοποίηση, η συγκέντρωση των ενεργών κέντρων  $x_1$  και  $x_2$  δεν μεταβάλλεται αφού αυτά αναπαράγονται σε κάθε κύκλο της αντίδρασης. Για το λόγο αυτό η παρουσία του καταλύτη δεν αναφέρεται στη στοιχειομετρία της αντίδρασης.
- Τουλάχιστον ένα αντιδρόν πρέπει να χημοροφηθεί σ' οποιαδήποτε ετερογενή καταλυτική αντίδραση. Εάν και τα δύο αντιδρώντα χημοροφούνται, τότε έχουμε μηχανισμό τύπου Langmuir-hinshelwood. Εάν ένα από τα αντιδρώντα χημοροφάται ενώ το άλλο συμμετέχει από την αέρια φάση τότε έχουμε μηχανισμό τύπου Rideal-Eley.
- Διάφοροι τύποι απενεργοποίησης λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η απενεργοποίηση των ενεργών κέντρων  $x_1$  και  $x_2$  γίνεται σε περιόδους από μερικά δευτερόλεπτα ως χρόνια και εξαρτάται από τη συγκεκριμένη διεργασία. Πολλές φορές ο καταλύτης μπορεί να επανέλθει στην αρχική του ενεργότητα με ενεργοποίηση.



Η ικανότητα του καταλύτη να αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης αποδίδεται στο γεγονός ότι προξενεί μείωση στην ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Γενικά πιστεύεται ότι ο καταλύτης παρέχει ένα δρόμο στη πορεία της αντίδρασης (ένα μηχανισμό) στον οποίο η ενέργεια ενεργοποίησης κάθε βήματος είναι σημαντικά πιο μικρή από την ενέργεια ενεργοποίησης της ομογενούς αντίδρασης. Αυτό φαίνεται καθαρά από την αντίδραση της υδρογόνωσης του αιθυλενίου. Η ομογενής αντίδραση προχωρεί με την δημιουργία ενός ενεργοποιημένου συμπλόκου ως εξής:



Η ετερογενής αντίδραση η οποία γίνεται στην επιφάνεια καταλύτη CuO-MgO, μπορεί να παρουσιαστεί με τα ακόλουθα βήματα:



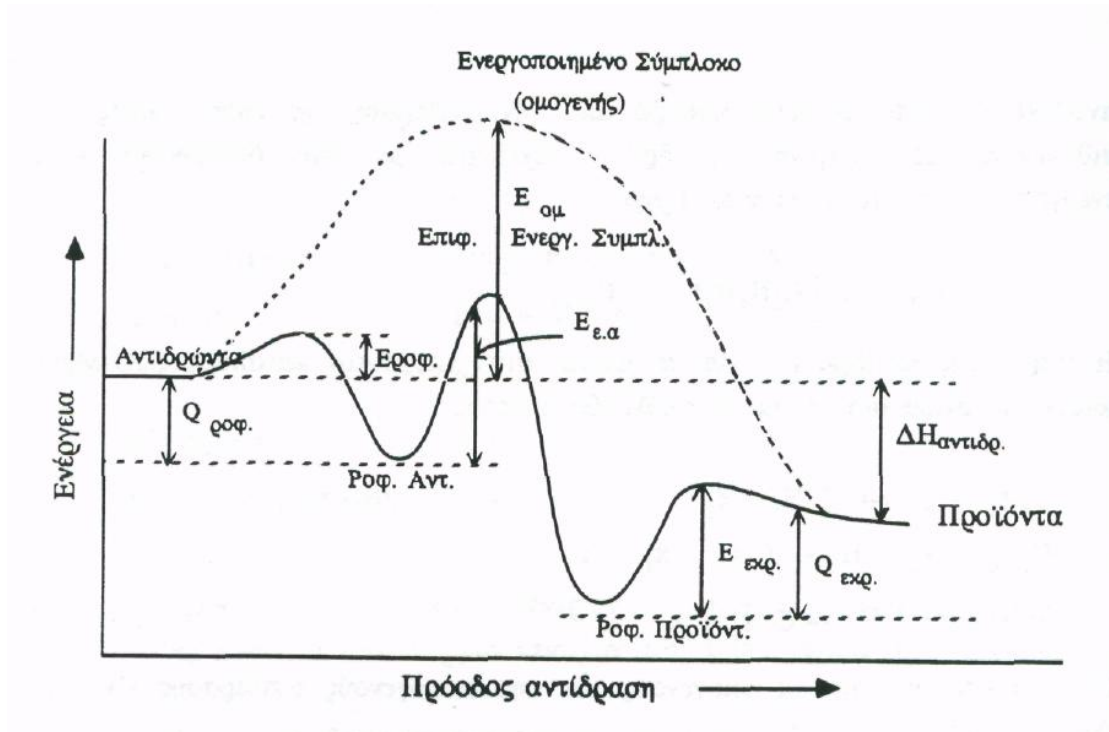
Οι σταθερές ρυθμού της ομογενούς και της ετερογενούς αντίδρασης είναι οι εξής:

$$k_{\text{ομογ.}} = 10^{27} \exp(-43000/RT)$$

$$k_{\text{ετερ.}} = 2 \times 10^{27} \exp(-13000/RT)$$

Έτσι, στους 600°K, για παράδειγμα, ο λόγος του ρυθμού της καταλυτικής προς την ομογενή αντίδραση είναι  $1.4 \times 10^{11}$ . Προφανώς, ο βασικός λόγος για τη δραματική αύξηση του ρυθμού της ετερογενούς αντίδρασης είναι η μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης την οποία προξενεί ο καταλύτης.

Αυτό φαίνεται διαγραμματικά στο παρακάτω σχήμα στο οποίο παρουσιάζεται η ενεργειακή πορεία μιας απλής εξώθερμης αντίδρασης που γίνεται με ή χωρίς την παρουσία καταλύτη.

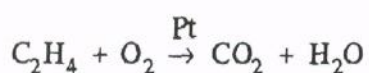
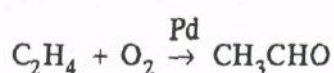
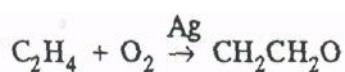


**Σχήμα :** Ενεργειακό διάγραμμα εξώθερμης ομογενούς και ετερογενούς αντίδρασης.

- $E_{ομ}$  = ενέργεια ενεργοποίησης ομογενούς αντίδρασης
- $E_{ροφ.}$  = ενέργεια ενεργοποίησης ρόφησης αντιδρώντων
- $E_{ε.α.}$  = ενέργεια ενεργοποίησης επιφανειακής αντίδρασης
- $E_{εκφ.}$  = ενέργεια ενεργοποίησης εκρόφησης προϊόντων
- $Q_{ροφ.}$  = θερμότητα ρόφησης αντιδρώντων (εξώθερμη)
- $Q_{εκφ.}$  = θερμότητα εκρόφησης προϊόντων (ενδόθερμη)
- $\Delta H$  = θερμοτονισμός της αντίδρασης

Ανακεφαλαιώνοντας τα παραπάνω μπορούμε να πούμε ότι τα γενικά χαρακτηριστικά της ετερογενούς κατάλυσης είναι τα ακόλουθα:

1. Ο καταλύτης επιταχύνει το ρυθμό αντιδράσεων με το να παρέχει διαφορετικούς μηχανισμούς για τη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα. Η ενέργεια ενεργοποίησης κάθε καταλυτικού βήματος είναι μικρότερη από αυτή της ομογενούς (μη καταλυτικής) αντίδρασης.
2. Στον κύκλο της αντίδρασης ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα χημοροφάται σε ενεργά κέντρα της επιφάνειας του καταλύτη. Τα ενεργά κέντρα ελευθερώνονται με την εκρόφιση των προϊόντων για να ολοκληρωθεί έτσι ο κύκλος και να επαναληφθεί. Για το λόγο αυτό, σχετικά μικρές ποσότητες καταλύτη (ενεργών κέντρων) μπορούν να παράγουν μεγάλες ποσότητες προϊόντων.
3. Οι καταλύτες δεν μπορούν να επηρεάσουν τη θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης. Σε αντιστρεπτές αντιδράσεις, εάν ένας καταλύτης επιταχύνει την πρόσω αντίδραση, επιταχύνει και την αμφίδρομη της στον ίδιο βαθμό.
4. Ένας καταλύτης μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την εκλεκτικότητα μιας αντίδρασης, π.χ.



## 1.3 Ρόφηση σε Στερεές Επιφάνειες

Η ρόφηση αερίων σε στερεές επιφάνειες παίζει σημαντικό ρόλο στην ετερογενή κατάλυση αφού, όπως αναφέραμε προηγουμένως, η πιο βασική ίσως προϋπόθεση της καταλυτικής διεργασίας είναι το γεγονός ότι ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα πρέπει να χημοροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη. Επειδή οι δυνάμεις που επενεργούν στις επιφάνειες στερεών είναι ακόρεστες, όταν μια στερεά επιφάνεια εκτίθεται σε αέριο, η συγκέντρωση των μορίων του αερίου στην επιφάνεια είναι μεγαλύτερη από αυτή στην αέρια φάση. Αυτό το φαινόμενο λέγεται ρόφηση και μπορεί να διαιρεθεί σε δύο βασικές κατηγορίες:

- φυσική ρόφηση
- χημική ρόφηση ή χημορόφηση.

### 1.3.1 Φυσική Ρόφηση

Κάθε επιφάνεια στερεού μπορεί να ροφήσει φυσικά κάθε αέριο. Η φυσική ρόφηση είναι επομένως μη ειδική. Οι δυνάμεις που κρατούν τα ροφημένα μόρια στην επιφάνεια του στερεού είναι σχετικά ασθενείς (δυνάμεις Van Der Waals), παρόμοιες με τις δυνάμεις υγροποίησης. Γενικά, η φυσική ρόφηση είναι σε πολλά σημεία παρόμοια με την υγροποίηση. Ακόμα και η ενέργεια της φυσικής ρόφησης είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την ενέργεια υγροποίησης, δηλ. μεταξύ 0.5 και 5 Kcal/mol.

Στην φυσική ρόφηση είναι δυνατός ο σχηματισμός πολλαπλών στιβάδων ροφημένου αερίου πάνω στη στερεά επιφάνεια. Η ενέργεια ενεργοποίησης της φυσικής ρόφησης είναι μικρή, της τάξης του 1 Kcal/mol. Για το λόγο αυτό ο ρυθμός είναι μεγάλος και η διεργασία φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας πολύ γρήγορα. Η ποσότητα του φυσικά ροφημένου αερίου ελαττώνεται εκθετικά με

τη θερμοκρασία και είναι μικρή σε θερμοκρασίες πάνω από τη κρίσιμη θερμοκρασία του αερίου.

Για τους λόγους αυτούς, πρέπει να είναι φανερό πως η φυσική ρόφηση δεν παίζει κανένα ρόλο στην κατάλυση, αφού δεν συμβαίνει σε θερμοκρασίες καταλυτικού ενδιαφέροντος κι αφού οι δυνάμεις που κρατούν τα ροφημένα μόρια στην επιφάνεια είναι πολύ μικρές για να τα ενεργοποιήσουν. Όπως θα δούμε παρακάτω, η φυσική ρόφηση παίζει κάποιο ρόλο στο χαρακτηρισμό των καταλυτών.

### 1.3.2 Χημική Ρόφηση ή Χημορόφηση

Η χημορόφηση είναι ειδική δηλαδή ένα αέριο μπορεί να χημοροφηθεί σε ορισμένα μόνο στερεά ενώ κάποιο στερεό χημοροφά ορισμένα μόνο αέρια. Οι δυνάμεις της χημορόφησης είναι ισχυρές, δυνάμεις χημικού δεσμού ενώ η ενέργεια χημορόφησης είναι υψηλή, μεταξύ 10 και 100 Kcal/mol. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι επίσης υψηλή. Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά δείχνουν ότι η χημορόφηση μπορεί, προσεγγιστικά τουλάχιστον, να θεωρηθεί σαν χημική αντίδραση μεταξύ της επιφάνειας του στερεού και του αερίου.

Οι βασικές διαφορές μεταξύ της φυσικής ρόφησης και της χημορόφησης συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα. Ένα ακόμα στοιχείο το οποίο πρέπει ίσως να προστεθεί είναι η ενδο/εξω-θερμικότητα των δύο διεργασιών. Γενικά, και ο δύο διεργασίες είναι εξώθερμες. Για να γίνει μια διεργασία, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs πρέπει να ελαττωθεί, ή  $\Delta G < 0$ . Όμως  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Συνεπώς  $\Delta H - T\Delta S < 0$  ή  $\Delta H < T\Delta S$ . Επειδή ο βαθμός ελευθερίας του συστήματος ελαττώνεται με τη ρόφηση,  $\Delta S < 0$  και συνεπώς  $\Delta H < 0$ .

Όμως, όταν ένα μόριο χημοροφάται διασπαστικά, και τα ροφημένα άτομα έχουν απόλυτη ελευθερία κινήσεως πάνω στην επιφάνεια, ο βαθμός ελευθερίας του συστήματος μπορεί να αυξηθεί. Στη περίπτωση αυτή το  $\Delta S$  θα είναι θετικό και, θεωρητικά τουλάχιστον, και το  $\Delta H$  μπορεί να είναι θετικό. Αυτό βέβαια δεν συμβαίνει ποτέ στη φυσική ρόφηση. Ενδόθερμη χημορόφηση έχει παρατηρηθεί σε ορισμένες περιπτώσεις όπως στη χημορόφηση  $H_2$  σε επιφάνεια Fe η οποία είναι μολυσμένη με S. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι πιθανότητες ενδόθερμης χημορόφησης είναι φοβερά μικρές, όχι όμως μηδενικές.

### ΠΙΝΑΚΑΣ:

#### Βασικές Διαφορές Μεταξύ της Φυσικής Ρόφησης και Χημορόφησης.

| Παράμετρος            | Φυσική Ρόφηση                                    | Χημορόφηση   |
|-----------------------|--|--|
| Είδος στερεού         | Όλα τα στερεά                                    | Ορισμένα στερεά  |
| Είδος αερίου          | Όλα τα αέρια<br>(κάτω από $T_c$ )                | Ορισμένα αέρια<br>(χημικώς ενεργά)   |
| Θερμοκρασιακή περιοχή | Χαμηλές θερμοκρασίες                             | Συνήθως υψηλές<br>θερμοκρασίες   |
| Ενθαλπία ρόφησης      | $< 5$ Kcal/mol                                   | 10-100 Kcal/mol  |
| Ρυθμός ρόφησης        | Μεγάλος  | Ποικίλει ανάλογα με<br>την ενέργεια<br>ενεργοποίησης   |
| Κάλυψη επιφάνειας     | Πολλαπλές στιβάδες                               | Μονοστιβάδα  |
| Αντιστρεπτότητα       | Πάντα αντιστρεπτή                                | Συχνά αντιστρεπτή  |
| Σημασία               | Μέτρηση ολικής επιφάνειας<br>και διαμέτρου πόρων | Είναι η αιτία της<br>κατάλυσης. Μπορεί<br>να χρησιμοποιηθεί για<br>μέτρηση ενεργού<br>επιφάνειας |

## • Ισόθερμες Ρόφησης

Η κατανομή των μορίων του αερίου μεταξύ της επιφάνειας του στερεού και της αέριας φάσης εξαρτάται από: την πίεση, τη θερμοκρασία, τη φύση και την επιφάνεια του στερεού και τη φύση του αερίου. Η κατανομή αυτή, σε κατάσταση βέβαια ισορροπίας, μπορεί να εκφραστεί με τρεις τρόπους:

1. Την **Ισόθερμη Ρόφησης** (Adsorption Isotherm) η οποία δείχνει την εξάρτηση του ποσού που ροφάται στην πίεση της αέριας φάσης υπό σταθερή θερμοκρασία.
2. Την **Ισοβαρή Ρόφησης** (Isobar) η οποία δείχνει την εξάρτηση του ποσού του αερίου που ροφάται στην θερμοκρασία, υπό σταθερή πίεση.
3. Την **Ισοστερή Ρόφησης** (Isostere) η οποία συσχετίζει την πίεση ισορροπίας με τη θερμοκρασία για ένα ορισμένο ποσό ροφημένου αερίου.

Η ισόθερμη είναι ο πιο εύχρηστος τρόπος παρουσίασης ισορροπιών ρόφησης. Οι ισόθερμες βέβαια παρουσιάζονται με εξισώσεις που εκφράζουν το ποσό του αερίου που ροφάται στη στερεά επιφάνεια σαν συνάρτηση της πίεσης του αερίου στην αέρια φάση. Οι ισόθερμες που έχουν αναπτυχθεί καθώς και οι μαθηματικές τους εκφράσεις παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

## ΠΙΝΑΚΑΣ Ισόθερμες Φυσικής και Χημικής Ρόφησης

| Ισόθερμη                        | Εξίσωση                                     | Εφαρμογή  |
|---------------------------------|---|---|
| Langmuir                        | $u/u_m = \theta = bP / (1 + bP)$            | Χημική/Φυσική Ρόφηση  |
| Freundlich                      | $u = k P^{1/n} \quad n > 1$                 | Χημική Ρόφ.<br>( $\Delta H_A = -\Delta H_A^\circ \ln \theta_A$ )    |
| Henry                           | $u = k'P$                                   | Χημική Ρόφηση   |
| Temkin                          | $\theta = (1/\alpha) \ln C_0 P$             | Χημική Ρόφηση<br>(το $\Delta H$ ελαττώνεται γραμμικά με την κάλυψη) |
| Brunauer-Emmett<br>Teller (BET) | $P/(P_0 - P) = 1/u_m C + (C-1)/u_m C P/P_0$ | Φυσική Ρόφηση   |

$u$ =όγκος ροφημένου αερίου  $\text{cm}^3$  at STP,  $u_m$ =όγκος απαιτούμενος για κάλυψη της επιφάνειας με μια μονοστιβάδα,  $\theta$ =ποσοστό της μονοστιβάδας κάλυψης,  $P$ =πίεση ισορροπίας,  $P_0$ =τάση ατμών του αερίου,  $b, k, n, k', \alpha, C_0$  = σταθερές.

Απ' αυτές, η γνωστότερη ισόθερμη είναι η ισόθερμη του Langmuir η οποία αναπτύσσεται με τις ακόλουθες παραδοχές:

1. Η επιφάνεια του στερεού είναι ενεργειακά ομοιόμορφη, δηλ. όλες οι θέσεις ρόφησης έχουν την ίδια ενεργότητα. Επί πλέον, η ενεργότητα κάθε θέσης δεν επηρεάζεται από την ύπαρξη ή μη ροφημένων οντοτήτων σε γειτονικές θέσεις.
2. Τα άτομα ή τα μόρια του αερίου ροφούνται σε συγκεκριμένες θέσεις της επιφάνειας (ενεργά κέντρα). Κάθε κέντρο (θέση) ρόφησης μπορεί να ροφήσει μία και μόνο οντότητα.



3. Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ροφημένων οντοτήτων.

4. Σαν συνέπεια των ανωτέρω, η θερμότητα και η εντροπία ρόφησης δεν εξαρτώνται από την κάλυψη της επιφάνειας ( $\Theta$ ).

Η εξίσωση της ισόθερμης του Langmuir μπορεί να αναπτυχθεί με ένα απλό τρόπο ως εξής: Ο αριθμός των μορίων του αερίου τα οποία προσκρούουν στην επιφάνεια ανά μοναδιαίο εμβαδόν και μοναδιαίο χρόνο είναι ανάλογος με την πίεση και με το ποσοστό της επιφάνειας το οποίο είναι ακάλυπτο. Έτσι, ο ρυθμός της ρόφησης μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$r_a = k_a P_a (1 - \Theta_A)$$

όπου  $\Theta_A$  είναι η κάλυψη της επιφάνειας, δηλ. το ποσοστό της επιφάνειας ή των ενεργών θέσεων που είναι καλυμμένες με ροφημένο A.  $k_a$  είναι ο κινητικός συντελεστής ρόφησης.

Ο ρυθμός της εκρόφησης είναι ανάλογος προς την κάλυψη της επιφάνειας.

Συνεπώς,

$$r_d = k_d \Theta_A$$

όπου  $k_d$  ο κινητικός συντελεστής εκρόφησης του A. Σε κατάσταση ισορροπίας οι ρυθμοί ρόφησης και εκρόφησης είναι ίσοι,  $r_a = r_d$  και συνεπώς,

$$\Theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

όπου  $K_A = k_a / k_d$  είναι η σταθερά ισορροπίας ρόφησης του A. Η παραπάνω σχέση είναι η εξίσωση της ισόθερμης του Langmuir .

Μπορούμε επίσης να εκφράσουμε την ισόθερμη του Langmuir σαν συνάρτηση ροφημένης συγκέντρωσης του A,  $C_A$  σε mol/g κατ. Τότε,

$$r_a = k'_a C_{g,A} (C_{m,A} - \bar{C}_A)$$

επίσης,

$$r_d = k'_d \bar{C}_A$$

Σε κατάσταση ισορροπίας,  $r_a = r_d$ , και

$$\begin{aligned} \bar{C}_A &= \frac{K_A' \bar{C}_{m,A} C_{g,A}}{1 + K_A' C_{g,A}} \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{\bar{C}_A}{\bar{C}_{m,A}} &\equiv \Theta = \frac{K_A' C_g}{1 + K_A' C_g} \end{aligned}$$

όπου  $K_A' = K_a' / K_r'$

Αξιίζει να σημειωθεί ότι οι κινητικοί συντελεστές ρόφησης και εκρόφησης είναι του τύπου Arrhenius και μπορούν να γραφούν:

$$k_a = A_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{και} \quad k_d = A_d \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)$$

Η αρχική ανάπτυξη της ισόθερμης του Langmuir ήταν κινητική στη φύση της. Στη γενική περίπτωση χημορρόφησης ενός αερίου στην επιφάνεια στερεού, ο ρυθμός της χημορρόφησης εξαρτάται από:

1. Την **πίεση**, η οποία ορίζει τον αριθμό των συγκρούσεων των μορίων του αερίου με την επιφάνεια.
2. Την **ενέργεια ενεργοποίησης** της χημορρόφησης,  $E_a$ , η οποία ορίζει το ποσοστό των συγκρουόμενων μορίων τα οποία έχουν την απαραίτητη κινητική ενέργεια για να χημοροφηθούν.
3. Το **ποσοστό της επιφάνειας** το οποίο είναι ακάλυπτο,  $f(\Theta)$ . Η συνάρτηση  $f(\Theta)$  είναι ίση με  $(1-\Theta)$  μόνον όταν κάθε ροφημένο μόριο καταλαμβάνει μία μόνο θέση ή ένα κέντρο στην επιφάνεια.
4. Έναν **συντελεστή πιθανότητας ρόφησης** (sticking coefficient)  $\sigma$ , ο οποίος μπορεί να οριστεί σαν το ποσοστό των μορίων που συγκρούονται με την επιφάνεια, και τα οποία έχουν την απαιτούμενη ενέργεια, που καταλήγει σε χημορρόφηση.

Με τις παραδοχές αυτές, ο ρυθμός χημορρόφησης μπορεί να γραφεί ως:

$$r_a = \sigma \frac{P}{(2\pi mk_b T)^{1/2}} f(\Theta) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Από την κινητική θεωρία των αερίων,  $P/(2\pi mk_b T)^{1/2}$  είναι ο αριθμός των μορίων μάζας  $m$  που συγκρούονται με μοναδιαία επιφάνεια σε μοναδιαίο χρόνο.  $k_b$  είναι η σταθερά του Boltzman.

Παρόμοια, ο ρυθμός εκρόφησης δίνεται από τη σχέση:

$$r_d = k_d \varphi(\Theta) \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)$$

όπου  $k_b$  είναι ο συντελεστής εκρόφησης,  $\varphi(\Theta)$  είναι η συνάρτηση της κάλυψης της επιφάνειας [ $\varphi(\Theta)=\Theta$  μόνον όταν η εκρόφηση γίνεται από θέσεις (κέντρα) που είναι κατειλημένα από ένα μόνο ροφημένο μόριο], και  $E_d$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της εκρόφησης.

Εξισώνοντας τους ρυθμούς ρόφησης και εκρόφησης σε κατάσταση ισορροπίας,

$$P = (2\pi mk_b T)^{1/2} \frac{k_d}{\sigma} \exp\left(-\frac{E_d + E_a}{RT}\right) \frac{\varphi(\Theta)}{f(\Theta)}$$

Επίσης,

$$E_d - E_a = Q \Rightarrow -E_d + E_a = -Q \text{ (θερμότητα ρόφησης)}$$

Για την ειδική περίπτωση όπου κάθε μόριο καταλαμβάνει μία μόνο θέση,

$$\varphi(\Theta) = \Theta \quad \text{και} \quad f(\Theta) = 1 - \Theta$$

λύνοντας την παραπάνω σχέση ως προς  $\Theta$ ,

$$\Theta = \frac{bP}{1+bP}$$

όπου,

$$\frac{1}{b} = \frac{k_d}{\sigma} (2\pi mk_b T)^{1/2} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Στην περίπτωση διασπαστικής χημορρόφησης, όπου κάθε μόριο διασπάται και κάθε οντότητα (άτομο) καταλαμβάνει μία θέση, τότε

$$f(\Theta) = \Theta^2 \quad \text{και} \quad f(\Theta) = (1-\Theta)^2$$

και η ισόθερμη Langmuir είναι της μορφής:

$$\Theta = \frac{(bP)^{1/2}}{1+(bP)^{1/2}}$$

Για δύο αέρια, Α και Β, που ροφούνται συγχρόνως στις ίδιες θέσεις της στερεάς επιφάνειας,

$$\Theta_A = \frac{b_A P_A}{1+b_A P_A+b_B P_B} \quad \text{και} \quad \Theta_B = \frac{b_B P_B}{1+b_A P_A+b_B P_B}$$

## 1.4 Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Καταλυτών

### 1.4.1 Ταξινόμηση Καταλυτών

Σε πολύ γενικές γραμμές, οι καταλύτες μπορεί να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες:

- 1) Μέταλλα (Pt, Pd, Fe, Ni, Co, Ag, κλπ)
- 2) Μονωτές (μεταλλοξείδια  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ )
- 3) Ημιαγωγοί ( $V_2O_5$ , NiO, ZnO κλπ).

Αν και οι βιομηχανικοί καταλύτες σπάνια ανάγονται σε μια από τις κατηγορίες αυτές, αυτή η ταξινόμηση παρέχει μια γενική βάση για κατανόηση των καταλυτικών αντιδράσεων.

**Μεταλλικοί Καταλύτες:** Τα μέταλλα έχουν την ικανότητα να χημοροφούν υδρογόνο καθώς και οξυγόνο και συνεπώς είναι αποτελεσματικοί καταλύτες σε αντιδράσεις υδρογόνωσης-αφυδρογόνωσης και οξείδωσης. Όντας καλοί αγωγοί, η χημορόφηση αντιδρώντων στην επιφάνεια τους περιλαμβάνει εναλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ του μετάλλου και του αντιδρώντος. Μέταλλα με μεγάλη καταλυτική ενεργότητα είναι συνήθως τα μέταλλα μετάπτωσης και τα ευγενή μέταλλα.

**Μονωτές:** Οι μονωτές ενεργούν καταλυτικά τελείως διαφορετικά απ' ό,τι τα μέταλλα. Η καταλυτική τους ενεργότητα απορρέει από την επιφανειακή τους οξύτητα. Αυτή τους η ιδιότητα τους κάνει αποτελεσματικούς καταλύτες σε αντιδράσεις πολυμερισμού, ισομερισμού, αφυδάτωσης, διάσπασης κ.α.

**Ημιαγωγοί:** Χαρακτηρίζονται από αγωγιμότητα η οποία αν και μικρή σε χαμηλές θερμοκρασίες, αυξάνει ραγδαία με τη θερμοκρασία. Η αγωγιμότητα τους μπορεί επίσης να μεταβληθεί με τη προσθήκη ξένων κατιόντων, διαφορετικού σθένους, στη κρυσταλλική τους δομή. Οι ημιαγωγοί καταλύτες είναι αποτελεσματικά ενεργοί στους ίδιους τύπους αντιδράσεων όπως και οι μεταλλικοί καταλύτες.

### 1.4.2 Σύνθεση Καταλυτών

Έρευνες για τη σύνθεση νέων καταλυτών καθώς και μια για τη βελτίωση των υπαρχόντων διεξάγονται διεθνώς σε μεγάλη κλίμακα λόγω του ηγετικού ρόλου της κατάλυσης στη χημική βιομηχανία. Η χημική σύσταση, αν και παίζει τον μεγαλύτερο ίσως ρόλο στον προσδιορισμό των καταλυτικών ιδιοτήτων, δεν είναι ο μόνος παράγοντας που καθορίζει τις ιδιότητες αυτές. Σε πολλές περιπτώσεις τα φυσικά χαρακτηριστικά του καταλύτη όπως το εμβαδόν της επιφάνειας, το μέγεθος των κόκκων, το μέγεθος των πόρων και η κατανομή του, και η κρυσταλλική δομή επηρεάζουν σημαντικά την ενεργότητα και εκλεκτικότητα για μια αντίδραση.

Οι πιο σημαντικοί από τους παράγοντες αυτούς είναι:

**Εμβαδόν Επιφάνειας:** Μεγάλη επιφάνεια είναι συνήθως επιθυμητή για μεγάλη ενεργότητα ανά μονάδα όγκου ή μάζας του καταλύτη. Γι αυτό το λόγο οι περισσότεροι καταλύτες είναι πορώδεις με επιφάνειες μεταξύ 10 και 1000 m<sup>2</sup>/g. Όμως η πορώδης δομή του καταλύτη και η κατανομή του μεγέθους των πόρων μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντικές αντιστάσεις στη διάχυση μάζας και ενέργειας μέσα στο στερεό, επηρεάζοντας έτσι το ρυθμό της αντίδρασης και την εκλεκτικότητα. Έτσι, για πολύ γρήγορες αντιδράσεις, καταλύτες με μεγάλους πόρους και συνεπώς μικρή επιφάνεια είναι ίσως περισσότερο επιθυμητοί.

**Σταθερότητα:** Αυτό περιλαμβάνει σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, σε δηλητήρια, και σε μεταβολές στις συνθήκες της διεργασίας. Σταθερότητα στις συνθήκες ενεργοποίησης μπορεί επίσης να είναι ένας σημαντικός παράγοντας.

**Μηχανικές Ιδιότητες:** Αντίσταση σε φθορά από τριβή, σκληρότητα, και αντοχή σε θλίψη είναι σημαντικές παράμετροι.

Τα κριτήρια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην εκτίμηση ενός καταλύτη είναι τα ακόλουθα:

1. **Καταλυτική ενεργότητα.** που είναι ουσιαστικά ο ρυθμός της συγκεκριμένης αντίδρασης, ή η ποσότητα που αντιδρά ανά μονάδα χρόνου ανά μονάδα όγκου, βάρους ή επιφάνειας του καταλύτη, κάτω από ορισμένες συνθήκες.

2. **Εκλεκτικότητα,** που είναι ο λόγος του ρυθμού παραγωγής του επιθυμητού προϊόντος προς τον ολικό ρυθμό μετατροπής (κατανάλωσης) του αντιδρώντος.

3. **Χαρακτηριστικά απενεργοποίησης**

4. **Σταθερότητα**

5. **Μηχανικές ιδιότητες**

6. **Υδροδυναμικά χαρακτηριστικά,** που ορίζονται από το μέγεθος, το σχήμα και την πυκνότητα των καταλυτικών κόκκων.

Η θεωρία σύνθεσης καταλυτών, η οποία δεν έχει αναπτυχθεί σε σημαντικό βαθμό, θα πρέπει να δώσει απαντήσεις, στα ακόλουθα ερωτήματα:

- 1) Ποιες ιδιότητες του καταλύτη, εκτός από τη χημική του σύσταση, επηρεάζουν αυτά τα βασικά χαρακτηριστικά;



- 2) Ποιες είναι οι βέλτιστες τιμές αυτών των ιδιοτήτων ή καλύτερα ποιος είναι ο βέλτιστος συνδυασμός των διαφόρων ιδιοτήτων που θα δώσουν έναν καλό καταλύτη;
- 3) Πως οι διάφοροι παράμετροι σύνθεσης του καταλύτη επηρεάζουν τις ιδιότητες του και πως μπορούν να μεταβληθούν έτσι ώστε να συνθεθεί ο καλύτερος δυνατός καταλύτης;

Οι μέθοδοι και τεχνικές σύνθεσης των καταλυτών έχουν όλες αναπτυχθεί πειραματικά κι εμπειρικά. Πιο σημαντικά, κάθε μέθοδος ισχύει για τον συγκεκριμένο καταλύτη για τον οποίο έχει αναπτυχθεί και δεν μπορεί εύκολα να επεκταθεί σε άλλους καταλύτες.

Οι περισσότεροι καταλύτες είναι είτε μέταλλα διεσπαρμένα στη μορφή μικρών κρυσταλλιτών στην επιφάνεια ενός φορέα ή μεταλλοξείδια σε φορέα ή χωρίς φορέα. Δύο γενικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση τέτοιων καταλυτών: **Εμβάπτιση** (impregnation) και **Καθίζηση** (precipitation).

Η μέθοδος της καθίζησης περιλαμβάνει την ανάμειξη δύο ή περισσότερων διαλυμάτων τα οποία προκαλούν καθίζηση. Αυτό ακολουθείται από διήθηση, πλύσιμο, ξήρανση, μορφοποίηση και πύρωση. Εάν ο καταλύτης θα είναι ενισχυμένος, η καθίζηση γίνεται στη παρουσία αιωρήματος του φορέα. Για παράδειγμα, ενισχυμένος καταλύτης νικελίου μπορεί να συνθεθεί με τη μέθοδο της καθίζησης από διάλυμα νιτρικού νικελίου και αιώρημα αργύλου (αλουμίνας) με την προσθήκη υδροξειδίου του αμμωνίου για να επέλθει καθίζηση.

Το τελικό μέγεθος και σχήμα των καταλυτικών κόκκων γίνεται με τη μορφοποίηση η οποία επίσης μπορεί να επηρεάσει το μέγεθος των πόρων και την κατανομή μεγέθους. Μεγάλοι πόροι μπορεί να εισαχθούν στον καταλύτη αναμειγνύοντας τον με αλεύρι, σκόνη άνθρακα, κυτταρίνη ή άλλες οργανικές σκόνες οι οποίες μπορούν κατόπιν να καούν και να ελευθερώσουν έτσι μεγάλους πόρους. Ύστερα από την ξήρανση και τη μορφοποίηση, ο καταλύτης ενεργοποιείται, δηλαδή μετατρέπεται στην ενεργό του μορφή μέσω φυσικών και χημικών αλλαγών. Αυτό συνήθως περιλαμβάνει πύρωση η οποία, στη περίπτωση μεταλλικών καταλυτών ακολουθείται από αναγωγή.

Η μέθοδος της καθίζησης για τη σύνθεση καταλυτών παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα. Ανάμεσα σ' αυτά το γεγονός ότι συνήθως παρέχει πιο ομοιόμορφη ανάμειξη των διαφόρων συστατικών του καταλύτη και το ότι το τελικό σχήμα και μέγεθος του καταλύτη δεν περιορίζεται σ' αυτά των φορέων που υπάρχουν. Επίσης μπορεί να γίνει καλύτερος έλεγχος του μεγέθους των πόρων και της κατανομής του. Το πρόβλημα που ορισμένες φορές παρουσιάζεται είναι όταν ο καταλύτης αποτελείται από δύο ή περισσότερες μεταλλικές ενώσεις. Σ' αυτή την περίπτωση μπορεί η καθίζηση τους να γίνει με διαφορετικούς ρυθμούς ή ακόμα και σε σειρά αντί συγχρόνως, επηρεάζοντας έτσι σημαντικά την τελική δομή του καταλύτη.

Η μέθοδος της εμβάπτισης είναι ίσως η απλούστερη και ευκολότερη μέθοδος για τη σύνθεση καταλυτών. Ο φορέας αναμειγνύεται με υδατικό διάλυμα των επιθυμητών μεταλλικών ενώσεων. Κατόπιν ξηραίνεται, η μεταλλική ένωση ανάγεται και ο καταλύτης ενεργοποιείται.

Το μέγεθος και το σχήμα του καταλύτη ορίζονται βέβαια από αυτό του φορέα. Η μέθοδος της εμβάπτισης προτιμάται στη σύνθεση καταλυτών ευγενών μετάλλων όπου μεγάλη διασπορά του μετάλλου είναι επιθυμητή, τουλάχιστον από οικονομικής άποψης.

### **1.4.3 Χαρακτηρισμός Καταλυτών**

Οι περισσότεροι βιομηχανικοί καταλύτες είναι περίπλοκα υλικά κι ένα βασικό πρόβλημα είναι η συσχέτιση της καταλυτικής τους συμπεριφοράς με τη φυσική και χημική τους δομή. Η επιστήμη επιφανειών (surface science) έχει κάνει τεράστια πρόοδο τα τελευταία χρόνια κι ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων έχει αναπτυχθεί για τη μελέτη επιφανειών. Εμείς εδώ θα εξετάσουμε περιληπτικά τις πιο απλές προτυποποιημένες μεθόδους χαρακτηρισμού καταλυτών. Αυτές περιλαμβάνουν μέτρηση της ολικής επιφάνειας με τη μέθοδο BET, μέτρηση του όγκου των πόρων, της κατανομής μεγέθους πόρων, και της ειδικής ενεργού επιφάνειας με τη μέθοδο της εκλεκτικής χημορρόφησης. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών μπορεί επίσης να υπολογιστεί με εκλεκτική χημορρόφηση καθώς επίσης με διάθλαση ακτινών X και με ηλεκτρονική μικροσκοπία.

#### **α) Μέτρηση Ολικής Επιφάνειας**

Η βασική μέθοδος για τη μέτρηση της ολικής επιφάνειας καταλυτών είναι η μέθοδος BET (Brunauer-Emmett-Teller) που είναι βασισμένη στη ρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Εάν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες μια ολοκληρωμένη ροφημένη στιβάδα μέσου πάχους ενός μορίου, μπορούν να προσδιοριστούν και η επιφάνεια που καλύπτεται από κάθε μόριο είναι γνωστή,

τότε η ποσότητα του ροφημένου αερίου δίνει εύκολα την ολική επιφάνεια του στερεού.

Οι Brunauer, Emmett και Teller ανέπτυξαν τη θεωρία φυσικής ρόφησης πολλαπλών στιβάδων και κατέληξαν σε μια εξίσωση η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της ολικής επιφάνειας στερεών.

Η εξίσωση αυτή είναι η ακόλουθη:

$$\frac{P}{(P_0 - P)V} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

όπου:  $V=0$  όγκος του ροφημένου αερίου στην πίεση  $P$ .

$V_m=$  ο όγκος ροφημένου αερίου για τη δημιουργία μονοστιβάδας.

$P_0=$  τάση ατμών του αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος.

$C=$  σταθερά, συνάρτηση της θερμότητας ρόφησης και λανθάνουσας θερμότητας υγροποίησης αερίου.

$$C = \exp (q_1 - q_2) / RT$$

$q_1=$ θερμότητα ρόφησης της πρώτης στιβάδας.

$q_2=$  λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του αερίου (=θερμότητα ρόφησης σε όλες τις επόμενες στιβάδες).

Εάν η εξίσωση BET ακολουθείται, τότε η γραφική παράσταση του  $P/V(P_0 - P)$  πρέπει να δώσει ευθεία γραμμή με κλίση:

$$S = \frac{C-1}{V_m C}$$

και διατομή με τον άξονα των τεταγμένων

$$I = \frac{1}{C V_m}$$

Από την κλίση και τη διατομή ο όγκος ροφημένου αερίου που απαιτείται για μια μονοστιβάδα είναι:

$$V_m = \frac{1}{S + I}$$

και η ολική επιφάνεια του στερεού είναι:

$S_g = (\# \text{ των ροφημένων μορίων της μονοστιβάδας}) (\text{εμβαδόν μορίου})$

ή

$$S_g = \left[ \frac{V_m \cdot N_{AV}}{V} \right] \cdot \alpha$$

όπου:

$N_{AV} = \text{αριθμός του Avogadro} = 6.023 \times 10^{23} \text{ μόρια/mol}$

$V = \text{γραμμομοριακός όγκος αερίου (STP)} = 22.400 \text{ cm}^3/\text{g mol}$

$\alpha = \text{προβολική επιφάνεια του μορίου του αερίου,}$

$$\alpha = 1.09 \left[ \frac{M}{N_{AV} \rho} \right]^{2/3}$$

όπου:

$M = \text{μοριακό βάρος του αερίου}$

$\rho = \text{πυκνότητα υγροποιημένου αερίου στη θερμοκρασία του π}$

Έχει παρατηρηθεί ότι πολλά δεδομένα φυσικών ροφήσεων ακολουθούν την εξίσωση BET με αρκετή ακρίβεια κυρίως σε σχετικές πιέσεις  $P/P_0$  μεταξύ 0.05 και 0.3.

Τα αέρια τα οποία κυρίως χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αυτές είναι το άζωτο, το αργόν και το κρυπτόν. Όταν χρησιμοποιείται άζωτο, το οποίο είναι και το πιο κοινό αέριο για τέτοιες μετρήσεις η ολική επιφάνεια δίνεται από τη σχέση:

$$S_g = 4.35 \times 10^4 \cdot V_m \text{ cm}^2/\text{g}$$

## β) Όγκος Πόρων

Μια απλή μέθοδος για τη μέτρηση του όγκου των πόρων στερεού είναι η εξής: Δείγμα του στερεού προζυγισμένο, τοποθετείται σε κάποιο υγρό γνωστής πυκνότητας και μικρού μοριακού βάρους (π.χ.  $\text{H}_2\text{O}$ ), έτσι ώστε να γεμίσουν με υγρό και οι μικρότεροι πόροι. Από τη διαφορά του βάρους του στερεού, πριν και μετά την εμβάπτιση, μπορεί εύκολα να υπολογιστεί ο όγκος των πόρων.

Μια ακριβέστερη μέθοδος είναι η μέθοδος Ηλίου-Υδραργύρου. Η μέθοδος αυτή είναι βασισμένη στο γεγονός ότι:

- 1) το ήλιον δεν ροφάται σε στερεά σε κανονικές θερμοκρασίες
- 2) ο υδράργυρος δεν διαβρέχει τις περισσότερες επιφάνειες και συνεπώς δεν μπορεί να εισχωρήσει σε πόρους.

Η πειραματική μέτρηση έχει ως εξής: Δοχείο γνωστού όγκου  $V$  γεμίζεται με το στερεό, μάζας  $m$ . Αφού το δοχείο εκκενωθεί γεμίζεται με ήλιον και με το νόμο των αερίων το άθροισμα του όγκου μεταξύ των κόκκων του στερεού,  $V'$ , και του όγκου των πόρων του στερεού,  $V_\pi$ , μετράται. Κατόπιν το δοχείο γεμίζεται με υδράργυρο σε ατμοσφαιρική πίεση.

Ο όγκος του υδραργύρου είναι ο όγκος του χώρου μεταξύ των κόκκων του στερεού,  $V'$ , αφού ο υδράργυρος σε ατμοσφαιρική πίεση δεν μπορεί να εισχωρήσει στους πόρους. Συνεπώς, ο όγκος των πόρων του στερεού είναι η διαφορά μεταξύ των δύο μετρήσεων.

$$V_{\pi} = V_{\text{He}} - V_{\text{Hg}}$$

Η πραγματική πυκνότητα της στερεάς φάσης,  $\rho_s$ , βρίσκεται από τη σχέση:

$$\rho_s = \frac{\text{μάζα στερεού}}{\text{όγκος στερεού}} = \frac{m}{V - (V' + V_{\pi})}$$

Το πορώδες,  $\varepsilon$  του στερεού μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$1 - \varepsilon = \frac{V - (V' + V_{\pi})}{V - V'} = \frac{\text{όγκος στερεού}}{\text{όγκος κόκκων}}$$

ή από τη σχέση:

$$\varepsilon = \frac{\text{όγκος πόρων}}{\text{όγκος κόκκων}} = \frac{m V_{\pi}}{m V_{\pi} + m \left( \frac{1}{\rho_s} \right)} = \frac{V_{\pi} \cdot \rho_s}{V_{\pi} \cdot \rho_s + 1}$$

Η φαινόμενη πυκνότητα του στερεού,  $\rho_{\phi}$ , υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\rho_{\phi} = \frac{m}{V - V'}$$

καθώς επίσης και από τον ορισμό του πορώδους:

$$\varepsilon = \rho_{\phi} \cdot V_{\pi}$$

Γνωρίζοντας τον όγκο των πόρων,  $V_{\pi}$ , και την ολική επιφάνεια του στερεού,  $S_g$ , μπορούμε να υπολογίσουμε μια μέση τιμή για την ακτίνα των πόρων,  $r$ .

Αν υποθέσουμε ότι οι πόροι είναι κυλινδρικοί, μήκους  $L$ , ομοιόμορφοι στη διάμετρο, και  $n$  τον αριθμό, η ολική επιφάνεια του δείγματος είναι:

$$m \cdot S_g = (2\pi \bar{r} L)n$$

και ο ολικός όγκος πόρων του δείγματος:

$$m \cdot V_{\pi} = (\pi \bar{r}^2 L)n$$

Από τις δύο αυτές σχέσεις προκύπτει:

$$\bar{r} = \frac{2 V_{\pi}}{S_g}$$

### γ) Κατανομή Διαμέτρου Πόρων

Η κατανομή του μεγέθους των πόρων ενός καταλυτικού κόκκου είναι μια σημαντική παράμετρος η οποία, σε πολύ μεγάλο βαθμό, καθορίζει τα χαρακτηριστικά μεταφοράς μάζας και θερμότητας μέσα στον καταλύτη. Ο κενός χώρος, αν και φοβερά ακανόνιστος σε σχήμα, απλοποιείται στη μορφή κυλινδρικών πόρων. Το μέγεθος των πόρων, χαρακτηρίζεται από την ακτίνα,  $a$ , του κυλίνδρου. Υπάρχουν δύο πειραματικές μέθοδοι μέτρησης της κατανομής διαμέτρου πόρων. Η μέθοδος ρόφησης/εκρόφησης  $N_2$  και η μέθοδος διείσδυσης υδραργύρου.



Οι δύο μέθοδοι είναι συμπληρωματικές κατά το ότι η πρώτη είναι χρήσιμη για μετρήσεις μικροπόρων ( $a < 200 \text{ \AA}$ ) ενώ η δεύτερη για μετρήσεις μακροπόρων ( $a > 200 \text{ \AA}$ ).

### • Μέθοδος Ρόφησης/Εκρόφησης $N_2$

Είναι η πιο κοινή μέθοδος μέτρησης της κατανομής διαμέτρου πόρων (για μικροπόρους). Είναι βασισμένη στην αρχή ότι η τάση ατμών ενός υγρού συμπυκνωμένου μέσα σε τριχοειδές αγγείο είναι μικρότερη από την τάση ατμών του ίδιου υγρού σε επίπεδη επιφάνεια. Όσο μικρότερη η διάμετρος του αγγείου, τόσο μικρότερη η τάση ατμών του υγρού. Η μεταβολή της τάσης ατμών με τη διάμετρο του τριχοειδούς αγγείου δίνεται με την εξίσωση του Kelvin:

$$\ln (P/P_0) = \frac{-2\sigma V_1 \cos\Theta}{a R T}$$

όπου :  $P$  = τάση ατμών του υγρού στο τριχοειδές αγγείο

$P_0$  = " " σε επίπεδη επιφάνεια

$\sigma$  = επιφανειακή τάση υγρού (N/m)

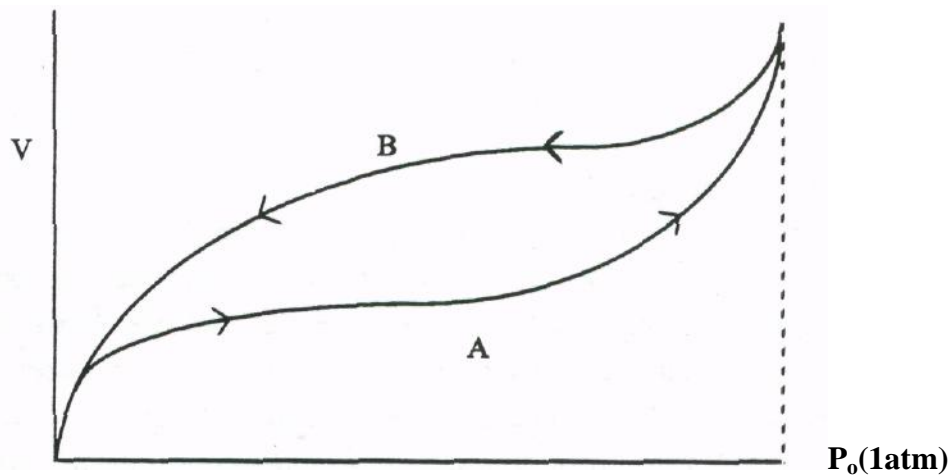
$V_1$  = γραμμομοριακός όγκος υγρού ( $m^3/mol$ )

$\Theta$  = γωνία επαφής (=0 για  $N_2$  το οποίο διαβρέχει όλες τις επιφάνειες)

$R$  = σταθερά αερίων (=8.3104 J/Kmol)

$T$  = απόλυτη θερμοκρασία ( $^{\circ}K$ )

Πειραματικά, η μέθοδος χρησιμοποιεί τη συσκευή BET και η ρόφηση του  $N_2$  συνεχίζεται μέχρι η πίεση να φτάσει 1 atm. Στη πίεση αυτή όλοι οι πόροι του στερεού έχουν γεμίσει από υγρό  $N_2$ . Με τη μεθοδολογία αυτή παίρνουμε ολόκληρη την ισόθερμη, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, καμπύλη A.



Τυπικές ισόθερμες ρόφησης (A) και εκρόφησης (B) αερίου σε πορώδες στερεό οι οποίες παρουσιάζουν υστέρηση.

Κατόπιν ελαττώνουμε βαθμιαία την πίεση του  $N_2$  και μετράμε τον όγκο του εκροφημένου αζώτου. Έτσι παίρνουμε την ισόθερμη εκρόφησης που παριστάνεται από την καμπύλη B του παραπάνω σχήματος. Γενικά, οι ισόθερμες ρόφησης και εκρόφησης δεν ταυτίζονται. Το φαινόμενο αυτό λέγεται υστέρηση (hysteresis).

Η κατανομή διαμέτρου πόρων υπολογίζεται χρησιμοποιώντας είτε την ισόθερμη ρόφησης, είτε την ισόθερμη εκρόφησης ή και τις δύο. Η ανάλυση είναι μάλλον περίπλοκη, τα τελευταία όμως χρόνια έχουν αναπτυχθεί διάφορα προγράμματα υπολογισμού της κατανομής διαμέτρου πόρων από τις ισόθερμες αυτές.

• **Μέθοδος Διείσδυσης Υδραργύρου (Mercury Penetration Method)**

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για να μετρηθούν μεγέθη μακροπόρων, διαμέτρου μεγαλύτερης από 100-200 Å. Η μέθοδος είναι βασισμένη στη συμπεριφορά υγρών που δεν διαβρέχουν επιφάνειες σε τριχοειδή αγγεία. Αν η γωνία διαβροχής μεταξύ του υγρού και του στερεού,  $\Theta$ , είναι μεγαλύτερη από  $90^\circ$ , η επιφανειακή τάση,  $\sigma$ , αντιτίθεται στην είσοδο του υγρού στο τριχοειδές αγγείο δηλ. στους πόρους στην προκειμένη περίπτωση. Αυτό μπορεί να υπερνικηθεί βέβαια με εξωτερική πίεση.

Για έναν κυλινδρικό πόρο διαμέτρου  $a$  η δύναμη της επιφανειακής τάσης η οποία αντιτίθεται στην διείσδυση του υγρού στους πόρους είναι:  $\pi a \sigma \cos\Theta$ . Η εξωτερική πίεση προκαλεί δύναμη που τείνει να ωθήσει τον υδράργυρο μέσα στους πόρους. Η δύναμη αυτή είναι  $\pi/4 a^2 P$ .

Σε κατάσταση ισορροπίας οι δύο δυνάμεις είναι ίσες και έχουμε:

$$\frac{\pi}{4} a^2 P = \pi a \sigma \cos\Theta \Rightarrow a = \frac{4 \sigma \cos\Theta}{P}$$

Η γωνία διαβροχής,  $\Theta$ , μεταβάλλεται από το ένα στερεό στο άλλο. Στην περίπτωση του υδραργύρου, για όλα σχεδόν τα στερεά είναι μεταξύ  $135$  και  $142^\circ$ . Μια μέση τιμή,  $\Theta=140^\circ$ , συνήθως χρησιμοποιείται.

Έτσι, με την επιφανειακή τάση του υδραργύρου,  $\sigma = 0.48 \text{ N/m}$ , η διάμετρος των πόρων ορίζεται από τη σχέση:

$$\alpha(\text{\AA}) = \frac{1.19 \times 10^5}{P \text{ (bar)}}$$

ή

$$\alpha(\text{nm}) = \frac{15000}{P \text{ (atm)}}$$

#### **δ) Μέτρηση Ειδικής Μεταλλικής Επιφάνειας με Εκλεκτική Χημορόφηση**

Όταν χρησιμοποιούνται ενισχυμένοι μεταλλικοί καταλύτες είναι πολύ χρήσιμο να μπορούμε να μετράμε την μεταλλική επιφάνεια του καταλύτη η οποία συνήθως, αν όχι πάντοτε, είναι δραματικά πιο μικρή από την ολική επιφάνεια. Εκλεκτική χημορόφηση χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό για το σκοπό αυτό. Η μέθοδος αυτή είναι βασισμένη στο γεγονός ότι χημορόφηση γίνεται μόνο στην επιφάνεια του μετάλλου και όχι στην επιφάνεια του φορέα.

Επίσης στο ότι κάτω από ορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ολόκληρη η μεταλλική επιφάνεια μπορεί να καλυφθεί από μονοστιβάδα ροφημένου αερίου. Έτσι, ξέροντας τη στοιχειομετρία της χημορόφησης και την επιφάνεια που καταλαμβάνεται από κάθε μόριο ροφημένου αερίου, μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε την μεταλλική επιφάνεια.

Το αέριο το οποίο χρησιμοποιείται περισσότερο στην τεχνική αυτή είναι το υδρογόνο όπως επίσης το μονοξείδιο του άνθρακα και το οξυγόνο. Αν και οι αρχές της μεθόδου είναι απλές, στη πράξη μπορεί να γίνει αρκετά περίπλοκη.

Οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες διαφέρουν σημαντικά με τη φύση του μετάλλου και σε ορισμένες περιπτώσεις ακόμα και η φύση του φορέα μπορεί να παίζει κάποιο ρόλο.

Για τη χρήση της μεθόδου της εκλεκτικής χημορόφησης είναι απαραίτητο να ξέρουμε τη στοιχειομετρία της ρόφησης, δηλαδή τον αριθμό των μεταλλικών ατόμων της επιφάνειας που καλύπτονται από κάθε ροφημένο μόριο του αερίου, καθώς επίσης την επιφάνεια που αναλογεί σε κάθε άτομο μετάλλου. Στη περίπτωση του υδρογόνου ο στοιχειομετρικός αριθμός είναι σχεδόν πάντα 2 αφού το μόριο του  $H_2$  συνήθως ροφάται διασπαστικά και κάθε άτομο ροφάται σε ένα άτομο μετάλλου. Το CO μπορεί να χημοροφηθεί γραμμικά στην οποία περίπτωση καταλαμβάνει ένα άτομο μετάλλου και ο στοιχειομετρικός αριθμός είναι 1, ή γεφυρωτά, καλύπτοντας δύο άτομα του μετάλλου στην οποία περίπτωση ο στοιχειομετρικός αριθμός είναι 2. Η επιφάνεια που αναλογεί σε κάθε άτομο μετάλλου ή ο αριθμός των ατόμων της επιφάνειας ανά μονάδα επιφάνειας εξαρτάται ελαφρά από τα κρυσταλλογραφικά πεδία της επιφάνειας. Για τα περισσότερα μέταλλα είναι της τάξης του  $10^{19}$  άτομα/ $m^2$ .

### **ε) Μέτρηση Μεγέθους Κρυσταλλιτών**

Ένας αριθμός μεθόδων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου.

Οι πιο κοινές μέθοδοι είναι:

- εκλεκτική χημορόφηση
- περίθλαση ακτινών X
- ηλεκτρονική μικροσκοπία.

## Χημορόφηση:

Οι ισόθερμες χημορόφησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου αν το σχήμα των κρυσταλλιτών είναι γνωστό. Για σφαιρικούς κρυσταλλίτες, η μέση τους διάμετρος δίνεται από τη σχέση:

$$d = \frac{6 V}{S}$$

όπου:  $V =$  ειδικός όγκος του μετάλλου,  $\text{cm}^3/\text{g}$

$S =$  εμβαδόν επιφάνειας ανά γραμμάριο μετάλλου

Η παράμετρος  $S$  μπορεί να υπολογισθεί από τη μεταλλική επιφάνεια ανά γραμμάριο καταλύτη η οποία, όπως είδαμε προηγουμένως, υπολογίζεται από τις ισόθερμες χημορόφησης.

$$S = \frac{S_m}{X}$$

όπου:  $S_m =$  μεταλλική επιφάνεια ανά γραμμάριο καταλύτη

$X =$  περιεκτικότητα μετάλλου στον καταλύτη  $\text{g μετ./g κατ.}$

## Διαπλάτωση Γραμμών Περίθλασης Ακτινών X:

- Το πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι δεν απαιτείται καθαρισμός η άλλη προπαρασκευή της επιφάνειας η οποία μπορεί να προκαλέσει σύντηξη των κρυσταλλιτών ή άλλες αλλαγές στην επιφάνεια του μετάλλου.
- Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι το γεγονός ότι κρυσταλλίτες μικρότεροι από ~ 50Å δεν συμπεριλαμβάνονται στη μέτρηση του μέσου μεγέθους. Επίσης συσσώρευση κρυσταλλιτών έτσι που οι επιφάνειες του να είναι σε επαφή και συνεπώς να μην χημοροφούν αέριο δεν φαίνεται με την τεχνική αυτή.

Η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών,  $d$ , συσχετίζεται με τη καθαρή διαπλάτωση των γραμμών της περίθλασης των ακτινών X,  $\beta$ , με την εξίσωση του Scherrer:

$$d = \frac{K \lambda}{\beta \sin \theta}$$

όπου :  $K$  = σταθερά (μεταξύ 0.9 και 1,1)

$\lambda$  = μήκος κύματος ακτινοβολίας

$\beta$  = καθαρή διαπλάτωση των γραμμών της διάθλασης των ακτινών

X, ανεπηρέαστη από διαπλάτωσης που γίνονται από το μηχάνημα και τη μέθοδο.

Οι περισσότεροι ερευνητές ορίζουν το  $\beta$  σαν το γωνιακό πλάτος στη μέση της κορυφής. Ένας αριθμός μεθόδων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να οριστεί το  $\beta$ .

Η πιο απλή μέθοδος είναι αυτή του Warren, σύμφωνα με την οποία.

όπου :  $\beta$  = πλάτος της κορυφής της διάθλασης όπως παρατηρείται πειραματικά.

$b$  = πλάτος κορυφής διάθλασης που παρατηρείται από πρότυπο δείγμα του οποίου τα σωματίδια είναι μεγαλύτερα από 1000 Å και το οποίο παράγει κορυφή διάθλασης κοντά σ' αυτή του καταλύτη .

### **Ηλεκτρονική Μικροσκοπία:**

Είναι μια δυναμική τεχνική όχι μόνο για τον προσδιορισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου αλλά και της κατανομής μεγέθους καθώς και του σχήματος τους. Transmission Electron Microscopy (TEM) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη κρυσταλλιτών διαμέτρου μεταξύ 10 και 300 Å ενώ Scanning Electron Microscopy (SEM) για τη μελέτη κρυσταλλιτών μεγαλύτερων από 500 Å. Τα δεδομένα TEM και SEM παίρνονται με ανάλυση μικροφωτογραφιών.

## **1.5 Κινητικά Πρότυπα Καταλυτικών Αντιδράσεων**

Στα κινητικά πρότυπα καταλυτικών αντιδράσεων θεωρούμε μόνο τα χημικά βήματα της διεργασίας, δηλ. την ρόφηση των αντιδρώντων, την επιφανειακή αντίδραση ή αντιδράσεις και την εκρόφηση των προϊόντων. Έτσι καταλήγουμε στον εγγενή ρυθμό της αντίδρασης ο οποίος είναι απαλλαγμένος από οποιαδήποτε βήματα μεταφοράς μάζας ή θερμότητας. Τα φυσικά βήματα μεταφοράς μάζας και θερμότητας θεωρούνται πολύ ταχέα σε σχέση με τους ρυθμούς των χημικών βημάτων.



Συχνά είναι πλεονεκτικό να εκφράζουμε την κινητική καταλυτικών χημικών αντιδράσεων ακολουθώντας μια εμπειρική διαδικασία, καταλήγοντας έτσι σε εξισώσεις ρυθμού της μορφής:  $r=k C_A^a C_B^b$ . Αν και η μεθοδολογία αυτή αγνοεί τα εσώτερα καταλυτικά φαινόμενα, συχνά καταλήγει σε αρκετά ακριβείς εξισώσεις ρυθμού που είναι ιδιαίτερα κατάλληλες για σχεδιασμό και ανάλυση χημικών αντιδραστήρων λόγω της απλότητάς τους. Αν όμως θέλουμε να κατανοήσουμε τον μηχανισμό της καταλυτικής αντίδρασης και να αναπτύξουμε ακριβή κινητικά πρότυπα, πρέπει να λάβουμε υπ' όψη μας ξεχωριστά όλα τα χημικά φαινόμενα τα οποία διαδραματίζονται κατά την καταλυτική διεργασία.

Εξισώσεις ρυθμού καταλυτικών αντιδράσεων μπορούν να αναπτυχθούν με δύο τρόπους:

1) Εκφράζοντας το ρυθμό σαν συνάρτηση της κάλυψης της επιφάνειας,  $\Theta$ , και κατόπιν χρησιμοποιώντας την ισόθερμη του Langmuir για να εκφράσουμε το  $\Theta$  σαν συνάρτηση συγκεντρώσεων στην ρευστή φάση. Έτσι καταλήγουμε στο πρότυπο Langmuir – Hinshelwood.

2) Μια κάπως διαφορετική μεθοδολογία αναπτύχθηκε από τους Hougen και Watson που ανέπτυξαν εξισώσεις ρυθμού σαν συνάρτηση συγκεντρώσεων επιφανείας ροφημένων αντιδρώντων και προϊόντων και συγκεντρώσεων ελεύθερων (ακάλυπτων) ενεργών κέντρων. Οι συγκεντρώσεις επιφανείας μπορούν να εκφραστούν σαν συνάρτηση συγκεντρώσεων της ρευστής φάσης χρησιμοποιώντας την ισόθερμη του Langmuir.

Όπως είναι φανερό οι διαφορές ανάμεσα στις δύο αυτές μεθόδους είναι πολύ μικρές. Για το λόγο αυτό οι κινητικές εξισώσεις που προκύπτουν χρησιμοποιώντας τη μια ή την άλλη μέθοδο λέγονται Langmuir - Hinshelwood Hougen - Watson (LHHW).

## 1.6 Απενεργοποίηση καταλυτών

Όλοι οι καταλύτες είναι επιδεκτικοί σε απενεργοποίηση, ως ένα βαθμό. Τα αίτια της απενεργοποίησης μπορεί να είναι στη φύση τους χημικά ή φυσικά. Έτσι η διαδικασία της απενεργοποίησης μπορεί να ταξινομηθεί σε δύο κατηγορίες: Χημική και Φυσική απενεργοποίηση. Η χημική απενεργοποίηση μπορεί ακόμα να διαιρεθεί σε δύο κατηγορίες: Δηλητηρίαση (poisoning) και ρύπανση (fouling). Κατά τη δηλητηρίαση η ενεργότητα του καταλύτη μειώνεται με το χρόνο χρήσης λόγω της ισχυρής ρόφησης κάποιας ακαθαρσίας στα ενεργά κέντρα. Η ακαθαρσία αυτή συνήθως υπάρχει στην παροχή. Κατά τη ρύπανση η μείωση της ενεργότητας οφείλεται στη διάσπαση αντιδρώντων ή προϊόντων στην επιφάνεια του καταλύτη και την εναποθέτηση άνθρακα στην επιφάνεια.

Η απενεργοποίηση καταλυτών σχετίζεται με τον σχεδιασμό καταλυτικών αντιδραστήρων από το γεγονός ότι η καταλυτική ενεργότητα είναι πλέον συνάρτηση του χρόνου χρήσης του καταλύτη. Όπως ο καταλύτης απενεργοποιείται, η συγκέντρωση των ενεργών κέντρων μειώνεται. Εάν η απενεργοποίηση είναι μη εκλεκτική, ο παρατηρούμενος ρυθμός της αντίδρασης είναι απλά ο εγγενής ρυθμός (ή γενικά ο ρυθμός χωρίς καμία απενεργοποίηση) πολλαπλασιασμένος με το ποσοστό των ενεργών κέντρων τα οποία σε μια δεδομένη στιγμή είναι ακόμα ενεργά. Αυτός ο ρυθμός μπορεί κατόπιν να χρησιμοποιηθεί στις εξισώσεις των ισοζυγίων εφόσον βέβαια η κινητική της απενεργοποίησης είναι γνωστή.

## ► Χημική Απενεργοποίηση

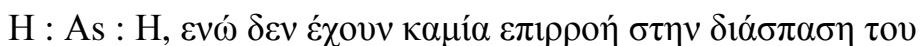
Τα κοινά δηλητήρια μεταλλικών καταλυτών μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες: α) Μόρια τα οποία περιέχουν στοιχεία από τις ομάδες Vb και VIb του περιοδικού πίνακα: N, P, As, και Sb από την ομάδα Vb και O, S, Se και Te από την ομάδα VIb. β) Ενώσεις καταλυτικά τοξικών μετάλλων και μεταλλικών ιόντων:  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{In}^{+3}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Sn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Bi}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ . Δηλητήρια τα οποία απενεργοποιούν μεταλλικούς καταλύτες ροφούνται στο μέταλλο περισσότερο ισχυρά απ' ό τι τα αντιδρώντα. Το δηλητήριο λοιπόν πρέπει να έχει ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων ή άδειες στιβάδες σθένους για τη δημιουργία σταθερών επιφανειακών ενώσεων ή συμπλοκών με τον καταλύτη. Αυτό φαίνεται καθαρά στον παρακάτω πίνακα :

## ΠΙΝΑΚΑΣ

Επίδραση της Ηλεκτρονικής Δομής Διαφόρων Ενώσεων στην Τοξικότητα τους

| Τοξικές ενώσεις  | Μη-τοξικές ενώσεις   |
|--|--|
| $\text{H}:\text{S}:\text{H}$ <p>Hydrogen sulfide</p> $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O}:\text{S}:\text{O} \end{array} \right]^{2-}$ <p>Sulfite ion<br/>(also selenite and tellurite)</p> $(\text{R})\text{C}:\text{S}:\text{H}$ <p>Organic thiol</p><br>$(\text{R})\text{C}:\text{S}:\text{C}(\text{R}')$ <p>Organic sulfide</p><br>$\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \parallel \quad   \\ \text{C} \quad \text{CH} \\ : \quad \text{:} \\ \text{N} \end{array}$ <p>Pyridine</p> | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H}:\text{P}:\text{H} \end{array}$ <p>Phosphine</p><br>$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O}:\text{P}:\text{O} \\ \text{O} \end{array} \right]^{3-}$ <p>Phosphate ion</p><br>$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O}:\text{S}:\text{O} \\ \text{O} \end{array} \right]^{2-}$ <p>Sulfate ion<br/>(also selenate and tellurate)</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ (\text{R})\text{C}:\text{S}:\text{OH} \\ \text{O} \end{array}$ <p>Sulfonic acid</p><br>$\begin{array}{c} \text{O} \\ (\text{R})\text{C}:\text{S}:\text{C}(\text{R}') \\ \text{O} \end{array}$ <p>Sulfone</p><br>$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \parallel \quad   \\ \text{C} \quad \text{CH} \\ : \quad \text{:} \\ \text{N} \\ \text{H} \end{array}$ <p>Pyridinium ion</p> |

Η θεωρία των ελεύθερων ζευγών ηλεκτρονίων μπορεί ακόμα να εξηγήσει γιατί μια ένωση δηλητηριάζει έναν καταλύτη για μια συγκεκριμένη αντίδραση και όχι για κάποια άλλη. Για παράδειγμα, ενώσεις αρσενικού είναι δηλητήρια σε αντιδράσεις υδρογόνωσης όπου δημιουργείται η ένωση:



υπεροξειδίου του υδρογόνου όπου παραμένουν σε κορεσμένη μορφή:



Οι οξικοί καταλύτες (οξειδία όπως  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$ ) απενεργοποιούνται από δηλητηρίαση και από ρύπανση, αλλά κυρίως ρύπανση. Δηλητήρια για τους καταλύτες αυτούς είναι οργανικές βασικές ενώσεις οι οποίες ροφούνται σε οξικά ενεργά κέντρα και δηλητηριάζουν τον καταλύτη. Αν και υπάρχουν διάφορες μορφές ρύπανσης όπως για παράδειγμα εναπόθεση μετάλλων σε καταλύτες αποθείωσης πετρελαίου, η πιο κοινή μορφή ρύπανσης είναι η εναπόθεση άνθρακα (coke). Όσο μεγαλώνει η ποσότητα του άνθρακα στην επιφάνεια τα στόματα των πόρων φράζουν και συνεπώς τα αντιδρώντα δεν μπορούν να εισχωρήσουν. Έτσι η εναπόθεση άνθρακα δεν μειώνει μόνο την ενεργότητα του καταλύτη αλλά μεταβάλλει και τα φυσικά του χαρακτηριστικά καθώς και τα χαρακτηριστικά μεταφοράς μάζας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### <<ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΝ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ>>

Αν και ο αντιδραστήρας δεν είναι πάντα το πιο δαπανηρό μέρος μιας χημικής βιομηχανίας, είναι σχεδόν πάντα το πιο σημαντικό. Το οικονομικό ισοζύγιο μιας διεργασίας επηρεάζεται σημαντικά από την απόδοση του επιθυμητού προϊόντος και την ποιότητα του, πράγματα τα οποία ρυθμίζονται κυρίως από τον αντιδραστήρα ή αντιδραστήρες της διεργασίας. Στο σχεδιασμό συνεπώς χημικών βιομηχανικών μονάδων είναι αναγκαίο να δίνεται η απαιτούμενη προσοχή στο σχεδιασμό και την ανάλυση των αντιδραστήρων. Ο σχεδιασμός πρέπει να γίνεται με δοκιμασμένες μεθόδους και να χρησιμοποιούνται συνεπή και αξιόπιστα δεδομένα.

Ο χημικός μηχανικός που ασχολείται με τον σχεδιασμό κάποιου αντιδραστήρα πρέπει να έχει καλή γνώση των αντιδράσεων που θα λάβουν χώρα και του καταλύτη ο οποίος θα χρησιμοποιηθεί. Πρέπει ακόμα να έχει σωστή αντίληψη των πειραματικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τον καθορισμό των κινητικών παραμέτρων της αντίδρασης, έτσι ώστε να μπορεί να εκτιμά την ακρίβεια και την αξιοπιστία των υπολογισμών. Τέλος, πρέπει να έχει πλήρη γνώση της θεωρίας και των παραδοχών που επισέρχονται στην ανάπτυξη των μαθηματικών μοντέλων. Τα θέματα αυτά τα επεξεργαστήκαμε με λεπτομέρεια στα προηγούμενα κεφάλαια όπου:

- Αναπτύξαμε εξισώσεις εγγενούς ρυθμού για ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις χρησιμοποιώντας πειραματικά κινητικά δεδομένα.

- Μελετήσαμε τις επιδράσεις εσωτερικής και εξωτερικής μεταφοράς μάζας και θερμότητας.
- Αναπτύξαμε εξισώσεις για τον ολικό ρυθμό της αντίδρασης συνδυάζοντας την εγγενή κινητική με τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και ενέργειας.
- Εξετάσαμε τρόπους υπολογισμού των απαραίτητων παραμέτρων, όπως συντελεστών μεταφοράς, που επισέρχονται στον ολικό ρυθμό της αντίδρασης

Έχοντας έτσι αναπτύξει εξισώσεις ολικού ρυθμού μπορούμε να προχωρήσουμε στον σχεδιασμό ή την ανάλυση ετερογενών χημικών αντιδραστήρων.

Πρέπει να σημειωθεί πως ο ολικός ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από το είδος του αντιδραστήρα μέσα στον οποίο διεξάγεται η αντίδραση και από τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα, σ' αντίθεση με τον εγγενή ρυθμό.

Οι ετερογενείς χημικοί αντιδραστήρες μπορούν να ταξινομηθούν σε διάφορες κατηγορίες. Ένα κριτήριο ταξινόμησης είναι η κίνηση (ή έλλειψη κίνησης) των σωματιδίων του καταλύτη μέσα στον αντιδραστήρα.

Με βάση το κριτήριο αυτό μπορούμε να αναγνωρίσουμε τους ακόλουθους τύπους αντιδραστήρων:

1. **Στερεάς κλίνης (Fixed bed)**: τα σωματίδια του καταλύτη βρίσκονται σε σταθερή θέση μέσα στον αντιδραστήρα.
2. **Κινούμενης κλίνης (Moving bed)**: τα σωματίδια είναι συσσωρευμένα σε κλίνη η οποία κινείται με πολύ μικρή ταχύτητα μέσα στον αντιδραστήρα. Μέρος του καταλύτη, το οποίο έχει απενεργοποιηθεί σε κάποιο βαθμό,

εξέρχεται από τον αντιδραστήρα και αναπληρώνεται με καινούργια σωματίδια.

3. **Ρευστοποιημένης κλίνης (Fluidized bed)**: τα καταλυτικά σωματίδια βρίσκονται σε κατάσταση ρευστότητας η οποία διατηρείται με τη ροή αερίου ρεύματος.
4. **Αιωρούμενης κλίνης (Suspended bed)**: τα καταλυτικά σωματίδια αιωρούνται σε υγρό. Εδώ διακρίνονται διάφοροι τύποι ανάλογα με το μηχανισμό της αιώρησης των σωματιδίων. Ο πιο κοινός τύπος αντιδραστήρα είναι ο αντιδραστήρας ιλύος (slurry reactor) στον οποίο τα καταλυτικά σωματίδια αιωρούνται σε υγρό με την ανοδική κίνηση φυσαλίδων αερίου.

## 2.1 Σχεδιασμός Αντιδραστήρων

Ο σχεδιασμός ετερογενών καταλυτικών αντιδραστήρων περιλαμβάνει:

1. Προσδιορισμό του τύπου και του σχήματος του αντιδραστήρα και υπολογισμό των διαστάσεων που απαιτούνται για την παραγωγή μιας ορισμένης ποσότητας προϊόντος ή προϊόντων από συγκεκριμένη παροχή (Feedsstock).
2. Μελέτη της θερμικής σταθερότητας και ασφάλειας του αντιδραστήρα.
3. Επιλογή των κατάλληλων υλικών κατασκευής, πάχους των τοιχωμάτων και



των εσωτερικών τμημάτων έτσι ώστε ο αντιδραστήρας να έχει την απαιτούμενη αντοχή κάτω από τις συνθήκες λειτουργίας του.

Ο παραδοσιακός τρόπος σχεδιασμού χημικών αντιδραστήρων είναι η **διαδοχική κλιμάκωση μεγέθους**, ξεκινώντας από πειραματικό μέγεθος (Bench scale), σε ημιβιομηχανικά μεγέθη (pilot plant) αυξανόμενου όγκου και τέλος σε βιομηχανική κλίμακα.

Η μεθοδολογία αυτή είναι βέβαια ασφαλής αλλά όμως χρονοβόρα και πολυέξοδη. Στο αντίθετο όριο, ένας ιδανικός τρόπος σχεδιασμού θα ξεκινούσε με τη συλλογή όλων των χημικών και φυσικών δεδομένων της διεργασίας, συμπεριλαμβανομένων και δεδομένων χημικής κινητικής και φαινομένων μεταφοράς. Με τα δεδομένα αυτά θα αναπτύσσονταν μοντέλο του ρυθμού της χημικής αντίδρασης. Οι πληροφορίες αυτές θα διοχετεύονταν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή ο οποίος θα σχεδίαζε τον αντιδραστήρα κατευθείαν σε βιομηχανική κλίμακα. Δυστυχώς, η ιδανική αυτή μεθοδολογία δεν θα εφαρμοστεί για πολύ καιρό γιατί τα απαιτούμενα δεδομένα, ή τουλάχιστον ένα μεγάλο μέρος τους, δεν είναι γνωστά με αρκετή ακρίβεια.

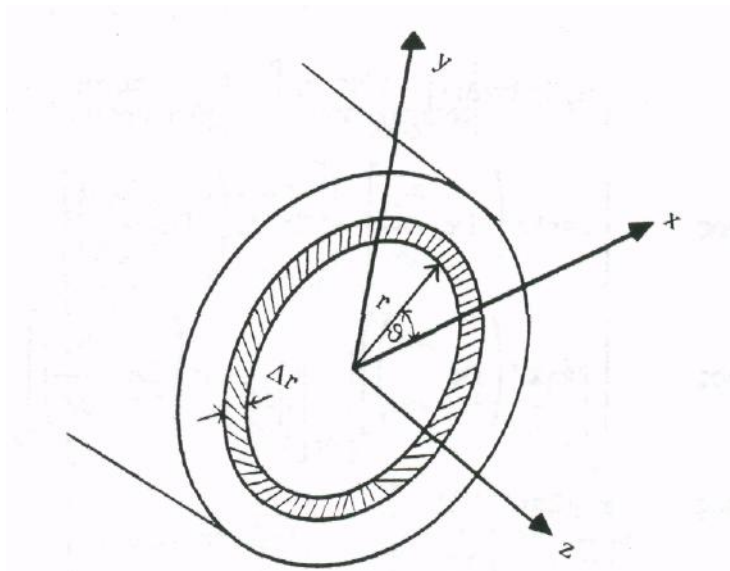
Ο σχεδιασμός χημικών αντιδραστήρων γίνεται σήμερα με μια συμβιβαστική μεθοδολογία που κυμαίνεται ανάμεσα από τα δύο όρια. Μετά τη συγκέντρωση όλων των πληροφοριών αναπτύσσεται μοντέλο και με βάση το μοντέλο αυτό σχεδιάζεται και κατασκευάζεται αντιδραστήρας ημιβιομηχανικής κλίμακας. Το μοντέλο συγκρίνεται με τη λειτουργία του αντιδραστήρα ημιβιομηχανικής κλίμακας και γίνονται οι απαραίτητες διορθώσεις. Το διορθωμένο μοντέλο χρησιμοποιείται κατόπιν για το σχεδιασμό αντιδραστήρα βιομηχανικής κλίμακας.

Τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται σήμερα στο σχεδιασμό αντιδραστήρων κυμαίνονται από τα πολύ απλά που χρησιμοποιούνταν πριν από την εξάπλωση των ηλεκτρονικών υπολογιστών (1960) και τα υπερβολικά σύνθετα τα οποία έχουν παρουσιαστεί τα τελευταία χρόνια.

Ο βαθμός ακρίβειας που απαιτείται από ένα μοντέλο εξαρτάται από τη συγκεκριμένη διεργασία, δηλ. την αντίδραση ή αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, καθώς και την ευαισθησία της διεργασίας σε αλλαγές στις συνθήκες λειτουργίας. Βεβαίως και από την ακρίβεια με την οποία τα κινητικά δεδομένα καθώς και τα δεδομένα μεταφοράς μάζας και θερμότητας είναι γνωστά.

## 2.2 Γενικευμένα Ισοζύγια Μάζας, Ενέργειας και Ορμής

Τα γενικευμένα ισοζύγια μάζας, ενέργειας και ορμής αναπτύσσονται εδώ σε κυλινδρική γεωμετρία αφού το σχήμα των καταλυτικών αντιδραστήρων είναι κυλινδρικό. Ο σχεδιασμός ή η ανάλυση οποιουδήποτε αντιδραστήρα ξεκινάει από τα ισοζύγια αυτά τα οποία περιγράφουν τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα μέσα στον αντιδραστήρα, δηλ. τη χημική αντίδραση και τη μεταφορά μάζας, ενέργειας και ορμής. Τα ισοζύγια γίνονται θεωρώντας όγκο ελέγχου όπως καθορίζεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα : Καθορισμός όγκου ελέγχου, σε κυλινδρική γεωμετρία για την εφαρμογή των ισοζυγίων μάζας, ενέργειας και ορμής

## 2.2.1 Γενικευμένο ισοζύγιο μάζας

Θεωρούμε ρευστό που ρέει σε σωλήνα και στο οποίο γίνεται χημική αντίδραση. Το ισοζύγιο μάζας για το συστατικό  $i$  στον όγκο ελέγχου που καθορίζεται στο παραπάνω σχήμα είναι:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{ρυθμός εισροής } i \\ \text{από κυρίως ρεύμα} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{ρυθμός εκροής } i \text{ από} \\ \text{κυρίως ρεύμα} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{ρυθμός εισροής} \\ i \text{ με διάχυση} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{ρυθμός εκροής} \\ i \text{ με διάχυση} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{ρυθμός} \\ \text{παραγωγής} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{ρυθμός} \\ \text{συσσώρευσης } i \end{array} \right]$$

[Εξ. 1]

$$\text{1ος όρος} : \left[ u_z C_i (2\pi r \Delta r) \right]_Z$$

$$\text{2ος όρος} : \left[ u_z C_i (2\pi r \Delta r) \right]_{Z+\Delta Z}$$

$$\text{3ος όρος} : \left[ 2\pi r \Delta Z \left( -De_r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \right]_r + \left[ 2\pi r \Delta r \left( -De_L \frac{\partial C_i}{\partial Z} \right) \right]_Z$$

$$\text{4ος όρος} : \left[ 2\pi r \Delta Z \left( -De_r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \right]_{r+\Delta r} + \left[ 2\pi r \Delta r \left( -De_L \frac{\partial C_i}{\partial Z} \right) \right]_{Z+\Delta Z}$$

$$\text{5ος όρος} : r_{v,i} (2\pi r \Delta r \Delta Z)$$

$$\text{6ος όρος} : 2\pi r \Delta r \Delta Z \frac{\partial C_i}{\partial t}$$

Αντικαθιστώντας τους όρους αυτούς στην Εξ. 1 και διαιρώντας με τον όγκο του όγκου ελέγχου και παίρνοντας τα όρια  $\Delta r \rightarrow 0$  και  $\Delta Z \rightarrow 0$ , καταλήγουμε:

$$De_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2} + \frac{De_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - \frac{\partial(uC_i)}{\partial r} + r_{v,i} = \frac{\partial C_i}{\partial t}$$

[Εξ. 2]

όπου  $De_L$  και  $De_r$  οι αποτελεσματικές διαχυτότητες στην αξονική και ακτινική κατεύθυνση, αντίστοιχα. Οι διαχυτότητες αυτές δεν είναι αναγκαστικά ίσες γιατί δεν αντιπροσωπεύουν συντελεστές μοριακής διάχυσης αλλά καθορίζονται κυρίως από τυρβώδη ανάμιξη στην αξονική και ακτινική κατεύθυνση,  $u$  είναι η φαινόμενη ταχύτητα, βασισμένη σε άδειο σωλήνα και  $r_v$  ο ρυθμός της αντίδρασης εκφρασμένος ανά μονάδα όγκου. Ο όρος αυτός μπορεί βέβαια να αντικατασταθεί με τον ολικό ρυθμό:  $r_v = r_p \rho_B$ .

## 2.2.2 Γενικευμένο ισοζύγιο ενέργειας

Το ισοζύγιο ενέργειας για το ρευστό που ρέει στο σωλήνα και στο οποίο γίνεται χημική αντίδραση είναι:

$$\begin{aligned}
 & \left[ \begin{array}{l} \text{ρυθμός εισόδου} \\ \text{από κυρίως ρεύμα} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{ρυθμός εξόδου} \\ \text{από κυρίως ρεύμα} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{ρυθμός εισόδου} \\ \text{με διάχυση} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{ρυθμός εξόδου} \\ \text{με διάχυση} \end{array} \right] \\
 & + \left[ \begin{array}{l} \text{ρυθμός} \\ \text{παραγωγής} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{ρυθμός} \\ \text{συσσώρευσης} \end{array} \right] \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{1ος όρος} & : \left[ u_z \rho C_p (T - T_R) 2\pi r \Delta r \right]_z \\
 \text{2ος όρος} & : \left[ u_z \rho C_p (T - T_R) 2\pi r \Delta r \right]_{z+\Delta z} \\
 \text{3ος όρος} & : \left[ 2\pi r \Delta z \left( -k_e r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right]_r + \left[ 2\pi r \Delta r \left( -k_e L \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right]_z \\
 \text{4ος όρος} & : \left[ 2\pi r \Delta z \left( -k_e r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right]_{r+\Delta r} + \left[ 2\pi r \Delta r \left( -k_e L \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right]_{z+\Delta z} \\
 \text{5ος όρος} & : \left[ r_v (-\Delta H) 2\pi r \Delta r \Delta z \right] \\
 \text{6ος όρος} & : 2\pi r \Delta r \Delta z \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t}
 \end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας τους όρους αυτούς στην Εξ. 3 και διαιρώντας με τον όγκο ελέγχου,  $2\pi r \Delta r \Delta z$ , και παίρνοντας τα όρια  $\Delta r \rightarrow 0$ ,  $\Delta z \rightarrow 0$ , καταλήγουμε:

$$k_e L \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{k_e r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\partial (u_z \rho C_p T)}{\partial z} + r_v (+\Delta H) = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t}$$

[Εξ.4]

όπου  $\Delta H$  ο θερμοτονισμός της αντίδρασης,  $\rho$  η πυκνότητα του ρευστού,  $C_p$  η ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση,  $T_R$  η θερμοκρασία αναφοράς και  $K_{eL}$  και  $K_{eT}$  η αξονική και ακτινική αποτελεσματική θερμική αγωγιμότητα, αντίστοιχα.

### 2.2.3 Γενικευμένο ισοζύγιο ορμής

Κατ'αναλογία με τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας, μπορεί να γραφεί ισοζύγιο ορμής για το ρευστό. Ακολουθώντας τις Εξ. 1 ή 3:

$$\begin{aligned}
 \text{1ος όρος} & : \left[ u_z \rho u (2\pi r \Delta r) / g_C \right]_Z \\
 \text{2ος όρος} & : \left[ u_z \rho u (2\pi r \Delta r) / g_C \right]_{Z+\Delta Z} \\
 \text{3ος όρος} & : \left[ 2\pi r \Delta Z \frac{\left( -\mu \frac{\partial u}{\partial r} \right)}{g_C} + P_Z 2\pi r \Delta r \right]_r \\
 \text{4ος όρος} & : \left[ 2\pi r \Delta Z \frac{\left( -\mu \frac{\partial u}{\partial r} \right)}{g_C} + P_Z 2\pi r \Delta r \right]_{r+\Delta r, Z+\Delta Z} \\
 \text{5ος όρος} & : \rho g \frac{(2\pi r \Delta r \Delta Z)}{g_C} \\
 \text{6ος όρος} & : 2\pi r \Delta r \Delta Z \rho \frac{\partial u}{\partial t} / g_C
 \end{aligned}$$

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία όπως και πριν, καταλήγουμε:

$$-\frac{\rho u}{g_C} \frac{\partial u}{\partial Z} + \frac{u}{g_C r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{\partial P}{\partial Z} + \frac{\rho g}{g_C} = \frac{\rho}{g_C} \frac{\partial u}{\partial t} \quad [\text{Εξ.5}]$$

όπου  $g_C$  συντελεστής μετατροπής σε lb μάζας-ft/lb δύν. -S<sup>2</sup>, P η πίεση του ρευστού,  $\mu$  το ιξώδες και u η γραμμική ταχύτητα του ρευστού.

## 2.3 Σχεδιασμός Αντιδραστήρων Στερεάς Κλίνης

Στους αντιδραστήρες στερεάς κλίνης, ο καταλύτης ο οποίος γεμίζει τον όγκο του αντιδραστήρα βρίσκεται σε σταθερή θέση σε σχέση με το δοχείο του αντιδραστήρα. Τα αέρια αντιδρώντα ή μερικές φορές υγρά αντιδρώντα, εισέρχονται στον πυθμένα του αντιδραστήρα και ρέουν προς την κορυφή διαμέσου του κενού χώρου μεταξύ των κόκκων του καταλύτη. Η πραγματική ταχύτητα του μίγματος της αντίδρασης είναι δύσκολο να μετρηθεί γι αυτό ο σχεδιασμός είναι πάντα βασισμένος στην φαινόμενη ταχύτητα δηλ. στην ταχύτητα σαν να μην υπήρχε καταλύτης στον αντιδραστήρα. Αφού υπάρχει στερεός καταλύτης και αέριο ή υγρό ρευστό στον αντιδραστήρα, ο αντιδραστήρας είναι ετερογενής. Ο σχεδιασμός ενός τέτοιου αντιδραστήρα μπορεί να είναι εξίσου ή περισσότερο δύσκολος από έναν ομογενή αντιδραστήρα. Αυτό εξαρτάται από το μοντέλο το οποίο επιλέγουμε να χρησιμοποιήσουμε.

Τα μοντέλα καταλυτικών αντιδραστήρων στερεάς κλίνης τα οποία έχουν αναπτυχθεί μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

|                     | <b>Ψευδοομογενή<br/>μοντέλα</b><br>$T=T_s, C=C_s$ | <b>Ετερογενή<br/>μοντέλα</b><br>$T \neq T_s, C \neq C_s$      |
|---------------------|---|---|
| <b>Μονοδιάστατα</b> | Βασικό ιδανικό<br>+αξονική ανάμιξη                | +διαμετωπικές κλίσεις<br>+κλίσεις στο εσωτερικό<br>των κόκκων |
| <b>Διδιάστατα</b>   | +ακτινική ανάμιξη                                 | +ακτινική ανάμιξη   |

Έτσι τα μοντέλα διαχωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- ▶ Τα ψευδο-ομογενή
- ▶ Τα ετερογενή

Στα ψευδο-ομογενή μοντέλα η παρουσία του καταλύτη δεν λαμβάνεται ξεχωριστά υπ' όψιν. Αντίθετα, στα ετερογενή μοντέλα η παρουσία του καταλύτη λαμβάνεται υπ' όψιν και γράφονται ξεχωριστά ισοζύγια για το ρευστό και για τον καταλύτη.

Μέσα σε κάθε κατηγορία, τα μοντέλα ταξινομούνται με αύξοντα βαθμό περιπλοκότητας και δυσκολίας. Το πιο απλό από όλα τα μοντέλα είναι το μονοδιάστατο βασικό ή ιδανικό μοντέλο το οποίο θεωρεί μεταφορά με εμβολική ροή μόνο, στην αξονική κατεύθυνση. Το μοντέλο αυτό είναι εκείνο που χρησιμοποιήθηκε, μέχρι πρόσφατα, περισσότερο από όλα τα άλλα λόγω της απλότητας του. Στο μοντέλο αυτό προσθέτουμε όρους ανάμιξης στην αξονική κατεύθυνση για να περιγράψουμε μη ιδανικές συνθήκες ροής. Αν τέλος λάβουμε υπ' όψη μας κλίσεις των συγκεντρώσεων ή και της θερμοκρασίας στην κατεύθυνση κατά την ακτίνα της κλίνης τότε το μοντέλο γίνεται διδιάστατο.



Με το μοντέλο αυτό βέβαια υπολογίζουμε συγκεντρώσεις, θερμοκρασίες, ρυθμούς κλπ. όχι μόνο κατά μήκος της κλίνης αλλά και κατά την ακτίνα.

Από τα ετερογενή μοντέλα, το βασικό ή ιδανικό θεωρεί μεταφορά με εμβολική ροή μόνο αλλά διαφοροποιεί τις συνθήκες του ρευστού από τις συνθήκες του στερεού καταλύτη. Στο επόμενο βήμα οι κλίσεις των συγκεντρώσεων και της θερμοκρασίας στο εσωτερικό των καταλυτικών κόκκων λαμβάνονται υπ' όψιν. Τέλος, η προσθήκη ακτινικής ανάμιξης δημιουργεί το διδιάστατο ετερογενές μοντέλο που είναι το πιο γενικό και το πιο περίπλοκο από τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται σήμερα.

## Εισαγωγή στις Αντιρρυπαντικές Τεχνολογίες

Στα δύο κεφάλαια που προηγήθηκαν επιχειρήθηκε να δοθούν στον αναγνώστη γενικές πληροφορίες όσων αφορά τη διεργασία της κατάλυσης, εξετάζοντάς την από χημική άποψη.

Στη συνέχεια περνάμε στο κύριο μέρος της εργασίας στο οποίο περιγράφονται αναλυτικά τρεις βασικές εφαρμογές των καταλυτικών αντιδράσεων. Αρχικά, στο κεφάλαιο 3 εξετάζεται αναλυτικά η χρήση της τεχνολογίας του ενεργού άνθρακα μέσω του φαινομένου της προσρόφησης. Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται οι καταλύτες των αυτοκινήτων, μια εφαρμογή που ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των τεχνολογιών καταστροφής αερίων ρύπων. Τέλος, στο κεφάλαιο 5 γίνεται αναφορά στα κελιά (κυψελίδες) καυσίμου ως μια εφαρμογή των σύγχρονων αντιρρυπαντικών τεχνολογιών.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### <<ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ>>

#### 3.1 Εισαγωγή - Γενικά στοιχεία

Τα τελευταία χρόνια γίνεται ολοένα και πιο εκτενής η χρήση προσροφητών από ενεργό άνθρακα, λόγω της υποχρεωτικής εφαρμογής νέων περιβαλλοντικών κανονισμών για το φιλτράρισμα του νερού και του αέρα. Επιπλέον η συνεχής ζήτηση για αυξημένη καθαρότητα φυσικών και συνθετικών αερίων είναι μια επιπρόσθετη αιτία για την ανάπτυξη προσροφητών νέας τεχνολογίας.

**Ενεργός άνθρακας (activated carbon)** είναι η συνολική ονομασία μιας ομάδας υλικών πορώδους άνθρακα που κατασκευάζονται έτσι ώστε να χαρακτηρίζονται από υπερβολικά μεγάλη εσωτερική επιφάνεια και όγκο πόρων (1gr ενεργού άνθρακα έχει επιφάνεια περίπου 500m<sup>2</sup>).



Ενεργός άνθρακας (activated carbon)

Η παρασκευή τους στηρίζεται είτε στην επεξεργασία καταλοίπων άνθρακα ή στην ανθρακοποίηση ανθρακούχων υλικών με ταυτόχρονη ενεργοποίηση υπό την επίδραση κάποιας χημικής ουσίας. Ο ενεργός άνθρακας έχει μεγάλη ποικιλία βιομηχανικών εφαρμογών καθώς είναι δυνατόν να τροποποιηθούν σημαντικά τα χαρακτηριστικά του (π.χ. μέγεθος και κατανομή πόρων), ανάλογα με τις απαιτήσεις της εφαρμογής. Η γνώση των παραμέτρων που πρέπει να τροποποιηθούν κατά τη διάρκεια της παρασκευής μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για το σχεδιασμό νέων προσροφητών που αναζητούνται από τη βιομηχανία.

Η κύρια εφαρμογή του ενεργού άνθρακα είναι η απομάκρυνση των προσμίξεων από αέρια και υγρά, διαδικασία η οποία πλέον έχει καθοριστεί να γίνεται μέσω προσρόφησης. Η επιφάνεια του υλικού είναι σε θέση να παγιδεύσει μόρια από τις υγρές ή αέριες φάσεις που το διαπερνούν μέσω της επικράτησης φυσικών δυνάμεων Van der Waals, δημιουργώντας υψηλή συγκέντρωση στην διεπιφάνεια που σχηματίζεται. Επιπρόσθετα υπάρχει πιθανότητα συγκράτησής τους μέσω της δημιουργίας ισχυρότερου χημικού δεσμού στα «ενεργά κέντρα» της επιφάνειας του άνθρακα. Όλα αυτά καθιστούν τον ενεργό άνθρακα ένα πολύ καλό προσροφητικό υλικό για αρκετές βιομηχανικές εφαρμογές.

Τελευταία, μια σειρά από νεότερες εφαρμογές απαιτούν την δημιουργία πιο εξειδικευμένων διατάξεων. Συχνά οι διατάξεις αυτές εξελίσσονται για συγκεκριμένες εφαρμογές όπως η αποθήκευση αερίων, ο διαχωρισμός και καθαρισμός μιγμάτων αερίων, η απομάκρυνση τοξικών συστατικών ή ατμοσφαιρικών ρύπων, η κατάλυση και κατά συνέπεια παρασκευάζονται σε συγκεκριμένες μορφές (σκόνη, κόκκοι, δισκία, ύφασμα κλπ.) αυξάνοντας την εφαρμοσιμότητά τους.

Ένα γραμμάριο ενεργού άνθρακα μπορεί να έχει όπως προαναφέραμε επιφάνεια από 500 m<sup>2</sup> μέχρι και 1500 m<sup>2</sup> (εύκολα επιτεύξιμα). Για σύγκριση, αρκεί να αναφέρουμε ότι ένα γήπεδο αντισφαίρισης είναι περίπου 260 m<sup>2</sup>. Ο άνθρακας «αεροτζέλ», ο οποίος είναι ακριβότερος, έχει ακόμα μεγαλύτερη επιφάνεια και χρησιμοποιείται σε ειδικές εφαρμογές.

Κάτω από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, κατά τον προσεκτικό έλεγχο της δομής του ενεργού άνθρακα παρατηρούμε έναν μεγάλο αριθμό πόρων, σχισμών και ανωμαλιών, τα οποία αυξάνουν κατά πολύ την επιφάνεια του και στην ουσία του 'χαρίζουν' το σημαντικό χαρακτηριστικό της προσρόφησης.

Ο ενεργός άνθρακας δεσμεύει μόρια από υγρές ή αέριες φάσεις μέσω της επικράτησης φυσικών δυνάμεων Van der Waals. Ο ενεργός άνθρακας δεν δεσμεύει καλά ορισμένες χημικές ουσίες, συμπεριλαμβανομένου του λιθίου, αλκοόλες, γλυκόλες, αμμωνία, ισχυρά οξέα και βάσεις, μέταλλα καθώς και τα περισσότερα ανόργανα μέταλλα, όπως το νάτριο, ο σίδηρος, ο μόλυβδος και το φθόριο. Αντίθετα, ο ενεργός άνθρακας προσροφά πολύ καλά το ιώδιο.

Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα στην εφαρμογή διάφορων χημικών ουσιών για την βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας ορισμένων ανόργανων (ή και προβληματικών οργανικών) ενώσεων όπως η αμμωνία (NH<sub>3</sub>), η φορμαλδεΰδη (HCOH), τα ραδιοϊσότοπα και ο υδράργυρος (Hg). Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή σαν χημορόφηση.

## 3.2 Παρασκευή ενεργού άνθρακα

Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να παρασκευαστεί μέσω δυο διαφορετικών διαδικασιών έχοντας ως βάση διάφορα ανθρακικά υλικά όπως το κάρβουνο, το ξύλο κτλ. Οι διαδικασίες αυτές είναι οι εξής:

- ▶ Φυσική ενεργοποίηση (**Physical activation**)
- ▶ Χημική ενεργοποίηση (**Chemical activation**)

### 3.2.1 Φυσική ενεργοποίηση

Κατά τη διαδικασία της φυσικής ενεργοποίησης, το αρχικό υλικό (πρόδρομο υλικό) μετατρέπεται σε ενεργό άνθρακα με τη χρήση αερίων. Αυτό γενικά πραγματοποιείται με τη χρήση μιας ή των συνδυασμό των ακόλουθων διαδικασιών:

- **Ανθράκωση:** Το υλικό με περιεκτικότητα σε άνθρακα πυρολύεται σε θερμοκρασίες από 600 έως 900 °C, σε απουσία αέρα (συνήθως σε αδρανή ατμόσφαιρα με αέρια όπως το αργό).

- **Ενεργοποίηση/οξείδωση:** Η πρώτη ύλη ή το ανθρακωμένο υλικό εκτίθεται στην οξείδωση της ατμοσφαιρας (διοξείδιο του άνθρακα, οξυγόνο, ή ατμός) σε θερμοκρασίες πάνω από 250 °C (συνήθως σε θερμοκρασίες μεταξύ 600 και 1200 °C).

### 3.2.2 Χημική ενεργοποίηση

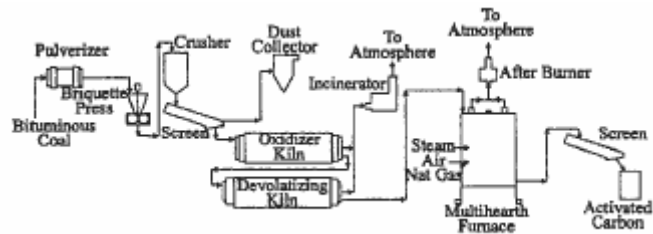
Η χημική ενεργοποίηση πραγματοποιείται με διαπύση οξέων όπως το φωσφορικό οξύ, με βάσεις όπως το υδροξείδιο καλίου, το υδροξείδιο νατρίου ή και με άλατα όπως το χλωρίδιο ψευδάργυρου. Τη διαπύση ακολουθεί η ανθράκωση σε θερμοκρασίες μεταξύ 450 και 900 °C. Θεωρείται ότι η ανθράκωση και η ενεργοποίηση συμβαίνει ταυτόχρονα κατά τη χημική ενεργοποίηση.

Αυτή η τεχνική μπορεί να είναι προβληματική σε μερικές περιπτώσεις επειδή, παραδείγματος χάριν, υπολείμματα ψευδάργυρου μπορεί να παραμείνουν στο τελικό προϊόν.

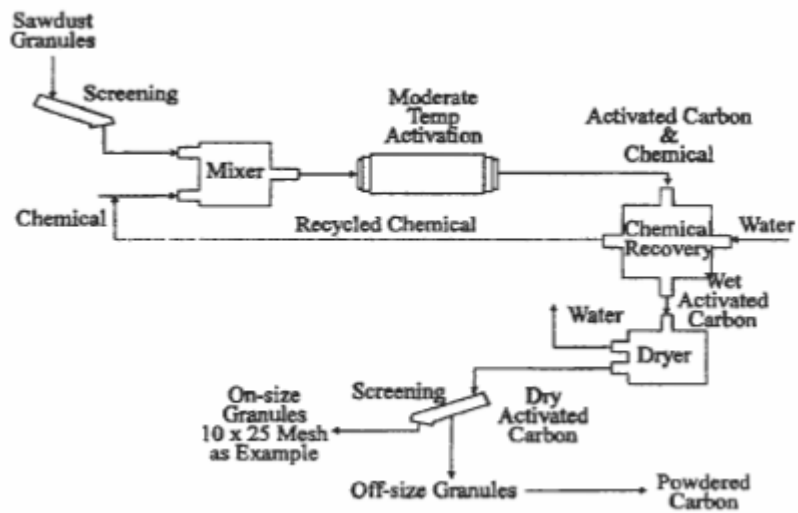
Εντούτοις, η χημική ενεργοποίηση προτιμάται από τη φυσική ενεργοποίηση εξαιτίας της χαμηλότερης θερμοκρασίας και του μικρότερου χρόνου που απαιτείται για την ενεργοποίηση του υλικού.

Ακολουθούν σχήματα που παρίσταται η φυσική και η χημική ενεργοποίηση αντίστοιχα:

## Φυσική ενεργοποίηση :



## Χημική ενεργοποίηση :





### 3.3 Μορφές ενεργού άνθρακα

Οι ενεργοί άνθρακες είναι σύνθετα προϊόντα τα οποία είναι δύσκολο να ταξινομηθούν βάσει των ιδιοτήτων τους, των χαρακτηριστικών επιφάνειας και της μεθόδου παραγωγής τους. Εντούτοις, μία ευρεία ταξινόμηση είναι εφικτή και βασίζεται στα φυσικά χαρακτηριστικά τους. Έτσι, προκύπτουν οι παρακάτω κατηγορίες:

#### 3.3.1 Ενεργός άνθρακας σε σκόνη [Powdered activated carbon (PAC)]

Η πρώτη ταξινόμηση του ενεργού άνθρακα αναφέρεται σε ενεργό άνθρακα με μορφή σκόνης ή με μορφή πολύ λεπτών κόκκων. Το μέγεθος των μορίων του άνθρακα που αποτελούν την σκόνη είναι μικρότερο του 0,18mm. Ο ενεργός άνθρακας σε μορφή σκόνης παρουσιάζει μεγάλη εσωτερική επιφάνεια και ταυτόχρονα μικρή απόσταση διάχυσης. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε εφαρμογές καθαρισμού υγρών. Τέλος αναφέρουμε ότι ο ενεργός άνθρακας σε σκόνη αποτελείται κατά ένα μεγάλο ποσοστό (95–100%) από αλεσμένα μόρια άνθρακα, τα οποία θα κοσκινιστούν μέσω ειδικού κόσκινου (US Mesh 80).



Ενεργός άνθρακας σε σκόνη [Powdered activated carbon (PAC)]

### 3.3.2 Ενεργός άνθρακας σε κόκκους [Granulated activated carbon GAC]

Η δεύτερη κατηγορία ταξινόμησης του ενεργού άνθρακα αναφέρεται σε ενεργό άνθρακα σε μορφή κόκκων. Ο κοκκοποιημένος ενεργός άνθρακας έχει σχετικά μεγαλύτερο μέγεθος μορίων σε σχέση με τον ενεργό άνθρακα σε μορφή σκόνης και συνεπώς παρουσιάζει μια μικρότερη εξωτερική επιφάνεια. Το μέγεθος των κόκκων του κυμαίνεται από 0,2 έως 5 mm.

Έτσι λοιπόν, οι κοκκοποιημένοι άνθρακες προτιμώνται σε εφαρμογές προσρόφησης αερίων δεδομένου ότι το ρυθμός διάχυσής τους είναι γρηγορότερος, καθώς επίσης και σε εφαρμογές υγρών με σπουδαιότερη την κατεργασία νερού με σκοπό τον διαχωρισμό των συστατικών του.



Ενεργός άνθρακας σε κόκκους [Granulated activated carbon GAC]

### **3.3.3 Ενεργός άνθρακας σε μορφή δισκίων [Pelleted activated carbon]**

Πρόκειται για την τρίτη κατηγορία ταξινόμησης του ενεργού άνθρακα η οποία αποτελείται από κυλινδρικά μόρια ενεργού άνθρακα διαμέτρου 0,8 έως 5 mm.

Ο άνθρακας αυτός χρησιμοποιείται κυρίως σε εφαρμογές αερίων λόγω της χαμηλής πτώσης πίεσης και της χαμηλής περιεκτικότητας τους σε σκόνη.



Ενεργός άνθρακας σε μορφή δισκίων [Pelleted activated carbon]

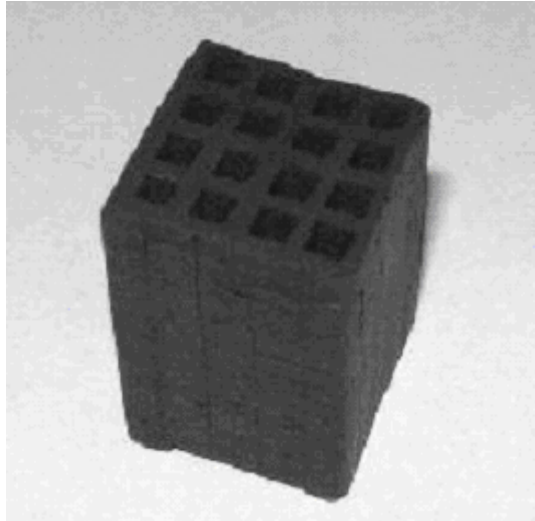
### **3.3.4 Ενεργοί μονόλιθοι άνθρακα [Briquettes]**

Πρόκειται για συσσωρευμένη καρβουνόσκονη η οποία έχει διαμορφωθεί έχοντας πάρει τελικά τη μορφή ποικίλων ανθρακόπλινθων (μονόλιθων).

Οι μονόλιθοι χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπως η αποθήκευση αερίων με σκοπό τη μείωση του χώρου μεταξύ των σωματιδίων και η βελτιστοποίηση της ικανότητας προσρόφησης (vol/vol) του άνθρακα.

Σε ορισμένες εφαρμογές οι μονόλιθοι είναι απαραίτητο να έχουν παράλληλους διαύλους μέσω των οποίων πραγματοποιείται η κυκλοφορία του ρευστού (παρακάτω εικόνα).

Αυτές οι διατάξεις πλεονεκτούν έναντι των δισκίων καθώς δημιουργούν μικρότερη πτώση πίεσης στην επιφάνεια τους για ίσες ποσότητες και επιπλέον δεν υπάρχει φθορά στο εσωτερικό. Τέλος είναι πιο εύκολος ο υπολογισμός της πραγματικά ενεργής επιφάνειας που συμμετέχει στην αντίδραση.



Διάφοροι τύποι μονόλιθων ενεργού άνθρακα (αριστερά) καθώς και μονόλιθοι με κανάλια τετραγωνικής διατομής (δεξιά).

### 3.3.5 Εμποτισμένος άνθρακας [Impregnated carbon]

Ο εμποτισμένος άνθρακας αποτελεί μια ακόμα κατηγορία ταξινόμησης του ενεργού άνθρακα. Πρόκειται για έναν πορώδη ενεργό άνθρακα ο οποίος εμπεριέχει διάφορα ανόργανα συστατικά όπως το ιώδιο, το ασήμι καθώς και κατιόντα όπως το Al, Mn, Zn, Fe, Li και Ca. Παρασκευάζεται κυρίως σε μορφή δισκίων ή υφάσματος με χημικά μέσα ή καταλύτες.

Ο διαποτισμένος άνθρακας χρησιμοποιείται σε εφαρμογές απομάκρυνσης τοξικών ή ατμοσφαιρικών ρυπαντών από τον αέρα κυρίως σε μουσεία και σε αίθουσες έκθεσης καλλιτεχνημάτων.

Τέλος αξίζει να σημειώσουμε ότι ο άνθρακας διαποτισμένος με ασήμι χρησιμοποιείται σε εφαρμογές καθαρισμού πόσιμου ύδατος.



Εμποτισμένος άνθρακας [Impregnated carbon]

### **3.3.6 Άνθρακας επικαλυμμένος με πολυμερή [Polymers coated carbon]**

Πρόκειται για πορώδη ενεργό άνθρακα ο οποίος μπορεί να επικαλυφθεί με ένα βιοσυμβατό πολυμερές σώμα με σκοπό την δημιουργία μιας ομαλής και διαπερατής επικάλυψης χωρίς όμως να φράζονται οι πόροι του. Ο ενεργός άνθρακας που προκύπτει χρησιμοποιείται κυρίως σε μια ιατρική εφαρμογή η οποία ονομάζεται ‘Hemoperfusion’, η οποία θα αναλυθεί παρακάτω στη παράγραφο των ιατρικών εφαρμογών ενεργού άνθρακα.

### **3.3.7 Ύφασμα ενεργού άνθρακα [Activated Carbon Cloth ACC]**

Για εξειδικευμένες εφαρμογές με ειδικές τεχνικές απαιτήσεις ο ενεργός άνθρακας είναι δυνατόν να παρασκευαστεί και σε μορφή υφάσματος, ινών (νημάτων) ώστε να υπάρχει αυξημένη δυνατότητα μηχανικής επαφής, μικρή πτώση πίεσης, ευκαμψία και μεγάλη δυνατότητα προσρόφησης

Το υλικό που χρησιμοποιείται ως βάση είναι το συνθετικό μετάξι ενώ η επεξεργασία του περιλαμβάνει τόσο χημική όσο και θερμική μέθοδο ενεργοποίησης.

Ακολουθούν εικόνες υφάσματος ενεργού άνθρακα:



Ύφασμα ενεργού άνθρακα



Ύφασμα ενεργού άνθρακα

Ήδη βρίσκεται σε λειτουργία πιλοτική διάταξη που επιτρέπει τη συνεχή παραγωγή τέτοιου υφάσματος..



Πιλοτική διάταξη κατασκευή υφάσματος ενεργού άνθρακα.

### 3.3.8 Μοριακές σίτες διαχωρισμού από άνθρακα [Carbon Molecular Sieves CMS]

Οι μοριακές σίτες διαχωρισμού CMS αποτελούν ένα σχετικά καινούριο τύπο ενεργού άνθρακα που είναι σε θέση να ανταγωνιστεί άλλα γνωστά ανόργανα υλικά όπως οι ζεόλιθοι. Χαρακτηρίζονται από σταθερότητα σε όξινο ή βασικό περιβάλλον, είναι υδρόφιλες και οι μικροπόροι τους (μεγέθους 0.3 έως 0.7 nm) έχουν διατομή σχισμής και μπορούν να παρασκευαστούν με χαμηλό κόστος. Το κύριο πεδίο εφαρμογής τους είναι ο διαχωρισμός αερίων καθώς επίσης και η κατάλυση.



Μοριακές σίτες διαχωρισμού από άνθρακα



## **..Περί κατάλυσης με ενεργό άνθρακα**

Ενώ έχουν παρασκευαστεί και δοκιμαστεί καταλύτες για μια σειρά διαφορετικών αντιδράσεων, μερικές ερευνητικές ομάδες επικεντρώνουν το ενδιαφέρον τους στην επιλεκτική υδρογόνωση για την παραγωγή χημικών, την αποϋδρογόνωση ελαφρών αλκανίων σε ολεφίνες και την οξείδωση του CO σε χαμηλή θερμοκρασία. Η χρήση υφάσματος ενεργού άνθρακα **ως καταλυτική επιφάνεια** πλεονεκτεί σε αρκετές από αυτές τις εφαρμογές σε σχέση με τα κοκκώδη υλικά λόγω της φυσικής διαμόρφωσης και της πορώδους μορφής του.

Τελειώνοντας την αναφορά μας όσον αφορά τις μορφές ενεργού άνθρακα αξίζει να σημειώσουμε ότι υπάρχει διαθέσιμος σε ποικιλία χρωμάτων:



### **3.4. Ιδιότητες - Χαρακτηριστικά ενεργού άνθρακα**

Παρακάτω παρουσιάζονται οι σημαντικότερες ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τους ενεργούς άνθρακες. Αυτές είναι οι εξής:

#### **3.4.1 Αριθμός ιωδίου**

Ο αριθμός ιωδίου είναι η πιο βασική παράμετρος που χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει την ενεργή απόδοση του άνθρακα. Αποτελεί ένα χαρακτηριστικό το οποίο μας φανερώνει το επίπεδο ενεργοποίησης ενός άνθρακα (όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός ιωδίου, τόσο μεγαλύτερο βαθμό ενεργοποίησης έχει).

Τέλος, ο αριθμός ιωδίου αποτελεί μέτρο μέτρησης της περιεκτικότητας σε μικροπορώδη ενός ενεργού άνθρακα.

#### **3.4.2 Φαινόμενη πυκνότητα**

Η φαινόμενη πυκνότητα αποτελεί μια ακόμα ιδιότητα των ενεργών ανθράκων και η οποία εκφράζει το ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός αυτός (η πυκνότητα δηλ), τόσο μεγαλύτερο ενεργοποιημένο όγκο παρέχει. Τέλος μας υποδεικνύει τον καλύτερης ποιότητας ενεργό άνθρακα.

#### **3.4.3 Αριθμός σκληρότητας/τριβής**

Ο αριθμός αυτός αποτελεί ένα μέτρο της ενεργής αντίστασης του άνθρακα σε τριβή, διότι είναι πολύ σημαντική ιδιότητα να μπορεί να διατηρεί τη φυσική ακεραιότητα του και να αντιστέκεται στις δυνάμεις τριβής.

Τέλος αναφέρουμε ότι υπάρχουν μεγάλες διαφορές στη σκληρότητα του ενεργού άνθρακα ανάλογα με το είδος της πρώτης ύλης που αυτός κατασκευάστηκε καθώς επίσης και με το επίπεδο ενεργοποίησης που αυτός βρίσκεται.

#### **3.4.4 Περιεκτικότητα σε τέφρα**

Η περιεκτικότητα σε τέφρα αποτελεί μια ιδιότητα των ενεργών ανθράκων η οποία μειώνει τη συνολική ενεργοποίηση καθώς επίσης και την αποδοτικότητα της επανενεργοποίησης τους.

Αναφέρουμε επίσης ότι τα μέταλλα ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) μπορούν να διυλιστούν από τον ενεργό άνθρακα με συνέπεια τον αποχρωματισμό τους.

Τέλος αναφέρουμε ότι η όξινη/υδροδιαλυτή περιεκτικότητα σε τέφρα είναι σημαντικότερη από τη συνολική περιεκτικότητα σε τέφρα.

#### **3.4.5 Δραστηριότητα τετραχλωριδίου άνθρακα**

Η ιδιότητα αυτή εκφράζει τη μέτρηση του πορώδους ενός ενεργού άνθρακα ο οποίος προσροφά διαποτισμένο ατμό τετραχλωριδίου του άνθρακα.

#### **3.4.6 Κατανομή μεγέθους μορίων**

Εκφράζει το γεγονός ότι όσο λεπτότερο είναι το μέγεθος των κόκκων ενός ενεργού άνθρακα, τόσο καλύτερη η πρόσβαση στην επιφάνεια του με αποτέλεσμα το γρηγορότερο ποσοστό προσρόφησης.

## **3.5 Εφαρμογές ενεργού άνθρακα**

### **3.5.1 Περιβαλλοντικές εφαρμογές**

#### **3.5.1.1 Ο ενεργός άνθρακας στη τεχνολογία επεξεργασίας νερού και αέρα**

Ο ενεργός άνθρακας όπως ήδη έχουμε αναφέρει χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια με μεγάλη επιτυχία σε διάφορες εφαρμογές καθαρισμού διότι έχει την ικανότητα να προσροφά στην επιφάνειά του μικρομοριακές οργανικές ουσίες, χρωστικές ουσίες (που προέρχονται από την αποσύνθεση οργανικών ουσιών) αλλά και πάσης φύσεως οσμές (που προέρχονται από αέρια ή και την αποσύνθεση οργανικών ουσιών). Επίσης έχει την ικανότητα να προσροφά και να καθαρίζει σε μεγάλο ποσοστό αέρια καθώς επίσης και σε ορισμένο βαθμό, βαρέα και τοξικά για τον οργανισμό μας μέταλλα όπως, χαλκό, ψευδάργυρο, μόλυβδο και υδράργυρο τα οποία προέρχονται από βιομηχανικές μολύνσεις και από παλαιές σωληνώσεις δικτύων ύδρευσης. Τέλος, αναφέρουμε ότι ο ενεργός άνθρακας αφαιρεί αποτελεσματικά το πολύ δραστικό χλώριο μέσα από το νερό.

Τα φίλτρα ενεργού άνθρακα συμβάλλουν ουσιαστικά στην τεχνολογία καθαρισμού του νερού και χρησιμοποιούνται συνήθως με τρεις τρόπους:

→1. Ως αυτόνομες μονάδες καθαρισμού του νερού κυρίως σε δίκτυα πόλεων για την απομάκρυνση χρωστικών ουσιών, οσμών και κυρίως του υπολειμματικού χλωρίου το οποίο έχει διάφορες δυσμενείς επιπτώσεις στον οργανισμό μας.

→2. Ως τελικά φίλτρα μετά τον κυρίως καθαρισμό για την απομάκρυνση υπολειμμάτων απολυμαντικών οσμών, κ.α.

-ποσότητες μετάλλων (χαλκού, μόλυβδου, ψευδάργυρου.) που βρίσκονται στους σωλήνες ύδρευσης,

-σε ποσοστό 100% τις ποσότητες χλωρίου που υπάρχει στο νερό του δικτύου πόλεων.

→3. Ως προ-φίλτρα σε άλλα συστήματα καθαρισμού, όπως αντίστροφης ώσμωσης.

## 3.5.2 Ιατρικές εφαρμογές

### 3.5.2.1 Ο ενεργός άνθρακας αντίδοτο για δηλητηριάσεις



Ο ενεργός άνθρακας θεωρείται σαν το καλύτερο αντίδοτο για τις περιπτώσεις δηλητηριάσεων από ουσίες που έχουν προσληφθεί από το στόμα.

Η άμεση χρήση του όμως, δηλαδή στο σπίτι αμέσως μετά τη διαπίστωση της δηλητηρίασης, έχει περιοριστεί. Ο λόγος είναι ότι επικράτησε η εντύπωση ότι οι γονείς των παιδιών θα είχαν δυσκολία να το χορηγήσουν σωστά και ότι επιπρόσθετα λόγω της δυσάρεστης γεύσης του, τα παιδιά θα αρνούνται να το πάρουν. Η δόση λαμβάνεται κάθε 2 ώρες και υπολογίζεται εμπειρικά 1gr/kg ασθενή.

Η άμεση χορήγηση του ενεργού άνθρακα έχει πλεονεκτήματα. Εάν ληφθεί από τον ασθενή μέσα στην πρώτη ώρα από τη στιγμή της δηλητηρίασης, έχει την μεγαλύτερη αποτελεσματικότητά του, στο να συνδέσει την τοξίνη ή την

δηλητηριώδη ουσία και να αποτρέψει την απορρόφηση της από τον πεπτικό σωλήνα.

Για τους λόγους αυτούς, αμερικανοί γιατροί έκαναν μια έρευνα για να διαπιστώσουν πόσο εύκολο είναι για γονείς να χορηγούν τον ενεργό άνθρακα στα παιδιά τους στο σπίτι, αμέσως μετά από μια τροφική δηλητηρίαση.

Η έρευνα κάλυψε 115 παιδιά που είχαν υποστεί κάποια μορφή δηλητηρίασης. Φάνηκε ότι οι γονείς δεν είχαν ιδιαίτερο πρόβλημα να χορηγήσουν το φάρμακο στα παιδιά τους. Επίσης τα παιδιά έλαβαν από το σπίτι τους την καλύτερη θεραπεία, που είναι ο ενεργός άνθρακας, σε μικρότερο χρονικό διάστημα (38 λεπτά έναντι 73), σε σύγκριση με άλλα παιδιά που έλαβαν την ίδια θεραπεία μετά από την άφιξή τους στο νοσοκομείο.

Οι ερευνητές διαπίστωσαν επίσης ότι ο ενεργός άνθρακας είναι καλύτερο φάρμακο και περισσότερο ασφαλές παρά το γνωστό σιρόπι ιπέκα που χρησιμοποιείται επίσης για τις δηλητηριάσεις και το οποίο προκαλεί εμετό για την αποβολή της τοξικής ουσίας.

Το συμπέρασμα είναι ότι πάντοτε στο σπίτι πρέπει να υπάρχει ενεργός άνθρακας ο οποίος αποτελεί την καλύτερη άμεση αντιμετώπιση για τοξικές ή δηλητηριώδεις ουσίες που λαμβάνονται από το στόμα και ο οποίος δεν είναι καθόλου δύσκολος στη χορήγηση ακόμη και στα παιδιά. Η αποτελεσματικότητα του φαρμάκου αυτού είναι καλύτερη εάν χορηγηθεί μέσα στην πρώτη ώρα από τη στιγμή της απορρόφησης της νοσηρής ουσίας.

### 3.5.2.2 Hemoperfusion

Μία ακόμη εφαρμογή του ενεργού άνθρακα στην επιστήμη της ιατρικής αποτελεί μια διαδικασία με την ονομασία ‘Hemoperfusion’. Το ‘Hemoperfusion’ είναι μια τεχνική επεξεργασίας στην οποία μεγάλες ποσότητες αίματος του ασθενή περνούν μέσα από μια απορροφητική ουσία προκειμένου να αφαιρεθούν οι τοξικές ουσίες από το αίμα καθώς επίσης πραγματοποιείται και μεταφορά θρεπτικών συστατικών από τις αρτηρίες στους ιστούς.

### 3.5.3 Καθαρισμός βότκας

Μία ακόμα εφαρμογή στην οποία χρησιμοποιείται ο ενεργός άνθρακας είναι στον καθαρισμό της βότκας. Αυτό πραγματοποιείται με φιλτράρισμα της βότκας μέσω των φίλτρων (ενεργού άνθρακα), καθώς αυτά έχουν την ικανότητα κατακράτησης των οργανικών ‘ακαθαρσιών’. Λόγω του γεγονότος ότι ο ενεργός άνθρακας δεν δεσμεύει καλά τα οίνοπνευματώδη, το ποσοστό της αιθανόλης δεν επηρεάζεται σημαντικά. Παρ’όλα αυτά όμως, ο ενεργός άνθρακας θα κατακρατήσει όλες σχεδόν τις ανεπιθύμητες ουσίες οι οποίες μπορεί να επηρεάσουν το χρώμα, την γεύση και την μυρωδιά της βότκας. Αυτό λοιπόν είναι και το πλεονέκτημα του ενεργού άνθρακα έναντι άλλων μεθόδων καθαρισμού βότκας. Κατακρατά όλες σχεδόν τις ‘βρωμιές’ (που επηρεάζουν την γεύση, το χρώμα και τη μυρωδιά της βότκας), χωρίς να επηρεάζει όμως το ποσοστό της αιθανόλης. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται περνώντας την βότκα μέσω ενός φίλτρου ενεργού άνθρακα 6 με 12 φορές ή περνώντας την βότκα μία φορά μέσα από 6 με 12 φίλτρα. Τα αποτελέσματα θα είναι ίδια. Θα πάρουμε μία βότκα με ιδανικό ποσοστό αλκοόλ και σημαντικά αυξημένης καθαρότητας όπως κρίνεται από την οσμή και την γεύση της.

### 3.6 Παράδειγμα χρήσης ενεργού άνθρακα

#### Ο ενεργός άνθρακας για τον καθαρισμό ποταμού στη Κίνα

Μία έκρηξη σε χημικό εργοστάσιο στη Κίνα, τον Νοέμβρη του 2005, σκόρπισε μια κηλίδα τοξικών ουσιών μεγέθους 80 km μέσα στον ποταμό Songhua, ο οποίος προμηθεύει με πόσιμο νερό περίπου 4 εκατομμύρια ανθρώπους της πόλεως Harbin. Αμέσως μετά το ατύχημα, η κινεζική κυβέρνηση έβαλε σε εφαρμογή ένα σχέδιο μεταφοράς 1000 τόνων ενεργού άνθρακα στις συγκεκριμένες δημόσιες εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού με σκοπό την εκφόρτωση τους απευθείας στον ποταμό. Ταυτόχρονα οι ρωσικές αρχές οι οποίες περίμεναν ότι τις επόμενες 2 εβδομάδες η μόλυνση θα έφτανε και στην δική τους πόλη Khabarovsk, μετέφεραν 50 τόνους ενεργού άνθρακα στο σημείο του ατυχήματος.



Στη φωτογραφία διακρίνεται ο ποταμός Songhua της πόλεως Harbin στη Κίνα ο οποίος ύστερα από έκρηξη σε εργοστάσιο μολύνθηκε με κηλίδα τοξικών ουσιών 80km.



Έτσι λοιπόν δημιουργείται το ερώτημα: **Πως μπορεί ο ενεργός άνθρακας να καθαρίσει το νερό από τις τοξικές ουσίες;**

Η απάντηση είναι **μέσω της προσρόφησης.**

Όπως αναφέραμε στην αρχή του κεφαλαίου ο ενεργός άνθρακας έχει μια φυσική ιδιότητα (για οργανικές μολύνσεις, όπως π.χ, η βενζίνη) να δεσμεύει ουσίες πάνω στην επιφάνεια του. Εάν ενεργοποιήσουμε άνθρακα, ζεσταίνοντας τον στους 1800 βαθμούς για παράδειγμα, θα παρατηρήσουμε ότι σχηματίζονται μικροί πόροι και κοιλότητες στην επιφάνεια του και το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της επιφάνειάς του. Για σύγκριση αναφέρουμε ότι ένα κουταλάκι του γλυκού ενεργό άνθρακα έχει ίση επιφάνεια με ένα γήπεδο ποδοσφαίρου.

Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού, ο ενεργός άνθρακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί με 2 τρόπους, είτε με τοποθέτηση φίλτρων ενεργού άνθρακα και ροή του νερού μέσω αυτών, είτε το περνούν πάνω από ένα στρώμα άνθρακα. Σε οποιαδήποτε και απ' τις δύο περιπτώσεις, δεν παραμένει κανένα ίχνος ενεργού άνθρακα στο νερό εφόσον χρησιμοποιηθεί σωστά. Ο άνθρακας τον οποίο έριξε η κινεζικές αρχές στον ποταμό είχε σκοπό να συγκεντρώσει τις τοξικές ουσίες στην επιφάνεια του. Ο ενεργός άνθρακας πρέπει να μαζευτεί απ' τον ποταμό όταν απορροφήσει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ποσότητα μολυσμένων ουσιών στην επιφάνεια του.



Φωτογραφία κατά την εκφόρτωση του ενεργού άνθρακα στο σημείο της μόλυνσης.

Οι ποσότητες των μολυσμένων ουσιών που απορροφώνται από τον ενεργό άνθρακα εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία και η οξύτητα του νερού καθώς επίσης το είδος και η ποσότητα της μόλυνσης που έχει δημιουργηθεί. Το είδος του άνθρακα επίσης παίζει σημαντικό ρόλο. Κατασκευαστές σήμερα παρασκευάζουν περισσότερους από 150 τύπους ενεργού άνθρακα οι οποίοι διαφέρουν στην πυκνότητα και στο μέγεθος των κόκκων τους. Όπως έχουμε προαναφέρει, υπάρχουν ενεργοί άνθρακες σε μορφή σκόνης, κόκκων αλλά σε μορφή δισκίων. Ενεργοί άνθρακες με μεγάλο μέγεθος πόρων χρησιμοποιούνται για καθαρισμό βαρέων οργανικών χημικών ουσιών ενώ αντίθετα ενεργοί άνθρακες με μικρούς πόρους σε ελαφρότερες μορφές μολύνσεων.

Επιστρέφοντας στο παράδειγμα των εγκαταστάσεων επεξεργασίας νερού στην Κίνα, αξίζει να σημειωθεί θα χρησιμοποιήσουν όσο περισσότερο ενεργό άνθρακα χρειάζεται για τον πλήρη καθαρισμό του ποταμού. Ο ενεργός άνθρακας θα μαζευτεί από το ποτάμι μόνο όταν οι πόροι του γεμίσουν ολοσχερώς. Τέλος σημειώνουμε ότι μπορεί να χρειαστούν 1000 τόνοι ενεργού άνθρακα για την προσρόφηση 100 τόνων βενζίνης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### << ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ >>

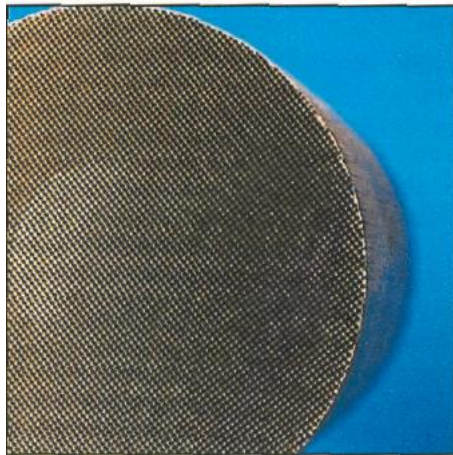
#### 4.1 Οι Πρώτοι Καταλυτικοί Μετατροπείς και η Εξέλιξη τους Μέχρι Σήμερα

Οι πρώτοι καταλυτικοί μετατροπείς έκαναν την εμφάνισή τους περί τα 1920 και κύριος σκοπός τους ήταν η μείωση της εκπομπής του μονοξειδίου του άνθρακα. Ήταν κατασκευασμένοι από ένα αρκετά μεγάλο χαλύβδινο περίβλημα που το εσωτερικό του περιείχε ρινίσματα οξειδίων του νικελίου, του χαλκού και του χρωμίου. Είχε παρατηρηθεί ότι αυτά τα υλικά μπορούσαν να επιταχύνουν τις χημικές αντιδράσεις των καυσαερίων για πιο φιλικά αέρια προς το περιβάλλον. Τα συνεχώς αυστηρότερα όρια εκπομπής ρύπων από τα αυτοκίνητα, ανάγκασε τους μελετητές να στραφούν σε πιο αποδοτικές και πρόσφορες λύσεις καταλήγοντας έτσι στην κατασκευή ενός φορέα με τη μορφή κυψέλης από κεραμικό υλικό (κεραμικός μονόλιθος) που πάνω της θα μπορούσε να ψεκαστούν τα ευγενή μέταλλα.(σχήμα 1).



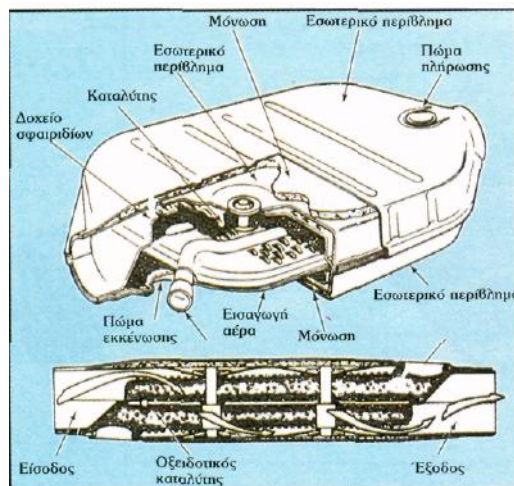
Σχήμα 1: Κεραμικός μονόλιθος.

Οι πρώτοι αυτοί κεραμικοί καταλύτες στην αρχή είχαν αγωγούς διέλευσης καυσαερίων τριγωνικής μορφής και αργότερα τετραγωνικής μορφής (σχήμα 2) διότι διεπιστώθη ότι τα καυσαέρια διέρχονται ευκολότερα.



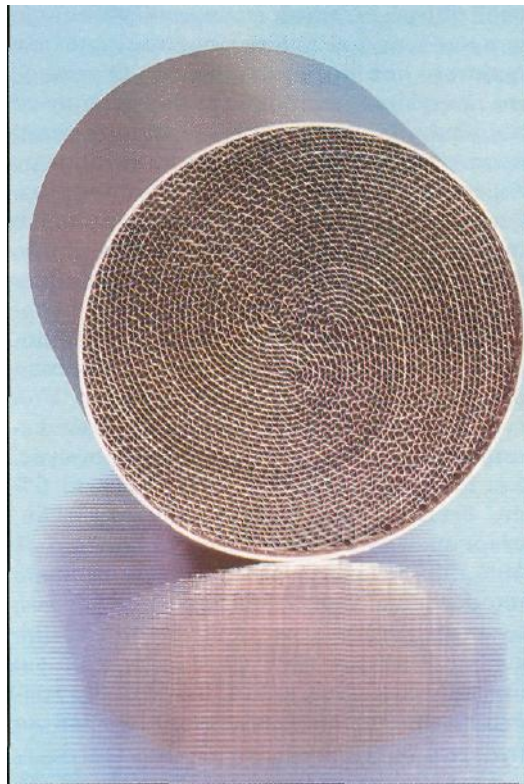
Σχήμα 2: Κεραμικός μονόλιθος με τετραγωνικής μορφής αγωγούς ροής.

Στη δεκαετία του '70 κατασκευάστηκαν οι πρώτοι καταλυτικοί μετατροπείς που έφεραν στο εσωτερικό τους μεταλλικά σφαιρίδια με επικάλυψη από ευγενή μέταλλα.(σχήμα 3).



Σχήμα 3: Καταλύτης με μεταλλικά σφαιρίδια

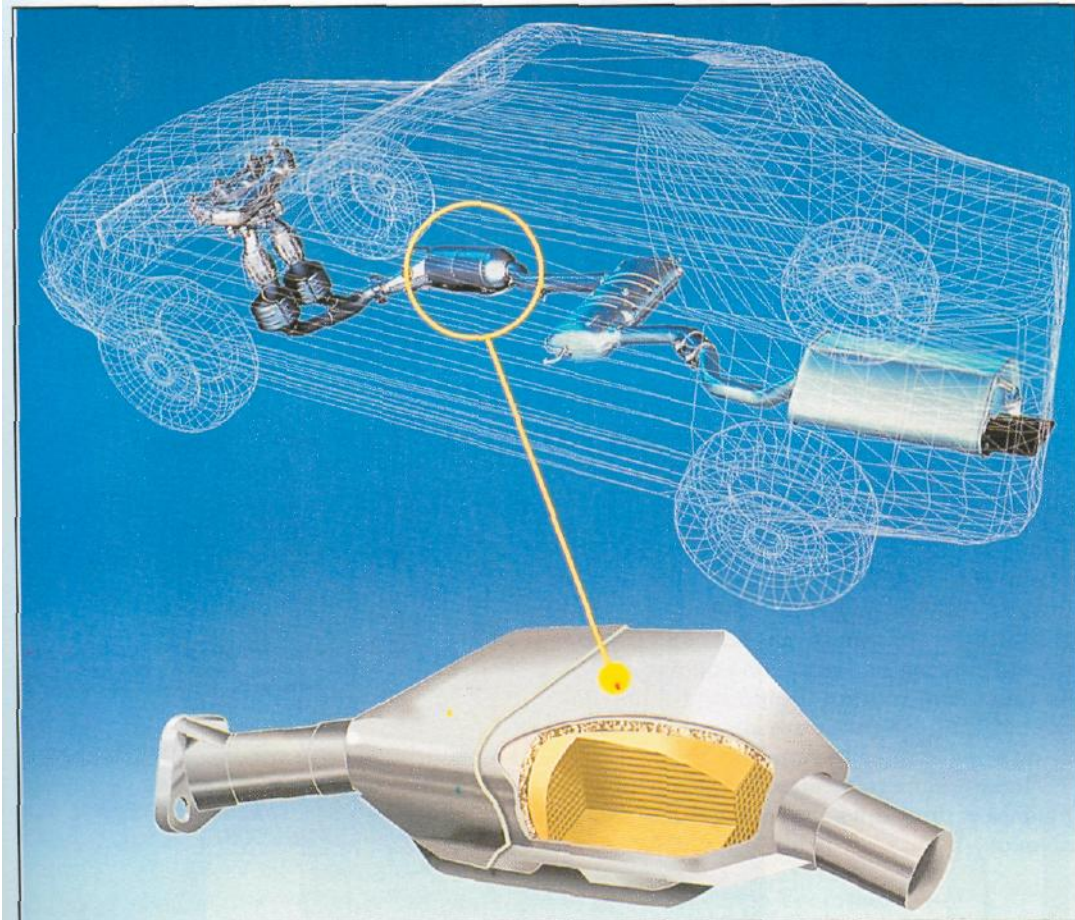
Τα καυσαέρια περνούσαν μέσα από τα σφαιρίδια και έτσι γίνονταν η μετατροπή των ρύπων. Το 1978 ήρθε η ανακάλυψη του πρώτου μεταλλικού καταλύτη (σχήμα 4). Ο φορέας ήταν κατασκευασμένος από λεπτό φύλλο μετάλλου (foil) και αποτελούταν από ένα μεταλλικό πλέγμα με πληθώρα κυψελών διαφόρων σχημάτων.



Σχήμα 4: Μεταλλικός καταλυτικός μετατροπέας.

## 4.2 Εισαγωγή στους Καταλυτικούς Μετατροπείς

Γνωρίζουμε από τη χημεία ότι καταλύτης είναι κάποιο στοιχείο που με την παρουσία του επιταχύνει ή επιβραδύνει κάποιες χημικές αντιδράσεις, κάτω από ορισμένες συνθήκες. Αν υποθέσουμε ότι η χημική αντίδραση γίνει χωρίς την παρουσία αυτού του στοιχείου(καταλύτη), τότε ο χρόνος που θα απαιτηθεί για την περάτωση της θα είναι πολύ μεγαλύτερος ή πολύ μικρότερος. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό εδώ και πάρα πολλά χρόνια. Ο καταλυτικός μετατροπέας που τοποθετείται στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων,(παρακάτω σχήμα), φέρει στο εσωτερικό του ευγενή μέταλλα τα οποία προκαλούν αλλά και επιταχύνουν τη μετατροπή των ρύπων που εκπέμπονται με τα καυσαέρια, σε πιο φιλικά και αβλαβή αέρια για τον άνθρωπο. **Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονίσουμε ότι ο καταλύτης διευκολύνει μεν τη χημική αντίδραση αλλά δεν φθείρεται ο ίδιος.**



Ο καταλυτικός μετατροπέας που χρησιμοποιείται εκτεταμένα στα αυτοκίνητα, περιέχει όπως είπαμε και παραπάνω μικροσκοπικές ποσότητες ευγενών μετάλλων διασκορπισμένες σε μεγάλη επιφάνεια που δρα σαν καταλύτης για τις χημικές αντιδράσεις που γίνονται πάνω από αυτόν.

Ακολουθούν βασικά στοιχεία για τα ευγενή μέταλλα που χρησιμοποιούνται στους καταλυτικούς μετατροπείς.

### **4.3 Στοιχεία για τα Ευγενή Μέταλλα που Χρησιμοποιούνται στους Καταλυτικούς Μετατροπείς**

Τα ευγενή μέταλλα που χρησιμοποιούνται στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων είναι ο λευκόχρυσος ή πλατίνα (Pt), το παλλάδιο (Pd) και το ρόδιο (Rh).

#### **4.3.1 Λευκόχρυσος ή Πλατίνα (Pt)**

[Ατομικό Βάρος 190 - Ατομικός αριθμός 76 - Ειδικό βάρος 21,4]

Η πλατίνα έχει χρώμα λευκό με ζωηρή μεταλλική λάμψη και δεν οξειδώνεται από τα οξέα. Λειώνει στους 1772° C και ατμοποιείται στους 3800° C περίπου. Σε λεπτό διαμερισμό και σε υψηλές θερμοκρασίες έχει την ικανότητα απορρόφησης του υδρογόνου το οποίο ενώνεται με το οξυγόνο, προς σχηματισμό υδρατμών.

### 4.3.2 Παλλάδιο (Pd)

[Ατομικό Βάρος 106 - Ατομικός αριθμός 46 - Ειδικό βάρος 12]

Το παλλάδιο, είναι μέταλλο αργυρόλευκο με πολύ μεγάλη στιλπνότητα, αρκετά όλκιμο και ελατό. Λειώνει στους 1552° C και ατμοποιείται στους 3000° C περίπου. Το παλλάδιο, όταν θερμανθεί, σχηματίζει επιφανειακά ένα στρώμα οξειδίου του παλλαδίου που έχει χρώμα μπλε. Όπως ο λευκόχρυσος (πλατίνα) έτσι και το παλλάδιο σε υψηλές θερμοκρασίες και σε λεπτό διαμερισμό έχει την ικανότητα απορρόφησης του υδρογόνου το οποίο ενώνεται με το οξυγόνο προς σχηματισμό υδρατμών.

### 4.3.3 Ρόδιο (Rh)

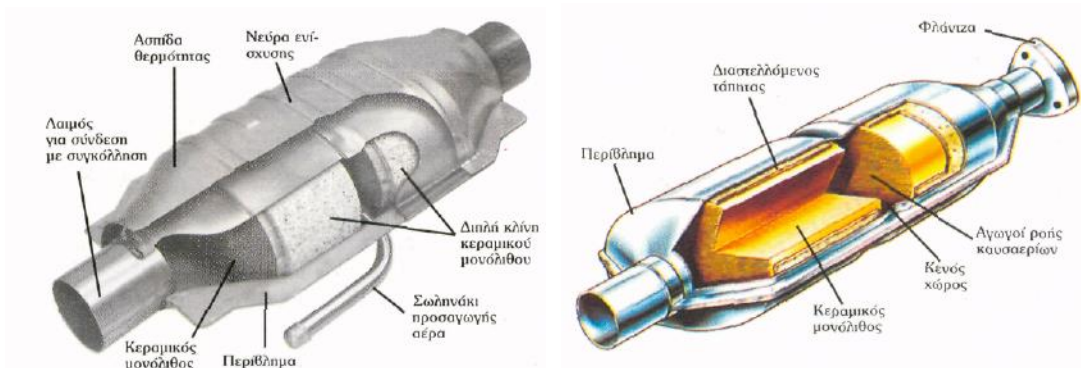
[Ατομικό βάρος 103 - Ατομικός αριθμός 45 -Ειδικό βάρος 12,4]

Το ρόδιο είναι μέταλλο σκληρό, πολύ στιλπνό και το χρώμα του είναι αργυρόλευκο. Δεν προσβάλλεται από τα οξέα όταν είναι σε συμπαγή κατάσταση. Η επιφάνεια του μπορεί να καλυφθεί από ένα στρώμα οξειδίου χρώματος μπλε όταν θερμανθεί σε υψηλή σχετικά θερμοκρασία. Λειώνει στους 1965° C και ατμοποιείται στους 3700° C περίπου.



## 4.4 Δομή του Καταλυτικού Μετατροπέα

Αν και η κατασκευαστική δομή και τα είδη του καταλυτικού μετατροπέα θα συζητηθούν λεπτομερώς παρακάτω, θα προσπαθήσουμε σε αυτήν εδώ την ενότητα να κάνουμε μια μικρή προσέγγιση της δομής ενός βασικού "καταλύτη". Όπως αναφέραμε λοιπόν, η εσωτερική κατασκευή του καταλυτικού μετατροπέα εξαρτάται από τον τύπο και το είδος αυτού (σχήμα 1).



Σχήμα 1: Κεραμικοί καταλυτικοί μετατροπέες σε τομή

Η εξωτερική του μορφή όμως δέχεται επηρεασμούς από την εσωτερική δομή και από το χώρο που θα τοποθετηθεί.

Αρχίζοντας λοιπόν την ανάλυση από τα έξω προς τα μέσα, μπορούμε να αναφέρουμε ότι ένας καταλυτικός μετατροπέας αποτελείται από:

1. την ασπίδα θερμότητας.
2. το μεταλλικό προστατευτικό εξωτερικό περίβλημα.
3. τον τάπητα επικάλυψης του καταλυτικού φορέα.
4. τον καταλυτικό φορέα.

5. τους λαιμούς εισόδου-εξόδου των καυσαερίων.
6. την μεταλλική ετικέτα.
7. το σωλήνα προσαγωγής αέρα (αν υπάρχει).

#### **4.4.1 Ασπίδες Θερμότητας**

Κατασκευάζονται συνήθως από αλουμίνιο ή ανοξείδωτο χαλυβδοέλασμα με ενισχύσεις που προσφέρουν πρόσθετη μηχανική αντοχή και διευκόλυνση στη διαστολή της ασπίδας λόγω των υψηλών θερμοκρασιών. Οι ασπίδες θερμότητας τοποθετούνται συνήθως στο επάνω μέρος και εξωτερικά του μετατροπέα για να αποκόπτουν τη μετάδοση θερμότητας με ακτινοβολία προς το δάπεδο του οχήματος. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν στο περίβλημα του μετατροπέα υπάρχει κίνδυνος υπερθέρμανσης του δαπέδου του οχήματος και ανάφλεξης των υλικών που βρίσκονται εσωτερικά αυτού (μοκέτα). Σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να συναντήσουμε ασπίδα και προς το οδόστρωμα (προστασία από χτυπημάτων από πέτρες, προστασία του καταλυτικού μετατροπέα έτσι ώστε να μην ψύχεται από τα νερά που πετάγονται από τους τροχούς αλλά και από βρεγμένο οδόστρωμα σε καταστάσεις βροχής). Η ασπίδα θερμότητας τοποθετείται σε συγκεκριμένη απόσταση από το περίβλημα του καταδυτικού μετατροπέα. Μεταξύ της ασπίδας και του εξωτερικού περιβλήματος του μετατροπέα υπάρχει κενός χώρος-αέρας.

#### **4.4.2 Περίβλημα**

Ο καταλυτικός μετατροπέας φέρει προστατευτικό περίβλημα το οποίο είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα. Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί σχεδιασμοί της εξωτερικής μορφής του περιβλήματος του μετατροπέα.

Στο σχεδιασμό αυτού λαμβάνονται διάφοροι παράγοντες υπ' όψη, όπως :

- η θέση που θα τοποθετηθεί ο μετατροπέας ανάλογα με το μοντέλο του οχήματος.
- η ροή των καυσαερίων (παροχή)
- το εσωτερικό του καταλυτικού μετατροπέα (τύπος και είδος)
- το είδος του οχήματος που θα τοποθετηθεί

#### **4.4.3 Θερμομονωτικό Υλικό**

Το θερμομονωτικό υλικό βρίσκεται ενδιάμεσα στα δύο μεταλλικά περιβλήματα και έχει πάχος 15mm, μειώνει στο ελάχιστο την μετάδοση της θερμότητας προς το περιβάλλον. Για να λειτουργήσει σωστά ο καταλύτης θα πρέπει η θερμοκρασία του να φτάσει σε μια ελάχιστη θερμοκρασία από 250° έως 300° C. Έτσι με την "επικάλυψη" του καταλύτη με μονωτικό υλικό επιτυγχάνεται η άμεση θέρμανση του αλλά και η διατήρηση μιας σταθερής θερμοκρασίας μετά τη φάση της προθέρμανσης.

#### **4.4.4 Διαστελλόμενος Τάπητας Επικάλυσης του Πυρήνα**

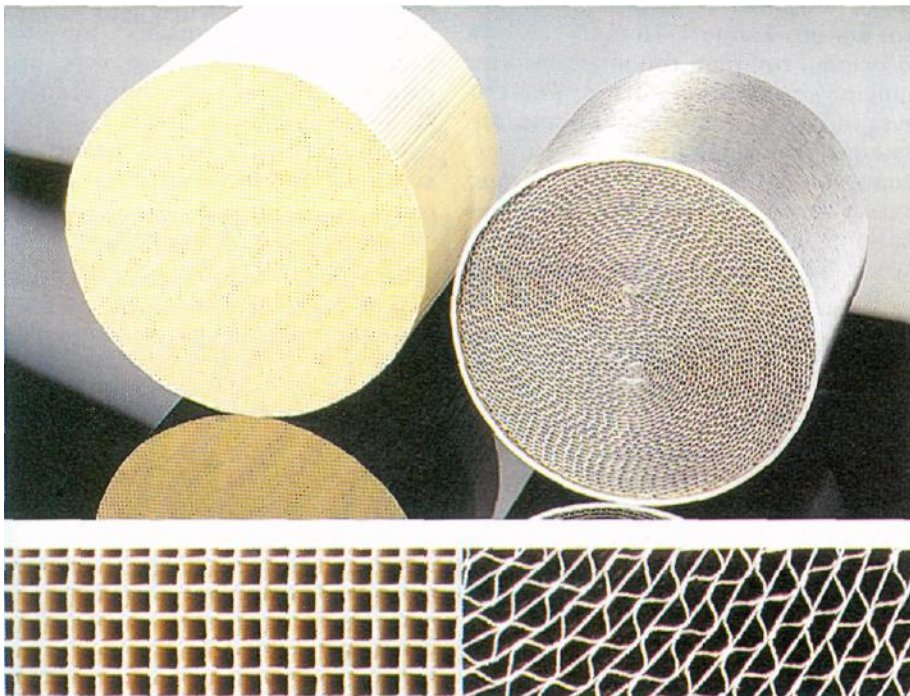
Αρχικά, με τον όρο "φορέας" αναφερόμαστε στην καρδιά του καταλύτη στο κεραμικό ή μεταλλικό υλικό που πάνω σε αυτό επί- στρώνεται το ενδιάμεσο στρώμα (wash coat) και τα ευγενή μέταλλα. Ο τάπητας επικαλύπτει τον φορέα και προστατεύει αυτόν από τους κραδασμούς.

Με τη βοήθεια του τάπητα στηρίζεται σταθερά μέσα στο περίβλημα και αποφεύγεται η μετατόπιση του από κραδασμούς, Το κεραμικό υλικό είναι εύθραυστο και στην περίπτωση που εκτεθεί σε κραδασμούς θα σπάσει με συνέπεια να εμποδίζεται η ροή των καυσαερίων.

#### 4.4.5 Φορέας

Φορέας είναι το υλικό που προσφέρει σχετικά μεγάλη επιφάνεια στα καυσαέρια, Σχήμα 2. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε αυτήν την περίπτωση είναι μεταλλικό λεπτό φύλλο κατάλληλα διαμορφωμένο ή κεραμικός μονόλιθος. Πάνω στον φορέα αυτόν επιστρώνεται κάποιο άλλο υλικό για την αύξηση της επιφάνειας του και αυτό αναφέρεται ως ενδιάμεσο στρώμα ή washcoat.

Τέλος, πάνω από το washcoat επιστρώνονται τα ευγενή μέταλλα τα οποία παρέχουν καταλυτική δράση στη μετατροπή των ρύπων.



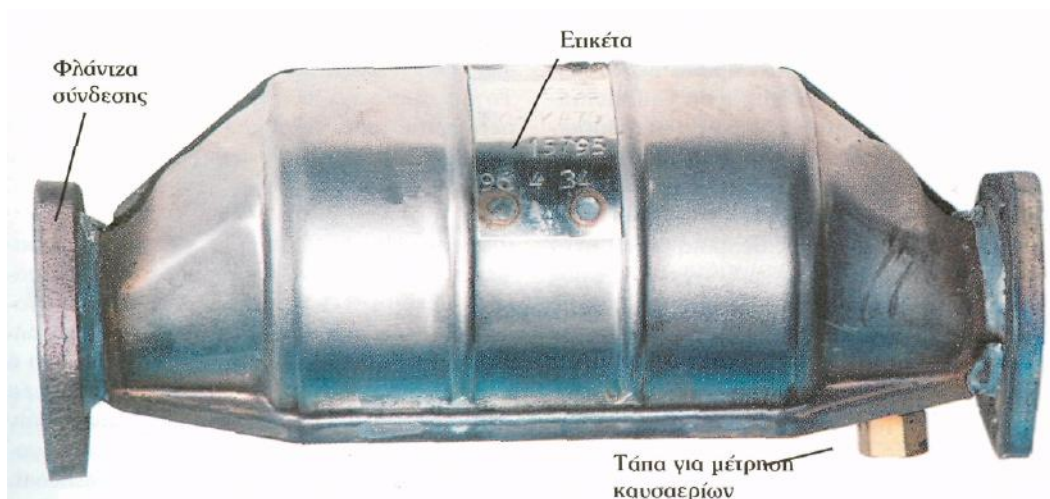
Σχήμα 2: Φορείς κεραμικού (αριστερά) και μεταλλικού (δεξιά) καταλυτικών μετατροπέων.

#### 4.4.6 Λαιμοί Εισόδου-Εξόδου των Καυσαερίων

Είναι τα σημεία που τυγχάνουν προσεκτικής μελέτης γιατί από αυτά εισέρχονται και εξέρχονται τα καυσαέρια στον καταλύτη, (διακρίνονται στο Σχήμα 1)

#### 4.4.7 Μεταλλική Ετικέτα

Η ετικέτα αυτή που φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3) αναφέρει του αριθμό σειράς, τον τύπο του καταλύτη, την ημερομηνία κατασκευής και το μοντέλο αυτοκινήτου για το οποίο προορίζεται. Με την ευκαιρία αναφέρουμε ότι πάνω στο περίβλημα του μετατροπέα υπάρχει βέλος που δείχνει τη ροή των καυσαερίων. Στην περίπτωση που τοποθετηθεί ανάποδα ο "καταλύτης" δεν δράση και υπάρχει καταλυτική δεν μειώνονται οι ρύποι.



Σχήμα 3: Καταλυτικός μετατροπέας.

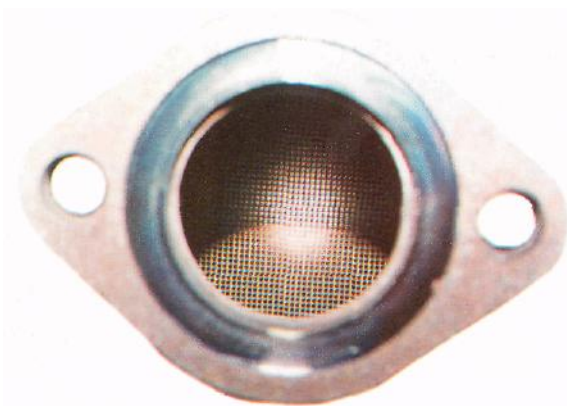
#### 4.4.8 Σωλήνας Προσαγωγής Πρόσθετου Αέρα (αν διατίθεται)

Ο σωλήνας αυτός υπάρχει προς το παρόν μόνο σε "καταλύτες" του εξωτερικού αφού η τεχνολογία προσαγωγής αέρα στον καταλύτη δεν έχει έρθει στην Ελλάδα ακόμη, Με τη βοήθεια μιας αντλίας πρόσθετου αέρα προσάγεται ατμοσφαιρικός αέρας στον καταλύτη και ελαττώνονται και άλλο τα επίπεδα των ρύπων.

### 4.5 Τύποι Των Καταλυτικών Μετατροπέων

Σε αυτήν την ενότητα θα αναφερθούμε λεπτομερώς στους τύπους των καταλυτικών μετατροπέων καθώς και, στη δομή καθ' ενός ξεχωριστά. Οι βασικοί τύποι καταλυτικών μετατροπέων που θα μπορούσαμε να αναφέρουμε ότι χρησιμοποιούνται σήμερα στα αυτοκίνητα είναι τρεις:

1) Ο καταλυτικός μετατροπέας με φορέα (υπόστρωμα) κεραμικού μονόλιθου, για λόγους συντόμευσης αναφέρεται ως "κεραμικός καταλύτης". Στην αγγλική γλώσσα ονομάζεται Monolith Catalytic Converter. Το κεραμικό σώμα (φορέας) μοιάζει με κηρήθρα κυψέλης και είναι κατασκευασμένο από κεραμικό υλικό, Σχήμα 4.



Σχήμα 4: Εσωτερικό κεραμικού καταλυτικού μετατροπέα.

**2) Ο Καταλυτικός μετατροπέας με μεταλλικό φορέα.** Μερικές φορές σε κάποια άρθρα ή βιβλία τον συναντάμε σε μεταλλικό μονόλιθο. Η ορολογία αυτή είναι εσφαλμένη αφού έχει ιεραρχηθεί λόγω του κεραμικού μονόλιθου όπως θα δούμε και παρακάτω.

Στην καθομιλουμένη για λόγους συντόμευσης αναφέρεται ως "μεταλλικός καταλύτης" ενώ η αγγλική του ονομασία είναι Metal Catalyst Converter. Φαίνεται ότι αυτός ο τύπος καταλυτικού μετατροπέα θα "κυριαρχήσει στο μέλλον" λόγω των πολύ καλών φυσικών ιδιοτήτων του μεταλλικού φορέα, Σχήμα 5.



Σχήμα 5: Μεταλλικοί καταλυτικοί μετατροπέες.

3) Αφήσαμε τελευταίο τον καταλυτικό μετατροπέα με τα μεταλλικά αντικαθιστώμενα σφαιρίδια, γιατί τώρα πλέον έχει σταματήσει να κατασκευάζεται. Στα Αγγλικά ονομάζεται “pellet type catalytic converter, Σχήμα 6. Κάποιες εταιρείες από αυτές που κατασκευάζουν μεταλλικούς ή κεραμικούς καταλύτες πιστεύουν ότι οι καταλυτικοί μετατροπείς με αντικαθιστώμενα σφαιρίδια είναι παρελθόν και ξεπερασμένη τεχνολογία, αφού περιορίζουν σημαντικά τη ροή των καυσαερίων.



Σχήμα 6: Καταλυτικός μετατροπέας με αντικαθιστώμενα σφαιρίδια



## 4.5.1 Κεραμικός Καταλυτικός Μετατροπέας

Το 1975 άρχισε η χρήση κεραμικών καταλυτικών μετατροπέων στις Η.Π.Α. Το 1976 όμως χρησιμοποιήθηκαν και στην Ιαπωνία. Η Porsche ήταν η πρώτη εταιρεία στον κόσμο που χρησιμοποίησε μαζικά τον κεραμικό καταλυτικό μετατροπέα το 1976.

### 4.5.1.2 Δομή κεραμικού καταλυτικού μετατροπέα

#### 4.5.1.2.1 Μεταλλικό Προστατευτικό Περίβλημα

Το περίβλημα του καταλυτικού μετατροπέα έχει σα σκοπό την προστασία και τη συγκράτηση των ευαίσθητων υλικών που υπάρχουν εσωτερικά του, Σχήματα α και β. Κατασκευάζεται από ανοξείδωτο χάλυβα 409 του οποίου η σύσταση είναι:

→ 45% Σίδηρο (Fe)

→ <36% Νικέλιο (Ni) (μικρότερο ποσοστό από 36%)

→ <27% Χρώμιο (Cr) (μικρότερο ποσοστό από 27%)



α.



β.

Περίβλημα κεραμικού καταλυτικού μετατροπέα μονής (εικόνα α) και διπλής κλίνης(εικόνα β)

Για την κατασκευή του περιβλήματος (όπως αναφέραμε παραπάνω) χρησιμοποιούμε ανοξείδωτο χάλυβα διότι κατά την καύση έχουμε δημιουργία οξειδίων όπως ακόμα και συμπύκνωση υδρατμών που παράγονται από αυτήν.

Σε ενδεχόμενη κατάσταση οξείδωσης μικρά τεμάχια σκουριάς θα έφραζαν τους αγωγούς ροής του μονόλιθου , με αποτέλεσμα τη δυσκολία εξόδου των καυσαερίων. Έτσι θα έπεφτε η ισχύς του κινητήρα στο ελάχιστο. **Χρησιμοποιώντας λοιπόν ανοξείδωτο χάλυβα επιτυγχάνεται μεγαλύτερη διάρκεια ζωής του περιβλήματος.**

Η μορφή του περιβλήματος μπορεί να είναι κυλινδρικό ή ωσειδές (Σχήμα γ) και αυτό εξαρτάται από το σχήμα του κεραμικού μονόλιθου που βρίσκεται στο εσωτερικό του. Τέλος, πάνω στο περίβλημα συναντάμε μερικές φορές κάποιες πτυχώσεις- νεύρα τα οποία προσφέρουν μια ισχυρότερη κατασκευή όπως επίσης και πιο σταθερή συγκράτηση του μονόλιθου.



γ.  
Ωοειδές και κυλινδρικό περίβλημα.

#### 4.5.1.2.2 Διαστελλόμενος Τάπητας

Ο διαστελλόμενος τάπητας ή απλά τάπητας, βρίσκεται στο εσωτερικό του περιβλήματος και καλύπτει τον κεραμικό φορέα. Εξασφαλίζοντας:

A) την προστασία από θραύση του ευαίσθητου τεμαχίου του κεραμικού μονόλιθου λόγω των κραδασμών που προέρχονται από της ανωμαλίες του οδοστρώματος.

B) θερμομονώνει τον καταλύτη προκειμένου να επιτυγχάνεται η σωστή θερμοκρασία λειτουργίας συντομότερα.

Γ) αναλαμβάνει να απορροφήσει της διαστολές του κεραμικού τεμαχίου που βρίσκεται εσωτερικά του.

Δ) τέλος ηχομονώνει από της θορύβους που προκαλούνται από τη ροή των καυσαερίων

Οι τύποι του διαστελλόμενου τάπητα που χρησιμοποιούνται για την επικάλυψη του κεραμικού μονόλιθου μέσα στο μεταλλικό περίβλημα είναι δύο:

- από ημιελαστικό συνθετικό υλικό (εικόνα δ)

Εφαρμόζει πολύ καλά γύρω από τον κεραμικό μονόλιθο για να το προστατέψει από της μηχανικές καταπονήσεις (κρούσεις, κραδασμούς), λειτουργεί της και σαν θερμομόνωση. Κατασκευάζεται από κεραμικές ίνες για να έχει μεγάλη θερμική αντοχή και από ρητίνη για να διαθέτει ελαστικότητα (διαστέλλεται), από τη θερμοκρασία των 300° C και πάνω.

- από ανοξείδωτο μεταλλικό πλέγμα (εικόνα ε)

Σε αυτήν την περίπτωση το πλέγμα προστατεύει, σαν είδος «ανάρτησης», τον κεραμικό μονόλιθο αλλά δεν τον θερμομονώνει. Το μεταλλικό πλέγμα δεν χρησιμεύει μόνο για τη σταθεροποίηση του κεραμικού μονόλιθου, αλλά και για την απορρόφηση της θερμικής διαστολής αυτού λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας. Το μεταλλικό προστατευτικό πλέγμα κατασκευάζεται από κράμα ανοξείδωτου χάλυβα.



δ.  
Διαστελλόμενος τάπητας



ε.  
Μεταλλικό πλέγμα για  
την επικάλυψη του  
μονόλιθου

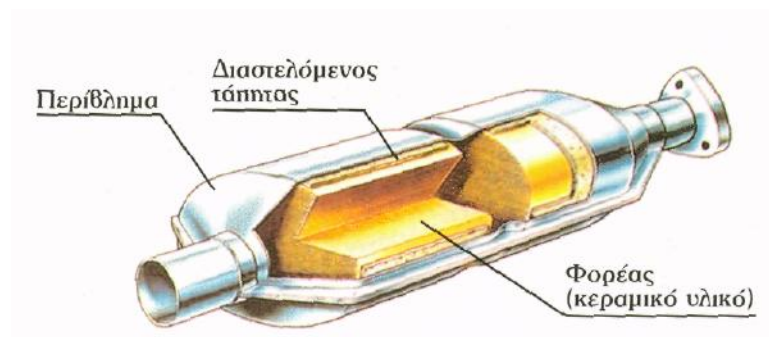
### 4.5.1.2.3 Φορέας

Με τον όρο "φορέας" αναφερόμαστε στο βασικό υλικό πάνω στο οποίο επιστρώνονται το ενδιάμεσο στρώμα (wash-coat) και τα ευγενή μέταλλα. Μερικές φορές το συναντάμε και ως "υπόστρωμα". Αναφέρεται έτσι, επειδή βρίσκεται κάτω από το ενδιάμεσο στρώμα αλλά και από τα ευγενή μέταλλα. Τα κεραμικά υλικά που χρησιμοποιούνται είναι δύο:

1) **Κεραμικός Μονόλιθος.** Εσωτερικά του περιβλήματος υπάρχουν δύο τεμάχια (BRICKS) κεραμικού φορέα που το βασικό τους υλικό είναι ο τεχνητός κεραμικός μονόλιθος και σαν κεραμικό υλικό έχει αρκετά υψηλό σημείο τήξεως (1400° C) και πολύ μικρή θερμική διαστολή. Είναι πορώδες υλικό, ιδιαίτερης θερμικής αντοχής αλλά σπάει πολύ εύκολα με την κρούση.

— **Μονής κλίνης** ονομάζεται ο μετατροπέας που εσωτερικά του συναντάμε ένα μόνο τεμάχιο "brick" κεραμικού φορέα (εικόνα ε, παραπάνω).

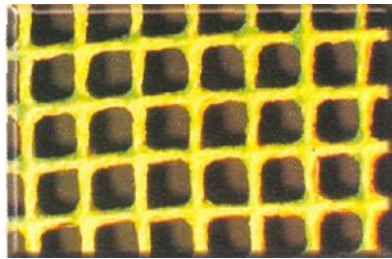
— **Διπλής κλίνης** ονομάζεται ο μετατροπέας που εσωτερικά του υπάρχουν τοποθετημένα δύο τεμάχια κεραμικού φορέα με ενδιάμεσο κενό χώρο (παρακάτω εικόνα ).



Τομή κεραμικού καταλυτικού μετατροπέα διπλής κλίνης.

Λόγω των πολύ λεπτών αγωγών ροής που έχουν δημιουργηθεί μέσα στη μάζα του κεραμικού υλικού, έχει επιτευχθεί η αύξηση της επιφάνειας του που έρχεται σε επαφή με τα καυσαέρια. Σα σύνολο οι αγωγοί ροής μοιάζουν πολύ με κυψέλες. Ξεκινούν από το ένα άκρο του τεμαχίου του κεραμικού φορέα (brick) και καταλήγουν στο άλλο.

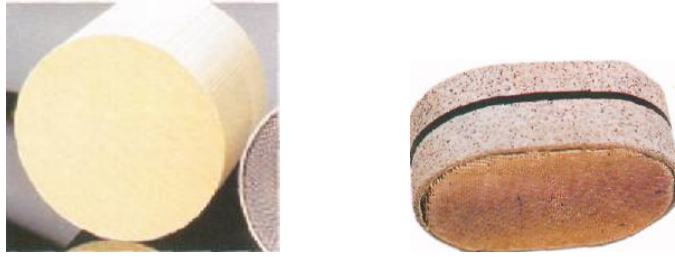
Το πάχος των τοιχωμάτων των αγωγών κυμαίνεται από 0,15 mm έως και 0,3mm ανάλογα με τον κατασκευαστή. Σε κάθε τετραγωνικό εκατοστό επιφάνειας υπάρχουν περίπου **60 αγωγοί ροής** (κυψέλες).



Μεγέθυνση των αγωγών ροής κεραμικού φορέα.

Το εξωτερικό σχήμα των τεμαχίων του κεραμικού μονόλιθου (bricks) που είναι τοποθετημένα μέσα στο περίβλημα του καταλυτικού μετατροπέα μπορεί να είναι στρογγυλό ή ωειδές. Όσον αφορά τη μορφή της διατομής των αγωγών ροής των καυσαερίων “κυψελών” αυτή μπορεί να είναι τριγωνική, τετραγωνική, εξαγωνική ή ακόμα και κυκλική. Αν μπορούσαμε να απλώσουμε “ξεδιπλώσουμε” ολόκληρη την επιφάνεια των αγωγών ροής ενός μεσαίου μεγέθους μονόλιθου και να τοποθετήσουμε τον έναν αγωγό δίπλα στον άλλο, τότε θα καλύπταμε μια επιφάνεια 4 τετραγωνικών μέτρων περίπου.

Έτσι λοιπόν, η μεγάλη επιφάνεια που προσφέρει ο κεραμικός μονόλιθος κατά την ροή των καυσαερίων είναι ο βασικός λόγος που έχει καθιερωθεί ως η βάση\πυρήνας του καταλυτικού μετατροπέα. Αυτό είναι το επιθυμητό γιατί όσο πιο μεγάλη επιφάνεια έχει η καταλυτική ουσία (ευγενή μέταλλα) τόσο καλύτερα επιταχύνονται οι αντιδράσεις μετατροπής των επιβλαβών αερίων σε καθαρότερα



Στρογγυλής και ωσειδούς μορφής κεραμικοί φορείς.

2) **SiC**. Τελευταία η Αμερικανική εταιρεία Ultramet έχει κατασκευάσει ένα νέο τύπο φορέα από SiC (καρβίδιο του πυριτίου), το οποίο και θεωρείται κεραμικό υλικό. Ο φορέας αυτός προσφέρει αρκετά πλεονέκτημα σε σχέση με τον κεραμικό μονόλιθο όπως:

- μικρή θερμοχωρητικότητα
- μεγάλη θερμική αντοχή
  
- μικρή μάζα
- μεγάλη απορρόφηση του ήχου
- συνεχή λειτουργία στους 1400° C.



Εικόνα : Φορέας από SiC

#### 4.5.1.2.4 Ενδιάμεσο Στρώμα Wash-Coat

Αφού λοιπόν κατασκευαστεί το κεραμικό σώμα του καταλυτικού μετατροπέα, στη συνέχεια γίνεται η επίστρωση ολόκληρης της επιφάνειας του κεραμικού μονόλιθου με οξείδια του αλουμινίου ( $Al_2O_3$ ) και τριοξείδιο του Δημητρίου ( $Ce_2O_3$ ) με τη μέθοδο της εμβύθισης. Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η διαδικασία αυτή είναι περίπου  $450^\circ C$ . Μετά την επίστρωση του ενδιάμεσου αυτού στρώματος των οξειδίων του αλουμινίου {washcoat} η επιφάνεια αυξάνεται εκπληκτικά λόγω των ανωμαλιών που προστίθενται.

Μετά λοιπόν από αυτήν την επεξεργασία ένα κυβικό εκατοστό μονόλιθου διαθέτει συνολική επιφάνεια μερικών ποδοσφαιρικών γηπέδων (μερικών χιλιάδων τετραγωνικών μέτρων). Ο συντελεστής αύξησης της επιφάνειας του μετατροπέα ξεπερνά τις 10.000 φορές.

**Για παράδειγμα αναφέρουμε ότι το ένα τετραγωνικό μέτρο της καθαρής κεραμικής βάσης (μονόλιθου) μετατρέπεται σε 10.000 τετραγωνικά μέτρα μετά την επίστρωση του ενδιάμεσου στρώματος!**

Πρέπει να σημειωθεί ότι στο ενδιάμεσο στρώμα υπάρχουν και άλλα ανόργανα υλικά σε πολύ μικρές ποσότητες. Μεταξύ αυτών μπορούμε να αναφέρουμε το θόριο, πυρίτιο, το τιτάνιο, το βάριο και το ζirkόνιο.



#### 4.5.1.2.5 Ευγενή Μέταλλα

Η ίδια μεθοδολογία ακολουθείται και για την επίστρωση των ευγενών μετάλλων πάνω στο washcoat. Τα ευγενή μέταλλα της επίστρωσης των καταλυτικών μετατροπέων όπως έχουμε ήδη αναφέρει είναι η Πλατίνα (Pt), το Ρόδιο (Rh) και το Παλλάδιο (Pd).

Η σχέση των ποσοτήτων μεταξύ των μετάλλων όπως χρησιμοποιούνται στην επίστρωση του ενδιάμεσου στρώματος είναι Pt/Rh= 6:1 και όπως βλέπουμε η δυσαναλογία αυτή προς τη πλευρά του ροδίου οφείλεται στις πολύ μικρές ποσότητες ροδίου που αντλούμε από τη γη που το καθιστά στην πρώτη θέση όσον αφορά το κόστος αγοράς του. Ακολουθεί το παλλάδιο και τέλος η πλατίνα.

Το ρόδιο εκτός από την πολύ καλή καταλυτική του δράση έχει την ικανότητα να αποθηκεύει το οξυγόνο μέσα στη μάζα του και να το αποδίδει στις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα πάνω από αυτό. Σε έναν συνήθη καταλυτικό μετατροπέα "εγκλωβίζεται" από το ρόδιο ένα λίτρο περίπου οξυγόνου μέσα στη μάζα του.

Η ποσότητα των ευγενών μετάλλων για την επίστρωση της ενεργής καταλυτικής επιφάνειας του μετατροπέα δεν ξεπερνά τα 1,5 με 2 γραμμάρια ανάλογα βέβαια με το μέγεθος του κεραμικού μονόλιθου.

Λόγω της ιδιαίτερα υψηλής τιμής των ευγενών μετάλλων έχουν δημιουργηθεί εταιρείες που αναλαμβάνουν την ανακύκλωση των ευγενών μετάλλων και όχι μόνο του καταλυτικού μετατροπέα.

## ..Περί Συναρμολόγησης

Η συναρμολόγηση ξεκινάει με την ιδιαίτερα προσεκτική τοποθέτηση του φορέα ο οποίος είναι τυλιγμένος με το διαστελλόμενο τάπητα μέσα στα δύο τεμάχια του περιβλήματος, στο πάνω και στο κάτω κέλυφος. Η διαμόρφωση των δύο αυτών τεμαχίων γίνεται σε πρέσες εν θερμό.

Μετά λοιπόν, την προσεκτική τοποθέτηση του τάπητα και του κεραμικού μονόλιθου (που φέρει το washcoat και τα ευγενή μέταλλα) τα δυο αυτά κελύφη του περιβλήματος (πάνω και κάτω), συγκολλούνται στην αυτόματη μηχανή συγκόλλησης πολλών σημείων, μια ρομποτική μηχανή με ιδιαίτερα ακριβείς χειρισμούς.



Πρέσες για την μορφοποίηση εν θερμό των μεταλλικών περιβλημάτων (αριστερά) και Σημειακός συγκολλητής πολλών σημείων για την συγκόλληση των 2 κελυφών του περιβλήματος (δεξιά).

#### 4.5.1.2.6 Ασπίδες Θερμότητας

Οι ασπίδες Θερμότητας κατασκευάζονται από κράμα αλουμινίου ή λεπτό χαλυβδοέλασμα.

Οποιοδήποτε και αν είναι το υλικό κατασκευής τους, φέρουν πάνω τους κάποιες διαμορφωμένες ενισχύσεις (νεύρα) για την αύξηση της μηχανικής τους αντοχής



Ασπίδες θερμότητας. Διακρίνονται οι ενισχύσεις- νεύρα (δεξιά).

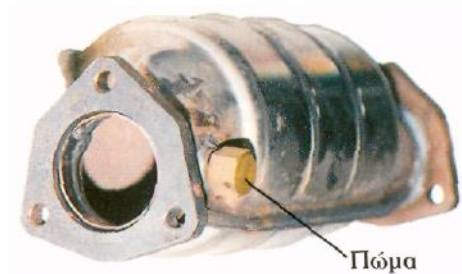
Οι ασπίδες προσφέρουν προστασία από το νερά του δρόμου. Αποτρέπεται η ψύξη του περιβλήματος του μετατροπέα και η θερμοκρασία λειτουργίας αυτού διατηρείται στα προβλεπόμενα επίπεδα.

Ο αέρας κυκλοφορεί ελεύθερα μεταξύ του μετατροπέα και της ασπίδας αλλά και εξωτερικά αυτής

#### 4.5.1.2.7 Πώμα

Πολλές φορές χρειάζεται να γίνει κάποια μέτρηση των καυσαερίων πριν τον μετατροπέα για να καθοριστεί η λειτουργία του κινητήρα ή να γίνει κάποια ρύθμιση αυτού. Στο λαιμό προσαρμογής, του μετατροπέα, με την πολλαπλή εξαγωγή υπάρχει ένα πώμα το οποίο είναι βιδωμένο πάνω σε ένα ακροφύσιο με σπείρωμα.

Στην οπή αυτή μπορεί να τοποθετηθεί κατάλληλο εξάρτημα ανάλυσης καυσαερίων και να μετρηθούν οι ρύποι των καυσαερίων πριν υποστούν μετατροπή από τον καταλύτη. **Βασικός σκοπός** ύπαρξης του, θα μπορούσαμε να πούμε ότι είναι η μέτρηση του μονοξειδίου του άνθρακα.



Αφαιρούμενο πώμα για τη μέτρηση των ρύπων των καυσαερίων.

#### 4.5.1.2.8 Πολλαπλή Εξαγωγή

Πολλές φορές ο μετατροπέας είναι ένα ενιαίο τμήμα με την πολλαπλή εξαγωγή. Στη φωτογραφία παρακάτω βλέπουμε ένα τέτοιο παράδειγμα πολλαπλής εξαγωγής και μετατροπέα σαν ένα αναπόσπαστο εξάρτημα.

Η πολλαπλή εξαγωγή κατασκευάζεται από ανοξείδωτο χάλυβα (ευγενή χάλυβα) για να προστατεύεται ο καταλύτης από τις οξειδώσεις που θα

σηματιστούν μέσα σε αυτήν στην περίπτωση που δεν υπήρχε η αντιοξειδωτική προστασία.

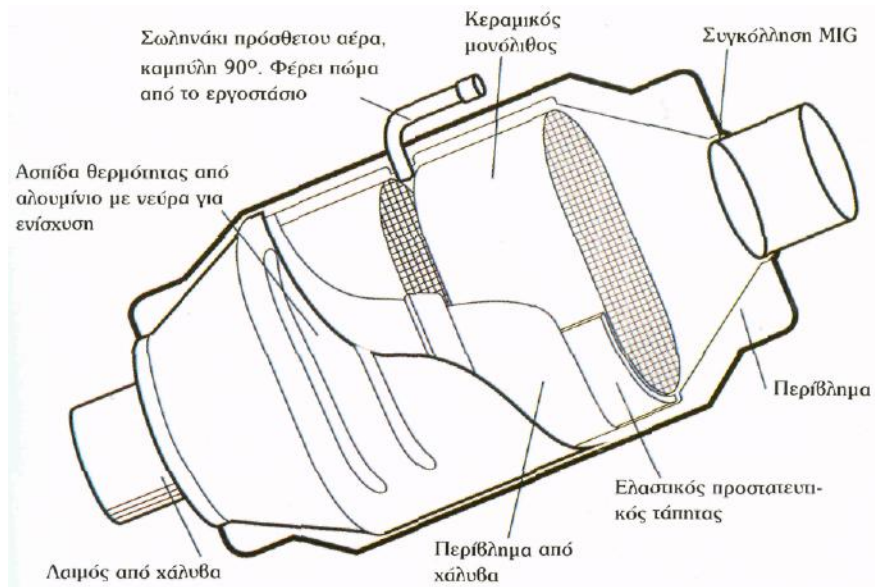


Καταλύτης και εξάτμιση σαν ενιαίο τμήμα.

#### **4.5.1.2.9 Σωλήνας Προσαγωγής Πρόσθετου Αέρα**

Στα αυτοκίνητα που υπάρχει το σύστημα προσαγωγής πρόσθετου αέρα στον μετατροπέα, θα συναντήσετε στο μέσον αυτού ένα σωληνάκι (λυγισμένο) που σχηματίζει γωνία 90°.

Σε αυτό συνδέεται η αντλία πρόσθετου αέρα, το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα βοηθάει τις αντιδράσεις οξείδωσης μετατροπής των ρύπων που γίνονται στο δεύτερο τεμάχιο του κεραμικού μονόλιθου. Το σωληνάκι λοιπόν καταλήγει στο χώρο ανάμεσα στα δύο τεμάχια του κεραμικού υλικού.



Καταλύτης στον οποίο διακρίνεται το σωληνάκι προσαγωγής πρόσθετου αέρα

## 4.5.2 Μεταλλικοί Καταλυτικοί Μετατροπείς

### 4.5.2.1 Ιστορική εξέλιξη μεταλλικών καταλυτών

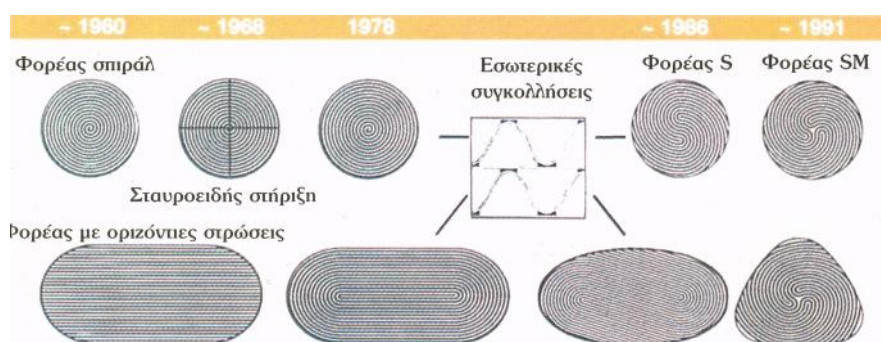
Η πρώτη γενιά μεταλλικών καταλυτικών μετατροπέων ανακαλύφθηκε στις Η.Π.Α. στις αρχές της δεκαετίας του 1960. Οι πρώτοι αυτοί μετατροπείς είχαν φορέα που ήταν κατασκευασμένος από πολύ λεπτό φύλλο μετάλλου (foil) τυλιγμένο σε μορφή spiral (σπειροειδή).

Η δεύτερη γενιά μεταλλικών καταλυτικών μετατροπέων έχει τις ρίζες της στο 1978. Στην παρακάτω εικόνα, παρατηρούμε τις διαμορφώσεις των φορέων κατά την εξέλιξη της δομής του λεπτού φύλλου μετάλλου στο εσωτερικό του μεταλλικού καταλύτη.

Η επιστημονική ομάδα μελέτης της εταιρίας Emitec σχεδίασε, κατασκεύασε και τέλος κατοχύρωσε την ευρεσιτεχνία μιας διαδικασίας συγκόλλησης του λεπτού μεταλλικού φύλλου σε υψηλή θερμοκρασία.

Στο τέταρτο εικονίδιο στην επάνω σειρά της εικόνας που ακολουθεί, παρατηρούμε αυτόν τον τρόπο συγκόλλησης του μεταλλικού φύλλου για τη δημιουργία κυψελοειδούς μορφής που έχει σαν πλεονέκτημα τη πολύ μεγάλη αύξηση της επιφάνειας. Με τη βοήθεια αυτής της μεθόδου μπορούσαν να συνδεθούν τα λεπτά μεταλλικά φύλλα και να σχηματίσουν τον φορέα. Ο φορέας αυτός καθιερώθηκε με την ονομασία METALIT.

Η τρίτη γενιά μεταλλικών καταλυτικών μετατροπέων εμφανίστηκε το 1986 με την ανακάλυψη της διαμόρφωσης του μεταλλικού φύλλου σε σχήμα S. Στην παρακάτω εικόνα κατά το έτος 1986, διακρίνουμε τη διαμόρφωση της δομής του μεταλλικού φύλλου του φορέα. Η διαμόρφωση των μεταλλικών φύλλων του φορέα είχε το σχήμα του λατινικού γράμματος S και γι' αυτό ονομάστηκε τύπου S. Το έτος 1991 οι συνεχείς έρευνες της ίδιας εταιρίας Emitec είχαν σαν αποτέλεσμα την ανακάλυψη της μορφής SM του μεταλλικού φορέα.

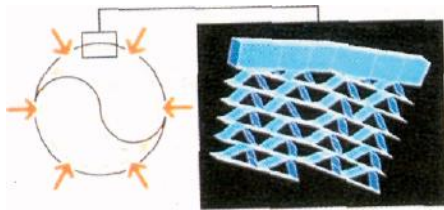


Ιστορική εξέλιξη της δομής του λεπτού φύλλου μετάλλου στο εσωτερικό του μεταλλικού μετατροπέα.

Η μορφή αυτή του φορέα (SM) είχε σαν αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη στιβαρότητα της κατασκευής, καθώς και αυξημένη μηχανική αντοχή.

Τα πλεονεκτήματα του METALIT ήταν πάρα πολλά: μεγάλη μείωση των επικίνδυνων ρύπων, μεγάλη σταθερότητα, μεγάλη διάρκεια ζωής και καταλληλότητα για την τοποθέτηση του πολύ κοντά στην πολλαπλή εξαγωγή.

Τέλος, ο μεταλλικός φορέας αντέχει μέχρι και τους 1300° C, θερμαίνεται πολύ γρήγορα και εξασφαλίζει πολύ γρήγορη μείωση των ρύπων κατά την εκκίνηση του κρύου κινητήρα.



→ Μεγέθυνση της δομής μεταλλικού  
Φορέα **S**



→ Μεταλλικός φορέας τύπου **SM**



## 4.5.2.2 Δομή μεταλλικού καταλυτικού μετατροπέα

### 4.5.2.2.1 Περίβλημα

Το περίβλημα που χρησιμοποιείται στους μεταλλικούς καταλύτες είναι ακριβώς το ίδιο με αυτό που χρησιμοποιείται στους κεραμικούς καταλύτες. Το αναλύσαμε στην προηγούμενη ενότητα μιλώντας για τους κεραμικούς καταλύτες.

### 4.5.2.2.2 Φορέας

Όσον αφορά τη βάση-πυρήνα του μεταλλικού μετατροπέα, τον «φορέα» δηλαδή, συναντάμε τους εξής τύπους:

#### 1) "Spiral Super Foil"

Ο μεταλλικός φορέας κατασκευάζεται από εξαιρετικά λεπτό ανοξείδωτο φύλλο μετάλλου (super foil) του οποίου η επιφάνεια είναι τελείως λεία.

Το πάχος του είναι όσο το 1/3 του πάχους ενός χαρτιού φωτοτυπίας, γύρω στα 40 μικρά περίπου.

Ο αριθμός των αγωγών ροής που δημιουργούνται μέσα από τη διαμόρφωση του φύλλου (foil) αναφέρεται σαν πυκνότητα αγωγών ροής και παίζει σημαντικό ρόλο στη μείωση των ρύπων.

Για παράδειγμα αναφέρουμε ότι, ένας καταλύτης με όγκο 1,3 λίτρα και πυκνότητα 62 αγωγούς ροής ανά  $\text{cm}^2$  είναι λιγότερο αποδοτικός στη μετατροπή των υδρογονανθράκων από έναν άλλο ο οποίος έχει πυκνότητα 155 αγωγούς ανά  $\text{cm}^2$  (ΜΕΤΑΛΙΤ) και όγκο μόνο 0,47 λίτρα.

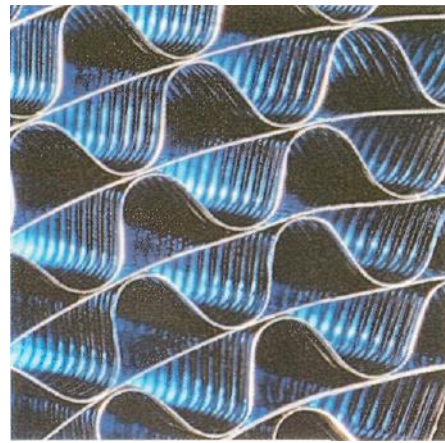
## 2) "Super Foil με Κυμάτωση"

Αρχικά το super foil ήταν επίπεδο (λείο), όμως τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί σε αυτό μια κυματοειδής μορφή για ακόμη μεγαλύτερη αύξηση της επιφανείας του υποστρώματος (φορέα).

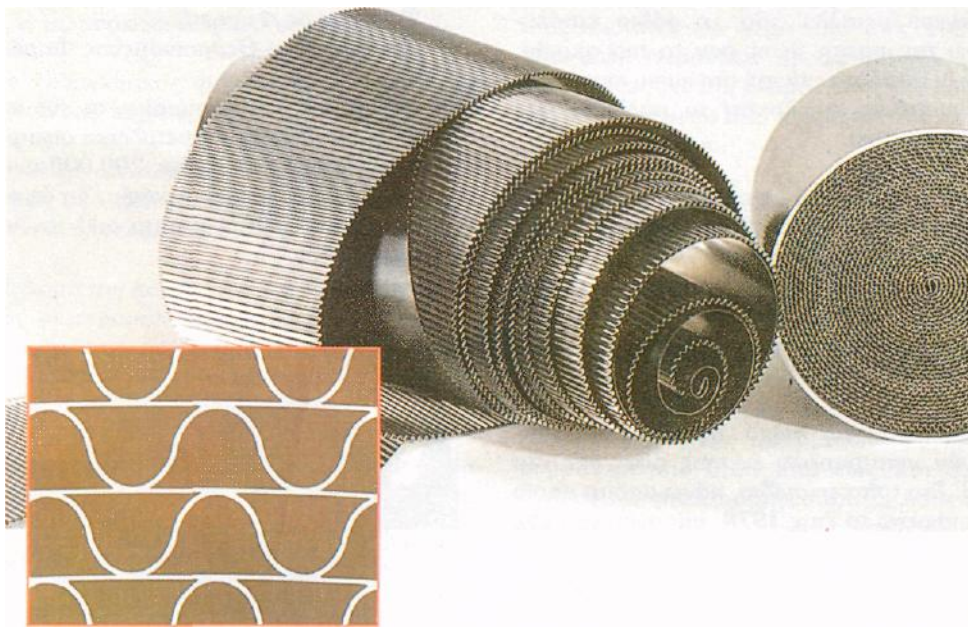
Ο όγκος του μετατροπέα έχει ελαττωθεί σημαντικά μετά από αυτές τις εσωτερικές βελτιώσεις.

Η καταλυτική δράση αυξάνεται στο μέγιστο δυνατό και αυτό διότι μέσα από τους αγωγούς του super foil η κυμάτωση που έχει δημιουργηθεί πάνω σε αυτό, δημιουργεί μία δυναμική ανάμιξη στα καυσαέρια.

Έχει υπολογιστεί ότι με την κυματοειδή μορφή του λεπτού φύλλου μετάλλου επέρχεται μια αύξηση της απόδοσης γύρω στο 15% σε σχέση πάντα με το λείο super foil που χρησιμοποιούσαν μέχρι πρότινος οι εταιρείες κατασκευής καταλυτικών μετατροπέων.



Μεταλλικός φορέας “Super Foil” (αριστερά) καθώς και φορέας “ Super Foil με Κυμάτωση” (δεξιά και κάτω).



## Νέοι Σχεδιασμοί Μεταλλικών Φορέων

### ► “Upstream”

Ο όρος αυτός αναφέρεται στον μετατροπέα “Upstream” ο οποίος τοποθετείται πολύ κοντά στον κινητήρα. Το πλεονέκτημα της κοντινής τοποθέτησης του μετατροπέα στον κινητήρα είναι ότι οι απώλειες θερμότητας από τα καυσαέρια είναι πολύ μικρότερες από ότι σε μια θέση πιο μακριά από τον κινητήρα.

### ► "Κωνικός Φορέας"

Παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1997 από την εταιρεία Emitec. Ο μικρός κωνικός αυτός μετατροπέας (φορέας) τοποθετείται μέσα στο λαιμό του κυρίως καταλυτικού μετατροπέα, λίγο πριν από τον κυρίως καταλύτη και μέσα στο ίδιο περίβλημα με αυτόν.

Η τοποθέτηση του κωνικού φορέα στο συγκεκριμένο σημείο έχει σα σκοπό, όχι μόνο την πλήρη εκμετάλλευση του χώρου του λαιμού του μετατροπέα, αλλά και το διασκορπισμό των καυσαερίων μέσα στον κυρίως καταλύτη.

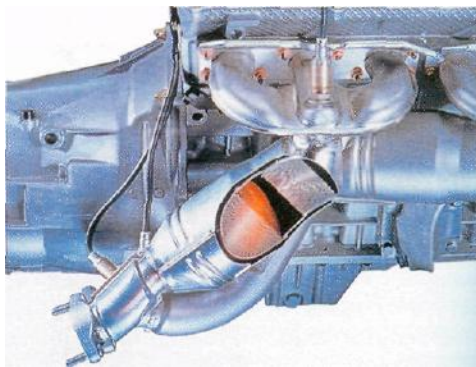
Σε συνδυασμό και με την τοποθέτηση ενός καταλυτικού μετατροπέα "Upstream", η θερμοκρασία λειτουργίας του κυρίως καταλύτη θα φτάνει πολύ γρήγορα στα επιθυμητά επίπεδα.

### ► "Ηλεκτρικά θερμαινόμενος Φορέας"

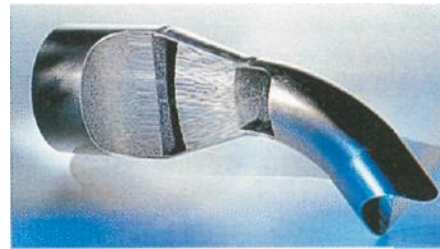
Το 1994 παρουσιάστηκε από την Emitec ο ηλεκτρικά θερμαινόμενος μεταλλικός καταλύτης. Το πρόβλημα της προθέρμανσης του καταλύτη κατά την κρύα εκκίνηση επιλύθηκε με τη δημιουργία αυτού του μεταλλικού φορέα που

μπορούσε να θερμανθεί πολύ γρήγορα με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος, από το συσσωρευτή του οχήματος.

Όταν ρεύμα διαρρέει μέσα στη μικρή ηλεκτρική αντίσταση του μεταλλικού φορέα, αναγκάζει αυτόν, να θερμανθεί πολύ σύντομα.



- Μετατροπέας κοντά στην πολλαπλή εξαγωγή, τύπος “Upstream”.



- Κωνικός Φορέας.



- Ηλεκτρικά θερμαινόμενος καταλύτης.

Στη συνέχεια αξίζει να σημειώσουμε ότι συχνά συναντάμε και άλλους τύπους μεταλλικών φορέων πέραν του εξαιρετικά λεπτού ανοξειδωτού φύλλου μετάλλου (super foil).

## **Άλλοι Τύποι Μεταλλικών Φορέων είναι:**

### **► Φορέας με Πλεγμένο Σύρμα**

Αναφέρεται σε μεταλλικό φορέα που είναι κατασκευασμένος από πολύ λεπτό σύρμα κατάλληλα πλεγμένο. Η κατασκευή αυτή είναι οικονομικότερη από τα foil αλλά δεν έχει την απόδοση αυτών. Η μορφή του φορέα μπορεί να είναι κυλινδρική ή και ωοειδής, ανάλογα το χώρο που θα τοποθετηθεί. Ο φορέας αυτός παρέχει πολύ καλή μηχανική ανοχή, υψηλή αντοχή στη θερμότητα, ανταγωνιστική τιμή, μικρό βάρος και μέγεθος.



Μεταλλικά πλέγματα που σχηματίζουν το φορέα πολύ οικονομικών λύσεων σε μικροκινητήρες

### **► Φορέας από Λεπτές Πλάκες**

Πολλές λεπτές πλάκες παράλληλα τοποθετημένες μεταξύ τους. Οι πλάκες φέρουν πολλές οπές και σχηματίζουν το φορέα του μετατροπέα που χρησιμοποιείται στους πολύ μικρούς κινητήρες π.χ αλυσοπρίονα. Το υλικό κατασκευής τους είναι ανοξειδωτος χάλυβας που πάνω του φέρει ενδιάμεσο στρώμα και ευγενή μέταλλα.

Οι φορείς αυτοί βρίσκουν εφαρμογή επίσης, σε μοτοποδήλατα και μοτοσικλέτες.

#### **4.5.2.2.3 Ενδιάμεσο Στρώμα-(Wash Coat)**

Είναι ακριβώς το ίδιο με αυτό που χρησιμοποιείται στους κεραμικούς καταλύτες. Το αναλύσαμε στην προηγούμενη ενότητα μιλώντας για τους κεραμικούς καταλύτες.

#### **4.5.2.2.4 Ευγενή Μέταλλα**

Δεν υπάρχει διαφορά, στα ευγενή μέταλλα που χρησιμοποιούνται στους μεταλλικούς μετατροπείς, από αυτά που αναφέραμε για τους κεραμικούς. Αναφέρουμε ότι τα ευγενή μέταλλα που χρησιμοποιούνται συνήθως στους μεταλλικούς καταλυτικούς μετατροπείς είναι η πλατίνα (Pt) και το ρόδιο (Rh) με αναλογία ανάμιξης Pt/Rh=5/1. Η αναλογία αυτή διαφοροποιείται ελαφρά ανάλογα τον κατασκευαστή.

#### **4.5.2.2.5 Ασπίδες Θερμότητας**

Για τις ασπίδες θερμότητας, επίσης αναφερθήκαμε στην ενότητα της δομής των κεραμικών καταλυτικών μετατροπέων. Τα ίδια βέβαια ισχύουν και για τους μεταλλικούς καταλύτες.

Οι ασπίδες θερμότητας κατασκευάζονται από κράμα αλουμινίου ή λεπτό χαλυβδοέλασμα, φέρουν πάνω τους κάποιες διαμορφωμένες ενισχύσεις (νεύρα) για την αύξηση της μηχανικής τους αντοχής.

Οι ασπίδες προσφέρουν προστασία από το νερά του δρόμου. Αποτρέπεται η ψύξη του περιβλήματος του μετατροπέα και η θερμοκρασία λειτουργίας αυτού διατηρείται στα προβλεπόμενα επίπεδα.

### 4.5.3 Καταλύτες με Αντικαθιστώμενα Μεταλλικά Σφαιρίδια

#### 4.5.3.1 Εισαγωγή – Βασικά Στοιχεία

Ο καταλυτικός μετατροπέας με αντικαθιστώμενα σφαιρίδια αναφέρεται στα αγγλικά ως "pellet type catalytic converter". Τα καυσαέρια αναγκάζονται να διέλθουν διαμέσω μικρών σφαιριδίων, τα οποία είναι επικαλυμμένα με ευγενή μέταλλα για να μετατρέπουν τους ρύπους σε καθαρότερα αέρια. Δεν είχε όμως μέλλον σαν κατασκευή διότι παρουσίαζε **2 βασικά μειονεκτήματα:**

- η μεγάλη αντίθλιψη που παρουσίαζε, και εννοούμε την μεγάλη διαφορά πίεσης στην είσοδο και στην έξοδο του μετατροπέα
- η μεγάλη διαφορά στις διαστολές μεταξύ σφαιριδίων και περιβλήματος, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών

Η πρωταρχική κατασκευή καταλυτικού μετατροπέα με μεταλλικά σφαιρίδια έγινε το 1970. Τα σφαιρίδια ήταν αντικαθιστώμενα ανά τακτά χρονικά διαστήματα, λόγω της απενεργοποίησής τους. Είχαν σχετικά μεγάλο μέγεθος και ήταν επικαλυμμένα με ευγενή μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου, χωρίς να υπάρχει ενδιάμεσο στρώμα (Washcoat) για την αύξηση της επιφάνειας.



Ο μετατροπέας αυτός ήταν ένας ενιαίος χώρος μέσα στον οποίο υπήρχαν σφαιρίδια που λειτουργούσαν σαν ένας απλός οξειδωτικός καταλύτης επικαλυμμένα με ευγενή μέταλλα (Παλλάδιο και Πλατίνα).

Αργότερα προστέθηκε ένα ακόμη διαμέρισμα μέσα στον ίδιο μετατροπέα όπου τα σφαιρίδια έφεραν επικάλυψη από ρόδιο το οποίο παρουσιάζει εξαιρετική αναγωγική δράση.

Αυτός ο καταλυτικός μετατροπέας που στο οξειδωτικό του τμήμα μετέτρεπε τους δύο ρύπους (HC, CO) και στο άλλο του τμήμα τα οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>) ονομάστηκε τριοδικός καταλύτης(3 way).

### **4.5.3.2 Δομή καταλύτη με αντικαθιστώμενα μεταλλικά σφαιρίδια**

#### **4.5.3.2.1 Περίβλημα**

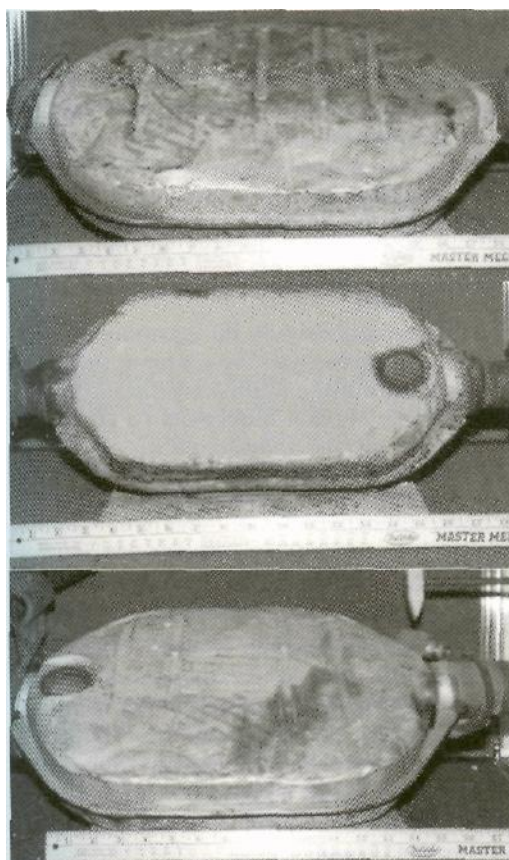
Το περίβλημα έχει σχήμα επίπεδο (πλατύ) και οι διαστάσεις του ποικίλουν από 35 έως 50 cm και το μήκος του κυμαίνεται από 25 έως 35 cm. Φέρει διπλά τοιχώματα και στον ενδιάμεσο χώρο υπάρχει θερμομονωτικό υλικό για τη μείωση των απωλειών θερμότητας. Είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα και φέρει πώμα ή πώματα (συνήθως βιδωτό) για την πλήρωση και την αφαίρεση του με σφαιρίδια.

Ανάλογα με το μέγεθος και τον αριθμό των πωμάτων διακρίνονται σε :

→ Large Single Plug (ένα μεγάλο πώμα)

→ Small Single Plug (ένα μικρό πώμα)

→ Double Plug / 3 Way (διπλού πώματος τριοδικός καταλύτης)



Διαφορετικοί τύποι καταλυτών με σφαιρίδια

Ο τριοδικός καταλύτης με αντικαθιστώμενα σφαιρίδια έχει δυο τμήματα ένα οξειδωτικό και ένα αναγωγικό με διαφορετικές επικαλύψεις ευγενών μετάλλων σε κάθε τμήμα. Έτσι απαιτούνται δύο διαφορετικά πώματα, ένα για κάθε τμήμα. Από κει ξεχωρίζουμε αν ο μετατροπέας είναι τριοδικός ή μόνο οξειδωτικός.

#### 4.5.3.2.2 Φορέας και Ενδιάμεσο στρώμα

Τα μεταλλικά σφαιρίδια τα οποία είναι κατασκευασμένα από χάλυβα με ανοξειδωτή προστασία φέρουν εξωτερικά τους πορώδη επιφάνεια κατασκευασμένη από οξείδιο του αλουμινίου - αλουμίνα ( $Al_2O_3$ ). Η πορώδης επιφάνεια είναι το ενδιάμεσο στρώμα που το έχουμε αναφέρει σαν wash coat. Το κάθε σφαιρίδιο έχει διάμετρο 3 mm.

Η επιφάνεια του σφαιριδίου χωρίς το ενδιάμεσο στρώμα δεν ξεπερνά τα 10 τετραγωνικά χιλιοστά. Το πλήθος των σφαιριδίων κυμαίνεται από 100.000 έως 200.000 ανάλογα με το μέγεθος του μετατροπέα. Τέλος, το δε μέγεθος του μετατροπέα εξαρτάται από τον κυβισμό της μηχανής.

#### **4.5.3.2.3 Ευγενή Μέταλλα**

Και στους μετατροπείς με αντικαθιστώμενα σφαιρίδια τα ευγενή μέταλλα που χρησιμοποιούνται είναι η **πλατίνα** και το **ρόδιο**. Ισχύουν και σε αυτήν την περίπτωση τα όσα έχουμε αναφέρει για τα ευγενή μέταλλα των κεραμικών και μεταλλικών καταλυτικών μετατροπέων.

#### **4.5.3.3 Αντικατάσταση των Σφαιριδίων**

Μια τάπα (πώμα) στον πυθμένα του μετατροπέα επιτρέπει με τη βοήθεια των κατάλληλων εργαλείων την αφαίρεση των παλαιών και την προσθήκη νέων σφαιριδίων. Στη θέση της τάπας εφαρμόζεται ένα ειδικό εργαλείο που προκαλεί δονήσεις. Η διάταξη αυτή προκαλεί δονήσεις στο εσωτερικό του μετατροπέα και κινεί τα σφαιρίδια τα οποία με την βοήθεια μιας αντλίας συγκεντρώνονται σε ένα δοχείο, μέσα σε ειδικό αποθηκευτικό χώρο του δονητή.

Μετά την αφαίρεση των παλαιών σφαιριδίων, τοποθετούμε στο αποθηκευτικό δοχείο του δονητή τα καινούργια σφαιρίδια και πάλι με την βοήθεια της αντλίας, με ανάστροφη όμως λειτουργία, τοποθετούνται τα σφαιρίδια στον καταλύτη.

Στην περίπτωση που θα αρχίσουν να εξέρχονται σφαιρίδια από την εξάτμιση θα πρέπει να αντικατασταθεί ο καταλυτικός μετατροπέας. Η οξείδωση θα έχει διαβρώσει τα εσωτερικά τοιχώματα του με αποτέλεσμα να εξέρχονται από αυτόν τα σφαιρίδια.

## **4.6 Είδη Καταλυτικών Μετατροπέων (Συστήματα)**

Στις προηγούμενες σελίδες διακρίναμε τους καταλυτικούς μετατροπείς ανάλογα με το υλικό κατασκευής του φορέα τους σε κεραμικούς, μεταλλικούς και με αντικαθιστώμενα σφαιρίδια. Στη συνέχεια σε αυτή την ενότητα θα κάνουμε άλλη μια κατάταξη ανάλογα με το είδος των αντιδράσεων που ευνοούν. Αυτό όπως έχουμε προαναφέρει έχει να κάνει με το είδος του ευγενούς μετάλλου που έχει χρησιμοποιηθεί πάνω από το ενδιάμεσο στρώμα (wash coat). Αναφέρουμε ότι το ρόδιο έχει την ικανότητα να αναγάγει τα οξείδια του αζώτου, ενώ το παλλάδιο και η πλατίνα παρουσιάζουν μια ιδιαίτερη ικανότητα στο να οξειδώνουν τους υδρογονάνθρακες και το μονοξείδιο του άνθρακα.

Η διάκριση των διαφόρων ειδών των καταλυτικών μετατροπέων έχει ως εξής:

### **► Αναγωγικός (μονής κλίνης)**

### **► Οξειδωτικός (μονής κλίνης)**

1) Διπλής Κλίνης

2) Διπλής Κλίνης με Προσαγωγή Πρόσθετου Αέρα

3) Τετραπλής Κλίνης με Προσαγωγή Πρόσθετου Αέρα

### **► Τριοδικός**

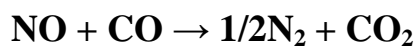
1) Τριοδικός Ρυθμιζόμενος

2) Τριοδικός μη Ρυθμιζόμενος

### 4.6.1 Αναγωγικός Καταλυτικός Μετατροπέας

Ο αναγωγικός καταλυτικός μετατροπέας είναι ένας συνήθης φορέας κεραμικού μονόλιθου ή και μεταλλικού foil που σαν επίστρωση ευγενών μετάλλων φέρει μόνο ρόδιο. Στον αναγωγικό καταλύτη, το ενδιάμεσο στρώμα είναι το ίδιο ακριβώς που έχουμε περιγράψει στις προηγούμενες ενότητες. Το είδος αυτού του καταλύτη επειδή δεν χρησιμοποιείται σε καμία εφαρμογή μόνος του, δεν διατίθεται στο εμπόριο σαν μονής κλίνης αναγωγικός μετατροπέας, αλλά πάντα εγκαθίσταται σε συνδυασμό με έναν οξειδωτικό καταλύτη μέσα στο ίδιο περίβλημα.

Έτσι σχηματίζεται ένας μετατροπέας διπλής κλίνης (dual bed). Αν ανατρέξουμε στη χημεία θα θυμηθούμε ότι **αναγωγή είναι η αφαίρεση του οξυγόνου από το μόριο του οξειδίου του αζώτου**. Έτσι η ονομασία του αναγωγικού καταλύτη είναι εύστοχη αφού γίνεται ο διαχωρισμός των δύο αυτών στοιχείων σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Χημικές αντιδράσεις σε αναγωγικό καταλύτη

Τα προϊόντα μετά τις αντιδράσεις,(άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμοί) είναι αβλαβή για τον άνθρωπο σε σχέση με αυτά που υπήρχαν πριν τις χημικές αντιδράσεις.

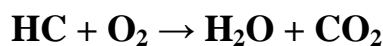
Οι χημικές αντιδράσεις αναγωγής δεν θα μπορούσαν να γίνουν αν το ρόδιο δεν είχε την ικανότητα να εγκλωβίζει με ευκολία το οξυγόνο κάτω από την επιφάνεια του. Όπως έχουμε αναφέρει και σε προηγούμενες σελίδες το ρόδιο που υπάρχει σε ένα μεσαίου μεγέθους καταλύτη μπορεί να δεσμεύσει μέχρι και ένα λίτρο οξυγόνου κάτω από την επιφάνεια του.

Πάνω από τους 600° C, το ρόδιο (Rh) μετατρέπεται σε Rh<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και χάνει σταδιακά την ικανότητα αναγωγής των οξειδίων του αζώτου. Αυτό αποτρέπεται από τους κατασκευαστές με την κατάλληλη διασπορά του μετάλλου πάνω στο ενδιάμεσο στρώμα αλλά και με κάποια άλλα πρόσθετα που αναμιγνύουν στη μάζα του ροδίου.

## 4.6.2 Οξειδωτικός Καταλυτικός Μετατροπέας

Ο οξειδωτικός καταλύτης, χρησιμοποιεί την πλατίνα ή το παλλάδιο για την οξείδωση του CO και των HC. Λόγω του ότι με αυτό το είδος μετατροπέα επιτυγχάνεται μετατροπή των δυο από τους τρεις ρύπους ο οξειδωτικός καταλύτης αναφέρεται και σαν **διοδικός**.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



Χημικές αντιδράσεις σε οξειδωτικό καταλύτη

Αν παρατηρήσουμε τις αντιδράσεις που γίνονται στον οξειδωτικό καταλύτη θα διαπιστώσουμε ότι το δηλητηριώδες μονοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε διοξείδιο και οι επιβλαβείς υδρογονάνθρακες σε υδρατμούς και διοξείδιο του άνθρακα.

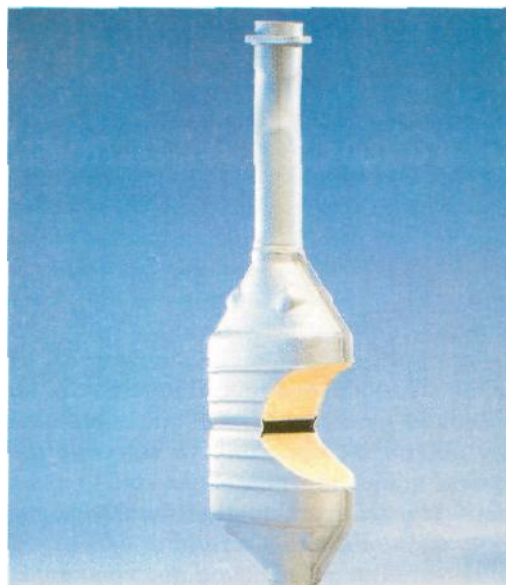
Εκτός από τις παραπάνω 2 αντιδράσεις, στον οξειδωτικό καταλύτη γίνεται άλλη μια αντίδραση με προϊόντα τα οποία αποδίδουν μια δυσάρεστη χαρακτηριστική οσμή (κλούβιου αυγού) που όλοι μας έχουμε γνωρίσει. Η αντίδραση αυτή ενώνει τα ίχνη του θείου (S) που περιέχονται στην βενζίνη με το οξυγόνο και παράγονται οξείδια του θείου (SO<sub>x</sub>), και συγκεκριμένα μεγαλύτερες ποσότητες διοξειδίου του θείου (SO<sub>2</sub>). Εκτός λοιπόν από την δυσάρεστη αυτή οσμή του (SO<sub>2</sub>), η ένωσή του με τους υδρατμούς έχει σαν αποτέλεσμα σχηματισμό θειικού οξέως το οποίο με την σειρά του είναι υπεύθυνο για τις διαβρώσεις στο εσωτερικό της εξάτμισης, αλλά και γενικότερα

στις καταστροφές στην περίπτωση που ενωθεί με τους υδρατμούς της ατμόσφαιρας και πέσει σαν όξινη βροχή.

Στους οξειδωτικούς καταλύτες η πλατίνα (Pt) είναι το ευγενές μέταλλο που χρησιμοποιούσαν και χρησιμοποιούν ακόμη και σήμερα κάποιοι από τους κατασκευαστές. Άλλοι πάλι χρησιμοποιούν το παλλάδιο γιατί είναι φθηνότερο από την πλατίνα και υποστηρίζουν ότι έχει καλύτερα τεχνικά χαρακτηριστικά.

#### 4.6.2.1 Διπλής Κλίνης Καταλύτης

Ο καταλύτης διπλής κλίνης αποτελείται από δύο "τεμάχια" φορέα που ανάμεσα τους υπάρχει κενός χώρος και περιβάλλονται από το ίδιο περίβλημα. Το πρώτο "τεμάχιο" είναι ο αναγωγικός καταλύτης ενώ το δεύτερο ο οξειδωτικός. Σε αυτήν την περίπτωση και οι τρεις ρύποι μετατρέπονται σε φιλικότερα αέρια για το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Ο καταλύτης αυτός θεωρείται τριοδικός αφού μπορεί και μετατρέπει και τους τρεις ρύπους.



Καταλύτης διπλής κλίνης



#### 4.6.2.2 Διπλής Κλίνης Καταλύτης με Προσαγωγή Αέρα

Η σκοπιμότητα που τοποθετήθηκε σωληνάκι το οποίο καταλήγει στον κενό χώρο ανάμεσα στον αναγωγικό και στον οξειδωτικό καταλύτη, είναι να προσάγεται φιλτραρισμένος αέρας από το περιβάλλον και να αναμιγνύεται με τα καυσαέρια μετά τον αναγωγικό καταλύτη για να διευκολύνονται οι αντιδράσεις με το οξυγόνο που περιέχει ο αέρας.

Πρώτος πρέπει να δέχεται τα καυσαέρια ο αναγωγικός καταλύτης στη συνέχεια να γίνεται ανάμιξη των καυσαερίων στον ενδιάμεσο χώρο και να περνούν μέσα από τον οξειδωτικό.

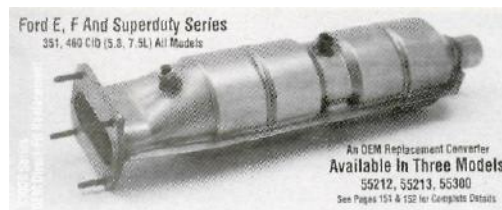
Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται κατά την τοποθέτηση του μετατροπέα ώστε το αναγωγικό τμήμα να είναι κοντά στην πολλαπλή εξαγωγή.



Καταλυτικός μετατροπέας διπλής κλίνης με προσαγωγή πρόσθετου αέρα

### 4.6.2.3 Τετραπλής Κλίνης Καταλύτης με Προσαγωγή Αέρα

Ο καταλύτης τετραπλής κλίνης με προσαγωγή αέρα φέρει στο εσωτερικό του τέσσερα "τεμάχια" {bricks), δύο ζευγάρια φορέων. Το ένα ζευγάρι είναι αναγωγής και το άλλο οξείδωσης. Στον ενδιάμεσο χώρο των ζευγαριών προσάγεται αέρας για την ανάμιξη του με τα καυσαέρια και την αποδοτικότερη οξείδωση.



Τετραπλής κλίνης καταλύτη με προσαγωγή αέρα στον ενδιάμεσο κενό χώρο

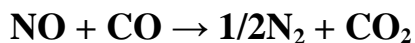
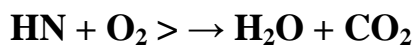
### 4.6.3 Τριοδικός Καταλυτικός Μετατροπέας

Είναι ο μετατροπέας που έχει καθιερωθεί τα τελευταία χρόνια λόγω της καλής συμπεριφοράς του και της υψηλής απόδοσης του. Είναι συνήθως μονής κλίνης και φέρει συνδυασμό 2 ή 3 ευγενών μετάλλων πάνω στο ενδιάμεσο στρώμα σύμφωνα με τους παρακάτω συνδυασμούς με επικρατέστερο τον τελευταίο:

- 1) Rh + Pt + Pd
- 2) Rh + Pt
- 3) Rh + Pd

Ο φορέας μπορεί να είναι είτε κεραμικός είτε μεταλλικός και όπως ήδη έχουμε αναφέρει, ο τριοδικός καταλύτης μετατρέπει και τους τρεις ρύπους. Η συνήθης αναλογία μαζών των ευγενών μετάλλων που χρησιμοποιούνται στους τριοδικούς καταλύτες είναι Pt:Rh = 5:1, η συνολική μάζα των δύο μετάλλων ανά όγκο φορέα είναι 40 gr/ft<sup>3</sup>.

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα πάνω από τα ευγενή μέταλλα (Pt+Rh) ή (Pd+Rh) έχουν ως εξής:



Αντιδράσεις σε τριοδικό καταλύτη

Οι αντιδράσεις επηρεάζονται σημαντικά από τη θερμοκρασία λειτουργίας η οποία πρέπει να κυμαίνεται από 250° έως 400° C για μέγιστη απόδοση. Αυξανόμενη της θερμοκρασίας πέρα από τους 400° C δεν επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απόδοση αλλά θερμική γήρανση του μετατροπέα. Ένα θέμα που απασχολεί πολύ τους τεχνίτες είναι το πόση ισχύ κόβει ο τριοδικός μετατροπέας που τοποθετείται σε όλα σχεδόν τα αυτοκίνητα.

Η απάντηση των κατασκευαστών στο ερώτημα αυτό είναι κατηγορηματική και δεν αφήνει περιθώρια για συζήτηση:

**Οι σημερινοί καταλύτες είτε πρόκειται για κεραμικούς είτε για μεταλλικούς (και πολύ περισσότερο οι μεταλλικοί) δεν "κόβουν" καθόλου ισχύ.**

Όσον αφορά το θέμα της δυσάρεστης οσμής που θίξαμε στον οξειδωτικά καταλύτη, στο τριοδικό τα πράγματα είναι διαφορετικά. Το ενδιάμεσο στρώμα (wash coat) περιέχει εκτός των άλλων στοιχείων και τριοξείδιο του δημητρίου το οποίο αποθηκεύει στα μόρια του το θείο που απελευθερώνεται από τη βενζίνη την ώρα της καύσης. Έτσι σχηματίζεται μια ασταθής ένωση θείουχου δημητρίου.

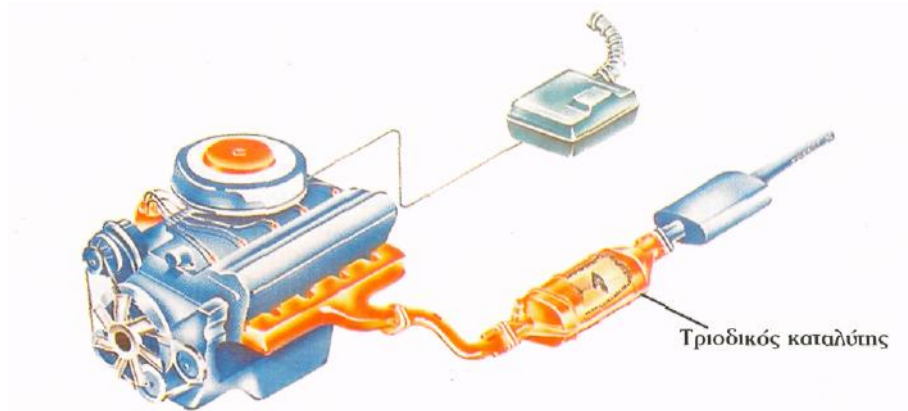
Η αναγωγή της όμως από το υδρογόνο που υπάρχει σε περίσσεια κατά την οδήγηση έχει σαν αποτέλεσμα τη διάσπαση του θείου από το δημήτριο και την ένωση του με το υδρογόνο. **Το τελικό προϊόν είναι το υδρόθειο το οποίο αναδύει τη χαρακτηριστική οσμή που έχουμε όλοι αισθανθεί.** Μια πολύ καλή για την αποφυγή σχηματισμού του υδρόθειου είναι η προσθήκη νικελίου μέσα στον καταλυτικό μετατροπέα.

#### 4.6.3.1 Μη Ρυθμιζόμενος Τριοδικός Καταλύτης

Ονομάζεται ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας ο οποίος τοποθετείται σε κινητήρα που δεν υπάρχει εγκέφαλος άρα και ηλεκτρονικός έλεγχος του συστήματος τροφοδοσίας(δηλ. σε παλαιά αυτοκίνητα).

Περίπτωση εφαρμογής του είναι η μετατροπή ενός συμβατικού αυτοκινήτου σε καταλυτικό.

Αναφέρεται όπως είπαμε ως **μη ρυθμιζόμενος** και συναντάται μόνο σε συμβατικά αυτοκίνητα και η απόδοση κατάλυσης αυτού φτάνει το 67%.



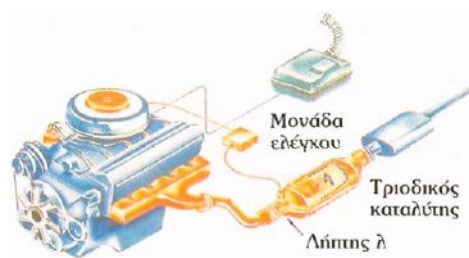
Τριοδικός καταλύτης που έχει τοποθετηθεί σε συμβατικό κινητήρα για την ελάττωση των ρύπων

#### 4.6.3.2 Ρυθμιζόμενος Τριοδικός Καταλύτης

Ο ρυθμιζόμενος τριοδικός καταλύτης συνεργάζεται με εγκέφαλο και λήπτη λάμδα λ\*. Η καταλυτική απόδοση του ξεπερνά το 94%. Τοποθετείται δηλαδή σε αυτοκίνητα που διαθέτουν ηλεκτρονική μονάδα ελέγχου καυσαερίων και λήπτη λ.

\*Ο λήπτης λάμδα λ ή αισθητήρας οξυγόνου είναι ένα εξάρτημα που τοποθετείται στην πολλαπλή εξαγωγή πριν τον καταλύτη και μετράει την ποσότητα του οξυγόνου που υπάρχει μέσα στα καυσαέρια.

Ο εγκέφαλος λαμβάνει υπ' όψη του το στοιχείο αυτό και ελέγχει τα μπεκ ώστε αυτά να ψεκάζουν λίγο παραπάνω ή λίγο λιγότερο ώστε το μίγμα να είναι το κανονικό για σωστή καύση.

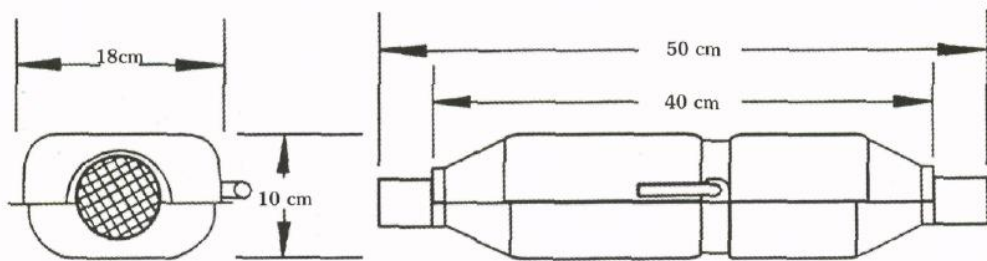


Τριοδικός ρυθμιζόμενος καταλύτης με λήπτη λάμδα

#### 4.6.3.3 Τριοδικός σε Συνδυασμό με Οξειδωτικό (και αέρα προσαγωγής)

Στις Ηνωμένες Πολιτείες τον τελευταίο καιρό χρησιμοποιείται από μερικές εταιρείες ο συνδυασμός **τριοδικού** και **οξειδωτικού** καταλύτη. Προηγείται ο τριοδικός που βρίσκεται κοντά στην πολλαπλή εξαγωγή και ακολουθεί ο οξειδωτικός.

Αυτό γίνεται διότι στον ενδιάμεσο κενό χώρο γίνεται προσαγωγή φρέσκου αέρα από το περιβάλλον με σκοπό την μείωση των ρύπων.



9600 Series Converters are Three-Way + Oxidation

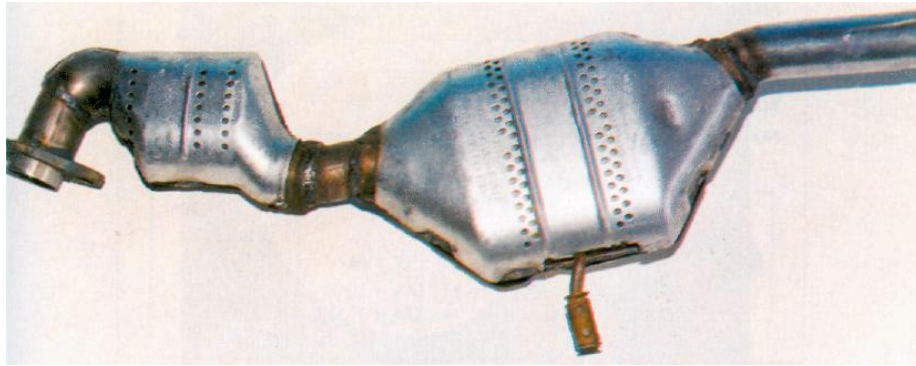
Συνδυασμός τριοδικού και οξειδωτικού καταλύτη

## Προκαταλύτης

Ο προκαταλύτης είναι ένας απλός **οξειδωτικός καταλύτης**, μικρός στο μέγεθος ο οποίος είναι τοποθετημένος στην πολλαπλή πριν τον κύριο καταλυτικό μετατροπέα. Συγκεκριμένα τοποθετείται πολύ κοντά στις βαλβίδες εξαγωγής. Είναι κατασκευασμένος από κεραμικό μονόλιθο ή από μεταλλικό foil και χρησιμοποιεί τα ευγενή μέταλλα πλατίνα ή παλλάδιο για τις αντιδράσεις μετατροπής των ρυπών.

Κατά τη φάση της προθέρμανσης του κινητήρα και μέχρι να ζεσταθεί ο κυρίως καταλύτης, έχει επιτευχθεί η άμεση προθέρμανση του προκαταλύτη επειδή ακριβώς έχει μικρό όγκο και βρίσκεται πολύ κοντά στις βαλβίδες εξαγωγής.

Αυτός είναι και ο βασικός σκοπός ύπαρξης του προκαταλύτη, το ότι αρχίζουν σχεδόν ταυτόχρονα με την εκκίνηση του κινητήρα και οι αντιδράσεις μετατροπής των ρυπών. Τέλος, σημαντικό ότι ο προκαταλύτης προθερμαίνει πολύ πιο γρήγορα τον κυρίως καταλύτη και ο χρόνος αναμονής προθέρμανσης αυτού ελαχιστοποιείται.



Σύστημα κυρίως καταλύτη και προκαταλύτη

## Ο Καταλύτης στον Πετρελαιοκινητήρα

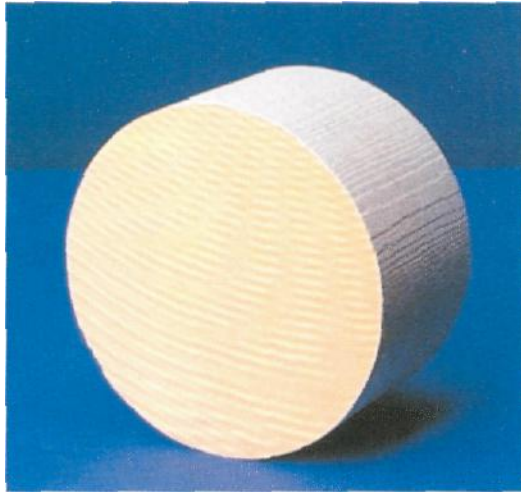
Ο καταλυτικός μετατροπέας που χρησιμοποιείται στους πετρελαιοκινητήρες είναι ένας **απλός οξειδωτικός καταλύτης** με λίγο μεγαλύτερες διαστάσεις ίσως από τον οξειδωτικό του βενζινοκινητήρα που μελετήσαμε μέχρι τώρα. Αυτό συμβαίνει επειδή ο κυβισμός των πετρελαιοκινητήρων είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από αυτόν των βενζινοκινητήρων και η παροχή των καυσαερίων αρκετά μεγαλύτερη.

Ο καταλύτης του παρακάτω σχήματος είναι ένας οξειδωτικός καταλύτης με κεραμικό φορέα με ενδιάμεσο στρώμα που αυξάνει την εσωτερική επιφάνεια των αγωγών ροής κατά 8.000 φορές.

Το ευγενές μέταλλο που χρησιμοποιείται σε αυτού του τύπου καταλύτες είναι η πλατίνα (Pt).

Ακριβώς μετά τον οξειδωτικό καταλύτη τοποθετείται ένα ειδικό φίλτρο για τη συγκράτηση της αιθάλης κατασκευασμένο από το ίδιο κεραμικό υλικό.





→ Κεραμικός φορέας από καταλύτη  
ενός πετρελαιοκινητήρα



→ Φίλτρο κατακράτησης  
μικροσωματιδίων

## 4.7 Ζημιές Του Καταλυτικού Μετατροπέα

Για τη σωστή λειτουργία του καταλύτη εξαιρετική σημασία έχει η κατ' αρχήν σωστή τοποθέτηση του, καθώς και ο περιοδικός έλεγχος του σε ολόκληρη τη διάρκεια ζωής του. Όμως η ζωή τους μπορεί να μειωθεί, αν το όχημα δε συντηρείται σωστά ή ο κινητήρας δε λειτουργεί κανονικά. Όταν ένας καταλύτης καταστρέφεται πρόωρα, είναι απολύτως απαραίτητο να βρεθεί η αιτία της βλάβης. Θα μπορούσαμε να κατατάξουμε τις ζημιές που παθαίνουν οι μετατροπείς σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τις αιτίες που τις προκαλούν:

- 1) Απενεργοποίηση των ευγενών μετάλλων
- 2) Θερμικές καταπονήσεις
- 3) Μηχανικές καταπονήσεις

### **4.7.1 Απενεργοποίηση των ευγενών μετάλλων (Δηλητηρίαση του καταλύτη)**

Η απενεργοποίηση των ευγενών μετάλλων έχει σαν αποτέλεσμα την παύση λειτουργίας του μετατροπέα. Οφείλεται στις παρακάτω βασικές αιτίες:

- **Δηλητηρίαση από μόλυβδο**

Ο μόλυβδος που περιέχεται στη βενζίνη καθώς και σε μερικά πρόσθετα καύσιμα που χρησιμοποιούν οι ιδιοκτήτες αυτοκινήτων, καταστρέφει σημαντικά τον καταλυτικό μετατροπέα σε βαθμό που να τον καθιστά εντελώς άχρηστο. Η δηλητηρίαση από το μόλυβδο είναι μια χημική αντίδραση. Ο μόλυβδος αντιδρά με τα ευγενή μέταλλα μέσα στον καταλύτη εξουδετερώνοντας την ικανότητά τους να επιταχύνουν τις χημικές αντιδράσεις.

Η κατανάλωση ενός γεμάτου ρεζερβουάρ βενζίνης με μόλυβδο μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την αποτελεσματικότητα του καταλύτη, χωρίς όμως η ζημιά να είναι ανεπανόρθωτη. Δύο ή τρία γεμάτα ρεζερβουάρ με μολυβδούχο βενζίνη θα προκαλέσουν μόνιμη καταστροφή. Ο μόλυβδος στην εξάτμιση μπορεί να ανιχνευτεί με τη βοήθεια ενός χημικά επεξεργασμένου χαρτιού το οποίο ακουμπάμε στις αποθέσεις που σχηματίστηκαν είτε στο σύστημα εξάτμισης είτε στον καταλύτη. Αυτό το χαρτί υποδεικνύει την παρουσία μόλυβδου αλλάζοντας χρώμα.

- **Βούλωμα**

Η έλλειψη επιτάχυνσης και η απώλεια ιπποδύναμης μπορεί να αποτελούν ενδείξεις βουλώματος του συστήματος εξάτμισης, συνήθως στον καταλύτη. Αυτό το είδος της βλάβης συνήθως προκαλείται από σωματίδια προερχόμενα από τη μηχανή λόγω κακής λειτουργίας, υπερβολική κατανάλωση λαδιού ή από σκουριά στο σωλήνα της πολλαπλής εξαγωγής.

- **Καπνιά (Επικαθήσεις άνθρακα)**

Η καπνιά αυτή επικαλύπτει τα ευγενή μέταλλα και «φράζει τους πόρους» μέσα στους οποίους γίνονται οι αντιδράσεις. Η καπνιά αυτή είναι καμένος άνθρακας που προέρχεται από την κακή καύση του καυσίμου από καμένα λάδια ή από την καύση αντιψυκτικού υγρού.

## 4.7.2 Θερμική Καταπόνηση

### • Λιώσιμο του μονόλιθου

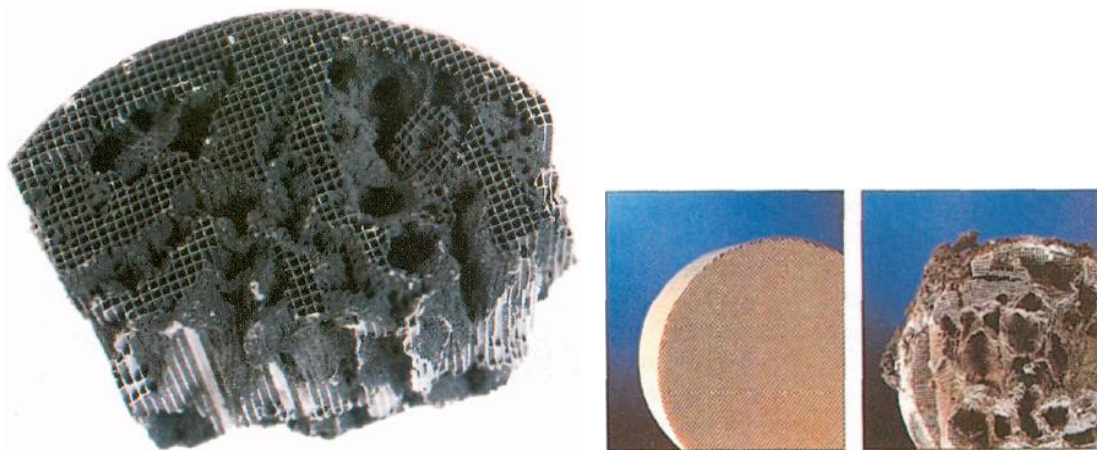
Πολλά πράγματα που συμβαίνουν σε έναν κινητήρα μπορεί να επηρεάσουν την απόδοση του καταλυτικού μετατροπέα, αλλά το μόνο που μπορεί να προκαλέσει τήξη του μονόλιθου είναι η είσοδος άκαυστου καυσίμου στον καταλύτη λόγω κακής λειτουργίας της μηχανής. Η ζημιά που προκαλείται κυμαίνεται από μικρή πτώση της αποτελεσματικότητας του καταλύτη έως και πλήρες λιώσιμο του μονόλιθου. Προβλήματα στο σύστημα ανάφλεξης είναι συνήθως η αιτία της εισόδου άκαυστου καυσίμου στο σύστημα εξάτμισης με αποτέλεσμα την αύξηση του επιπέδου των υδρογονανθράκων στα καυσαέρια. Μόλις αυτοί οι υδρογονάνθρακες φτάσουν στον καταλύτη, και με δεδομένη την υψηλή θερμοκρασία στην οποία λειτουργεί (περίπου 1.000 °C, καίγονται μέσα σε αυτόν. Αυτό προκαλεί ακόμα μεγαλύτερη αύξηση της θερμοκρασίας, μέχρι το σημείο όπου ο κεραμικός μονόλιθος λιώνει (1.400°C). Χρειάζονται μόνο δύο δευτερόλεπτα χωρίς ανάφλεξη στον κύλινδρο, όταν η μηχανή λειτουργεί υπό χαμηλό φορτίο, για να λιώσει ο μονόλιθος εντελώς.

### 4.7.3 Μηχανική Καταπόνηση

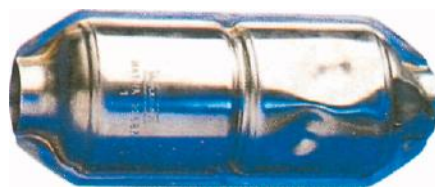
- Σπάσιμο λόγω πρόσκρουσης

Ο κεραμικός μονόλιθος που σχηματίζει το εσωτερικό στρώμα του καταλύτη είναι εξαιρετικά ευαίσθητος σε χτυπήματα. Με δεδομένη τη θέση του στο όχημα εκτίθεται σε κάθε είδους κακομεταχείριση. Επίσης, οι δονήσεις από ένα χαλαρό σύστημα εξάτμισης λόγω κακής στερέωσης μπορούν να προκαλέσουν σπασίματα του κεραμικού μονόλιθου. Γι' αυτό ακριβώς όπως έχουμε γράψει στις πρώτες σελίδες οι καταλύτες προστατεύονται εξωτερικά από ένα μεταλλικό περίβλημα που εμποδίζει πέτρες ή άλλα αντικείμενα, που μπορεί να βρεθούν στο δρόμο και να σπάσουν το μονόλιθο.

*Ακολουθούν οι εικόνες που σχετίζονται με τις ζημιές σε έναν καταλύτη:*



Θερμική καταπόνηση σε κεραμικό καταλύτη (Τήξη του φορέα)



Μηχανική καταπόνηση καταλύτη (Εξωτερική ζημιά στο περίβλημα του καταλύτη)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### <<ΚΕΛΙΑ (ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ) ΚΑΥΣΙΜΟΥ>>

#### 5.1 Γενικά Στοιχεία

Αν και τα κελιά (ή κυψελίδες) καυσίμου ανακαλύφθηκαν κατά τα μέσα της βιομηχανικής επανάστασης, ο ρόλος τους άρχισε να ξεκαθαρίζει 150 χρόνια αργότερα. Ένας από τους πρωτοπόρους στον τομέα, ο Sir Francis Bacon, ομολογούσε πριν από 30 χρόνια ότι είναι καλύτερα να αποφεύγονται προβλέψεις σχετικά με την εξέλιξη των κελιών καυσίμου και ότι οποιαδήποτε μελλοντική εκτίμηση θα μπορούσε να χαρακτηριστεί αργότερα βιαστική. Η συγκρατημένη αισιοδοξία αν όχι απαισιοδοξία του θα πρέπει να αποδοθεί σε δύο κυρίως λόγους:

- i) Στο γεγονός ότι η επιστήμη της ηλεκτροχημείας αναπτύχθηκε ουσιαστικά και με ραγδαίο ρυθμό τα τελευταία χρόνια, οπότε απαραίτητες έννοιες για την κατανόηση ηλεκτροδιακών και ηλεκτροχημικών φαινομένων που συνοδεύουν την λειτουργία ενός κελιού καυσίμου ήταν γενικώς δυσνόητες, και
- ii) στο ότι η ανάπτυξη ηλεκτρολυτών (κυρίως στερεού τύπου ) και ηλεκτροδίων κατάλληλων για τις εξειδικευμένες και υψηλών απαιτήσεων χρήσεις και τους περιορισμούς που υπεισέρχονται στον σχεδιασμό ενός κελιού καυσίμου, είναι και αυτά "μόδα" των τελευταίων χρόνων, μετά την ραγδαία ανάπτυξη της επιστήμης των υλικών.

*Σήμερα το μέλλον των κελιών καυσίμου είναι περισσότερο "καθαρό" και ευοίωνο. Οι προβλέψεις είναι πλέον αισιόδοξες: Μονάδες παραγωγής ενέργειας βασιζόμενες στην χρήση κελιών καυσίμου φωσφορικού οξέως (Phosphoric acid fuel cells, PAFC) βρίσκονται σε συνεχή παραγωγική διαδικασία, αλκαλικά κελιά*

καυσίμου εισέρχονται στην δεύτερη δεκαετία χρήσης τους ως συστήματα παραγωγής ενέργειας σε διαστημικές πτήσεις, κελιά καυσίμου μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων υπόκεινται σε τεράστια ανά-πτυξη για εφαρμογές στην μεταφορά και συγκοινωνία (αυτοκίνητα), ενώ κελιά καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων, αλλά κυρίως κελιά στερεών οξειδίων (*solid oxide fuel cells, SOFCs*), που φιλοδοξούν να αποτελέσουν τον ρόλο μονάδων παραγωγής ηλεκτρισμού σε ευρεία κλίμακα, είναι πλέον στο στάδιο της επίδειξης. Τεράστιες εταιρίες όπως η *Westinghouse* στην Αμερική και η *Siemens* στην Ευρώπη, έχουν συνδέσει άμεσα τις δραστηριότητες τους στην ανάπτυξη και βιομηχανοποίηση των κελιών καυσίμου. Αυτό που δεν έχει φυσικά σήμερα ακόμα απαντηθεί, αλλά που φαίνεται ευοίωνο, είναι κατά πόσον τα κελιά καυσίμου μπορούν να ανταγωνιστούν από άποψη αγοράς και εγκατάστασης τις ήδη εγκατεστημένες κλασικές τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας, παρέχοντας αξία στον πελάτη.

Εκτός από λόγους απόδοσης που θα αναπτύξουμε παρακάτω, τα κελιά καυσίμου φαίνεται να συγκρίνονται ευνοϊκά σε σχέση με τις κλασικές μεθόδους εφόσον αποτελούν "καθαρές" τεχνολογίες -τεχνολογίες δηλαδή με περιορισμένη έως καθόλου ρυπογόνο απόδοση στην ατμόσφαιρα- γεγονός που περιορίζει τα έξοδα ελέγχου εκπομπών των ρύπων, που ως γνωστόν αποτελούν σήμερα ένα από τα σημαντικότερα κονδύλια που πρέπει να διαθέσει μια βιομηχανία για να προσαρμόσει την παραγωγή της με τους αυστηρούς κανόνες που έχουν θεσπιστεί από την σύγχρονη κοινωνία για την ποιότητα του περιβάλλοντος. Τα κελιά καυσίμου είναι δηλαδή εκ φύσεως "φιλικά" προς το περιβάλλον.

Το φυσικό αέριο εισέρχεται σε μια μονάδα αναμόρφωσης όπου με την χρήση  $H_2O$  και θερμότητας (η αναμόρφωση είναι ενδόθερμη διεργασία) μετατρέπεται σε μίγμα  $H_2$ ,  $CO$  και  $CO_2$ . Το  $H_2$  και  $CO$  αποτελούν άριστα καύσιμα για τα κελιά καυσίμου που έπονται στην διάταξη της διεργασίας. Τροφοδοτούνται λοιπόν στην μονάδα του κελιού καυσίμου για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε μορφή συνεχούς ρεύματος μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που θα



περιγράψουμε σε παρακάτω κεφάλαιο. Οι αντιδράσεις αυτές είναι εξώθερμες και ως εκ τούτου, μέρος της ενέργειας τους υπό μορφή θερμότητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενεργοβόρα διεργασία της αναμόρφωσης. Ακολουθεί μια μονάδα μετατροπής του συνεχούς ρεύματος σε εναλλασσόμενο πριν μεταφερθεί στον πελάτη. Ως γνωστόν, η μεταφορά του εναλλασσομένου ρεύματος, σε σύγκριση με την μεταφορά του συνεχούς, εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα από πλευράς απωλειών.

## 5.2 Περιγραφή Κελιού Καυσίμου

### 5.2.1 Μορφολογία

Στην προσπάθεια να δώσουμε ένα κατανοητό και κατά το δυνατόν σαφή ορισμό για το τι είναι τα κελιά καυσίμου, θα μπορούσαμε να πούμε ότι:

*"κελιά καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν την χημική ενέργεια απευθείας σε ηλεκτρική και κάποιο ποσοστό της σε θερμότητα".*

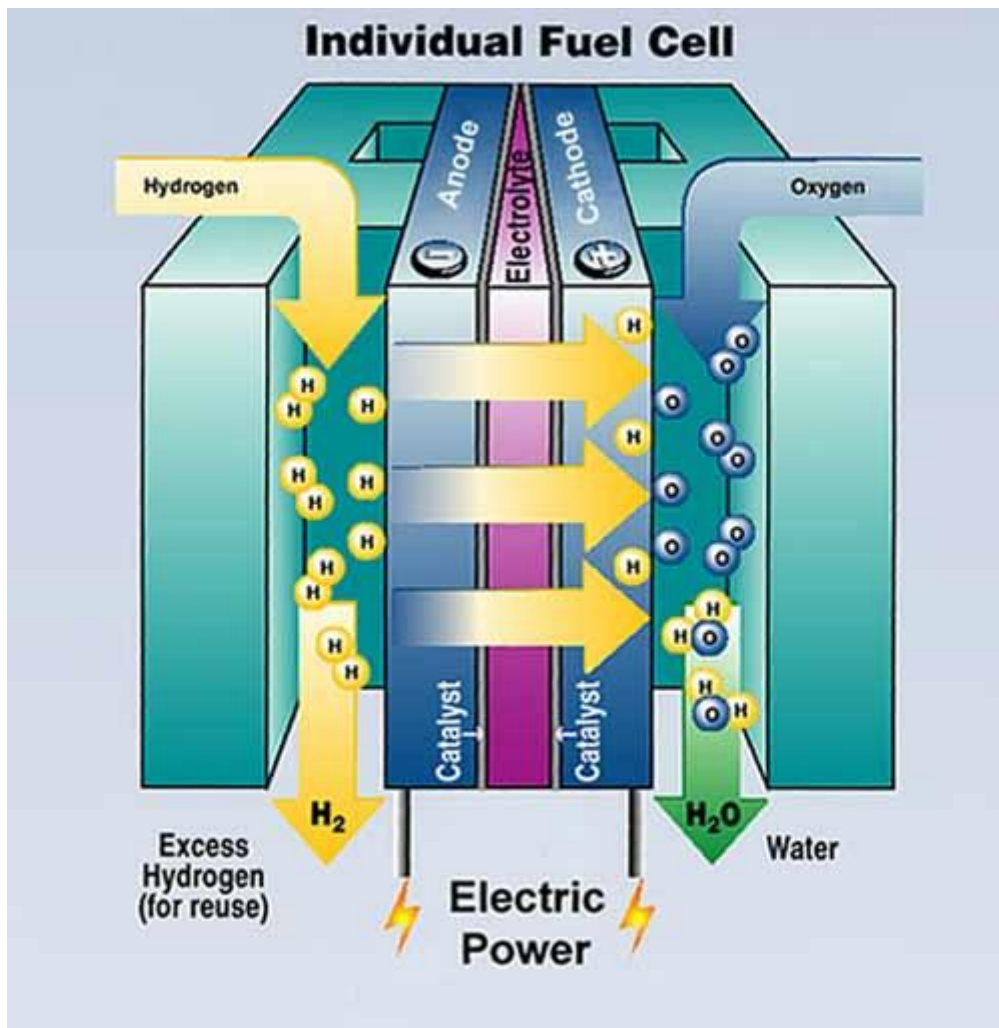
Μια παραστατική εικόνα ενός κελιού καυσίμου που λειτουργεί με  $H_2$  σαν καύσιμο (το οποίο μπορεί να προέρχεται από μια διεργασία αναμόρφωσης κάποιου υδρογονάνθρακα) και αέρα σαν οξειδωτικό, φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

Το κελί απαρτίζεται από τρία βασικά μέρη:

- ▶ Την κάθοδο
- ▶ Τον ηλεκτρολύτη
- ▶ Την άνοδο

Η κάθοδος τροφοδοτείται συνεχώς με οξειδωτικό (π.χ. αέρα) ενώ η άνοδος με το καύσιμο, και το αποτέλεσμα όπως θα διαφανεί παρακάτω είναι η

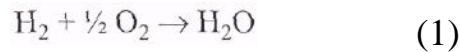
ολοκλήρωση μιας χημικής αντίδρασης, επιτελούμενης σε δυο επιμέρους ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (ημι-αντιδράσεις) με επακόλουθο την συνεχή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.



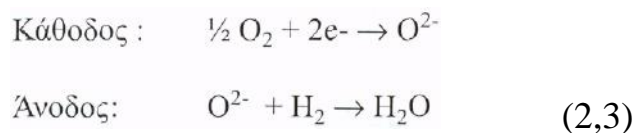
Σχήμα: Τυπική αναπαράσταση ενός κελιού καυσίμου (Fuel Cell)

Για να αποφύγουμε την σύγχυση των κελιών καυσίμου με τις μπαταρίες, μια έννοια που κατά κάποιον τρόπο είναι γνωστή σε όλους, αξίζει εδώ να τονίσουμε μια ουσιώδη διαφορά τους. Ένα κελί καυσίμου είναι μια συσκευή συνεχούς μετατροπής ενέργειας, ενώ μια μπαταρία είναι μια συσκευή αποθήκευσης ενέργειας και άρα περιορισμένης χρήσης.

Αν και η συνολική χημική αντίδραση που θα επιτελείται στο κελί του παραπάνω σχήματος θα είναι απλά η καύση του  $H_2$  από το  $O_2$  για παραγωγή νερού,



εκείνο που διακρίνει την παρούσα διεργασία από μια απλή καύση είναι ότι η παραπάνω αντίδραση επιτελείται κατά το ήμισυ στο καθοδικό μέρος του κελιού και κατά το ήμισυ στο ανοδικό, υπό μορφή ημι-αντιδράσεων ηλεκτροχημικής φύσης (αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου), έτσι ώστε το συνολικό αποτέλεσμα, δηλαδή το άθροισμα των δύο ημι-αντιδράσεων να δίνει την συνολική αντίδραση (1):



Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι ένα υγρό ή ένα στερεό και εκτός του ότι λειτουργεί ως μια ιοντική γέφυρα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, της ανόδου και της καθόδου, από πρακτική άποψη διαδραματίζει και τον ρόλο του διαχωριστή των αντιδρώντων στα δύο μέρη του κελιού και μονώνει ηλεκτρονιακά την άνοδο από την κάθοδο. Δεν είναι δηλαδή σε καμιά περίπτωση καλός ηλεκτρονιακός αγωγός. Στην περίπτωση που αναλύουμε ο ηλεκτρολύτης που επιλέχθηκε ως παράδειγμα είναι ζirkονία ( $ZrO_2$ ) σταθεροποιημένη με ίττρια ( $Y_2O_3$ ), ένας αγωγός ιόντων  $O^{2-}$ , που παίζει τον ρόλο της γέφυρας για την μεταφορά των ιόντων  $O^{2-}$  που σχηματίζονται στην κάθοδο, προς την άνοδο όπου θα συναντήσουν και θα μετατρέψουν το καύσιμο ( $H_2$ ) σύμφωνα με την εξίσωση (3).

Η μεταφορά αυτή ιόντων  $O^{2-}$  είναι αυθόρμητη. Κινούσα δύναμη για αυτή τη μεταφορά είναι το διαφορετικό ηλεκτροχημικό δυναμικό του  $O^{2-}$  στις δύο διεπιφάνειες (καθοδική και ανοδική).

Αυτή η προκύπτουσα, κατευθυνόμενη και αυθόρμητη κίνηση ιόντων θα γίνεται εσαεί εφόσον τα τμήματα του κελιού τροφοδοτούνται συνεχώς με καύσιμο και οξειδωτικό και εφόσον το εξωτερικό κύκλωμα είναι κλειστό με κάποιο εξωτερικό φορτίο αντίστασης ( $R_{ex}$ ), ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί ο κύκλος του ηλεκτρονιακού φορτίου.

Τονίζεται ότι στο εξωτερικό κύκλωμα θα ρέουν ηλεκτρόνια σε αντίθεση με αυτό που συμβαίνει στο εσωτερικό του κελιού (στον στερεό ηλεκτρολύτη), όπου μετακινούνται ιόντα.

Η διεργασία που περιγράψαμε παραπάνω αφορά την μεταφορά ηλεκτρικών φορτίων δια μέσου ενός ηλεκτρικού πεδίου με δυναμικό  $V_{cell}$ , δηλαδή την διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται στα δύο ηλεκτρόδια του κελιού. Ως είναι φυσικό, αυτή η κίνηση φορτίων αντιπροσωπεύεται από την παραγωγή ηλεκτρικού έργου ίσου με:

$$W = -nFV_{cell} \quad (4)$$

### 5.2.2 Απόδοση κελιού καυσίμου

**Θερμοδυναμικό συντελεστή** (ή βαθμό) απόδοσης ενός κελιού καυσίμου ορίζουμε το ποσοστό της ενέργειας που μπορεί αυτό να αποδώσει ως ηλεκτρική. Την απόδοση δηλαδή της μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική που αυτό επιτελεί.

Σε μια χημική αντίδραση, η αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας ( $\Delta G$ ) είναι ίση με το ολικό αντιστρεπτό έργο αποδιδόμενο από αυτή. Το έργο αυτό περιλαμβάνει όλα τα είδη έργου (μηχανικό, ηλεκτρικό, μεταβολής όγκου, κτλ). Απαλείφοντας το έργο μεταβολής όγκου,  $p\Delta V$  (δεν υφίσταται στην προκειμένη περίπτωση), έχουμε:

$$-\Delta G = W_{rev} \quad (5)$$

όπου  $W_{\text{rev}}$  είναι το συνολικό έργο που παράγεται από την επιτέλεση της αντίδρασης (1).

Εφόσον όμως η αντίδραση (1) επιτελείται μέσω των ημι-αντιδράσεων (2) και (3) που συνοδεύονται από την μετακίνηση ηλεκτρικών φορτίων σε ένα πεδίο δυναμικού  $V_{\text{rev}}$  ( $V_{\text{rev}}$  είναι το αντιστρεπτό δυναμικό ή δυναμικό ισορροπίας που αντιστοιχεί στην αντίδραση (1), που αναπτύσσει το κελί σε συνθήκες αντιστρεπτότητας), θα έχουμε παραγωγή ηλεκτρικού έργου ίσου με:

$$-W_{\text{el}} = nFV_{\text{rev}} \quad (6)$$

όπου  $n$  το φορτίο του ιόντος (αριθμός μεταφερόμενων  $e^-$  ανά κύκλο) και  $F$  η σταθερά Faraday.

Εάν θεωρήσουμε ότι αυτό είναι το μόνο έργο που παράγεται από το κελί, θα πρέπει:

$$W_{\text{rev}} = W_{\text{el}} \Rightarrow -\Delta G = nFV_{\text{rev}} \quad (7)$$

Με άλλα λόγια, η ιδανική (κάτω από συνθήκες αντιστρεπτότητας) μέγιστη απόδοση του κελιού, για την μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, είναι 100%. Για ουσιώδη όμως σύγκριση με τα κλασικά συστήματα μετατροπής ενέργειας, δεν πρέπει να θεωρήσουμε ως βάση το ολικό διαθέσιμο έργο ( $\Delta G$ ) μιας αντίδρασης.

Ως γνωστό κατά την επιτέλεση μιας χημικής αντίδρασης μέρος αυτού του έργου καταναλίσκεται για βασικές διεργασίες που σχετίζονται με την τάξη και την αταξία του συστήματος, δηλαδή την μεταβολή της εντροπίας του. Το έργο αυτό δεν είναι διαθέσιμο για μας. Η μεταβολή στην ενθαλπία ( $\Delta H$ ) μεταξύ των προϊόντων και αντιδρώντων της αντίδρασης αποτελεί μέτρο του εξωτερικά διαθέσιμου έργου της αντίδρασης, εφόσον αυτή η μεταβολή περιλαμβάνει το έργο που χάνεται (δεν είναι διαθέσιμο) για την αύξηση της εντροπίας (πράγματι,  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ ).

Αυτή λοιπόν η ποσότητα θα πρέπει να αποτελέσει και το μέτρο σύγκρισης. Το  $\Delta H$  είναι εν γένει μεγαλύτερο του  $\Delta G$  κατά 10-20% περίπου για τις περισσότερες αντιδράσεις που θα μπορούσαμε να επιτελέσουμε σε ένα κελί καυσίμου (παρακάτω πίνακας).

Έτσι ένας πλεονεκτικότερος ορισμός της απόδοσης ενός κελιού καυσίμου θα βασίζεται στο  $\Delta H^\circ$  και θα δίνεται από την σχέση:

$$\varepsilon_{\max} = \Delta G / \Delta H^\circ = -nFV_{\text{rev}} / \Delta H^\circ \quad (8)$$

Όπως θα δούμε παρακάτω, ένα κελί καυσίμου δεν λειτουργεί κάτω από συνθήκες αντιστρεπτότητας (δηλαδή στο  $V_{\text{rev}}$ ). Το πραγματικό δυναμικό λειτουργίας του κελιού,  $V_{\text{cell}}$ , για λόγους που θα αναπτύξουμε, είναι συνήθως σημαντικά μικρότερο από το δυναμικό ισορροπίας,  $V_{\text{rev}}$ . Έτσι η πραγματική (και όχι η μέγιστη) απόδοση του κελιού θα δίδεται από:

$$\varepsilon_o = -nFV_{\text{cell}} / \Delta H^\circ = (-nFV_{\text{rev}} / \Delta H^\circ)(V_{\text{cell}} / V_{\text{rev}}) = \varepsilon_{\max} \varepsilon_p \quad (9)$$

όπου  $\varepsilon_p = V_{\text{cell}} / V_{\text{rev}}$  ονομάζεται απόδοση δυναμικού (voltage efficiency) του κελιού.

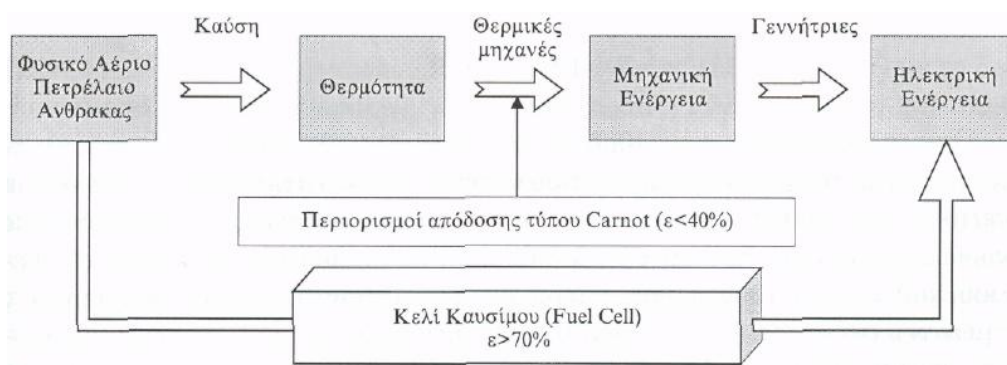
Πίνακας: Standard ελεύθερη ενέργεια ( $\Delta G^\circ$ ), ενθαλπία ( $\Delta H^\circ$ ) και μέγιστος συντελεστής απόδοσης μερικών αντιδράσεων που πιθανόν να εφαρμόζονται σε κελιά καυσίμου

| a/a | Αντίδραση  | $-\Delta G^\circ$ , kcal | $-\Delta H^\circ$ , kcal | $V_{\text{rev}}$ , V | $\varepsilon_{\max}$ , % |
|-----|--|--------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
| 1   | $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$                          | 56.69                    | 68.32                    | 1.229                | 83                       |
| 2   | $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$            | 195.5                    | 212.8                    | 1.060                | 92                       |
| 3   | $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  | 503.9                    | 530.61                   | 1.093                | 95                       |
| 4   | $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 168.95                   | 182.61                   | 1.222                | 93                       |
| 5   | $\text{C} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$                                     | 32.81                    | 26.24                    | 0.712                | 124                      |
| 6   | $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$                                  | 61.45                    | 67.63                    | 1.333                | 91                       |
| 7   | $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$                                   | 24.57                    | 28.9                     | 1.066                | 85                       |

### 5.2.3 Σύγκριση με την κλασική στοιχειοθεσία μετατροπής ενέργειας

Όπως περιγράψαμε παραπάνω ένα κελί καυσίμου μετατρέπει την χημική ενέργεια απευθείας σε ηλεκτρική. Ως γνωστόν η κλασική στοιχειοθεσία μετατροπής της χημικής ενέργειας, που περιλαμβάνει ένα καύσιμο, σε ηλεκτρική γίνεται με μια σειρά βημάτων που δείχνονται στο παρακάτω σχήμα. Αρχικά απαιτείται η καύση του καυσίμου με  $O_2$  η οποία θα αποδώσει την χημική ενέργεια υπό μορφή θερμότητας. Κατόπιν αυτή η ενέργεια με την χρήση θερμικών μηχανών (π.χ. τουρμπίνες), θα μετατραπεί σε μηχανική. Σημειωτέον ότι μια τέτοια μετατροπή υπόκειται σε περιορισμούς απόδοσης τύπου Carnot που καθορίζονται από την διαφορά  $T_1-T_2$  μεταξύ της διαθέσιμης θερμής και ψυχρής δεξαμενής:

$$\varepsilon = (T_1 - T_2) / T_1 \quad (10)$$



Σχήμα: Σύγκριση κλασικής στοιχειοθεσίας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική με το κελί καυσίμου

Οι περιορισμοί αυτοί υποβαθμίζουν τη απόδοση μετατροπής της θερμότητας σε μηχανική ενέργεια σε ένα επίπεδο του 20-40%. Δεδομένου ότι η χρήση γεννητριών για την περαιτέρω μετατροπή της μηχανικής ενέργειας σε ηλεκτρική θα συνοδεύεται και αυτή από ένα ποσοστό απωλειών της τάξης του 10-20%, είναι επόμενο ότι μια κλασική στοιχειοθεσία μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική θα αποδίδει τελικώς στα επίπεδα του 15-30%, συνήθως. Οι πλέον σύγχρονες, κλασικού τύπου, διατάξεις μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική δεν ξεπερνούν το επίπεδο απόδοσης του 40%. Το κελί καυσίμου μη υποκείμενο στους περιορισμούς Carnot είναι ικανό να λειτουργήσει σε αποδόσεις που θα κυμαίνονται στο επίπεδο του 70% και πάνω.

Βέβαια το παραπάνω απαιτεί να έχουμε στην διάθεση μας το προς χρήση καύσιμο που είναι συνήθως (μα όχι πάντα) το  $H_2$ . Ένα ολοκληρωμένο εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με κελιά καυσίμου απαιτεί τον χημικό μετασχηματισμό των υδρογονανθράκων (που συνήθως διαθέτουμε σαν καύσιμα) σε υδρογόνο και CO ή  $CO_2$  (διεργασία αναμόρφωσης). Αν και έχουν αναπτυχθεί τεχνολογίες για την απευθείας (μέσα στον χώρο της ανόδου του κελιού) αναμόρφωση (την γνωστή μας εσωτερική αναμόρφωση, *internal reforming*) διάφορες άλλες διεργασίες όπως καθάρισμα του καυσίμου από θειούχες ενώσεις (καταστρέφουν τον καταλύτη της ανόδου και μολύνουν το περιβάλλον), μετατροπή του συνεχούς σε εναλλασσόμενο ρεύμα (κατάλληλο για μεταφορά) θα έχουν αναπόφευκτα μια κάποια μείωση της απόδοσης του κύκλου διεργασιών του εργοστασίου παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.



## 5.2.4 Τυπική συμπεριφορά κελιού καυσίμου

Η λειτουργικότητα ενός κελιού καυσίμου συνηθίζεται να περιγράφεται στα διαγράμματα "Τάσης-Έντασης" (Σχήμα που ακολουθεί) τα οποία συνήθως συνοδεύονται και από ένα δεύτερο y-άξονα που δείχνει την ισχύ  $P$  του κελιού, που είναι το γινόμενο της τάσης του κελιού επί την ένταση του:

$$P = I V_{\text{cell}} = I^2 R_{\text{ex}} \quad (11)$$

Όπως θα παρατηρήσουμε στο σχήμα παρακάτω η τάση του κελιού βαίνει συνεχώς ελαττούμενη από την μέγιστη τιμή της που αντιστοιχεί στο αντιστρεπτό δυναμικό του κελιού ( $V_{\text{rev}}$ ), καθώς το ρεύμα που διαρρέει το κελί αυξάνεται. Υπάρχουν τρεις κυρίως παράγοντες που συνεισφέρουν σε αυτή την μείωση της τάσης του κελιού, καθένας από τους οποίους υπερισχύει των άλλων σε διαφορετικές περιοχές τιμών του ρεύματος. Έτσι, σε χαμηλά ρεύματα εμφανίζεται μια εκθετικής μορφής μείωση της τάσης. Συνδέεται με την ευχέρεια που έχουν τα ηλεκτρόδια να επιτελούν αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου (ηλεκτροχημικές αντιδράσεις). Ονομάζεται περιοχή Υπέρτασης Ενεργοποίησης και η πτώση τάσης του κελιού που οφείλεται σε τέτοιους παράγοντες ονομάζεται **Υπέρταση Ενεργοποίησης,  $\Phi_{act}$** .

Σε ενδιάμεσα ρεύματα παρατηρούμε μια γραμμική μείωση της τάσης του κελιού καθώς αυξάνεται το ρεύμα. Είναι η περιοχή της Ωμικής Υπέρτασης, η περιοχή δηλαδή στην οποία η αντίσταση κυρίως του ηλεκτρολύτη στην διέλευση φορτίων (ιόντων), αλλά και των ηλεκτροδίων και των επαφών ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίων, στην διέλευση ηλεκτρονίων είναι εκείνη που καθορίζει την μεταβολή στο δυναμικό. Από την κλίση της μπορεί να προσδιοριστεί η εσωτερική ωμική αντίσταση του κελιού ( $R_{int}$ ). Η πτώση τάσης που οφείλεται στην ωμική αντίσταση του κελιού ονομάζεται **Ωμική Υπέρταση,  $\Phi_{ohm}$** .

Εάν τέλος προχωρήσουμε σε υπερβολικά μεγάλα ρεύματα, ο ρυθμός μεταφοράς ιόντων είναι τόσο γρήγορος, με αποτέλεσμα να μην δύναται η αέρια φάση να τροφοδοτήσει επαρκώς τα ηλεκτρόδια με αντιδρώντα. Έχουμε δηλαδή την εμφάνιση φαινομένων αντίστασης στη μεταφορά μάζας που καθορίζουν την λειτουργία του κελιού. Η περιοχή ονομάζεται περιοχή *Υπέρτασης Συγκέντρωσης*,  $\Phi_{con}$ , και η πτώση δυναμικού μπορεί να είναι τόσο μεγάλη μέχρι μηδενισμού της τάσης του κελιού.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, το πραγματικό δυναμικό λειτουργίας του κελιού αποκλίνει από το δυναμικό ισορροπίας,  $V_{rev}$ , βάση της σχέσης:

$$V_{cell} = V_{rev} - \Phi_{act} - \Phi_{ohm} - \Phi_{con} \quad (12)$$

Η σχέση αυτή γράφεται ισοδύναμα:

$$\Phi = V_{rev} - V_{cell} = \Phi_{act} + \Phi_{ohm} + \Phi_{con} \quad (13)$$

όπου η διαφορά,  $\Phi$ , του πραγματικού από το αντιστρεπτό δυναμικό του κελιού θα ονομάζεται *υπέρταση του κελιού*

Όπως είναι φανερό για να μεγιστοποιηθεί η ισχύς σε κάποια δεδομένη ένταση (ρεύμα)  $I$ , αρκεί να ελαχιστοποιηθούν οι παράγοντες που υποβαθμίζουν το δυναμικό από την τιμή ισορροπίας του, που είναι και η μέγιστη δυνατή. Με άλλα λόγια η υπέρταση ( $\Phi$ ) του κελιού πρέπει να ελαχιστοποιηθεί. Ταυτόχρονα, και εφόσον ( $V_{cell} \sim V_{rev}$ ) η απόδοση,  $\epsilon_o$ , του κελιού θα προσεγγίζει την μέγιστη τιμή  $\epsilon_{max}$  (εξίσωση 9). Είναι λοιπόν εύλογο ότι όλες οι προσπάθειες της σύγχρονης τεχνολογίας των κελιών καυσίμου επικεντρώνονται στην ανάπτυξη κελιών που να μπορούν να λειτουργήσουν σε μεγάλα ρεύματα, κρατώντας το δυναμικό τους κοντά στο δυναμικό ισορροπίας  $V_{rev}$ .

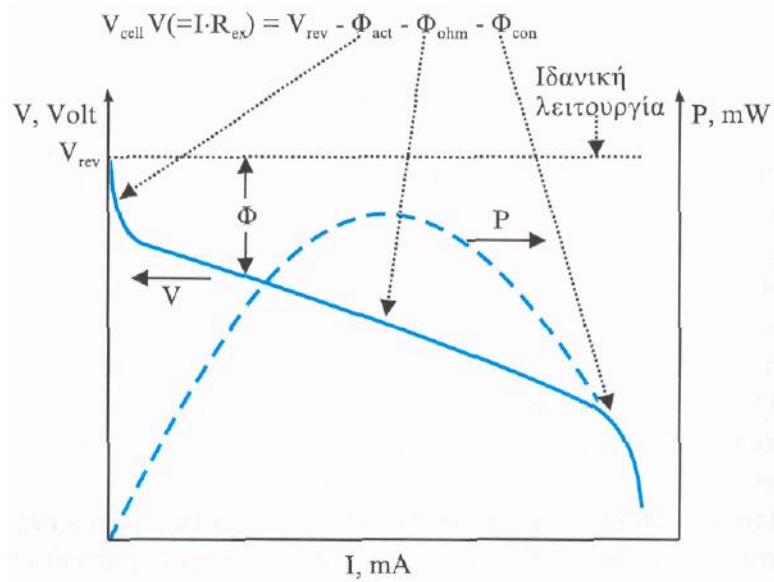
Σε αυτή την περίπτωση θα έχουμε:

- (i) μεγάλη παραγωγή πυκνότητας ισχύος  $p$ , υπό ταυτόχρονη
- (ii) υψηλή απόδοση  $\epsilon_0$ .

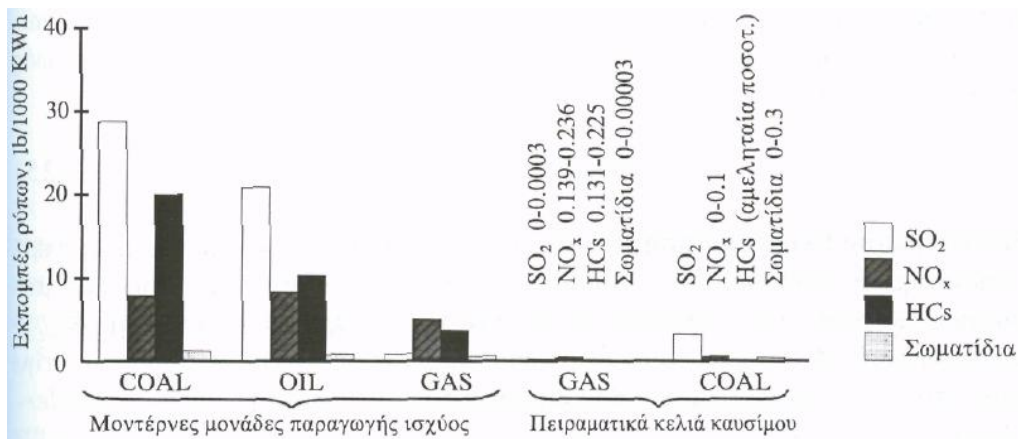
Θα πρέπει επίσης να τονιστεί η σημαντικά διαφορετική συμπεριφορά της πυκνότητας ισχύος,  $p$ , και της απόδοσης,  $\epsilon_0$ : Αυξανόμενου του ρεύματος που διαρρέει το κελί (παρακάτω σχήμα), η πυκνότητα ισχύος είναι συνεχώς αυξανόμενη (εκτός βέβαια αν οι τιμές δυναμικού γίνουν πολύ μικρές, προσεγγίζοντας το μηδέν). Αντίθετα η αποδοτικότητα του κελιού είναι συνεχώς φθίνουσα εφόσον είναι γραμμική συνάρτηση της συνεχώς μειούμενης τάσης του κελιού  $V_{\text{cell}}$  (εξίσωση 9).

Οι υψηλές τιμές απόδοσης στις οποίες αναφερόμαστε μπορούν να επιτευχθούν ανεξάρτητα από το μέγεθος του κελιού καυσίμου. Αυτό επιτρέπει την κατασκευή κελιών καυσίμου που θα παράγουν ηλεκτρική ενέργεια υψηλής απόδοσης σε μεγάλο εύρος τιμών ισχύος ανάλογα με τις απαιτήσεις μας. Τέτοιες δυνατότητες δεν είναι εφικτές στην περίπτωση των κλασικών συστημάτων παραγωγής ενέργειας.

Ένα επίσης σημαντικό πλεονέκτημα των κελιών καυσίμου για το οποίο θα πρέπει να γίνει ιδιαίτερη μνεία είναι η φιλικότητα τους προς το περιβάλλον. Τα κελιά καυσίμου αποτελούν αθόρυβη (δεν υπάρχουν πηγές δονήσεων) τεχνολογία χαμηλών εκπομπών αέριων ρύπων. Δεν ευνοείται ο σχηματισμός  $\text{NO}_x$ , ενώ αν το καύσιμο είναι το  $\text{H}_2$ , τότε το μόνο προϊόν είναι νερό. Στο σχήμα που ακολουθεί καθώς και στον πίνακα παρακάτω δείχνουμε μια τέτοια περιβαλλοντικής φύσεως σύγκριση.



Σχήμα: Τυπική συμπεριφορά λειτουργίας κελιού καυσίμου. Διάγραμμα τάσης-έντασης



Σχήμα: Εκπομπές ρύπων από σύγχρονους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που ακολουθούν την κλασική στοιχειοθεσία και από κελιά καυσίμου

Πίνακας :Σύγκριση εκπομπών ρύπων ενός αυτοκινήτου που διαθέτη μηχανή εσωτερικής καύσης και ενός αυτοκινήτου που κινείται με κελί καυσίμου.

|                 | Μηχανή εσωτερικής καύσης (g/mile) | Κελί καυσίμου (g/mile) | Μείωση ρύπων (%) |
|-----------------|-----------------------------------|------------------------|------------------|
| HCS             | 0.41                              | 0.0016                 | 99.61            |
| CO              | 3.2                               | 0.001                  | 99.97            |
| NO <sub>x</sub> | 2.0                               | 0.0004                 | 99.98            |

### ► Ανάλυση των υπερτάσεων που εμφανίζει ένα κελί καυσίμου

Η *συνολική υπέρταση* ή *πολωσιμότητα* ( $\Phi$ ) που εμφανίζει ένα κελί καυσίμου, όπως τονίσαμε, είναι το αθροιστικό αποτέλεσμα τριών παραγόντων όπως δίδεται από την εξίσωση 13. Παρακάτω περιγράφουμε εν συντομία τον τρόπο που μπορεί να μας οδηγήσει στην εκτίμηση του κάθε παράγοντα αυτού του αθροίσματος:

#### (a) Ωμική Υπέρταση ( $\Phi_{ohm}$ ):

Μπορεί να μετρηθεί με την τεχνική της διακοπής ρεύματος (Current interruption technique) και την βοήθεια ενός παλμογράφου και είναι ανάλογη του ρεύματος που διαρρέει το κελί. Είναι το αποτέλεσμα της συνολικής ηλεκτρικής αντίστασης που εμφανίζει το κελί εξ αιτίας της ωμικής αντίστασης των ηλεκτροδίων ( $R_{el}$ ), της αντίστασης του ηλεκτρολύτη στην αγωγή ιόντων ( $R_i$ ) και των ηλεκτρικών αντιστάσεων που εμφανίζονται στις επαφές ηλεκτροδίων-ηλεκτρολύτη ( $R_c$ ):

$$\Phi_{ohm} = I(R_{el} + R_i + R_c) = I \cdot R_{int} \quad (14)$$

### **(b) Υπέρταση Ενεργοποίησης ( $\Phi_{act}$ ):**

Είναι το άθροισμα των υπερτάσεων ενεργοποίησης της ανόδου και της καθόδου ως αποτέλεσμα αργών αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου που επιτελούνται σε αυτά τα ηλεκτρόδια. Η ανοδική ( $\Phi_{act,a}$ ) και καθοδική ( $\Phi_{act,c}$ ) υπέρταση ενεργοποίησης μπορεί να συσχετισθούν με την πυκνότητα ρεύματος ( $i$ , A/m<sup>2</sup>) που διαρρέει το κελί μέσω της εξίσωσης Butler-Volmer:

$$\begin{aligned} i &= i_{0,a} [\exp(\alpha_{a,a} F \Phi_{act,a} / RT) - \exp(-\alpha_{c,a} F \Phi_{act,a} / RT)] \\ i &= i_{0,c} [\exp(\alpha_{a,c} F \Phi_{act,c} / RT) - \exp(-\alpha_{c,c} F \Phi_{act,c} / RT)] \end{aligned} \quad (15,16)$$

όπου  $i_{0,a}$  και  $i_{0,c}$  είναι οι πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής ανόδου και καθόδου, αντίστοιχα,  $\alpha_{a,a}$  και  $\alpha_{c,a}$  είναι ο ανοδικός ( $i > 0$ ) και καθοδικός ( $i < 0$ ) συντελεστής μεταφοράς φορτίου της ανόδου, ενώ  $\alpha_{a,c}$  και  $\alpha_{c,c}$  είναι ο ανοδικός ( $i > 0$ ) και καθοδικός ( $i < 0$ ) συντελεστής μεταφοράς φορτίου της καθόδου. Οι ανοδικοί και καθοδικοί συντελεστές μεταφοράς φορτίου  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$  εξαρτώνται από τον μηχανισμό της ηλεκτροχημικής αντίδρασης που συμβαίνει στο ηλεκτρόδιο και παίρνουν τιμές τυπικά μεταξύ 0 και 2.

Παραπάνω έγινε αναφορά σε μια βασική παράμετρο των ηλεκτροδίων. Στην πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (exchange current density),  $i_0$ . Αυτή η παράμετρος είναι ιδιαίτερης σημασίας εφόσον καθορίζει το μέγεθος της υπέρτασης ενεργοποίησης που θα αναπτύξει η άνοδος και η κάθοδος (εξισώσεις 15 και 16).

Ένας καλός ηλεκτροκαταλύτης (ηλεκτρόδιο) θα χαρακτηρίζεται από μια υψηλή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής,  $i_0$  και σε αυτή την περίπτωση θα λέγεται μη-πολώσιμος. Στην αντίθετη περίπτωση αναφερόμαστε σε πολώσιμα ηλεκτρόδια.

Η εξίσωση Butler-Volmer:

$$i = i_0 [\exp(\alpha_a F \Phi / RT) - \exp(-\alpha_c F \Phi / RT)] \quad (17)$$

και ειδικότερα οι οριακές της προσεγγίσεις (high-field approximation) που ισχύουν ικανοποιητικά για μεγάλες υπερτάσεις ( $|\Phi| > \sim 150 \text{mV}$ ), δίνουν τις γνωστές εξισώσεις Tafel :

$$\Phi = (RT/\alpha_a F) \ln(i/i_0), \text{ για } i > 0$$

$$\Phi = (RT/\alpha_c F) \ln(-i/i_0), \text{ για } i < 0 \quad (18,19)$$

Μέσω αυτών των εξισώσεων μπορούμε να υπολογίσουμε τόσο την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής όσο και τους συντελεστές μεταφοράς φορτίου από την τετμημένη επί την αρχή και την κλίση των ευθειών Tafel, στα διαγράμματα Tafel, που εικονίζουν την μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος που διαρρέει το κελί, συναρτήσει της υπέρτασης (ανοδικής ή καθοδικής) στο επίπεδο  $\ln(i)$  - υπέρταση.

Ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, το οποίο θα βρίσκεται σε σταθερό περιβάλλον και δεν θα διαρρέεται από ρεύμα κατά την διάρκεια των πειραμάτων, είναι απαραίτητο για να μπορέσουμε να διαχωρίσουμε τις υπερτάσεις που αναπτύσσονται σε κάθε ηλεκτρόδιο (ανοδικό ή καθοδικό), και έτσι να προχωρήσουμε στην σωστή εκτίμηση των παραμέτρων. Όταν το κελί θα διαρέεται από ένα ρεύμα εντάσεως  $I$ , μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας ( $W$ ) και του βοηθητικού ( $C$ ) ηλεκτροδίου, τότε το δυναμικό  $V_{WR}$  που μετριέται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας ( $W$ ) και του ηλεκτροδίου αναφοράς ( $R$ ) - το ηλεκτρόδιο αναφοράς δεν διαρρέεται από ρεύμα - έχει προφανώς τροποποιηθεί από την τιμή ανοικτού κυκλώματος (σε  $I = 0$ ),  $V_{WR}^\circ$ , που είχε, κατά:

$\Phi_{WR} = V_{WR} - V_{WR}^{\circ}$ . Κάτω από κάποιες προϋποθέσεις, αποδεικνύεται ότι η υπέρταση  $\Phi_{\psi\kappa}$  αντιπροσωπεύει στην ουσία την υπέρταση  $\Phi_W$  που αναπτύχθηκε στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Υπενθυμίζεται ότι το ηλεκτρόδιο αναφοράς δεν επηρεάζεται από την ροή κάποιου ρεύματος ώστε να αναπτύξει υπέρταση. Έτσι, μετρώντας την  $\Phi_W$  σαν συνάρτηση του  $I$  και σχεδιάζοντας το διάγραμμα Tafel,  $\ln I$  versus  $\Phi_W$ , παίρνουμε από την κλίση τους συντελεστές μεταφοράς,  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$ , ενώ από την τετμημένη στην αρχή (για  $\Phi=0$ ) την τιμή του  $i_0$  (εξισώσεις 18,19).

**(c) Υπέρταση Συγκέντρωσης ( $\Phi_{con}$ ):**

Είναι το άθροισμα των υπερτάσεων που αναπτύσσονται στην άνοδο και την κάθοδο εξαιτίας φαινομένων αντίστασης στην μεταφορά μάζας (αργή μεταφορά μάζας) των αντιδρώντων ειδών προς τα ηλεκτρόδια. Για ένα κελί καυσίμου που λειτουργεί με  $H_2$  ως καύσιμο, αυτή η υπέρταση μπορεί να υπολογιστεί από την σχέση:

$$\Phi_{con} = (-RT/4F)[\ln(1-i/i_{L,c})+2\ln(1-i/i_{L,a})] \quad (20)$$

όπου  $i_{L,a}$  και  $i_{L,c}$  είναι η ανοδική και καθοδική πυκνότητα οριακού ρεύματος, αντίστοιχα. Όταν η μεταφορά μάζας στην αέρια φάση γίνει το βραδύ στάδιο της διεργασίας, τότε οι τιμές αυτών των παραμέτρων μπορούν να υπολογιστούν με την χρήση αναλυτικών ή εμπειρικών εξισώσεων που διέπουν την μεταφορά μάζας. Η υπέρταση συγκέντρωσης μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με κατάλληλο σχεδιασμό του ανοδικού και καθοδικού τμήματος του κελιού που θα αποφεύγει την δημιουργία αντιστάσεων στην μεταφορά μάζας, καθώς και με την χρήση πορωδών ηλεκτροδίων.



### 5.3 Η ανάπτυξη των κελιών καυσίμου – Ιστορικά στοιχεία

Όπως αναφέραμε και προηγουμένα ένας σοβαρός ανασταλτικός παράγοντας στην ιστορική ανάπτυξη και εξέλιξη των κελιών καυσίμου ήταν το γεγονός ότι η τεχνολογία τους απαιτούσε πολύ εξειδικευμένα υλικά (π.χ. στερεούς ηλεκτρολύτες ηλεκτρόδια-καταλύτες υψηλής απόδοσης, κτλ). Η πρόοδος στα υλικά οδήγησε σε ραγδαία ανάπτυξη των κελιών καυσίμου. Στον πίνακα που ακολουθεί δίδεται ένα χρονοδιάγραμμα της ιστορικής εξέλιξης των κελιών καυσίμου σε συνδυασμό με τα βασικότερα ιστορικά συμβάντα στον τομέα της μετατροπής και εκμετάλλευσης ενέργειας.

Το 1839, ο Sir William Grove απέδειξε ότι η ηλεκτρόλυση του νερού σε αραιό διάλυμα  $H_2SO_4$  μπορούσε να γίνει αντιστρεπτά. Εντόπισε δε ένα σημείο κλειδί, στην τότε πρωτοεμφανιζόμενη ιδέα της λειτουργίας των ηλεκτροχημικών στοιχείων για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, που αποτελεί και σημερινή προσπάθεια, και όχι στην χρήση τους για διάσπαση μορίων ή επιτέλεση αντιδράσεων δαπάνη αυτής: Την ανάγκη για αποτελεσματική επαφή μεταξύ των τριών φάσεων ηλεκτροδίου-αερίων-ηλεκτρολύτη, την οποία ονόμασε "αποτελεσματική δραστική τριεπιφάνεια". Ο Grove ασχολήθηκε κυρίως με την διεργασία της ηλεκτροχημικής καύσης του  $H_2$ .

Οι Mond and Langer διαβλέποντας τα κελιά καυσίμου σαν μια αποτελεσματική μέθοδο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας έστρεψαν την προσοχή τους στην χρήση του άνθρακα ως καύσιμο.

Στο τέλος του περασμένου αιώνα η αποδοτικότητα παραγωγής ενέργειας με ατμομηχανές ήταν στο επίπεδο μόλις του 10%, ενώ την ίδια εποχή αναπτυσσόταν σε έντονο ρυθμό οι μηχανές εσωτερικής καύσης και οι τουρμπίνες. Απ' την άλλη πλευρά, τα κελιά καυσίμου έδειχναν ακόμη πιο υποσχόμενα. Παρ' όλα αυτά και για τους λόγους που έχουμε ήδη αναφέρει, ο ρυθμός εξέλιξης των δύο τεχνολογιών ήταν έντονα δυσανάλογος, με φανερά πιο

αργή την εξέλιξη των κελιών καυσίμου. Εκατό χρόνια αργότερα από την ανακάλυψη του Grove, ο Bacon εργάστηκε με επιμονή στα κελιά καυσίμου H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> και τα συμπεράσματα του αξίζει να διαβαστούν. Η συμβολή του ήταν σημαντική στην ανάπτυξη πιο αποτελεσματικών ηλεκτροδίων. Ανέπτυξε ηλεκτρόδια για αλκαλικά κελιά τα οποία επιτύγχαναν πυκνότητες ρεύματος μεγαλύτερες από 1A/cm<sup>2</sup> σε δυναμικό κελιού 0.6V και θερμοκρασίες μεταξύ 200 - 260°C.

Πίνακας : Χρονοδιάγραμμα ιστορικής εξέλιξης των κελιών καυσίμου

|       |  |
|-------|--|
| 1839  | Ανακάλυψη των κελιών καυσίμου από τον Grove  |
| 1855  | Κελί άνθρακα Becquerel   |
| 1859  | Μηχανές Εσωτερικής Καύσης  |
| 1876  | Τετράχρονοι κινητήρες Otto   |
| 1889  | Κελί H <sub>2</sub> των Mond and Langer  |
| 1894  | Κελί του Ostwald   |
| 1897  | Ηλεκτρισμός από άνθρακα 1.5kW του Jacques  |
| 1899  | Ενασχόληση με το θέμα από τον Nernst   |
| 1921  | Κελιά καυσίμου τιγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFCs)  |
| 1930  | Τουρμπίνες   |
| 1947  | Ανακάλυψη και εμπορική διάθεση του Teflon®   |
| 1948  | Κελί του Bacon   |
| 1952  | Μονάδα ισχύος 5kW τύπου Bacon  |
| 1959  | Ατμομηχανή των Allis-Chalmers  |
| 1959  | Αλκαλικό κελί καυσίμου (AFC) της Pratt & Whitney Aircraft  |
| 1962  | Κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs)   |
| 1965  | Διαστημικό πρόγραμμα Gemini  |
| 1966  | Διαστημικό πρόγραμμα Apollo  |
| 1960s | Εμπορική διάθεση του Nafion®   |
| 1973  | Πρώτη πετρελαϊκή κρίση   |
| 1970s | Σύσταση των οργανισμών DOE, EPRI GRI   |
| 1976  | Μονάδα κελιών καυσίμου, ισχύος 1 MW  |
| 1992  | Πρώτη εμπορική μονάδα ισχύος PC25™ (200kW)   |
| 1993  | Συμφωνία (PNGV) αυτοκινητοβιομηχανιών με την αμερικάνικη κυβέρνηση για ανάπτυξη εργοστασίου παραγωγής αυτοκινήτων με κελιά καυσίμου. |
| 1996  | Επίδειξη μονάδων από κελιά τιγμένων ανθρακικών αλάτων  |
| 1996  | 100 <sup>η</sup> μονάδα ισχύος PC25™   |
| 1997  | 100 <sup>η</sup> διαστημική πτήση με αλκαλικά κελιά καυσίμου (AFC)   |
| 1997  | Συμφωνία των εταιριών Ballard/Daimler Benz   |

Η ανάπτυξη των κελιών καυσίμου επιταχύνθηκε στην Αμερική μέσω των διαστημικών προγραμμάτων Space και Defence, και βρήκαν την πρώτη τους εφαρμογή στα διαστημικά προγράμματα Gemini και Apollo. Σήμερα χρησιμοποιούνται ευρέως σε διαστημικές πτήσεις. Η επιλογή τους για διαστημικές εφαρμογές, όπου το βάρος είναι ένας τρομακτικά περιοριστικός παράγοντας, βασίζεται στο γεγονός ότι ήταν πράγματι η πηγή ισχύος με την πλέον αποδεκτή ειδική ισχύ (kW/kg).

*Η χρήση τους στο διάστημα ήταν πλήρως επιτυχημένη. Παρά ταύτα η ανάγκη ανάπτυξης τους για επίγειες στρατιωτικές και εμπορικές εφαρμογές ήταν μικρότερη. Η τεχνολογία των μηχανών εσωτερικής καύσης, βιομηχανικών καυστήρων, τουρμπίνων κτλ, για την παραγωγή ενέργειας ήταν και είναι καλά εγκαθιδρυμένη και προφανώς ανταγωνιστική.*

Η πρώτη σοβαρή προσπάθεια για ανάπτυξη κελιών εμπορικής εφαρμογής συσχετίζεται με το πρόγραμμα TARGET (Team to Advance Research on Gas Energy Transformation) στα τέλη της δεκαετίας του 1960 και στις αρχές της δεκαετίας του 1970. Παρόλο που σ' αυτή την προσπάθεια παρουσιάστηκε ένας μεγάλος αριθμός κελιών καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC), η περαιτέρω ανάπτυξη αυτών των κελιών επιβραδύνθηκε εξαιτίας της μη επίλυσης, εκείνη την εποχή, της αποτελεσματικής διάθεσης του Φυσικού Αερίου, που αποτελεί το καύσιμο των κελιών αυτού του τύπου.

Κατά την διάρκεια της δεκαετίας του 70 αρχίζουν ουσιαστικές χορηγήσεις για την ενίσχυση της ανάπτυξης των κελιών καυσίμου σε πιλοτική κλίμακα, ως μονάδων παραγωγής ενέργειας. Έτσι αναπτύχθηκε μια πιλοτική μονάδα που λειτούργησε το 1976-1977 με απόδοση ισχύος 1MW.

Η δημιουργία των οργανισμών Department of Energy (DOE), Electric Power Research Institute (EPRI) και Gas Research Institute (GRI) στην Αμερική (την δεκαετία του 1970) ενίσχυσε ουσιαστικά τις προσπάθειες ανάπτυξης των

κελιών καυσίμου, οδηγώντας στην ανάπτυξη μιας μονάδας 4.8MW στις αρχές της δεκαετίας του 1980. Το 1992 άρχισε να λειτουργεί η πρώτη βιομηχανική πλέον μονάδα, η 200 kW PC25<sup>TM</sup>.

Η επικέντρωση της Τεχνολογίας στην ανάπτυξη κελιών καυσίμου για χρήση στις μεταφορές (αυτοκίνητα) είναι πολύ πρόσφατη. Μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες με πρωτοπόρες τις Chrysler, Ford, General Motors και Toyota ρίχνονται στο "παιχνίδι" για τον σκοπό αυτό. Οι τρεις πρώτες μαζί με την U.S. Government δημιουργούν το 1993 την ομάδα PNGV (Partnership for New Generation of Vehicles), με στόχο την δημιουργία μεσαίου μεγέθους εργοστασίου παραγωγής αυτοκινήτων με κελιά καυσίμου στις αρχές του επόμενου αιώνα. Είναι ευνόητη η ευνοϊκότερη θέση που κατέχει μια τέτοια προοπτική σε σύγκριση με την κίνηση των αυτοκινήτων με μηχανές εσωτερικής καύσης, εφόσον θα λυθούν αποτελεσματικά προβλήματα που σχετίζονται με την παραγωγή θορύβου και δονήσεων, την εκπομπή ρύπων πολύ κάτω από τα σημερινά επιτρεπτά όρια, εκτός του γεγονότος ότι η νέα τεχνολογία συνοδεύεται και με μια, κατά 20% τουλάχιστον, μεγαλύτερη απόδοση. Με άλλα λόγια η αυτοκινητοβιομηχανία στοχεύει στα αυτοκίνητα μηδενικών εκπομπών (zero emission vehicles), όπως ονομάζονται.

Η δεκαετία του '90 αποτελεί την δεκαετία της δραματικής ανάπτυξης των κελιών καυσίμου και τα επόμενα χρόνια αναμένεται μια έντονη βιομηχανοποίηση και εμπορευματοποίηση αυτών. Τα κελιά φωσφορικού οξέως έχουν είδη εισέλθει σε εμπορική παραγωγή από το 1991 και λειτουργούν περίπου 130 μονάδες από αυτά. *Κελιά καυσίμου μεμβρανών ανταλλαγής προπανίων* (PEMFC ή SPFC) έχουν ήδη παρουσιαστεί από εταιρίες σαν η κινητήρια δύναμη αυτοκινήτων και λεωφορείων.

Δεν είναι εξάλλου καθόλου λίγες οι επιδείξεις κελιών τηγμένων ανθρακικών (MCFC), καθώς και κελιών στερεών οξειδίων (SOFC). Για να κατανοήσουμε περισσότερο τα προαναφερθέντα, αλλά και την τεχνολογία των κελιών καυσίμου, θα κάνουμε παρακάτω μια περιγραφή των κυριοτέρων ειδών κελιών καυσίμου και μια ανάλυση του σημερινού επιπέδου εξέλιξης τους.

## **5.4 Τύποι κελιών καυσίμου - Επίπεδο ανάπτυξης /εξέλιξης**

### **5.4.1 Γενικά στοιχεία**

Καθοριστικοί παράγοντες για την ταξινόμηση των κελιών καυσίμου είναι κυρίως η θερμοκρασία λειτουργίας τους και ο τύπος του ηλεκτρολύτη που αυτά χρησιμοποιούν. Ο λόγος είναι ότι αυτοί οι δύο παράγοντες καθορίζουν κατά ένα μεγάλο ποσοστό τόσο την καταλληλότητα ενός κελιού για μια συγκεκριμένη εφαρμογή, όσο και το κόστος κατασκευής του, στο οποίο ο ηλεκτρολύτης συνεισφέρει σημαντικά. Δεν ενδείκνυται για παράδειγμα η χρήση ενός κελιού καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας (της τάξης των 700-1000°C) για την αυτοκίνηση. Η απευθείας καταλυτική αναμόρφωση του φυσικού αερίου (εσωτερική αναμόρφωση) για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες επιτέλεσης με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητη η χρήση στερεών ηλεκτρολυτών με ιδιαίτερα υψηλή αντοχή και αγωγιμότητα σ' αυτές τις θερμοκρασίες.

Υπάρχουν αρκετοί, κυρίως ηλεκτροδιο-καταλυτικοί λόγοι και λόγοι επαρκούς αγωγιμότητας που μας οδηγούν συχνά να λειτουργούμε τα κελιά καυσίμου σε υψηλές θερμοκρασίες.

Για να γίνουμε πιο σαφείς, η κινητική των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων ευνοείται από την αύξηση της θερμοκρασίας όπως συμβαίνει και με τις κλασικές αντιδράσεις. Απ' την άλλη μεριά, παρουσιάζεται μια εμφανής αύξηση

της αντοχής στην δηλητηρίαση των ηλεκτροδίων από CO και CO<sub>2</sub>, αέρια που συχνά συνοδεύουν σε υψηλό ποσοστό το συνηθισμένο για κελιά καυσίμου, καύσιμο H<sub>2</sub>, όταν μάλιστα αυτό προέρχεται από μια διεργασία αναμόρφωσης κάποιου υδρογονάνθρακα. Για παράδειγμα κελιά καυσίμου PEM (μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων) που λειτουργούν σε θερμοκρασίες μικρότερες των 100°C (λόγω της χαμηλής θερμοκρασιακής αντοχής των μεμβρανών πρωτονίων που είναι πολυμερή υλικά) ανέχονται πολύ περιορισμένες ποσότητες CO στο καύσιμο. Αντίθετα, κελιά τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC) που λειτουργούν στους 650°C παρουσιάζουν σημαντικά αυξημένη ανεκτικότητα σε CO, και κελιά καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC) που λειτουργούν σε περίπου 1000°C, όχι μόνο δεν έχουν απεριόριστη αντοχή στην παρουσία CO στην τροφοδοσία, αλλά χρησιμοποιούν αυτό το αέριο σαν ένα -εξίσου σημαντικό με το H<sub>2</sub>- καύσιμο. Είναι μάλιστα δυνατή η επιτόπια (πάνω στο ηλεκτρόδιο της ανόδου) αναμόρφωση του υδρογονάνθρακα (προς καύσιμα H<sub>2</sub> και CO), μια διεργασία που την ονομάζουμε εσωτερική αναμόρφωση (internal reforming).

Τα κελιά καυσίμου είναι συσκευές στις οποίες μπορεί να ρυθμιστεί αυτόματα και με πολύ απλό τρόπο (μεταβάλλοντας το εξωτερικό φορτίο αντίστασης,  $R_{ex}$ ) το ποσοστό χημικής ενέργειας που θα μετατρέπεται σε ηλεκτρική ή σε θερμότητα. Ακόμη και όταν αυτά λειτουργούν με υψηλές αποδόσεις σε ηλεκτρισμό (50-70%) παράγουν ένα σημαντικό ποσό ενέργειας υπό μορφή θερμότητας που οφείλεται σε θερμότητα Joule προερχόμενη από την εσωτερική αντίσταση του κελιού ( $R_{int}$ ). Αυτή η θερμική ενέργεια δεν είναι "χαμένη" υπόθεση. Είναι αυτή που θα διατηρήσει το κελί στην απαιτούμενη υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, αλλά και αυτή που θα αποδώσει την απαιτούμενη ενέργεια στην επιτέλεση της αντίδρασης αναμόρφωσης του υδρογονάνθρακα, που είναι ως γνωστό μια ενδόθερμη αντίδραση, εάν φυσικά αναφερόμαστε στην διεργασία εσωτερικής αναμόρφωσης.

Απ' την άλλη πλευρά, υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας σημαίνει και αυξημένες απαιτήσεις θερμικής αντοχής των υλικών του κελιού. Κελιά καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών έχουν το πλεονέκτημα της γενικά εύκολης διακοπής και επανεκκίνησης της λειτουργίας τους (π.χ. για εφαρμογές στα αυτοκίνητα), ενώ αυτά των υψηλών θερμοκρασιών προτιμώνται στις περιπτώσεις μόνιμης και μακρόχρονης λειτουργίας.

Παρακάτω αναλύουμε με περισσότερη λεπτομέρεια τους διάφορους τύπους κελιών καυσίμου που έχουν αναπτυχθεί στις μέρες μας. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζουμε τους κυριότερους τύπους αυτών και το επίπεδο ανάπτυξης τους.

Πίνακας : Κυριότεροι τύποι κελιών καυσίμου. Επίπεδο ανάπτυξης

| Κελιά καυσίμου                     | Απόδοση για την συνολική διεργασία (CH <sub>4</sub> →Ηλεκτρισμό) % | Θερμοκρασία λειτουργίας (°C) | Επίπεδο ανάπτυξης (kW) | Εφαρμογή                             |
|------------------------------------|--|------------------------------|------------------------|--------------------------------------|
| Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC)  | 35-47  | 80-200                       | 1-11000                | Παραγωγή ηλεκτρισμού και συμπαραγωγή |
| Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC) | 60-65  | 500-600                      | 20                     | Παραγωγή ηλεκτρισμού και συμπαραγωγή |
| Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)      | 60-65  | 700-1000                     | 25                     | Παραγωγή ηλεκτρισμού και συμπαραγωγή |
| Alkaline Fuel Cells (AFC)          | 35-40  | 60-80                        | 10-100                 | Διάστημα και μεταφορές               |
| Solid Polymer Fuel Cells (SPFC)    | 40   | 60-80                        | 10-50                  | Διάστημα και μεταφορές               |
| Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)  | CH <sub>3</sub> OH→Ενέργεια<br>40-50                               | 60-130                       | 0.2                    | Διάστημα και μεταφορές               |

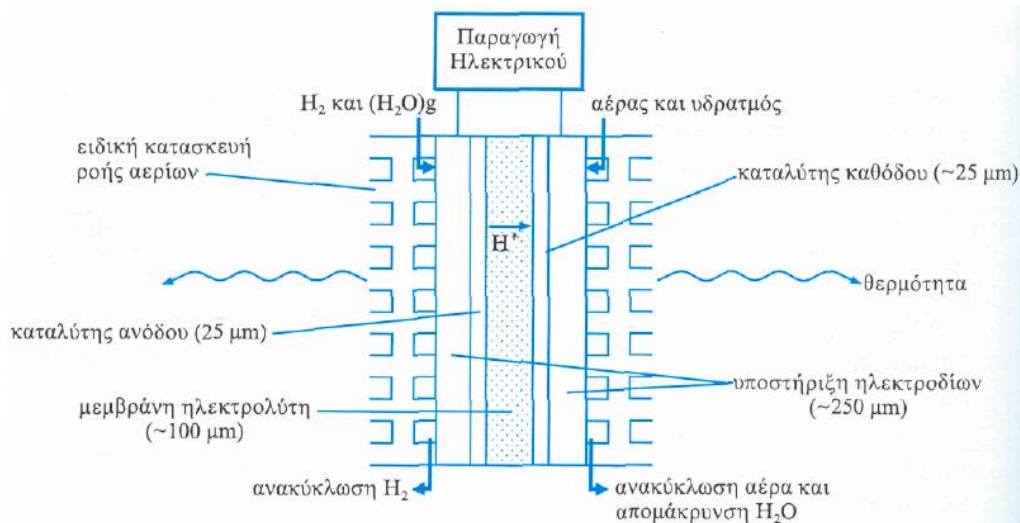
## 5.4.2 Κελιά καυσίμου μεμβράνης πολυμερούς. Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) ή Solid Polymer Fuel Cells (SPFC)

Αυτά τα κελιά χρησιμοποιούν ως στερεό ηλεκτρολύτη μια πολυμερή μεμβράνη (perfluorinated ionomer polymer) που είναι αγωγός ιόντων πρωτονίων ( $H^+$ ). Συχνά η μεμβράνη αυτή αναφέρεται ως ηλεκτρολύτης στερεού πολυμερούς, ένας μη δόκιμος όρος εφόσον αυτή η μεμβράνη απαιτεί μεγάλες ποσότητες ροφημένου νερού για να μπορεί να άγει αποτελεσματικά τα πρωτόνια και συνεπώς δεν είναι ένας αγωγός αμιγούς στερεάς κατάστασης. Η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας αυτού του κελιού και η απουσία άλλων υγρών, ελαχιστοποιούν τα προβλήματα διάβρωσης των υλικών (ηλεκτροδίων, κτλ).

Τα πρώτα πολυμερή που αποτέλεσαν τον ηλεκτρολύτη σε αυτά τα κελιά ήταν διασταυρωμένα πολυστυρενικά διβινυλοβενζοϊκά σουλφονικά οξέα. Κατασκευάσθηκαν από την General Electric και χρησιμοποιήθηκαν αποτελεσματικά στο διαστημικό πρόγραμμα Gemini. Αυτά τα πρώτα πολυμερικά αγωγή υλικά έχουν περιορισμένη ανθεκτικότητα σε οξειδωτικές συνθήκες και ως εκ τούτου έχουν μικρή διάρκεια ζωής στα κελιά καυσίμου.

Στην δεκαετία του '60 αναπτύχθηκαν από την DuPont τα ολικώς φθοριομένα πολυμερή (Nafion), ομάδα υλικών που δείχνουν πολύ καλή σταθερότητα μέχρι τους  $100^{\circ}C$  περίπου. Επήλθε μια γρήγορη ανάπτυξη των κυψελίδων τύπου PEM μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του '80, αλλά η προσοχή και η ερευνητική προσπάθεια που μάλλον θα τους ταίριαζε δόθηκε τα τελευταία μόνο χρόνια.





Σχήμα: Τυπική αναπαράσταση κελιού καυσίμου στερεού πολυμερούς (PEM ή SPFC)

Τα κελιά καυσίμου τύπου PEM βρίσκονται στο στάδιο της επίδειξης / εμπορευματοποίησης. Ζητήματα κλειδιά στην υπόθεση των PEM είναι:

- (i) το κόστος της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων-καταλυτών (σημειωτέον, τα ηλεκτρόδια τους αποτελούνται από υψηλά διεσπαρμένα ευγενή μέταλλα, κυρίως Pt),
- (ii) η ευπάθεια από μικροποσότητες CO και CO<sub>2</sub> που αναπόφευκτα θα περιέχονται στο καύσιμο H<sub>2</sub> που προέρχεται από αναμόρφωση υδρογονανθράκων, και
- (iii) η διαχείριση του νερού και της θερμότητας.

Το μεγαλύτερο κόστος των PEM έγκειται στα υλικά κατασκευής: πολυμερή μεμβράνη, ευγενή μέταλλα ηλεκτροδίων, κτλ. Ως εκ τούτου αποτελεί στόχο η κατά το δυνατόν ελάττωση της ποσότητας αυτών των υλικών στο κελί κατά την κατασκευή. Η δεύτερη επέμβαση για την μείωση του κόστους είναι φυσικά η βελτιστοποίηση λειτουργίας / απόδοσης.

Η πλέον συγκροτημένη και πρωτοποριακή έρευνα στην ανάπτυξη των κελιών PEM έγινε στα εργαστήρια του Los Alamos (Los Alamos National Laboratory) των ΗΠΑ. Η οικονομικότητα τους έχει βελτιωθεί σημαντικά σήμερα, μετά την αποτελεσματική ελάττωση του φορτίου ευγενούς μετάλλου στα ηλεκτρόδια και τις πολύ λεπτές μεμβράνες που αναπτύχθηκαν από τον W.L.Gore. Τα κελιά PEM επιτυγχάνουν πυκνότητες ισχύος της τάξης των 500-600 mW/cm<sup>2</sup> σε δυναμικά 0.6-0.7 Volt.

### **5.4.3 Αλκαλικά Κελιά Καυσίμου (Alkaline Fuel Cells, AFC)**

Ο ηλεκτρολύτης στο αλκαλικό κελί καυσίμου είναι πυκνό καυστικό κάλιο. Τα AFCs χρησιμοποιούν ως καύσιμο το H<sub>2</sub> και ως οξειδωτικό το O<sub>2</sub> κάτω από υψηλή πίεση. Έχουν την δυνατότητα χρήσης μη-ευγενών μετάλλων ως ηλεκτροκαταλυτών, γεγονός που ρίχνει σημαντικά το κόστος κατασκευής. Από την άλλη μεριά η αναγωγή του οξυγόνου είναι ευκολότερη σε αλκαλικά μέσα από ότι σε οξέα. Ένα μειονέκτημα αυτών των κελιών είναι η μη-δυνατότητα απόρριψης του CO<sub>2</sub>, με αποτέλεσμα να απαιτείται καθαρισμός του καυσίμου αλλά και του οξειδωτικού (αέρα) από προσμίξεις CO<sub>2</sub>, γεγονός που ανεβάζει σημαντικά το κόστος λειτουργίας.

Τα AFCs αναπτύχθηκαν την δεκαετία του '60 και επιλέχθηκαν τελικώς έναντι των PEM για το διαστημικό πρόγραμμα Apollo. Η χρήση τους σε επανδρωμένες διαστημικές πτήσεις αποδείχθηκε πλήρως επιτυχής. Από την Pratt and Whitney αναπτύχθηκε ένα αλκαλικό κελί που λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες, 80°C, για χρήση σε διαστημικά λεωφορεία. Πάνω από 100 διαστημικές αποστολές υποστηρίχθηκαν από αυτά τα κελιά. Χρησιμοποιείται ευρέως σ' αυτόν τον ειδικευμένο τομέα εξαιτίας της υψηλής ειδικής πυκνότητας ισχύος και ενέργειας, η οποία επιτυγχάνεται από αυτά. Παρόλο που σε αυτές τις

εξειδικευμένες εφαρμογές τα κελιά αυτά φαίνονται πολύ κατάλληλα, για άλλες χρήσεις δεν πρέπει να αγνοείται η ενέργεια που απαιτείται και που έχει προδιατεθεί για την συμπίεση των αντιδρώντων και τον καθαρισμό τους από CO<sub>2</sub>.

#### **5.4.4 Κελιά Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC)**

Πυκνό φωσφορικό οξύ αποτελεί τον ηλεκτρολύτη στα κελιά αυτού του τύπου, και η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι μεταξύ 150 και 200°C. Στα πιο σύγχρονα σχέδια τα ηλεκτρόδια είναι ενσωματωμένα σε Teflon. Τα ηλεκτρόδια-καταλύτες είναι λευκόχρυσος και κράματα λευκόχρυσου υποστηριγμένα σε κατάλληλα επεξεργασμένο άνθρακα. Τυπικά φορτία ευγενούς μετάλλου (Pt) σε αυτά τα υποστηριγμένου τύπου ηλεκτρόδια είναι της τάξης του 1 mg Pt/cm<sup>2</sup>.

Η ανάπτυξη των PAFCs αναβαθμίστηκε σημαντικά από την εφεύρεση του Teflon στην δεκαετία του '50 και την εισαγωγή των ηλεκτροδίων που είναι μέταλλα υποστηριγμένα και υψηλά διεσπαρμένα σε ειδικά επεξεργασμένο γραφίτη. Αυτή η διασπορά του καταλύτη Pt πάνω στον άνθρακα επιτυγχάνει υψηλό εμβαδόν καταλυτικά ενεργής επιφάνειας με ελάχιστο φορτίο ευγενούς μετάλλου και έχει ως αποτέλεσμα την σημαντική μείωση του κόστους κατασκευής του κελιού. Παρότι τα γραφιτικά υλικά εμφανίζονται θερμοδυναμικά ασταθή σε περιβάλλον κελιού καυσίμου, η κινητική οξειδωσής τους είναι τόσο αργή σε αυτές τις συνθήκες, ώστε το ζήτημα να μην μας απασχολεί.

Η σχετικά αναβαθμισμένη θερμοκρασία λειτουργίας τους (200°C) έχει ως αποτέλεσμα την λήψη του παραγόμενου H<sub>2</sub>O υπό μορφή ατμού. Παρότι η προσρόφηση φωσφορικών ιόντων στην κάθοδο αυξάνουν την πολωσιμότητά

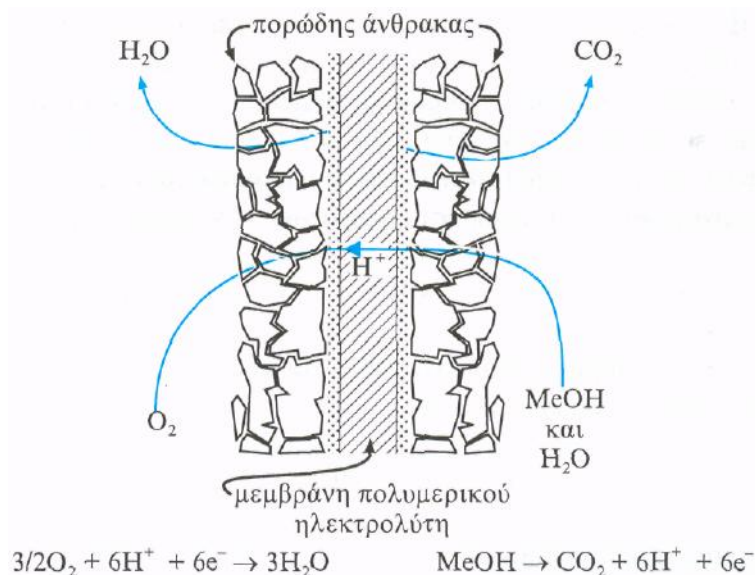
της -ένα αποτέλεσμα που πρέπει πάντοτε να αποφεύγεται στην ανάπτυξη ηλεκτροδίων για κελιά καυσίμου, γιατί οδηγεί σε αύξηση της υπέρτασης ενεργοποίησης- με την απουσία νερού σε υγρή φάση στο κελί, του εξασφαλίζει την λειτουργία σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης με υψηλή δυνατότητα κατανάλωσης οξυγόνου (>50%) του αέρα, χωρίς την ανάγκη ανακύκλωσης. Αυτό δεν έχει ακόμα επιτευχθεί στα κελιά PEM παρά τις προσπάθειες. Οι αναβαθμισμένες θερμοκρασίες που προαναφέραμε υποβοηθούν την ανεκτικότητα των ηλεκτροδίων στην αναπόφευκτη παρουσία CO στα καύσιμα που προέρχονται από αναμόρφωση.

Στους 200°C, τα PAFC λειτουργούν χωρίς ουσιαστικό πρόβλημα σε περιεκτικότητες CO έως και 1.5% στο ρεύμα του καυσίμου (άνοδος).

#### **5.4.5 Κελιά καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (Direct Methanol Fuel cell, DMFC)**

Η κατασκευή ενός κελιού καυσίμου που θα μπορούσε να αναμορφώνει στην άνοδο ένα υδρογονάνθρακα για την παραγωγή H<sub>2</sub> και CO, αέρια τα οποία θα αποτελούσαν αυτομάτως και τα απαραίτητα για την λειτουργία του κελιού καύσιμα, θα ήταν η ιδανικότερη λύση. Η ένωση που θα μπορούσε να αντιπροσωπεύει το καύσιμο για μια τέτοια προοπτική μπορεί να είναι η μεθανόλη. Υπό το πρίσμα αυτής της ιδέας αναπτύχθηκε η τάση για την κατασκευή κελιών καυσίμου που θα τροφοδοτούνται απευθείας με μεθανόλη (Σχήμα που ακολουθεί), τα ονομαζόμενα *κελιά καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (DMFC)*. Αυτά θα παράγουν ηλεκτρική ενέργεια με την απευθείας αναμόρφωση της μεθανόλης στην άνοδο.

Είναι φανερά τα πλεονεκτήματα που μπορούν να έχουν αυτά τα κελιά συγκρινόμενα με αυτά που τροφοδοτούνται με H<sub>2</sub>. Γίνονται δε ακόμα πιο πλεονεκτικά για χρήση στις μεταφορές, καθόσον δεν θα είναι πλέον απαραίτητη η παραγωγή H<sub>2</sub> σε ένα ξεχωριστό αναμορφωτή, αλλά και η μεταφορά της υγρής μεθανόλης είναι ασφαλέστερη και ευκολότερη από την μεταφορά και την αποθήκευση του H<sub>2</sub>. Το θέμα γίνεται ακόμα πιο σοβαρό από την στιγμή που μιλάμε για αυτοκίνητα με περιορισμένη δυνατότητα μεταφοράς βαριών εγκαταστάσεων. Παρά τα τεράστια πλεονεκτήματα που διαφαίνονται, η εμπορευματοποίηση των DMFCs έχει καθυστερήσει εξαιτίας της φτώχης μέχρι τώρα απόδοσης τους συγκρινόμενα με τα τυπικά κελιά υδρογόνου. Οι κύριοι περιορισμοί στην λειτουργικότητα τους προέρχονται από την περιορισμένη απόδοση της ανόδου. Δεν έχουμε ακόμα λύσει τα προβλήματα της ανόδου που σχετίζονται με την αποτελεσματική κατάλυση της ανοδικής αντίδρασης. Αν και η έρευνα αναζήτησης τέτοιων καταλυτών είναι έντονη, φαίνεται ότι το μόνο φως προέρχεται από την χρήση ηλεκτροκαταλυτών βασισμένων στον λευκόχρυσο. Ο λευκόχρυσος επιδεικνύει μια ανεκτή καταλυτική ενεργότητα αλλά και την αναγκαία σταθερότητα κάτω από τις συνθήκες που επικρατούν στο κελί.



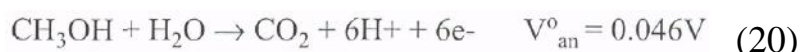
Σχήμα: Τυπική αναπαράσταση ενός DMFC

Η συνεχής αναβάθμιση των μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων ως ηλεκτρολύτες, δίνει την δυνατότητα κάποιας μικρής επαύξησης της θερμοκρασίας λειτουργίας των κελιών αυτών, το οποίο οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της λειτουργικότητας τους.

Θεωρώντας ότι τα DMFCs αποτελούν έναν από τους πλέον υποσχόμενους τύπους κελιών καυσίμου, θα προσπαθήσουμε παρακάτω να συζητήσουμε με μεγαλύτερη προσοχή και λεπτομέρεια τους περιορισμούς που παρουσιάζονται στην ανάπτυξη αυτών των κελιών και τις ενέργειες που γίνονται για να επιτευχθεί η εμπορευματοποίηση τους.

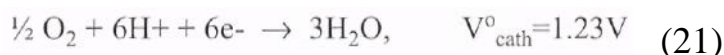
### ► Αρχή λειτουργίας του DMFC

Στο παραπάνω σχήμα αναπαρίσταται ένα DMFC. Η άνοδος τροφοδοτείται απευθείας με μεθανόλη και νερό, τα οποία αντιδρούν ηλεκτροχημικά στο ηλεκτρόδιο-καταλύτη της ανόδου, παράγοντας CO<sub>2</sub>, πρωτόνια και ηλεκτρόνια:

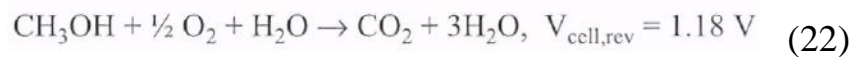


Σημειώστε ότι η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα με περισσότερα του ενός στάδια συμπεριλαμβανομένων και καθαρώς χημικών (όχι ηλεκτροχημικών) σταδίων.

Το DMFC θα πρέπει να περιέχει έναν όξινο (παρά αλκαλικό) ηλεκτρολύτη που θα βοηθά στην απόρριψη του CO<sub>2</sub>. Είναι γνωστό ότι σε αλκαλικά διαλύματα το CO<sub>2</sub> σχηματίζει αδιάλυτα ανθρακικά άλατα. Έτσι οι ηλεκτρολύτες στερεού πολυμερούς ενδείκνυνται για χρήση. Τα παραγόμενα πρωτόνια διέρχονται διαμέσου του ηλεκτρολύτη κατευθυνόμενα στην κάθοδο όπου αντιδρούν με το οξυγόνο (προερχόμενο από τροφοδοσία αέρα) για να παράγουν νερό:



Η συνολική αντίδραση που επιτελείται μακροσκοπικά και το αδανικό αντιστρεπτό δυναμικό του κελιού είναι:



Η παραπάνω τιμή δυναμικού είναι η μέγιστη δυνατή (αντιστρεπτό δυναμικό) που θα οδηγούσε το κελί στην μέγιστη απόδοση. Σίγουρα όμως αυτή η τιμή σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας δεν είναι εφικτή και μάλιστα για το συγκεκριμένο κελί που συζητάμε οι κυριότεροι περιορισμοί προκύπτουν από την δυσχέρεια της ανόδου στην επιτέλεση της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου (20), της οποίας η κινητική είναι σημαντικά αργή.

Σε αντίθεση, τα κελιά PEM (με καύσιμο το  $\text{H}_2$ ) δεν εμφανίζουν τόσο σημαντική δυσχέρεια στην ανοδική ηλεκτροχημική αντίδραση τους με αποτέλεσμα να φθάνουν τιμές πυκνότητας ισχύος της τάξης του 500-600  $\text{mW}/\text{cm}^2$  με το δυναμικό του κελιού να κυμαίνεται στην τιμή των 0.6-0.7 V. Εν τούτης, εξαιτίας της απαίτησης συνύπαρξης μιας μονάδας αναμόρφωσης που θα συνεπάγεται ανάγκη σημαντικού χώρου, αύξηση βάρους, και μείωση της τιμής της τελικής απόδοσης του κελιού τύπου PEM, εκτιμάται ότι DMFCs με αποδόσεις πυκνότητας ισχύος της τάξης του 200-300  $\text{mW}/\text{cm}^2$  ή και μικρότερες σε ένα δυναμικό κελιού περίπου 0.5 V, μπορούν να ανταγωνιστούν ικανοποιητικά τα κελιά καυσίμου που χρησιμοποιούν ως καύσιμο το  $\text{H}_2$ .

### ► Κινητικοί περιορισμοί

Οι κινητικής φύσεως περιορισμοί στην άνοδο και στην κάθοδο προέρχονται από τις πολύπλοκες ηλεκτροχημικές διεργασίες που λαμβάνουν μέρος σε αυτά τα ηλεκτρόδια και οι οποίες είναι σίγουρα πιο πολύπλοκες από τις διεργασίες που εκφράσθηκαν συνοπτικά με τις εξισώσεις (20) και (21).

Κάθε μόριο  $O_2$  στην κάθοδο απαιτεί την μεταφορά τεσσάρων ηλεκτρονίων για ένα πλήρη αναγωγικό κύκλο.

Μια τέτοια ταυτόχρονη μεταφορά τεσσάρων ηλεκτρονίων είναι πολύ δύσκολο να συμβεί με αποτέλεσμα τον σχηματισμό επιφανειακών ενδιάμεσων στο ηλεκτρόδιο, όπως για παράδειγμα υπεροξειδίων, μέσω των οποίων προχωρεί σταδιακά η αντίδραση. Ο λευκόχρυσος είναι προς το παρόν η μοναδική λύση που βρέθηκε για την, ικανοποιητική σε ένα βαθμό, επιτέλεση αυτού του κύκλου των αντιδράσεων με ένα αποδεκτό ρυθμό. Η εικόνα της αντίδρασης ηλεκτρο-οξειδωσης της μεθανόλης στην άνοδο (αντίδραση 20) είναι ακόμα πιο πολύπλοκη, καθώς φαίνεται, και αυτή να επιταχύνεται με την χρήση λευκόχρυσου ή κραμάτων λευκόχρυσου στο ανοδικό ηλεκτρόδιο. Η αντίδραση αυτή παραμένει μια ανοικτή πρόκληση για έρευνα και οποιαδήποτε ενίσχυση της θα αποτελέσει σημαντική προσφορά στην εξέλιξη των DMFCs.

Όπως παρατηρούμε (εξίσωση 20) η ηλεκτρο-οξειδωση της μεθανόλης απαιτεί την ταυτόχρονη μεταφορά 6 ηλεκτρονίων, πράγμα πρακτικά σπάνιο να συμβεί. Είναι λοιπόν φυσικό να αναμένεται η δημιουργία στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μιας σειράς συμπλοκών ενδιάμεσων, όπου μερικά εξ αυτών πιθανώς να μην είναι σταθερά και να διασπώνται πριν συμμετάσχουν στον κύκλο επιτέλεσης της αντίδρασης ενδιαφέροντος. Από την άλλη μεριά, αυτά τα ενδιάμεσα καλύπτουν ένα σοβαρό ποσοστό της ενεργής επιφάνειας της ανόδου κατά την διάρκεια του κύκλου της αντίδρασης με αποτέλεσμα να δυσχεραίνουν -και από αυτή την άποψη- την λειτουργία της.

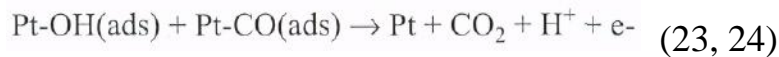
Ο μηχανισμός ηλεκτρο-οξειδωσης της μεθανόλης που προτείνεται από τους Parsons and Vandernoot έχει ως ακολούθως:

- (i) Ρόφηση της μεθανόλης στο ηλεκτρόδιο του λευκόχρυσου που οδηγεί στον σχηματισμό πολλών ενδιάμεσων όπως δείχνεται στο παρακάτω



σχήμα. Κάθε βήμα σ αυτή τη διεργασία διασπαστικής ρόφησης της μεθανόλης συνοδεύεται και από την ελευθέρωση ενός πρωτονίου και ενός ηλεκτρονίου, μέχρι της τελικής δημιουργίας του γραμμικά συνδεδεμένου με την επιφάνεια μονοξειδίου του άνθρακα (Pt-C=O).

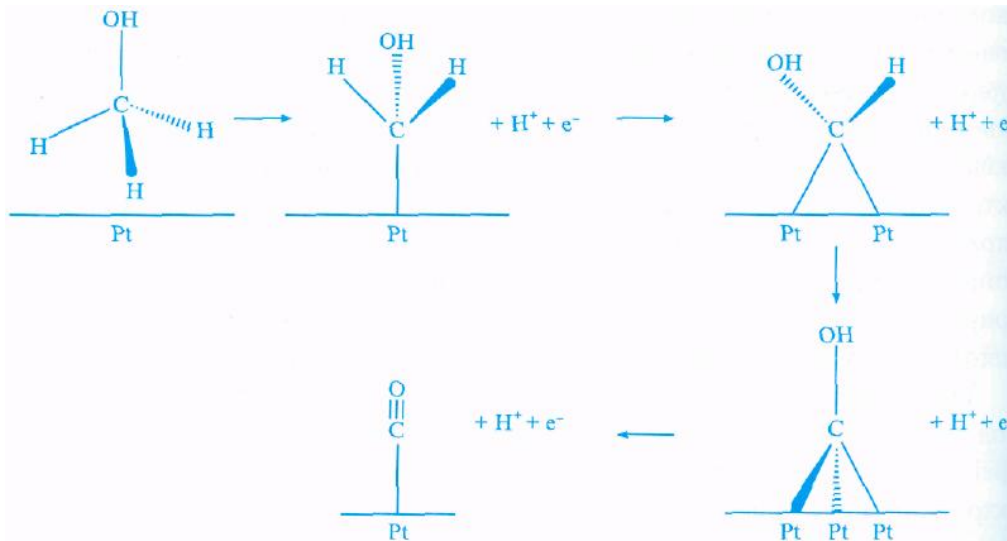
- (ii) Αλληλεπίδραση οξυγόνου (που προέρχεται από το H<sub>2</sub>O) στο ροφημένο CO και στα άλλα ενδιάμεσα για παραγωγή CO<sub>2</sub>:



Σε δυναμικά μικρότερα των 450 mV η επιφάνεια του Pt δηλητηριάζεται από ένα στρώμα ισχυρά ροφημένου CO, έτσι ώστε η περαιτέρω ρόφηση μεθανόλης να παρεμποδίζεται. Γίνονται επισταμένες προσπάθειες για ανεύρεση ανοδικών υλικών που θα επιτρέπουν την οξείδωση της μεθανόλης και σε χαμηλά δυναμικά. Οι πλέον ικανοποιητικοί ηλεκτροκαταλύτες που έχουν εντοπιστεί είναι κράματα Pt-Ru.

Οι περισσότερες ερευνητικές ομάδες καταλήγουν σε μια θερμοκρασία λειτουργίας των DMFCs του επιπέδου των 130°C και χρησιμοποιούν υψηλές φορτίσεις ευγενών μετάλλων (μέχρι και 4mg/cm<sup>2</sup>) για να επιτύχουν ένα ικανοποιητικό ρυθμό.

Οι φορτίσεις αυτές κρίνονται αντιοικονομικές για χρήση στις μεταφορές (αυτοκίνητα). Μια μείωση κατά τουλάχιστον 10 φορές (-0.5 mg/cm<sup>2</sup>) είναι αναγκαία για την εμπορευματοποίηση αυτών των κελιών.

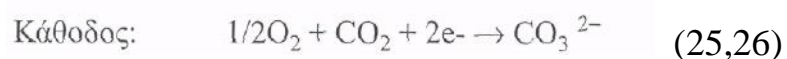
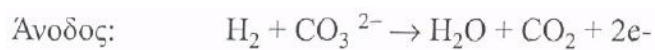


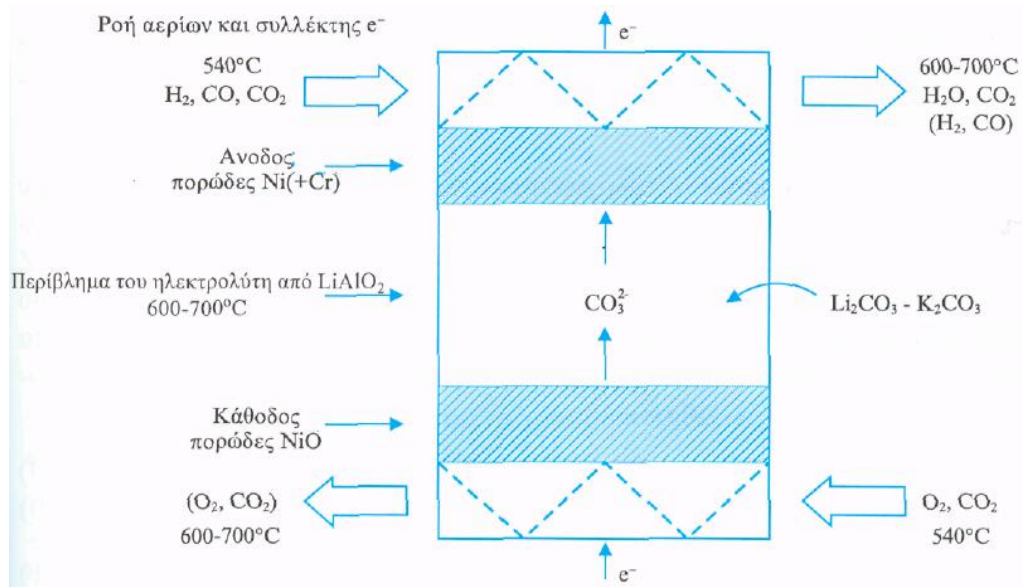
Σχήμα: Ρόφηση της μεθανόλης στο ηλεκτρόδιο των DMFC.

#### 5.4.6 Κελιά καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC)

Ο ηλεκτρολύτης αυτών των κελιών είναι ένας συνδυασμός ανθρακικών αλάτων που τοποθετούνται σε μια μήτρα  $\text{LiAlO}_2$  (παρακάτω σχήμα). Το ρεύμα άγεται μέσω των ιόντων  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Οι ηλεκτροχημικές ημι-αντιδράσεις που συμβαίνουν σε αυτά είναι:





Σχήμα : Σχηματική αναπαράσταση MCFC.

Συγχρόνως με την παραγωγή ενός μορίου  $H_2O$ , έχουμε μια παράλληλη μεταφορά ενός μορίου  $CO_2$  από την κάθοδο προς την άνοδο. Αυτό το  $CO_2$  πρέπει να ανακυκλωθεί για να διατηρηθεί ο ηλεκτρολύτης.

Τα MCFCs λειτουργούν σε θερμοκρασίες της τάξης των 650°C. Αυτό επιτρέπει την χρήση φθηνών μετάλλων (όχι ευγενών) ως ηλεκτροδιακά υλικά, ελαττώνοντας έτσι σημαντικά το κόστος κατασκευής. Τόσο η άνοδος όσο και η κάθοδος αυτών των κελιών βασίζεται στο Ni.

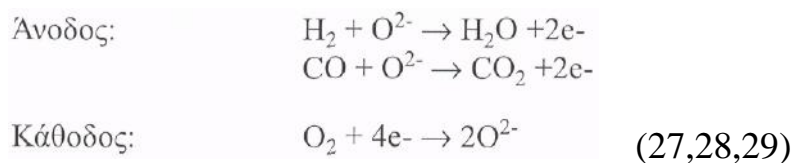
Δύο Αμερικάνικες εταιρείες (η Energy Research Corporation και η MC Power Corporation) έχουν χρηματοδοτηθεί και επενδύσει σημαντικά στα MCFCs. Η πρώτη εξ αυτών πρόκειται να εγκαταστήσει βιομηχανική μονάδα MCFC στην επόμενη πενταετία, ενώ η δεύτερη έχει ήδη αναπτύξει μονάδα δυναμικότητας 1.8MW εναλλασσομένου ρεύματος και πρόκειται να αναπτύξει μια επιπλέον μονάδα δυναμικότητας 250KW.

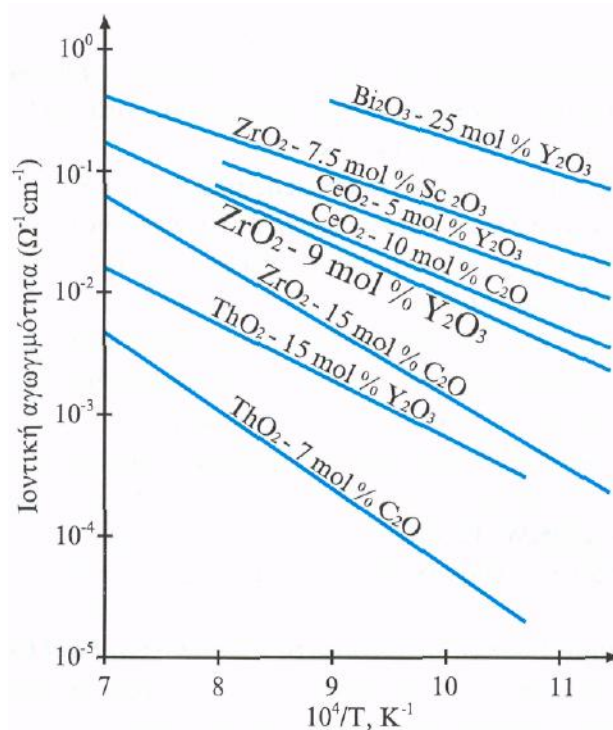
Τα MCFCs χρησιμοποιούν φυσικό αέριο για καύσιμο όπου ο αναμορφωτής μεθανίου είναι εγκατεστημένος μέσα στην μονάδα.

### 5.4.7 Κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)

Είναι τα πλέον υποσχόμενα κελιά για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε μεγάλη κλίμακα. Ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι εν γένει βασισμένος στο οξείδιο του ζirkονίου ( $ZrO_2$ ) το οποίο σταθεροποιημένο με 8%  $Y_2O_3$  (YSZ) εμφανίζει μεγάλη αγωγιμότητα (ιόντων  $O^{2-}$ ) σε υψηλές θερμοκρασίες (παρακάτω σχήμα). Η πρώτη χρήση στερεών ηλεκτρολυτών αναφέρθηκε από τον Wagner το 1943, ο οποίος εξήγησε και τον μηχανισμό αγωγιμότητας αυτών των υλικών. Η πρώτη τους όμως εφαρμογή σε κελιά καυσίμου προτάθηκε από τους Weissbart und Ruka, ερευνητών της Westinghouse.

Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας των κελιών αυτών ( $1000^\circ C$ ) επιτρέπει την χρήση υδρογονανθράκων (π.χ. φυσικό αέριο) ως καυσίμων, όπου ειδικός ανοδικός ηλεκτροκαταλύτης αποτελούμενος από 60-70% Ni και σκόνη YSZ (Ni-YSZ cermet) μπορεί να επιτελέσει αποτελεσματικά την εσωτερική αναμόρφωση του υδρογονάνθρακα προς CO και  $H_2$ . Και τα δυο αυτά μόρια αποτελούν άριστα καύσιμα για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις του κελιού που θα έχουν ως ακολούθως:





Σχήμα: Ορισμένοι στερεοί ηλεκτρολύτες και η αγωγιμότητα τους σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Στην άνοδο επιτελείται όπως προαναφέραμε και η αντίδραση αναμόρφωσης του  $\text{CH}_4$ ,



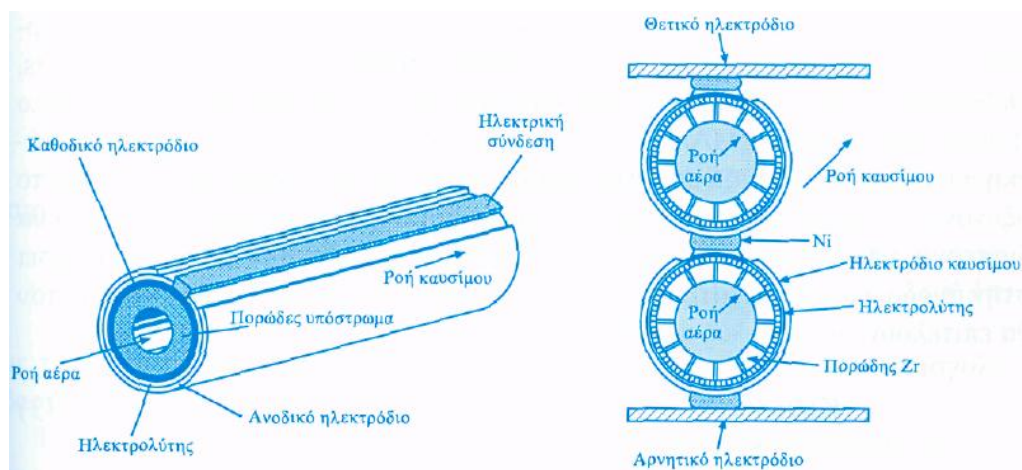
η οποία είναι ενδόθερμη και συντηρείται από το εξώθερμο των ανοδικών αντιδράσεων (28) και (29).

Τυπικά υλικά καθόδου που χρησιμοποιούνται σε αυτά τα κελιά είναι υλικά της ομάδας των περοβσκιτών (perovskites) τα οποία εμφανίζουν πολύ καλή αντοχή στις ψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των κελιών και είναι ταυτόχρονα άριστοι, για την εν λόγω εφαρμογή, τόσο ιοντικοί όσο και ηλεκτρονιακοί αγωγοί.

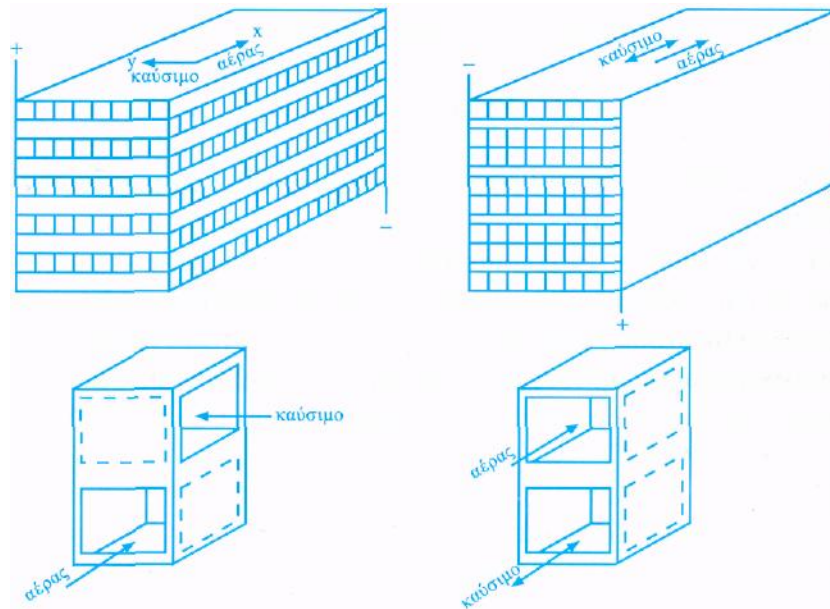
Τυπικό παράδειγμα περοβσκίτη δυνάμενου να χρησιμοποιηθεί ως καθοδικό ηλεκτρόδιο είναι ο  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

Τυπικές μορφές SOFCs που έχουν αναπτυχθεί είναι σωληνωτού (παρακάτω σχήματα) και επίπεδου τύπου (παρακάτω σχήματα). Στις επίπεδες διατάξεις μπορούμε να εφαρμόσουμε διασταυρωτή ροή η οποία παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα .

Η Westinghouse έχει κατασκευάσει σωληνωτού τύπου συστήματα SOFCs τα οποία έχουν δοκιμαστεί για περισσότερα από 7.5 χρόνια συνεχούς σταθερής λειτουργίας. Στις μέρες μας εγκαθίσταται μια μονάδα SOFC δυναμικότητας 100KW στην Ολλανδία για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από φυσικό αέριο. Η μονάδα αυτή αναμένεται να λειτουργεί σε βαθμό απόδοσης 50%. Πιστεύετε ότι σύντομα οι αποδόσεις των SOFCs θα ξεπερνούν το 70%.



Σχήμα.: Σωληνωτού τύπου SOFCs

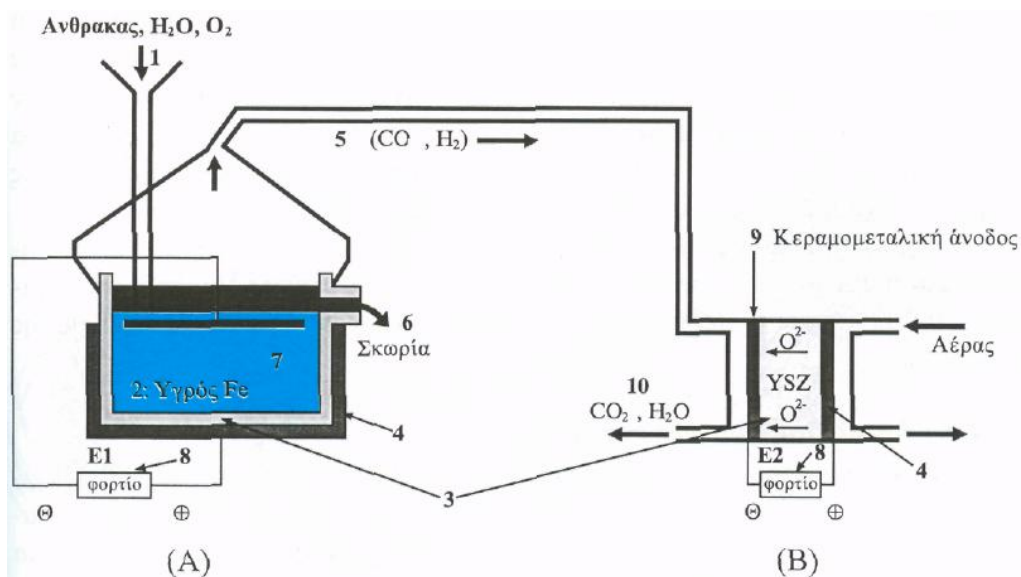
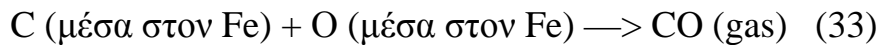
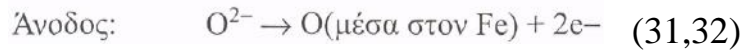


Σχήμα: Επίπεδου τύπου SOFC διασταυρωτής ροής, ομορροής και αντιρροής.

#### 5.4.8 Κελιά καυσίμου τηγμένης ανόδου στερεού ηλεκτρολύτη (Fused Metal Anode Solid Oxide Fuel Cell, FMA/SOFC)

Ο άνθρακας είναι ένα υψηλά υποσχόμενο καύσιμο για κελιά καυσίμου. Από την άλλη πλευρά, είναι μια από τις πιο διαδεδομένες πρώτες ύλες στην φύση. Ωστόσο δεν είχε μέχρι πρόσφατα βρεθεί ένας ικανοποιητικός τρόπος χρήσης του ως καύσιμο σε κελιά καυσίμου, λόγω της στερεάς μορφής του. Μια υψηλά υποσχόμενη λύση δόθηκε πρόσφατα από τους Yentekakis, Debenedetti and Costa: Κελιά καυσίμου με άνοδο από τηγμένο μέταλλο (Fused Metal Anode, FMA/SOFC) μπορούν να ανταποκριθούν σε αυτή την ανάγκη. Ο άνθρακας θα διαλύεται στο τηγμένο μέταλλο της ανόδου (π.χ. Fe), ενώ το οξυγόνο του αέρα που θα τροφοδοτείται στην καθοδική πλευρά του κελιού θα διαπερνά, υπό μορφή ιόντων  $O^{2-}$ , τον στερεό ηλεκτρολύτη YSZ για να φθάσει στην άνοδο όπου θα μετατρέψει τον C σε CO (παρακάτω σχήμα).

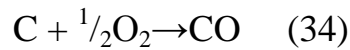
Οι αντιδράσεις που θα επιτελούνται έχουν ως κάτωθι:



Σχήμα: Η προτεινόμενη διεργασία αεριοποίησης C υπό ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας: (A): Πρωτεύον κελί καυσίμου με άνοδο από τηγμένο μέταλλο (Fused Metal Anode Solid Oxide Fuel Cell – FMA/SOFC). (B): Δευτερεύον κελί στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) εάν επιθυμούμε αποκλειστικά και μόνο την παραγωγή ηλεκτρισμού. (1): Τροφοδοσία C με (ή χωρίς) ελεγχόμενη τροφοδοσία O<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O, (2): Η τηγμένη άνοδος (π.χ. Fe), (3): Στερεός ηλεκτρολύτης (YSZ), (4): Καθοδικό ηλεκτρόδιο (La<sub>0.75</sub> Sr<sub>0.25</sub> MnO<sub>3</sub>), (5): Αέρια προϊόντα (Syngas) (6): Έξοδος σκωρίας, (7): Συλλέκτης ηλεκτρονίων, (8): Εξωτερικά φορτία ηλεκτρικών αντιστάσεων, (9) Κεραμομεταλική άνοδος (Ni/Pt/YSZ cermet), (10) Τελική εκπομπή αερίων.



Το αποτέλεσμα θα είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας δαπάνη της χημικής της συνολικής αντίδρασης:



με την ταυτόχρονη αεριοποίηση του άνθρακα (μια διεργασία που απασχολεί βαριές βιομηχανικές μονάδες).

Τα κελιά αυτού του τύπου μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και για την παραγωγή χαλύβων υψηλής καθαρότητας, με την κατάλληλη επιλογή συνθηκών λειτουργίας.

Σήμερα, το 40% της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται στην Ευρώπη και γενικότερα στον κόσμο βασίζεται στον άνθρακα. Στις υπό ανάπτυξη χώρες (Κίνα και Ινδία) υφίσταται μια εντονότατη αύξηση στην χρήση του άνθρακα ενώ στην κεντρική Ευρώπη αναμένεται να αποτελεί την βάση παραγωγής ενέργειας για πολλές ακόμα δεκαετίες. Για την Ελλάδα ο άνθρακας είναι ένα καύσιμο μείζονος σημασίας δεδομένων των αποθεμάτων λιγνίτη που διαθέτουμε.

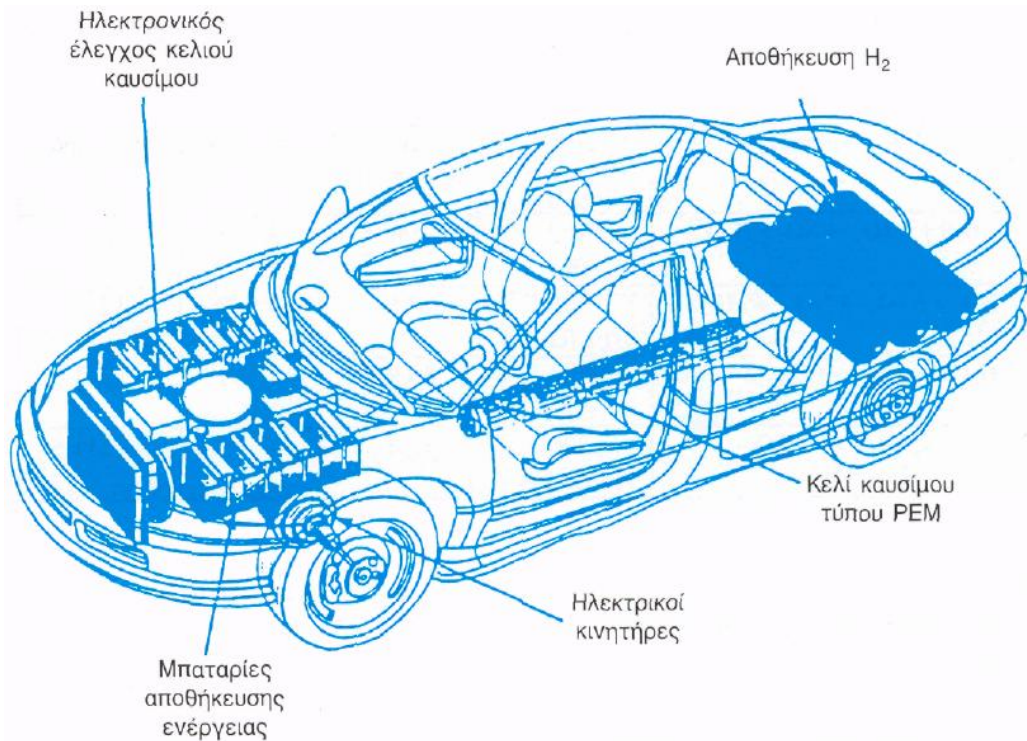
Ας σημειωθεί επίσης ότι η Βιομηχανία αεριοποίησης του άνθρακα είναι σήμερα μια βιομηχανία τεραστίων διαστάσεων με δυνατότητα αεριοποίησης περίπου 10,000 τόνων C/μέρα (στοιχεία 1981) για παραγωγή αερίου σύνθεσης (Syngas).

### 5.4.9 Κελιά καυσίμου για αυτοκίνητα

Έχουμε ήδη αναφέρει ότι τα κελιά καυσίμου μεμβράνης πολυμερούς (PEM) είναι τα πλέον κατάλληλα για χρήση στην αυτοκίνηση. Παρά τον υφιστάμενο ανταγωνισμό για την χρήση αυτών των κελιών στα αυτοκίνητα, από την τεράστια εξαπλωμένη αυτοκινητοβιομηχανία που βασίζεται σήμερα στις μηχανές εσωτερικής καύσης αλλά και με την συμπαράσταση των βιομηχανιών παραγωγής βενζινών και λιπαντικών (δυλιστήρια) [οι οποίες προφανώς δεν επιθυμούν να εγκαταλείψουν άνευ αγώνος την καλά εγκαθιδρυμένη χρήση μηχανών εσωτερικής καύσης] τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η χρήση των κελιών καυσίμου έχουν αναγκάσει πολλές εταιρίες να προχωρήσουν στον τομέα.

Οι έντονες πιέσεις που δέχεται η παλιά τεχνολογία των μηχανών εσωτερικής καύσης και η βιομηχανία παραγωγής βενζινών, φαίνεται να οδηγεί σε κάποια ορατή λύση. Η χρυσή τομή τείνει να επιτευχθεί υπό το πρίσμα της αποδοχής των βιομηχανιών παραγωγής βενζινών ως έχουν, και την εγκαθίδρυση νέων βιομηχανικών μονάδων που θα αναμορφώνουν πλέον βενζίνες και ανώτερους υδρογονάνθρακες για να παράγουν το απαραίτητο  $H_2$  που θα καταναλώνουν τα αυτοκίνητα που κινούνται με κελιά καυσίμου. Είναι προφανές ότι η παγκόσμια οικονομία δεν αντέχει απότομες αλλαγές (ανατροπή της πλέον εκτεταμένης βιομηχανίας πετρελαίου). Μια ελπιδοφόρα όμως τεχνολογία πάντα βρίσκει τον τρόπο να προχωρήσει έστω και με μικρά αρχικώς βήματα. Ας σκεφτούμε και το περιβάλλον, το οποίο θα "ανασάνει" από μια τέτοια λύση.

Στο σχήμα που ακολουθεί βλέπουμε ένα τύπο αυτοκινήτου κινούμενου από κελί καυσίμου που κατασκευάστηκε από την Chrysler.



Σχήμα: Το αυτοκίνητο της Chrysler που κινείται με κελί καυσίμου

## 5.5 Χημική Συμπαγωγή (Chemical Cogeneration)

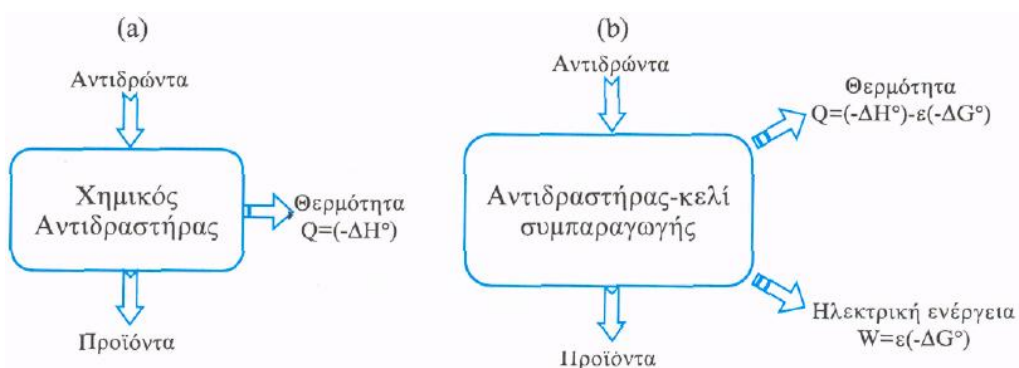
Όπως διαπιστώσαμε από τα μέχρι εδώ αναφερόμενα, τα κελιά καυσίμου μετατρέπουν φθηνά συνήθως χημικά ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3CH$ ,  $O_2$ ) σε μη-ρυπογόνα συστατικά  $H_2O$  και  $CO_2$ , παράγοντας ηλεκτρισμό. Εντούτοις, υπάρχει ένας αριθμός σπουδαίων βιομηχανικά αντιδράσεων (παρακάτω πίνακας) των οποίων οι τιμές  $\Delta G$  είναι συγκρίσιμες με αυτήν της οξείδωσης του  $H_2$ .

Αυτές οι αντιδράσεις γίνονται βιομηχανικά σε κλασικούς χημικούς αντιδραστήρες για την παραγωγή των αντίστοιχων αναβαθμισμένων προϊόντων, όπου το εξώθερμό τους αποδίδεται σαν ενέργεια χαμηλής ποιότητας, δηλ. θερμότητα.

Πίνακας: Σπουδαίες βιομηχανικές αντιδράσεις που θα μπορούσαν να εφαρμοστούν σε κελιά καυσίμου για χημική συμπαραγωγή.

| Αντίδραση                                  | $T_a$ (°C)<br>Ηλεκτρο-<br>καταλύτης | $-\Delta G^\circ$<br>(kcal/mol) | $V_{rev}$ (V) | Αναφορά |
|--|-------------------------------------|---------------------------------|---------------|---------|
| $H_2S + 3/2O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$    | 1000<br>Pt                          | 100                             | 0.723         | [23]    |
| $NH_3 + 5/4O_2 \rightarrow NO + 3/2H_2O$   | 850<br>Pt-Rh                        | 67.8                            | 0.588         | [22]    |
| $CH_3OH + 1/2O_2 \rightarrow H_2CO + H_2O$ | 700<br>Ag                           | 50.9                            | 1.104         | [24]    |
| $C + 1/2O_2 \rightarrow CO$<br>(Θεωρητικά) | 1200<br>Ρευστό Fe                   | 32.8                            | 0.712         | [21]    |

Θα ήταν λοιπόν θεμιτό να επιτελεστούν σε κελιά καυσίμου με σκοπό την παραγωγή χρήσιμων χημικών προϊόντων υπό ταυτόχρονη μετατροπή της χημικής ενέργειας απευθείας σε ηλεκτρική. Μια τέτοια διαδικασία, που αναπαρίσταται στο παρακάτω σχήμα θα την ονομάσουμε Χημική Συμπαραγωγή (Chemical Cogeneration).



Σχήμα: Ένας χημικός αντιδραστήρας (a), και ένας αντιδραστήρας-ηλεκτροχημικό κελί για χημική συμπαραγωγή (b).

Σαν ένα γενικό ορισμό μπορούμε να πούμε ότι Χημική Συμπαραγωγή είναι ο συνδυασμός της ιδέας του κελιού καυσίμου με τον χημικό αντιδραστήρα για την ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και χρήσιμων χημικών προϊόντων.

Μια τέτοια ιδέα προφανώς απαιτεί δυο βασικά στοιχεία:

- (i) η αντίδραση ενδιαφέροντος να είναι ισχυρά εξώθερμη, και
- (ii) να είμαστε σε θέση να βρούμε τους κατάλληλους ηλεκτροκατάλυτες (ανοδικά ηλεκτρόδια) που θα μπορέσουν να επιτελέσουν την συγκεκριμένη αντίδραση.

Ξαναθυμίζουμε ότι ένας ηλεκτροκαταλύτης πρέπει να πληρεί δυο βασικές προϋποθέσεις:

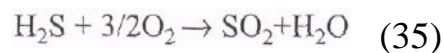
- (α) να είναι καλός καταλύτης για την ημι-αντίδραση που επιτελεί και
- (β) να είναι καλός ηλεκτρονιακός αγωγός, εφόσον ταυτόχρονα του ζητείται να παίξει και τον ρόλο ηλεκτροδίου.

Το ευτυχές σε αυτή την προσπάθεια είναι ότι αντιδράσεις που χρησιμοποιούν μεταλλικούς καταλύτες (δηλ., καλούς ηλεκτρονιακούς αγωγούς) φαίνεται να μπορούν να πραγματοποιηθούν αποτελεσματικά και ως αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου σε ηλεκτροκαταλύτες κατασκευασμένους από το ίδιο μεταλλικό υλικό.

Μέχρι σήμερα έχει πραγματοποιηθεί με επιτυχία (σε ερευνητικό επίπεδο) σε συνθήκες συμπαραγωγής ένας αριθμός σπουδαίων βιομηχανικών αντιδράσεων. Είναι αυτές που αναφέρθηκαν στον παραπάνω πίνακα. Ας δούμε με περισσότερη λεπτομέρεια αυτές τις περιπτώσεις.

### (a) Συμπαγωγή SO<sub>2</sub> και ηλεκτρικής ενέργειας

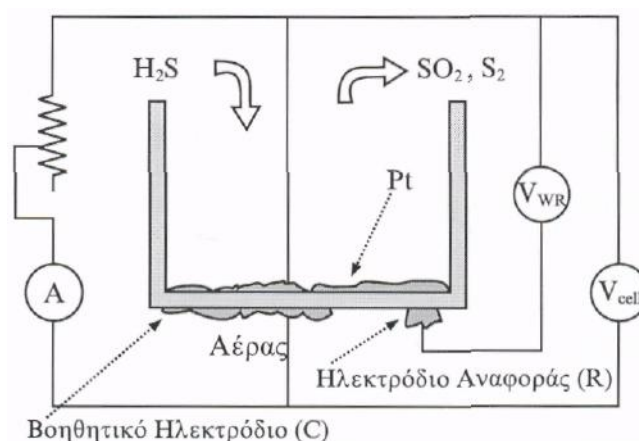
Η αντίδραση:

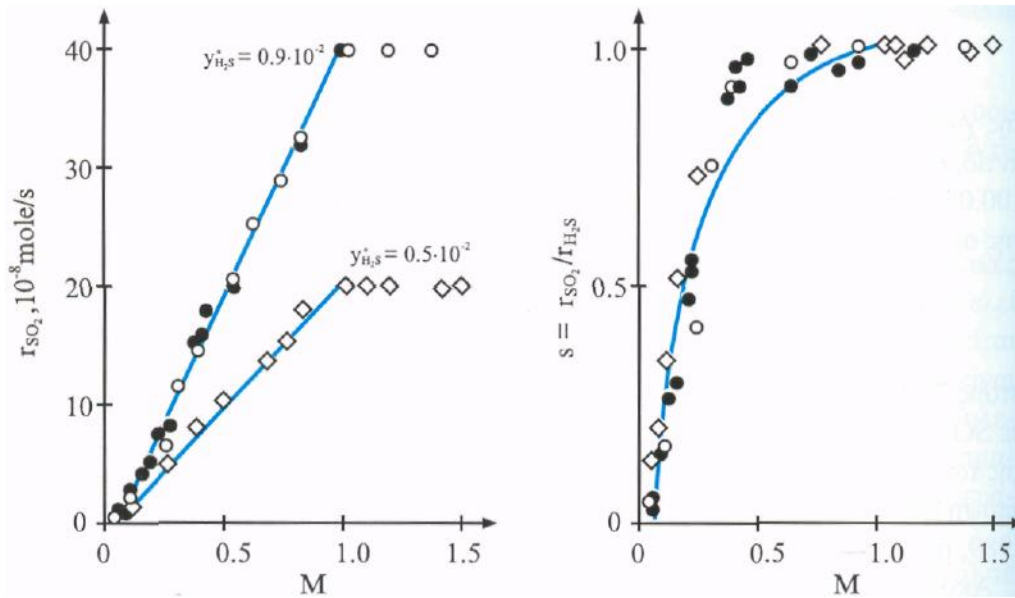


αποτελεί ένα από τα βασικά βήματα της διεργασίας Claus για την βιομηχανική παραγωγή του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Το θειικό οξύ είναι ένα από τα σπουδαιότερα προϊόντα της χημικής βιομηχανίας με μια δυναμικότητα παραγωγής >4\*10<sup>8</sup> tons/year. Η αντίδραση (35) είναι ισχυρά εξώθερμη. Έχει -ΔG° στους 1000°C ίσο με 100.0 kcal/mol. Πειραματική μελέτη της αντίδρασης υπό συνθήκες συμπαγωγής σε ένα κελί-αντιδραστήρα του τύπου:



στους 700-850°C έδειξε ότι είναι ικανή η συμπαγωγή αυτή με εκλεκτικότητα σε SO<sub>2</sub> 100% (σε πλήρη μετατροπή του H<sub>2</sub>S) και πυκνότητες ρεύματος της τάξης των 80mA/cm<sup>2</sup> [23]. Τυπικά αποτελέσματα της σπουδαίας από τεχνολογική άποψη προτεινόμενης διεργασίας παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα:





Σχήμα : Συμπαράγωγή SO<sub>2</sub> και ηλεκτρικής ενέργειας σε ένα κελί καυσίμου του τύπου H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, S, Pt/YSZ/Pt, αέρας, (◇, ο): T=700°C, (●): T=750°C,  $M=I/6FGy_{H_2S}$ ,  $G = 4.5 \cdot 10^{-5}$  mol/s[21].

Ακολουθώντας αυτή την ιδέα, ο J. Winnick και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν παρόμοια κελιά ηλεκτροκαταλυτικής οξείδωσης H<sub>2</sub>S, με ηλεκτρολύτη CeO<sub>2</sub>, τα οποία συμπαράγουν S<sub>2</sub> και ηλεκτρική ενέργεια σε πυκνότητες ρεύματος της τάξης των 42 mA/cm<sup>2</sup>.

### **(b) Συμπαραγωγή φορμαλδεΐδης και ηλεκτρικής ενέργειας**

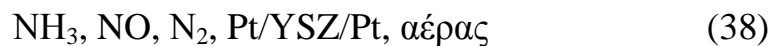
Περισσότεροι από 3,000,000 τόνοι φορμαλδεΐδης ανά έτος παράγονται μόνο στις ΗΠΑ. Η αντίδραση οξείδωσης της μεθανόλης προς φορμαλδεΐδη είναι αρκετά υποσχόμενη για πραγματοποίηση σε κελιά καυσίμου καθόσον το αντίστοιχο δυναμικό ισορροπίας στους 650°C είναι πολύ υψηλό (1.089V). Το σύστημα μελετήθηκε πειραματικά σε ένα κελί-αντιδραστήρα του τύπου:



στους 550-700°C, όπου επιτεύχθηκε μετατροπή της μεθανόλης κατά 20% σε μια εκλεκτικότητα προς φορμαλδεΐδη 90%.

### **(c) Συμπαραγωγή NO και ηλεκτρικής ενέργειας**

Η καταλυτική οξείδωση της αμμωνίας για παραγωγή NO είναι το βασικό πρώτο στάδιο της βιομηχανικής παραγωγής  $\text{HNO}_3$ . Με την χρήση ηλεκτροκαταλύτη Pt, βρέθηκε ότι είναι εφικτή αυτή η μετατροπή σε SOFC του τύπου:



Η παραγωγικότητα (yield) σε NO φθάνει το 60%, αν και η παραγόμενη από το κελί ηλεκτρική ισχύς κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ).



#### **(d) Αεριοποίηση του άνθρακα υπό ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας**

Η Βιομηχανία αεριοποίησης του άνθρακα είναι σήμερα μια βιομηχανία τεραστίων διαστάσεων με δυνατότητα αεριοποίησης περίπου 10,000 τόνους C/ημέρα για παραγωγή αερίου σύνθεσης ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) και καυσίμων αερίων. Πρόσφατα προτάθηκε ένα κελί στερεού ηλεκτρολύτη με άνοδο από τηγμένο μέταλλο (Fe), ικανό να επιτελέσει αυτή την διεργασία υπό συνθήκες συμπαραγωγής. Το θέμα μελετήθηκε θεωρητικά, όπου δείχθηκε ότι πυκνότητες ρεύματος της τάξης των  $8\text{A}/\text{cm}^2$  και ισχύος της τάξης των  $20\text{ kW}/\text{m}^2$  κάτω από υψηλό βαθμό απόδοσης ( $>80\%$ ) είναι θεωρητικά τουλάχιστον, επιτεύξιμες. Το κελί τηγμένης ανόδου που προτάθηκε είναι του τύπου:



Σημειωτέον, ότι το 40% της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται στην Ευρώπη και γενικότερα στον κόσμο, βασίζεται στον άνθρακα. Για την οικονομία της Χώρας μας η σημασία αυτής της πρώτης ύλης είναι αντιληπτή, δεδομένων των αποθεμάτων λιγνίτη που διαθέτουμε. Υπάρχει μια παγκοσμίως έντονη αναζήτηση νέων τεχνολογιών που θα μπορέσουν να χρησιμοποιήσουν τον άνθρακα για παραγωγή ενέργειας κάτω από συνθήκες υψηλότερης απόδοσης που θα είναι ταυτόχρονα και φιλικότερες προς το περιβάλλον. Η ανάπτυξη λοιπόν αυτού του τύπου των FMA/SOFCs που προτάθηκε μπορεί να αποτελέσει μια αποτελεσματική λύση και να αποδώσει μεγάλα οικονομικά οφέλη.



## Βιβλιογραφία

### ΕΛΛΗΝΙΚΗ :

1. << Ατμοσφαιρική Ρύπανση - Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές τεχνολογίες >>  
Γεντεκάκης Ιωάννης, Θεσσαλονίκη 2003, ΕΚΔ.: ΤΖΙΟΛΑ
2. << Καταλύτες Αυτοκινήτων >>  
Σταυρόπουλος Πολύδωρος  
Μανίκας Θωμάς, Αθήνα 2000, ΕΚΔ. : ΙΩΝ
3. << Κινητική Χημικών Αντιδράσεων & Σχεδιασμός Χημικών Αντιδραστήρων >>  
Βερύκιος Ξενοφών, ΕΚΔ. : Πανεπιστημίου Πατρών ,1990

### ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ :

1. << Carbon Materials for Advanced Technologies >>  
Timothy D. Burchell, USA 1999
2. <<CARBON ALLOYS - Novel Concept to Develop Carbon Science and Technology>>  
Ei-chi Yasuda  
Michio Inagagi  
Katsumi Kaneko  
Moinobu Endo  
Asao Oya  
Yasuhiro Tanabe, UK 2003

## **ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ :**

1. [www.encyclopedia.com](http://www.encyclopedia.com)
2. [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)
3. [www.howstuffworks.com](http://www.howstuffworks.com)
4. [www.e-telescope.gr](http://www.e-telescope.gr)
5. [www.walkerexhaust.com](http://www.walkerexhaust.com)
6. [www.emitec.com](http://www.emitec.com)
7. [www.hy2.gr](http://www.hy2.gr)
8. [www.iceht.forth.gr/index-gr.html](http://www.iceht.forth.gr/index-gr.html)
9. [www.chem.ox.ac.uk](http://www.chem.ox.ac.uk)
10. [www.unpatras.gr](http://www.unpatras.gr)
11. [www.mte.gr](http://www.mte.gr)
12. [www.water-filters.gr](http://www.water-filters.gr)
13. [www.activated-carbon.com](http://www.activated-carbon.com)
14. [www.tee.gr](http://www.tee.gr)
15. [www.fuelcells.org](http://www.fuelcells.org)
16. [www.medlook.net](http://www.medlook.net)
17. [www.in.gr](http://www.in.gr)
18. [www.google.gr](http://www.google.gr)

## **ΑΡΘΡΑ :**

1. <<Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα - Διαχείριση βιομηχανικών αποβλήτων>>  
Κατσίρη Αλεξάνδρα, 2004
2. <<Το πόσιμο νερό στις κατοικίες – Διαδικασίες καθαρισμού και αποστείρωσης>>  
Τεχνικό περιοδικό - Κτίριο