



**Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών**

Τομέας ΙΙ

Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών



**Διερεύνηση της κινητικής των αντιδράσεων καταλυτικών
μετατροπών καυσαερίων βενζινοκίνητων αυτοκινήτων**

**Διπλωματική Εργασία
του Γεώργιου Παπαηλία**

**Επιβλέπων Καθηγητής
Παπαγιαννάκος Νικόλαος**

**Αθήνα
Ιούνιος 2019**

Στην οικογένεια μου

Πρόλογος

Με την παρούσα διπλωματική εργασία ολοκληρώνεται ο πενταετής κύκλος των προπτυχιακών σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνίου. Θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή της σχολής μου Νικόλαο Παπαγιαννάκο που με εμπιστεύτηκε για την εκπόνηση του συγκεκριμένου θέματος και με συμβούλευε καθημερινά για την βελτίωση της εργασίας μου. Αυτή η καθημερινή τριβή μαζί του με βοήθησε επίσης στη βελτίωση του τρόπου σκέψης μου και στη πειθάρχισή του εαυτού μου. Δεν θα ξεχάσω το μεράκι με το οποίο αντιμετώπιζε και αντιμετωπίζει τους προβληματισμούς μου επί διαφόρων θεμάτων. Εύχομαι στη μελλοντική πορεία μου ως Χημικός Μηχανικός να συνεργάζομαι με ανθρώπους αντίστοιχου ήθους, αρχών και κατανόησης με αυτόν.

Η επιτυχής ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήταν ένα αδύνατο ενδεχόμενο δίχως τη συνεισφορά του Δόκτωρ Χημικού Μηχανικού Χρυσοβαλάντη Τεμπλή. Τον υπερ-ευχαριστώ από την πρώτη μέχρι την τελευταία μέρα που ασχολήθηκε μαζί μου. Με βοήθησε σε κάθε στιγμή που βρισκόμουν σε αδιέξοδο με όλη τη καλή του διάθεση και αυτή την υπομονή που δεν ξέρω πραγματικά από που πηγάζει. Κυρίως τον ευχαριστώ που μοιράστηκε μαζί μου την πολυετή εμπειρία του στους χειρισμούς του κώδικα βελτιστοποίησης για τη προσαρμογή των αποτελεσμάτων στα πειραματικά δεδομένα. Ήταν μεγάλη μου τιμή να συναναστρέφομαι καθημερινά μαζί του καθώς το ταλέντο του και η αφοσίωσή του με ενέπνευσαν να προσπαθήσω ακόμη περισσότερο.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή της σχολής μου Κωνσταντίνο Φιλιππόπουλο και την Δόκτωρ Κατερίνα Ζέρβα για τα πειραματικά δεδομένα που μας έδωσαν. Επίσης ευχαριστώ τον υποψήφιο διδάκτορα Κωνσταντίνο Ρέβελλα που με βοήθησε να εξοικειωθώ στο περιβάλλον εργασίας της fortran, στο οποίο καθημερινά επεξεργάζομαι και χρησιμοποιούσα το κώδικα βελτιστοποίησης που αναπτύχθηκε για τη παρούσα διπλωματική.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και κυρίως τη μητέρα μου. Νομίζω δεν μπορώ να εξηγήσω συνοπτικά τους τρόπους με τους οποίους με βοήθησε στο ταξίδι των προπτυχιακών σπουδών μου. Μόνο μία φράση θέλω να πω “ Μάνα σε ευχαριστώ”.

Σκόπιμα, θέλω να κλείσω με τον συγχωρεμένο πατέρα μου, ο οποίος δεν πρόφτασε να με δει να εισάγομαι στη σχολή και εν τέλει να την ολοκληρώνω. Εύχομαι όπου και αν βρίσκεται να με βλέπει και να είναι υπερήφανος για τα κατορθώματά μου.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	4
Κατάλογος Πινάκων.....	7
Κατάλογος Σχημάτων.....	7
Περίληψη	10
Abstract.....	11
Κεφάλαιο 1 ^ο : Εισαγωγή	12
Κεφάλαιο 2 ^ο : Θεωρητικό μέρος	13
2.1 Γενική περιγραφή καταλυτικού μετατροπέα αυτοκινήτου ^{[2][3]}	13
2.2 Δομή Καταλυτικού Μετατροπέα ^[4]	15
2.3 Τύποι Καταλυτικού Μετατροπέα.....	17
2.3.1 Κεραμικός καταλυτικός μετατροπέας: ^[4]	17
2.3.2 Μεταλλικός καταλυτικός μετατροπέας ^[4]	24
2.3.3 Καταλύτης με Αντικαθιστώμενα Μεταλλικά Σφαιρίδια ^[4]	26
2.3.4 Συμπεράσματα σύγκρισης Μεταλλικών-Κεραμικών Καταλυτών ^[7]	28
2.4 Είδη Καταλυτικών Μετατροπέων ^{[1][3][4][7][8]}	30
2.4.1 Αναγωγικός Καταλυτικός Μετατροπέας.....	31
2.4.2 Οξειδωτικός Καταλυτικός Μετατροπέας	32
2.4.3 Τριοδικός Καταλυτικός Μετατροπέας	33
2.5 Διάρκεια ζωής καταλύτη ^{[4][9]}	36
2.5.1 Προϋποθέσεις καλής λειτουργίας καταλύτη ^[4]	36
2.5.2 Θερμική καταπόνηση ^{[4][7]}	37
2.5.3 Απενεργοποίηση των Ευγενών Μετάλλων ^[4]	40
2.5.4 Μηχανική Καταπόνηση	43
2.6 Κινητικά Μοντέλα	43
2.6.1 Κινητική Langmuir-Hinshelwood ^[10]	43
2.6.2 Τεχνικά κινητικά μοντέλα.....	45
Κεφάλαιο 3 ^ο : Μαθηματικά-Υπολογιστικά Εργαλεία.....	50
3.1 Μέθοδος Runge-Kutta 4 ^{ης} τάξης ^[18]	50
3.2 Μέθοδος αριστοποίησης Nelder-Mead Simplex ^[19]	51
Κεφάλαιο 4 ^ο : Μοντελοποίηση.....	53
4.1 Τεχνικό κινητικό μοντέλο	53
4.2 Μαθηματικό μοντέλο προσομοίωσης αντιδραστήρα.....	54

Κεφάλαιο 5 ^ο : Αποτελέσματα - Συζήτηση Αποτελεσμάτων	56
5.1 Κινητική προσομοίωση 1 ^{ης} σειράς πειραματικών δεδομένων (Τυπικός εμπορικός κεραμικός μονόλιθος αναφοράς, ΕΚΜ1).....	57
5.1.1 Αποτελέσματα με πολυσυστατικό μίγμα τροφοδοσίας σύστασης STOIC,RICH και LEAN.	57
5.1.2 Αποτελέσματα δι-συστατικού μίγματος CO και O ₂ αναλογίας 2:1, συγκέντρωσης CO 7000ppm	60
5.1.3 Αποτελέσματα δισυστατικού μίγματος CO και NO αναλογίας 1:1, συγκέντρωσης NO 1000ppm	61
5.1.4 Αποτελέσματα μίγματος υδρογονανθράκων CH ₄ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ και O ₂	61
5.2 Κινητική προσομοίωση αντιδράσεων με τον 1 ^ο λεπτόκκοκο καταλύτη (ΚΣ1) ..	63
5.2.1 Αποτελέσματα πολυσυστατικού μίγματος σύστασης STOIC,RICH και LEAN	63
5.2.2 Αποτελέσματα μίγματος υδρογονανθράκων CH ₄ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ και O ₂	66
5.3 Κινητική προσομοίωση αντιδράσεων με τον 2 ^ο λεπτόκκοκο καταλύτη (ΚΣ2) ..	67
5.3.1 Σύγκριση πειραματικών δεδομένων 1 ^{ης} και 2 ^{ης} καταλυτικής σκόνης ΚΣ1 και ΚΣ2 για τροφοδοσίες σύστασης STOIC, RICH, LEAN	67
5.3.2 Αποτελέσματα για μέσους όρους μετατροπών της ΚΣ1 και της ΚΣ2 με τροφοδοσία πολυσυστατικό μίγμα σύστασης STOIC,RICH και LEAN.....	70
5.4 Πρόβλεψη λειτουργίας κεραμικού μονόλιθου (ΚΜ2) με δραστικό υλικό τις καταλυτικές σκόνης ΚΣ1, ΚΣ2	73
5.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων εμπορικού κεραμικού μονόλιθου ΕΚΜ1 και κεραμικού μονόλιθου ΚΜ2.....	75
Κεφάλαιο 6 ^ο : Συμπεράσματα	80
Κεφάλαιο 7 ^ο : Προτάσεις.....	81
Κατάλογος Συμβόλων	82
Βιβλιογραφία	83
Παράρτημα	85

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Συστάσεις αέριων τροφοδοσιών χρησιμοποιούμενες πειραματικά σύμφωνα με το πρωτόκολλο.....	56
Πίνακας 2: Κινητικές παράμετροι των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στον τυπικό εμπορικό κεραμικό μονόλιθο.....	57
Πίνακας 3: Σύσταση αέριας τροφοδοσίας μίγματος CxHy και O ₂	62
Πίνακας 4: Κινητικές παράμετροι των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στον καταλύτη, μορφής σκόνης, σύστασης 0.1%Rh/Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} La _{0.6} O ₃ , παρασκευασμένος με την μέθοδο της συγκαταβύθισης.....	63
Πίνακας 5: Κινητικές παράμετροι των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, για τους μέσους όρους των πειραματικών τους δεδομένων των δύο καταλυτικών σκονών ΚΣ1 και ΚΣ2.	70
Πίνακας 6: Αριστοποιημένοι συντελεστές δραστηκότητας για κάθε αντίδραση στον ΚΜ2 με στόχο την προσέγγιση της δραστηκότητας του ΕΚΜ1.	77

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Δομή μονολιθικού καταλυτικού μετατροπέα.[3].....	14
Σχήμα 2: Σχέδιο Καταλυτικού Μετατροπέα Αυτοκινήτου.[2].....	14
Σχήμα 3: Θέση του καταλύτη στο αυτοκίνητο.[1].....	15
Σχήμα 4: Γενική Δομή Καταλυτικού Μετατροπέα.[4]	15
Σχήμα 5:α) Περίβλημα κεραμικού καταλύτη μονής κλίνης, β) περίβλημα κεραμικού καταλύτη διπλής κλίνης.[4]	17
Σχήμα 6:Διαστελλόμενος Τάπητας.[4]	18
Σχήμα 7: Ημιελαστικό σύνθετο υλικό.[4]	19
Σχήμα 8: Διογκωμένο μεταλλικό πλέγμα. [4].....	19
Σχήμα 9: Καταλυτικός μετατροπέας με κεραμικό μονόλιθο.[5].....	20
Σχήμα 10: Κυψελοειδής δομή κεραμικού μονολιθού.[5]	21
Σχήμα 11:Κεραμικός Μονόλιθος από SiC, κατασκευασμένος από την Ultramet.[4] .	22
Σχήμα 12:Εξέλιξη τιμής πλατίνας 1992 έως 2019.[6].....	23
Σχήμα 13:Εξέλιξη τιμής Ροδίου 1992 έως 2019.[6].....	23
Σχήμα 14: Εξέλιξη τιμής Παλλαδίου 1992 έως 2019. [6]	23
Σχήμα 15:Spiral Super foil.[4]	24
Σχήμα 16:Super foil με κυμάτωση.[4]	24
Σχήμα 17:Δυναμική ανάμιξη των καυσαερίων μέσα σε αγωγούς ροής του μετατροπέα με φορέα τύπου super foil με κυμάτωση.[4]	25
Σχήμα 18: Άλλες μορφές foil μεταλλικών φορέων.[4]	26
Σχήμα 19:Διαφορετικοί τύποι καταλυτών με σφαιρίδια.[4]	27
Σχήμα 20: Σύγκριση κατασκευής κεραμικού-μεταλλικού καταλύτη. [7].....	28

Σχήμα 21: Διάγραμμα πτώσης πίεσης (αντίθλιψης)-παροχής καυσαερίων για καταλύτη με κεραμικό-μεταλλικό μονόλιθο. [7]	29
Σχήμα 22: Πίνακας Μεταλλικών-Κεραμικών καταλυτών.[7]	30
Σχήμα 23: Μετατροπή ενός μορίου οποιουδήποτε ρύπου μέσα στους μικροπόρους του μετατροπέα.[4]	31
Σχήμα 24: Διάγραμμα απόδοσης κατάλυσης σε σχέση με τη θερμοκρασία λειτουργίας του μετατροπέα. [4].....	34
Σχήμα 25: Τριοδικός καταλύτης και σχηματικό διάγραμμα κλειστού συστήματος ρύθμισης.[7]	36
Σχήμα 26: Σημαντικές θερμοκρασίες για το εσωτερικό του καταλυτικού μετατροπέα.[4]	38
Σχήμα 27: Θερμική Γήρανση και Απόδοση του μετατροπέα.[4]	39
Σχήμα 28: Θερμικές οπές σε κεραμικό φορέα.[4]	40
Σχήμα 29: Πειραματικές και υπολογιζόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων. Τυπικός εμπορικός κεραμικός μονόλιθος. STOIC σύσταση τροφοδοσίας.	58
Σχήμα 30: Πειραματικές και υπολογιζόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων. Τυπικός εμπορικός κεραμικός μονόλιθος. RICH σύσταση τροφοδοσίας.	58
Σχήμα 31: Πειραματικές και υπολογιζόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων. Τυπικός εμπορικός κεραμικός μονόλιθος. LEAN σύσταση τροφοδοσίας.	59
Σχήμα 32: Πειραματική και υπολογιζόμενη μετατροπή του CO. Τυπικός εμπορικός κεραμικός μονόλιθος.....	60
Σχήμα 33: Πειραματική και υπολογιζόμενη μετατροπή του NO. Τυπικός εμπορικός κεραμικός μονόλιθος.....	61
Σχήμα 34: Πειραματική και υπολογιζόμενη μετατροπή των υδρογονανθράκων του μίγματος. Τυπικός εμπορικός κεραμικός μονόλιθος. STOIC σύσταση τροφοδοσίας.	62
Σχήμα 35: Πειραματικές και υπολογιζόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων. 1 ^η καταλυτικοί σκόνη σύστασης 0.1%Rh/Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} La _{0.6} O ₃ κατασκευασμένη με την μέθοδο της συγκαταβύθισης. STOIC σύσταση τροφοδοσίας.	64
Σχήμα 36: Πειραματικές και υπολογιζόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων. 1 ^η καταλυτικοί σκόνη σύστασης 0.1%Rh/Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} La _{0.6} O ₃ κατασκευασμένη με την μέθοδο της συγκαταβύθισης. RICH σύσταση τροφοδοσίας.....	64
Σχήμα 37: Πειραματικές και υπολογιζόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων. 1 ^η καταλυτικοί σκόνη σύστασης 0.1%Rh/Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} La _{0.6} O ₃ κατασκευασμένη με την μέθοδο της συγκαταβύθισης. LEAN σύσταση τροφοδοσίας.	65
Σχήμα 38: : Πειραματική και υπολογιζόμενη μετατροπή των υδρογονανθράκων του μίγματος. 1 ^η καταλυτικοί σκόνη σύστασης 0.1%Rh/Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} La _{0.6} O ₃ κατασκευασμένη με την μέθοδο της συγκαταβύθισης. STOIC σύσταση τροφοδοσίας.	66
Σχήμα 39: Πειραματικές μετατροπές των αντιδραστηρίων στην 1 ^η και την 2 ^η καταλυτική σκόνη σύστασης 0.1%Rh/Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} La _{0.6} O ₃ κατασκευασμένες με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης και της FSP αντίστοιχα. STOIC σύσταση τροφοδοσίας.	68

Σχήμα 40: Πειραματικές μετατροπές των αντιδραστηρίων στην 1 ^η και την 2 ^η καταλυτική σκόνη σύστασης 0.1%Rh/Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} La _{0.6} O ₃ κατασκευασμένες με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης και της FSP αντίστοιχα. RICH σύσταση τροφοδοσίας. 68	
Σχήμα 41: Πειραματικές μετατροπές των αντιδραστηρίων στην 1 ^η και την 2 ^η καταλυτική σκόνη σύστασης 0.1%Rh/Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} La _{0.6} O ₃ κατασκευασμένες με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης και της FSP αντίστοιχα. LEAN σύσταση τροφοδοσίας. 69	
Σχήμα 42: Υπολογιζόμενοι και μέσοι όροι πειραματικών (ΚΣ1 και ΚΣ2) μετατροπών των αντιδραστηρίων. STOIC σύσταση τροφοδοσίας. 71	71
Σχήμα 43: Υπολογιζόμενοι και μέσοι όροι πειραματικών (ΚΣ1 και ΚΣ2) μετατροπών των αντιδραστηρίων. RICH σύσταση τροφοδοσίας. 71	71
Σχήμα 44: Υπολογιζόμενοι και μέσοι όροι πειραματικών (ΚΣ1 και ΚΣ2) μετατροπών των αντιδραστηρίων. LEAN σύσταση τροφοδοσίας. 72	72
Σχήμα 45: Προβλεπόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας, KM2. STOIC τροφοδοσία. 73	73
Σχήμα 46: Προβλεπόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας, KM2. RICH τροφοδοσία. 74	74
Σχήμα 47: Προβλεπόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας, KM2. LEAN τροφοδοσία. 74	74
Σχήμα 48: Προβλεπόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας στον κεραμικό μονόλιθο[KM2]. Αποτελέσματα μετατροπών των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας στον τυπικό εμπορικό κεραμικό μονόλιθο[EKM1]. STOIC τροφοδοσία. 75	75
Σχήμα 49: Προβλεπόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας στον κεραμικό μονόλιθο[KM2]. Αποτελέσματα μετατροπών των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας στον τυπικό εμπορικό κεραμικό μονόλιθο[EKM1]. RICH τροφοδοσία. 76	76
Σχήμα 50: Προβλεπόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας στον κεραμικό μονόλιθο[KM2]. Αποτελέσματα μετατροπών των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας στον τυπικό εμπορικό κεραμικό μονόλιθο[EKM1]. LEAN τροφοδοσία. 76	76
Σχήμα 51: Σύγκριση μετατροπών του KM2 με αυτές του EKM1 χρησιμοποιώντας για το KM2 τους συντελεστές δραστηριότητας του Πίνακα 6. STOIC τροφοδοσία. 78	78
Σχήμα 52: Σύγκριση μετατροπών του KM2 με αυτές του EKM1 χρησιμοποιώντας για το KM2 τους συντελεστές δραστηριότητας του Πίνακα 6. RICH τροφοδοσία. 78	78
Σχήμα 53: Σύγκριση μετατροπών του KM2 με αυτές του EKM1 χρησιμοποιώντας για το KM2 τους συντελεστές δραστηριότητας του Πίνακα 6.. LEAN τροφοδοσία. 79	79

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής είναι η προσομοίωση της λειτουργίας καταλυτικού μετατροπέα αυτοκινήτου με στόχο τη κινητική μοντελοποίηση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα μετατροπών συναρτήσει θερμοκρασίας τα οποία μας δώθηκαν για έναν τυπικό εμπορικό καταλύτη αναφοράς και δύο δραστικές καταλυτικές σκόνες σύστασης $0.1\%Rh/Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}La_{0.6}O_3$ παρασκευασμένες με δύο διαφορετικές τεχνικές (συγκαταβύθιση και Flame Spray Pyrolysis (FSP)). Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν σε θερμοκρασίες από $50^{\circ}C$ έως $500^{\circ}C$, για συγκεκριμένες πολυσυστατικές τροφοδοσίες καυσαερίων οι οποίες περιλαμβάνουν στοιχειομετρική ποσότητα οξυγόνου, ελλιπή ποσότητα οξυγόνου και περίσσεια ποσότητα οξυγόνου (STOIC, RICH, LEAN) και σε ταχύτητες χώρου $GHSV=45000-60000\ h^{-1}$. Επίσης εκτός από πολυσυστατικές τροφοδοσίες, χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα από πειράματα που διεξήχθησαν με πρότυπες τροφοδοσίες, κάθε μία από τις οποίες αντίστοιχα περιέχει έναν από τους βασικούς ρύπους της πολυσυστατικής τροφοδοσίας, σε συνδυασμό με οξυγόνο. Πραγματοποιήθηκε κινητική μοντελοποίηση των αντιδράσεων $CO-O_2$, $CO-NO$, CH_4-O_2 , $C_3H_6-O_2$, $C_3H_8-O_2$, CH_4-H_2O , $C_3H_6-H_2O$ και $C_3H_8-H_2O$ που λαμβάνουν χώρα στο εμπορικό μονόλιθο αναφοράς και στις καταλυτικές σκόνες, χρησιμοποιώντας κινητικό μοντέλο τύπου Langmuir-Hinshelwood. Για την επίλυση των διαφορικών ισοζυγίων μάζας του συστήματος και την εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων του κινητικού μοντέλου αναπτύχθηκε κώδικας σε περιβάλλον Fortran. Το μοντέλο ενσωματώνει τη μέθοδο Runge-Kutta 4^{ου} βαθμού για την επίλυση των διαφορικών ισοζυγίων μάζας και τη μέθοδο αριστοποίησης Nelder-Mead Simplex για τη βέλτιστη προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Έπειτα από ανάλυση των αποτελεσμάτων της μοντελοποίησης διαπιστώθηκε ικανοποιητική προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα των μετατροπών των αντιδραστηρίων της τροφοδοσίας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τέλος θεωρώντας καταλυτικό μονόλιθο ο οποίος περιέχει σαν δραστικό υλικό τις δύο καταλυτικές σκόνες σε ίδια αναλογία (καταλυτική σκόνη παρασκευασμένη με συγκαταβύθιση: καταλυτική σκόνη παρασκευασμένη με FSP: $Al_2O_3\ 1:1:0.3$) με τυπικά χαρακτηριστικά φόρτωσης δραστικού υλικού και πυκνότητας, με χρήση του μοντέλου προβλέπεται πολύ χαμηλότερη δραστικότητα (1 έως 2 τάξεις μεγέθους) στις μελετούμενες αντιδράσεις σε σχέση με τον εμπορικό κεραμικό μονόλιθο.

Abstract

The subject of the current diploma thesis is the simulation of the operation of an automotive catalytic converter with the aim of the kinetic modeling of the reactions that take place. Isothermal experimental data of conversion-temperature for a typical commercial reference catalyst and two catalytic active powders consisting of $0.1\% \text{Rh}/\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{O}_3$ were provided and used. The catalytic powders provided were laboratorilly prepared using two different techniques co-precipitation and Flame Spray Pyrolysis (FSP). The experiments were conducted at isothermal conditions at temperatures in the range $50\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$, gas hourly space velocities $\text{GHSV}=45000\text{-}60000\text{ h}^{-1}$, using specific multicomponent exhaust gas feeds including stoichiometric oxygen amount, deficient oxygen amount and rich oxygen amount (STOIC, RICH, LEAN). In addition, apart from multicomponent feeds, experimental data from experiments conducted with feeds containing one of the basic pollutants and oxygen was also used. Kinetic modeling of the reactions CO-O_2 , CO-NO , $\text{CH}_4\text{-O}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{-O}_2$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{-O}_2$, $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2\text{O}$, which take place in the commercial reference monolith and in catalytic powders, was conducted using kinetic model of Langmuir-Hinshelwood type. For the resolution of the differential mass balances and the estimation of the kinetic parameters of the kinetic model a code was developed using FORTRAN programming tool. The model incorporates the Runge-Kutta 4th order method for the resolution of differential mass balances and the optimization method Nelder-Mead Simplex for the optimum fitting of the model to the experimental data. A satisfactory fitting of the model to the experimental data was achieved. Finally, considering a catalytic monolith with typical loading of active material and density, and in which the washcoat is consisted of the two catalytic powders in equal proportions (catalytic powder manufactured in co-precipitation and catalytic powder manufactured in FSP : Al_2O_3 1:1:0.3), the model predicts much lower activity (1 to 2 orders of magnitude) in the studied reactions in comparison to the reference commercial monolith.

Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγή

Η αέρια ρύπανση προερχόμενη από κινητές πηγές όπως τα αυτοκίνητα προκαλεί σημαντικά προβλήματα στην ποιότητα του αέρα τόσο σε αγροτικές όσο και σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές ανεπτυγμένων αλλά και αναπτυσσόμενων χωρών. Περίπου 50 εκατομμύρια αυτοκίνητα παράγονται ετησίως και πάνω από 700 εκατομμύρια αυτοκίνητα βρίσκονται σε κίνηση παγκοσμίως. Ο αριθμός των οχημάτων προβλέπεται να αυξηθεί κοντά στα 1300 εκατομμύρια μέχρι το 2030.

Οι περισσότερες μεταφορές οχημάτων βασίζονται στην καύση βενζίνης, πετρελαίου (ντίζελ) και αερίων (jet fuels), με συνέπεια εκπομπές μεγάλων ποσοτήτων μονοξειδίου του άνθρακα (CO), άκαυστων υδρογονανθράκων (HC), οξειδίων του αζώτου (NO_x) και άλλων σωματιδίων. Η εκπομπή του CO και των HC οφείλεται στην ατελή καύση του καυσίμου που συντελείται στον εσωτερικό χώρο του κινητήρα. Το NO_x σχηματίζεται κατά τη διάρκεια καύσης σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (>1500°C). Πιο συγκεκριμένα προκαλείται η θερμική σταθεροποίηση του αζώτου του αέρα και σχηματίζεται NO_x.

Τυπική σύνθεση καυσαερίων υπό κανονικές συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα είναι: μονοξείδιο του άνθρακα (CO, 0.5 vol.%), άκαυστη υδρογονάνθρακες (HC, 350 vppm), οξείδια του αζώτου (NO_x, 900 vppm), υδρογόνο (H₂, 0.17 vol.%), νερό (H₂O, 10 vol.%), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂, 10 vol.%), οξυγόνο (O₂ 0.5 vol.%). Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι γνωστή τοξική ουσία για τον άνθρωπο και γενικότερα για κάθε αερόβιο οργανισμό, καθώς έχει μεγαλύτερη συγγένεια με την αιμοσφαιρίνη του αίματος από το οξυγόνο, με αποτέλεσμα η αύξηση της συγκέντρωσης του στο αίμα να οδηγεί σε μείωση της μεταφοράς οξυγόνου στο σώμα προκαλώντας διάφορα συμπτώματα, από ζαλάδες μέχρι και θάνατο, κατά την αύξηση της συγκέντρωσης του. Οι HC και NO_x είναι μέρος του φωτοχημικού νέφους όπου κατά την παρουσία ηλιακού φωτός σχηματίζονται δευτερεύοντες ρύποι όπως όζον, διοξείδιο του αζώτου και άλλες ενώσεις που είναι υπεύθυνες επίσης για παγκόσμια περιβαλλοντικά προβλήματα.

Με την πάροδο των χρόνων κατά τον 20^ο αιώνα τα πρότυπα εκπομπών γίνονταν συνεχώς αυστηρότερα. Έτσι εφαρμόστηκαν πιο προηγμένες στρατηγικές ελέγχου που περιλάμβαναν τροποποιήσεις στο σχεδιασμό του κινητήρα και στο σύστημα καυσίμου, τον έλεγχο των παραμέτρων του κινητήρα και τη χρήση εξελιγμένων συσκευών για την επεξεργασία των καυσαερίων. Η μείωση της εκπομπής τοξικών ουσιών από κινητήρες καύσης μπορεί να επιτευχθεί με πρωτογενή (εσωτερικού κινητήρα) αλλά και με δευτερογενή (εκτός κινητήρα) μέτρα. Ως πρωτογενή χρησιμοποιούνται πολλές διαφορετικές τεχνικές μείωσης των καυσαερίων, π.χ. καύσιμο πολλαπλών σταδίων καύσης, ανακύκλωση καυσαερίων, καύσιμο αέριο μετά από καύση. Ως δευτερογενή μέτρα στις διεργασίες μετεπεξεργασίας των καυσαερίων στην αυτοκινητοβιομηχανία για μείωση της τοξικότητάς τους χρησιμοποιούνται καταλυτικοί μετατροπείς. Μέσω αυτών μειώνεται η συγκέντρωση

του μονοξειδίου του άνθρακα (CO), των υδρογονανθράκων (HC), του οξειδίου του αζώτου (NO_x) και των εκπομπών άλλων σωματιδίων από βενζινοκινητήρα ή πετρελαιοκινητήρα, με στόχο να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των ισχυόντων και μελλοντικών κανονισμών σχετικά με τις εκπομπές καυσαερίων. [1]

Ο καταλυτικός μετατροπέας είναι συνήθως ένας αντιδραστήρας πολλαπλών καναλιών με δομή κηρήθρας. Οι αντιδράσεις καταλυτικής καύσης πραγματοποιούνται σε ένα λεπτό στρώμα καταλύτη απλωμένο στο τοίχωμα του αντιδραστήρα. Παρόλο που η ροή στη σωλήνωση εξαγωγής του κινητήρα είναι κανονικά τυρβώδης, οι αριθμοί Re στα μονολιθικά κανάλια των μετατροπέων είναι πάντα ασφαλώς στην περιοχή της στρωτή ροής (Re <300), και η ροή είναι ανεπτυγμένη στο μεγαλύτερο μέρος του αντιδραστήρα. Αυτοί οι δομημένοι αντιδραστήρες χαρακτηρίζονται από αυξημένη μεταφορά θερμότητας και μάζας, σχετικά χαμηλή πτώση πίεσης, μεγάλη γεωμετρική επιφάνεια και υψηλή αποδοτικότητα καταλύτη εξαιτίας του χαμηλού πάχους του στρώματος καταλύτη που εναποτίθεται στο τοίχωμα του υποστρώματος και στο οποίο πραγματοποιούνται οι ετερογενείς χημικές αντιδράσεις .

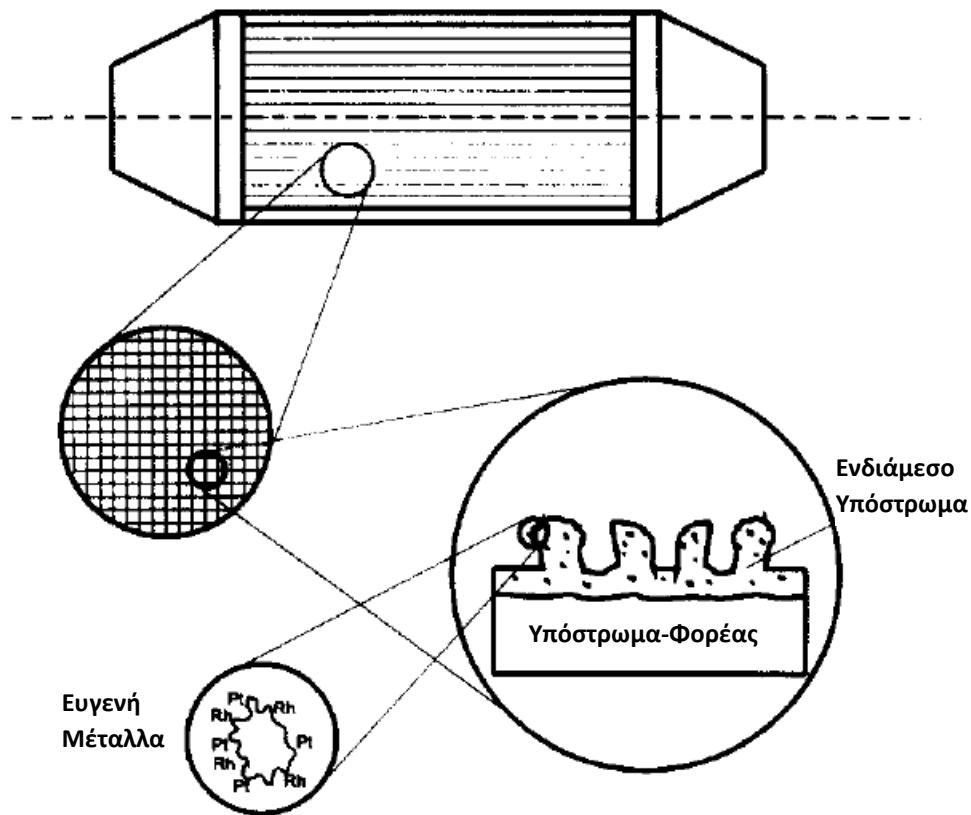
Στη συγκεκριμένη διπλωματική αναπτύχθηκε υπολογιστικό μοντέλο προσομοίωσης της λειτουργίας καταλυτικού μετατροπέα αυτοκινήτου με τροφοδοσία καυσαερίων και συνθήκες που προσεγγίζουν τις πραγματικές. Στόχος ήταν η κινητική μοντελοποίηση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε καταλυτικό μονόλιθο με δραστικό υλικό Ρόδιο σε περοβσκίτη και σε τριοδικό εμπορικό καταλύτη αναφοράς, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τη σύγκριση της λειτουργίας τους.

Κεφάλαιο 2^ο: Θεωρητικό μέρος

2.1 Γενική περιγραφή καταλυτικού μετατροπέα αυτοκινήτου^{[2][3]}

Οι καταλυτικοί μετατροπέες που χρησιμοποιούνται σε κινητήρες ανάφλεξης καυσίμου με σπινθήρα αποτελούνται από ενεργό καταλυτικό υλικό το οποίο επικαλύπτεται με ειδικά σχεδιασμένο μεταλλικό περίβλημα, το οποίο κατευθύνει τη ροή των καυσαερίων διαμέσου της καταλυτικής κλίνης. Το ενεργό υλικό (συνήθως ευγενή μέταλλα), το οποίο εξειδικεύεται στην οξείδωση του CO και των HC ή στην αναγωγή του NO, πρέπει να διανέμεται σε μεγάλη επιφάνεια, έτσι ώστε η μεταφορά μάζας μεταξύ αερίου και ενεργής επιφάνειας του καταλύτη να είναι επαρκής για την 100% μετατροπή των ρύπων με υψηλή καταλυτική δραστηριότητα. Ο πιο διαδεδομένος σήμερα είναι κεραμικός μονόλιθος κυψελοειδούς δομής που διατηρείται εντός μεταλλικού δοχείου. Τα ευγενή μέταλλα είναι εμποτισμένα σε

επίστρωση αλουμίνας υψηλού πορώδους πάχους 20-40 μm , η οποία τοποθετείται στα τοιχώματα των καναλιών του κεραμικού μονόλιθου, (Σχήμα 1).



ΣΧΗΜΑ 1: Δομή μονολιθικού καταλυτικού μετατροπέα.[3]

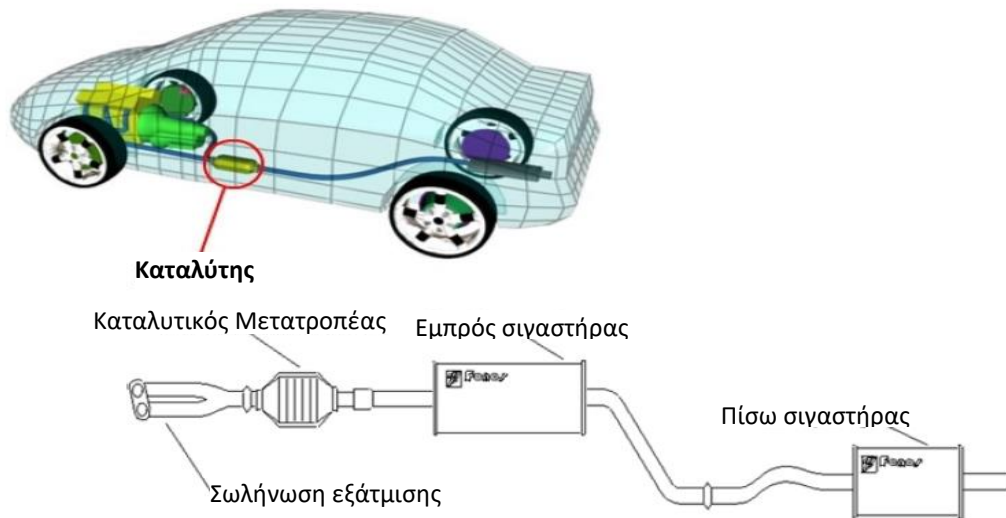
Ένας τυπικός μονόλιθος έχει τετραγωνικά κανάλια με εσωτερικές διαστάσεις της τάξης του 1mm διαχωρισμένου με λεπτό πορώδες τοίχωμα (0,1-0,15mm). Ο αριθμός των καναλιών ανά τετραγωνική ίντσα κυμαίνεται από 400 έως 600, αν και ακόμη υψηλότερες πυκνότητες της τάξεως των 1200 cpsi έχουν επιτευχθεί για μεταλλικά υποστρώματα. Η επίστρωση, το 5-15% του μονολιθικού βάρους αποτελείται κυρίως από Al_2O_3 και το εμβαδό της επιφάνειας της κυμαίνεται από 100 έως 200 m^2/g . Η πλειοψηφία των σημερινών μονόλιθων των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων για κινητήρες βενζίνης περιέχουν συνδυασμό πλατίνας (Pt), παλλάδιου (Pd) και ρόδιου (Rh) ως ευγενή μέταλλα, ώστε οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες (HC) μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό (H_2O), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) οξειδώνεται σε διοξείδιο (CO_2) και το οξείδιο του αζώτου (NO_x) ανάγεται σε άζωτο (N_2), (Σχήμα 2).



Έτσι οι ουσίες που λαμβάνονται στην έξοδο του είναι αδρανείς στο

ΣΧΗΜΑ 2: Σχέδιο Καταλυτικού Μετατροπέα Αυτοκινήτου.[2]

περιβάλλον. Για να πραγματοποιηθεί η μετατροπή των ρύπων πρέπει να αυξηθεί η θερμοκρασία του αρκετά. Έτσι ο καταλυτικός μετατροπέας τοποθετείται κοντά στον κινητήρα του αυτοκινήτου για να διατηρεί υψηλή θερμοκρασία, (Σχήμα 3).

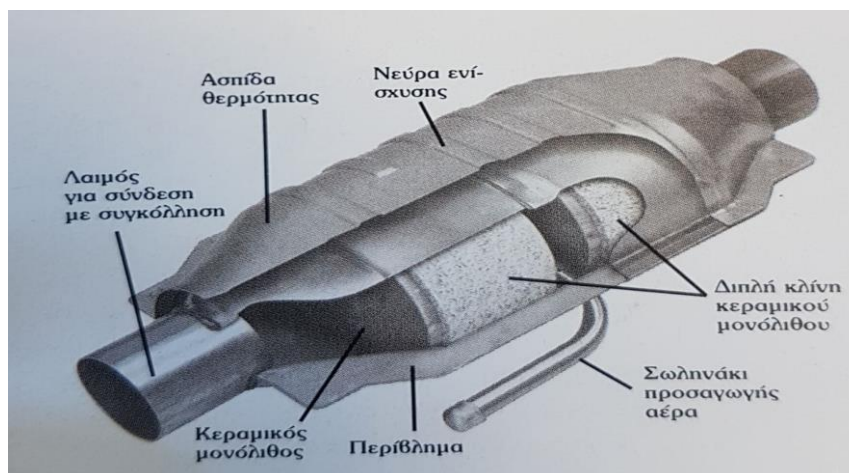


ΣΧΗΜΑ 3: Θέση του καταλύτη στο αυτοκίνητο.[1]

2.2 Δομή Καταλυτικού Μετατροπέα^[4]

Η δομή ενός βασικού καταλυτικού μετατροπέα, (Σχήμα 4), περιλαμβάνει τα εξής:

1. το μεταλλικό προστατευτικό εξωτερικό περίβλημα
2. την ασπίδα θερμότητας
3. τους λαίμους εισόδου-εξόδου των καυσαερίων
4. το σωλήνα προσαγωγής αέρα (αν υπάρχει)
5. το καταλυτικό φορέα
6. το τάπητα επικάλυψης του καταλυτικού φορέα



ΣΧΗΜΑ 4: Γενική Δομή Καταλυτικού Μετατροπέα.[4]

1.Μεταλλικό εξωτερικό περίβλημα:

Ο εσωτερικό χώρος του καταλυτικού μετατροπέα καλύπτεται από προστατευτικό περίβλημα το οποίο συνήθως αποτελείται από ανοξείδωτο χάλυβα. Η μορφή-γεωμετρία του περιβλήματος ανά καταλύτη είναι διαφορετική και κρίνεται από διάφορους παράγοντες, όπως:

- η παροχή των καυσαερίων
- η θέση τοποθέτησης του καταλύτη αλλάζει ανάλογα το μοντέλο του αυτοκινήτου
- το είδος του οχήματος όπου θα τοποθετηθεί (χαμηλού, υψηλού κυβισμού)
- το εσωτερικό του καταλυτικού μετατροπέα (τύπος και είδος καταλύτη)

2.Ασπίδα Θερμότητας:

Οι ασπίδες θερμότητας είναι κατασκευές κράματος αλουμινίου ή λεπτού ανοξείδωτου χαλυβδοελάσματος με ενίσχυση, η οποία αυξάνει τη μηχανική αντοχή και την ευκαμψία τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Τοποθετούνται στο επάνω μέρος και εξωτερικά του μετατροπέα για να εμποδίσουν τη μετάδοση θερμότητας μέσω ακτινοβολίας προς το περιβάλλον. Στο περίβλημα του μετατροπέα αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες που αυξάνουν τη πιθανότητα υπερθέρμανσης του δαπέδου του οχήματος και ανάφλεξης των υλικών στο εσωτερικό του. Γι' αυτό και σε αρκετές περιπτώσεις ασπίδα θερμότητας τοποθετείται και προς το οδόστρωμα, μέσω της οποίας:

- προστατεύεται ο καταλύτης από μηχανικές καταπονήσεις
- μειώνονται οι απώλειες θερμότητας του εσωτερικού του λόγω εξωτερικών παραγόντων
- ελαττώνεται η πιθανότητα ανάφλεξης εύφλεκτων υλικών του περιβάλλοντος κατά τη στάθμευση του οχήματος.

Σε αρκετούς καταλύτες τοποθετείται θερμομονωτικό υλικό μεταξύ περιβλήματος και ασπίδας θερμότητας (πάχους $\approx 15\text{mm}$). Στόχος του οποίου είναι η ελαχιστοποίηση της μετάδοσης θερμότητας προς το περιβάλλον.

3. Λαιμοί εισόδου-εξόδου των καυσαερίων.

Οι λαιμοί εισόδου-εξόδου είναι κατασκευασμένη επίσης από ανοξείδωτο χάλυβα, με στόχο τη μέγιστη εκμετάλλευση του θερμικού φορτίου των καυσαερίων κατά τη διέλευση τους από το εσωτερικό του καταλύτη.

4. Σωλήνας εισαγωγής πρόσθετου αέρα στον καταλύτη (αν χρειάζεται).

Ο συγκεκριμένος σωλήνας, τοποθετείται στο κενό χώρο μεταξύ των δύο μονόλιθων, και μέσω αντλίας ατμοσφαιρικός αέρας στο καταλύτη προς περαιτέρω μείωση των ρύπων στην έξοδο του. Η μεγάλη ποσότητα οξυγόνου του ατμοσφαιρικού αέρα βοηθά στις αντιδράσεις οξείδωσης των ρύπων στο δεύτερο κεραμικό μονόλιθο.

5. Καταλυτικός φορέας.

Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του φορέα είναι η μεγάλη επιφάνεια επαφής με τα καυσαέρια λόγω της γεωμετρίας και του πλήθους των καναλιών του. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται μεταλλικά λεπτά φύλλα συγκεκριμένης διάταξης στο εσωτερικό του καταλύτη ή κεραμικός μονόλιθος (συνήθως κυψελοειδούς δομής). Στην επιφάνεια των καναλιών του φορέα επιστρώνεται υλικό το οποίο αναφέρεται ως ενδιάμεσο στρώμα (washcoat), στο οποίο εμποτίζονται τα ευγενή μέταλλα που καταλύουν της αντιδράσεις μετατροπής των ρύπων του κινητήρα του οχήματος.

6. Τάπητας επικάλυψης του καταλυτικού φορέα.

Ο τάπητας επικαλύπτει το φορέα με στόχο την ελαχιστοποίηση των κραδασμών σε αυτόν. Έτσι αυξάνεται η σταθερότητα του στο εσωτερικό του καταλύτη και αποφεύγεται η μετατόπιση του. Ο κεραμικός μονόλιθος είναι ιδιαίτερα εύθραυστο υλικό και μέσω έκθεσης σε κραδασμούς σπάει με συνέπεια να εμποδίζεται η ροή των καυσαερίων.[4]

2.3 Τύποι Καταλυτικού Μετατροπέα

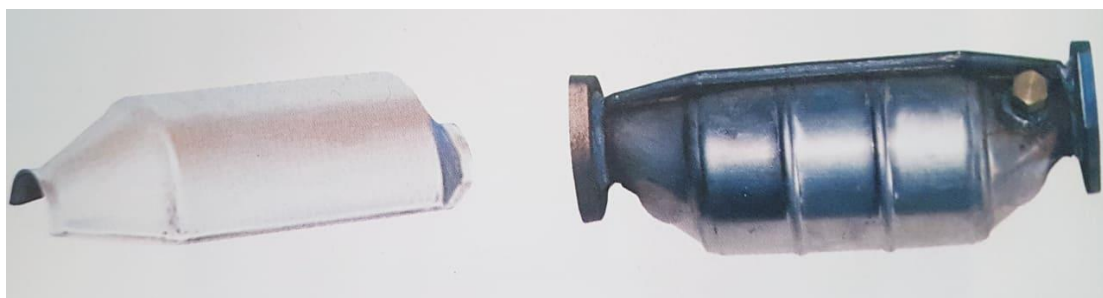
2.3.1 Κεραμικός καταλυτικός μετατροπέας: [4]

Ένα κεραμικός καταλυτικός μετατροπέας γενικού τύπου αποτελείται από:

Μεταλλικό προστατευτικό περίβλημα

Ο καταλυτικός μετατροπέας περιβάλλεται από μεταλλικό προστατευτικό κάλυμμα, (Σχήμα 5), το οποίο αποσκοπεί στη προστασία και τη συγκρότηση των ευαίσθητων υλικών του εσωτερικού του. Κατασκευάζεται από ανοξείδωτο χάλυβα, συνήθως σύσταση του οποίου είναι:

- ≈45% Σίδηρο (Fe)
- <36% Νικέλιο (Ni)
- <27% Χρώμιο (Cr) Λόγω της σύστασης του δίνεται εγγύηση από τις εταιρίες κατασκευής καταλυτών για οξείδωση αυτού κατά μέσο όρο 4 χρόνια ή 40.000 χιλιόμετρα.



ΣΧΗΜΑ 5:α) Περίβλημα κεραμικού καταλύτη μονής κλίνης, β) περίβλημα κεραμικού καταλύτη διπλής κλίνης.[4]

Κατά τη καύση που λαμβάνει χώρα εντός του κινητήρα δημιουργούνται οξείδια και κατ' επέκταση συμπυκνώματα υδρατμών, τα οποία παράγονται και εντός του καταλυτικού μετατροπέα από συγκεκριμένες αντιδράσεις στο εσωτερικό του. Έτσι για την κατασκευή του περιβλήματος του χρησιμοποιείται ανοξείδωτος χάλυβας, που αυξάνει τη διάρκεια ζωής του καταλύτη. Μέσω αυτού εμποδίζεται η αλληλεπίδραση του καταλύτη με το περιβάλλον που θα προκαλούσε τη διάβρωση του, δηλαδή δημιουργία σκουριάς που θα παρεμπόδιζε την ροή των καυσαερίων και θα μείωνε την αποδοτικότητα του. Το ίδιο ισχύει και για τις υπόλοιπες σωληνώσεις του συστήματος εξαγωγής καυσαερίων.

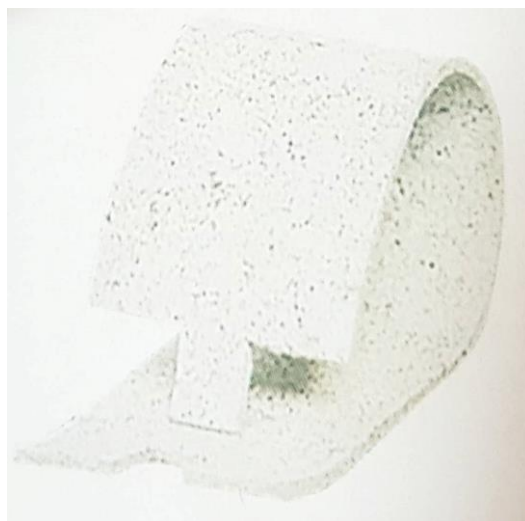
Σε αρκετά περιβλήματα (Σχήμα 5, (β)) παρατηρούνται πτυχώσεις-νεύρα, αυτά δημιουργούνται για του παρακάτω λόγους:

- Ισχυρότερη κατασκευή περιβλήματος.
- Συγκρατούν σταθερά στη θέση του το κεραμικό μονόλιθο προς αποφυγή μετατόπισης του από τις ανωμαλίες του οδοστρώματος.
- Δημιουργούν ιδανικό χώρο για τη τοποθέτηση του διαστελλόμενου τάπητα.
- Με το τάπητα τοποθετημένο σε αυτό το χώρο δεν εμποδίζεται η ροή των καυσαερίων, καθώς βρίσκεται έξω από αυτή.

Διαστελλόμενος Τάπητας

Ο Διαστελλόμενος ή απλός τάπητας, (Σχήμα 6), τοποθετείται στον εσωτερικό χώρο του περιβλήματος και καλύπτει το κεραμικό φορέα εξασφαλίζοντας:

- Προστασία του κεραμικού φορέα από θραύση λόγω κραδασμών εξωτερικής προέλευσης (ανωμαλίες οδοστρώματος, κρούση).
- Θερμική μόνωση του καταλύτη επιτυγχάνοντας σωστό θερμοκρασιακό προφίλ λειτουργίας συντομότερα.
- Απορρόφηση διαστολών του κεραμικού τεμαχίου που βρίσκεται στο εσωτερικό του.
- Ηχομόνωση από τους θορύβους που προκαλούνται από τη παροχή των καυσαερίων.



ΣΧΗΜΑ 6: Διαστελλόμενος Τάπητας.[4]

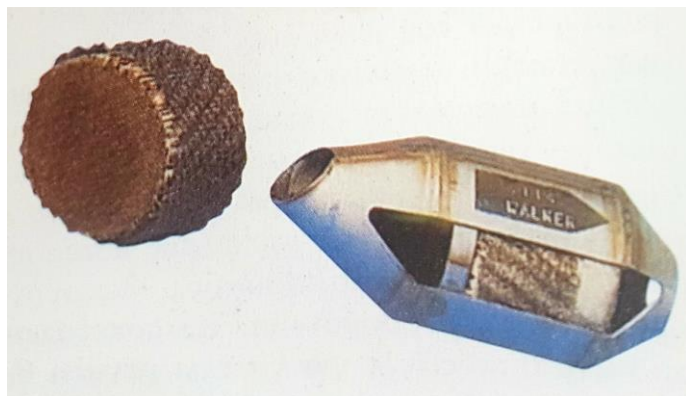
Γενικά χρησιμοποιούνται δύο συγκεκριμένοι τύποι διαστελλόμενου τάπητα για την επικάλυψη του κεραμικού φορέα εντός του περιβλήματος.

- i. Ο πρώτος τύπος είναι ένα ημιαστικό σύνθετο υλικό, (Σχήμα 7). Εφαρμόζει σχεδόν ιδανικά στην επιφάνεια του κεραμικού μονόλιθου και τον προστατεύει από μηχανικές καταπονήσεις (κραδασμούς, κρούσεις) και κατά' επέκταση του παρέχει θερμική μόνωση. Ο συγκεκριμένος τάπητας δημιουργείται από κεραμικές ίνες για να έχει υψηλή θερμική αντοχή και από ρητίνη που του προσφέρει αυξημένη ελαστικότητα (διαστέλλεται), από 300°C και πάνω. Οι ίνες του χάνουν τις ελαστικές τους ιδιότητες μετά τους 1000°C. Επιπρόσθετα προσφέρει ηχομόνωση στη ροή των καυσαερίων εντός των αγωγών ροής του φορέα.



ΣΧΗΜΑ 7: Ημιαστικό σύνθετο υλικό. [4]

- ii. Ο δεύτερος τύπος τάπητα αποτελείται από διογκωμένο μεταλλικό πλέγμα (κράμα ανοξείδωτου χάλυβα και χρωμίου, (Σχήμα 8), το οποίο προστατεύει το κεραμικό μονόλιθο από μηχανικές καταπονήσεις, σαν είδος "ανάρτησης",



ΣΧΗΜΑ 8: Διογκωμένο μεταλλικό πλέγμα. [4]

αλλά σε αντίθεση με το προηγούμενο δεν προσφέρει θερμική μόνωση. Αν στο καταλύτη χρησιμοποιείται το συγκεκριμένο πλέγμα, τότε συνήθως τοποθετούνται δύο πλέγματα αυτού του είδους όπου στο ενδιάμεσο τους τοποθετείται θερμομονωτικό υλικό. Το μεταλλικό πλέγμα εκτός από τη σταθεροποίηση του κεραμικού μονόλιθου συνεισφέρει και στην απορρόφηση τη θερμικής διαστολής αυτού λόγω υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας. [4]

Κεραμικός Μονόλιθος ή Κεραμικός Φορέας

1) Ο κεραμικός φορέας, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4, βρίσκεται εσωτερικά του μεταλλικού περιβλήματος και βασικό του υλικό είναι ο τεχνητός κεραμικός μονόλιθος

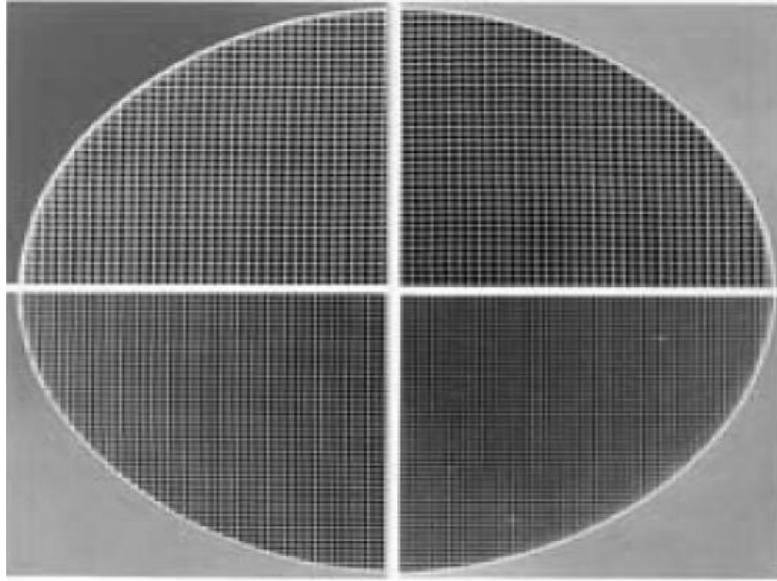
(κορδιερίτης= $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$), ο οποίος ως κεραμικό υλικό έχει υψηλό σημείο τήξεως ($1400^{\circ}C$) και πολύ μικρή θερμική διαστολή. Το πορώδες του είναι τάξεως Μερικών χιλιάδων Angstroms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}m$). Επίσης ο κορδιερίτης έχει ιδιαίτερη θερμική αντοχή αλλά σπάει εύκολα με την κρούση.

Μονής κλίνης αναφέρεται ο καταλυτικός μετατροπέας, όπου στο εσωτερικό του υπάρχει μόνο ένας κεραμικός μονόλιθος. Αντίστοιχα διπλής κλίνης αναφέρεται ο καταλυτικός μετατροπέας στο Σχήμα 9, ο οποίος περιέχει δύο κεραμικούς μονόλιθους.



ΣΧΗΜΑ 9: Καταλυτικός μετατροπέας με κεραμικό μονόλιθο.[5]

Εσωτερικά της μάζας του κεραμικού υλικού έχουν δημιουργηθεί πολύ λεπτοί αγωγοί ροής, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η επιφάνεια επαφής του καταλύτη με τα καυσαέρια που τον διαπερνούν χωρίς να υπάρχει μείωση ροής λόγω φραγμού. Συνολικά οι αγωγοί του καταλύτη παρουσιάζουν κυψελοειδή μορφή, (Σχήμα 10).



ΣΧΗΜΑ 10: Κυψελοειδής δομή κεραμικού μονολιθίου.[5]

Το πάχος των τοιχωμάτων των αγωγών κυμαίνεται από 0,15mm έως και 0,3mm ανάλογα τη κατασκευή. Ανά τετραγωνικό εκατοστό επιφάνειας υπάρχουν περίπου 60 αγωγοί ροής (κυψέλες). Γενικά όσο αυξάνεται ο αριθμός αγωγών ροής ανά τετραγωνικό εκατοστό επιφάνειας (μείωση πάχους τοιχωμάτων) τόσο μειώνεται η αντίθλιψη (διαφορά πίεσης μεταξύ εισόδου και εξόδου του καταλυτικού μετατροπέα) των καυσαερίων με τα τοιχώματα τους και κατ' επέκταση έχουμε βελτίωση της ροής τους στο εσωτερικό του καταλυτικού μετατροπέα.

Το εξωτερικό σχήμα των τεμαχίων του κεραμικού μονόλιθου που τοποθετούνται στο εσωτερικό του καταλύτη, το οποίο καθορίζει τη γεωμετρία του μεταλλικού περιβλήματος και κατ' επέκταση της ασπίδας θερμότητας, μπορεί να είναι στρογγυλό ή ωοειδές. Επίσης η μορφή της διατομής των αγωγών ροής των καυσαερίων που διασχίζουν τη μάζα του μονόλιθου από το ένα άκρο ως το άλλο ποικίλει, καθώς μπορεί να είναι τριγωνική, τετραγωνική, εξαγωνική ή κυκλική.

2) Επίσης κεραμικός φορέας (υπόστρωμα) κατασκευάζεται από SiC (καρβίδιο του πυριτίου), Σχήμα 11, η παραγωγή του ξεκίνησε από την Αμερικάνικη εταιρεία Ultramet, το οποίο θεωρείται κεραμικό υλικό. Ο συγκεκριμένος φορέας έχει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τον κορδιερίτη. Μερικά από αυτά είναι:

- Μικρή θερμοχωρητικότητα
- Μικρή αντίθλιψη
- Μεγάλη θερμική αντοχή
- Μικρή μάζα
- Μεγάλη απορρόφηση του ήχου
- Συνεχή λειτουργία στους 1400°C



ΣΧΗΜΑ 11:Κεραμικός Μονόλιθος από SiC, κατασκευασμένος από την Ultramet.[4]

Ενδιάμεσο Στρώμα (Wash-Coat)

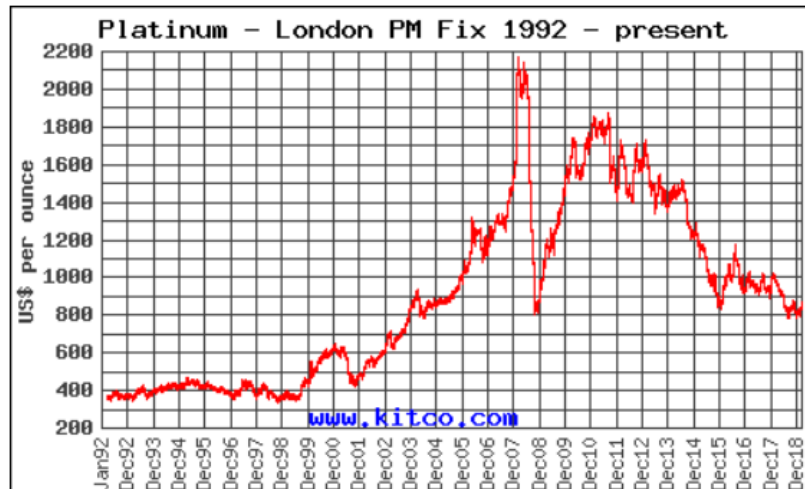
Με τη μέθοδο της εμβύθισης δημιουργείται επίστρωση στην επιφάνεια του κεραμικού μονόλιθου με οξειδία του αλουμινίου (Al_2O_3 , γ-αλούμινα) και τριοξείδιο του Δημητρίου (Ce_2O_3), η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασιακό προφίλ της τάξης των $450^\circ C$ περίπου. Μέσω της αλουμίνας προσροφάτε καλύτερα το washcoat στο υπόστρωμα του κορδιερίτη. Η επιφάνεια αυτού του ενδιάμεσου στρώματος (washcoat) των οξειδίων αλουμίνας αυξάνεται λόγω των ανωμαλιών που προστίθενται. Πέρα από τα δύο βασικά συστατικά του που αναφέρθηκαν, περιέχει και άλλα ανόργανα υλικά σε πολύ μικρές ποσότητες. Μερικά από αυτά είναι το θόριο, το πυρίτιο, το τιτάνιο, το βάριο και το ζirkόνιο. Η χρήση τους αυξάνει τη σταθερότητα του ενδιάμεσου στρώματος και το σημείο τήξεως του, με θερμοκρασία υψηλότερη των $1200^\circ C$.

Ευγενή Μέταλλα

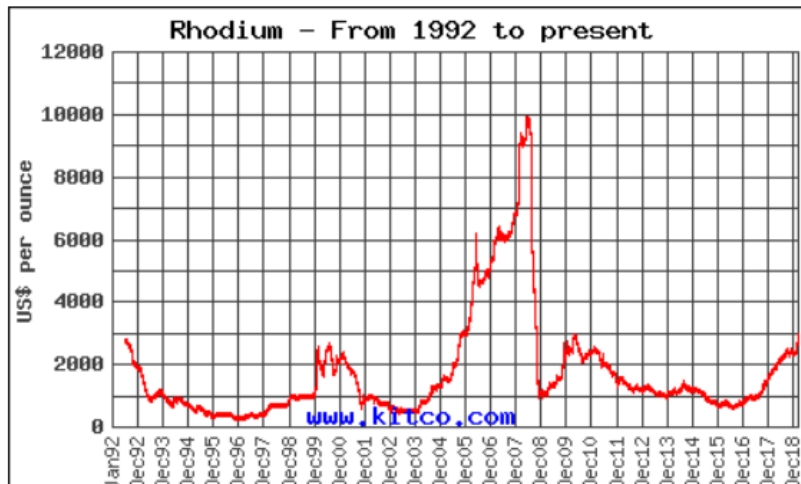
Τα ευγενή μέταλλα επιστρώνονται στην εξωτερική επιφάνεια του ενδιάμεσου στρώματος αλουμίνας με την ίδια μεθοδολογία επίστρωσης αυτού στο υπόστρωμα. Τα ευγενή μέταλλα αναφέρονται και ως ενεργά συστατικά ή καταλυτική επίστρωση, τα οποία είναι η Πλατίνα (Pt), το Ρόδιο (Rh) και το Παλλάδιο (Pd). Χαρακτηρίζονται έτσι λόγω της ιδιότητας τους να μην οξειδώνονται από οξέα και οξυγόνο και κατ' επέκταση λόγω της τιμής τους η οποία είναι διπλάσια αυτής του χρυσού.

Τα τρία αυτά μέταλλα βρίσκονται στη φύση ως αυτοφυή αλλά και με μορφή κραμάτων με άλλα μέταλλα. Ατομικά εντοπίζονται στη Νότια Αμερική, ενώ σε μορφή κράματος στη κυρίως στη Βόρεια Αμερική και σε μικρότερο βαθμό σε Σοβιετική Ένωση, Καναδά και Νότια Αφρική. Περισσότερο από 80% των ευγενών μετάλλων που χρησιμοποιούνται σε καταλύτες αυτοκινήτου παράγονται στη Νότια Αφρική. Στα κράματα μπορεί να συνυπάρχουν διαχωρισμένα ή αναμεμιγμένα μεταξύ τους αλλά και με χρυσό, χαλκό και σίδηρο. Στη φύση η συνήθης αναλογία Πλατίνας-Ροδίου είναι περίπου 12:1. Για το διαχωρισμό τους χρησιμοποιούνται μέθοδοι υψηλού κόστους καθώς τα τρία μέταλλα έχουν περίπου ίδιες χημικές ιδιότητες. Παρόλα 'τα είναι

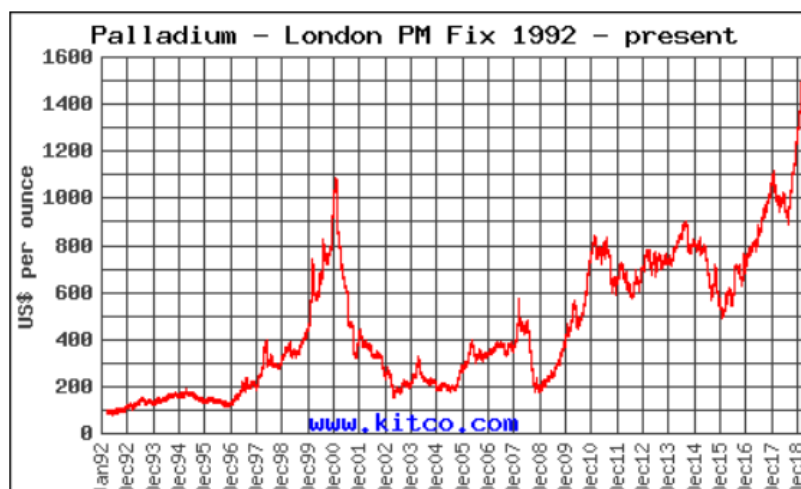
οικονομικά εκμεταλλεύσιμες καθώς τα μέταλλα έχουν πολύ υψηλή τιμή εμπορευσιμότητας όπως φαίνεται στα Σχήματα Σχήμα 12, Σχήμα 13 και Σχήμα 14.



ΣΧΗΜΑ 12:Εξέλιξη τιμής πλατίνας 1992 έως 2019.[6]



ΣΧΗΜΑ 13:Εξέλιξη τιμής Ροδίου 1992 έως 2019.[6]

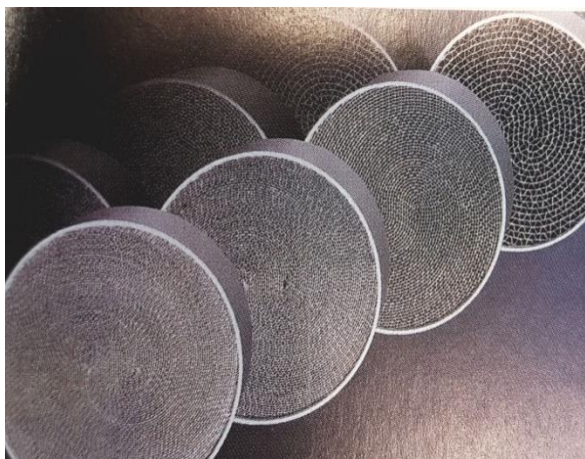


ΣΧΗΜΑ 14: Εξέλιξη τιμής Παλλαδίου 1992 έως 2019. [6]

2.3.2 Μεταλλικός καταλυτικός μετατροπέας^[4]

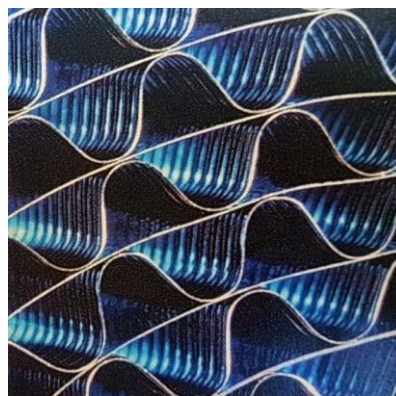
Γενικά το μεταλλικό περίβλημα, οι ασπίδες θερμότητας και το ενδιάμεσο στρώμα (washcoat) που χρησιμοποιούνται στους καταλυτικούς μετατροπείς είναι ίδιου τύπου ανεξαρτήτως από το είδος του φορέα. Πέρα από τους κεραμικούς φορείς χρησιμοποιούνται και μεταλλικού τύπου.

- 1) **Spiral Super Foil:** Ο μεταλλικός φορέας κατασκευάζεται από εξαιρετικά λεπτό ανοξείδωτο φύλλο μετάλλου (super foil) του οποίου η επιφάνεια είναι τελείως λεία, Σχήμα 15. Το πάχος του κυμαίνεται από 40μm έως 70μm. Ο αριθμός των αγωγών ροής που δημιουργούνται μέσα από τη διαμόρφωση του φύλλου (foil) αναφέρεται σαν πυκνότητα αγωγών ροής και αποτελεί σημαντική παράμετρο στη μείωση των ρύπων.



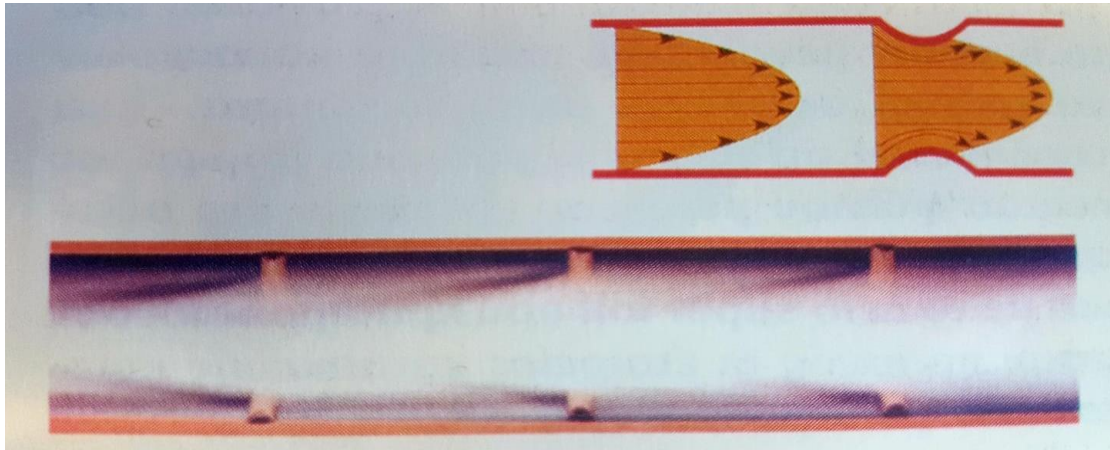
Σχήμα 15: Spiral Super foil.[4]

- 2) **Super Foil με Κυμάτωση:** Αρχικά το super foil ήταν επίπεδο (λείο), όμως με τη πάροδο του χρόνου έχει δημιουργηθεί μια κυματοειδής μορφή για ακόμη μεγαλύτερη αύξηση της επιφάνειας του υποστρώματος (φορέα), Σχήμα 16. Λόγω αυτής της εσωτερικής βελτίωσης ο όγκος του καταλυτικού μετατροπέα έχει ελαττωθεί σημαντικά σε σχέση με αυτόν του καταλύτη με κεραμικό φορέα. Η δράση του καταλύτη αυξάνεται στο μέγιστο δυνατό γι' αυτήν την εποχή και αυτό εξηγείται με παρακάτω ανάλυση της ροής καυσαερίων εντός ενός καναλιού του.



ΣΧΗΜΑ 16: Super foil με κυμάτωση.[4]

Αν μελετηθεί η ροή των καυσαερίων μέσα από τους αγωγούς του super foil θα παρατηρηθεί ότι οι εγκάρσιες ραβδώσεις-κυμάτωση που έχει δημιουργηθεί πάνω σε αυτό, δημιουργούν δυναμική ανάμιξη στα καυσαέρια, Σχήμα 17.



ΣΧΗΜΑ 17:Δυναμική ανάμιξη των καυσαερίων μέσα σε αγωγούς ροής του μετατροπέα με φορέα τύπου super foil με κυμάτωση.[4]

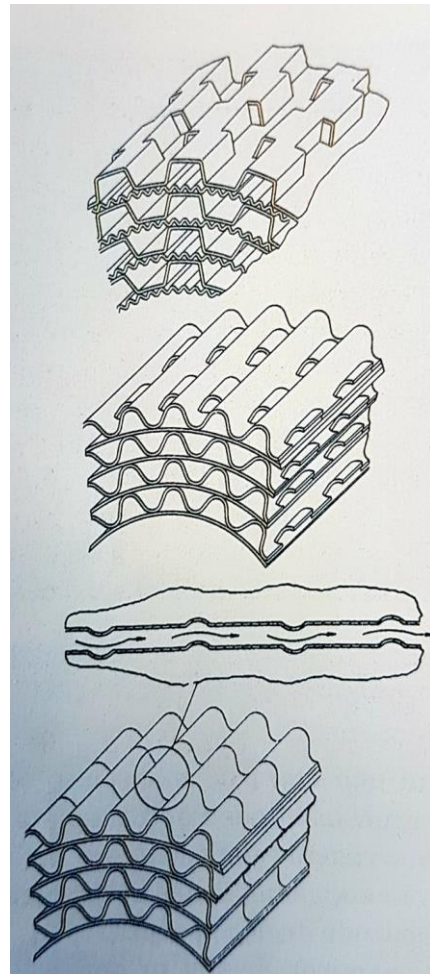
Τα καυσαέρια που έχουν έρθει σε επαφή με τα τοιχώματα (δηλαδή σε επαφή με την καταλυτική επιφάνεια-ευγενή μέταλλα) και των οποίων οι ρύποι έχουν μετατραπεί, αναμιγνύονται με αυτά που βρίσκονται στο κέντρο του αγωγού ροής και που δεν έχουν έρθει σε επαφή με τα ευγενή μέταλλα. Μέσω της σχηματισμένης κυμάτωσης στους αγωγούς εξαναγκάζεται όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ποσότητα καυσαερίων να έρχεται σε επαφή με τα τοιχώματα. Έχει υπολογιστεί ότι με τη κυματοειδή μορφή αυξάνεται η απόδοση του καταλύτη περίπου 15% σε σχέση με το Spiral Super Foil που χρησιμοποιούσαν τα προηγούμενα χρόνια οι εταιρίες κατασκευής καταλυτικών μετατροπέων.

Η επίτευξη της κυματοειδής διαμόρφωσης ανήκει στην εταιρία Emitec. Στο Σχήμα 18 απεικονίζονται τρεις ακόμη διαφορετικές μορφές και σχεδιάσεις του foil, η πρώτη είναι παραλλαγή της SM, η δεύτερη αναφέρεται σαν LS και η τρίτη αναφέρεται ως TS.

Υλικό κατασκευής του φορέα τύπου foil:

Τα μεταλλικά υποστρώματα (φορείς) κατασκευάζονται από πολύ λεπτό μεταλλικό φύλλο, το πάχος του οποίου δεν ξεπερνά τα 40 μμ. Το foil (λεπτό φύλλο μετάλλου) πρέπει να είναι έχει μεγάλη μηχανική αντοχή και σταθερότητα καθώς ταυτόχρονα να είναι ανθεκτικό σε οξειδώσεις και διαβρώσεις που προέρχονται από τα καυσαέρια. Επίσης θα πρέπει να έχει μεγάλη διάρκεια ζωής, ώστε να μην είναι αναγκαία η τακτική αντικατάσταση του μετατροπέα. Το υλικό που χρησιμοποιείται ευρέως για την κατασκευή του είναι κράμα Σιδήρου-Χρωμίου-Αλουμινίου.

Το συγκεκριμένο κράμα παρέχει επιφάνεια εξαιρετικά καλής συμπεριφοράς στην επιμετάλλωση για την αντιοξειδωτική προστασία του. Το στρώμα αυτό επιμετάλλωσης πρέπει να παρουσιάζει καλές ιδιότητες συνάφειας (προσκόλλησης) με το ενδιάμεσο στρώμα. Έχει αποδειχθεί ότι ο βαθμός συνάφειας του ενδιάμεσου στρώματος με το foil είναι ίδιος με αυτόν του ενδιάμεσου στρώματος και του κορδιερίτη (κεραμικός μονόλιθος).



ΣΧΗΜΑ 18: Άλλες μορφές foil μεταλλικών φορέων.[4]

2.3.3 Καταλύτης με Αντικαθιστώμενα Μεταλλικά Σφαιρίδια [4]

Παλαιότερα τοποθετούνταν στα σχήματα καταλυτικοί μετατροπείς με αντικαθιστώμενα μεταλλικά σφαιρίδια. Η δομή περιγράφεται συνοπτικά παρακάτω.

Περίβλημα

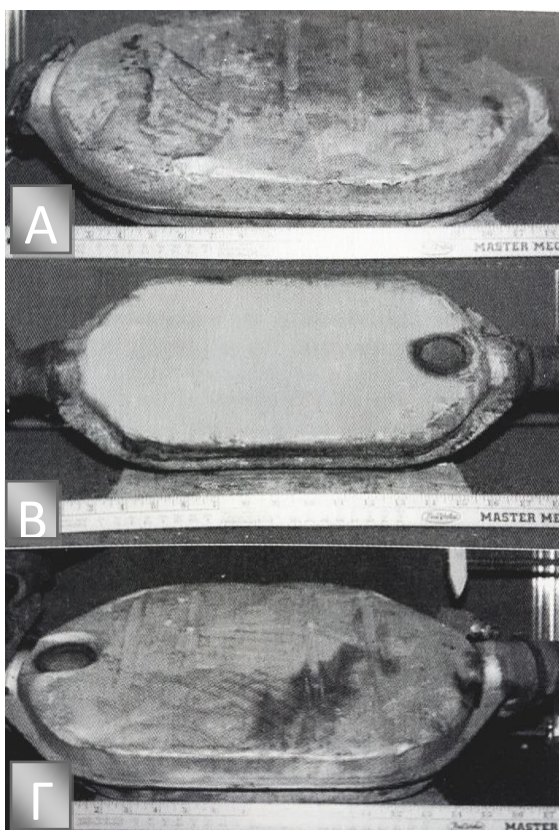
Το περίβλημα έχει επίπεδο σχήμα (πλατύ) και οι διαστάσεις κυμαίνονται από 35 έως 50cm και το μήκος του από 25 έως 35cm. Κατασκευάζεται από ανοξείδωτο χάλυβα και φέρει ένα ή περισσότερα πώματα (μέχρι δύο συνήθως) για την πλήρωση και την αφαίρεση, του περιβλήματος, με σφαιρίδια. Το πώμα συνήθως είναι βιδωτό και κλείνει ερμητικά. Η ονομασία του εξωτερικού του καταλύτη διαφοροποιείται ανάλογα το μέγεθος και τον αριθμό των πωμάτων. Έτσι αν φέρει:

A) ένα μεγάλο πώμα , αναφέρεται ως Large Single plug (απλού μεγάλου πώματος), 1^η φωτογραφία.

B) ένα μικρό πώμα, αναφέρεται ως Small Single plug (απλού μικρού πώματος), 2^η φωτογραφία.

Γ) δύο πώματα, αναφέρεται ως Double Plug 3/Way (διπλού πώματος τριοδικός καταλύτης), 3^η φωτογραφία.

Στο Σχήμα 19 παρατηρούνται αυτές οι τρεις διαφοροποιήσεις. Ο τριοδικός καταλύτης με αντικαθιστώμενα σφαιρίδια έχει δύο τμήματα ένα οξειδωτικό και ένα αναγωγικό με διαφορετικές επικαλύψεις ευγενών μετάλλων σε κάθε τμήμα. Έτσι χρειάζονται δύο διαφορετικά πώματα, ένα για κάθε τμήμα. Από 'κει ξεχωρίζουμε αν ο καταλυτικός μετατροπέα είναι τριοδικός ή μόνο οξειδωτικός.



Σχήμα 19: Διαφορετικοί τύποι καταλυτών με σφαιρίδια.[4]

Το περίβλημα έχει διπλό τοίχωμα και στον ενδιάμεσο χώρο υπάρχει θερμομονωτικό υλικό για τη μείωση των απωλειών θερμότητας.

Φορέας και ενδιάμεσο στρώμα

Τα μεταλλικά σφαιρίδια, όπου είναι κατασκευασμένα από χάλυβα με ανοξειδωτη προστασία, φέρουν εξωτερικά τους πορώδη επιφάνεια κατασκευασμένη και σε αυτήν την περίπτωση από οξείδιο του αλουμινίου (Al_2O_3). Επίσης προστίθεται Δημήτριο για τη διευκόλυνση των αντιδράσεων αλλά και για τη βελτίωση της πρόσφυσης του ενδιάμεσου στρώματος πάνω στη λεία επιφάνεια των σφαιριδίων. Η πορώδης επιφάνεια είναι το ενδιάμεσο στρώμα (washcoat) στη συγκεκριμένη περίπτωση. Το κάθε σφαιρίδιο έχει διάμετρο $\sim 3\text{mm}$. Η επιφάνεια του σφαιριδίου, χωρίς το ενδιάμεσο στρώμα, είναι ~ 10 τετραγωνικά χιλιοστά. Ένα λίτρο τέτοιων μεταλλικών σφαιριδίων παρουσιάζει συνολική εξωτερική επιφάνεια περίπου 500.000 τετραγωνικών μέτρων. Τα μεταλλικά σφαιρίδια ως φορέας έχουν μικρότερο κόστος από αυτό του κεραμικού μονόλιθου και είναι επίσης φτηνότερα από το φορέα του μεταλλικού καταλύτη. Το πλήθος των σφαιριδίων κυμαίνεται από 100.000 έως 200.000 ανάλογα το μέγεθος του μετατροπέα. Τέλος το μέγεθος του μετατροπέα εξαρτάται από το κυβισμό της μηχανής.

Ευγενή μέταλλα

Και στους μετατροπείς με αντικαθιστώμενα σφαιρίδια τα ευγενή μέταλλα που χρησιμοποιούνται είναι η πλατίνα και το ρόδιο. Ισχύουν και σε αυτή τη περίπτωση τα όσα έχουν αναφερθεί για τα ευγενή μέταλλα των κεραμικών και μεταλλικών καταλυτικών μετατροπών.

Αντικατάσταση των Σφαιριδίων

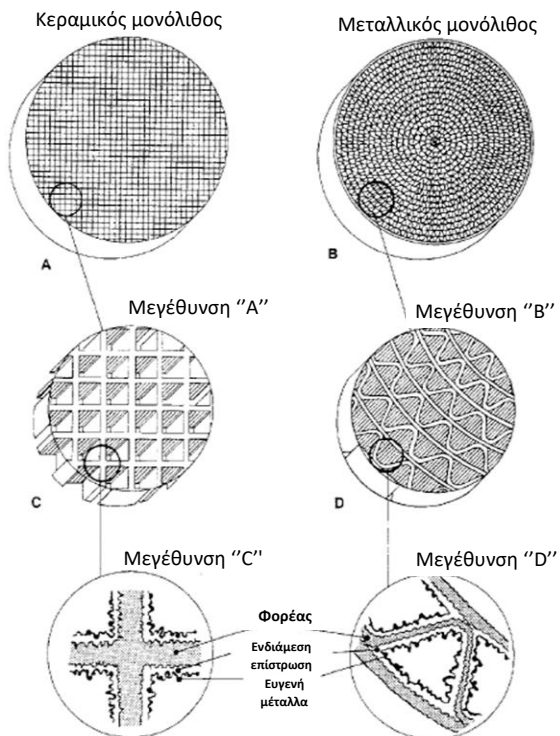
Μια τάπα (πώμα) στον πυθμένα του μετατροπέα επιτρέπει με τη βοήθεια των κατάλληλων εργαλείων την αφαίρεση των παλαιών και τη προσθήκη νέων σφαιριδίων. Στη θέση τη τάπας εφαρμόζεται ένα ειδικό εργαλείο που προκαλεί δονήσεις. Η διάταξη αυτή προκαλεί δονήσεις στο εσωτερικό του μετατροπέα και κινεί τα σφαιρίδια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

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

2.3.4 Συμπεράσματα σύγκρισης Μεταλλικών-Κεραμικών Καταλυτών [7]

Μέσω σύγκρισης του μεταλλικού με το κεραμικό καταλύτη προκύπτουν τα παρακάτω:

- Ο κεραμικός καταλύτης παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίθλιψη καυσαερίων στην εξάτμιση, δηλαδή μείωση της απόδοσης ισχύος του κινητήρα, λόγω κατασκευής.
- Τα τοιχώματα του έχουν πάχος κατά μέσο όρο 0,2mm, ενώ του μεταλλικού 0,05mm (λεπτότερα).
- Η δημιουργία τήξης του μεταλλικού καταλύτη σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας είναι σπανιότερη από ότι στον κεραμικό, καθώς το μέταλλο έχει δεκαπλάσια θερμοαγωγιμότητα από το



ΣΧΗΜΑ 20: Σύγκριση κατασκευής κεραμικού-μεταλλικού καταλύτη. [7]

κεραμικό υλικό με αποτέλεσμα να αποβάλλει ταχύτερα τη θερμότητα στο περιβάλλον. Συνεπώς, η περίπτωση βλάβης μειώνεται, ενώ αυξάνεται η διάρκεια ζωής.

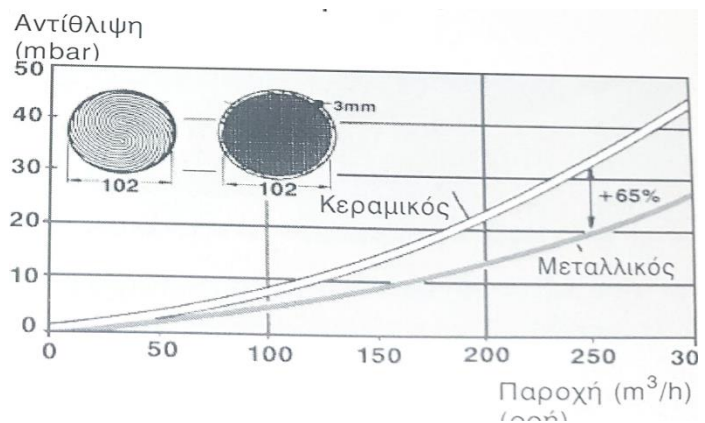
- Τα λεπτά τοιχώματα του μεταλλικού καταλύτη επιτρέπουν στο υπόστρωμα να καλύπτει μεγαλύτερη επιφάνεια σε σύγκριση με έναν απλό κεραμικό καταλύτη που έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση της κατάλυσης. Έτσι ο όγκος του μεταλλικού καταλύτη μπορεί να μειωθεί έως και 30% σε σχέση με του αντίστοιχου κεραμικού, με αμετάβλητη την ισχύ του κινητήρα και την καταλυτική επίδραση.
- Κατά την εκκίνηση του αυτοκινήτου ο μεταλλικός ενεργοποιείται γρηγορότερα από καθώς η ειδική θερμοχωρητικότητα του είναι περίπου η μισή από του κεραμικού.

Πλεονεκτήματα μεταλλικού μονόλιθου:

- Μικρότερη αντίθλιψη.
- Μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια.
- Μικρότερη και πιο συμπαγής κατασκευή.
- Μεγαλύτερη θερμοαγωγιμότητα.
- Χαμηλή ειδική θερμοχωρητικότητα.

Μειονεκτήματα μεταλλικού μονόλιθου:

- Το υλικό κατασκευής του έχει πολύ υψηλότερη τιμή αγοράς από αυτή του κεραμικού.
- Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 1100°C (θερμοκρασία που μπορεί να δημιουργηθεί λόγω ελαττωματικής λειτουργίας του κινητήρα), δημιουργούνται προβλήματα όπως η θερμική διάβρωση του εσωτερικού του.
- Η μηχανική αντοχή του είναι μικρότερη από του κεραμικού, καθώς τα μεταλλικά ελασμάτινα στρώματα μπορεί να διαχωριστούν ενώ ο κεραμικός μονόλιθος είναι ενιαίος.
- Η μικρή θερμοχωρητικότητά του αν και βοηθά στη γρήγορη ενεργοποίηση του καταλύτη, έχει αρνητική επίδραση σε καταστάσεις όπως "κυκλοφοριακό πρόβλημα-κίνηση", καθώς ο καταλύτης τότε ψύχεται γρηγορότερα.[8]



ΣΧΗΜΑ 21: Διάγραμμα πτώσης πίεσης (αντίθλιψης)-παροχής καυσαερίων για καταλύτη με κεραμικό-μεταλλικό μονόλιθο. [7]

A.	ΓΕΩΜΕΤΡΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΣ ΜΟΝΟΛΙΘΟΣ	ΚΕΡΑΜΙΚΟΣ ΜΟΝΟΛΙΘΟΣ
1	Πάχος τοιχώματος χωρίς την ενδιάμεση επίστρωση.	0.04-0.07mm	0.15-0.20mm
2	Πυκνότητα (αριθμός κυψελών ανά τετραγωνική ίντσα)	400 (24-600)	250-600
3	Ροή σε σχέση με την εγκάρσια διατομή(%)	91.6	76.0-67.0
B.	ΦΥΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΣ ΜΟΝΟΛΙΘΟΣ	ΚΕΡΑΜΙΚΟΣ ΜΟΝΟΛΙΘΟΣ
1	Θερμοαγωγιμότητα (W/m*K)	14-22	0.8-1.0
2	Θερμοχωρητικότητα (Kj/Kg*K)	0.5	1.05
3	Θερμική διαστολή (DL/L/10 ⁻⁶ /k)	15	1
4	Μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας για μικρό χρονικό διάστημα (°C)	1500	1200

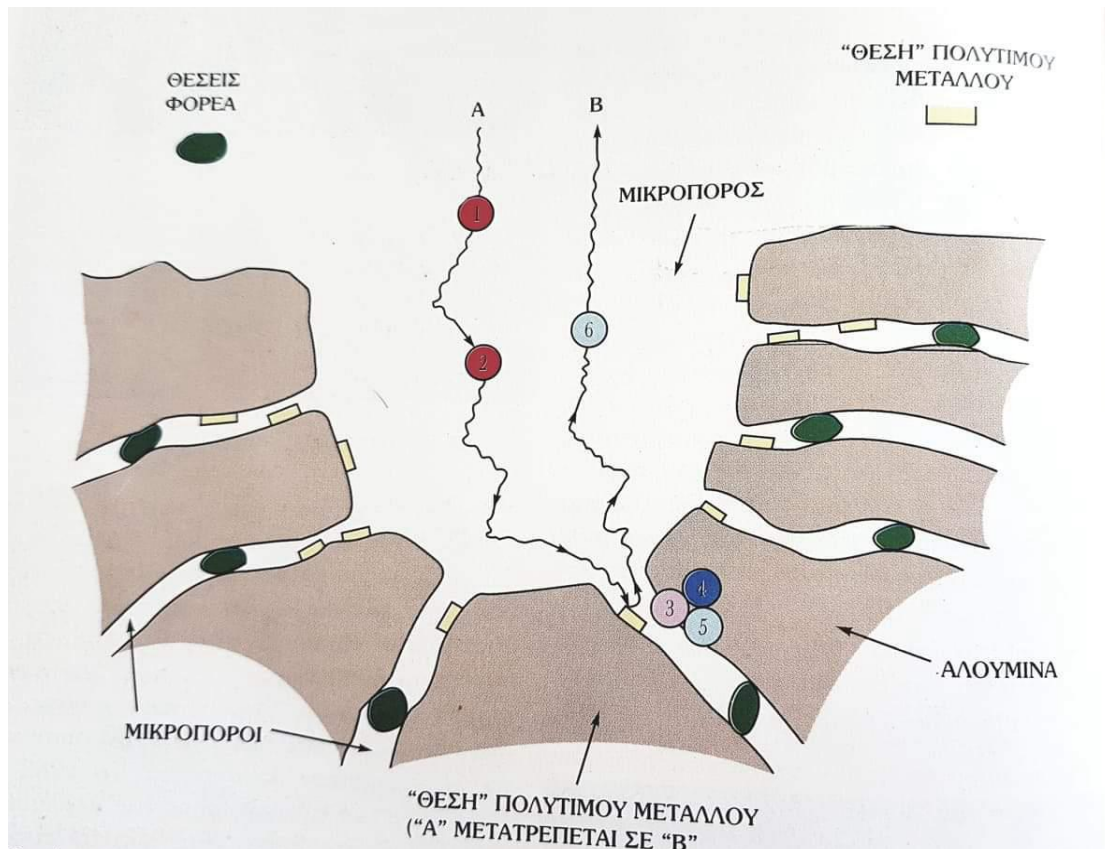
ΣΧΗΜΑ 22: Πίνακας Μεταλλικών-Κεραμικών καταλυτών.[7]

2.4 Είδη Καταλυτικών Μετατροπών [1][3][4][7][8]

Παραπάνω διαχωρίστηκαν οι καταλυτικοί μετατροπείς ανάλογα με το υλικό κατασκευής του φορέα τους σε κεραμικούς, μεταλλικούς και με αντικαθιστώμενα σφαιρίδια. Στη συνέχεια σε αυτή την ενότητα κατατάσσονται σε κατηγορίες ανάλογα το είδος των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό τους, οι οποίες εξαρτώνται από το είδος των ευγενών μετάλλων που έχουν εναποτεθεί στην επιφάνεια του ενδιάμεσου στρώματος (washcoat) τους.

Μηχανισμός Μετατροπής των Ρύπων Μέσα στον Καταλυτικό Μετατροπέα

Επεξηγείται η διαδικασία των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό της δομής των αγωγών ροής με κάποιο τυχαίο μόριο A (μόριο οποιουδήποτε ρύπου). Στο Σχήμα 23 φαίνεται η πορεία και η μετατροπή του μορίου A σε μόριο B τελείως διαφορετικής σύστασης.



ΣΧΗΜΑ 23: Μετατροπή ενός μορίου οποιουδήποτε ρύπου μέσα στους μικροπόρους του μετατροπέα. [4]

Περληπτική περιγραφή:

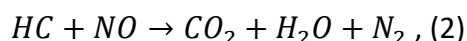
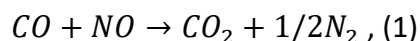
1. Το μόριο A εισέρχεται στο “μακροπόρο” του washcoat, εκεί διαχέεται μέσα στην επιφάνεια του ενδιάμεσου στρώματος (αλουμίνα + δημήτριο).
2. Έπειτα το μόριο A αφού είναι αέριο διαχέεται μέσα στην αλουμίνα κάτω από τα ευγενή μέταλλα.
3. Απορροφάται από μία ενεργή και ελεύθερη θέση που αναφέρεται ως μικροπόρος ο οποίος βρίσκεται στο εσωτερικό της μάζας των ευγενών μετάλλων και του ενδιάμεσου στρώματος.
4. Αντιδρά στην υπάρχουσα υψηλή θερμοκρασία με όλα τα στοιχεία που υπάρχουν κάτω από τα ευγενή μέταλλα και μετατρέπεται σε B.
5. Το μόριο B απωθείται έξω από τον μικροπόρο.
6. Ακολουθεί την πορεία της ροής προς την έξοδο του μακροπόρου.

2.4.1 Αναγωγικός Καταλυτικός Μετατροπέας

Ο αναγωγικός καταλυτικός μετατροπέας αποτελείται από φορέα κεραμικού μονόλιθου ή μεταλλικού foil όπου ως επίστρωση ευγενών μετάλλων φέρει μόνο

ρόδιο. Το είδος αυτού του καταλύτη επειδή δεν χρησιμοποιείται σε καμία εφαρμογή μόνος του, δεν διατίθεται στο εμπόριο ως μονής κλίνης αναγωγικός μετατροπέας. Πάντα εγκαθίσταται σε συνδυασμό με έναν οξειδωτικό καταλύτη μέσα στο ίδιο περίβλημα, που έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό καταλυτικού μετατροπέα διπλής κλίνης.

Γενικά μέσω της αναγωγής αφαιρείται το οξυγόνο από το μόριο του οξειδίου του αζώτου. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα για τη διάσπαση των οξειδίων του αζώτου είναι:



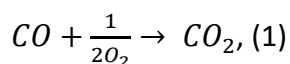
Τα προϊόντα μετά τις αντιδράσεις (άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα, και υδρατμοί) είναι αβλαβή για τον άνθρωπο σε σχέση με αυτά που υπήρχαν πριν τις χημικές αντιδράσεις. Οι χημικές αντιδράσεις αναγωγής δεν θα μπορούσαν να γίνουν αν το ρόδιο δεν είχε την ικανότητα να εγκλωβίζει με ευκολία το οξυγόνο κάτω από την επιφάνεια του. Το οξυγόνο αυτό δεσμεύεται από τα οξείδια του αζώτου και παρέχεται με ευκολία στο μονοξείδιο του άνθρακα που μετατρέπεται σε διοξείδιο. Σε έναν συνήθη καταλυτικό μετατροπέα, το υδρογόνο που απελευθερώνεται από τους υδρογονάνθρακες, ενώνεται με το οξυγόνο και σχηματίζονται υδρατμοί.

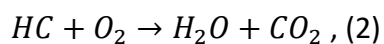
Πάνω από τους 600°C, το ρόδιο (Rh) μετατρέπεται σε Rh₂O₂ και χάνει σταδιακά την ικανότητα αναγωγής των οξειδίων του αζώτου. Αυτό αποτρέπεται από τους κατασκευαστές με την κατάλληλη διασπορά του μετάλλου και προσθέτων, τα οποία έχουν αναμιχθεί στη μάζα του ροδίου προηγουμένως, πάνω στην επιφάνεια του ενδιάμεσου στρώματος.

Η ποσότητα του ροδίου που χρησιμοποιείται σε συγκεκριμένο όγκο καταλύτη έχει καθοριστεί σύμφωνα με διεθνείς προδιαγραφές που έχουν βγει κατόπιν μελετών για βέλτιστη δυνατή μετατροπή των ρύπων. Μια ενδεικτική τιμή, για την ποσότητα του ροδίου που μπορεί να περιέχεται σε ένα καταλύτη που έχει όγκο ένα κυβικό πόδι είναι 14 γραμμάρια. Παρόλο που οι συνήθεις καταλύτες έχουν όγκο αρκετά μικρότερο του λίτρου οι τιμές έχουν δοθεί διεθνώς ανά κυβικό πόδι (28 λίτρα).

2.4.2 Οξειδωτικός Καταλυτικός Μετατροπέας

Ο οξειδωτικός καταλύτης χρησιμοποιεί ως ευγενή μέταλλα την πλατίνα ή το παλλάδιο για την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και των υδρογοναναθράκων (HC). Το συγκεκριμένο είδος καταλύτη επιτυγχάνει μετατροπή δύο εκ των τριών βασικών ρύπων των καυσαερίων του κινητήρα, γι' αυτό το λόγο συχνά αναφέρεται και ως διοδικός. Πιο συγκεκριμένα οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:





Από τις παραπάνω αντιδράσεις, σε οξειδωτικό καταλύτη το δηλητηριώδες μονοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε διοξείδιο και οι επιβλαβείς υδρογονάνθρακες σε υδρατμούς και διοξείδιο του άνθρακα.

Επίσης στον οξειδωτικό καταλύτη πραγματοποιείται ακόμη μία αντίδραση η οποία χαρακτηρίζεται από τη δυσάρεστη οσμή που τη συνοδεύει. Η αντίδραση αυτή ενώνει ίχνη του θείου (S) που περιέχονται στη βενζίνη με το οξυγόνο και παράγονται οξείδια του θείου (SO_x), σε μεγαλύτερο ποσοστό διοξείδιο του θείου (SO₂). Πέρα από τη δυσάρεστη οσμή των συγκεκριμένων προϊόντων, το διοξείδιο του θείου ενώνεται με τους παραγόμενους υδρατμούς και σχηματίζονται μικροποσότητες θειικού οξέως. Το θειικό οξύ διαβρώνει το εσωτερικό της εξάτμισης, αν διαφύγει στην ατμόσφαιρα ενώνεται με τους υδρατμούς της προς σχηματισμό μικροποσοτήτων αραιωμένου θειικού οξέως μέσα στα σύννεφα. Αυτό πέφτει σαν όξινη βροχή και διαβρώνει τα πάντα με τη πέρασμα του χρόνου.

Στους οξειδωτικούς καταλύτες η πλατίνα (Pt) χρησιμοποιείται ακόμη και σήμερα από κατασκευαστές καταλυτικών μετατροπέων. Άλλοι κατασκευαστές χρησιμοποιούν το παλλάδιο καθώς είναι πολύ φθηνότερο, παρουσιάζει ικανοποιητική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και καλή απόδοση στην κρύα εκκίνηση. Βέβαια η αυξημένη ζήτηση του παλλαδίου από κατασκευαστές καταλυτικών μετατροπέων είχε ως αποτέλεσμα να δεκατετραπλασιαστεί η τιμή του από το 1990 μέχρι σήμερα (η μεγαλύτερη παραγωγή παλλαδίου γίνεται στη Ρωσία), Σχήμα 14.

Η ποσότητα της πλατίνας που χρησιμοποιείται για την επίστρωση ενός οξειδωτικού μετατροπέα που έχει όγκο ένα κυβικό πόδι (28 λίτρα), δεν ξεπερνά τα 20 γραμμάρια. Συγκρίνοντας τη ποσότητα της με αυτή του ροδίου στον αναγωγικό καταλύτη παρατηρείται ότι είναι λίγο περισσότερη. Μεγαλύτερη ποσότητα δεν σημαίνει πάντα αύξηση της απόδοσης αλλά αντίθετα μείωση της απόδοσης λόγω επικάλυψης των μικροπόρων και παράλληλα αύξηση του κόστους κατασκευής.

2.4.3 Τριοδικός Καταλυτικός Μετατροπέας

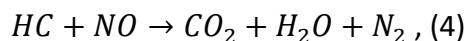
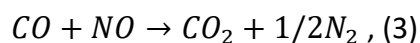
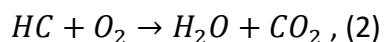
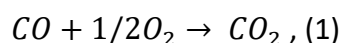
Είναι ο μετατροπέας που χρησιμοποιείται κυρίως τα τελευταία χρόνια λόγω της υψηλής απόδοσης του. Είναι συνήθως μονής κλίνης και φέρει συνδυασμό ευγενών μετάλλων στην επιφάνεια του ενδιάμεσου στρώματος. Ο φορέας μπορεί να είναι είτε κεραμικός είτε μεταλλικός. Στον τριοδικό καταλύτη οι κατασκευαστές επενδύουν τεχνολογία και έρευνα με κύριο στόχο να κυριαρχήσει με άλλες μορφές και άλλα υλικά στο προσεχές μέλλον. Στο συγκεκριμένο καταλύτη επιτυγχάνεται μετατροπή και των τριών ρύπων, καθώς χρησιμοποιούνται δύο ή τρία ευγενή μέταλλα όπου το ένα είναι πάντα το ρόδιο. Οι συνδυασμοί που χρησιμοποιούνται είναι:

1. Rh+Pt+Pd

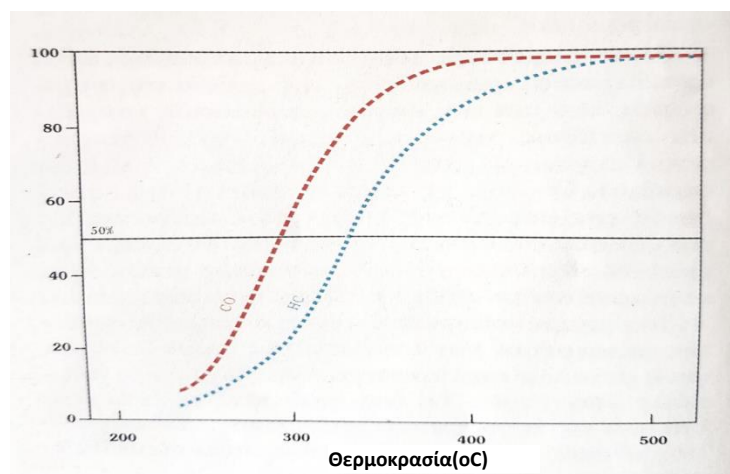
2. Rh+Pt
3. Rh+Pd

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 περίπου 40 gr/ft³. Ενώ η αναλογία μαζών Pd:Rh είναι 14:1 και η συνολική μάζα των δύο αυτών μετάλλων ανά όγκο φορέα είναι 100 gr/ft³. Αναφορικά το βάρος κεραμικού μονόλιθου που φέρει ο φορέας κυμαίνεται από 400gr έως 4500 gr, ανάλογα με το μοντέλο του αυτοκινήτου. Ο μέσος όρος του βάρους του καταλύτη στα ευρωπαϊκά αυτοκίνητα (σύμφωνα με στοιχεία της Degussa) είναι περίπου 0,9kg.

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό ενός τριοδικού καταλύτη είναι:



Οι αντιδράσεις επηρεάζονται σημαντικά από τη θερμοκρασία λειτουργίας η οποία πρέπει να κυμαίνεται από 250°C έως 400°C για μέγιστη απόδοση. Αυξανόμενη της θερμοκρασίας πέρα από τους 400°C δεν επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απόδοση αλλά θερμική γήρανση του μετατροπέα. Έτσι ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας επιτυγχάνεται και η αντίστοιχη απόδοση κατάλυσης. Στο Σχήμα 24 παρουσιάζεται η απόδοση της κατάλυσης των ρύπων ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας του μετατροπέα.



ΣΧΗΜΑ 24: Διάγραμμα απόδοσης κατάλυσης σε σχέση με τη θερμοκρασία λειτουργίας του μετατροπέα. [4]

Επίσης η μετατροπή των ρύπων μέσα στον τριοδικό καταλύτη επηρεάζεται και από την ποιότητα του καυσίμου μίγματος που καίγεται στο θάλαμο καύσεως. Η καλύτερη απόδοση κατάλυσης ενός τριοδικού καταλύτη επιτυγχάνεται, εκεί που ο λόγος λ είναι περίπου ίσος με 1.

Οι σημερινοί καταλύτες είτε κεραμικού είτε μεταλλικού φορέα δεν μειώνουν καθόλου την ισχύ του αυτοκινήτου. Αυτό οφείλεται κυρίως στα πολύ λεπτά τοιχώματα των αγωγών ροής στο εσωτερικό τους και ελάχιστη αντίθλιψη που παρουσιάζουν κατά τη ροή των καυσαερίων σε αυτούς.

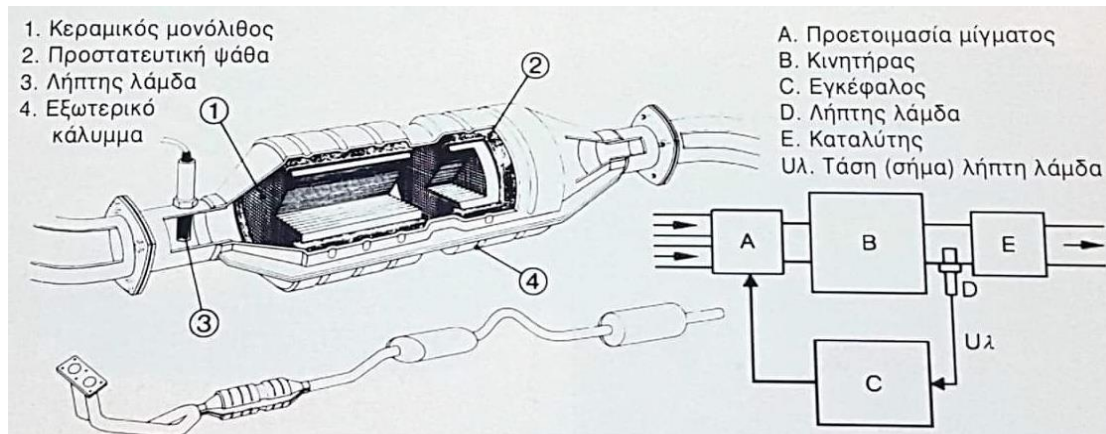
Κατά τη διάρκεια οδήγησης (επιτάχυνσης ή και επιβράδυνσης) παράγεται υδρογόνο αέριο από την αναγωγή των υδρατμών. Επίσης το ενδιάμεσο υπόστρωμα, όπως και έχει προαναφερθεί, περιέχει εκτός των άλλων στοιχείων και τριοξείδιο του δημητρίου το οποίο αποθηκεύει στα μόρια του το θείο που απελευθερώνεται από τη βενζίνη την ώρα της καύσης. Έτσι σχηματίζεται μια ασταθής ένωση θειούχου δημητρίου. Η αναγωγή της όμως από το υδρογόνο που υπάρχει σε περίσσεια στις φάσεις οδήγησης 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 και τη διάβρωση του καταλύτη, όπως αναφέρθηκε και στον οξειδωτικό καταλύτη παραπάνω. Για την αποφυγή σχηματισμού του οι κατασκευαστές προσθέτουν νικέλιο μέσα στον καταλυτικό μετατροπέα. Το νικέλιο έχει ιδιαίτερη προτίμηση στην ένωση του με το υδρογόνο, έτσι διασπά το υδρόθειο σε υδρογόνο και θείο.

Μη Ρυθμιζόμενος (Αρρύθμιστος) Τριοδικός Καταλύτης

Ο αρρύθμιστος τριοδικός καταλύτης δεν απαιτεί την ύπαρξη κλειστού ρυθμιστικού συστήματος με ανατροφοδότηση πληροφοριών από το λήπτη λάμδα, για τη προετοιμασία και ηλεκτρονική ρύθμιση του μίγματος αέρα-καυσίμου στο στοιχειομετρικό μίγμα 14,7:1 (περιοχή του $\lambda \sim 1$). Οι αρρύθμιστοι καταλύτες λειτουργούν σε ένα εύρος του λ περίπου από 0,9 έως 1,1. Για το λόγο αυτό επιτυγχάνεται μετατροπή των ρύπων (CO, HC, NO_x) σε ποσοστό περίπου 50%.

Ρυθμιζόμενος Τριοδικός Καταλύτης

Ο ρυθμιζόμενος τριοδικός καταλύτης, μειώνει τους τρεις βασικούς ρύπους των καυσαερίων του αυτοκινήτου σε ποσοστό 90-95%. Σ' ένα σύστημα τροφοδοσίας με ηλεκτρονικό καρμπυρατέρ ή ψεκασμό και καταλύτη, υπάρχει κλειστό σύστημα ρύθμισης. Το κλειστό αυτό σύστημα στηρίζει τη λειτουργία του στην ύπαρξη του αισθητήρα οξυγόνου ή λήπτη λάμδα. Αυτός με τη βοήθεια του εγκεφάλου στέλνει στην αντίστοιχη είσοδο πληροφορίες για τη κατάσταση λειτουργίας του κινητήρα και επεξεργάζεται ανάλογα τις πληροφορίες. Στη συνέχεια διορθώνει την αναλογία μίγματος αέρα-καυσίμου στην περιοχή $\lambda \sim 1$. Ο ρυθμιζόμενος καταλύτης συγκεντρώνει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον επειδή επιτυγχάνεται το μέγιστο ποσοστό μείωσης των επιβλαβών ρύπων προς το περιβάλλον. [7]



ΣΧΗΜΑ 25: Τριοδικός καταλύτης και σχηματικό διάγραμμα κλειστού συστήματος ρύθμισης.[7]

2.5 Διάρκεια ζωής καταλύτη^{[4][9]}

Η διάρκεια ζωής του μετατροπέα είναι περιορισμένη και διακρίνεται σε δυο κατηγορίες. Η πρώτη σχετίζεται με τη μηχανική διάρκεια ζωής και η πράξη έχει δείξει με το πέρασμα των χρόνων ότι ξεπερνά τα 200.000Km για κεραμικούς καταλύτες και τα 300.000Km για μεταλλικούς καταλύτες. Η μηχανική διάρκεια ζωής επηρεάζεται από τις μηχανικές καταπονήσεις. Η δεύτερη κατηγορία αφορά τη χημική διάρκεια ζωής η οποία εξαρτάται από την απενεργοποίηση των ευγενών μετάλλων ή την υπερθέρμανση (θερμική καταπόνηση). Η συγκεκριμένη ξεπερνά τις 100.000Km αν ο κινητήρας βρίσκεται σε καλή κατάσταση ειδάλλως μειώνεται.

2.5.1 Προϋποθέσεις καλής λειτουργίας καταλύτη ^[4]

Οι βασικές προϋποθέσεις για τη σωστή λειτουργία του καταλύτη και τη μείωση των επικινδυνών για την υγεία και το περιβάλλον ρυπαντών είναι οι εξής:

- Η ελάχιστη θερμοκρασία που απαιτείται μετατροπή των ρύπων είναι περίπου 300°C.
- Η πλατίνα ή και τα μίγματα αυτής με παλλάδιο ή ρόδιο, είναι ευαίσθητα στο πρόσθετο μόλυβδο της βενζίνης στις χώρες που επιτρέπεται η χρήση του, ο οποίος χρησιμοποιείται για την αύξηση του βαθμού αντικροτικότητας.
- Η αντίδραση αναγωγής των οξειδίων του αζώτου είναι αποτελεσματική για τιμές του $\lambda \sim 1$ (προβλεπόμενο μίγμα). Μετά την αναγωγή, η θερμοκρασία

πρέπει να διατηρηθεί σε υψηλές τιμές λόγω των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του καταλύτη. Η θερμοκρασία λειτουργίας του καταλύτη, όταν το αυτοκίνητο κινείται εκτός πόλης, κυμαίνεται μεταξύ 430-480°C. Στην πόλη όμως, όπου ο κινητήρας εργάζεται παρατεταμένα στο ρελαντί, αναπτύσσεται μεγαλύτερη θερμοκρασία (700-800°C). Επίσης σε περίπτωση κίνησης με τη μέγιστη ταχύτητα, μπορεί να ξεπεράσει τους 1000°C.

- Η μεγαλύτερη εφικτή μείωση του χρόνου προθέρμανσης του καταλύτη, γενικά αναμένεται χρόνος κάτω από 5 λεπτά, είναι απαραίτητη για τη βελτιστοποίηση της λειτουργίας του.
- Η επιλογή της θέσης του καταλύτη και η σχετική απομάκρυνση του από την εξάτμιση του αυτοκινήτου, είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες για τη μη υπερθέρμανση του σε συνθήκες “κίνησης-μποτιλιαρίσματος”.

2.5.2 Θερμική καταπόνηση [4][7]

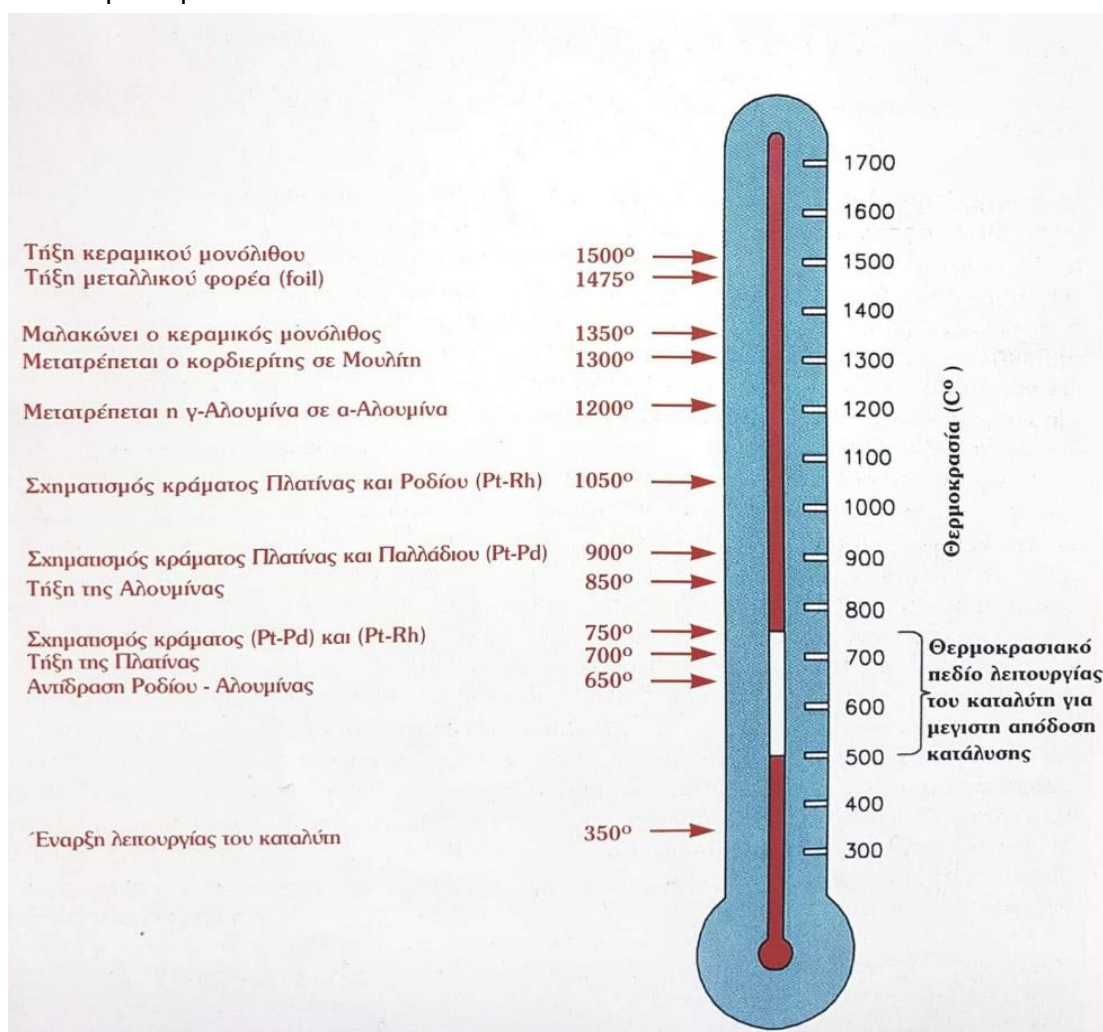
Για τη σωστή λειτουργία του καταλύτη, πρέπει να εισέρχεται σε αυτό μίγμα καυσαερίων μετά από μία καλή καύση και η θερμοκρασία λειτουργίας του να κυμαίνεται από 250°C μέχρι 350°C.

Τα καρμπυρατέρ αν δεν είναι ρυθμισμένα σωστά ή τα συστήματα ψεκασμού δεν λειτουργούν σύμφωνα με τις προδιαγραφές τους, μπορεί να προκαλέσουν μίγμα καυσαερίων πλούσιο σε άκαυστους υδρογονάνθρακες (άκαυστη βενζίνη) το οποίο εισέρχεται στο μετατροπέα. Επιπρόσθετα ένας εξασθενημένος ή ετεροχρονισμένος σπινθήρας μπορεί να προκαλέσει τη παρουσία άκαυστων υδρογονανθράκων στα καυσαέρια και κατ' επέκταση στον καταλυτικό μετατροπέα. Ο μετατροπέας λόγω της υψηλής θερμοκρασία λειτουργίας του βοηθάει τους άκαυστους υδρογονάνθρακες που φτάνουν σε αυτόν να “καούν” (καύση). Αυτό το φαινόμενο αυξάνει σταδιακά τη θερμοκρασία στο εσωτερικό του και μετά από μερικά λεπτά θα αρχίσει η τήξη των ευγενών μετάλλων του ενδιάμεσου στρώματος και του φορέα, πιο συγκεκριμένα:

- 1) Στο κεραμικό καταλυτικό μετατροπέα θα λιώσει ο κεραμικός φορέας και έπειτα θα φράξουν οι αγωγοί ροής των καυσαερίων. Σε περίπτωση που η άνοδος της θερμοκρασίας διαρκέσει περισσότερη ώρα, τότε ο καταλύτης θα παραμορφωθεί πλήρως και θα καταστεί απολύτως ανενεργός. Ο οδηγός θα αντιληφθεί το πρόβλημα καθώς θα μειωθεί αισθητά η απόδοση του κινητήρα λόγω της αυξημένης αντίθλιψης στον καταλύτη. Με ανάλυση των καυσαερίων στην έξοδο του μετατροπέα μπορεί να διαπιστωθεί η μη σωστή λειτουργία του. Επίσης μετρώντας την υπό πίεση στη πολλαπλή εισαγωγή και

τη πίεση εξόδου των καυσαερίων, μπορεί να γίνει σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές των προδιαγραφών του κατασκευαστή και να βγει συμπέρασμα για τη κατάσταση του εσωτερικού του καταλυτικού μετατροπέα.

Όπως και προαναφέρθηκε η θερμοκρασία λειτουργίας κεραμικού καταλύτη κυμαίνεται από 250°C μέχρι 350°C. Σε περίπτωση όπου προκύπτει ελαφρός πλούσιο μίγμα καυσαερίων μετά τη καύση στο κινητήρα, τότε η θερμοκρασία στο εσωτερικό του μετατροπέα αυξάνεται και ξεπερνά τους 650°C. Αν συνεχιστεί η καύση των υδρογονανθράκων για περισσότερο χρόνο, τότε η θερμοκρασία μπορεί να ξεπεράσει τους 1200 °C. Η απενεργοποίηση των ευγενών μετάλλων που αναφέρθηκε γίνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (400°C-600°C). Η τήξη όμως του μονόλιθου αρχίζει πάνω από τους 1400°C. Στο Σχήμα 26 παρουσιάζονται οι σημαντικότερες θερμοκρασίες σε ένα μετατροπέα.



ΣΧΗΜΑ 26: Σημαντικές θερμοκρασίες για το εσωτερικό του καταλυτικού μετατροπέα.[4]

- 2) Στον μεταλλικό καταλυτικό μετατροπέα το πεδίο κανονικών θερμοκρασιών λειτουργίας κυμαίνεται από 250°C μέχρι 350°C, η άνοδος της θερμοκρασίας λειτουργίας άνω των 1100°C θα προκαλέσει σοβαρά προβλήματα όπως αυτό

της θερμικής διάβρωσης. Το foil διαβρώνεται λόγω της θερμικής καταπόνησης και τρυπάει, ως αποτέλεσμα αυτού φράζουν οι αγωγοί ροής, αυξάνοντας την αντίθλιψη ελαττώνοντας την απόδοση του κινητήρα.

Θερμική Γήρανση:

Η θερμική καταπόνηση του καταλύτη από την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από το εύρος κανονικής του λειτουργίας έχει ως αποτέλεσμα τη θερμική γήρανση του. Έπειτα από μερικές αυξήσεις της θερμοκρασίας πάνω από τα κανονικά επίπεδα λειτουργίας επηρεάζεται σημαντικά η απόδοση του καταλύτη (θερμική γήρανση), όπως απεικονίζεται στο παρακάτω πίνακα, Σχήμα 27.

Θερμοκρασίες (°C)		ΤΗΞΗ(ΛΙΩΣΙΜΟ) ΤΟΥ ΜΟΝΟΛΙΘΟΥ.
1400	ΥΠΕΡΘΕΡΜΑΝΣΗ.	“ΜΑΛΑΚΩΜΑ ΤΟΥ ΜΟΝΟΛΙΘΟΥ”.
1200	ΣΗΜΑΝΤΙΚΗ ΜΕΙΩΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ.	Αποκόλληση του WASH-COAT.
1000	ΑΥΞΗΜΕΝΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ.	Μείωση πορώδους επιφάνειας του WASH-COAT.
800	ΕΛΑΧΙΣΤΗ ΩΣ ΜΕΣΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ.	Ιδανική Αποτελεσματικότητα.
600	ΕΛΑΧΙΣΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ.	
400	ΕΝΑΡΞΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΓΕΡΑΣΜΕΝΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ (Μετά από περίπου 80000χλμ.) ΕΝΑΡΞΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙΝΟΥΡΓΙΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ.	
200	ΚΑΜΙΑ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ.	
		Μικρή χρονική φάση αναμονής διάρκειας 30-90 δευτερολέπτων με καινούργιο καταλύτη κατά την εκκίνηση με κρύο καταλύτη.

ΣΧΗΜΑ 27: Θερμική Γήρανση και Απόδοση του μετατροπέα.[4]

Η πρώτη θερμική γήρανση επέρχεται μεταξύ 400°C-600°C, η οποία είναι αργή και δεν επηρεάζει σημαντικά την απόδοση του μετατροπέα. Η μέση θερμική γήρανση που επηρεάζει αισθητά την απόδοση και τη λειτουργία του επέρχεται μεταξύ 600°C-800°C. Η γρήγορη θερμική γήρανση παρατηρείται άνω των 1000°C και αφήνει μόνιμα τα αποτελέσματα της με την τήξη του μονόλιθου σε κάποια σημεία (θερμικές οπές, Σχήμα 28). Στη θερμοκρασία αυτή μειώνεται η επιφάνεια του ενδιάμεσου στρώματος και πέφτει η απόδοση των αντιδράσεων μετατροπής των ρύπων. Στους 1200°C αποκολλάται το wash-coat από το φορέα και φράζουν οι αγωγοί ροής. Στους 1400°C αρχίζει και η τήξη του κεραμικού μονόλιθου και επέρχεται η πλήρης καταστροφή του μετατροπέα.



ΣΧΗΜΑ 28: Θερμικές οπές σε κεραμικό φορέα.[4]

2.5.3 Απενεργοποίηση των Ευγενών Μετάλλων [4]

Μέσω της απενεργοποίησης των ευγενών μετάλλων, ο καταλύτης χάνει την ικανότητα του να μετατρέπει τα καυσαέρια σε καθαρότερα. Το συγκεκριμένο φαινόμενο ευρέως αναφέρεται ως “δηλητηρίαση” του καταλύτη και οφείλεται στις παρακάτω αιτίες:

2.5.3.1 Μόλυβδος

Κυριότερη αιτία απενεργοποίησης τους αναφέρεται ο μόλυβδος (Pb), καθώς κατά την είσοδο του στο καταλύτη επικαλύπτει την ενεργό επιφάνεια του σαν μία αδιαπέραστη μεμβράνη. Η επικάλυψη αυτή δεν επιτρέπει στα καυσαέρια να αλληλεπιδράσουν με τα ευγενή μέταλλα στην επιφάνεια του ενδιάμεσου στρώματος (Pt, Pd και Rh).

Παλαιότερα οι εταιρίες πετρελαιοειδών, πρόσθεταν μόλυβδο σε υγρή μορφή (τετρααιθυλιούχος μόλυβδος) και σε συγκεκριμένη αναλογία στο μίγμα της βενζίνης ώστε να αυξηθεί ο αριθμός οκτανίων της και υπάρχει λίπανση στις έδρες των βαλβίδων του κινητήρα. Η παραγωγή βενζίνης με υψηλό αριθμό οκτανίων χωρίς μόλυβδο είχε πολύ μεγάλο κόστος και δεν ήταν συμφέρουσα, έτσι με μικρό κόστος κατάφεραν να παρασκευάσουν βενζίνες υψηλού αριθμού οκτανίων. Η χρήση βενζίνης με μόλυβδο σταμάτησε με το πέρασμα των ετών βάσει οδηγίας της Ευρωπαϊκής Κοινότητας. Η αμόλυβδη βενζίνη που κυκλοφορεί σήμερα δεν περιέχει μόλυβδο αλλά αρωματικούς υδρογονάνθρακες (βενζόλιο), με στόχο να αυξηθούν τα

οκτάνια και όσο το δυνατόν μικρότερο κόστος παραγωγής. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες δεν απενεργοποιούν τα ευγενή μέταλλα και ενδείκνυται η χρήση της αμόλυβδης βενζίνης σε αυτοκίνητα καταλυτικής τεχνολογίας.

2.5.3.2 Λιπαντικό κινητήρα

Η δεύτερη αιτία απενεργοποίησης των ευγενών μετάλλων είναι το λάδι λίπανσης του κινητήρα. Μικρό μέρος του λιπαντικού που τελικά φτάνει για να λιπάνει τα τοιχώματα των κυλίνδρων εκτίθεται στις υψηλές θερμοκρασίες του θαλάμου καύσης και καίγεται. Τα λιπαντικά επηρεάζουν τη διάρκεια ζωής του καταλύτη μέσω των παρακάτω συστατικών τους:

A) Τα περιεχόμενα “Μεταλλικά Στοιχεία”.

Τα σύγχρονα λιπαντικά δεν περιέχουν μεταλλικά στοιχεία που μπορεί να απενεργοποιήσουν τα ευγενή μέταλλα που χρησιμοποιούνται ως καταλυτική επίστρωση στους μετατροπείς των αυτοκινήτων. Περιέχουν σίδηρο, ψευδάργυρο, ασβέστιο τα οποία έπειτα από την καύση τους έχουν μορφή στάχτης και κατά την είσοδο τους στο μετατροπέα συσσωρεύονται στο εσωτερικό του και προσκολλώνται ως τέφρα (δημιουργία επικάλυψης) στην ενεργή επιφάνεια του, με αποτέλεσμα να μειώνουν την απόδοση του. Με την επικάλυψη της ενεργής επιφάνειας του καταλυτικού μετατροπέα και την μείωση της απόδοσης του έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των εκπεμπόμενων ρύπων στο περιβάλλον.

Με την χρήση προσθέτων στα λιπαντικά μειώνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα η καπνιά της καύσης τους. Τα πρόσθετά τους ελαττώνουν τη δημιουργία τέφρας αλλά και την αποφυγή στερεοποίησης τους στις θερμοκρασίες λειτουργίας του καταλυτικού μετατροπέα με αποτέλεσμα να αποβάλλονται στο μεγαλύτερο τους ποσοστό στο περιβάλλον σε αέρια-υγρή μορφή.

B) “Φώσφορος”.

Τα σύγχρονα λιπαντικά έχουν πολύ μικρή ποσότητα του συγκεκριμένου στοιχείου και κατά το πέρασμα των ετών μειώνεται συνεχώς. Γίνεται προσπάθεια ολικής του αντικατάστασης με διαφορετικά στοιχεία διατηρώντας τις ιδιότητες που προσφέρει στα λιπαντικά καθώς και να μην επηρεάζεται η λειτουργία του καταλύτη.

Η πλειοψηφία των λιπαντικών περιέχει θειοφωσφορούχο ψευδάργυρο (ZDTP). Σε κινητήρες υψηλής κατανάλωσης λιπαντικού η ένωση αυτή απενεργοποιεί την καταλυτική ενεργό επιφάνεια αντιδρώντας με τα ευγενή μέταλλα προς σχηματισμό ενώσεων πυροφωσφορικών αλάτων στην επιφάνεια του καταλύτη. Τα άλατα αυτά έχουν υαλώδη υφή και επικαλύπτουν το ενδιάμεσο στρώμα και κατ' επέκταση απενεργοποιούν τη καταλυτική ενεργό επιφάνεια του μετατροπέα. Το υψηλότερο επιτρεπτό όριο στην Αμερική για το φώσφορο που περιέχουν τα λιπαντικά είναι περίπου 0,1% κ.β. και για την Ευρώπη περίπου 0,12% κ.β. .

2.5.3.3 Επικαθίσεις Άνθρακα

Επίσης σημαντική αιτία απενεργοποίησης των ευγενών μετάλλων αποτελεί η καπνιά (επικαθίσεις άνθρακα), η οποία τα επικαλύπτει και αδρανοποιεί (φράζει) τους ενεργούς πόρους με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η προβλεπόμενη πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων στο εσωτερικό του μετατροπέα. Οι επικαθίσεις άνθρακα είναι καμένος άνθρακας που δημιουργείται από τη κακή καύση του καυσίμου από καμένα λιπαντικά εντός του θαλάμου καύσης ή και από την καύση του αντιψυκτικού υγρού. Οι επικαθίσεις αυτές εκτός από το πρόβλημα της “μόνωσης” των ευγενών μετάλλων από τα καυσαέρια δημιουργούν, με το πέρασμα του χρόνου, ένα εξίσου σημαντικό πρόβλημα. Φράζουν τους αγωγούς ροής καθώς οι επικαθίσεις στο εσωτερικό τους αυξάνονται λόγω του κακού καυσίμου ροής, του λιπαντικού ή του αντιψυκτικού που καίγονται στο θάλαμο καύσης. Αποτέλεσμα του φραξίματος είναι η αύξηση της αντίθλιψης (διαφορά πίεσης μεταξύ εισόδου και εξόδου του μετατροπέα) στο εσωτερικό του και κατ’ επέκταση η πτώση της ισχύος του κινητήρα. Άλλοι λόγοι δημιουργίας καπνιάς στα καυσαέρια βενζινοκινητήρα: κακή ρύθμιση των βαλβίδων, τα φθαρμένα ελατήρια του εμβόλου, η φθορά των κυλίνδρων, η καμένη φλάντζα κεφαλής, το νοθευμένο καύσιμο.

2.5.3.4 Αντιψυκτικό κινητήρα

Το αντιψυκτικό υγρό, όπως συνηθίζεται να λέγεται το υγρό ψύξης του κινητήρα, αποτελεί αιτία απενεργοποίησης των ευγενών μετάλλων. Βασικά συστατικά του όπως η αιθυλενο-γλυκόλη και η προπυλενο-γλυκόλη καιγόμενα (π.χ. λόγω διαρροής τους στο εσωτερικό του θαλάμου καύσης) σχηματίζουν μια επίστρωση πάνω από τα ευγενή μέταλλα με συνέπεια την απενεργοποίηση τους. Μακροχρόνια, οι επικαθίσεις αυξάνουν εντός των αγωγών ροής και σε αυτή τη περίπτωση αύξηση της αντίθλιψης και κατ’ επέκταση πτώση της ισχύος του κινητήρα.

2.5.3.5 Άκαυστη Βενζίνη

Τελευταία αιτία απενεργοποίησης των ευγενών μετάλλων είναι η άκαυστη βενζίνη. Σε περίπτωση όπου η βενζίνη εισέλθει στο καταλυτικό μετατροπέα υπό μορφή ατμών ή υγρού τότε προκαλείται “διάβρωση” της λεπτής επίστρωσης των ευγενών μετάλλων και εν τέλει απενεργοποιούνται.

2.5.4 Μηχανική Καταπόνηση

Η δομή του καταλυτικού μετατροπέα είναι τέτοια που δεν επιτρέπει τη χαλαρότητα στα εσωτερικά μέρη αυτού. Έτσι αποτρέπεται η κίνηση αυτών εντός του περιβλήματος. Όμως μπορούν να λάβουν χώρα εσωτερικές ζημιές από την εξωτερική καταπόνηση του καταλύτη, με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση του.

Οι εξωτερικές ζημιές (καταπονήσεις) συμβαίνουν κυρίως λόγω απροσεξίας του οδηγού. Παραδείγματος χάριν, όταν το όχημα κινείται με υψηλή ταχύτητα εκτός δρόμου (χωμάτινες διαδρομές), τότε ο μετατροπέας μπορεί να χτυπηθεί από κάποια πέτρα ή σε κάποιο ανάχωμα. Το περίβλημα θα παραμορφωθεί στο σημείο της κρούσης, όπου έχει ως πιθανό αποτέλεσμα τη θραύση του κεραμικού μονόλιθου ή τη θραύση αυτού σε μικρότερο κομμάτια τα οποία θα φράξουν μέρος των αγωγών ροής του. Από την άλλη, στον μεταλλικό καταλύτη από τη παραμόρφωση του περιβλήματος θα πιεστούν οι αγωγοί του foil και θα αυξηθεί η αντίθλιψη στο εσωτερικό του και κατ' επέκταση θα μειωθεί η ισχύς του κινητήρα.

2.6 Κινητικά Μοντέλα

2.6.1 Κινητική Langmuir-Hinshelwood^[10]

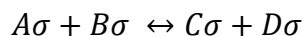
Ο μηχανισμός της κινητικής των αντιδράσεων με βάση το μοντέλο των Langmuir - Hinshelwood, που αναπτύχθηκε το 1940, χρησιμοποιεί τις ισόθερμες καμπύλες του Langmuir για να περιγράψει την ισορροπία προσρόφησης/εκρόφησης για όλα τα αντιδρώντα και τα προϊόντα. Η αντίδραση στην επιφάνεια του καταλύτη είναι εκείνο το βήμα το οποίο θέτει τους περιορισμούς και που παράλληλα ελέγχει και το συνολικό ρυθμό της αντίδρασης. Κάθε συστατικό προσροφάτε σε ένα ενεργό κέντρο χωρίς κάποια προτίμηση. Η ακολουθία των πέντε στοιχειωδών βημάτων είναι τα εξής:

- $A + \sigma = A\sigma,$
- $B + \sigma = B\sigma,$
- $A\sigma + B\sigma \leftrightarrow C\sigma + D\sigma,$
- $C\sigma = C + \sigma,$
- $D\sigma = D + \sigma.$

Η κλασματική κάλυψη της επιφάνειας από κάθε συστατικό ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir για προσρόφηση σε μία θέση. Ως εκ τούτου :

$$\theta_i = K_i p_i \theta_v = \frac{K_i p_i}{1 + \sum_j K_j p_j}$$

όπου ο όρος του αθροίσματος στον παρανομαστή της παραπάνω εξίσωσης περιλαμβάνει όλα τα συστατικά του μείγματος, δηλαδή τα A, B, C και D, τα οποία προσροφώνται στον καταλύτη. Ο ρυθμός της αντίδρασης βασίζεται στο πιο αργό βήμα του μηχανισμού, το οποίο στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι η αντίδραση :



ενώ η εξίσωση που τον περιγράφει είναι :

$$R_{surf,Rx} = k_{forward,surf,Rx}\theta_A\theta_B - k_{backward,surf,Rx}\theta_C\theta_D$$

Στην παραπάνω εξίσωση, οι όροι $k_{forward,surf,Rx}$ και $k_{backward,surf,Rx}$ είναι οι κινητικές σταθερές του ρυθμού και για τις δύο κατευθύνσεις της αμφίδρομης αντίδρασης στην επιφάνεια του καταλύτη, έχοντας τις ίδιες μονάδες με το ρυθμό της αντίδρασης $R_{surf,Rx}$. Για την ισορροπία στην επιφάνεια της καταλυμένης αντίδρασης ισχύει :

$$K_{eq,surf Rx} = \frac{\theta_C\theta_D}{\theta_A\theta_B}_{at\ equilibrium} = \frac{k_{forward,surf Rx}}{k_{backward,surf Rx}}$$

όταν ο ρυθμός της αντίδρασης $R_{surf,Rx}$ τείνει στο μηδέν, $R_{surf,Rx} \rightarrow 0$.

Παράλληλα, εάν εκφραστεί κάθε κλάσμα επιφανειακής κάλυψης στην εξίσωση του ρυθμού με τη σχέση $\theta_i = K_i p_i \theta_v$, τότε ο τύπος που είχε παρουσιαστεί παραπάνω μπορεί να μετασχηματιστεί στη μορφή που ακολουθεί παρακάτω :

$$R_{surf,Rx} = k_{forward,surf Rx} K_A K_B (p_A p_B - \frac{K_C K_D}{K_A K_B K_{eq,surf Rx}} p_C p_D) (\theta_v)^2$$

Η εξάρτηση του ρυθμού από τον όρο $(\theta_v)^2$ αποκαλύπτει ότι το περιοριστικό βήμα του μηχανισμού απαιτεί δύο ενεργά κέντρα στην επιφάνεια του καταλύτη. Γενικότερα, εάν για το πιο αργό βήμα του μηχανισμού απαιτούνται n ενεργά σημεία, τότε ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από τη n -οστή δύναμη του κλάσματος της κενής θέσης. Ο συνδυασμός σταθερών ισορροπίας στην εξίσωση του ρυθμού της αντίστροφης αντίδρασης απαλείφεται με την χρήση της ισόθερμης προσρόφησης για την επανεκτίμηση του όρου $K_{eq,surf Rx}$. Συνεπώς, η σταθερά της ισορροπίας μετασχηματίζεται στην εξής μορφή :

$$K_{eq,surf Rx} = \frac{\theta_C\theta_D}{\theta_A\theta_B}_{at\ equilibrium} = \frac{K_C K_D}{K_A K_B} \left(\frac{p_C p_D}{p_A p_B} \right)_{at\ equilibrium} = \frac{K_C K_D}{K_A K_B} K_{eq,p}$$

όπου $K_{eq,p}$ είναι η σταθερά ισορροπίας που βασίζεται στις μερικές πιέσεις στην αέρια φάση, με τις μονάδες που να την περιγράφουν να είναι atm^δ , όπου δ είναι το άθροισμα των στοιχειομετρικών συντελεστών για όλα τα αντιδρώντα και τα προϊόντα που συμμετέχουν στο σύστημα. Όταν το κλάσμα κενής θέσης αξιολογείται για ένα μόνο σημείο προσρόφησης για κάθε ένα συστατικό ενός πολυσυστατικού μείγματος, η τελική έκφραση του ρυθμού της αντίδρασης σε αυτή την περίπτωση θα είναι :

$$R_{surf,Rx} = \frac{k_{forward,surf Rx} K_A K_B [p_A p_B - \frac{p_C p_D}{K_{eq,p}}]}{(1 + \sum_i K_i p_i)^2}$$

Ο όρος του αθροίσματος στον παρανομαστή της παραπάνω σχέσης περιλαμβάνει όλα τα συστατικά τα οποία προσροφώνται στον καταλύτη.

2.6.2 Τεχνικά κινητικά μοντέλα

Στη βιβλιογραφία οι αντιδράσεις που μελετώνται στον καταλυτικό μετατροπέα εξαρτώνται κυρίως από τη σύσταση της τροφοδοσίας των καυσαερίων και το είδος του καταλυτικού μετατροπέα (αναγωγικός, οξειδωτικός, τριοδικός). Έτσι έχουν αναπτυχθεί διάφορα κινητικά μοντέλα με στόχο τη βελτιστοποίηση της πρόβλεψης της μετατροπής των ρύπων σε αδρανή αέρια για τον περιβάλλον. Οι υδρογονάνθρακες (CH_x) της τροφοδοσίας χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Για ένα τυπικό κινητήρα αυτοκινήτου, το προπυλένιο (C₃H₆) είναι αντιπροσωπευτικό των ευκόλως οξειδωμένων συστατικών των καυσαερίων του και αντιπροσωπεύει το 80% των συνολικών υδρογονανθράκων. Μεθάνιο και άλλοι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες που είναι ανθεκτικά στην οξείδωση αποτελούν συνήθως το υπόλοιπο 20%. Υπάρχουν μοντέλα 2-5 ειδών υδρογονανθρακικών ενώσεων για την καλύτερη προσέγγιση της σύστασης των καυσαερίων. Ωστόσο οι περισσότεροι ερευνητές για την απλούστευση του κινητικού μοντέλου εξετάζουν μόνο το προπυλένιο ως υδρογονάνθρακα CH_x. Αυτή η παραδοχή δεν σχετίζεται μόνο με το γεγονός ότι το προπυλένιο είναι το κύριο συστατικό των υδρογονανθράκων των καυσαερίων, αλλά και με τη μείωση των αριθμητικών σφαλμάτων που δημιουργούνται κατά τη διαδικασία βαθμονόμησης των οργάνων που μπορούν να μειωθούν θεωρώντας ένα είδος υδρογονανθράκων που έχει σχετικά μικρό αριθμό ατόμων άνθρακα.

Από τους πρώτους ερευνητές που μελέτησαν κινητικές τύπου Langmuir-Hinshelwood σε αντιδράσεις καυσαερίων αυτοκινήτων σε τριοδικούς καταλύτες (ιδανικά αδιαβατικούς) είναι οι Voltz και Subramanian [11], οι οποίοι πρότειναν το παρακάτω κινητικό μοντέλο:

$$r_j = \frac{k_{oj} * \exp\left(\frac{-E a_j}{R * T_s}\right) * f(x_s)}{F(T_s, x_s) * G(x_{CHS}, T_s)}$$

$$G(x_{CHS}, T_s) = 1 + K a_i * \exp\left(-\frac{\Delta H_{ai}}{R * T_s}\right) * x_{CHS}$$

$$F(T_s, x_s) = F_1(T_s, x_s)$$

$$= T_s * (1 + K_{\alpha 1} * x_{COs} + K_{\alpha 2} * x_{CHxs})^2 * (1 + K_{\alpha 3} * x_{COs}^2 * x_{CHxs}^2) * (1 + K_{\alpha 4} * x_{NOs}^{0.7})$$

ή

$$F(T_s, x_s) = F_2(T_s, x_s) = T_s^{-0.17} * (T_s + k_{\alpha 5} * x_{CO_s})^2$$

$$K_{\alpha i} = K_{\alpha 0 i} \exp\left(\frac{\Delta H_{\alpha i}}{R * T_s}\right)$$

Όπου,

- i=συστατικό
- j=αντίδραση
- s=στερεά φάση (επιφάνεια ενδιάμεσου στρώματος)
- r_j : Ρυθμός της αντίδρασης j ($\text{mol} * \text{s}^{-1} * \text{m}^{-2}$ wash coat)
- $k_{\alpha j}$: Προεκθετικός παράγοντας αντίδρασης j ($\text{mol} * \text{K} * \text{s}^{-1} * \text{m}^{-2}$)
- $E_{\alpha j}$: Ενέργεια ενεργοποίησης αντίδρασης j ($\text{J} * \text{mol}^{-1}$)
- R: Σταθερά ιδανικών αερίων ($\text{J} / \text{mol} / \text{K}$)
- T_s : Θερμοκρασία στη στερεά φάση (K)
- x_{si} : Γραμμομοριακό κλάσμα συστατικού i στη στερεά φάση
- $f(x_s)$: Συνάρτηση γραμμομοριακών κλασμάτων ανά αντίδραση
- x_{CHS} : Γραμμομοριακό κλάσμα υδρογονανθρακικής ένωσης (αλκύνιο) στη στερεά φάση
- $K_{\alpha i}$: Σταθερά ρόφησης συστατικού i (αδιάστατη μεταβλητή)
- $K_{\alpha 0 i}$: Προεκθετικός παράγοντας ρόφησης συστατικού i (αδιάστατη μεταβλητή)
- $\Delta H_{\alpha i}$: Ενθαλπία ρόφησης συστατικού i ($\text{J} * \text{mol}^{-1}$)

Η συγκεκριμένη κινητική έχει εφαρμοστεί κυρίως σε μίγματα καυσαερίων τα οποία περιέχουν και αλκύνια (κυρίως αιθίνιο), καθώς με τον παράγοντα $G(x_{CHS}, T_s)$ μπορεί να προβλεφθεί η επίδραση τους στη μετατροπή των υπόλοιπων ρύπων σε αδρανείς ενώσεις κατά τη ροή τους από τους αγωγούς του καταλύτη.

Έστω εισροή τροφοδοσίας καυσαερίων, όπου περιέχει αλκύνια, στον καταλυτικό μετατροπέα. Παρουσία των αλκυνίων λαμβάνει χώρα μερική οξειδοαναγωγή των υπόλοιπων ρύπων, με τον παράγοντα $G(x_{CHS}, T_s)$ στην κινητική εξίσωση να είναι $\gg 1$. Μόλις η θερμοκρασία της τροφοδοσίας γίνει μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία πλήρους οξείδωσης των αλκυνίων (temperature light off), τότε έχουν μετατραπεί σε αδρανείς ενώσεις και δεν επηρεάζουν πλέον τη μετατροπή των υπόλοιπων ρύπων, δηλαδή $G(x_{CHS}, T_s) = 1$.

Ο παράγοντας αναστολής, $F(T_s, x_s)$, στο παρανομαστή της κινητικής εξίσωσης εκφράζει την επίδραση της θερμοκρασίας (T_s) και της προσρόφησης των συστατικών της τροφοδοσίας στα ενεργά κέντρα του ενδιάμεσου στρώματος ($k_{\alpha i} * x_{is}$) στην μετατροπή των ρύπων σε αδρανή αέρια. Επίσης μπορεί να περιέχει και τεχνικούς παράγοντες που προσθέτει ο ερευνητής κατά τη μελέτη συγκεκριμένης τροφοδοσίας, όπως είναι ο παράγοντας $(1 + k_{\alpha 3} * x_{CO_s}^2 * x_{CHx_s}^2)$.

Οι περισσότεροι ερευνητές που μελετάνε αντιδράσεις καυσαερίων σε καταλυτικούς μετατροπείς βασίζονται στο τεχνικό κινητικό μοντέλο που πρότειναν οι Voltz και Subramanian με κάποιες παραλλαγές. Η τεχνική κινητική τύπου Langmuir-Hinshelwood που προτείνουν οι συγκεκριμένοι ερευνητές για τους βασικούς ρύπους των καυσαερίων (CO, CH_x, NO) είναι η παρακάτω [12],[13]:

$$r_{CO} = \frac{k_1 * X_{s,CO} * X_{s,O_2}}{G(X_{s,i}, T_s)}$$

$$r_{CHx} = \frac{k_2 * X_{s,CHx} * X_{s,O_2}}{G(X_{s,i}, T_s)}$$

$$r_{NO} = \frac{k_3 * X_{s,NO} * X_{s,O_2}}{G(X_{s,i}, T_s)} * \left(1 - \frac{K'}{K_p}\right), \quad K' = \frac{X_{NO_2}}{X_{NO} * X_{O_2}^{1/2}}, \quad K' < K_p$$

$$G(X_{s,i}, T_s) = T_s * (1 + K_1 * X_{s,CO} + K_2 * X_{s,CHx})^2 * (1 + K_3 * X_{s,CO}^2 * X_{s,CHx}^2) * (1 + K_4 * X_{s,NO}^{0.7})$$

$$K_i = K_i^o * \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{R * T_s}\right), \quad i = 1 \sim 4$$

$$k_j = k_j^o * \exp\left(-\frac{E_j}{R * T_s}\right), \quad j = 1 \sim 3$$

Όπου,

- i=συστατικό
- j=αντίδραση
- s=στερεά φάση (επιφάνεια δραστικού στρώματος)
- r_j: Ρυθμός της αντίδρασης j (mol*s⁻¹*m⁻² of wash coat)
- k_j: Σταθερός παράγοντας αντίδρασης j (mol*K*s⁻¹*m⁻²)
- k_{o,j}: Προεκθετικός παράγοντας αντίδρασης j (mol*K*s⁻¹*m⁻²)
- E_j: Ενέργεια ενεργοποίησης για το k_j (J*mol⁻¹)
- R: Σταθερά ιδανικών αερίων (J/mol/K)
- T_s: Θερμοκρασία στη στερεά επιφάνεια (K)
- x_{s,j}: Γραμμομοριακό κλάσμα συστατικού i στη στερεά φάση
- K_i: Σταθερά ρόφησης συστατικού i (αδιάστατη μεταβλητή)
- K_{o,i}: Προεκθετικός παράγοντας ρόφησης συστατικού i (αδιάστατη μεταβλητή)
- E_{a,i}: Ενέργεια ενεργοποίησης (j*mol⁻¹)

Ο παράγοντας G(X_{s,i}, T_s) στον παρανομαστή ανάλογα το πείραμα και τον ερευνητή που το διεξάγει μπορεί να περιέχει όλους τους όρους που αναγράφονται στο παραπάνω τύπο ή και ένα υποσύνολο τους με στόχο τη βέλτιστη προσέγγιση του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Ο πρώτος όρος 'T_s' εκφράζει την επίδραση της θερμοκρασίας, η οποία σε αρκετές περιπτώσεις δεν λαμβάνεται υπόψιν στον παράγοντα G καθώς δεν συνεισφέρει στην καλύτερη προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Ο δεύτερος όρος '(1 + K₁ * X_{s,CO} + K₂ * X_{s,CHx})²' είναι ο τυπικός όρος Langmuir-Hinshelwood που αντιπροσωπεύει την αναστολή λόγω

ρόφησης των αντιδραστηρίων (CO, CH_x) στα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Αντίστοιχα ο τέταρτος όρος $(1+K_4 * X_{S,NO}^{0.7})$ αντιπροσωπεύει την αναστολή των αντιδράσεων λόγω ρόφησης του NO στα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Με στόχο τη καλύτερη προσαρμογή των καμπυλών μετατροπής των ρύπων χρησιμοποιείται ο συγκεκριμένος όρος και με τη μορφή $(1+K_4 * X_{S,NO})$, όπου προέκυψε εμπειρικά από άλλους ερευνητές. Από την άλλη ο τρίτος όρος $(1+K_3 * X_{S,CO}^2 * X_{S,CHx}^2)$, είναι ένας τεχνικός όρος προσθήκης που βοηθάει στη συσχέτιση δεδομένων που λαμβάνονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αντιδραστηρίων [14], [15].

Για την οξείδωση του NO, η κινητική του έκφραση πρέπει να γενικευτεί πάνω σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών που περιλαμβάνει τόσο κινητική όσο και θερμοδυναμική. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, σε υψηλότερες θερμοκρασίες όπου η χημική ισορροπία ευνοεί την ύπαρξη του NO₂, ο ρυθμός οξείδωσης του NO πρέπει να είναι ίσος με το μηδέν. Έτσι χρησιμοποιείται στην έκφραση του ρυθμού αντίδρασης του NO ο όρος $(1 - \frac{K'}{K_p})$, ο οποίος τείνει στο μηδέν καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Η παράμετρος K' υποδεικνύει πως το τρέχον μίγμα αποκλίνει από την ισορροπία.[13]

Ο όρος της θερμοκρασίας στο παράγοντα αναστολής δεν είναι πάντα απαραίτητος για τη μοντελοποίηση των αντιδράσεων του μίγματος καυσαερίων. Πιο συγκεκριμένα σε φυσιολογικές θερμοκρασίες λειτουργίας του καταλύτη η θερμοκρασία δεν επιδρά σημαντικά στην πραγματοποίηση των επιθυμητών αντιδράσεων. Βέβαια η έκθεση του καταλύτη σε υψηλές θερμοκρασίες προάγει τη σύντηξη του ενδιάμεσου στρώματος με αποτέλεσμα να μειώνεται η ενεργή ποσότητα των ευγενών μετάλλων στην επιφάνεια του. Με στόχο την ορθή χρήση της θερμοκρασίας στο παράγοντα αναστολής της κινητικής πολλοί ερευνητές την υψώνουν σε ένα εκθέτη n, δηλαδή χρησιμοποιείται η παράμετρος της μορφής Tⁿ. Έτσι σε φυσιολογικές θερμοκρασίες λειτουργίας του καταλύτη ο εκθέτης είναι n=0 με αποτέλεσμα να μην είναι επηρεαστικός παράγοντας, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι n=1 ώστε να είναι παρούσα ως ανασχετικός παράγοντας στη κινητική. Από την άλλη πλευρά στη πλειοψηφία των μελετών για τη μετατροπή των συγκεκριμένων ρύπων πραγματοποιείται σε καταλύτες που λειτουργούν σε συνήθεις θερμοκρασίες λειτουργίας καθώς σε υψηλότερες δεν μπορεί να προβλεφθεί εύκολα η ταυτόχρονη αντίθετη επίδραση της θερμοκρασίας και της σύντηξης του ενδιάμεσου στρώματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην συμπεριλαμβάνεται η θερμοκρασία στο παρανομαστή της κινητικής των αντιδράσεων [15], [16], [17].

Οι Voltz και άλλοι [14] χρησιμοποίησαν μίγμα τροφοδοσίας CO, C₃H₆, O₂, NO, CO₂, N₂, H₂O (θερμοκρασία τροφοδοσίας 205 έως 290°C) σε καταλύτη λευκόχρυσου-αλουμίνιας με στόχο το προσδιορισμό της κινητικής του μονοξειδίου του άνθρακα και της οξείδωσης του προπυλενίου (το οποίο χρησιμοποιείται ως προσέγγιση των συνολικών υδρογονανθράκων στα καυσαέρια ενός κινητήρα αυτοκινήτου).

Από τις πειραματικές μετρήσεις τους για τη μετατροπή των ρύπων συμπέραναν τα εξής:

- Ο ρυθμός οξείδωσης των CO και C₃H₆ αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του οξυγόνου στο μίγμα της τροφοδοσίας.
- Παρατηρήθηκε ότι τα CO και C₃H₆ παρεμποδίζουν το ένα την οξείδωση του άλλου καθώς αυξάνεται η συγκέντρωσή τους στο μίγμα της αρχικής τροφοδοσίας.
- Σε ακραίες συγκεντρώσεις των CO και C₃H₆ στο μίγμα παρατηρήθηκε ότι ο καταλύτης έχανε την ισοθερμοκρασιακή του λειτουργία.
- Επίσης για πραγματοποίηση του πειράματος σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες με αυξημένη συγκέντρωση NO στο μίγμα παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρξε ανιχνεύσιμη μετατροπή του σε άλλα προϊόντα παρά μόνο παρεμπόδιζε σε μικρό βαθμό τις οξειδώσεις των CO και C₃H₆.
- Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία η χημικές ροφήσεις των συστατικών μειώνονται και έτσι μειώνονται τα φαινόμενα παρεμπόδισης.

Το κινητικό μοντέλο που χρησιμοποίησαν είναι βασισμένο στη Langmuir-Hinshelwood και είναι το παρακάτω:

$$r_{CO} = -k_{r1} \frac{(CO)(O_2)}{R(\theta)}$$

$$r_{C_3H_6} = -k_{r2} \frac{(C_3H_6)(O_2)}{R(\theta)}$$

Όπου, τα k_{r1} , k_{r2} είναι οι σταθεροί παράγοντες των αντιδράσεων και ο $R(\theta)$ είναι ο παράγοντας αναστολής ο οποίος περιλαμβάνει την ανασταλτική επίδραση των CO, C₃H₆ και NO στους ρυθμούς των αντιδράσεων και η μορφή του είναι η παρακάτω.

$$R(\theta) = (1 + k_{a1} * (CO) + k_{a2} * (C_3H_6))^2 * (1 + k_{a3} * (CO)^2 * (C_3H_6)^2) * (1 + k_{a4} * (NO)^{0.7})$$

Ο πρώτος όρος του $R(\theta)$, $(1 + k_{a1} * (CO) + k_{a2} * (C_3H_6))^2$, αντιπροσωπεύει την αναστολή λόγω χημειορρόφησης των CO και C₃H₆. Ο δεύτερος όρος, $(1 + k_{a3} * (CO)^2 * (C_3H_6)^2)$, απαιτείται για τη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις υψηλότερες συγκεντρώσεις τόσο του CO όσο και του C₃H₆, ο οποίος θεωρείται τεχνικός παράγοντας και προστίθεται στην έκφραση της κινητικής σύμφωνα με τη κρίση του ερευνητή. Ο όρος ρόφησης του NO, $(1 + k_{a4} * (NO)^{0.7})$, αντιπροσωπεύει την επίδραση αναστολής του NO.

Επίσης τα k_{ai} για $i=1,2,3,4$ είναι οι σταθεροί παράγοντες ρόφησης.

Κεφάλαιο 3^ο: Μαθηματικά-Υπολογιστικά Εργαλεία

3.1 Μέθοδος Runge-Kutta 4^{ης} τάξης^[18]

Η πλειοψηφία των συστημάτων προς επίλυση που προκύπτουν σε διάφορες επιστήμες εκφράζονται με μορφή διαφορικών εξισώσεων (Δ.Ε.). Στις περισσότερες περιπτώσεις οι διαφορικές εξισώσεις δεν επιλύονται αναλυτικά, έτσι χρησιμοποιούνται αριθμητικές μέθοδοι επίλυσης. Πιο συγκεκριμένα σε προβλήματα επίλυσης χημικών διεργασιών προκύπτουν ισοζύγια που περιέχουν εκφράσεις ρυθμού διεξαγωγής χημικών αντιδράσεων. Βασικά δεδομένα για την αριθμητική επίλυση τους είναι οι αρχικές τιμές των ζητούμενων μεγεθών, τα συγκεκριμένα προβλήματα ονομάζονται "Προβλήματα Αρχικών Τιμών".

Οι διαφορικές εξισώσεις για τη μοντελοποίηση ενός συστήματος χημικών αντιδράσεων στις περισσότερες περιπτώσεις είναι πεπλεγμένες μεταξύ τους, κάτι που καθιστά την αναλυτική τους λύση πολύ σύνθετη. Έτσι χρησιμοποιούνται αριθμητικές μέθοδοι για την επίλυση του συστήματος όπως είναι η Runge-Kutta 4^{ης} τάξης, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για την επίλυση διαφορικών εξισώσεων που προκύπτουν από ισοζύγια μάζας ενός αντιδραστήρα.

Παρακάτω αναλύεται η μέθοδος για σύστημα δύο πεπλεγμένων μη γραμμικών διαφορικών εξισώσεων πρώτης τάξης:

$$\frac{dx}{dt} = f(t, x, y), \quad \frac{dy}{dt} = g(t, x, y), \quad \text{για } x(t_0) = x_0 \text{ και } y(t_0) = y_0$$

- ❖ Για την επίλυση του συστήματος σε διάστημα $t \in [t_0, t_n]$, θεωρείται διαμέριση σε $(n-1)$ ισομήκη διαστήματα μήκους h .

Η εκτιμώμενη λύση (x_i, y_i) του συστήματος σε σημείο t_i ($i=1, 2, \dots, n$) είναι η εξής:

$$x_i = x_{i-1} + \frac{K_{i-1,1} + 2 * K_{i-1,2} + 2 * K_{i-1,3} + K_{i-1,4}}{6}$$
$$y_i = y_{i-1} + \frac{k_{i-1,1} + 2 * k_{i-1,2} + 2 * k_{i-1,3} + k_{i-1,4}}{6}$$

Όπου,

- $K_{i-1,1} = h * f(t_{i-1}, x_{i-1}, y_{i-1})$
- $k_{i-1,1} = h * g(t_{i-1}, x_{i-1}, y_{i-1})$
- $K_{i-1,2} = h * f(t_{i-1} + \frac{h}{2}, x_{i-1} + \frac{K_{i-1,1}}{2}, y_{i-1} + \frac{k_{i-1,1}}{2})$
- $k_{i-1,2} = h * g(t_{i-1} + \frac{h}{2}, x_{i-1} + \frac{K_{i-1,1}}{2}, y_{i-1} + \frac{k_{i-1,1}}{2})$
- $K_{i-1,3} = h * f(t_{i-1} + \frac{h}{2}, x_{i-1} + \frac{K_{i-1,2}}{2}, y_{i-1} + \frac{k_{i-1,2}}{2})$
- $k_{i-1,3} = h * g(t_{i-1} + \frac{h}{2}, x_{i-1} + \frac{K_{i-1,2}}{2}, y_{i-1} + \frac{k_{i-1,2}}{2})$

- $K_{i-1,4} = h * f(t_{i-1} + \frac{h}{2}, x_{i-1} + \frac{K_{i-1,3}}{2}, y_{i-1} + \frac{k_{i-1,3}}{2})$
- $k_{i-1,4} = h * g(t_{i-1} + \frac{h}{2}, x_{i-1} + \frac{K_{i-1,3}}{2}, y_{i-1} + \frac{k_{i-1,3}}{2})$

3.2 Μέθοδος αριστοποίησης Nelder-Mead Simplex^[19]

Ο αλγόριθμος της μεθόδου αριστοποίησης Simplex που δημιούργησαν οι Nelder και Mead, χρησιμοποιείται για τον εντοπισμό του ελαχίστου/μεγίστου μη γραμμικής συνάρτησης n πραγματικών μεταβλητών σε ένα πολυδιάστατο χώρο.

Περιγραφή μεθόδου:

Θεωρούμε αρχικά μη γραμμική συνάρτηση n -πραγματικών μεταβλητών, χωρίς περιορισμούς. Τα F_0, F_1, \dots, F_n είναι τα $(n+1)$ σημεία της σε χώρο n -διαστάσεων. Γράφουμε y_i για τη τιμή της συνάρτησης στο σημείο F_i , και ορίζουμε η “ανώτερη” τιμή $y_h = \max_i(y_i)$ [η ορίζει το “μέγιστο”] που αντιστοιχεί στο σημείο F_h και η “κατώτερη” τιμή $y_l = \min_i(y_i)$ [η ορίζει το “ελάχιστο”] που αντιστοιχεί στο σημείο F_l .

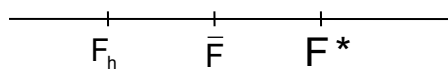
Επίσης ορίζουμε ως \bar{F} το κέντρο βάρους μεταξύ των σημείων με $i \neq h$, και γράφουμε $[F_i F_j]$ για την απόσταση μεταξύ των F_i και F_j . Σε κάθε στάδιο του αλγόριθμου το F_h αντικαθίσταται με νέο σημείο, όπου για την εύρεση του χρησιμοποιούνται η ανάκλαση του, η συστολή του και η επέκταση του.

Ο τρόπος εύρεσης αυτών των νέων σημείων είναι ο εξής:

Το σημείο F^* ονομάζεται ανάκλαση του F_h , και συσχετίζονται με τον παρακάτω τύπο:

$$F^* = (1 + \alpha) * \bar{F} - \alpha * F_h, \text{ όπου } \alpha > 0 \text{ και ονομάζεται συντελεστής ανάκλασης.}$$

Αν η γεωμετρική θέση των σημείων είναι:



Τότε απόσταση F^* από το \bar{F} είναι $[F^* \bar{F}] = \alpha * [F_h \bar{F}]$.

Αν η τιμή y^* είναι μεταξύ y_h και y_l , τότε το νέο σημείο F^* είναι δεκτό, αντικαθιστά το F_h και επαναλαμβάνεται ο υπολογισμός του σύμφωνα με τη Simplex από την αρχή.

Αν $y^* < y_l$, δηλαδή η ανάκλαση έχει δημιουργήσει νέα ελάχιστη τιμή της συνάρτησης, τότε επεκτείνουμε το σημείο F^* σε νέο σημείο F^{**} σύμφωνα με τη σχέση:

$$F^{**} = \gamma * F^* + (1 - \gamma) * \bar{F}, \text{ όπου } \gamma > 1 \text{ και ονομάζεται συντελεστής επέκτασης.}$$

Ο συντελεστής γ ορίζεται ως ο λόγος της απόστασης $[F^{**} \bar{F}]$ προς την απόσταση $[F^* \bar{F}]$.

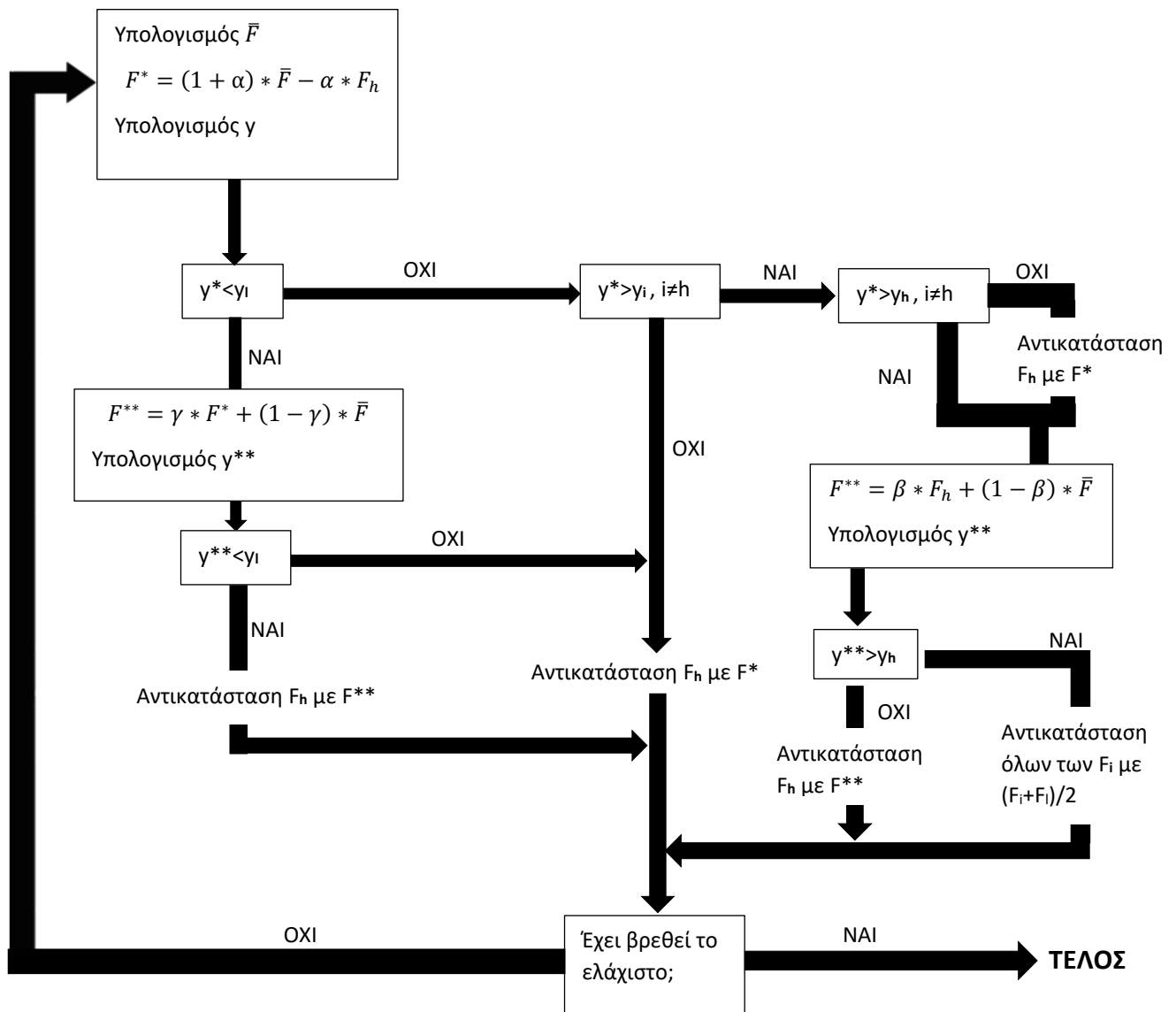
Αν $y^{**} < y_l$, τότε αντικαθιστούμε το σημείο F_h με το σημείο F^{**} και ξαναρχίζουμε τη μέθοδο από την αρχή, αλλά αν $y^{**} > y_l$ τότε η επέκταση είναι λανθασμένη και αντικαθιστούμε το F_h με το F^* πριν επανεκκινήσουμε τη μέθοδο.

Αν ανακυκλώνοντας το F στο F^* βρούμε ότι $\gamma^* > \gamma_i$ για όλα τα $i \neq h$, δηλαδή αντικαθιστούμε το F με το F^* αφήνοντας το γ^* ως γ_h , τότε ορίζουμε νέο F_h το οποίο μπορεί να είναι είτε το παλιό F_h είτε το F^* , επιλέγουμε όποιο έχει τη χαμηλότερη τιμή γ , και διαμορφώνεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$F^{**} = \beta * F_h + (1 - \beta) * \bar{F}, \text{ όπου } 0 < \beta < 1 \text{ και ονομάζεται συντελεστή συστολής.}$$

Ο συντελεστής β ορίζεται ως ο λόγος $\frac{[F^{**}\bar{F}]}{[F\bar{F}]}$. Τότε δεχόμαστε το σημείο F^{**} ως νέο F_h και επανεκκινούμε τον αλγόριθμο, εκτός αν $\gamma^{**} = \min(\gamma_h, \gamma^*)$, δηλαδή το σημείο συστολής είναι χειρότερο από το καλύτερο μεταξύ των F_h και F^* . Σε μια τέτοια αποτυχημένη συστολή αντικαθιστούμε όλα τα F_i με $(F_i + F_i)/2$ και επανεκκινούμε τον αλγόριθμο.

Παρακάτω παρουσιάζεται σε διάγραμμα ροής η μέθοδος:



Κεφάλαιο 4^ο: Μοντελοποίηση

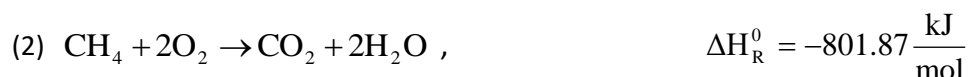
Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι χημικές αντιδράσεις που μελετώνται και θεωρήθηκε ότι λαμβάνουν χώρα στους μελετούμενους καταλύτες, το κινητικό μοντέλο που υιοθετήθηκε για να περιγράψει κινητική των αντιδράσεων αυτών καθώς και το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε για την προσομοίωση λειτουργίας του καταλυτικού μετατροπέα και την εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων του κινητικού μοντέλου.

4.1 Τεχνικό κινητικό μοντέλο

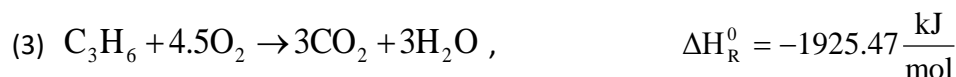
Δεδομένου ότι η τροφοδοσία στα πειράματα είναι πολυσυστατική και αποτελείται από NO, CO, CH₄, C₃H₆, C₃H₈, O₂, H₂, H₂O και CO₂ το κινητικό μοντέλο περιλαμβάνει οχτώ αντιδράσεις, οξείδωση των CO, C₃H₆, C₃H₈ και CH₄ από O₂, οξείδωση των CO, C₃H₆, C₃H₈ και CH₄ από H₂O και αναγωγή του NO από το CO. Για την έκφραση των ρυθμών των αντιδράσεων χρησιμοποιήθηκε ο τύπος κινητικής των Langmuir-Hinshelwood (LH). Οι αντιδράσεις και οι εξισώσεις των ρυθμών των αντιδράσεων που τους αντιστοιχούν παρουσιάζονται παρακάτω.



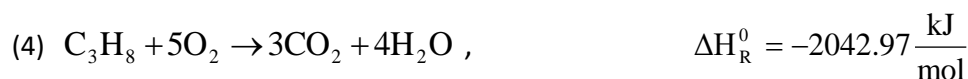
$$R_1 = \frac{K_{R1} * \exp\left(-\left|\frac{Ea_1}{R * T}\right|\right) * C_{\text{CO}} * C_{\text{O}_2}}{\left(1 + K_{1\text{NO}} * [\text{NO}] + K_{1\text{CO}} * [\text{CO}] + K_{1\text{HC}} * ([\text{CH}_4] + [\text{C}_3\text{H}_6] + [\text{C}_3\text{H}_8]) + K_{1\text{O}_2} * [\text{O}_2]\right)^2}$$



$$R_2 = \frac{K_{R2} * \exp\left(-\left|\frac{Ea_2}{R * T}\right|\right) * C_{\text{CH}_4} * C_{\text{O}_2}}{\left(1 + K_{2\text{NO}} * [\text{NO}] + K_{2\text{CO}} * [\text{CO}] + K_{2\text{HC}} * ([\text{CH}_4] + [\text{C}_3\text{H}_6] + [\text{C}_3\text{H}_8]) + K_{2\text{O}_2} * [\text{O}_2]\right)^2}$$



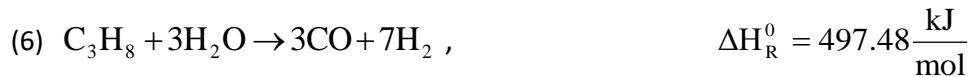
$$R_3 = \frac{K_{R3} * \exp\left(-\left|\frac{Ea_3}{R * T}\right|\right) * C_{\text{C}_3\text{H}_6} * C_{\text{O}_2}}{\left(1 + K_{3\text{NO}} * [\text{NO}] + K_{3\text{CO}} * [\text{CO}] + K_{3\text{HC}} * ([\text{CH}_4] + [\text{C}_3\text{H}_6] + [\text{C}_3\text{H}_8]) + K_{3\text{O}_2} * [\text{O}_2]\right)^2}$$



$$R_4 = \frac{K_{R4} * \exp\left(-\left|\frac{Ea_4}{R * T}\right|\right) * C_{C_3H_8} * C_{O_2}}{\left(1 + K_{4NO} * [NO] + K_{4CO} * [CO] + K_{4HC} * ([CH_4] + [C_3H_6] + [C_3H_8]) + K_{4O_2} * [O_2]\right)^2}$$



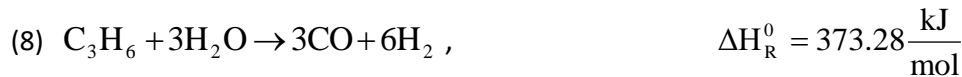
$$R_5 = \frac{K_{R5} * \exp\left(-\left|\frac{Ea_5}{R * T}\right|\right) * C_{CO} * C_{NO}}{\left(1 + K_{5NO} * [NO] + K_{5CO} * [CO] + K_{5HC} * ([CH_4] + [C_3H_6] + [C_3H_8]) + K_{5O_2} * [O_2]\right)^2}$$



$$R_6 = \frac{K_{R6} * \exp\left(-\left|\frac{Ea_6}{R * T}\right|\right) * C_{C_3H_8} * C_{H_2O}}{\left(1 + K_{6NO} * [NO] + K_{6CO} * [CO] + K_{6HC} * ([CH_4] + [C_3H_6] + [C_3H_8]) + K_{6O_2} * [O_2]\right)^2}$$



$$R_7 = \frac{K_{R7} * \exp\left(-\left|\frac{Ea_7}{R * T}\right|\right) * C_{CH_4} * C_{H_2O}}{\left(1 + K_{7NO} * [NO] + K_{7CO} * [CO] + K_{7HC} * ([CH_4] + [C_3H_6] + [C_3H_8]) + K_{7O_2} * [O_2]\right)^2}$$



$$R_8 = \frac{K_{R8} * \exp\left(-\left|\frac{Ea_8}{R * T}\right|\right) * C_{C_3H_6} * C_{H_2O}}{\left(1 + K_{8NO} * [NO] + K_{8CO} * [CO] + K_{8HC} * ([CH_4] + [C_3H_6] + [C_3H_8]) + K_{8O_2} * [O_2]\right)^2}$$

4.2 Μαθηματικό μοντέλο προσομοίωσης αντιδραστήρα

Το μαθηματικό μοντέλο αποτελείται από τα παρακάτω ισοζύγια μάζας, όπου το κάθε ένα αντιστοιχεί σε ένα συστατικό το οποίο αντιδρά και εμφανίζεται στο κινητικό μοντέλο.

Για την κατάστρωση των ισοζυγίων μάζας, ελήφθησαν υπ' όψη οι κάτωθι παραδοχές:

- Η αέρια φάση θεωρήθηκε μίγμα ιδανικών αερίων.
- Η ροή στον αντιδραστήρα θεωρήθηκε εμβολική (PFR).
- Η επίδραση των εξωτερικών και εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας θεωρήθηκε αμελητέα.

$$\frac{dC_{CO}}{dm} = (-R_1 - R_5 + 3 * R_6 + R_7 + 3 * R_8) * \frac{1}{u * A} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{O_2}}{dm} = (-0.5 * R_1 - 2 * R_2 - 4.5 * R_3 - 5 * R_4) * \frac{1}{u * A} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{dm} = (+R_1 + R_2 + 3 * R_3 + 3 * R_4 + R_5) * \frac{1}{u * A} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{NO}}{dm} = (-R_5) * \frac{1}{u * A} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{N_2}}{dm} = (+0.5 * R_5) * \frac{1}{u * A} \quad (5)$$

$$\frac{dC_{CH_4}}{dm} = (-R_2 - R_7) * \frac{1}{u * A} \quad (6)$$

$$\frac{dC_{C_3H_6}}{dm} = (-R_3 - R_8) * \frac{1}{u * A} \quad (7)$$

$$\frac{dC_{C_3H_8}}{dm} = (-R_4 - R_6) * \frac{1}{u * A} \quad (8)$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{dm} = (+2 * R_2 + 3 * R_3 + 4 * R_4 - 3 * R_6 - R_7 - 3 * R_8) * \frac{1}{u * A} \quad (9)$$

Όπου A είναι η κάθετη στη τροφοδοσία επιφάνεια του αντιδραστήρα και u είναι η επιφανειακή ταχύτητα.

Αναπτύχθηκε κώδικας στη Fortran (Παράρτημα) στον οποίο ενσωματώθηκε η μέθοδος Runge Kutta 4^{ης} τάξης για την επίλυση των διαφορικών ισοζυγίων μάζας και η μέθοδος αριστοποίησης Nelder-Mead Simplex για την εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων του κινητικού μοντέλου. Στη μέθοδο αριστοποίησης ως αντικειμενική συνάρτηση βελτιστοποίησης χρησιμοποιήθηκε η αθροιστική επί της εκατό απόκλιση των υπολογιζόμενων μετατροπών των συστατικών από τις αντίστοιχες πειραματικές, δηλαδή

$$Error(\%) = \sum_{i=1}^X \sum_{j=1}^Y \left(\frac{Conversion_{calc(j)} - Conversion_{exp(j)}}{Conversion_{exp(j)}} \right)_{(i)} * 100$$

Όπου ,

$i=1, 2, \dots, X$, X =Αριθμός πειραματικών δεδομένων

$j=1, 2, \dots, Y$, Y =Αριθμός συστατικών.

Κεφάλαιο 5^ο: Αποτελέσματα - Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Κινητικές προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα μετατροπών συναρτήσεως θερμοκρασίας τα οποία μας δόθηκαν για τα κάτωθι υλικά :

- Τυπικός εμπορικός κεραμικός μονόλιθος αναφοράς (ΕΚΜ1).
- Εργαστηριακά παρασκευασμένος καταλύτης σε μορφή σκόνης (ΚΣ1) σύστασης $0.1\%Rh/Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}La_{0.6}O_3$ με την τεχνική της συγκαταβύθισης.
- Εργαστηριακά παρασκευασμένος καταλύτης σε μορφή σκόνης (ΚΣ2) σύστασης $0.1\%Rh/Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}La_{0.6}O_3$ με την τεχνική Flame Spray Pyrolysis (FSP).

Τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στην κινητική μοντελοποίηση λήφθηκαν σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες και σε θερμοκρασίες από 50°C έως 500°C, σε ταχύτητες χώρου $GHSV=45000-60000\ h^{-1}$, και για συγκεκριμένες τροφοδοσίες καυσαερίων οι οποίες περιλαμβάνουν στοιχειομετρική ποσότητα οξυγόνου, περίσσεια ποσότητα οξυγόνου και ελλειπής ποσότητα οξυγόνου με κωδικά ονόματα STOIC, LEAN και RICH αντίστοιχα. Η ακριβής σύσταση των τροφοδοσιών περιγράφεται πλήρως στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Συστάσεις αέριων τροφοδοσιών χρησιμοποιούμενες πειραματικά σύμφωνα με το πρωτόκολλο.

Συστατικά	Σύσταση			
	Μονάδες	Rich	Lean	Stoic
NO	ppm	1000	1000	1000
CO	%	0.9	0.5	0.7
CH ₄	ppm	300	150	225
C ₃ H ₆	ppm	600	300	450
C ₃ H ₈	ppm	300	150	225
H ₂ O	%	10	10	10
CO ₂	%	15	15	15
H ₂	%	0.3	0.167	0.233
O ₂	%	0.609	0.935	0.777
N ₂	%	72.971	73.238	73.1

Επίσης εκτός από πολυσυστατικές τροφοδοσίες, χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα από πειράματα που διεξήχθησαν με πρότυπες τροφοδοσίες, κάθε μία από τις οποίες αντίστοιχα περιέχει έναν από τους βασικούς ρύπους της πολυσυστατικής τροφοδοσίας, σε συνδυασμό με οξυγόνο. Στόχος της μελέτης με απομόνωσης κάθε βασικού ρύπου ήταν η διερεύνηση της επίπτωσης του πολυσυστατικού μίγματος στην οξείδωση εκάστου. Αξίζει να σημειωθεί ότι σημαντικός παράγοντας της

αριστοποίησης της προσαρμογής ήταν η ορθή επιλογή αρχικών τιμών των παραμέτρων αριστοποίησης, καθώς σε αντίθετη περίπτωση η μέθοδος Nelder-Mead Simplex δεν σύγκλινε σε υπολογιζόμενες τιμές κοντά στις πειραματικές. Έτσι τα πειραματικά δεδομένα αυτά με τις πρότυπες, λιγότερο πολύπλοκες, τροφοδοσίες βοήθησαν και στην εύρεση καλών αρχικών τιμών των κινητικών παραμέτρων και την ευκολότερη προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα πολυσυστατικής τροφοδοσίας.

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι που προσδιορίστηκαν μέσω του κώδικα βελτιστοποίησης που χρησιμοποιήθηκε για κάθε σειρά πειραματικών δεδομένων. Επιπλέον παρουσιάζεται η βέλτιστη επιτευχθείσα προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα παρατίθοντας τις καμπύλες υπολογιζόμενης και πειραματικά μετρούμενης μετατροπής των συστατικών της τροφοδοσίας συναρτήσει της θερμοκρασίας.

5.1 Κινητική προσομοίωση 1^{ης} σειράς πειραματικών δεδομένων (Τυπικός εμπορικός κεραμικός μονόλιθος αναφοράς, EKM1)

5.1.1 Αποτελέσματα με πολυσυστατικό μίγμα τροφοδοσίας σύστασης STOIC,RICH και LEAN.

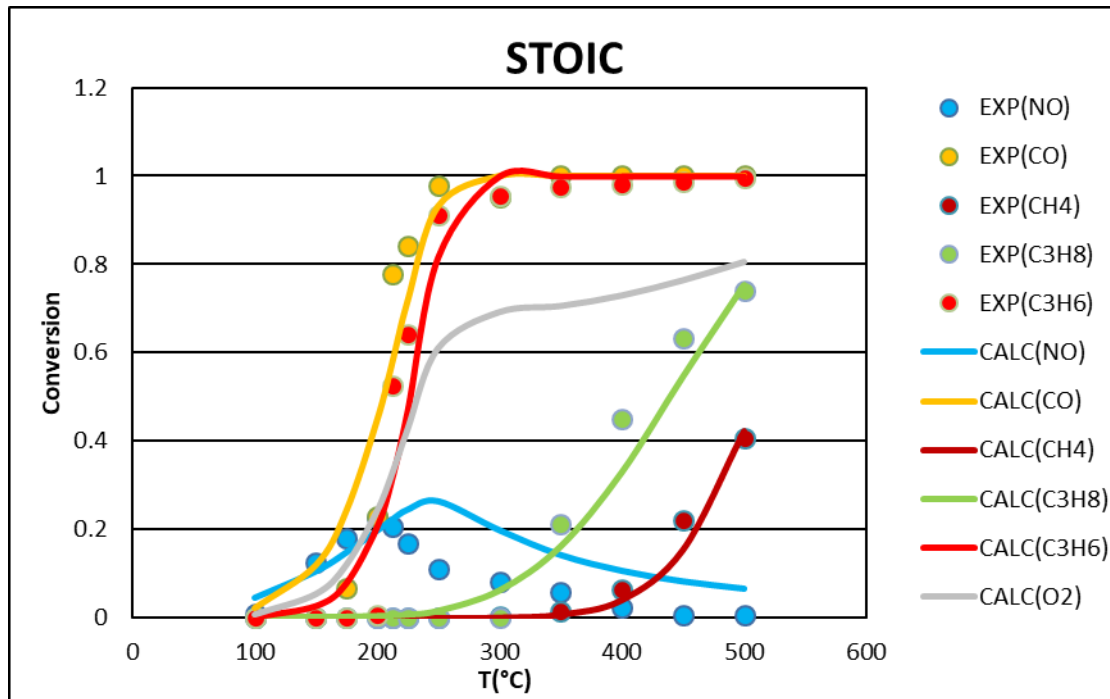
Στον Πίνακα 2, παρουσιάζονται οι αριστοποιημένες τιμές των κινητικών παραμέτρων για τα πειραματικά δεδομένα του εμπορικού μονόλιθου αναφοράς.

Πίνακας 2: Κινητικές παράμετροι των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στον τυπικό εμπορικό κεραμικό μονόλιθο.

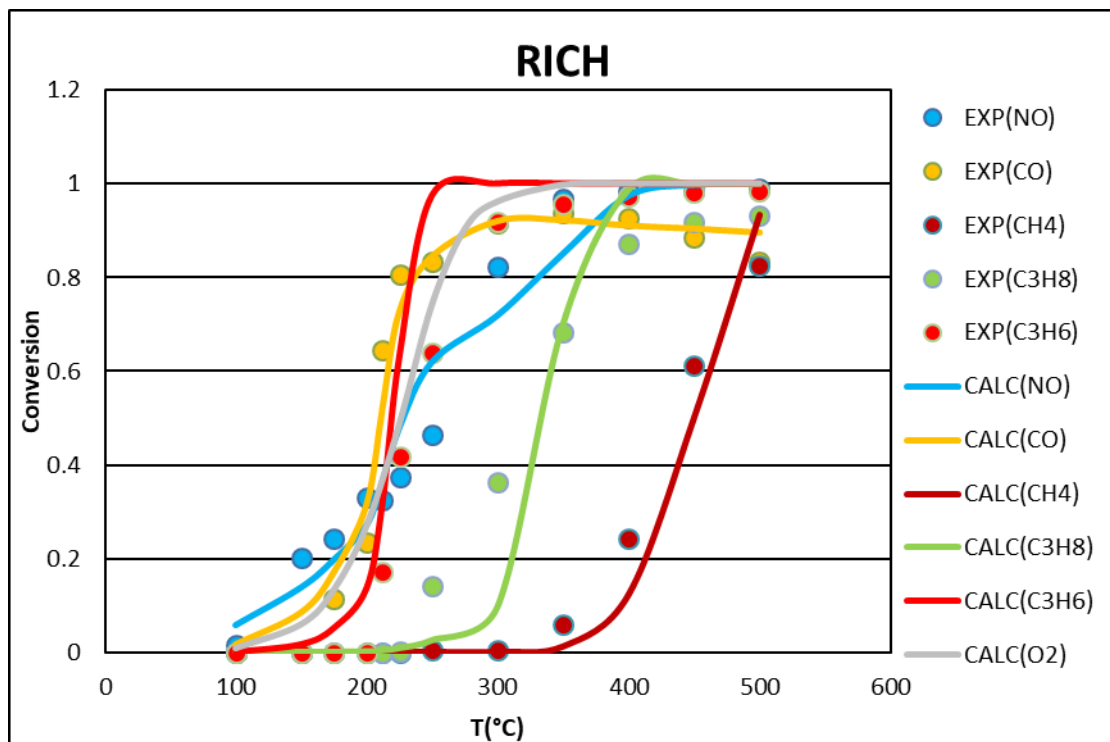
i	KR _i	Ea _i	K _{iNO}	K _{iCO}	K _{iHC}	K _{iO2}
	[(m ³) ² /kg _{monol} /s/mol]	[J/mol]	[m ³ /mol]	[m ³ /mol]	[m ³ /mol]	[m ³ /mol]
1	1.63E+06	5.01E+04	11.2	14.1	29.9	10
2	4.13E+05	7.50E+04	11.2	14.1	29.9	10
3	5.15E+07	6.72E+04	11.2	14.1	29.9	10
4	1.43E+05	6.25E+04	11.2	14.1	29.9	10
5	5.14E+03	2.37E+04	11.2	14.8	64.9	35
6	6.91E+02	4.00E+04	11.2	14.1	29.9	500
7	3.34E+07	1.20E+05	11.2	14.1	29.9	500
8	2.34E+09	8.46E+04	11.2	14.1	29.9	567

Στο Σχήμα 29, στο Σχήμα 30 και στο Σχήμα 31 παρουσιάζεται η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά αποτελέσματα του τυπικού εμπορικού κεραμικού

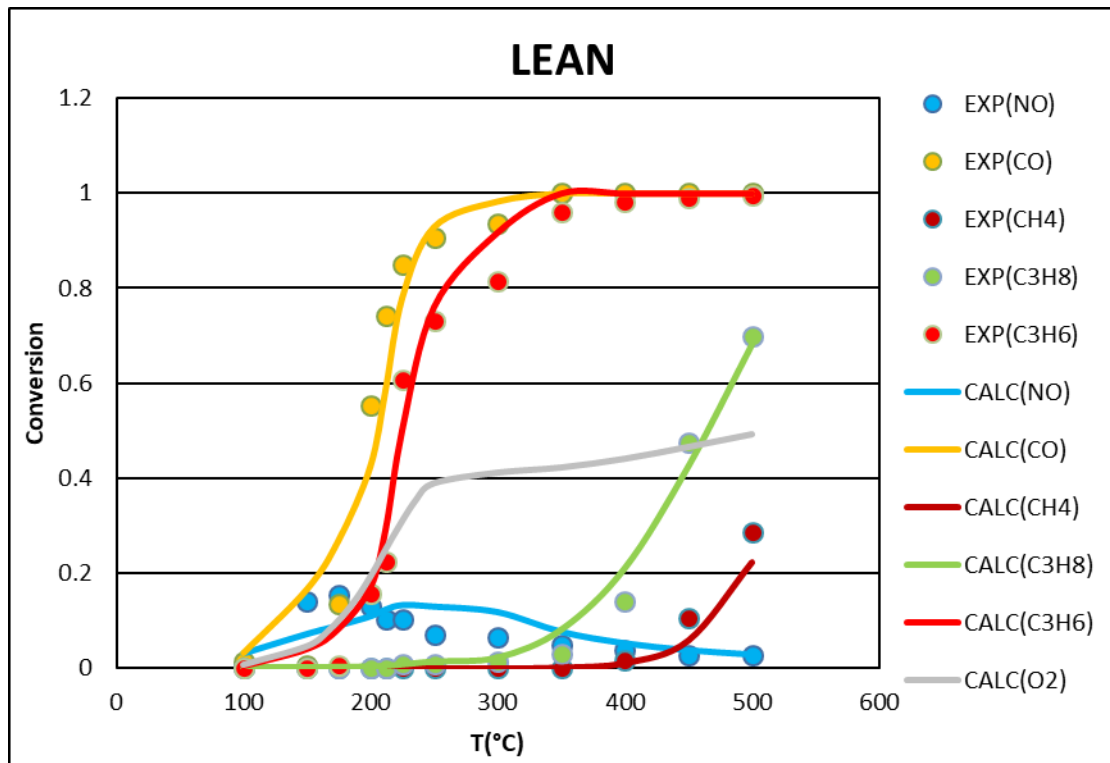
μονόλιθου αναφοράς [ΕΚΜ1], για τις τροφοδοσίες STOIC, RICH και LEAN αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας τις κινητικές παραμέτρους του Πίνακα 2. Στα σχήματα αυτά παρουσιάζεται επίσης η υπολογιζόμενη μετατροπή του O_2 .



ΣΧΗΜΑ 29: Πειραματικές και υπολογιζόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων. Τυπικός εμπορικός κεραμικός μονόλιθος. STOIC σύσταση τροφοδοσίας.



ΣΧΗΜΑ 30: Πειραματικές και υπολογιζόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων. Τυπικός εμπορικός κεραμικός μονόλιθος. RICH σύσταση τροφοδοσίας.



ΣΧΗΜΑ 31: Πειραματικές και υπολογιζόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων. Τυπικός εμπορικός κεραμικός μονόλιθος. LEAN σύσταση τροφοδοσίας.

Για τις τροφοδοσίες STOIC και LEAN και στις συνθήκες που μελετήθηκαν, το O_2 δεν καταναλώνεται πλήρως, σε αντίθεση με τη RICH τροφοδοσία όπου το O_2 καταναλώνεται πλήρως σε θερμοκρασίες υψηλότερες των $350^\circ C$.

Σε RICH τροφοδοσία επιτυγχάνεται μεγαλύτερη μετατροπή υδρογονανθράκων C_xH_y παρόλο που το O_2 σε αυτές τις συνθήκες έχει πλήρως καταναλωθεί. Αυτό οφείλεται στις αντιδράσεις αναμόρφωσης των C_xH_y με ατμό οι οποίες όπως προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα είναι ταχύτερες από την οξείδωσή των C_xH_y με O_2 και λαμβάνουν χώρα μόνο σε συνθήκες απουσίας O_2 . Υπό την παρουσία του O_2 η μετατροπή των υδρογονανθράκων CH_4 , C_3H_6 και C_3H_8 λαμβάνει χώρα μόνο μέσω της οξείδωσης τους από O_2 . Αυτό μοντελοποιήθηκε κινητικά με έναν υψηλό όρο ανάσχεσης για το O_2 στις κινητικές εξισώσεις ρυθμού αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων CH_4 , C_3H_6 και C_3H_8 με ατμό.

Σε RICH τροφοδοσία επιτυγχάνεται επίσης πολύ μεγαλύτερη μετατροπή του NO η οποία φθάνει το 100% στους $400^\circ C$. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε αυτές τις συνθήκες λόγω των αντιδράσεων αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων με ατμό παράγεται CO το οποίο λόγω απουσίας O_2 αντιδράει μόνο με το NO .

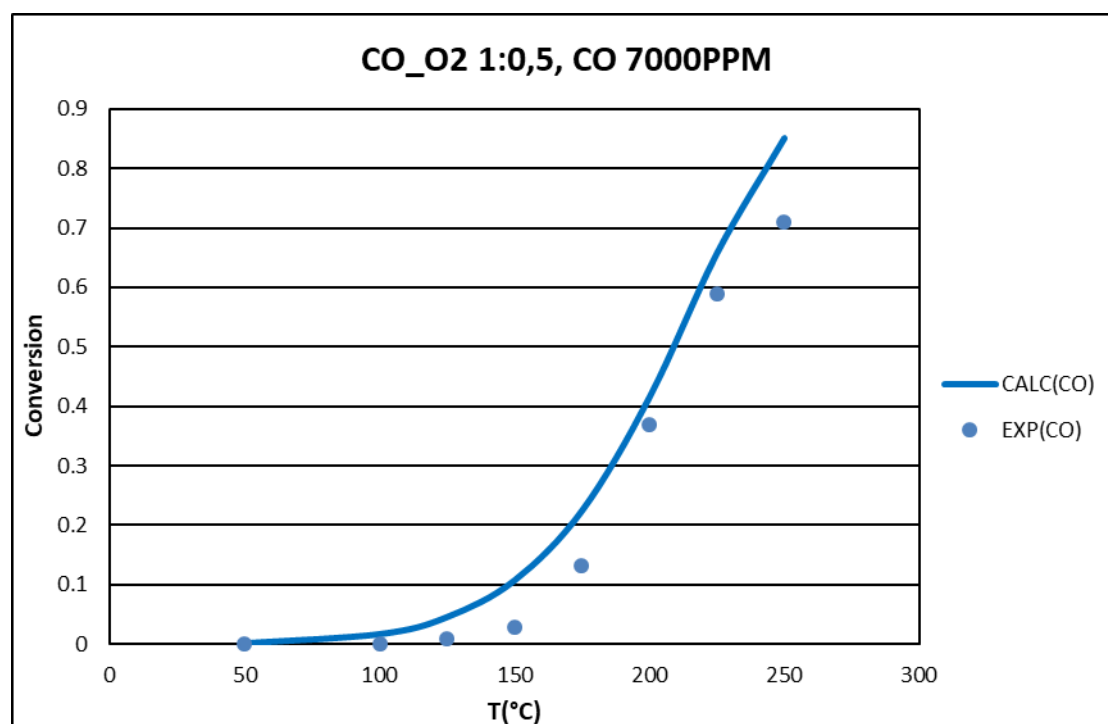
Σε τροφοδοσίες STOIC και LEAN η πτώση της μετατροπής του NO μετά την μετρούμενη πλήρη μετατροπή του CO στην έξοδο, οφείλεται στο γεγονός ότι η αντιδράση οξείδωσης του CO από το O_2 είναι πιο γρήγορη και επομένως με αύξηση

της θερμοκρασίας περισσότερη ποσότητα CO αντιδρά με το O₂ και απομένει λιγότερη να αντιδράσει με το NO.

Στο Σχήμα 29, στο Σχήμα 30 και στο Σχήμα 31 παρατηρείται ότι επιτυγχάνεται ικανοποιητική προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Οι μεγαλύτερες αποκλίσεις των προβλεπόμενων μετατροπών από τις πειραματικές παρατηρούνται στην περίπτωση της οξείδωσης του C₃H₆ και του C₃H₈ για τη RICH τροφοδοσία και στην περίπτωση της οξείδωσης του CO σε χαμηλές θερμοκρασίες.

5.1.2 Αποτελέσματα δι-συστατικού μίγματος CO και O₂ αναλογίας 2:1, συγκέντρωσης CO 7000ppm

Στο Σχήμα 32 παρουσιάζονται η πειραματική και η υπολογιζόμενη μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας στο δισυστατικό μίγμα, χρησιμοποιώντας τις κινητικές παραμέτρους του Πίνακα 2 για i=1.

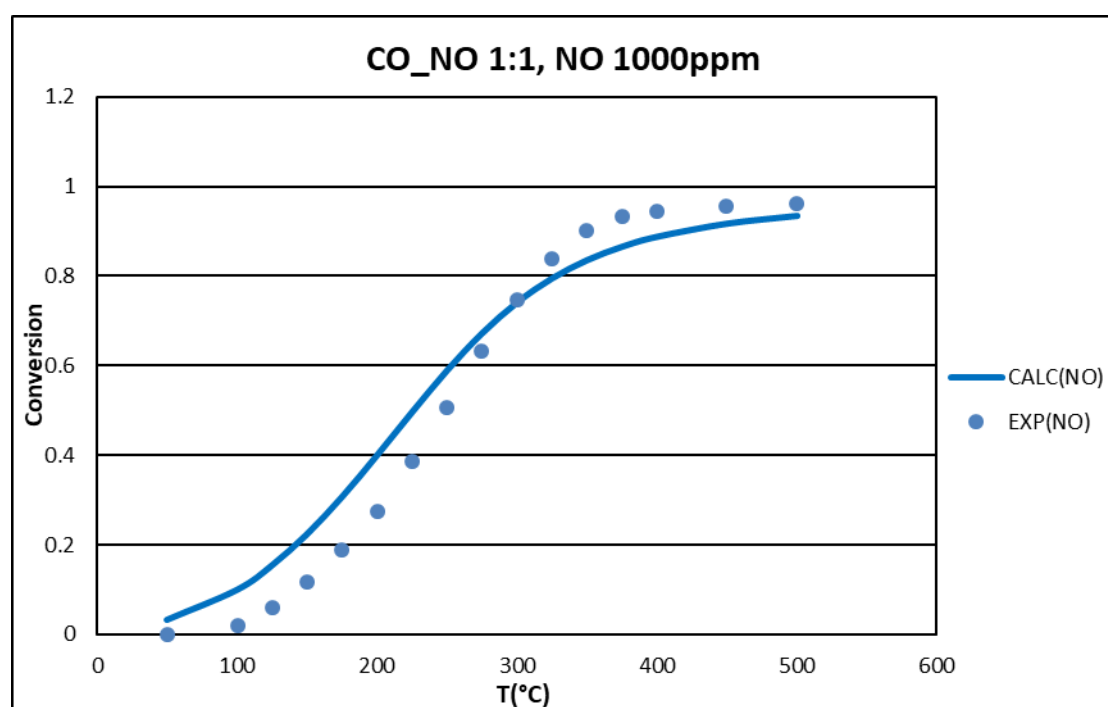


ΣΧΗΜΑ 32: Πειραματική και υπολογιζόμενη μετατροπή του CO. Τυπικός εμπορικός κεραμικός μονόλιθος.

Παρατηρείται ότι η υπολογισμένη μετατροπή του CO προσεγγίζει ικανοποιητικά την πειραματική μετατροπή του συναρτήσει της θερμοκρασίας. Έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η οξείδωση του CO επηρεάζεται ελάχιστα από το πολυσυστατικό μίγμα.

5.1.3 Αποτελέσματα δισυστατικού μίγματος CO και NO αναλογίας 1:1, συγκέντρωσης NO 1000ppm

Στο Σχήμα 33 παρουσιάζεται η πειραματική και η υπολογιζόμενη μετατροπή του NO, χρησιμοποιώντας τις κινητικές παραμέτρους του Πίνακα 2 για $i=5$. Στην προκειμένη περίπτωση η μετατροπή του NO ταυτίζεται με του CO καθώς έχουν αναλογία 1:1 στο δισυστατικό μίγμα.



ΣΧΗΜΑ 33: Πειραματική και υπολογιζόμενη μετατροπή του NO. Τυπικός εμπορικός κεραμικός μονόλιθος.

Παρατηρείται ότι η υπολογισμένη μετατροπή του NO προσεγγίζει ικανοποιητικά τη πειραματική μετατροπή του συναρτήσει της θερμοκρασίας. Έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η αναγωγή του NO επηρεάζεται ελάχιστα από το πολυσυστατικό μίγμα.

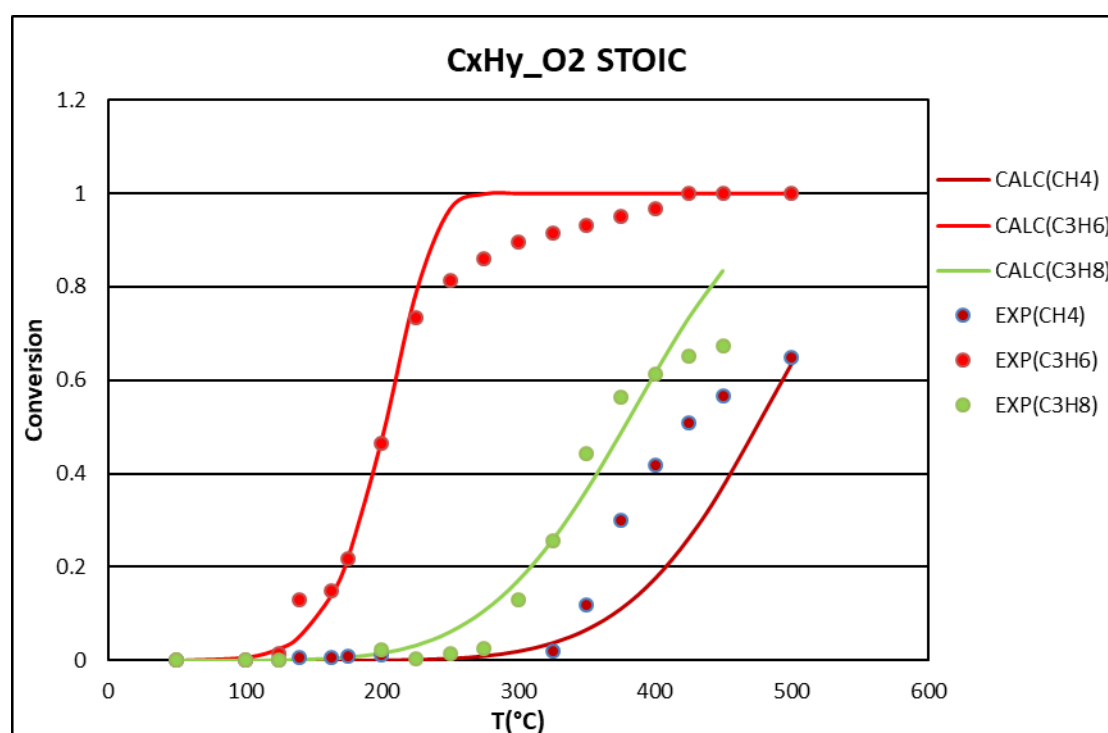
5.1.4 Αποτελέσματα μίγματος υδρογονανθράκων CH₄, C₃H₆, C₃H₈ και O₂

Η σύσταση της συγκεκριμένης τροφοδοσίας στα επιμέρους συστατικά περιλαμβάνει τις τιμές που αντιστοιχούν στην πολυσυστατική τροφοδοσία STOIC του πρωτοκόλλου και παρατίθεται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Σύσταση αέριας τροφοδοσίας μίγματος CxHy και O₂.

Συστατικά	Σύσταση	
	Μονάδες	Stoic
CH ₄	ppm	225
C ₃ H ₆	ppm	450
C ₃ H ₈	ppm	225
O ₂	%	0.77
N ₂	%	99.14

Στο Σχήμα 34 παρουσιάζονται οι πειραματικές και υπολογιζόμενες μετατροπές των τριών διαφορετικών υδρογονανθρακικών αλυσίδων του μίγματος, χρησιμοποιώντας ως κινητικές παραμέτρους αυτές του Πίνακα 2 για $i=2,3,4$.



ΣΧΗΜΑ 34: Πειραματική και υπολογιζόμενη μετατροπή των υδρογονανθράκων του μίγματος. Τυπικός εμπορικός κεραμικός μονόλιθος. STOIC σύσταση τροφοδοσίας.

Από το Σχήμα 34 για το μίγμα των υδρογονανθράκων παρατηρείται ικανοποιητική προσαρμογή της υπολογιζόμενης στην πειραματική μετατροπή τους. Αποκλίσεις εμφανίζονται μόνο για το μεθάνιο όπου παρατηρείται ότι οι προβλεπόμενες τιμές μετατροπής είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες πειραματικές. Γι' αυτό το λόγο έγινε προσπάθεια εκτίμησης των κινητικών παραμέτρων από τα πειραματικά δεδομένα του μίγματος υδρογονανθράκων-οξυγόνου με στόχο την καλύτερη προσαρμογή των υπολογιζόμενων στις πειραματικές μετατροπές του μεθανίου στο μίγμα των υδρογονανθράκων-οξυγόνου. Έπειτα οι τιμές των παραμέτρων που προέκυψαν

χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο του πολυσυστατικού μίγματος με στόχο τη διερεύνηση της προσαρμογής του στη μετατροπή του μεθανίου. Τελικά δεν επιτεύχθηκε καλή προσαρμογή του μοντέλου στη πειραματική μετατροπή του μεθανίου στο 1^ο πολυσυστατικό μίγμα.

5.2 Κινητική προσομοίωση αντιδράσεων με τον 1^ο λεπτόκκοκο καταλύτη (ΚΣ1)

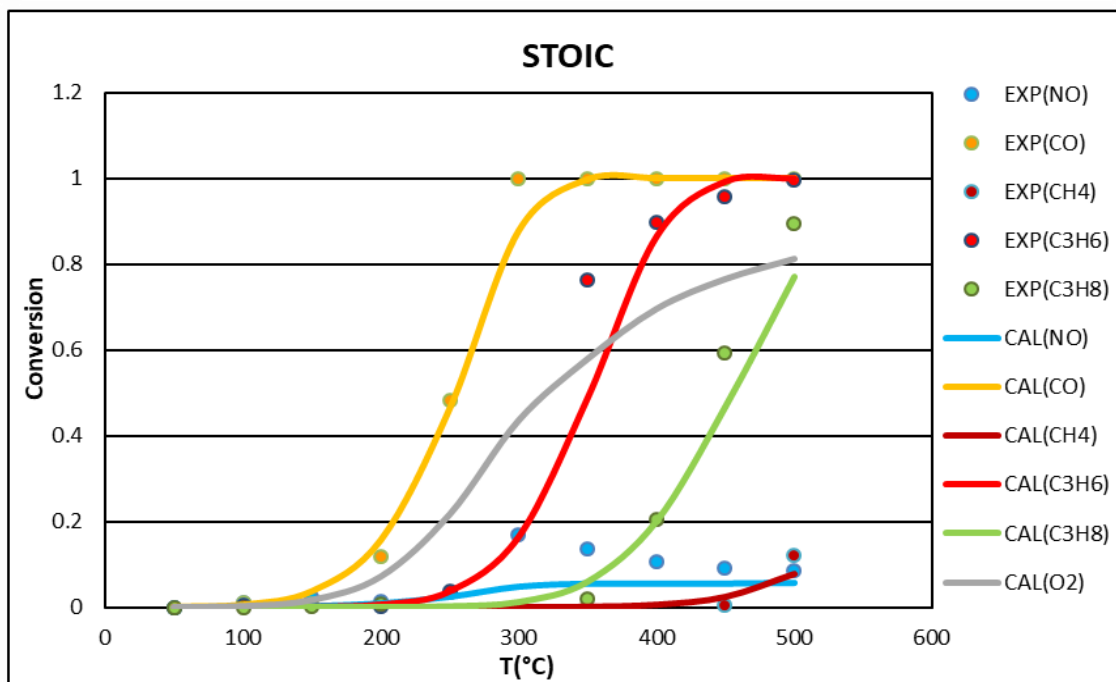
5.2.1 Αποτελέσματα πολυσυστατικού μίγματος σύστασης STOIC,RICH και LEAN

Στον Πίνακα 4, παρουσιάζονται οι αριστοποιημένες τιμές των κινητικών παραμέτρων για τα πειραματικά δεδομένα του εργαστηριακά παρασκευασμένου καταλύτη σε μορφή σκόνης, σύστασης 0.1%Rh/Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}La_{0.6}O₃ με την τεχνική της συγκαταβύθισης (ΚΣ1).

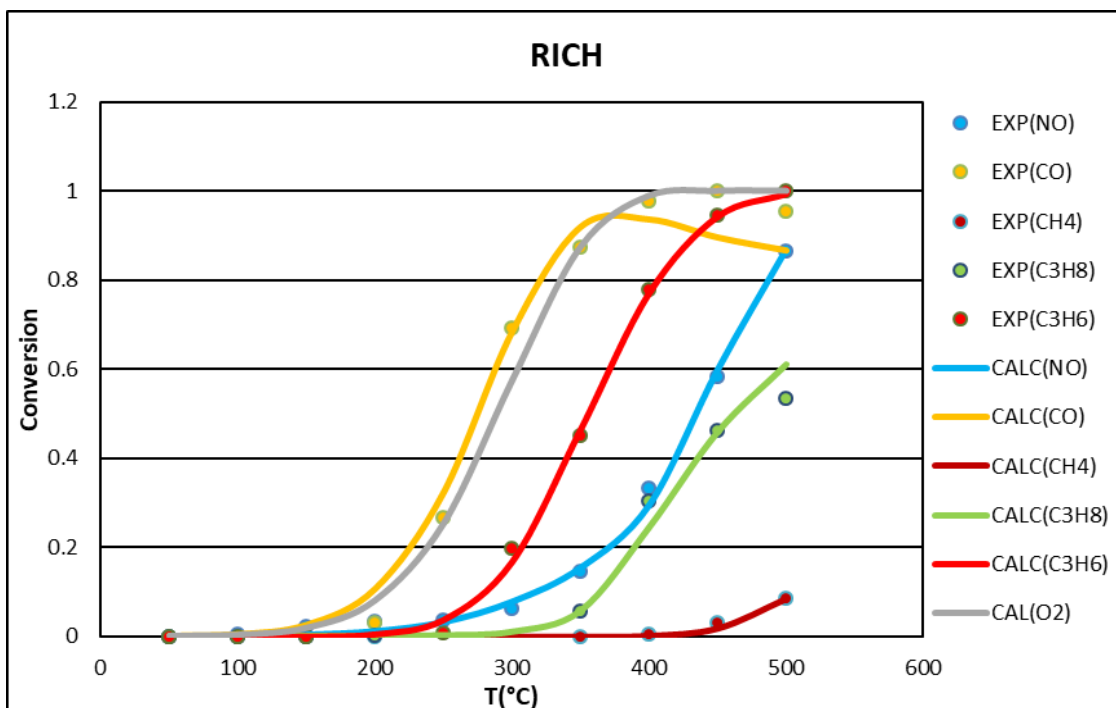
Πίνακας 4: Κινητικές παράμετροι των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στον καταλύτη, μορφής σκόνης, σύστασης 0.1%Rh/Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}La_{0.6}O₃, παρασκευασμένος με την μέθοδο της συγκαταβύθισης.

i	KR _i	Ea _i	K _{iNO}	K _{iCO}	K _{iHC}	K _{iO2}
	[(m ³) ² /kg _{monol} /s/mol]	[J/mol]	[m ³ /mol]	[m ³ /mol]	[m ³ /mol]	[m ³ /mol]
1	3.10E+05	5.01E+04	11.2	14.1	29.9	10.0
2	6.74E+07	1.23E+05	11.4	14.4	30.5	10.3
3	8.25E+06	7.54E+04	18.2	0.73	10.1	26.4
4	7.81E+06	9.11E+04	10.1	14.1	23.9	13.0
5	4.48E+04	4.28E+04	0.01	40.6	187	60.2
6	3.53E+01	4.00E+04	3.08	23.2	14.5	80.1
7	1.70E+06	1.23E+05	11.5	14.5	30.7	510
8	4.78E+04	7.60E+04	0.6	38.7	2.23	136

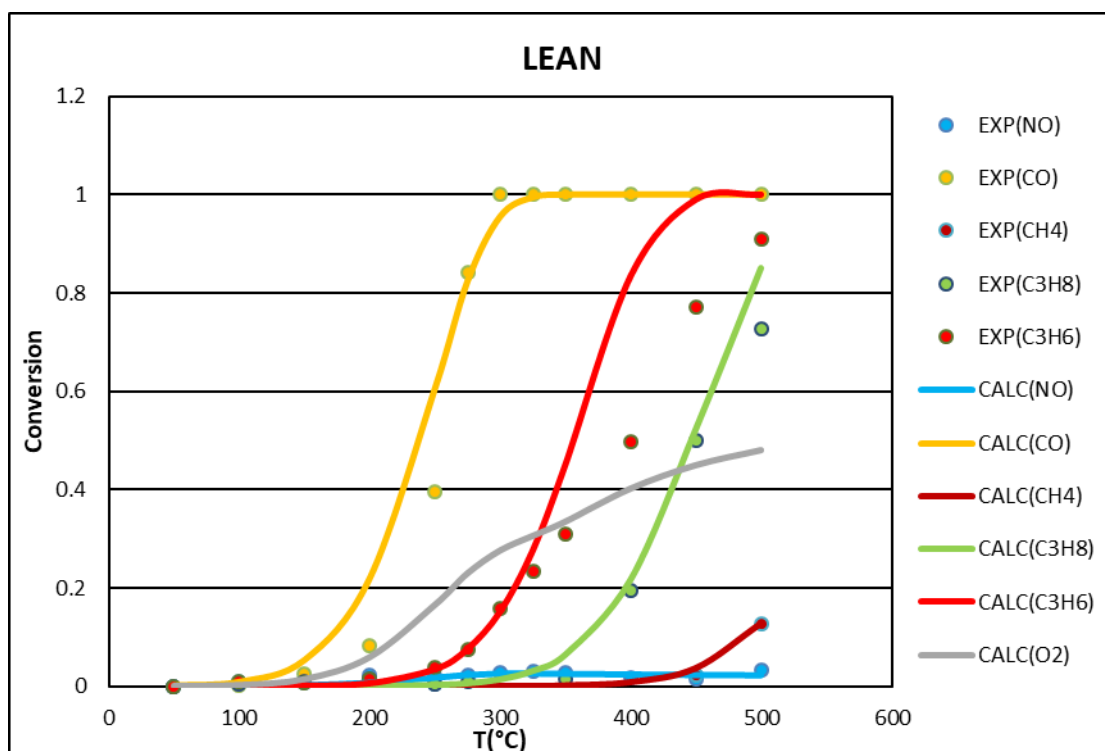
Στο Σχήμα 35, στο Σχήμα 36 και στο Σχήμα 37 παρουσιάζεται η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά αποτελέσματα της καταλυτικής σκόνης ΚΣ1, για τις τροφοδοσίες STOIC, RICH και LEAN αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας τις κινητικές παραμέτρους του Πίνακα 4. Στα σχήματα αυτά παρουσιάζεται επίσης η υπολογιζόμενη μετατροπή του O₂.



ΣΧΗΜΑ 35: Πειραματικές και υπολογιζόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων. 1^η καταλυτικοί σκόνη σύστασης 0.1%Rh/Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}La_{0.6}O₃ κατασκευασμένη με την μέθοδο της συγκαταβύθισης. STOIC σύσταση τροφοδοσίας.



ΣΧΗΜΑ 36: Πειραματικές και υπολογιζόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων. 1^η καταλυτικοί σκόνη σύστασης 0.1%Rh/Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}La_{0.6}O₃ κατασκευασμένη με την μέθοδο της συγκαταβύθισης. RICH σύσταση τροφοδοσίας.



ΣΧΗΜΑ 37: Πειραματικές και υπολογιζόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων. 1^η καταλυτική σκόνη σύστασης 0.1%Rh/Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}La_{0.6}O₃ κατασκευασμένη με την μέθοδο της συγκαταβύθισης. LEAN σύσταση τροφοδοσίας.

Και σε αυτή την περίπτωση για τις τροφοδοσίες STOIC και LEAN και στις συνθήκες που μελετήθηκαν, το O₂ δεν καταναλώνεται πλήρως, σε αντίθεση με τη RICH τροφοδοσία όπου το O₂ καταναλώνεται πλήρως σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 400°C.

Σε RICH τροφοδοσία η μετατροπή υδρογονανθράκων C_xH_y σε υψηλότερες θερμοκρασίες από 400 °C οφείλεται στις αντιδράσεις αναμόρφωσης των C_xH_y με ατμό καθώς το O₂ σε αυτές τις συνθήκες έχει πλήρως καταναλωθεί.

Σε RICH τροφοδοσία επιτυγχάνεται επίσης πολύ μεγαλύτερη μετατροπή του NO η οποία φθάνει το 90% στους 500 °C. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε αυτές τις συνθήκες λόγω των αντιδράσεων αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων με ατμό παράγεται CO το οποίο λόγω απουσίας O₂ αντιδράει μόνο με το NO.

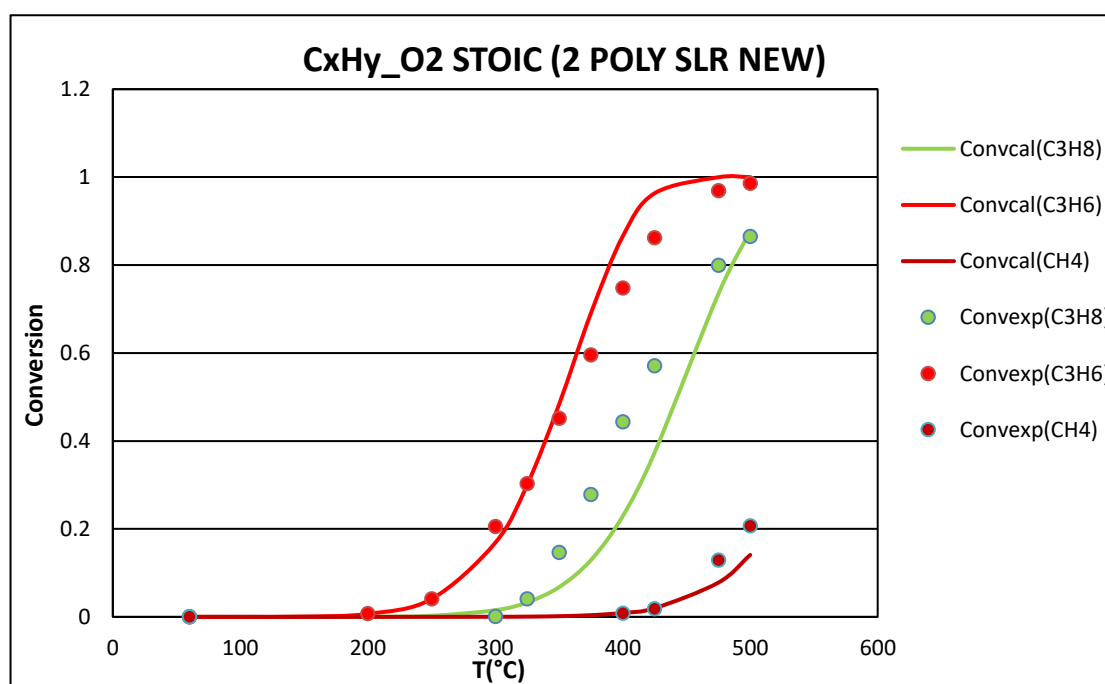
Στο Σχήμα 36 σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 350°C παρατηρείται σταδιακή μείωση της μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αυτό οφείλεται στις αντιδράσεις αναμόρφωσης των C_xH_y με ατμό κατά τις οποίες παράγεται CO το οποίο δεν μπορεί να αντιδράσει με το O₂ λόγω έλλειψής του αλλά αντιδρά με την μικρή ποσότητα του NO.

Από το Σχήμα 35, το Σχήμα 36 και το Σχήμα 37 παρατηρείται ότι επιτυγχάνεται ικανοποιητική προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Αισθητή

απόκλιση του μοντέλου μετά την αριστοποίηση των κινητικών παραμέτρων παρουσιάζεται στη μετατροπή του προπενίου στη LEAN τροφοδοσία σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 300°C.

5.2.2 Αποτελέσματα μίγματος υδρογονανθράκων CH₄, C₃H₆, C₃H₈ και O₂

Η σύσταση του συγκεκριμένου μίγματος υδρογονανθράκων-οξυγόνου είναι ίδια με αυτή του αντίστοιχου μίγματος της 1^{ης} σειράς πειραματικών δεδομένων και αναγράφεται στον Πίνακα 3. Στο Σχήμα 38 παρουσιάζονται οι πειραματικές και υπολογισμένες μετατροπές των τριών διαφορετικών υδρογονανθρακικών αλυσίδων του μίγματος, χρησιμοποιώντας ως κινητικές παραμέτρους αυτές του Πίνακα 4 για $i=2,3,4$.



ΣΧΗΜΑ 38: : Πειραματική και υπολογιζόμενη μετατροπή των υδρογονανθράκων του μίγματος. 1^η καταλυτικοί σκόνη σύστασης 0.1%Rh/CA_{0.2}FE_{0.8}CU_{0.2}LA_{0.6}O₃ κατασκευασμένη με την μέθοδο της συγκαταβύθισης. STOIC σύσταση τροφοδοσίας.

Στο Σχήμα 38 παρατηρείται ικανοποιητική μετατροπή των υπολογιζόμενων στις πειραματικές μετατροπές. Μικρές αποκλίσεις εμφανίζονται στη μετατροπή του προπενίου όπου η υπολογιζόμενη μετατροπή είναι ελαφρώς μικρότερη από τη πειραματική σε όλο το μελετώμενο θερμοκρασιακό εύρος. Γι' αυτό το λόγο έγινε προσπάθεια εκτίμησης των κινητικών παραμέτρων από τα πειραματικά δεδομένα του μίγματος υδρογονανθράκων-οξυγόνου με στόχο την καλύτερη προσαρμογή των

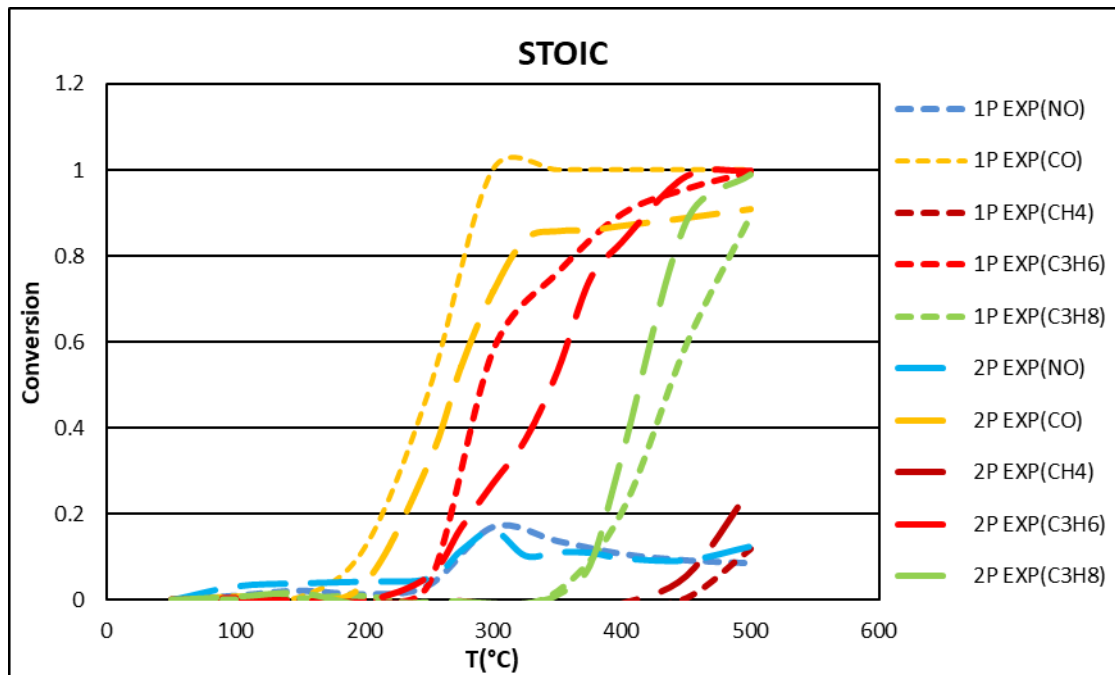
υπολογιζόμενων στις πειραματικές μετατροπές στο μίγμα των υδρογονανθράκων-οξυγόνου. Έπειτα οι τιμές των παραμέτρων που προέκυψαν χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο του πολυσυστατικού μίγματος με στόχο τη διερεύνηση της προσαρμογής του στη μετατροπή του μεθανίου. Τελικά δεν επιτεύχθηκε καλή προσαρμογή του μοντέλου στη πειραματική μετατροπή του μεθανίου στο πολυσυστατικό μίγμα. Επίσης η μετατροπή του προπενίου παρουσιάζει ικανοποιητική προσαρμογή στο συγκεκριμένο μίγμα με τη χρήση των κινητικών παραμέτρων που εκτιμήθηκαν για το πολυσυστατικό μίγμα, για το οποίο στη LEAN τροφοδοσία είχε αισθητή απόκλιση από τις πειραματικές τιμές της μετατροπής του. Έτσι θεωρήσαμε ότι δεν χρειάζεται περαιτέρω αριστοποίηση των κινητικών παραμέτρων της οξειδωσης του και ότι εκφράζεται με επαρκή ακρίβεια η μετατροπή του συναρτήσει της θερμοκρασίας για το μελετώμενο θερμοκρασιακό εύρος.

5.3 Κινητική προσομοίωση αντιδράσεων με τον 2^ο λεπτόκκοκο καταλύτη (ΚΣ2)

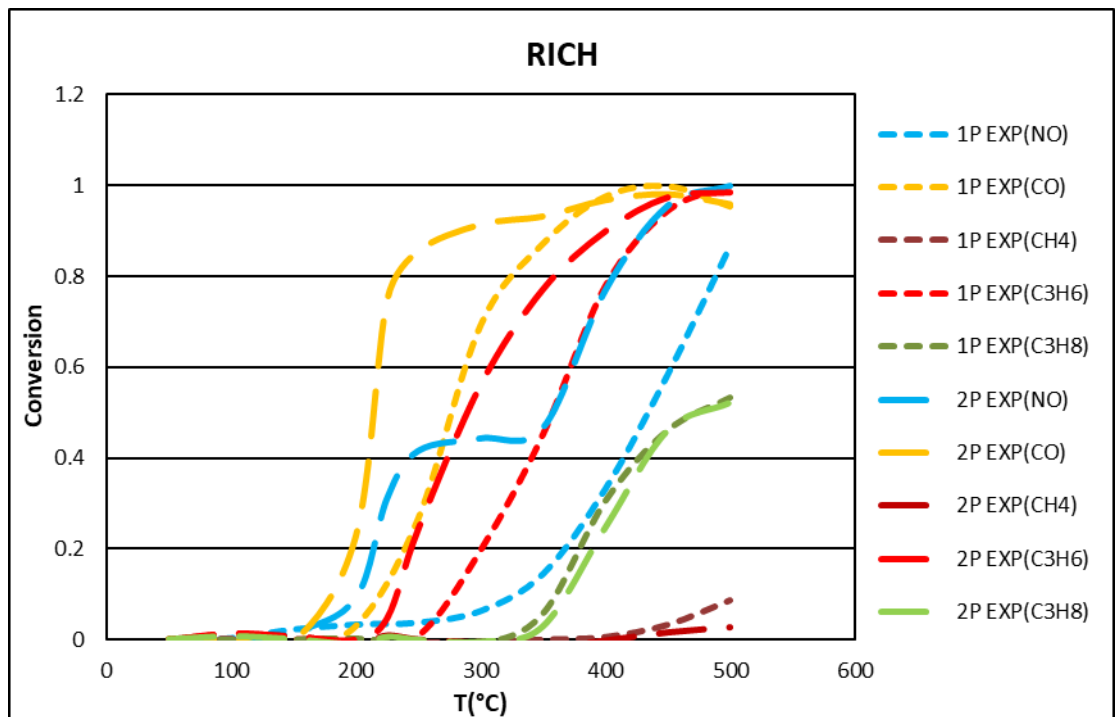
Μελετήθηκε πειραματικά και 2^{ος} εργαστηριακά παρασκευασμένος καταλύτης σε λεπτόκκοκη μορφή (2^η καταλυτική σκόνη, ΚΣ2) ίδιας σύστασης με αυτή της 1^{ης} καταλυτικής σκόνης, με την τεχνική Flame Spray Pyrolysis (FSP).

5.3.1 Σύγκριση πειραματικών δεδομένων 1^{ης} και 2^{ης} καταλυτικής σκόνης ΚΣ1 και ΚΣ2 για τροφοδοσίες σύστασης STOIC, RICH, LEAN

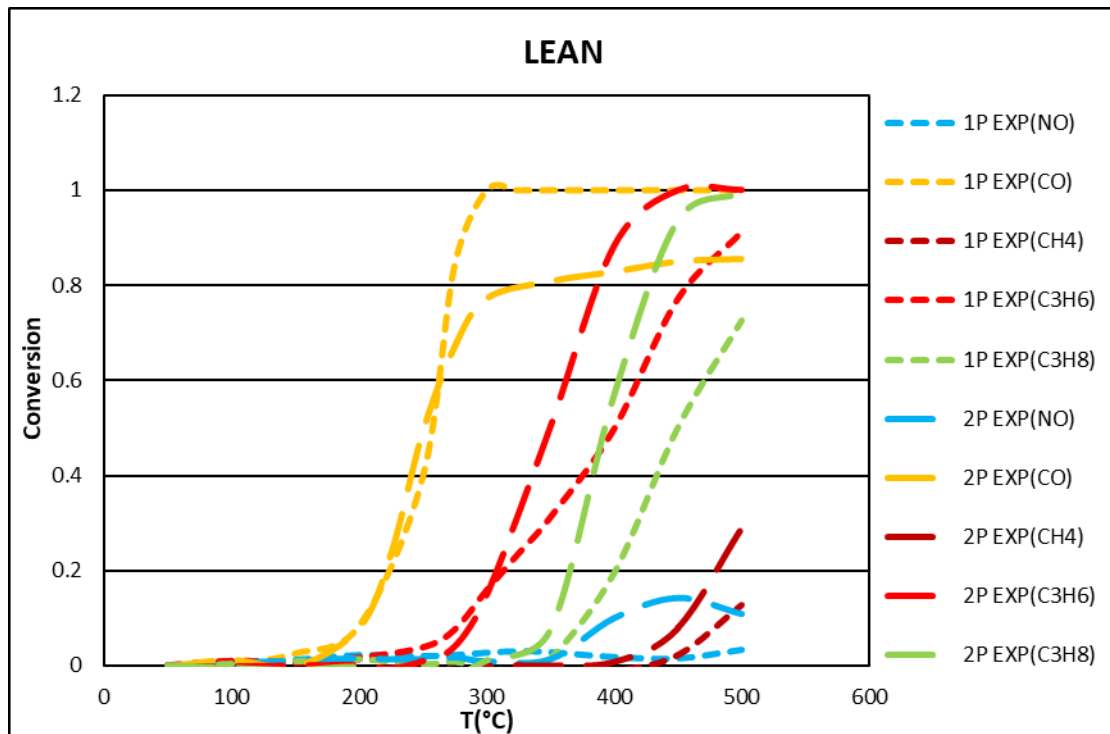
Παρακάτω παρουσιάζεται σύγκριση των πειραματικών δεδομένων των ΚΣ1 και ΚΣ2 για τις τρεις διαφορετικές συστάσεις τροφοδοσίας (STOIC, RICH και LEAN) που χρησιμοποιήθηκαν.



ΣΧΗΜΑ 39: Πειραματικές μετατροπές των αντιδραστηρίων στην 1^η και την 2^η καταλυτική σκόνη σύστασης $0.1\%Rh/CA_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}La_{0.6}O_3$ κατασκευασμένες με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης και της FSP αντίστοιχα. STOIC σύσταση τροφοδοσίας.



ΣΧΗΜΑ 40: Πειραματικές μετατροπές των αντιδραστηρίων στην 1^η και την 2^η καταλυτική σκόνη σύστασης $0.1\%Rh/CA_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}La_{0.6}O_3$ κατασκευασμένες με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης και της FSP αντίστοιχα. RICH σύσταση τροφοδοσίας.



ΣΧΗΜΑ 41: Πειραματικές μετατροπές των αντιδραστηρίων στην 1^η και την 2^η καταλυτική σκόνη σύστασης 0.1%RH/CA_{0.2}FE_{0.8}CU_{0.2}LA_{0.6}O₃ κατασκευασμένες με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης και της FSP αντίστοιχα. LEAN σύσταση τροφοδοσίας.

Στο Σχήμα 39, στο Σχήμα 40 και στο Σχήμα 41 παρατηρείται αισθητή απόκλιση της πειραματικής μετατροπής όλων των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας μεταξύ των καταλυτικών σκονών ΚΣ1 και ΚΣ2. Για τις RICH και LEAN τροφοδοσίες από το Σχήμα 40 και το Σχήμα 41 αντίστοιχα, διαπιστώνεται ότι στη 2^η καταλυτική σκόνη για όλα τα αντιδραστήρια εκτός του μονοξειδίου του άνθρακα επιτυγχάνονται μεγαλύτερες μετατροπές συναρτήσει της θερμοκρασίας. Άρα παρόλο που οι δύο καταλυτικές σκόνες έχουν ίδια σύσταση συμπεραίνεται πειραματικά ότι η 2^η (ΚΣ2) είναι αισθητά δραστικότερη από την 1^η (ΚΣ1). Με στόχο την βέλτιστη προσέγγιση των τιμών των κινητικών παραμέτρων που θα χρησιμοποιηθούν στη μοντελοποίηση ενός κεραμικού μονόλιθου, του οποίου το ενδιάμεσο δραστικό στρώμα περιέχει ίση ποσότητα από τις δύο καταλυτικές σκόνες ΚΣ1 και ΚΣ2, υπολογίστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για την βελτιστοποίηση οι μέσοι όροι των αντίστοιχων πειραματικών τιμών μετατροπής των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας (μετρήσεις σε ίδιες θερμοκρασίες για κάθε τροφοδοσία) της 1^{ης} και της 2^{ης} καταλυτικής σκόνης.

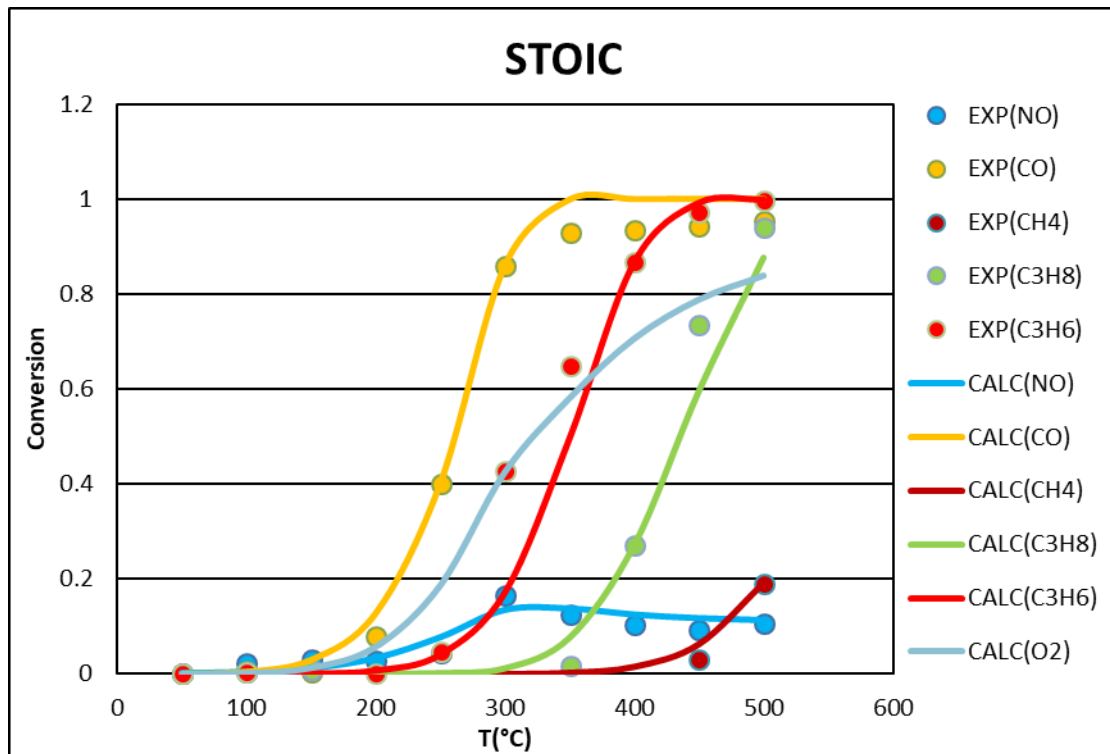
5.3.2 Αποτελέσματα για μέσους όρους μετατροπών της ΚΣ1 και της ΚΣ2 με τροφοδοσία πολυσυστατικό μίγμα σύστασης STOIC,RICH και LEAN

Επειδή τελικός στόχος είναι η προσομοίωση της λειτουργίας καταλυτικού μονόλιθου ο οποίος περιέχει σαν δραστικό υλικό τις δύο καταλυτικές σκόνες ΚΣ1 και ΚΣ2 σε ίδια αναλογία, σε αυτή τη περίπτωση πραγματοποιήθηκε βέλτιστη προσαρμογή στις μέσες πειραματικές μετατροπές των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας για την 1^η (ΚΣ1) και της 2^η (ΚΣ2) καταλυτική σκόνη. Στον Πίνακα 5, αναγράφονται οι βελτιστοποιημένες τιμές των κινητικών παραμέτρων για τα συγκεκριμένα πειραματικά δεδομένα.

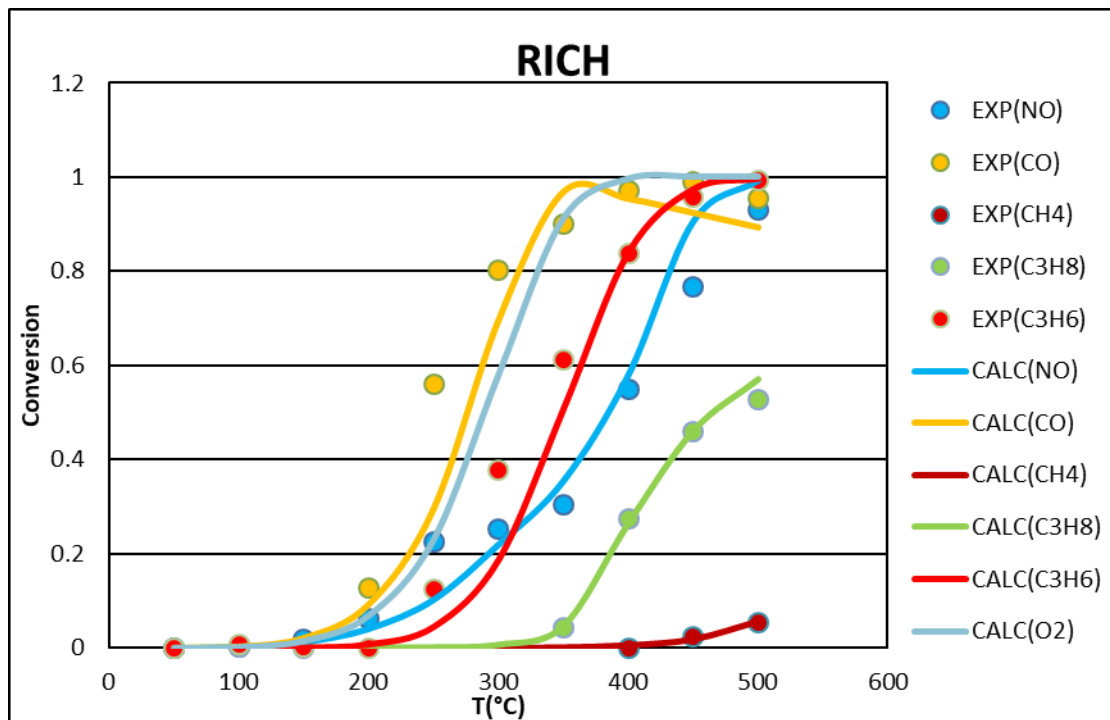
Πίνακας 5: Κινητικές παράμετροι των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, για τους μέσους όρους των πειραματικών τους δεδομένων των δύο καταλυτικών σκονών ΚΣ1 και ΚΣ2.

i	KR _i	Ea _i	K _{iNO}	K _{iCO}	K _{iHC}	K _{iO2}
	[(m ³) ² /kg _{monol} /s/mol]	[J/mol]	[m ³ /mol]	[m ³ /mol]	[m ³ /mol]	[m ³ /mol]
1	4.07E+05	5.02E+04	10.8	20.9	1.04	16.0
2	6.42E+07	1.12E+05	12.6	15.2	31.7	33.6
3	4.68E+06	7.11E+04	13.6	0.57	11.3	32.9
4	1.49E+07	9.18E+04	15.9	25.6	35.7	8.38
5	4.70E+04	3.73E+04	0.08	38.3	167	76.9
6	3.53E+01	4.00E+04	11.2	14.1	29.9	500
7	1.97E+06	1.31E+05	1.99	17.1	24.6	320
8	4.43E+04	7.38E+04	0.57	47.6	3.00	157

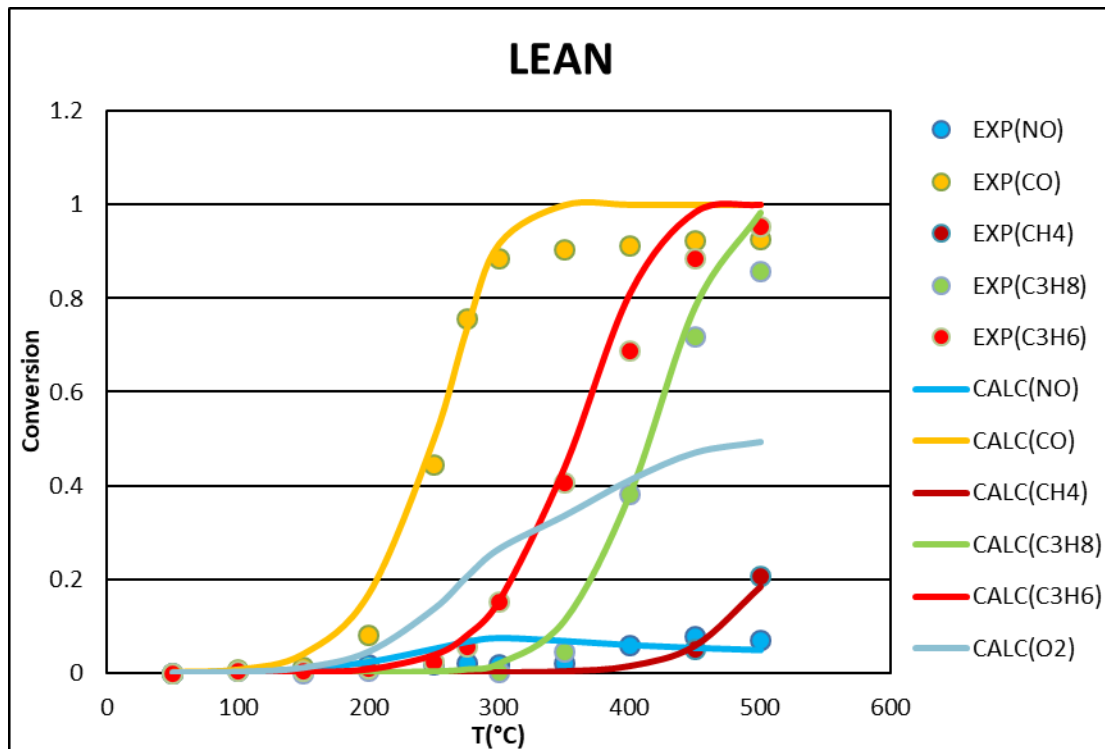
Στο Σχήμα 42, στο Σχήμα 43 και στο Σχήμα 44 παρουσιάζεται η προσαρμογή του μοντέλου στους μέσους όρους των πειραματικών μετατροπών για τις καταλυτικές σκόνες ΚΣ1 και ΚΣ2, για τις τροφοδοσίες STOIC, RICH και LEAN αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας τις κινητικές παραμέτρους του Πίνακα 5. Στα σχήματα αυτά παρουσιάζεται επίσης η υπολογιζόμενη μετατροπή του O₂.



ΣΧΗΜΑ 42: Υπολογιζόμενοι και μέσοι όροι πειραματικών (ΚΣ1 και ΚΣ2) μετατροπών των αντιδραστηρίων. STOIC σύσταση τροφοδοσίας.



ΣΧΗΜΑ 43: Υπολογιζόμενοι και μέσοι όροι πειραματικών (ΚΣ1 και ΚΣ2) μετατροπών των αντιδραστηρίων. RICH σύσταση τροφοδοσίας.



ΣΧΗΜΑ 44: Υπολογιζόμενοι και μέσοι όροι πειραματικών (ΚΣ1 και ΚΣ2) μετατροπών των αντιδραστηρίων. LEAN σύσταση τροφοδοσίας.

Και σε αυτή την περίπτωση για τις τροφοδοσίες STOIC και LEAN και στις συνθήκες που μελετήθηκαν, το O_2 δεν καταναλώνεται πλήρως, σε αντίθεση με τη RICH τροφοδοσία όπου το O_2 καταναλώνεται πλήρως σε θερμοκρασίες υψηλότερες των $350^\circ C$, όπως και στα προηγούμενα αποτελέσματα. Στο Σχήμα 43 παρατηρείται πειραματικά ότι το NO αρχίζει να αντιδρά αισθητά με το CO της τροφοδοσίας σε θερμοκρασίες αρκετά χαμηλές ($200-300^\circ C$). Επίσης η μετατροπή του αυξάνεται με υψηλούς ρυθμούς μετά τους $350^\circ C$, καθώς αρχίζουν να λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων με ατμό από όπου παράγεται CO το οποίο αντιδρά με το NO.

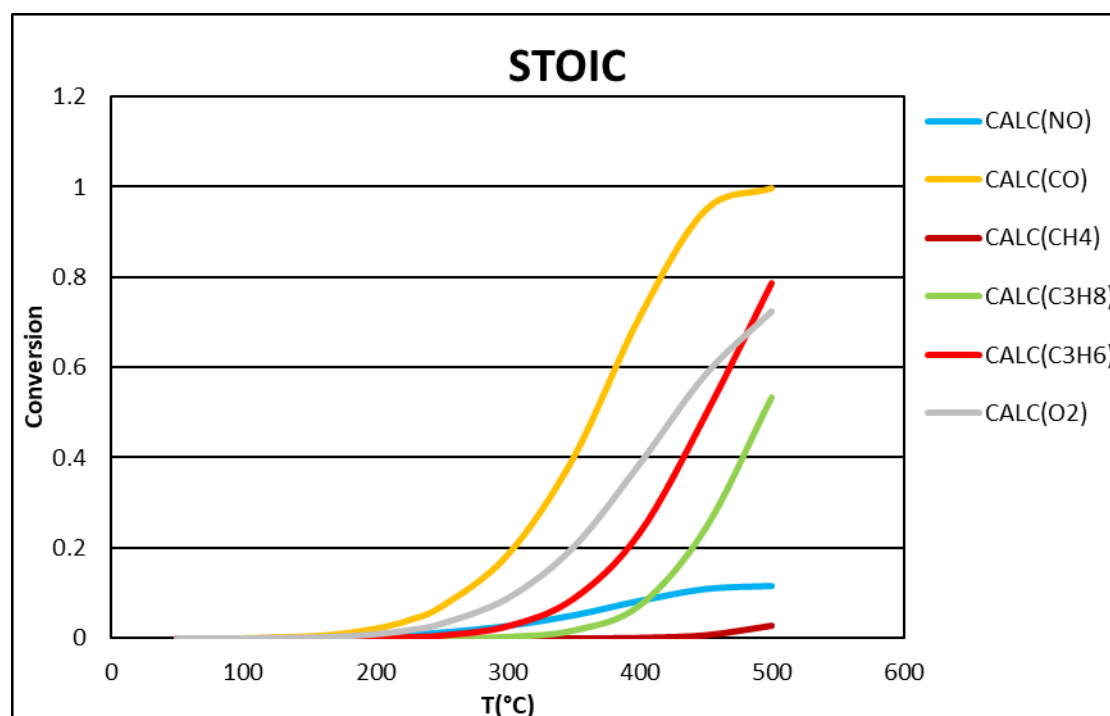
Από το Σχήμα 42, το Σχήμα 43 και το Σχήμα 44 παρατηρείται ικανοποιητική προσαρμογή των υπολογιζόμενων στις πειραματικές μετατροπές των συστατικών της τροφοδοσίας. Αποκλίσεις υπάρχουν στη προσαρμογή του μοντέλου στη μετατροπή του NO της RICH τροφοδοσίας σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε αυτή τη περίπτωση η πειραματική μετατροπή του είναι αρκετά υψηλή σε σχέση με την καταλυτική σκόνη ΚΣ1 λόγω της μεγαλύτερης δραστηριότητας της καταλυτικής σκόνης ΚΣ2. Επίσης κάποιες αποκλίσεις των προβλεπόμενων μετατροπών από τις πειραματικές παρατηρούνται στην περίπτωση της οξείδωσης του προπενίου στις STOIC και RICH τροφοδοσίες καθώς και στη μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα στη RICH τροφοδοσία.

5.4 Πρόβλεψη λειτουργίας κεραμικού μονόλιθου (KM2) με δραστικό υλικό τις καταλυτικές σκόνες ΚΣ1, ΚΣ2

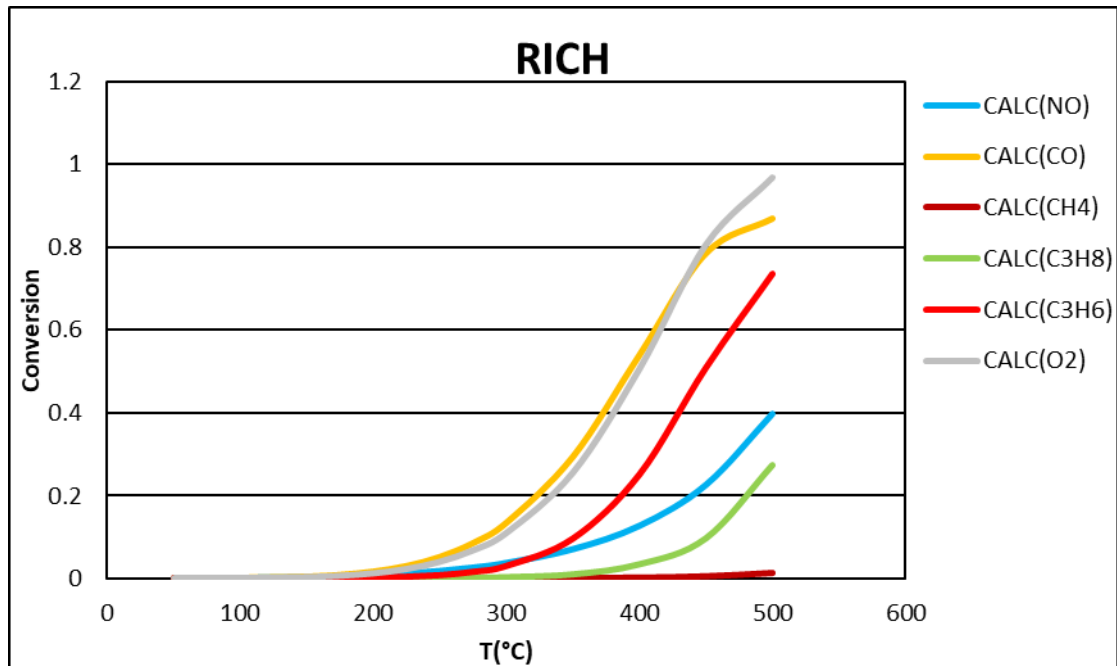
Θεωρείται καταλυτικός μονόλιθος (KM2) ο οποίος περιέχει σαν δραστικό υλικό τις δύο καταλυτικές σκόνες και αλούμινα με αναλογία ΚΣ1 : ΚΣ2 : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1:0.3$, με τυπικά χαρακτηριστικά φόρτωσης δραστικού υλικού $\text{load}=2.0 \text{ g/in}^3$ και πυκνότητας $\rho=0.365 \text{ g/cm}^3$. Για τη μοντελοποίηση της λειτουργίας του καταλυτικού μονόλιθου (KM2) χρησιμοποιήθηκαν συνθήκες ίδιες με εκείνες που μελετήθηκε ο εμπορικός καταλυτικός μονόλιθος αναφοράς (ΕΚΜ1) και οι κινητικές παράμετροι του Πίνακα 5 που όπως αναφέρθηκε προέκυψαν με βέλτιστη προσαρμογή στους μέσους όρους των πειραματικών δεδομένων των δύο καταλυτικών σκονών ΚΣ1 και ΚΣ2. Για την προσομοίωση της λειτουργίας του καταλυτικού μονόλιθου KM2 θεωρήθηκε δραστική μάζα 3.44 φορές μικρότερη όπως προκύπτει από τους παρακάτω υπολογισμούς.

$$m_{\text{δραστ}} = \frac{m_{\text{μονόλιθου}}}{\rho} * \text{load} * \frac{2}{2.3}$$

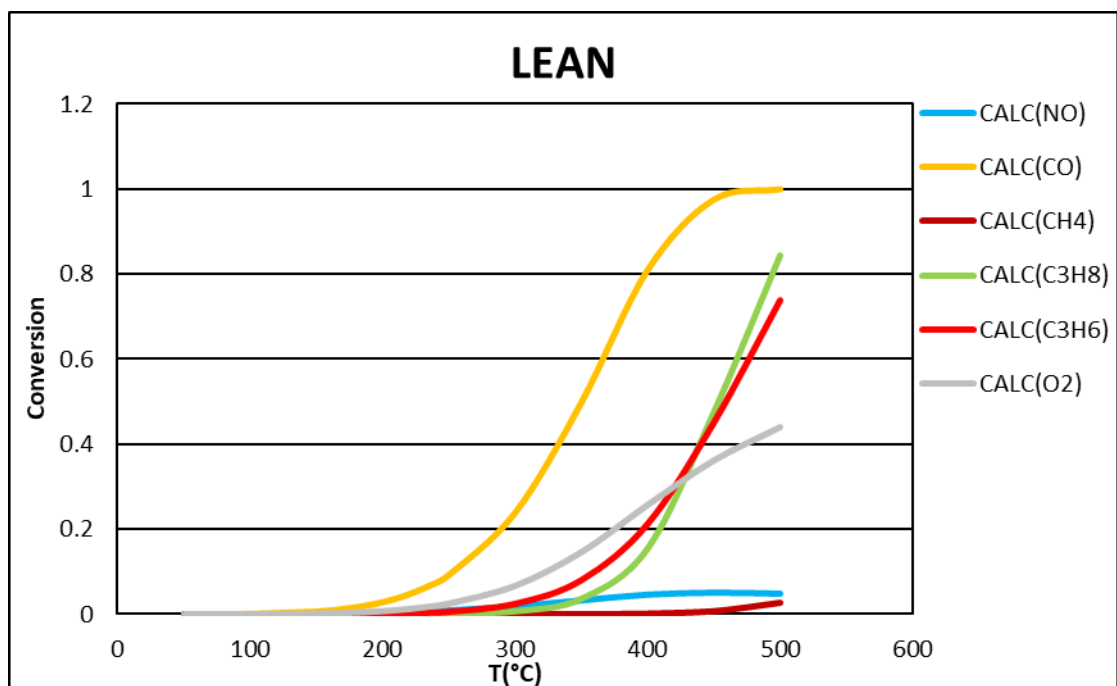
Στο Σχήμα 45, στο Σχήμα 46 και στο Σχήμα 47 παρουσιάζεται η πρόβλεψη των μετατροπών για τροφοδοσίες STOIC, RICH και LEAN αντίστοιχα.



ΣΧΗΜΑ 45: Προβλεπόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας, KM2. STOIC τροφοδοσία.



ΣΧΗΜΑ 46: Προβλεπόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας, KM2. RICH τροφοδοσία.



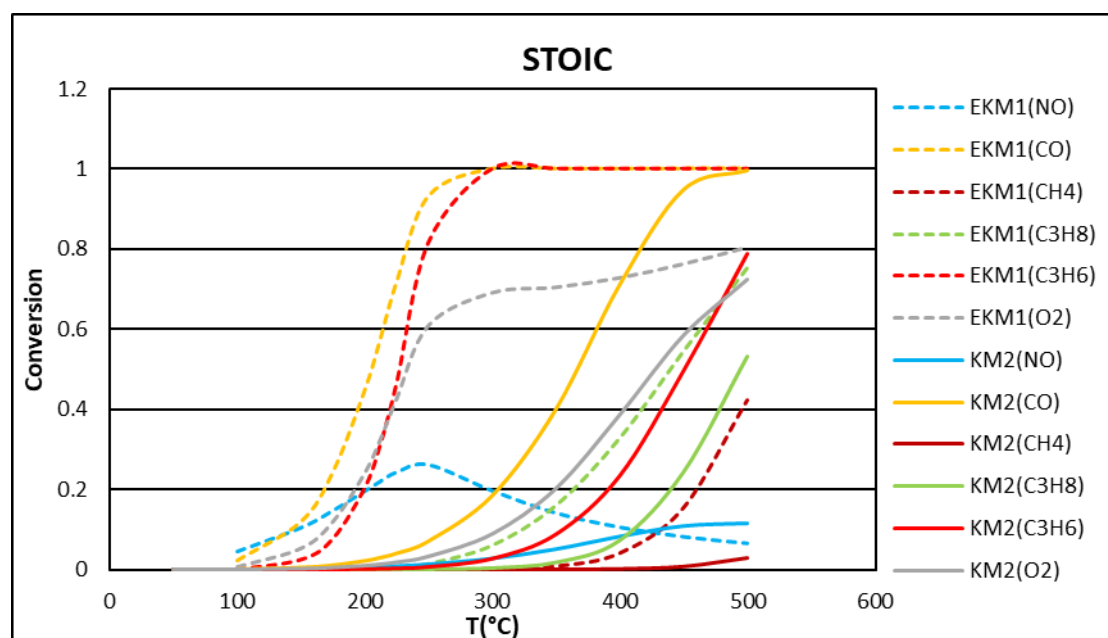
ΣΧΗΜΑ 47: Προβλεπόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας, KM2. LEAN τροφοδοσία.

Από το Σχήμα 45, το Σχήμα 46 και το Σχήμα 47 ολική μετατροπή παρατηρείται για το CO της STOIC και της LEAN τροφοδοσίας στους 500°C (μέγιστη μελετώμενη θερμοκρασία), ενώ για τα υπόλοιπα συστατικά προβλέπονται μετατροπές αρκετά

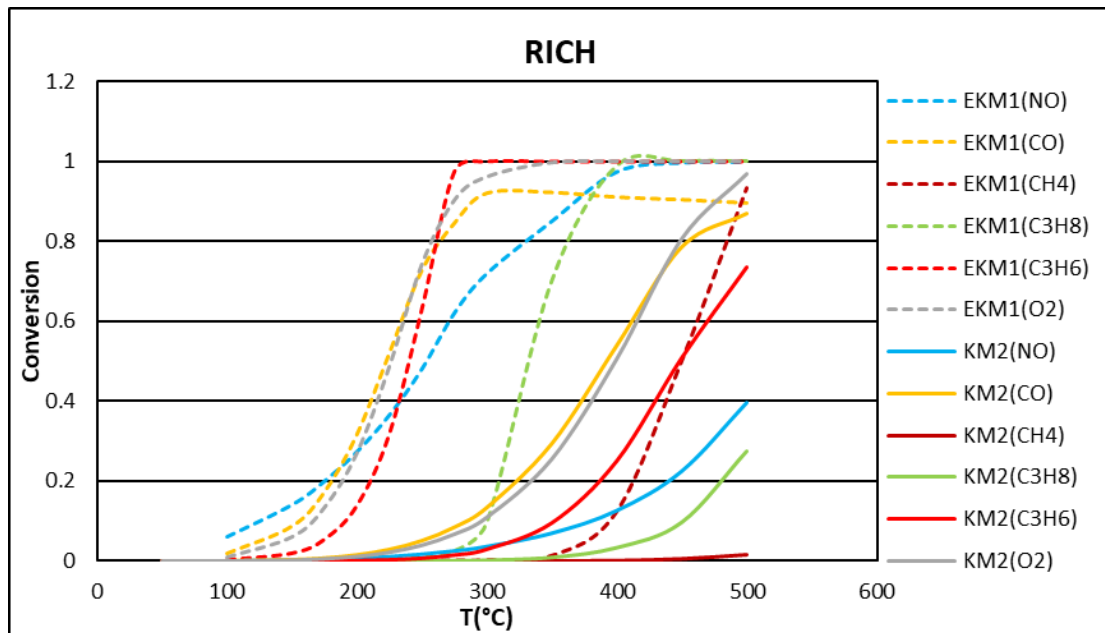
μικρότερες από 100%. Επίσης δεν προβλέπεται σημαντική μετατροπή του CH₄ σε καμία από τις τρεις τροφοδοσίες.

5.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων εμπορικού κεραμικού μονόλιθου EKM1 και κεραμικού μονόλιθου KM2

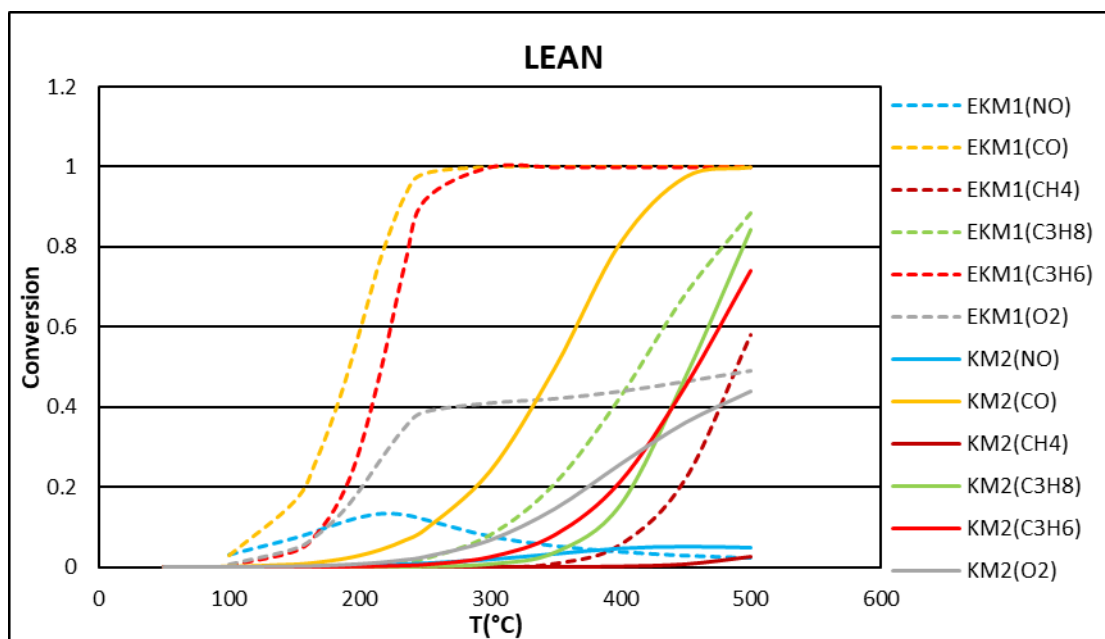
Με στόχο την αξιολόγηση της δραστικότητας του κεραμικού μονόλιθου (KM2) σε σχέση με τον εμπορικό μονόλιθο αναφοράς (EKM1), πραγματοποιείται σύγκριση των αποτελεσμάτων των μετατροπών τους συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στο Σχήμα 48, στο Σχήμα 49 και στο Σχήμα 50 παρουσιάζεται η σύγκριση των μετατροπών στους δύο καταλυτικούς μονόλιθους, για τροφοδοσίες STOIC, RICH και LEAN αντίστοιχα.



ΣΧΗΜΑ 48: Προβλεπόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας στον κεραμικό μονόλιθο[KM2]. Αποτελέσματα μετατροπών των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας στον τυπικό εμπορικό κεραμικό μονόλιθο[EKM1]. STOIC τροφοδοσία.



ΣΧΗΜΑ 49: Προβλεπόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας στον κεραμικό μονόλιθο[KM2]. Αποτελέσματα μετατροπών των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας στον τυπικό εμπορικό κεραμικό μονόλιθο[EKM1]. RICH τροφοδοσία.



ΣΧΗΜΑ 50: Προβλεπόμενες μετατροπές των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας στον κεραμικό μονόλιθο[KM2]. Αποτελέσματα μετατροπών των αντιδραστηρίων συναρτήσει της θερμοκρασίας στον τυπικό εμπορικό κεραμικό μονόλιθο[EKM1]. LEAN τροφοδοσία.

Ο κεραμικός μονόλιθος (KM2) εμφανίζεται λιγότερο δραστήριος από τον εμπορικό κεραμικό μονόλιθο (EKM1). Αυτό οφείλεται στη χαμηλή δραστηριότητα των καταλυτικών σκονών ΚΣ1 και ΚΣ2 από τις οποίες αποτελείται το δραστικό υλικό του

KM2. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται μετατόπιση των καμπυλών μετατροπών-θερμοκρασίας σε υψηλότερες θερμοκρασίες κατά $\sim 150^{\circ}\text{C}$. Με βάση το μοντέλο δεν προβλέπεται μετατροπή του μεθανίου στο μελετώμενο θερμοκρασιακό εύρος, σε αντίθεση με τον εμπορικό κεραμικό μονόλιθο[EKM1] όπου μετατρέπεται σε μεγάλο βαθμό (40-100%).

Στη συνέχεια θεωρήθηκαν συντελεστές δραστηριότητας στην έκφραση του ρυθμού των αντιδράσεων στο μοντέλο του καταλυτικού μονόλιθου KM2. Στόχος της συγκεκριμένης διαδικασίας είναι η προσέγγιση της δραστηριότητας του KM2 με αυτή του EKM1.

Πιο συγκεκριμένα οι συντελεστές δραστηριότητας (ACT_i , $i=1,2,3,4,5$) που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

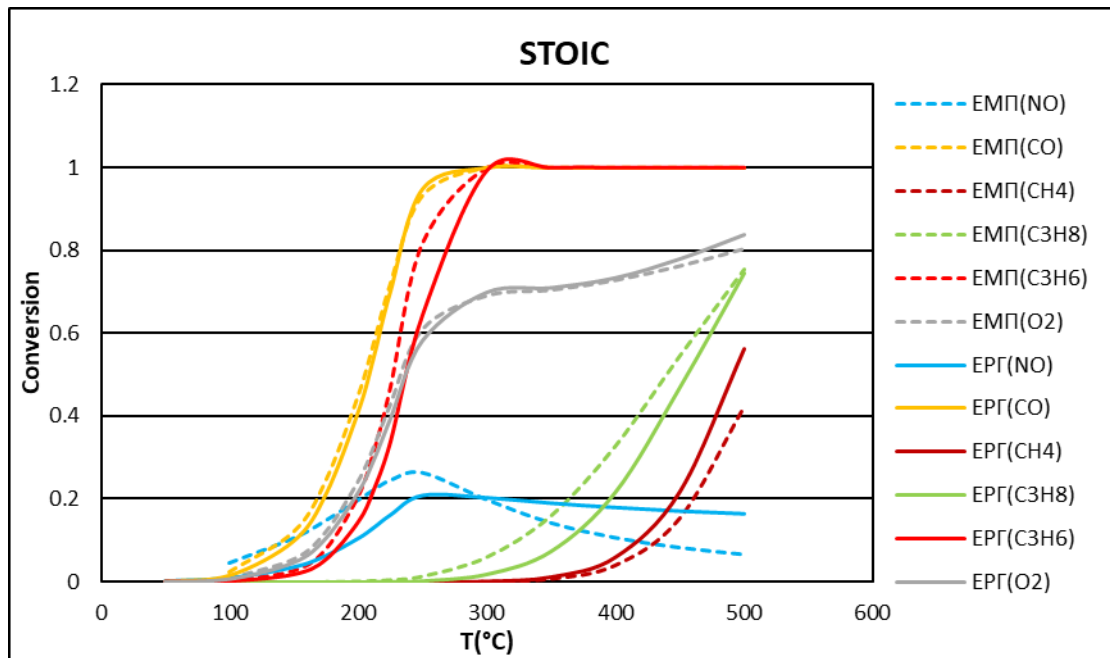
- ACT1, χρησιμοποιήθηκε στην οξείδωση του CO και του CH₄ με O₂ καθώς επίσης και στην αντίδραση του CO με το NO
- ACT2, χρησιμοποιήθηκε στην οξείδωση του C₃H₆ με O₂
- ACT3, χρησιμοποιήθηκε στην οξείδωση του C₃H₈ με O₂
- ACT4, χρησιμοποιήθηκε στην αναμόρφωση του C₃H₆ και του C₃H₈ με ατμό
- ACT5, χρησιμοποιήθηκε στην αναμόρφωση του CH₄ με ατμό.

Οι τιμές των συγκεκριμένων συντελεστών δραστηριότητας παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

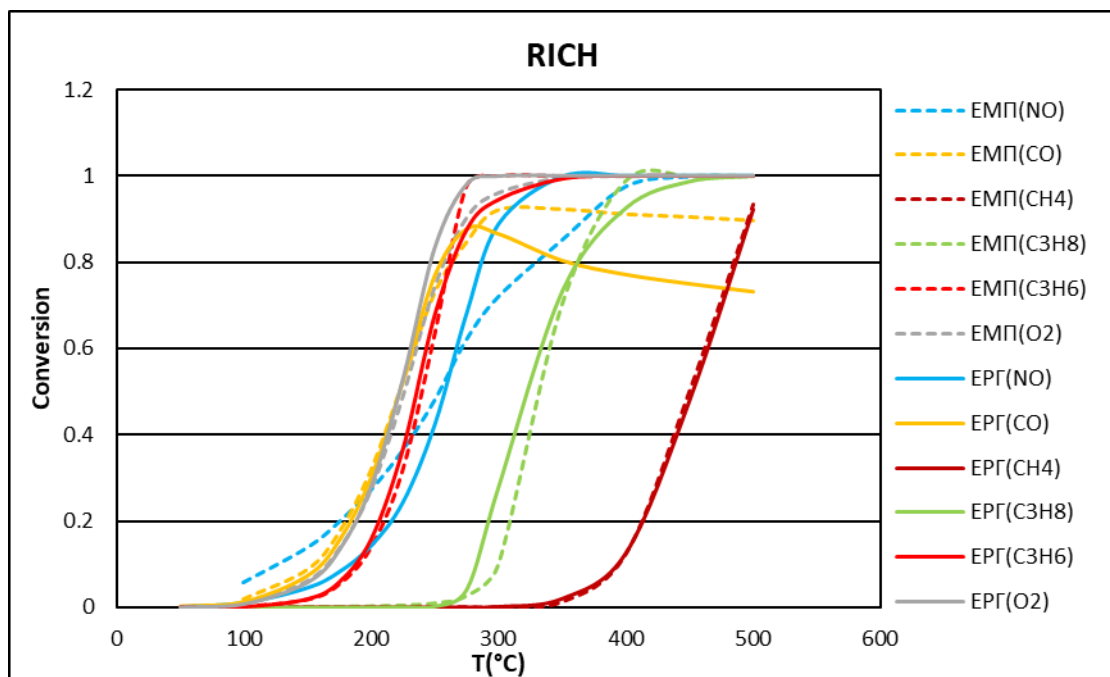
Πίνακας 6: Αριστοποιημένοι συντελεστές δραστηριότητας για κάθε αντίδραση στον KM2 με στόχο την προσέγγιση της δραστηριότητας του EKM1.

ACT1	20
ACT2	120
ACT3	1.8
ACT4	40
ACT5	420

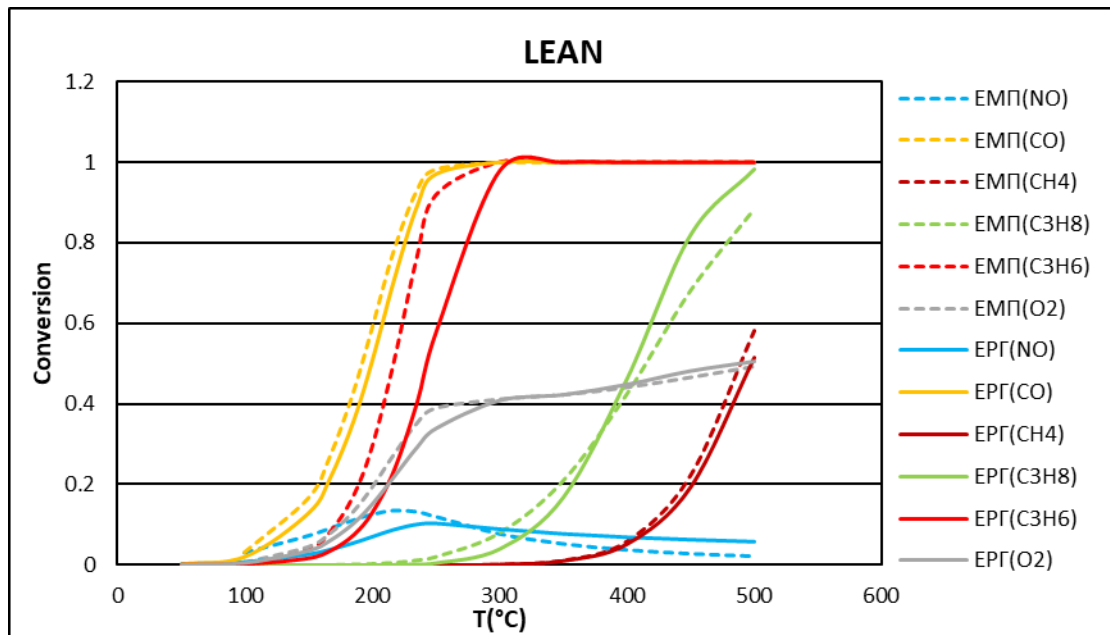
Για τις συγκεκριμένες τιμές των συντελεστών δραστηριότητας παρατηρήθηκε βέλτιστη προσέγγιση μετατροπών του KM2 στις μετατροπές του EKM1. Για το σύνολο των αντιδράσεων, εξαιρουμένης της οξείδωσης του προπανίου με οξυγόνο, η δραστηριότητα του KM2 είναι μία με δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη. Στο Σχήμα 51, στο Σχήμα 52 και στο Σχήμα 53 παρουσιάζετε η βελτιστοποιημένη συμπεριφορά της λειτουργίας του KM2 με στόχο τη προσέγγιση των μετατροπών που έδωσε ο EKM1.



ΣΧΗΜΑ 51: Σύγκριση μετατροπών του ΚΜ2 με αυτές του ΕΚΜ1 χρησιμοποιώντας για το ΚΜ2 τους συντελεστές δραστηκότητας του Πίνακα 6. STOIC τροφοδοσία.



ΣΧΗΜΑ 52: Σύγκριση μετατροπών του ΚΜ2 με αυτές του ΕΚΜ1 χρησιμοποιώντας για το ΚΜ2 τους συντελεστές δραστηκότητας του Πίνακα 6. RICH τροφοδοσία.



ΣΧΗΜΑ 53: Σύγκριση μετατροπών του KM2 με αυτές του EK1 χρησιμοποιώντας για το KM2 τους συντελεστές δραστηριότητας του Πίνακα 6. LEAN τροφοδοσία.

Κεφάλαιο 6^ο: Συμπεράσματα

Το τεχνικό κινητικό μοντέλο έδειξε καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα που αφορούσαν επεξεργασία καυσαερίων στον εμπορικό καταλυτικό μονόλιθο αναφοράς ΕΚΜ1 και στις καταλυτικές σκόνες ΚΣ1 και ΚΣ2 χρησιμοποιώντας τροφοδοσίες που προσεγγίζουν τις πραγματικές. Οι κινητικές παράμετροι του μοντέλου προσδιορίστηκαν με βέλτιστη προσαρμογή των υπολογιζόμενων μετατροπών σε αντίστοιχες πειραματικές χρησιμοποιώντας κώδικα που αναπτύχθηκε σε περιβάλλον fortran. Σε λίγες περιπτώσεις διαπιστώθηκαν αποκλίσεις σε ορισμένα συστατικά, με χαρακτηριστικότερο παράδειγμα αυτών να είναι εκείνο του ΝΟ, του οποίου η υπολογιζόμενη μετατροπή δεν παρουσίασε καλή προσαρμογή στην πειραματική του σε πολυσυστατική τροφοδοσία σύστασης ΣΤΟΙC.

Χρησιμοποιώντας τις κινητικές παραμέτρους που προέκυψαν από την εφαρμογή της μεθόδου βελτιστοποίησης στα πειραματικά δεδομένα πολυσυστατικού μίγματος προέκυψε επίσης ικανοποιητική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα που συλλέχθηκαν από πειράματα με τροφοδοσία πρότυπα μίγματα CO-O₂, CO-NO και C_xH_y-O₂. Με αυτό το τρόπο διαπιστώθηκε ότι η οξείδωση των ρύπων επηρεάζεται ελάχιστα από το πολυσυστατικό μίγμα.

Στη μετατροπή των υδρογονανθράκων του πολυσυστατικού μίγματος συναρτήσε της θερμοκρασίας σημαντικό ρόλο είχε η μετατροπή του οξυγόνου. Η τιμή της σταθεράς ανάσχεσης του οξυγόνου στις αντιδράσεις αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων με ατμό ήταν περίπου μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από τις ανασχές των υπόλοιπων συστατικών. Μέχρι να καταναλωθεί πλήρως το οξυγόνο της τροφοδοσίας οι υδρογονάνθρακες οξειδώνονταν μόνο με αυτό ενώ στη συνέχεια άρχιζαν να λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις αναμόρφωσης τους με ατμό. Στη RICH τροφοδοσία μέχρι τους ~350°C που παρατηρείται πλήρης κατανάλωση του οξυγόνου λαμβάνουν χώρα μόνο οι αντιδράσεις οξείδωσης των υδρογονανθράκων ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες πραγματοποιείται μόνο οι αντίδραση αναμόρφωσης του με ατμό. Σε αντίθεση με τις ΣΤΟΙC και LEAN τροφοδοσίες όπου το οξυγόνο μετατρέπεται μερικώς με αποτέλεσμα οι υδρογονάνθρακες να αντιδρούν μόνο με το διαθέσιμο οξυγόνο.

Οι δύο καταλυτικές σκόνες ΚΣ1 και ΚΣ2 σύστασης 0.1%Rh/CA_{0.2}FE_{0.8}CU_{0.2}LA_{0.6}O₃ που μελετήθηκαν είχαν κατασκευαστεί με διαφορετικές τεχνικές, η μια με συγκαταβύθιση (ΚΣ1) και η άλλη με Flame Spray Pyrolysis (ΚΣ2). Παρόλο που έχουν ίδια σύσταση η ΚΣ2 μετά από σύγκριση με την ΚΣ1 αποδείχθηκε δραστικότερη.

Ο κεραμικός μονόλιθος ΚΜ2 με δραστικό υλικό τις καταλυτικές σκόνες ΚΣ1 και ΚΣ2, με αναλογία υλικών ΚΣ1:ΚΣ2:Al₂O₃ 1:1:0.3 και με τυπικά χαρακτηριστικά φόρτωσης δραστικού υλικού και πυκνότητας εμφανίστηκε λιγότερο δραστικός 1-2 τάξεις μεγέθους από το τυπικό εμπορικό κεραμικό μονόλιθο (ΕΚΜ1) ως προς τις επιμέρους αντιδράσεις.

Κεφάλαιο 7^ο: Προτάσεις

Θα πρέπει να γίνει μελέτη για καταλυτικά υλικά υψηλότερης δραστικότητας που να προσεγγίζουν τη δραστικότητα του εμπορικού.

Για την επαλήθευση της πρόβλεψης του μοντέλου για τη λειτουργία του κεραμικού μονόλιθου KM2 θα ήταν πολύ χρήσιμη η εργαστηριακή παρασκευή του και η λήψη αντίστοιχων πειραματικών δεδομένων.

Θα μπορούσε να γίνει πρόβλεψη λειτουργίας καταλυτικού μετατροπέα πραγματικών διαστάσεων σε πραγματικές αδιαβατικές συνθήκες χρησιμοποιώντας το κινητικό μοντέλο που αναπτύχθηκε στα πλαίσια αυτής της εργασίας.

Κατάλογος Συμβόλων

- A: Διατομή του αγωγού του αντιδραστήρα (cm^2)
- C_i: Συγκέντρωση συστατικού i ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)
- E_{aj}: Ενέργεια ενεργοποίησης αντίδρασης j ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- f(x_s): Συνάρτηση γραμμομοριακών κλασμάτων ανά αντίδραση
- GHSV: Ταχύτητα χώρου (h^{-1})
- i: Συστατικό
- j: Αντίδραση
- K_{ai}: Σταθερά ρόφησης συστατικού i
- K_{aoi}: Προεκθετικός παράγοντας ρόφησης συστατικού i
- K_{Rj}: Σταθερά αντίδρασης j σε πρότυπες συνθήκες ($\text{mol}\cdot\text{K}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)
- K_{ji}: Συντελεστή ρόφησης συστατικού i για την αντίδραση j ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)
- k_j: Σταθερός παράγοντας αντίδρασης j ($\text{mol}\cdot\text{K}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)
- k_{oj}: Προεκθετικός παράγοντας αντίδρασης j ($\text{mol}\cdot\text{K}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)
- load: Ποσότητα φόρτωσης δραστικού υλικού στον αντιδραστήρα ($\text{gr}\cdot\text{in}^{-3}$)
- m_{δραστ}: Μάζα δραστικού υλικού (gr)
- m_{μονόλιθου}: Μάζα καταλυτικού μονόλιθου (gr)
- R: Σταθερά ιδανικών αερίων ($\text{J}/\text{mol}/\text{K}$)
- R_j: ρυθμός της αντίδρασης j ($\text{mol}/(\text{kg}\text{ καταλύτη})/\text{s}$)
- r_j: Ρυθμός της αντίδρασης j ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ wash coat)
- s: Στερεά φάση
- T_s: Θερμοκρασία στη στερεά επιφάνεια (K)
- u: Διεπιφανειακή ταχύτητα αέριας φάσης (cm/s)
- x_{CH₄}: Γραμμομοριακό κλάσμα υδρογονανθρακικής ένωσης στη στερεά φάση
- X_{si}: Γραμμομοριακό κλάσμα συστατικού i στη στερεά φάση
- ΔH_{ai}: Ενθαλπία ρόφησης συστατικού i ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- ΔH_R^o: Ενθαλπία αντίδρασης σε πρότυπες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- ρ: Πυκνότητα καταλυτικού μονόλιθου ($\text{gr}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Βιβλιογραφία

1. Julie M Pardiwala, Femina Patel & Sanjay Patel, Review paper on Catalytic Converter for Automotive Exhaust Emission, 2011, Institute of technology, Nirma university, Ahmedabad- 382 481.
2. A. Fornalczyk & M.Saternus, Platinum recovery from used auto catalytic converters in electrorefining process, METALURGIJA 52 (2013) 2, pp.219-222.
3. Grigorios C. Koltsakis and Anastasios M. Stamatelos, Catalytic Automotive Exhaust Aftertreatment, Prog. Energy Combust. Sci. Vol. 23, pp.1-39, 1997.
4. Πολύδωρος Σταυρόπουλος & Θωμάς Μανίκας, Καταλύτες Αυτοκινήτων, 2000, Εκδόσεις ΙΩΝ.
5. Robert A Searles, Contribution of Automotive Catalytic Converters, 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA.
6. https://www.kitco.com/scripts/hist_charts/yearly_graphs.plx
7. Πέτρος Καραμπύλας, INJECTION-ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ&ΑΝΑΛΥΤΕΣ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ, 1994, Εκδόσεις ΜΗΧΑΝΟΕΚΔΟΤΙΚΗ-ΑΙΚ.ΚΑΡΑΜΠΙΛΑ & ΣΙΑ Ο.Ε. .
8. K.C. Taylor, Automobile Catalytic Converters, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, 1987, pp.97-116.
9. K.M. Nazmul Islam, Jutta Hildenbrand & Mohammad Mosharraf Hossain, Life cycle impacts of three-way ceramic honeycomb catalytic converter in terms of disability adjusted life year, Journal of Cleaner Production, 2018, Vol. 182 pp.600-615.
10. Belfiore A. Laurence, Transport Phenomena for Chemical Reactor Design, John Wiley & Sons, 2003, σελ. 392-397.
11. C. Dubien, D. Schweich, G. Mabilon, B. Martin & M. Prigent , Three-way catalytic converter modelling: fast- and slow-oxidizing hydrocarbons, inhibiting species, and stream- reforming reaction, Chemical Engineering Science, 1997, Vol.53 No.3 pp.471-481.
12. N.Matthess, D. Schweich, B. Martin & F. Castagna, From light-off curves to kinetic rate expressions for three-way catalysts, Topic in Catalysis, 2001, Vols. 16/17, Nos. 1-4.
13. Tae Joong Wang & Je-Hyung Lee, Kinetic Parameter Estimation of a Diesel Oxidation Catalyst under Actual Vehicle Operating Conditions, Ind. Eng. Chem. Res., 2008, γVol.47 pp.2528-2537.
14. Sterling E. Voltz, Charles R. Morgan, David Liederman & Solomon M. Jacob, Kinetic Study of Carbon Monoxide and Propylene Oxidation on Platinum Catalysts, Ind. Eng. Chem. Prod. Develop, 1972, Vol.12 No.4 pp.294-301.
15. Carolina Sola, Ali Abedi, Robert E. Hayes, Williams S. Epling Martin Votsmeier, Investigating Carbon Monoxide and Propene Oxidation on a Platinum Diesel Oxidation Catalyst, Wiley Online Library, 2014, Vol. 92 pp.1496-1505.
16. SE H.OH James C. Cavendish and L. Louis Hegedus, Mathematical Modeling of Catalytic Converter Lightoff: Single-Pellet studies, AIChE Journal, 1980, Vol.26 No.6 pp.935-943.

17. M. Khosravi, A. Aberdi, R.E. Hayes, W.S. Epling & M Votsmeier, Kinetic modelling of Pt and Pt:Pd diesel oxidation catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 2014, pp.16-26.
18. Π. Νταουτίδης, Σ. Μαστρογεωργόπουλος, Ε. Σιδηροπούλου, «Αριθμητικές μέθοδοι για προβλήματα μηχανικής», Εκδόσεις ΑΝΙΚΟΥΛΑ, Αθήνα, 2010, σελ. 169-175, 243-245.
19. J. Nelder and R. Mead, A Simplex method for function minimization, The Computer Journal, 1965, Vol. 7 pp. 308-313.
20. Fogler S. Elements of Chemical Reaction Engineering. 4th ed. USA, Pearson Education Inc., 2005.

Παράρτημα

PROGRAM SD

IMPLICIT NONE

INTEGER, PARAMETER :: m=2

INTEGER :: AKER, limit , changes, jei, QQ, EPANALHPSEIS, THESI_h(1,2), THESI_l(1,2), TER, METRO

REAL(8) :: ERROR_h, ERROR_l, ERROR_ar, ERROR_e, ERROR_0, ERROR_c, ERROR_check, ERROR_check1, ERROR_check_FIN, ERROR_PRIN

REAL(8) :: XX(m+1,m), XX_l(1,m), XX_h(1,m), XX0(1,m), XX_ar(1,m), XX_e(1,m), XX_c(1,m), WMEGA(m,m), ZZ(1,m), ZZ_FIN(1,m), ZZ_PRIN(1,m)

REAL(8) :: ALPHA, BETA, GAMMA

REAL(8) :: EL0, EL1, EL2, ef1, ef2, ef3

REAL(8) :: ERROR , ERROR_P(1,m+1), DIATAXI_ERROR_P(m+1)

REAL(8)::ERROR_each

REAL(8)::A(1,2)

INTEGER::PEIRAMATA, N_TMHMATA

REAL(8)::m_cat, L_R, p_bed, diam, A_R

REAL(8)::T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u

REAL(8)::K_R_1,Ea_1,taxia_1,taxib_1,
K_R_2,Ea_2,taxia_2,taxib_2, K_R_3,Ea_3,taxia_3,taxib_3,
K_R_4,Ea_4,taxia_4,taxib_4, K_R_5,Ea_5,taxia_5,taxib_5,
K_R_6,Ea_6,taxia_6,taxib_6, K_R_7,Ea_7, K_R_8,Ea_8

REAL(8)::K1_NO, K1_CO, K1_HC, K1_O2, K1_H2O, K2_NO, K2_CO, K2_HC, K2_O2, K2_H2O, K3_O2, K4_O2, K3_NO,K3_CO,K3_HC,K5_O2, K6_O2, K6_NO,K6_CO,K6_HC, KA_NO,KA_CO,KA_HC,KA_O2, KB_NO, KB_CO, KB_HC, KB_O2

REAL(8)::CONVERSION_MOD_P(1,m+1), K_R_9,Ea_9, K9_O2, K9_NO

```
REAL(8):: V_A, Tempr,X_CO, X_O2, X_CO2, CONVERSION_EXP(1,5),  
X_N2, X_H2O
```

```
REAL(8)::CONVERSION_MOD(1,5), ACT1, ACT2, ACT3, ACT4, ACT5,  
ACT6, ACT7, ACT8, ACT9
```

```
!*****PARAMETROI SIMPLEX *****
```

```
ALPHA=1.0 ; BETA=0.5 ; GAMMA=2.0
```

```
EL0=0.01
```

```
ERROR_check1=1.E+10
```

```
TER=0
```

```
EPANALHPSEIS=5
```

```
!*****XARAKTHRISTIKA KLINHS *****
```

```
m_cat=0.1152 !SE gr
```

```
p_bed=432.3 !SE Kg/m3
```

```
diam=1.0 !SE cm
```

```
A_R=3.14*diam**2/4.0 !SE cm^2
```

```
L_R=(m_cat/p_bed)/(A_R)*1000.0 !SE cm
```

```
PRINT*, L_R
```

```
PEIRAMATA=37
```

```
N_TMHMATA=30005
```

```
K_R_6=967621.828302376/1400 ; Ea_6=40000
```

```
ZZ(1,:)=(/K_R_6, Ea_6/)
```

```
CALL SFALMA_NON_DILUTED (N_TMHMATA, PEIRAMATA, m, L_R, ZZ,  
CONVERSION_MOD, ERROR, p_bed)
```

```
STOP
```

```
TER=TER+1
```

```

QQ=0

XX(1,:)=(/K_R_6, Ea_6/)

EL1=(EL0/m*SQRT(2.))* (SQRT(FLOAT(m+1))-1)
EL2=(EL0/m*SQRT(2.))* (SQRT(FLOAT(m+1))+(m-1))

DO ef1=1,m

  DO ef2=1,m

    IF (ef1==ef2) THEN

      WMEGA(ef1,ef2)=EL1

    ELSE

      WMEGA(ef1,ef2)=EL2

    END IF

  END DO

END DO

DO ef3=1,m

  XX(ef3+1,1:m)=XX(1,1:m)+WMEGA(ef3,1:m)*XX(1,1:m)

END DO

DO AKER=1,m+1

ZZ(1,:)=XX(AKER,:)

print*,zz

CALL SFALMA_NON_DILUTED (N_TMHMATA, PEIRAMATA, m, L_R, ZZ,
CONVERSION_MOD, ERROR, p_bed)

print*,ERROR
print*,''

ERROR_P(1,AKER)=ERROR

ENDDO

```



```

METRO=0

DO WHILE (QQ<=EPANALHPSEIS)

METRO=METRO+1

PRINT*,METRO

THESI_h(1,:)=MAXLOC(ERROR_P)

THESI_l(1,:)=MINLOC(ERROR_P)

XX_h(1,:)=XX(THESI_h(1,2),:)

XX_l(1,:)=XX(THESI_l(1,2),:)

ERROR_h=MAXVAL(ERROR_P)

ERROR_l=MINVAL(ERROR_P)

XX0(1,:)=(SUM(XX,1)-XX_h(1,:))/m

XX_ar=(1+ALPHA)*XX0 - ALPHA*XX_h

ZZ=XX_ar

print*,zz

CALL SFALMA_NON_DILUTED (N_TMHMATA, PEIRAMATA, m, L_R, ZZ,
CONVERSION_MOD, ERROR, p_bed)

print*,ERROR
print*,''

ERROR_ar=ERROR

XX_e=GAMMA*XX_ar + (1-GAMMA)*XX0

ZZ=XX_e

print*,zz

CALL SFALMA_NON_DILUTED (N_TMHMATA, PEIRAMATA, m, L_R, ZZ,
CONVERSION_MOD, ERROR, p_bed)

print*,ERROR
print*,''

ERROR_e=ERROR

```

```

IF (ERROR_ar<ERROR_1) THEN

    IF (ERROR_e<ERROR_1) THEN
        XX_h=XX_e
        XX(THESI_h(1,2),:)=XX_h(1,:)
    else
        XX_h=XX_ar
        XX(THESI_h(1,2),:)=XX_h(1,:)
    ENDIF
ELSE
DIATAXI_ERROR_P=ERROR_P(1,:)
limit=2
DO
    changes=0

    DO jei=SIZE(DIATAXI_ERROR_P),limit,-1

        IF (DIATAXI_ERROR_P(jei-1)>DIATAXI_ERROR_P(jei)) THEN
            DIATAXI_ERROR_P(jei-
1:jei)=DIATAXI_ERROR_P(jei:jei-1:-1)
            changes=jei
        END IF

    ENDDO
    limit=changes

IF (changes==0) EXIT

ENDDO

    IF (ERROR_ar>(DIATAXI_ERROR_P(SIZE(DIATAXI_ERROR_P)-
1))) THEN

        IF (ERROR_ar<=ERROR_h) THEN
            XX_h=XX_ar
            ZZ=XX_h

print*,zz

CALL SFALMA_NON_DILUTED (N_TMHMATA, PEIRAMATA, m, L_R, ZZ,
CONVERSION_MOD, ERROR, p_bed)

print*,ERROR
print*, ''

        ERROR_h=ERROR

```

```

                ENDIF
                XX_c=BETA*XX_h+(1-BETA)*XX0
                ZZ=XX_c

print*,zz

CALL SFALMA_NON_DILUTED (N_TMHMATA, PEIRAMATA, m, L_R, ZZ,
CONVERSION_MOD, ERROR, p_bed)

print*,ERROR
print*,''

                ERROR_c=ERROR

                IF (ERROR_c>ERROR_h) THEN

                        DO AKER=1,m+1
                                XX(AKER,:)=(XX(AKER,:)+XX_l(1,:))/2.

                        ELSE
                                XX_h=XX_c
                                XX(THESI_h(1,2),:)=XX_h(1,:)
                        END IF

                ELSE

                        XX_h=XX_ar
                        XX(THESI_h(1,2),:)=XX_h(1,:)

                END IF

END IF

END IF

DO AKER=1,m+1

ZZ(1,:)=XX(AKER,:)

print*,zz

CALL SFALMA_NON_DILUTED (N_TMHMATA, PEIRAMATA, m, L_R, ZZ,
CONVERSION_MOD, ERROR, p_bed)

print*,ERROR
print*,''

ERROR_P(1,AKER)=ERROR

ENDDO

```

```

ERROR_h=MAXVAL(ERROR_P)

IF (ERROR_check==ERROR_h) THEN

QQ=QQ+1

ELSE

QQ=0

ERROR_check=ERROR_h

END IF

ERROR_PRIN=ERROR_h
ZZ_PRIN=ZZ

A(1,:)=MAXLOC(ERROR_P)

PRINT*,ERROR_h
PRINT*, XX(A(1,2),:)
PRINT*, ''

WRITE(2,*),ERROR_h
WRITE(2,*), XX(A(1,2),:)
WRITE(2,*), ''

ENDDO

IF (TER>1) THEN

    PRINT*,METRO
    PRINT*, 'ERROR_check=',ERROR_check_FIN
    PRINT*, ''
    PRINT*, ZZ_FIN

ENDIF

CONTAINS

!*****REACTION RATES *****

REAL(8) FUNCTION R_1 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6,
c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O) RESULT (R_1_R)

INTEGER, INTENT (IN)::m

```

REAL(8), INTENT (IN)::ZZ(1,m), T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O

REAL(8)::R_gas=8.314, K_R_1, ACT1, Ea_1, K1_NO, K1_CO, K1_HC, K1_O2

K_R_1=81625.6175325771 ; ACT1=20 ; K_R_1=ACT1*K_R_1
Ea_1=50072.5843206060
K1_NO=11.1809599293815
K1_CO=14.08
K1_HC=29.8768960053501
K1_O2=10.00

R_1_R=K_R_1*EXP(-
abs(Ea_1)/(R_gas*T))*c_CO*c_O2/(1+ABS(K1_NO)*c_NO+ABS(K1_CO)*c_CO+ABS(K1_HC)*(c_CH4+c_C3H8+c_C3H6)+ABS(K1_O2)*c_O2)**2.

END FUNCTION R_1

REAL(8) FUNCTION R_2 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O) **RESULT** (R_2_R)

INTEGER, INTENT (IN)::m

REAL(8), INTENT (IN)::ZZ(1,m), T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O

REAL(8)::R_gas=8.314, K_R_2, ACT2, Ea_2, KB_NO, KB_CO, KB_HC, KB_O2

K_R_2=1031539.510261 ; ACT2=0.4 ; K_R_2=ACT2*K_R_2
Ea_2=75000
KB_NO=11.1809599293815
KB_CO=14.08
KB_HC=29.8768960053501
KB_O2=10.00

R_2_R=K_R_2*EXP(-
abs(Ea_2)/(R_gas*T))*c_CH4*c_O2/(1+ABS(KB_NO)*c_NO+ABS(KB_CO)*c_CO+ABS(KB_HC)*(c_CH4+c_C3H8+c_C3H6)+ABS(KB_O2)*c_O2)**2.

END FUNCTION R_2

REAL(8) FUNCTION R_3 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O) **RESULT** (R_3_R)

INTEGER, INTENT (IN)::m

REAL(8), INTENT (IN)::ZZ(1,m), T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O

REAL(8)::R_gas=8.314

K_R_3=28634912.0080632 ; ACT3=1.8 ; K_R_3=ACT3*K_R_3
Ea_3=67221.2881512300
K3_NO=11.1809599293815
K3_CO=14.08
K3_HC=29.8768960053501
K5_O2=10.00

R_3_R=K_R_3*EXP(-
abs(Ea_3)/(R_gas*T))*c_C3H6*c_O2/(1+ABS(K3_NO)*c_NO+ABS(K3_CO)
c_CO+ABS(K3_HC)(c_CH4+c_C3H8+c_C3H6)+ABS(K5_O2)*c_O2)**2.

END FUNCTION R_3

REAL(8) FUNCTION R_4 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O) **RESULT** (R_4_R)

INTEGER, INTENT (IN)::m

REAL(8), INTENT (IN)::ZZ(1,m), T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O

REAL(8)::R_gas=8.314

K_R_4=89457.0243130918 ; ACT4=1.6 ; K_R_4=ACT4*K_R_4
Ea_4=62460.6582942115
K2_NO=11.1809599293815
K2_CO=14.08
K2_HC=29.8768960053501
K2_O2=10

R_4_R=K_R_4*EXP(-
abs(Ea_4)/(R_gas*T))*c_C3H8*c_O2/(1+ABS(K2_NO)*c_NO+ABS(K2_CO)
c_CO+ABS(K2_HC)(c_CH4+c_C3H8+c_C3H6)+ABS(K2_O2)*c_O2)**2.

END FUNCTION R_4

REAL(8) FUNCTION R_5 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O) **RESULT** (R_5_R)

INTEGER, INTENT (IN)::m

REAL(8), INTENT (IN)::ZZ(1,m), T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O

REAL(8)::R_gas=8.314

K_R_5=3668.50522162858 ; ACT5=1.4 ; K_R_5=ACT5*K_R_5
Ea_5=23744.4161272925
KA_NO=95.1809599293815
KA_CO=14.8021322454571
KA_HC=64.9505817060540
KA_O2=34.9982962087940

R_5_R=K_R_5*EXP(-
abs(Ea_5)/(R_gas*T))*c_NO*c_CO/(1+ABS(KA_NO)*c_NO+ABS(KA_CO)*c_CO+ABS(KA_HC)*(c_CH4+c_C3H8+c_C3H6)+ABS(KA_O2)*c_O2)**2.

END FUNCTION R_5

REAL(8) FUNCTION R_6 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O) **RESULT** (R_6_R)

INTEGER, INTENT (IN)::m

REAL(8), INTENT (IN)::ZZ(1,m), T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O

REAL(8)::R_gas=8.314

K_R_6=967621.828302376/1400
Ea_6=40000
K2_NO=11.1809599293815
K2_CO=14.08
K2_HC=29.8768960053501
K3_O2=500.0

R_6_R=ZZ(1,1)*EXP(-
abs(ZZ(1,2))/(R_gas*T))*c_C3H8*c_H2O/(1+ABS(K2_NO)*c_NO+ABS(K2_CO)*c_CO+ABS(K2_HC)*(c_CH4+c_C3H8+c_C3H6)+ABS(K3_O2)*c_O2)**2
.

END FUNCTION R_6

REAL(8) FUNCTION R_7 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O) **RESULT** (R_7_R)

INTEGER, INTENT (IN)::m

REAL(8), INTENT (IN)::ZZ(1,m), T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O

REAL(8)::R_gas=8.314

K_R_7=11923975.3846154 ; ACT7=2.8 ; K_R_7=ACT7*K_R_7
Ea_7=120166.8494145208
K2_NO=11.1809599293815
K2_CO=14.08
K2_HC=29.8768960053501
K3_O2=500.0

R_7_R=K_R_7*EXP(-
abs(Ea_7)/(R_gas*T))*c_CH4*c_H2O/(1+ABS(K2_NO)*c_NO+ABS(K2_CO)
c_CO+ABS(K2_HC)(c_CH4+c_C3H8+c_C3H6)+ABS(K3_O2)*c_O2)**2.

END FUNCTION R_7

REAL(8) FUNCTION R_8 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O) **RESULT** (R_8_R)

INTEGER, INTENT (IN)::m

REAL(8), INTENT (IN)::ZZ(1,m), T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O

REAL(8)::R_gas=8.314

K_R_8=585441475.399513 ; ACT8=4 ; K_R_8=ACT8*K_R_8
Ea_8=84609.3058325208
K6_NO=11.1809599293815
K6_CO=14.08
K6_HC=29.8768960053501
K6_O2=567.334177826598

R_8_R=K_R_8*EXP(-
abs(Ea_8)/(R_gas*T))*c_C3H6*c_H2O/(1+ABS(K6_NO)*c_NO+ABS(K6_CO)
)*c_CO+ABS(K6_HC)*(c_CH4+c_C3H8+c_C3H6)+ABS(K6_O2)*c_O2)**2.

END FUNCTION R_8

REAL(8) FUNCTION R_9 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O) **RESULT** (R_9_R)

INTEGER, INTENT (IN)::m


```
REAL(8), INTENT (IN)::ZZ(1,m), T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6,
c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O
```

```
REAL(8)::R_gas=8.314
```

```
K_R_9=1700.0 ; ACT9=0 ; K_R_9=ACT9*K_R_9
Ea_9=65000
K9_NO=0.0
K9_O2=0.0
```

```
R_9_R=K_R_9*EXP(-
abs(Ea_9)/(R_gas*T))*c_CO*c_H2O/(1+ABS(K9_NO)*c_NO+ABS(K9_O2)*
c_O2)**2.
```

```
END FUNCTION R_9
```

```
(-
abs(ZZ(1,22))/(R_gas*T))*c_N2**ABS(ZZ(1,23))*c_O2**ABS(ZZ(1,24
))
```

```
!***** MASS BALANCES *****
```

```
REAL(8) FUNCTION dc_CO(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6,
c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed) RESULT (dc_CO_R)
```

```
INTEGER, INTENT (IN)::m
```

```
REAL(8), INTENT (IN)::ZZ(1,m), T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6,
c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed
```

```
dc_CO_R=(-R_1 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO,
c_N2, c_H2O) &
-R_5 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO,
c_N2, c_H2O) &
+3*R_6 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
c_NO, c_N2, c_H2O) &
+R_7 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO,
c_N2, c_H2O) &
+3*R_8 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
c_NO, c_N2, c_H2O) &
-R_9 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
c_NO, c_N2, c_H2O))*p_bed/u
```

```
END FUNCTION dc_CO
```

REAL(8) FUNCTION dc_o2(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed) **RESULT** (dc_o2_R)

INTEGER, INTENT (IN)::m

REAL(8), INTENT (IN)::ZZ(1,m), T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed

dc_o2_R=(-0.5*R_1 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O) &
-2.0*R_2 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O) &
-5.0*R_4 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O) &
-4.5*R_3 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O))*p_bed/u

END FUNCTION dc_o2

REAL(8) FUNCTION dc_CO2(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed) **RESULT** (dc_CO2_R)

INTEGER, INTENT (IN)::m

REAL(8), INTENT (IN)::ZZ(1,m), T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed

dc_CO2_R=(1.0*R_1 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O) &
+1.0*R_2 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O) &
+3.0*R_4 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O) &
+1.0*R_5 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O) &
+3.0*R_3 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O) &
+1.0*R_9 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O))*p_bed/u

END FUNCTION dc_CO2

REAL(8) FUNCTION dc_NO(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed) **RESULT** (dc_NO_R)

INTEGER, INTENT (IN)::m

REAL(8), INTENT (IN)::ZZ(1,m), T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed

$dc_NO_R = (-1.0 * R_5(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O)) * p_bed / u$! &

END FUNCTION dc_NO

REAL(8) FUNCTION dc_N2(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed) **RESULT** (dc_N2_R)

INTEGER, INTENT (IN)::m

REAL(8), INTENT (IN)::ZZ(1,m), T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed

$dc_N2_R = (+0.5 * R_5(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O)) * p_bed / u$! &

END FUNCTION dc_N2

REAL(8) FUNCTION dc_CH4(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed) **RESULT** (dc_CH4_R)

INTEGER, INTENT (IN)::m

REAL(8), INTENT (IN)::ZZ(1,m), T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed

$dc_CH4_R = (-1.0 * R_2(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O) \&$
 $\quad -1.0 * R_7(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O)) * p_bed / u$

END FUNCTION dc_CH4

REAL(8) FUNCTION dc_C3H6(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed) **RESULT** (dc_C3H6_R)

INTEGER, INTENT (IN)::m

REAL(8), INTENT (IN)::ZZ(1,m), T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed

$dc_C3H6_R = (-1.0 * R_3(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O) \&$

-1.0*R_8 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6,
c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O))*p_bed/u

END FUNCTION dc_C3H6

REAL(8) FUNCTION dc_C3H8(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6,
c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed) **RESULT** (dc_C3H8_R)

INTEGER, INTENT (IN)::m

REAL(8), INTENT (IN)::ZZ(1,m), T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6,
c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed

dc_C3H8_R=(-1.0*R_4 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6,
c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O) &
-1.0*R_6 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_NO,
c_N2, c_H2O))*p_bed/u

END FUNCTION dc_C3H8

REAL(8) FUNCTION dc_H2O(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6,
c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed) **RESULT** (dc_H2O_R)

INTEGER, INTENT (IN)::m

REAL(8), INTENT (IN)::ZZ(1,m), T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6,
c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed

dc_H2O_R=(+2.0*R_2 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
c_NO, c_N2, c_H2O) &
+3.0*R_3 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
c_NO, c_N2, c_H2O) &
+4.0*R_4 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
c_NO, c_N2, c_H2O) &
-3.0*R_6 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
c_NO, c_N2, c_H2O) &
-1.0*R_7 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
c_NO, c_N2, c_H2O) &
-3.0*R_8 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
c_NO, c_N2, c_H2O) &
-1.0*R_9 (m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6,
c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O))*p_bed/u

END FUNCTION dc_H2O

!***** RUNGE KUTTA *****

SUBROUTINE RUNGE_KUTTA_NON_DILUTED (N_TMHMATA, m, ZZ, Tempr, u, p_bed, CONVERSION_EXP, L_R, X_CO, X_O2, X_N2, X_NO, X_CH4, X_C3H6, X_C3H8, X_H2O, CONVERSION_MOD, ERROR_EACH, O2)

INTEGER, INTENT (IN)::N_TMHMATA, m

REAL(8), INTENT (IN)::ZZ(1,m), Tempr, u, p_bed, L_R

REAL(8), INTENT (INOUT)::X_CO, X_O2, X_N2, X_NO, X_CH4, X_C3H6, X_C3H8, X_H2O, O2

REAL(8), INTENT (OUT)::CONVERSION_MOD(1,5)

REAL(8), INTENT (OUT)::ERROR_EACH

REAL(8), INTENT (INOUT):: CONVERSION_EXP(1,5)

REAL(8)::c_CO, c_O2, c_N2, c_NO, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8, c_H2O

REAL(8)::c_CO_in, c_O2_in, c_N2_in, c_NO_in, c_CH4_in, c_C3H6_in, c_C3H8_in, c_H2O_in

REAL(8)::ERRA (1,5)

REAL(8)::K_c_CO, K_c_O2, K_c_N2, K_c_NO, K_c_CH4, K_c_C3H6, K_c_C3H8, K_c_H2O

REAL(8)::K1_c_CO, K1_c_O2, K1_c_N2, K1_c_NO, K1_c_CH4, K1_c_C3H6, K1_c_C3H8, K1_c_H2O

REAL(8)::K2_c_CO, K2_c_O2, K2_c_N2, K2_c_NO, K2_c_CH4, K2_c_C3H6, K2_c_C3H8, K2_c_H2O

REAL(8)::K3_c_CO, K3_c_O2, K3_c_N2, K3_c_NO, K3_c_CH4, K3_c_C3H6, K3_c_C3H8, K3_c_H2O

REAL(8)::K4_c_CO, K4_c_O2, K4_c_N2, K4_c_NO, K4_c_CH4, K4_c_C3H6, K4_c_C3H8, K4_c_H2O

REAL(8)::c_CO_old, c_O2_old, c_N2_old, c_NO_old, c_CH4_old, c_C3H6_old, c_C3H8_old, c_H2O_old

REAL(8)::h

REAL(8)::T

INTEGER::metritis

REAL(8)::MHKOS_TREXON, MHKOS_TREXON_OLD

REAL(8)::R_CONST=0.082, P=1.0

T=Tempr+273.0

MHKOS_TREXON=0.0

CONVERSION_MOD=0.0

h=L_R/N_TMHMATA

X_CO=X_CO ; X_O2=X_O2 ; X_N2=X_N2 ; X_NO=X_NO ; X_CH4=X_CH4
; X_C3H6=X_C3H6 ; X_C3H8=X_C3H8 ; X_H2O=X_H2O

c_CO_in=X_CO*P/R_CONST/T*1000.0 ;
c_N2_in=X_N2*P/R_CONST/T*1000.0 ;
c_O2_in=X_O2*P/R_CONST/T*1000.0

c_NO_in=X_NO*P/R_CONST/T*1000.0 ;
c_CH4_in=X_CH4*P/R_CONST/T*1000.0 ;
c_C3H6_in=X_C3H6*P/R_CONST/T*1000.0

c_C3H8_in=X_C3H8*P/R_CONST/T*1000.0 ;
c_H2O_in=X_H2O*P/R_CONST/T*1000.0

c_CO=c_CO_in ; c_N2=c_N2_in ; c_O2=c_O2_in ; c_NO=c_NO_in ;
c_CH4=c_CH4_in ; c_C3H6=c_C3H6_in ; c_C3H8=c_C3H8_in ;
c_H2O=c_H2O_in

DO metritis=1,N_TMHMATA

MHKOS_TREXON_OLD=MHKOS_TREXON

c_CO_old=c_CO ; c_O2_old=c_O2 ; c_N2_old=c_N2 ; c_NO_old=c_NO ;
c_CH4_old=c_CH4 ; c_C3H8_old=c_C3H8 ; c_C3H6_old=c_C3H6 ;
c_H2O_old=c_H2O

CALL KAPPA_RK (m, h, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed, K_c_CO, K_c_O2, K_c_N2, K_c_NO,
K_c_CH4, K_c_C3H6, K_c_C3H8, K_c_H2O)

K1_c_CO=K_c_CO ; K1_c_O2=K_c_O2 ; K1_c_N2=K_c_N2 ;
K1_c_NO=K_c_NO
K1_c_CH4=K_c_CH4 ; K1_c_C3H8=K_c_C3H8 ; K1_c_C3H6=K_c_C3H6 ;
K1_c_H2O=K_c_H2O

$c_{CO}=c_{CO_old}+0.5*K1_c_{CO}$; $c_{O2}=c_{O2_old}+0.5*K1_c_{O2}$;
 $c_{N2}=c_{N2_old}+0.5*K1_c_{N2}$; $c_{NO}=c_{NO_old}+0.5*K1_c_{NO}$
 $c_{CH4}=c_{CH4_old}+0.5*K1_c_{CH4}$; $c_{C3H8}=c_{C3H8_old}+0.5*K1_c_{C3H8}$
; $c_{C3H6}=c_{C3H6_old}+0.5*K1_c_{C3H6}$;
 $c_{H2O}=c_{H2O_old}+0.5*K1_c_{H2O}$

CALL KAPPA_RK (m, h, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed, K_c_CO, K_c_O2, K_c_N2, K_c_NO,
K_c_CH4, K_c_C3H6, K_c_C3H8, K_c_H2O)

$K2_c_{CO}=K_c_{CO}$; $K2_c_{O2}=K_c_{O2}$; $K2_c_{N2}=K_c_{N2}$;
 $K2_c_{NO}=K_c_{NO}$
 $K2_c_{CH4}=K_c_{CH4}$; $K2_c_{C3H8}=K_c_{C3H8}$; $K2_c_{C3H6}=K_c_{C3H6}$;
 $K2_c_{H2O}=K_c_{H2O}$

$c_{CO}=c_{CO_old}+0.5*K2_c_{CO}$; $c_{O2}=c_{O2_old}+0.5*K2_c_{O2}$;
 $c_{N2}=c_{N2_old}+0.5*K2_c_{N2}$; $c_{NO}=c_{NO_old}+0.5*K2_c_{NO}$
 $c_{CH4}=c_{CH4_old}+0.5*K2_c_{CH4}$; $c_{C3H8}=c_{C3H8_old}+0.5*K2_c_{C3H8}$
; $c_{C3H6}=c_{C3H6_old}+0.5*K2_c_{C3H6}$;
 $c_{H2O}=c_{H2O_old}+0.5*K2_c_{H2O}$

CALL KAPPA_RK (m, h, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed, K_c_CO, K_c_O2, K_c_N2, K_c_NO,
K_c_CH4, K_c_C3H6, K_c_C3H8, K_c_H2O)

$K3_c_{CO}=K_c_{CO}$; $K3_c_{O2}=K_c_{O2}$; $K3_c_{N2}=K_c_{N2}$;
 $K3_c_{NO}=K_c_{NO}$
 $K3_c_{CH4}=K_c_{CH4}$; $K3_c_{C3H8}=K_c_{C3H8}$; $K3_c_{C3H6}=K_c_{C3H6}$;
 $K3_c_{H2O}=K_c_{H2O}$

$c_{CO}=c_{CO_old}+K3_c_{CO}$; $c_{O2}=c_{O2_old}+K3_c_{O2}$;
 $c_{N2}=c_{N2_old}+K3_c_{N2}$; $c_{NO}=c_{NO_old}+K3_c_{NO}$
 $c_{CH4}=c_{CH4_old}+K3_c_{CH4}$; $c_{C3H8}=c_{C3H8_old}+K3_c_{C3H8}$;
 $c_{C3H6}=c_{C3H6_old}+K3_c_{C3H6}$; $c_{H2O}=c_{H2O_old}+K3_c_{H2O}$

CALL KAPPA_RK (m, h, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed, K_c_CO, K_c_O2, K_c_N2, K_c_NO,
K_c_CH4, K_c_C3H6, K_c_C3H8, K_c_H2O)

$K4_c_{CO}=K_c_{CO}$; $K4_c_{O2}=K_c_{O2}$; $K4_c_{N2}=K_c_{N2}$;
 $K4_c_{NO}=K_c_{NO}$
 $K4_c_{CH4}=K_c_{CH4}$; $K4_c_{C3H8}=K_c_{C3H8}$; $K4_c_{C3H6}=K_c_{C3H6}$;
 $K4_c_{H2O}=K_c_{H2O}$

$c_{CO}=c_{CO_old} + (K1_c_{CO} + 2.*K2_c_{CO} + 2.*K3_c_{CO} +$
 $K4_c_{CO})/6.0$
 $c_{O2}=c_{O2_old}+ (K1_c_{O2} + 2.*K2_c_{O2} + 2.*K3_c_{O2} +$
 $K4_c_{O2})/6.0$
 $c_{N2}=c_{N2_old}+(K1_c_{N2} + 2.*K2_c_{N2} + 2.*K3_c_{N2} + K4_c_{N2})/6.0$

```

c_NO=c_NO_old+(K1_c_NO + 2.*K2_c_NO + 2.*K3_c_NO + K4_c_NO)/6.0
c_CH4=c_CH4_old+(K1_c_CH4 + 2.*K2_c_CH4 + 2.*K3_c_CH4 +
K4_c_CH4)/6.0
c_C3H6=c_C3H6_old+(K1_c_C3H6 + 2.*K2_c_C3H6 + 2.*K3_c_C3H6 +
K4_c_C3H6)/6.0
c_C3H8=c_C3H8_old+(K1_c_C3H8 + 2.*K2_c_C3H8 + 2.*K3_c_C3H8 +
K4_c_C3H8)/6.0
c_H2O=c_H2O_old+(K1_c_H2O + 2.*K2_c_H2O + 2.*K3_c_H2O +
K4_c_H2O)/6.0

```

```
MHKOS_TREXON=MHKOS_TREXON_OLD + h
```

ENDDO

```
CONVERSION_MOD(1,1)=1- c_CO/c_CO_in
```

```
CONVERSION_MOD(1,2)=1- c_CH4/c_CH4_in
```

```
CONVERSION_MOD(1,3)=1- c_C3H6/c_C3H6_in
```

```
CONVERSION_MOD(1,4)=1- c_C3H8/c_C3H8_in
```

```
CONVERSION_MOD(1,5)=1- c_NO/c_NO_in
```

```
O2=1- c_O2/c_O2_in
```

```
IF (CONVERSION_EXP(1,1)<=0.0001) THEN
```

```
CONVERSION_EXP(1,1)=0.0001
```

ENDIF

```
IF (CONVERSION_EXP(1,2)<=0.0001) THEN
```

```
CONVERSION_EXP(1,2)=0.0001
```

ENDIF

```
IF (CONVERSION_EXP(1,3)<=0.0001) THEN
```

```
CONVERSION_EXP(1,3)=0.0001
```

ENDIF

```
IF (CONVERSION_EXP(1,4)<=0.0001) THEN
```

```
CONVERSION_EXP(1,4)=0.0001
```



```

ENDIF

IF (CONVERSION_EXP(1,5)<=0.0001) THEN

CONVERSION_EXP(1,5)=0.001

ENDIF

ERRA(1,:)=ABS((CONVERSION_MOD(1,:)-
CONVERSION_EXP(1,:))/CONVERSION_EXP(1,:))*100.0

IF (CONVERSION_EXP(1,1)<=0.05 ) THEN

ERRA(1,1)=0.000

ENDIF

IF (CONVERSION_EXP(1,2)<=0.05 ) THEN

ERRA(1,2)=0.00

ENDIF

IF (CONVERSION_EXP(1,3)<=0.05 ) THEN

ERRA(1,3)=0.00

ENDIF

IF (CONVERSION_EXP(1,4)<=0.05 ) THEN

ERRA(1,4)=0.00

ENDIF

IF (CONVERSION_EXP(1,5)<=0.05 ) THEN

ERRA(1,5)=0.00

ENDIF

ERROR_EACH=SUM(ERRA)

ENDSUBROUTINE RUNGE_KUTTA_NON_DILUTED

```

!*****
 TA KAPPA THS RUNGE
 KUTTA*****

SUBROUTINE KAPPA_RK (m, h, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6,
 c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed, K_c_CO, K_c_O2, K_c_N2,
 K_c_NO, K_c_CH4, K_c_C3H6, K_c_C3H8, K_c_H2O)

INTEGER, INTENT (IN) ::m

REAL(8), INTENT (IN) ::h

REAL(8), INTENT (IN) ::ZZ(1,m), T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6,
 c_C3H8, c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed

REAL(8), INTENT (OUT)::K_c_CO, K_c_O2, K_c_N2, K_c_NO, K_c_CH4,
 K_c_C3H6, K_c_C3H8, K_c_H2O

K_c_CO=h*dc_CO(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
 c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed)

K_c_O2=h*dc_O2(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
 c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed)

K_c_N2=h*dc_N2(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
 c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed)

K_c_NO=h*dc_NO(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
 c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed)

K_c_CH4=h*dc_CH4(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
 c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed)

K_c_C3H6=h*dc_C3H6(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
 c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed)

K_c_C3H8=h*dc_C3H8(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
 c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed)

K_c_H2O=h*dc_H2O(m, ZZ, T, c_CO, c_O2, c_CH4, c_C3H6, c_C3H8,
 c_NO, c_N2, c_H2O, u, p_bed)

END SUBROUTINE KAPPA_RK

SUBROUTINE SFALMA_NON_DILUTED (N_TMHMATA, PEIRAMATA, m, L_R, ZZ,
 CONVERSION_MOD, ERROR, p_bed)

INTEGER,INTENT (IN)::N_TMHMATA, PEIRAMATA, m

REAL(8),INTENT (IN):: L_R, ZZ(1,m), p_bed

REAL(8),INTENT (OUT):: CONVERSION_MOD(1,5)

REAL(8),INTENT (inout)::ERROR

REAL(8)::ERROR_EACH, O2

```

INTEGER::I

REAL(8)::Tempr, u, CONVERSION_EXP(1,5), X_CO, X_O2, X_N2, X_NO,
X_CH4, X_C3H8, X_C3H6, X_H2O

ERROR=0.0

OPEN(1001,FILE='Tuconvexpi.txt')

OPEN(1002,FILE='Xi.txt')

DO I=1,PEIRAMATA

READ(1002,*), X_CO, X_O2, X_N2, X_NO, X_CH4, X_C3H8, X_C3H6,
X_H2O

READ(1001,*),Tempr, CONVERSION_EXP(1,5), CONVERSION_EXP(1,1),
CONVERSION_EXP(1,2), CONVERSION_EXP(1,4), u,
CONVERSION_EXP(1,3)

CALL RUNGE_KUTTA_NON_DILUTED (N_TMHMATA, m, ZZ, Tempr, u, p_bed,
CONVERSION_EXP, L_R, X_CO, X_O2, X_N2, X_NO, X_CH4, X_C3H6,
X_C3H8, X_H2O, CONVERSION_MOD, ERROR_EACH, 02

IF (I>90) THEN

ERROR_EACH=1*ERROR_EACH

ENDIF

ERROR=ERROR+ERROR_EACH

print*,I,ERROR

WRITE(230,*), CONVERSION_MOD(1,5), CONVERSION_MOD(1,1),
CONVERSION_MOD(1,2)

WRITE(231,*), CONVERSION_MOD(1,4), CONVERSION_MOD(1,3), 02

ENDDO

CLOSE (1001)

```

CLOSE (1002)

ENDSUBROUTINE SFALMA_NON_DILUTED

END PROGRAM SD