

**ΕΙΔΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΗΣ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΕΚΠΟΜΠΩΝ**

**2008**

# Στοιχεία της Καύσης

- **Καύσιμο**
- **Στοιχειομετρία καύσης**
- **Λόγος αέρα/καυσίμου**
- **Ισοδύναμος λόγος αέρα (equivalence ratio)**
- **Αέριοι ρύποι από την καύση**

# Καύσιμο

## ● **Αέρια Καύσιμα**

- Φυσικό αέριο
- Αέρια διυλιστηρίου

## ● **Υγρά Καύσιμα**

- Κηροζίνη
- Βενζίνη
- Αλκοόλη
- Πετρέλαιο

## ● **Στερεά Καύσιμα**

- Άνθρακας (ανθρακίτης, λιγνίτης, ασφαλτούχος, υποασφαλτούχος)
- Ξύλο

# Καύσιμο

## ● Ιδιότητες Επιλεγμένων Καυσίμων

	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Άλλοι HC <sub>s</sub>	H <sub>2</sub> S	
<b>Φυσικό αέριο (No.1)</b>	77.7	5.6	2.4	1.8	7.0	Βάρος %

	C	H	N	O	S	
<b>Βενζίνη (No.2)</b>	86.4	12.7	0.1	0.1	0.4-0.7	Βάρος %

	Άνθρακας (%)	Πτητικά συστατικά (%)	Υγρασία (%)	Τέφρα (%)	Θερμαντική αξία (10 <sup>6</sup> J kg <sup>-1</sup> )
<b>Ασφαλτούχος (PA)</b>	70.0	20.5	3.3	6.2	33.3
<b>Υποασφαλτούχος (CO)</b>	45.9	30.5	19.6	4.0	23.6
<b>Λιγνίτης (ND)</b>	30.8	28.2	34.8	6.2	16.8

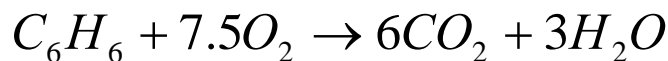
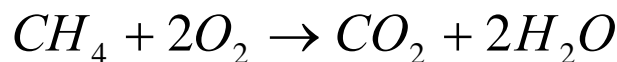
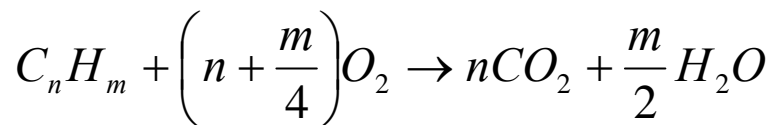
# Στοιχειομετρία Καύσης

## ● Καύση με Οξυγόνο



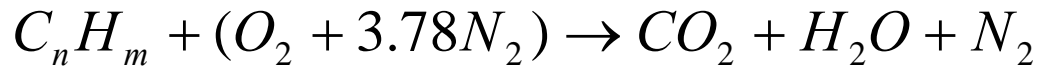
1. Μπορείς να κάνεις το ισοζύγιο της παραπάνω αντίδρασης;
2. Γράψε τις αντιδράσεις καύσης του μεθανίου και του βενζολίου με το οξυγόνο, αντιστοίχως.

## ● Απάντηση



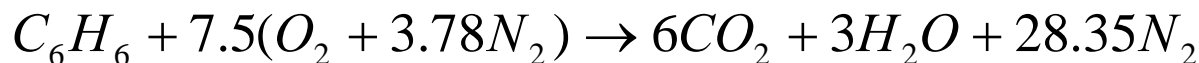
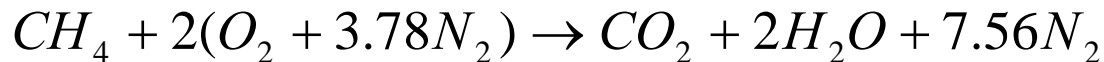
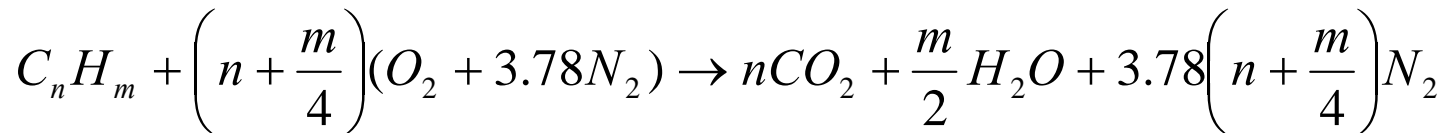
# Στοιχειομετρία Καύσης

## ● Καύση με Αέρα ( $O_2=21\%$ , $N_2=79\%$ )



1. Μπορείς να κάνεις το ισοζύγιο της παραπάνω αντίδρασης;
2. Γράψε τις αντιδράσεις καύσης του μεθανίου και του βενζολίου με τον αέρα, αντιστοίχως.

## ● Απάντηση



# Λόγος Αέρα/Καυσίμου

## ● Λόγος Αέρα-Καυσίμου (ΑΚ)

$$\mathbf{AK} = m_{\text{αέρας}}/m_{\text{καύσιμο}}$$

Όπου:  $m_{\text{αέρας}}$  = μάζα του αέρα στο μίγμα τροφοδοσίας

$m_{\text{καύσιμο}}$  = μάζα του καυσίμου στο μίγμα τροφοδοσίας

Λόγος Καυσίμου-Αέρα:  $\mathbf{KA} = m_{\text{καύσιμο}}/m_{\text{αέρας}} = \mathbf{1/AK}$

## ● Γραμμομοριακός Λόγος Αέρα-Καυσίμου

$$\mathbf{AK}_{\text{mole}} = n_{\text{αέρας}}/n_{\text{καύσιμο}}$$

Όπου :  $n_{\text{αέρας}}$  = γραμμομόρια του αέρα στο μίγμα τροφοδοσίας

$n_{\text{καύσιμο}}$  = γραμμομόρια του καυσίμου στο μίγμα τροφοδοσίας



Ποιος είναι ο λόγος Αέρα-Καυσίμου στη στοιχειομετρική καύση του μεθανίου και του βενζολίου, αντιστοίχως;

# Λόγος Αέρα / Καυσίμου

## ● Πλούσιο μίγμα

- περισσότερο καύσιμο απ' ότι είναι απαραίτητο

$$(AK)_{\text{μίγματος}} < (AK)_{\text{στοιχειομετρικό}}$$

## ● Φτωχό μίγμα

- περισσότερος αέρας απ' ότι είναι απαραίτητο

$$(AK)_{\text{μίγματος}} > (AK)_{\text{στοιχειομετρικό}}$$

**Τα περισσότερα συστήματα καύσης δουλεύουν υπό φτωχές συνθήκες. *Γιατί είναι αυτό ευνοϊκότερο;***



Εξετάστε την καύση της μεθανόλης σε ένα κινητήρα. Εάν ο λόγος Αέρα-Καυσίμου στο πραγματικό μίγμα είναι 20, ο κινητήρας δουλεύει υπό πλούσιες ή φτωχές συνθήκες;



# Ισοδύναμος Λόγος Αέρα

**Ισοδύναμος Λόγος Αέρα:** δείχνει την απόκλιση ενός πραγματικού μίγματος από τις στοιχειομετρικές συνθήκες.

$$\phi = \frac{(KA)_{\text{πραγματικό}}}{(KA)_{\text{στοιχειομετρικό}}} = \frac{(AK)_{\text{στοιχειομετρικό}}}{(AK)_{\text{πραγματικό}}}$$



Η καύση του μεθανίου έχει ισοδύναμο λόγο αέρα  $\phi=0.8$  σε συγκεκριμένες συνθήκες. Ποιο είναι το ποσοστό επί της εκατό της περίσσειας αέρα (ΠΑ) που χρησιμοποιείται στην καύση;

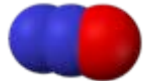
# Οξείδια του Αζώτου



**Μονοξείδιο του αζώτου, NO**



**Διοξείδιο του αζώτου, NO<sub>2</sub>**



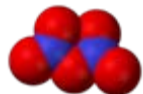
**Υποξείδιο του αζώτου, N<sub>2</sub>O**



**Τριοξείδιο του διαζώτου, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

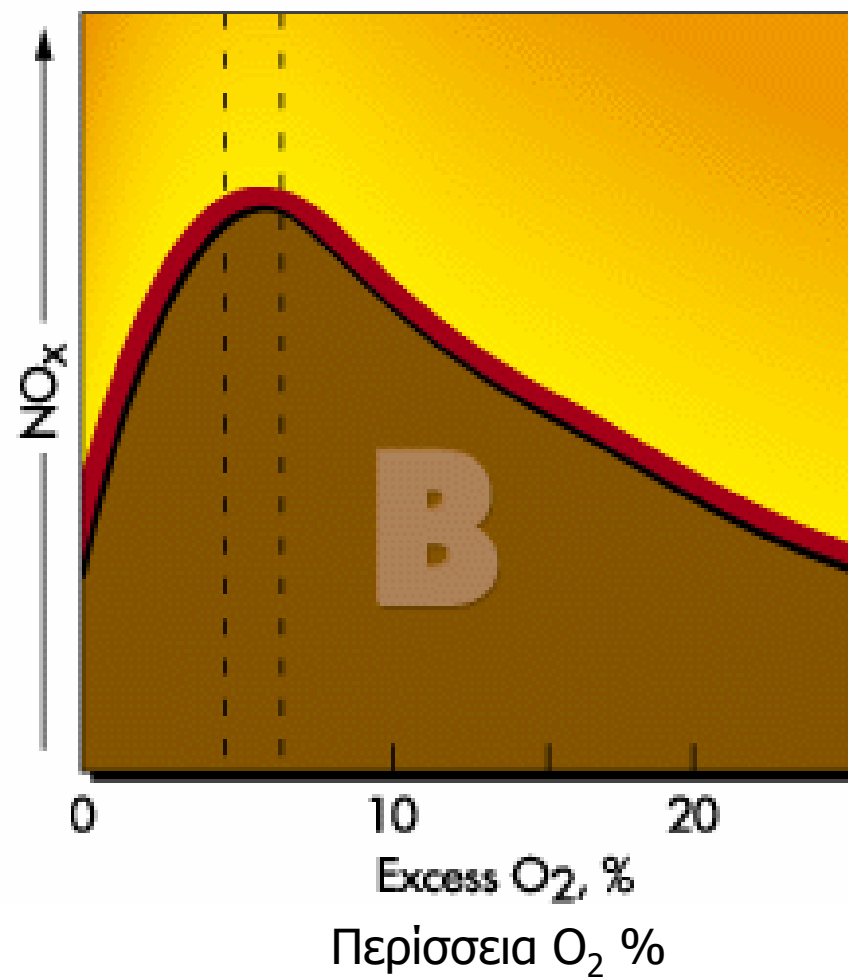
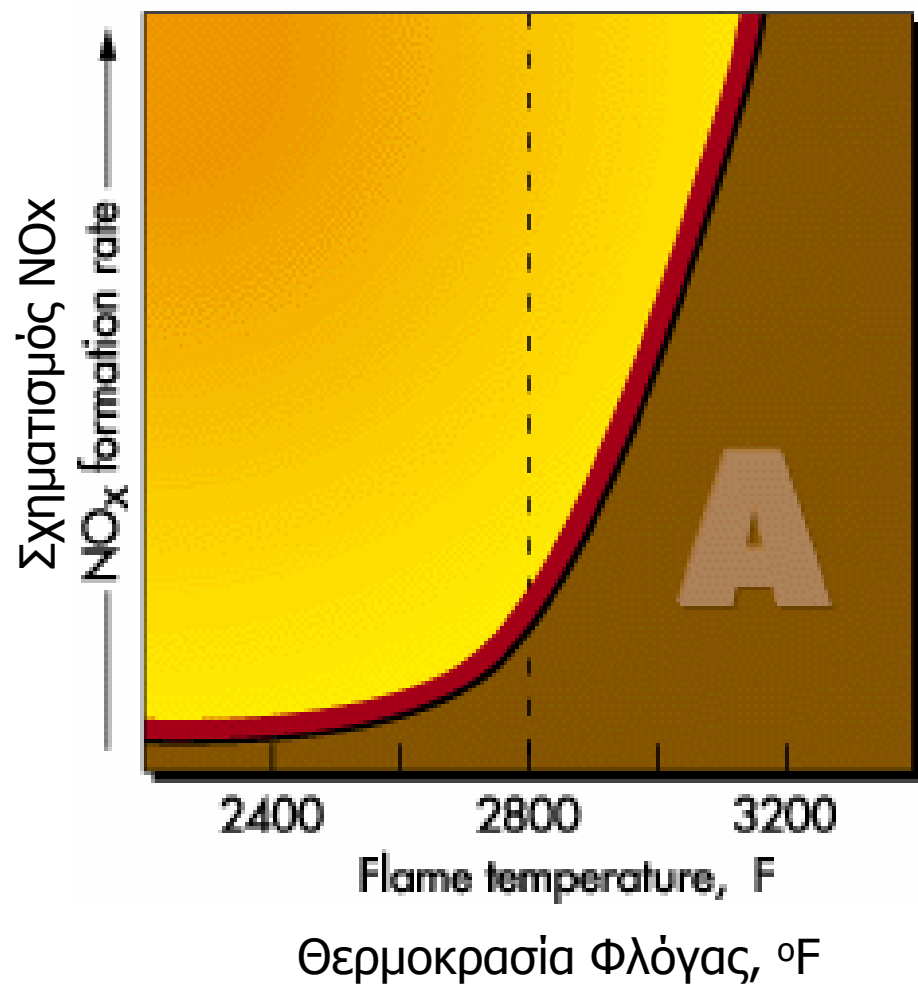


**Τετραοξείδιο του διαζώτου, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**



**Πεντοξείδιο του διαζώτου, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

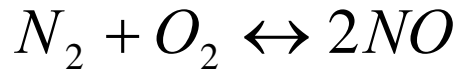
# Σχηματισμός NOx



# Σχηματισμός των $\text{NO}_x$ και του $\text{CO}$ κατά την Καύση

## ● **Θερμικός σχηματισμός (thermal) $\text{NO}_x$**

- Οξείδωση του ατμοσφαιρικού  $\text{N}_2$  σε υψηλές θερμοκρασίες



- Ο θερμικός σχηματισμός των  $\text{NO}_x$  ευνοείται στις υψηλότερες θερμοκρασίες

## ● **Σχηματισμός $\text{NO}_x$ από το καύσιμο (fuel $\text{NO}_x$ )**

- Οξείδωση των ενώσεων του αζώτου που περιέχονται στο καύσιμο

## ● **Σχηματισμός του $\text{CO}$**

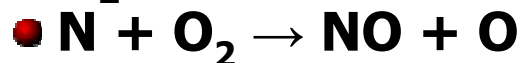
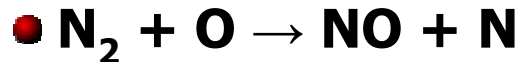
- Ατελής καύση
- Διάσπαση του  $\text{CO}_2$  σε υψηλές θερμοκρασίες



# Θερμικός Σχηματισμός NO<sub>x</sub>

Αφορά τα NO<sub>x</sub> που σχηματίζονται κατά την οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες του διατομικού αζώτου που βρίσκεται στον αέρα καύσης. Ο ρυθμός σχηματισμού είναι κυρίως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής του αζώτου σε αυτή τη θερμοκρασία. Σε υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως πάνω από 1600 C (2900 F), το μοριακό άζωτο (N<sub>2</sub>) και οξυγόνο (O<sub>2</sub>) του αέρα καύσης διασπώνται στις ατομικές τους φάσεις και συμμετέχουν σε μία σειρά από αντιδράσεις.

Οι τρεις κύριες αντιδράσεις που παράγουν NO<sub>x</sub> από θέρμανση είναι:  
(Επεκτεταμένος μηχανισμός Zeldovich)



Και οι τρεις αντιδράσεις είναι αντιστρεπτές. Ο Zeldovich ήταν ο πρώτος που εισηγήθηκε τη σπουδαιότητα των δύο πρώτων αντιδράσεων. Η τελευταία αντίδραση του ατομικού αζώτου με τη ρίζα υδροξυλίου προστέθηκε στο μηχανισμό από τους Lavonnie, Heywood και Keck και δίνει μια σημαντική συνεισφορά στο θερμικό σχηματισμό NO<sub>x</sub>.

# Σχηματισμός $\text{NO}_x$ από το Καύσιμο

Αφορά τα  $\text{NO}_x$  που σχηματίζονται από καύσιμα που περιέχουν άζωτο (όπως κάποιοι συγκεκριμένοι άνθρακες και πετρέλαια) με τη μετατροπή του αζώτου του καυσίμου σε  $\text{NO}_x$  κατά τη διάρκεια της καύσης. Το άζωτο που είναι δεσμευμένο στο καύσιμο απελευθερώνεται σαν ελεύθερη ρίζα και τελικά σχηματίζει ελεύθερο  $\text{N}_2$ , ή  $\text{NO}$ . Τα  $\text{NO}_x$  που σχηματίζονται από το καύσιμο μπορούν να συνεισφέρουν έως και 50% των συνολικών εκπομπών κατά την καύση του πετρελαίου και έως και 80% κατά την καύση του άνθρακα. Παρόλο που ο πλήρης μηχανισμός δεν είναι πλήρως κατανοητός, υπάρχουν δύο βασικά μονοπάτια σχηματισμού.

- Το πρώτο αφορά την οξειδωση του πτητικού στοιχείου του αζώτου κατά τα αρχικά στάδια της καύσης. Κατά την απελευθέρωση και πριν την οξειδωση των πτητικών, το άζωτο αντιδρά και σχηματίζει διάφορα ενδιάμεσα που στη συνέχεια οξειδώνονται σε  $\text{NO}$ . Εάν τα πτητικά αναπτυχθούν σε αναγωγική ατμόσφαιρα, το άζωτο που αναπτύχθηκε μπορεί άμεσα να σχηματίσει αέριο άζωτο, αντί για  $\text{NO}_x$ .
- Το δεύτερο αφορά την καύση του αζώτου που περιέχεται στην ανθρακοποιημένη φάση (char) που δημιουργείται κατά τη διάρκεια της καύσης. Αυτή η αντίδραση συμβαίνει πολύ πιο αργά από την πτητική φάση. Μόνο το 20% περίπου του αζώτου του char τελικά εκπέμπεται σαν  $\text{NO}_x$ , καθώς πολλά από τα  $\text{NO}_x$  που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας ανάγονται σε άζωτο από το char, το οποίο είναι σχεδόν καθαρός άνθρακας.

# Σχηματισμός Prompt NO<sub>x</sub>

(Prompt: αναμενόμενος, άμεσος)

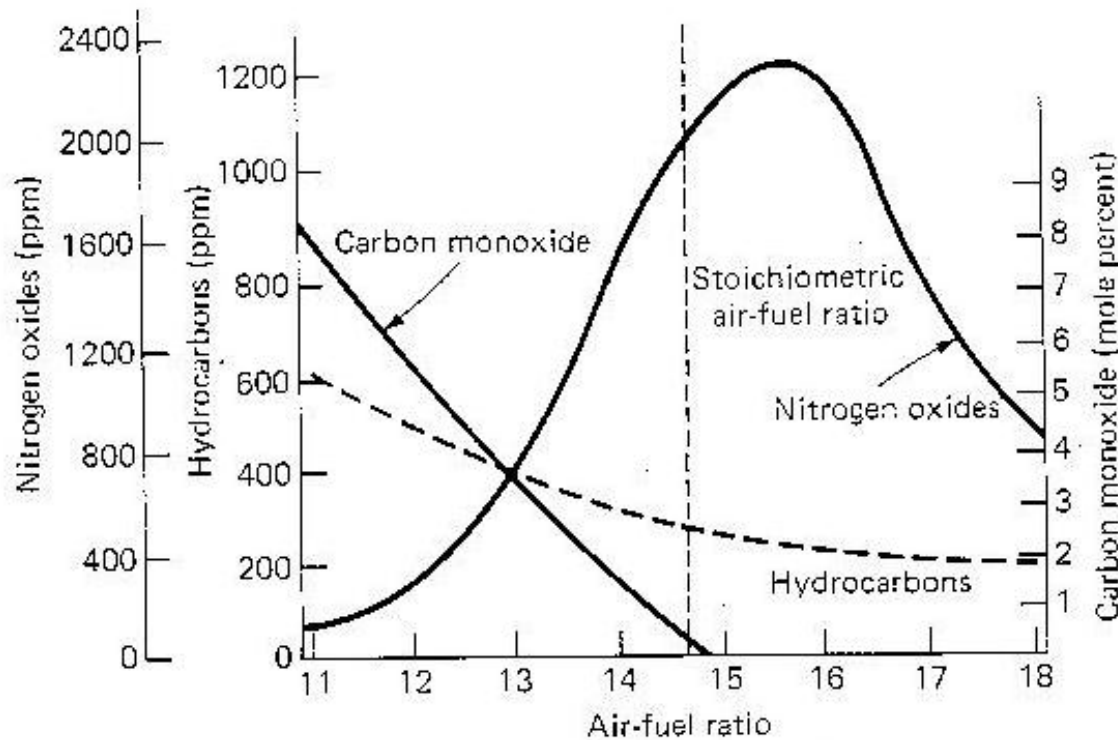
Αυτή η τρίτη πηγή σχηματισμού NO<sub>x</sub> αποδίδεται στην αντίδραση του ατμοσφαιρικού αζώτου N<sub>2</sub>, με ρίζες όπως C, CH, και CH<sub>2</sub> τμήματα που προέρχονται από το καύσιμο, όταν ο σχηματισμός δεν μπορεί να εξηγηθεί από τις δύο προαναφερθείσες διαδικασίες. Συμβαίνει στα πρωταρχικά στάδια της καύσης και έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό σταθερών στοιχείων του αζώτου όπως NH, HCN, H<sub>2</sub>CN και CN<sup>-</sup> που μπορούν να οξειδωθούν σε NO.

Στα καύσιμα που περιέχουν άζωτο, η συγκέντρωση των NO<sub>x</sub> που σχηματίζονται με τον μηχανισμό αυτό είναι ιδιαίτερα μικρή και γενικά λαμβάνεται υπόψη μόνο για την επίτευξη εκτιμήσεων ακριβείας των εκπομπών NO<sub>x</sub>.

# Αέριοι Ρύποι από Καύση Συναρτήσεις του Λόγου Αέρα/Καυσίμου

Internal Combustion Engine

97



**Figure 3.6.** Exhaust hydrocarbons, carbon monoxide, and nitric oxide as a function of air-fuel ratio. Πηγή: Seinfeld, J. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution.



Πως εξηγούνται οι τάσεις των καυσαερίων HCs, CO, και NO<sub>x</sub> σε συνάρτηση του λόγου αέρα-καυσίμου;



# Αέριοι Ρύποι από Καύση Συναρτήσεις του Λόγου Αέρα/Καυσίμου

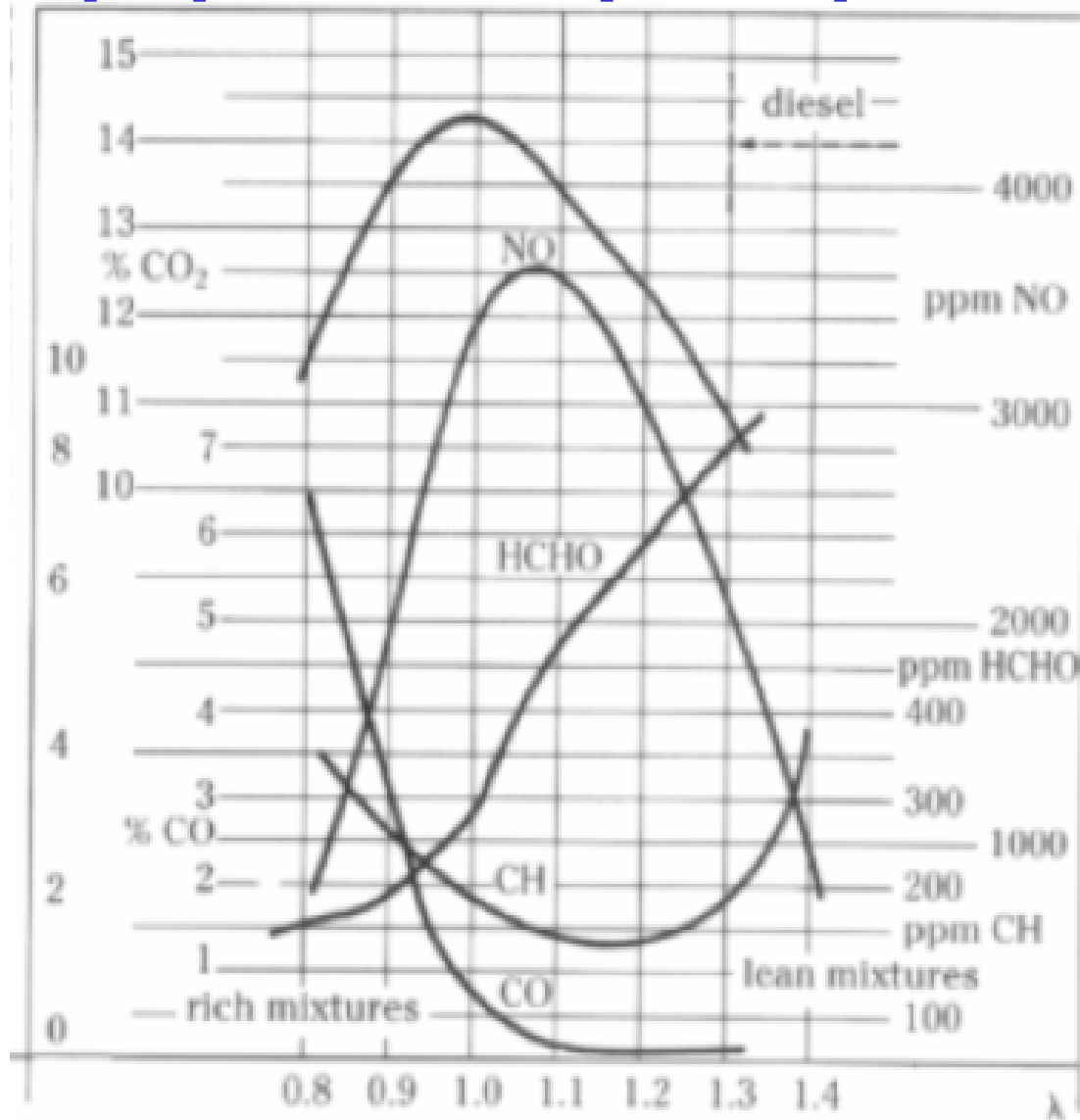
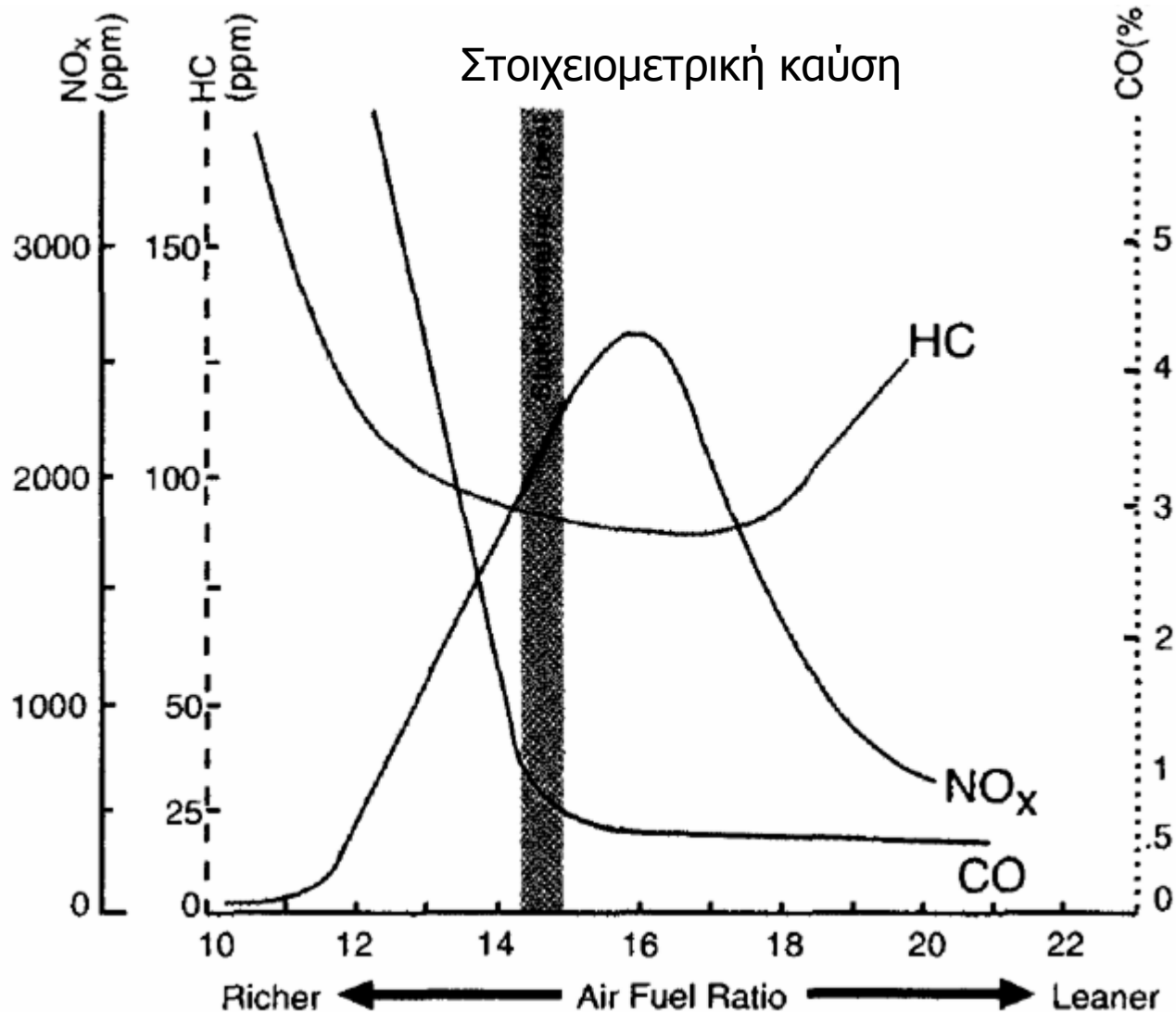


Fig 10.1 Pollutants as a function of air/fuel ratio

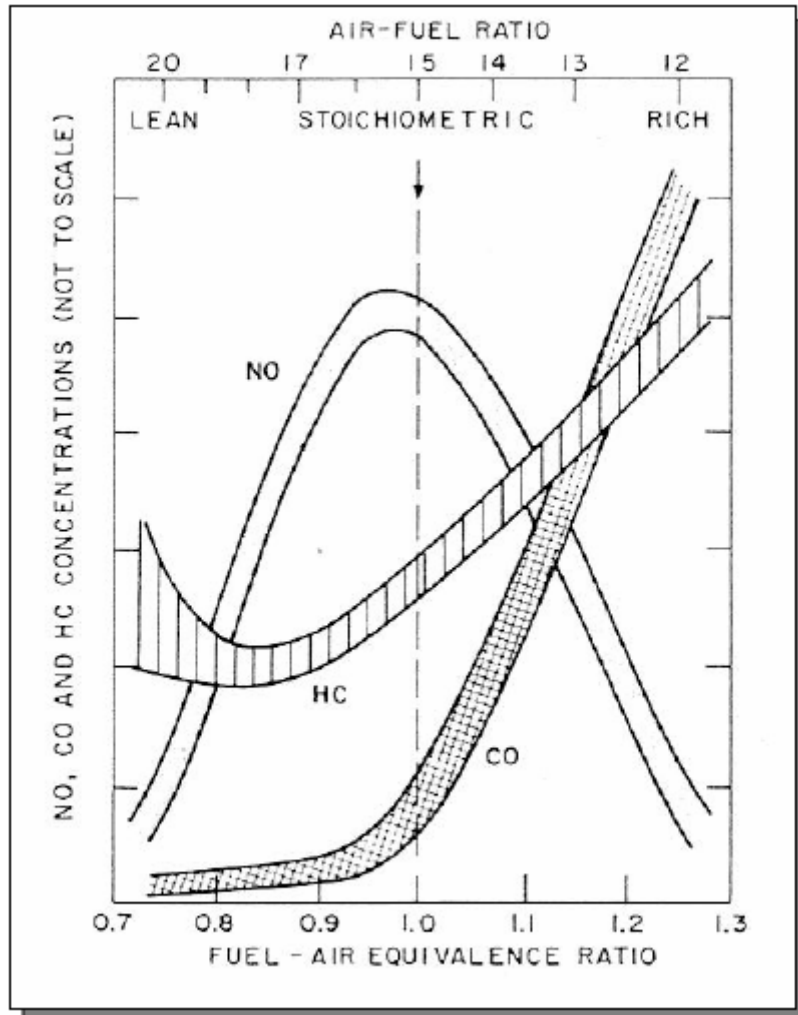
# Αέριοι Ρύποι από Καύση

## Συναρτήσεις του Λόγου Αέρα/Καυσίμου



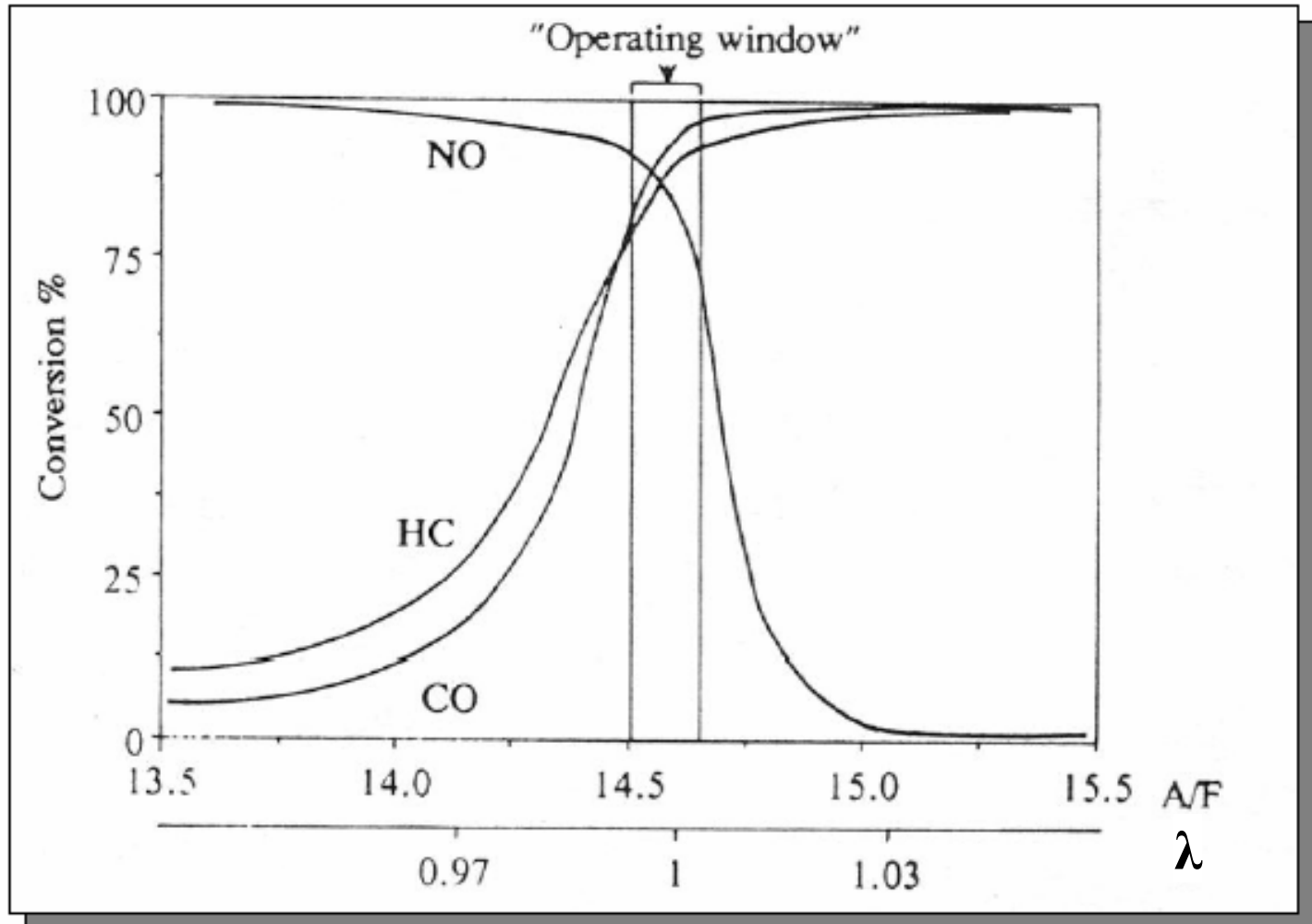
# Σχηματισμός NO, CO και C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> σε βενζινοκινητήρα

## Επίδραση του λ

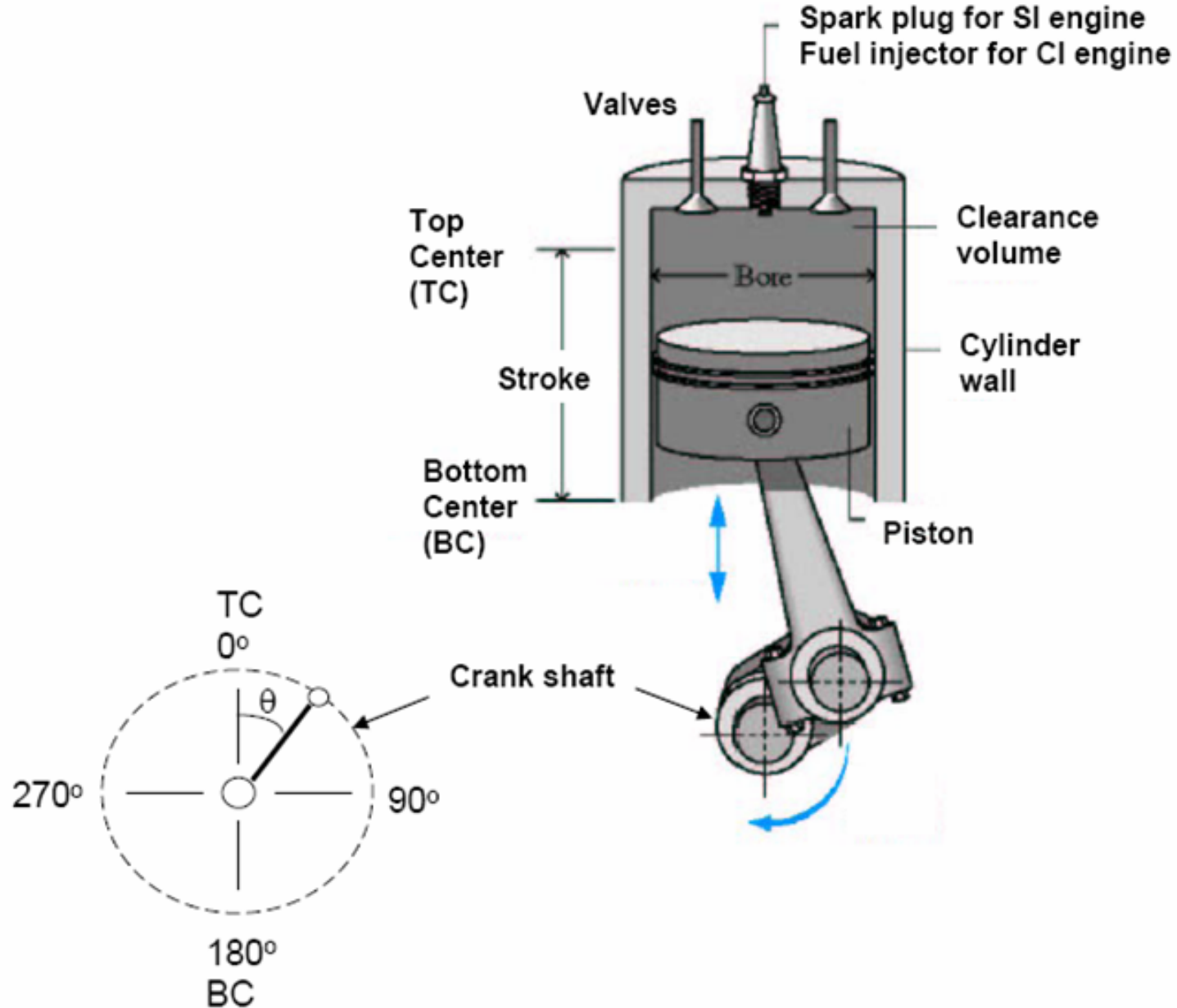


Ισοδύναμος λόγος αέρα =  $1/\lambda$

# Παράθυρο Λειτουργίας Τριοδικού Καταλυτικού Μετατροπέα Καυσαερίων Αυτοκινήτου



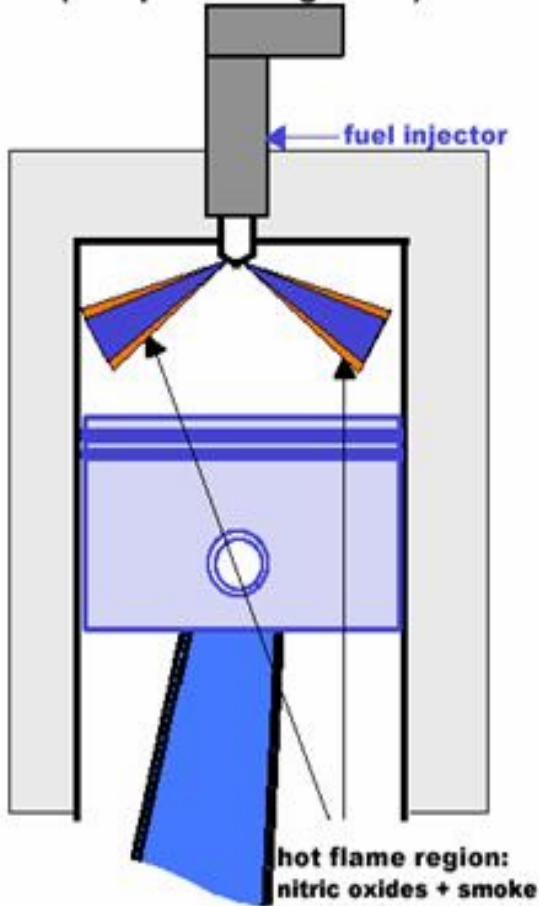
# Κινητήρας Εσωτερικής Καύσης



# Τύποι Κινητήρων Εσωτερικής Καύσης Με Έμβολο

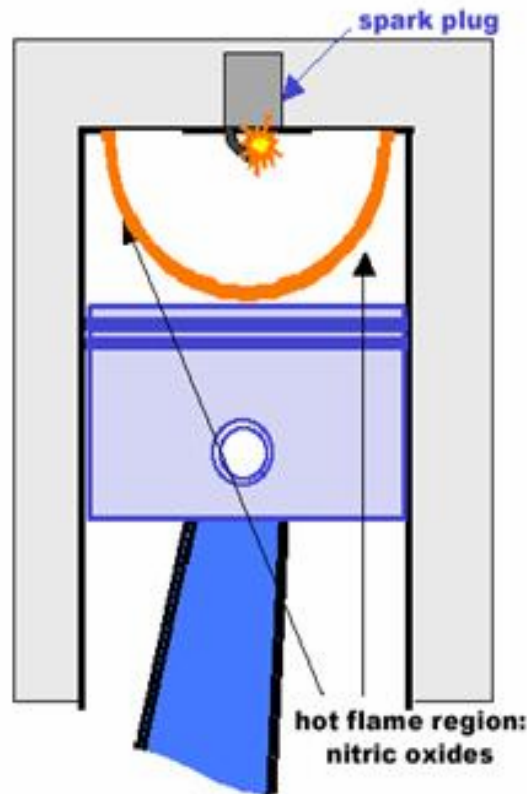
## Diesel Engine

(compression ignition)



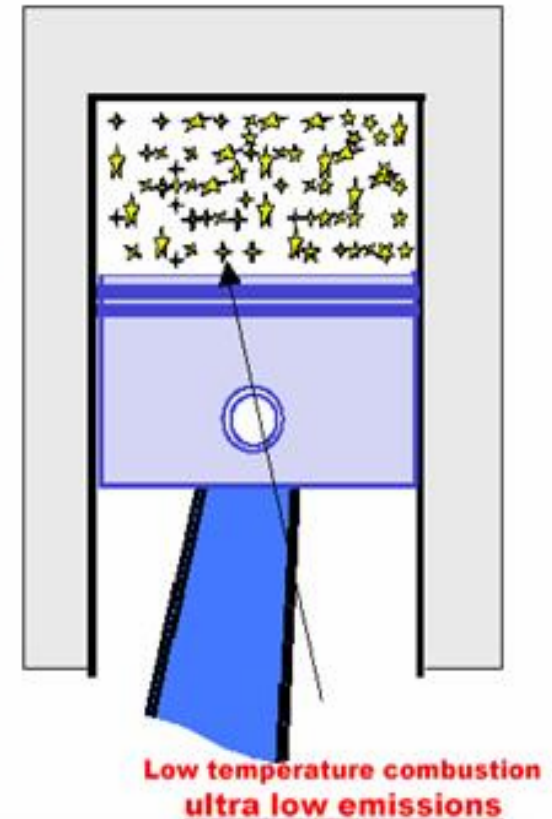
## Gasoline Engine

(spark ignited)



## HCCI Engine

(Homogeneous Charge  
Compression Ignition)



# Τύποι Εμβολοφόρων Κινητήρων Εσωτερικής Καύσης

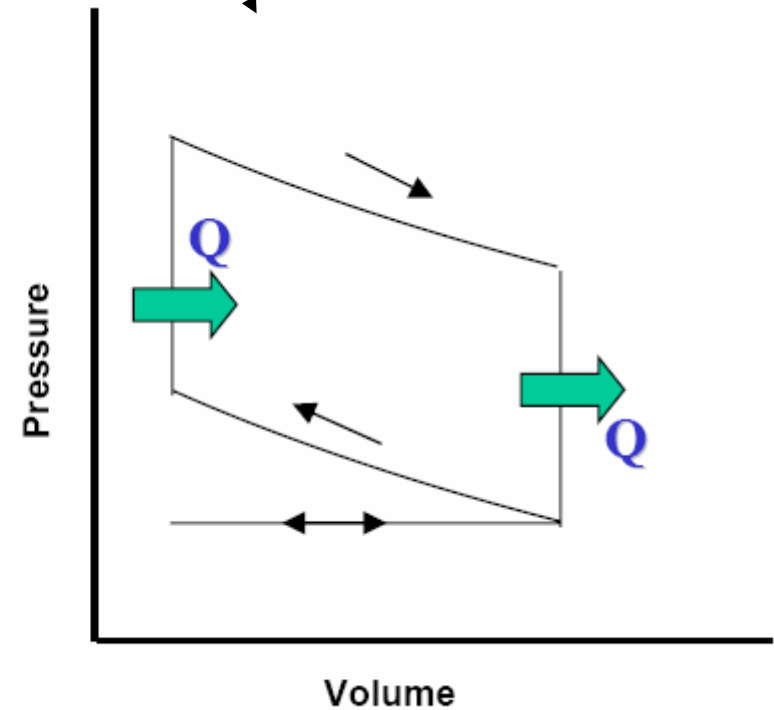
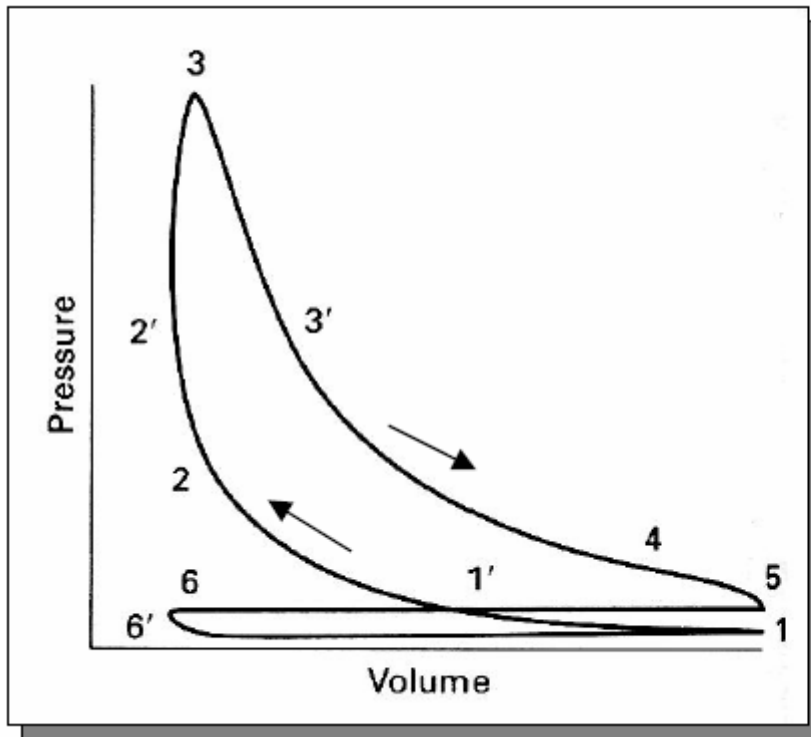
## ● Κινητήρας Diesel

- Κινητήρας Ανάφλεξης με Συμπίεση
- Πετρελαιοκινητήρας κατά κύριο λόγο, αλλά επίσης και biodiesel και άλλα έλαια
- Υψηλός λόγος συμπίεσης, ακριβότερα υλικά, καλύτερη θερμική απόδοση (η υψηλότερη κινητήρα εσωτ. Καύσης), υψηλή ροπή σε χαμηλές στροφές

## ● Κινητήρας Otto

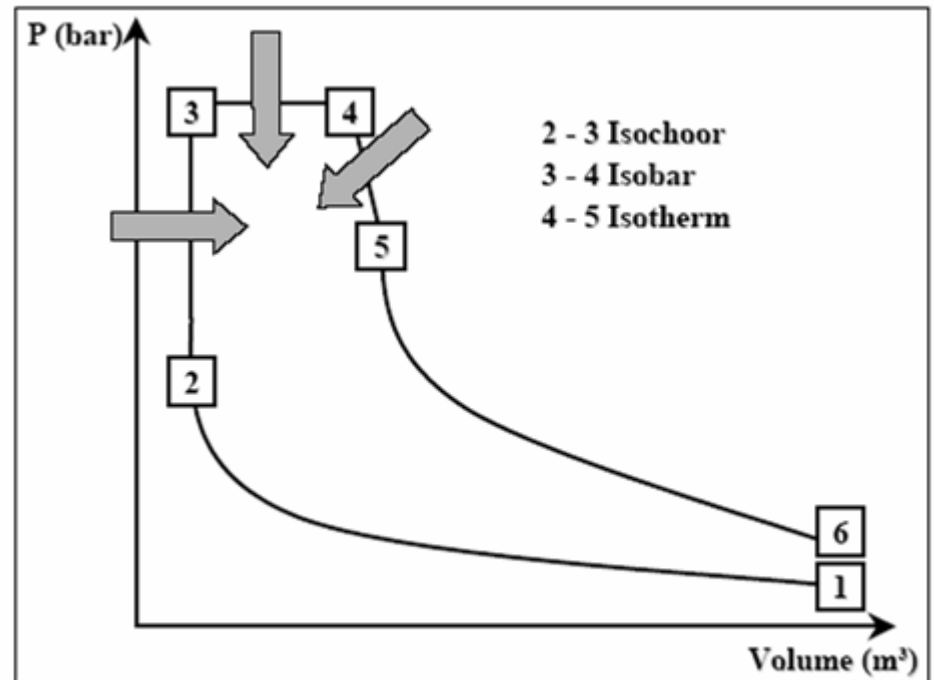
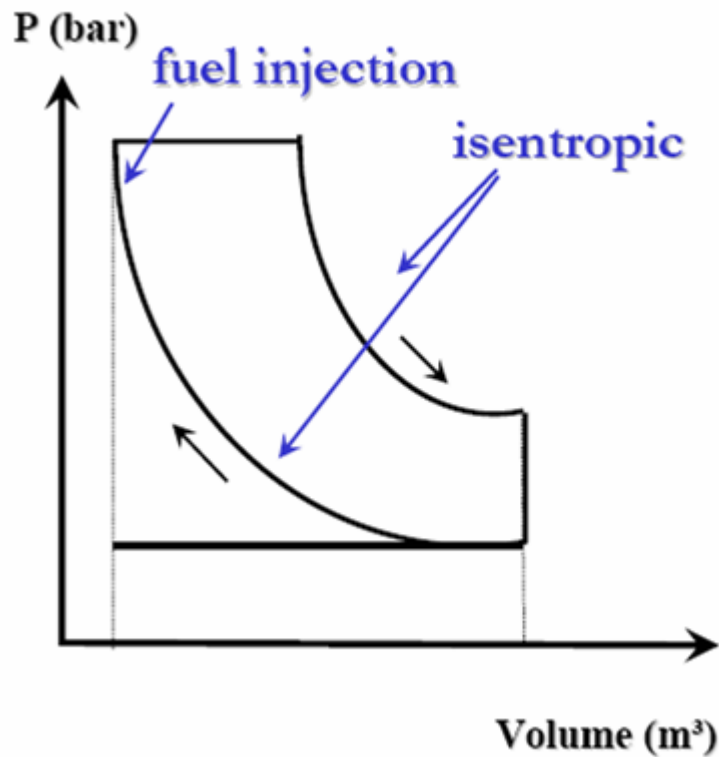
- Κινητήρας Ανάφλεξης με Σπινθήρα
- Βενζινοκινητήρας κατά κύριο λόγο, αλλά επίσης και υγραέριο, αιθανόλη, μεθανόλη, φυσικό αέριο
- Γρήγορη επιτάχυνση, χαμηλότερη συμπίεση για αποφυγή knocking/αυτανάφλεξης («χτυπάει πειράκια»)

# Ο Κύκλος του Otto: P-V διάγραμμα (πραγματικό και ιδανικό)





# Ο Κύκλος του Diesel: P-V διάγραμμα (ιδανικό)



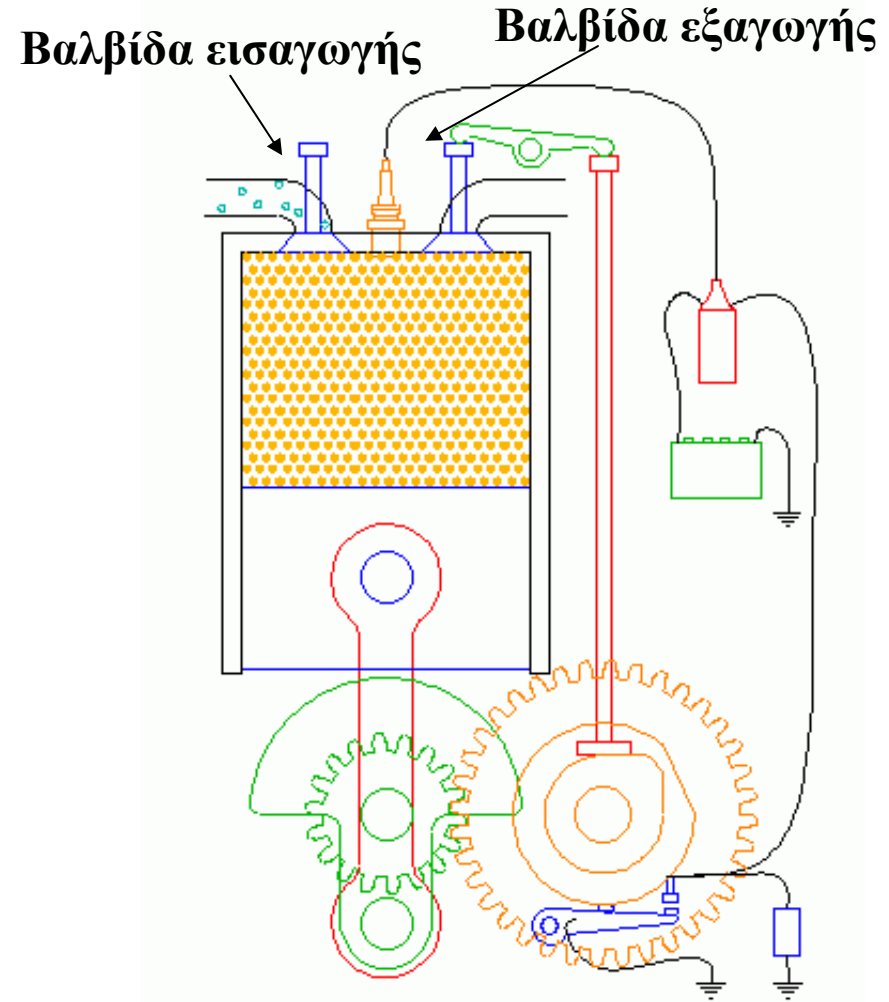
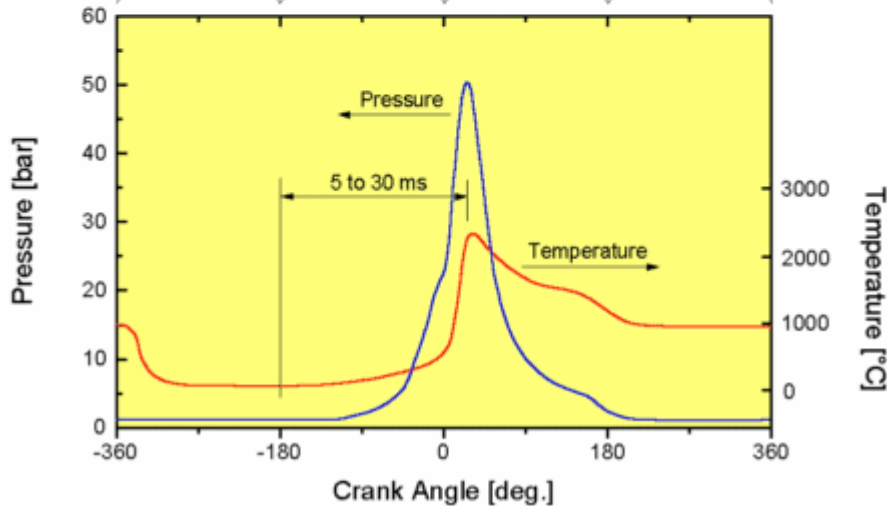
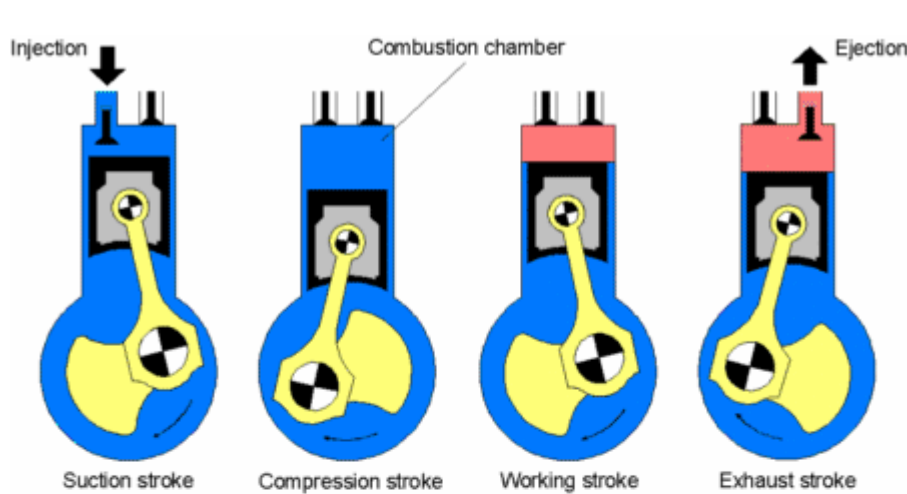
# Θερμική Απόδοση Διαφόρων Μονάδων Παραγωγής Ενέργειας

## Best thermal efficiency estimates for various power plants

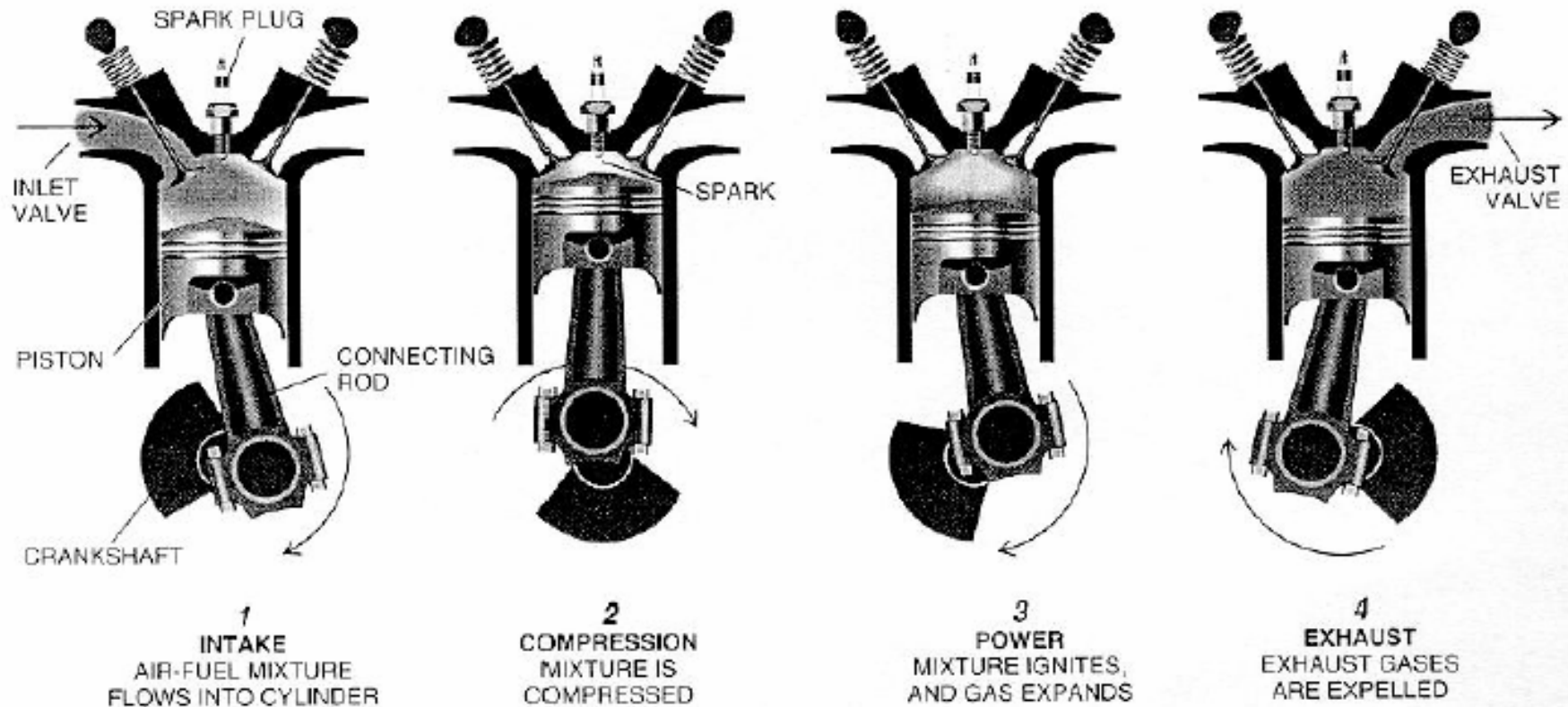
Power plant type	Efficiency (%)
Spark-ignited, port-injected, stoichiometric	31.5
Direct-injected, spark-ignited, stoichiometric	33
Direct-injected, spark-ignited, lean, early injection	34.5
Indirect-injected diesel	35.5
Direct-injected, spark-ignited, lean, late injection	38
Gas turbine	38
High-speed, direct-injected diesel	43
Heavy-duty, direct-injected diesel (HDDI)	46
Fuel cell	52
Turbocompounded, HDDI diesel	54

# Τετράχρονοι Εμβολοφόροι Κινητήρες

Μία φάση εκτόνωσης για κάθε δύο περιστροφές του στροφαλοφόρου



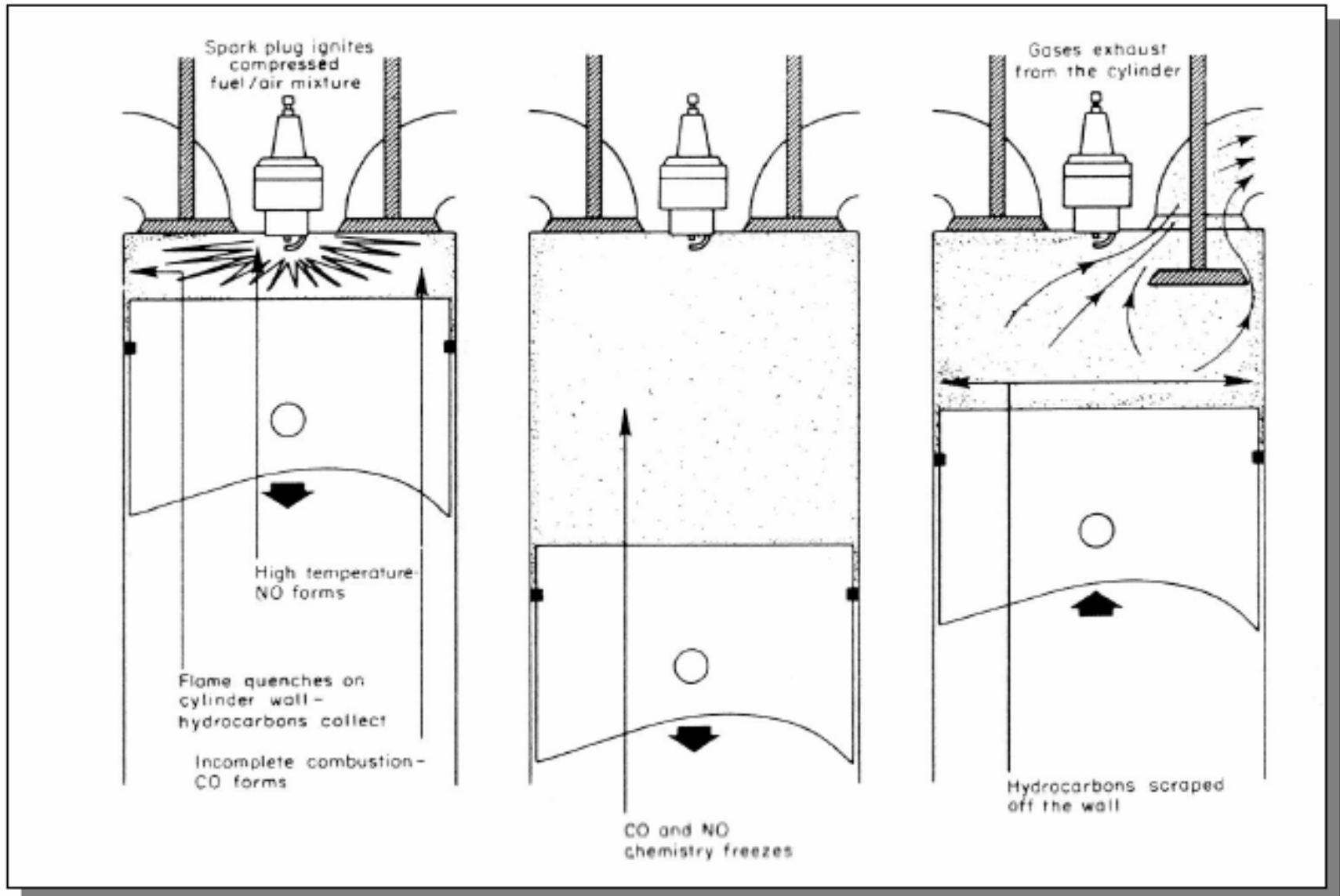
# 4χρονος Εμβολοφόρος Κινητήρας Ανάφλεξη με Σπινθήρα



FOUR-STROKE CYCLE powers most of today's cars. Advanced designs enable control of air and fuel that flow into the cylinder.

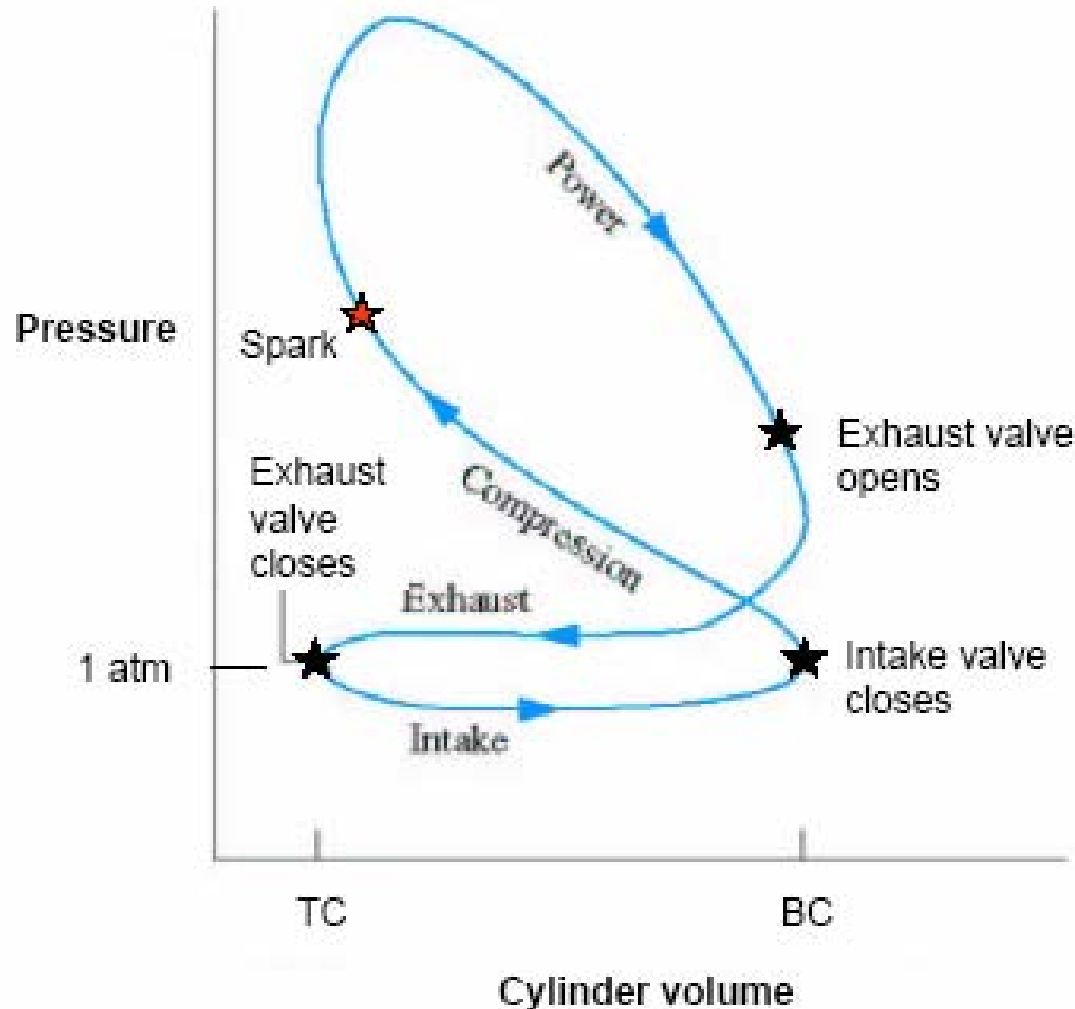
der. Decreasing the work to pump gases in and out of the cylinder provides further opportunity to conserve energy.

# Σχηματισμός NO, CO και C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> ρύπων σε κινητήρα με ανάφλεξη σπινθήρα

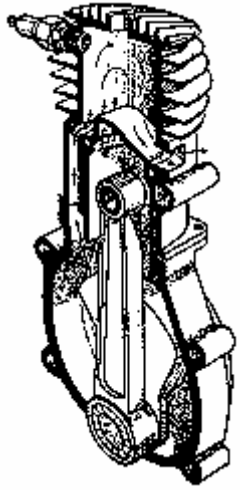


# Πραγματικό Διάγραμμα Πίεσης-Όγκου σε Τετράχρονο Κινητήρα με Ανάφλεξη Σπινθήρα

Μία φάση εκτόνωσης για κάθε δύο περιστροφές του στροφαλοφόρου

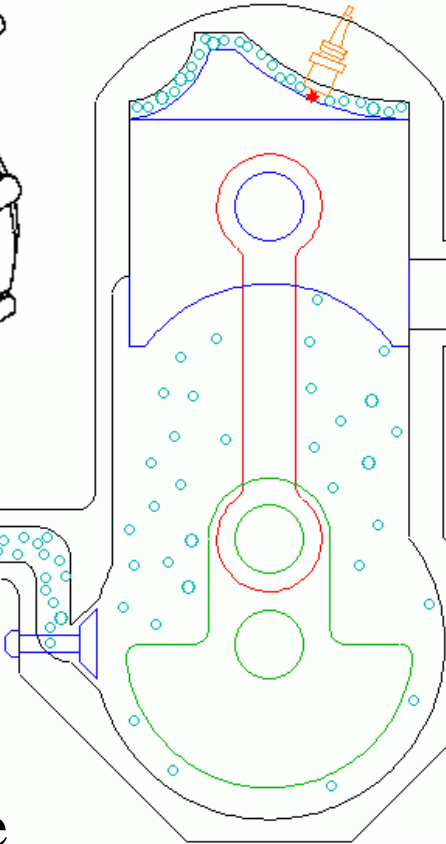


# Δίχρονοι Κινητήρες

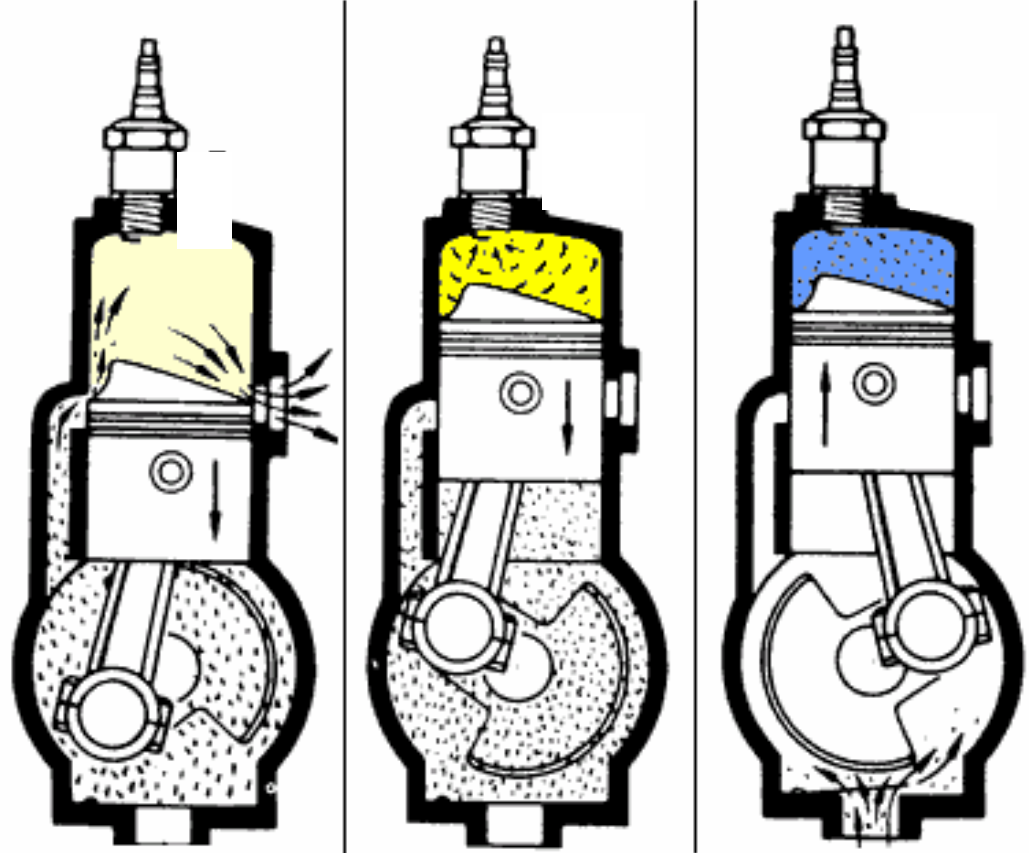


intake

Reed Valve

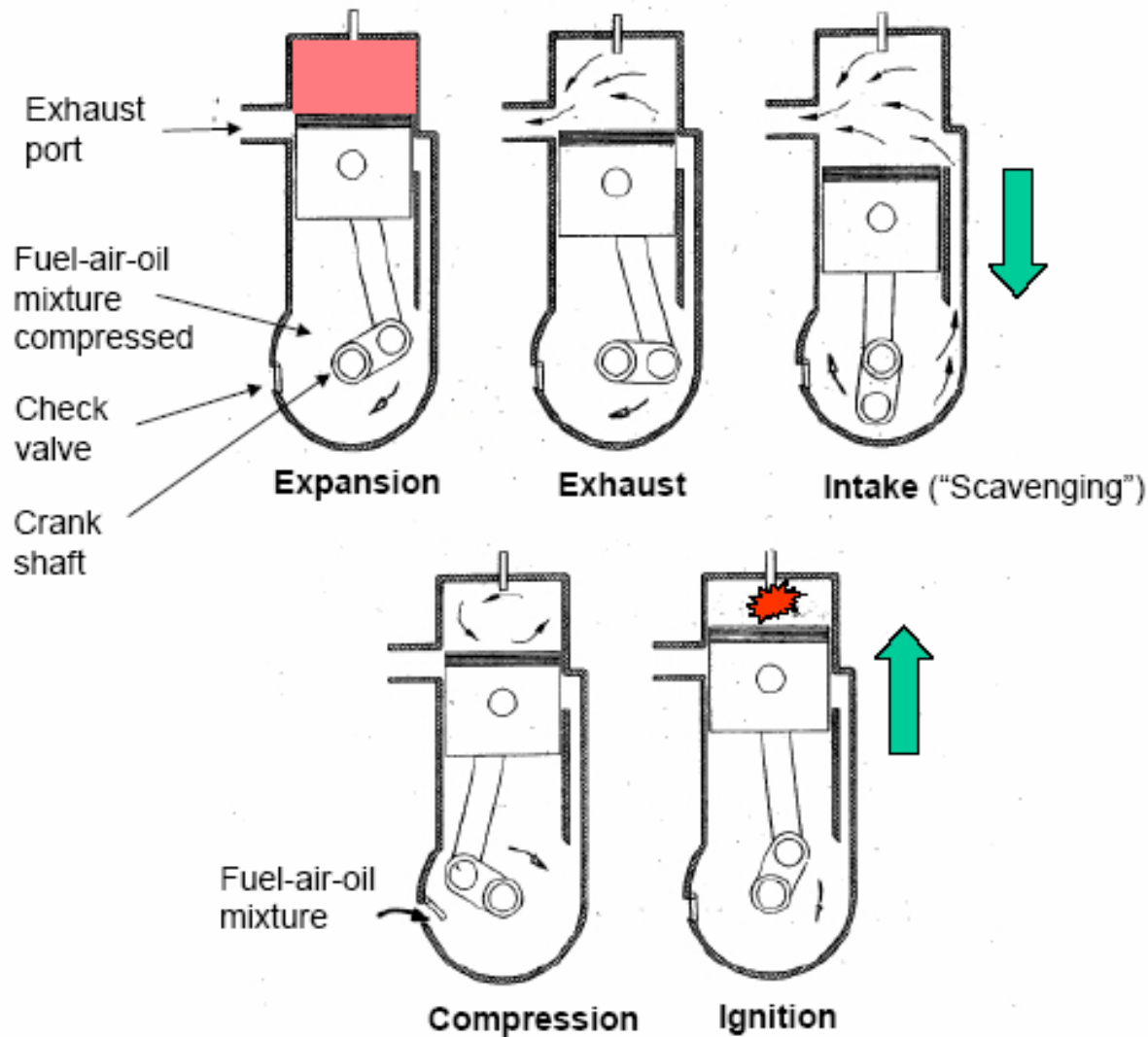


2-stroke





# Δίχρονοι Κινητήρες Ανάφλεξης Σπινθήρα





# Δίχρονοι Κινητήρες

- Δεν υπάρχει ξεχωριστή φάση εισαγωγής και εξαγωγής
- Μία φάση εκτόνωσης ανά περιστροφή
- Δύο χρόνοι ανά κύκλο

**1<sup>ος</sup> χρόνος:** Το μίγμα καυσίμου-αέρα εισάγεται στο θάλαμο και συμπιέζεται, στο τέλος του 1<sup>ου</sup> χρόνου ξεκινά η καύση

**2<sup>ος</sup> χρόνος:** Τα προϊόντα της καύσης διογκώνονται παράγοντας ενέργεια και στην συνέχεια εξαντλούνται

\* Η ενέργεια μεταδίδεται στο στροφαλοφόρο άξονα σε κάθε περιστροφή

# Που χρησιμοποιούνται;

## Κινητήρες μικρού μεγέθους

- Πρότυποι κινητήρες, μηχανάκια, αλυσο-πρίονα, μοτοσικλέτες κτλ.

## Κινητήρες μεγάλου μεγέθους

- Μηχανές πλοίων, εφαρμογές για παραγωγή ενέργειας

# Κινητήρες Ανάφλεξης Σπινθήρα Μικρού Μεγέθους

## Πλεονεκτήματα

- Συμπαγής
- Ελαφρύς
- Απλοποιημένος
- Ανθεκτικός
- ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΟΣ

## Μειονεκτήματα

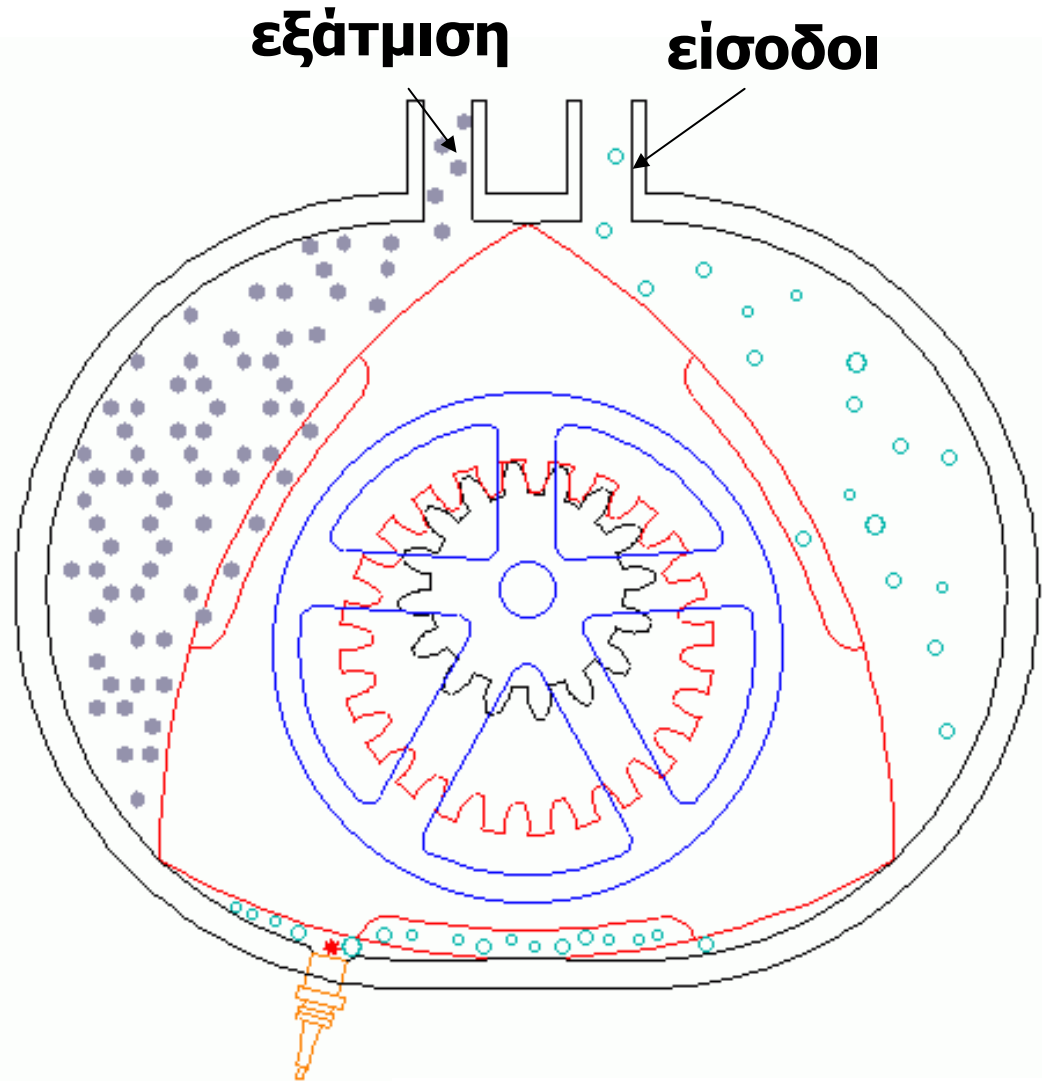
- Μικρή απόπλυση  
(ανταλλαγή αερίων)
- Βραχυκύκλωμα του  
καυσίμου
- Υψηλές θερμικές τάσεις

# Κινητήρες Wankel

(περιστροφικός κινητήρας/rotary engine)

**+: Δεν έχει βαλβίδες**  
**Συνεχής κίνηση**  
**→ Λιγότερες δονήσεις**

**-: Διαρροές στα σημεία**  
**στεγανοποίησης**  
**(κορυφές του**  
**τριγώνου)**  
**→ Χαμηλός λόγος**  
**συμπίεσης**  
**→ Ρύπανση (υψηλά**  
**επίπεδα HC και CO)**

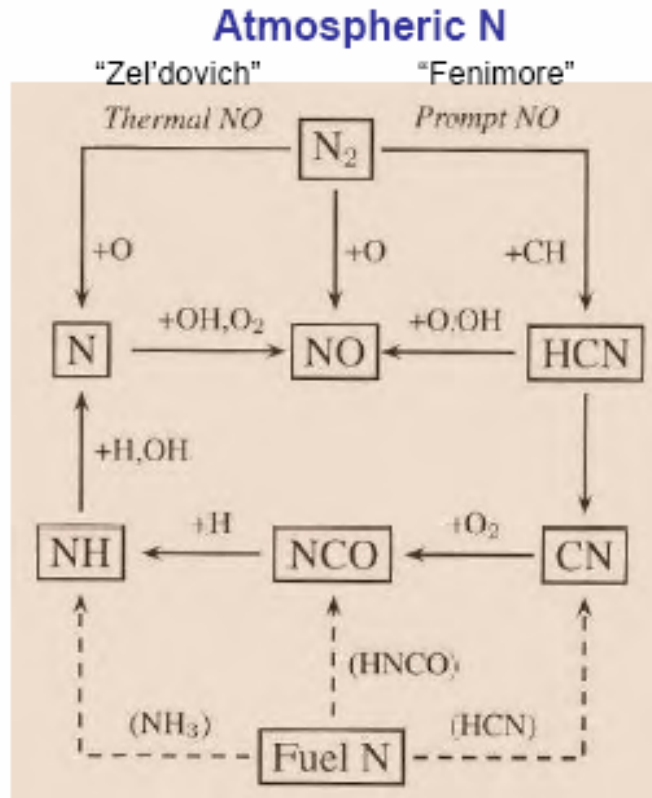


# Σχηματισμός $\text{NO}_x$ σε Κινητήρες

- **Τα  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$  &  $\text{NO}_2$ ) σχηματίζονται:**
  - Στο μέτωπο της φλόγας
  - Στο αέριο που αποχωρεί από τη φλόγα
  - Κάποια μικρά ποσοστά μέσα στη φλόγα
- **Ο σχηματισμός επηρεάζεται από:**
  - Το λόγο Αέρα-Καυσίμου
  - Το ποσοστό των αερίων που έχουν καεί
  - Το χρονισμό ανάφλεξης
- **Κινητήρες Diesel-Τα  $\text{NO}_x$  αποτελούν μεγάλο πρόβλημα**
  - Το καύσιμο καίγεται εξαιτίας της υψηλής πίεσης συμπίεσης σε υψηλές θερμοκρασίες
  - Υψηλότερες θερμοκρασίες έχουν σαν αποτέλεσμα υψηλότερα  $\text{NO}_x$

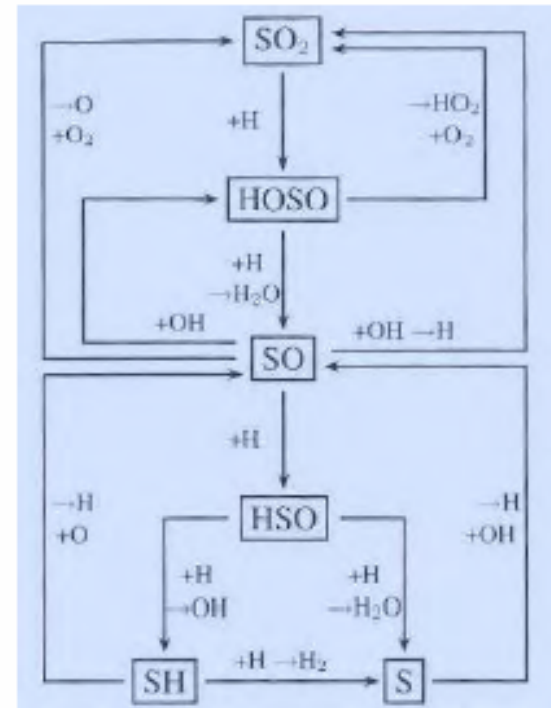
# Σχηματισμός Ρύπων NO<sub>x</sub> (και SO<sub>x</sub>)

Αντιδράσεις του συνόλου των ελεύθερων ριζών σε φλόγες που περιλαμβάνουν και καταλήγουν σε NO<sub>x</sub> και SO<sub>x</sub>



The main volatile from biomass is NH<sub>3</sub>.  
From coal it is HCN.

Pathways of S-containing fragments in fuel-rich conditions



Fuel-bound S is largely released in the gas-phase as H<sub>2</sub>S or organo-sulphur compounds

# Σχηματισμός CO σε Κινητήρες

- Ο σχηματισμός του CO είναι απαραίτητο ενδιάμεσο στάδιο για τη διαδικασία οξειδωσης των HC
- Όλο το CO δεν μετατρέπεται σε CO<sub>2</sub>
- Παράγοντες
  - Όσο πιο κρύα είναι μια μηχανή, τόσο περισσότερη ποσότητα CO θα σχηματιστεί
  - Ο λόγος Αέρα-Καύσιμου είναι παράγοντας «κλειδί»
  - Περισσότερα CO σχηματίζονται εάν το όχημα είναι στο ρελαντί ή κινείται αργά

# Εκπομπές άκαυστων ΗC σε Κινητήρες

## ● Τρεις τρόποι

- Από εξαέρωση
- Στο στροφαλοθάλαμο
- Στην εξατμηση

## ● Λόγω της επίδρασης της ανομοιογένειας του μίγματος

## ● Σε σημεία χαμηλών θερμοκρασιών

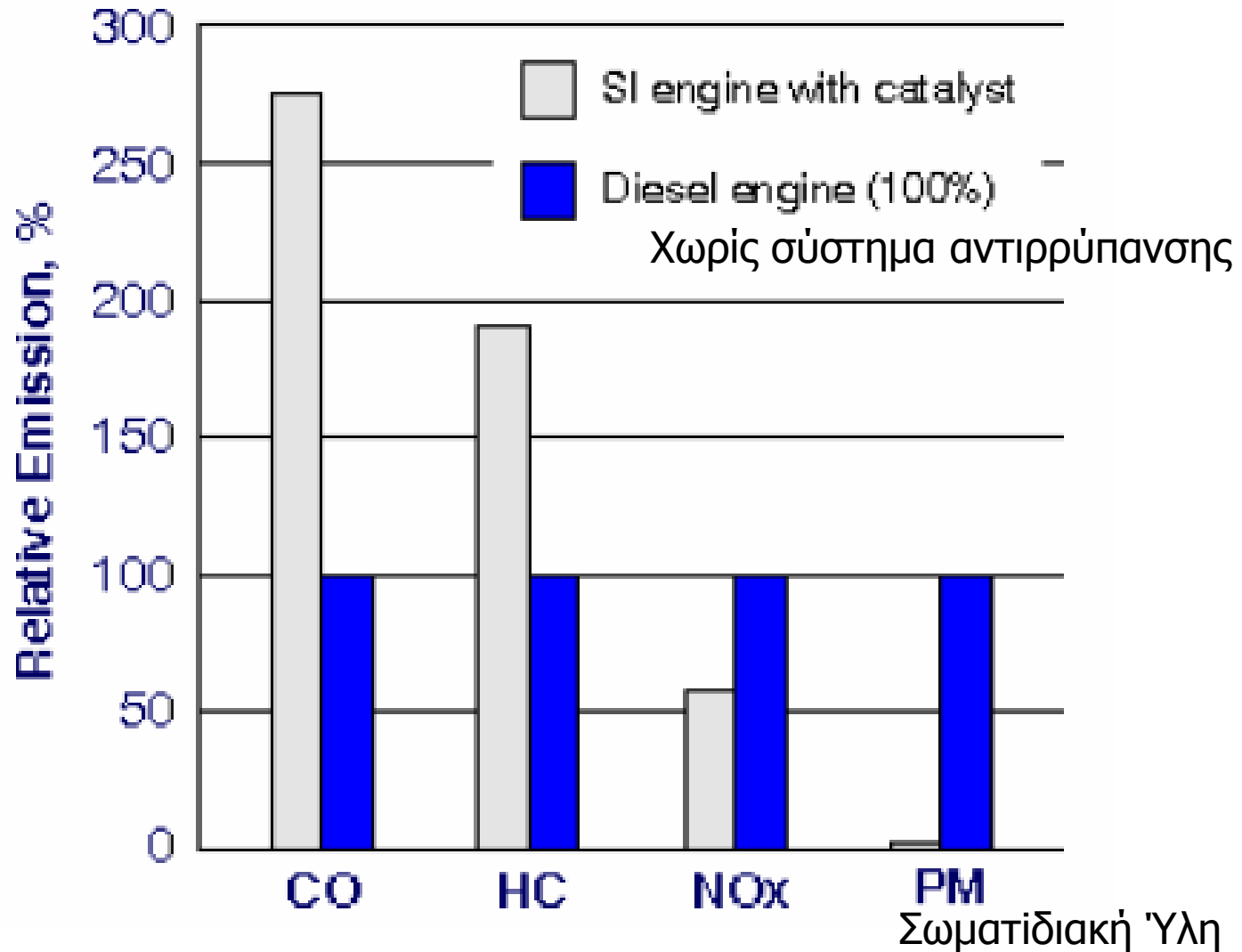
- Κοντά στα τοιχώματα του κινητήρα

## ● Λόγω ποικιλομορφίας των πτητικών οργανικών ενώσεων

- Οι ΗC δεν αποτελούνται από μία μόνο ένωση
- Παραφίνες (33% όλων των ΗC)
- Ολεφίνες (27%)
- Ακετυλένιο (8%)
- Αρωματικά (32%)



# Σύγκριση Εκπομπών Ρύπων Κινητήρες Ανάφλεξης Σπινθήρα και Diesel

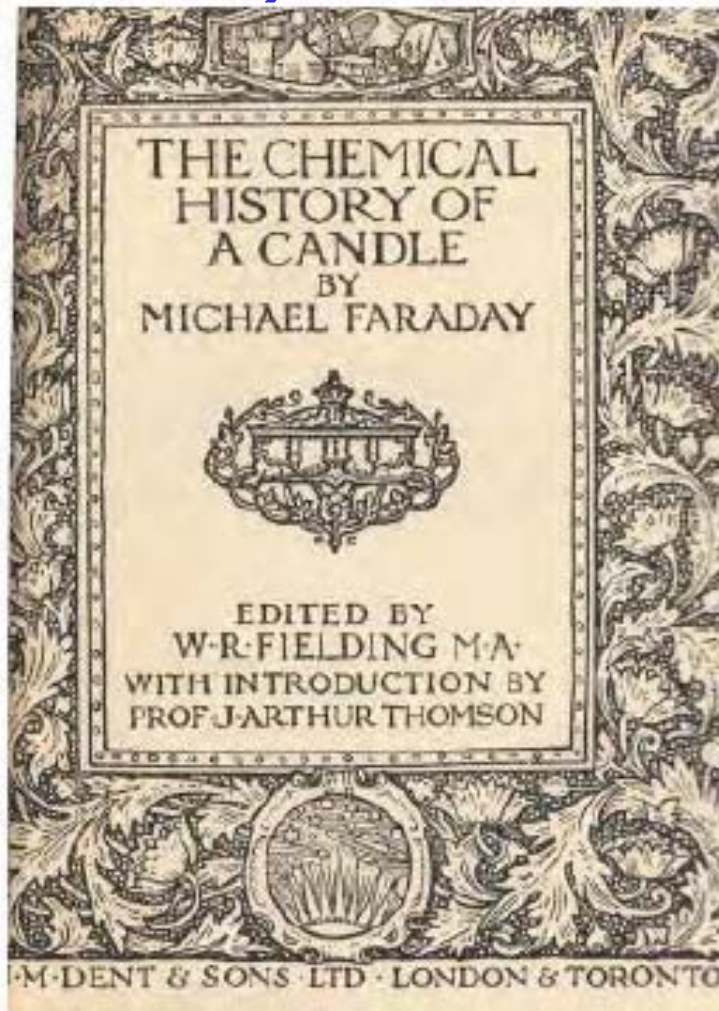


# Σωματιδιακή Ύλη (Particulate Matter)

- **Είναι μίγμα από:**
  - Στερεά (αιθάλη, μέταλλα, τέφρα, μεταλλικά άλατα)
  - Υγρά (υδρογονάνθρακες, θειικό οξύ, νερό)
- **Μεταβλητής σύνθεσης**
- **Ελάχιστα δραστική**

# Η ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΤΟΡΙΑ ΕΝΟΣ ΚΕΡΙΟΥ

Πρώτη συζήτηση για το σχηματισμό της αιθάλης.  
Διαλέξεις του Faraday γύρω στο 1850  
(έκδοση του 1920)



# Σχηματισμός Σωματιδίων

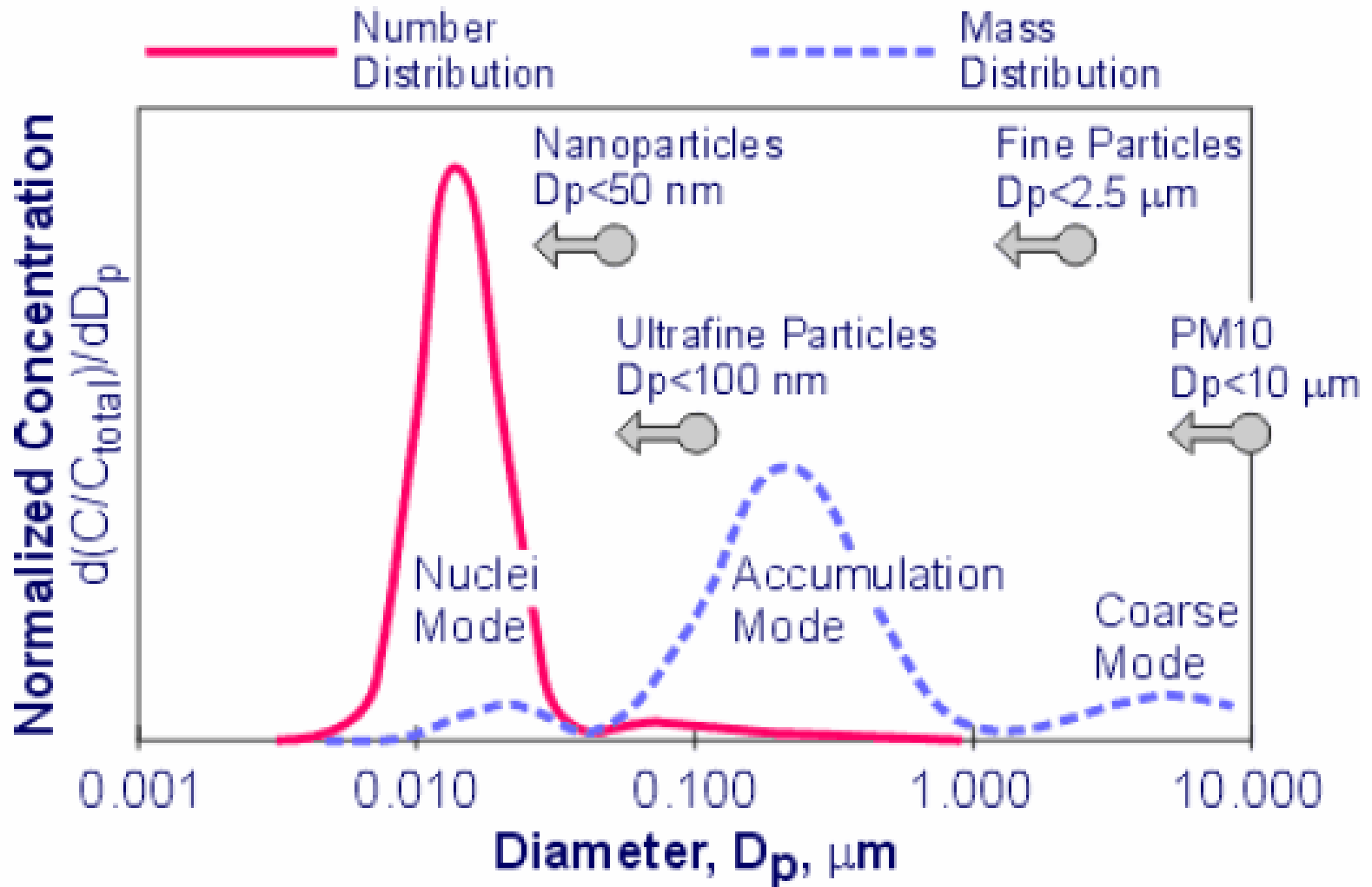
## ● Κινητήρες ανάφλεξης σπινθήρα

- Μόλυβδος από βενζίνη με μόλυβδο
- Θεικές ενώσεις από το θείο των καυσίμων
  - - δημιουργία στους οξειδωτικούς καταλύτες
  - -  $S+O_2=SO_2$  , με καταλύτη  $SO_3 \rightarrow H_2SO_4$
- Αιθάλη (ύλη πλούσια σε άνθρακα)

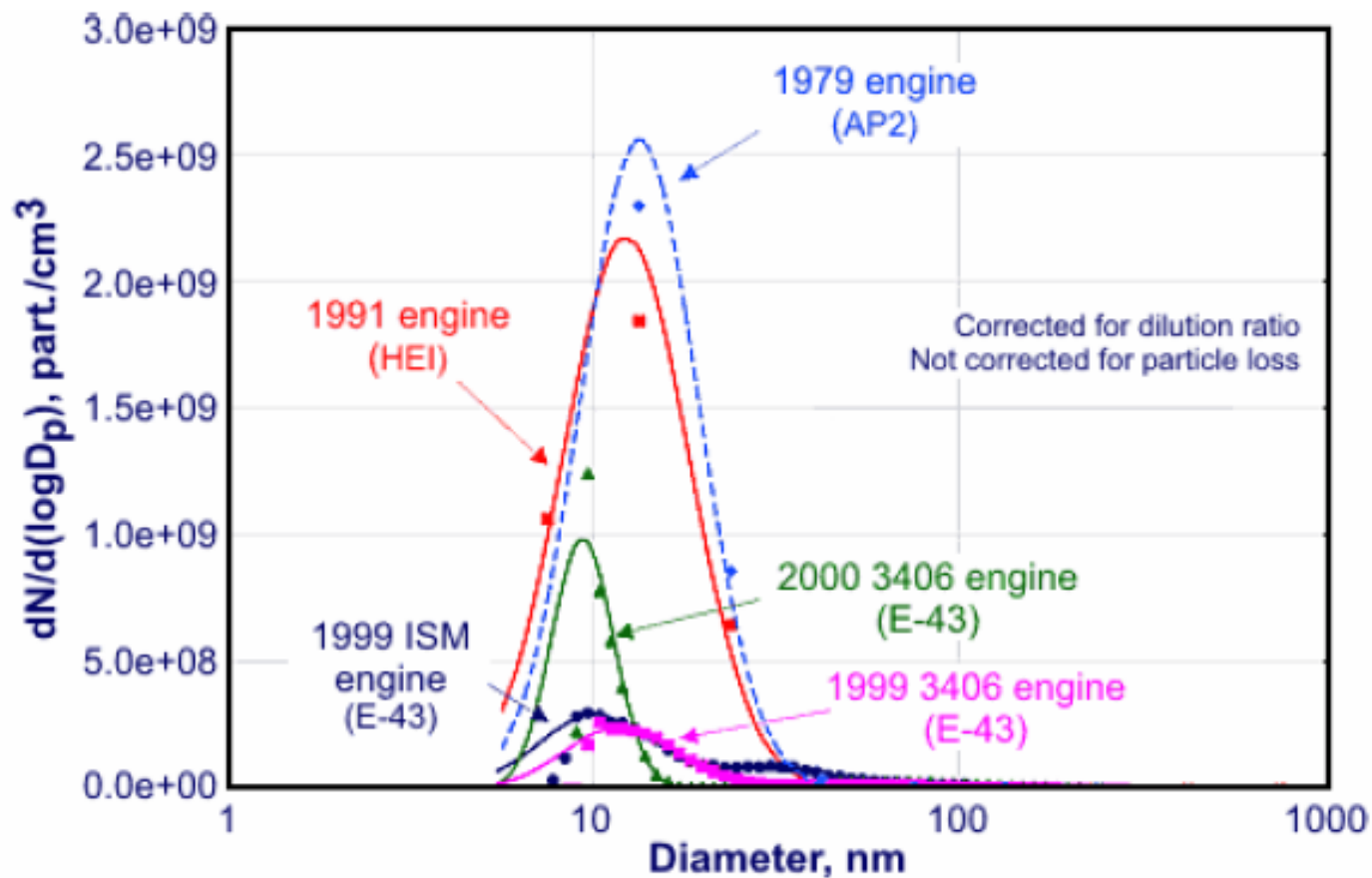
## ● Κινητήρες Diesel

- Η αιθάλη είναι μεγαλύτερο και πιο σύνθετο πρόβλημα απ' ότι στους κινητήρες ανάφλεξης σπινθήρα
- Θεικές ενώσεις από το θείο των καυσίμων
  - - δημιουργία στους οξειδωτικούς καταλύτες
  - -  $S+O_2=SO_2$  , με καταλύτη  $SO_3 \rightarrow H_2SO_4$

# Κατανομή Μεγέθους Σωματιδίων Diesel



# Σύγκριση Εκπομπών Σωματιδίων από Διάφορους Κινητήρες (με βάση τον αριθμό)

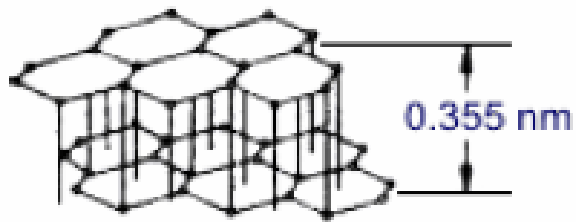


AP2: 1979 Cat NTC350 engine, 3000 ppm S fuel

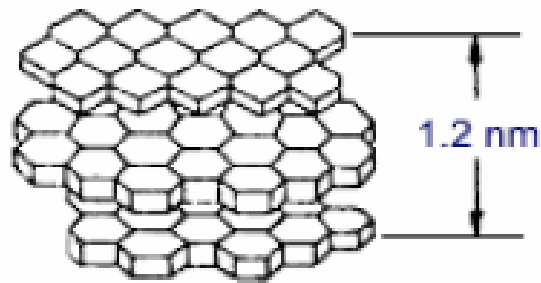
HEI: 1991 Cummins LTA10-310, 100 ppm S

E-43: 1999 Cummins ISM (California calibration), 1999 Cat 3406E (CA), 2000 Cat 3406E (EPA), 326-406 ppm S

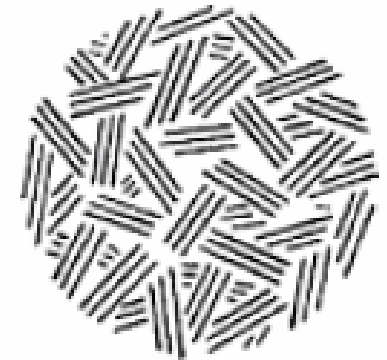
# Μικροδομή Σωματιδίων Αιθάλης



Platelet

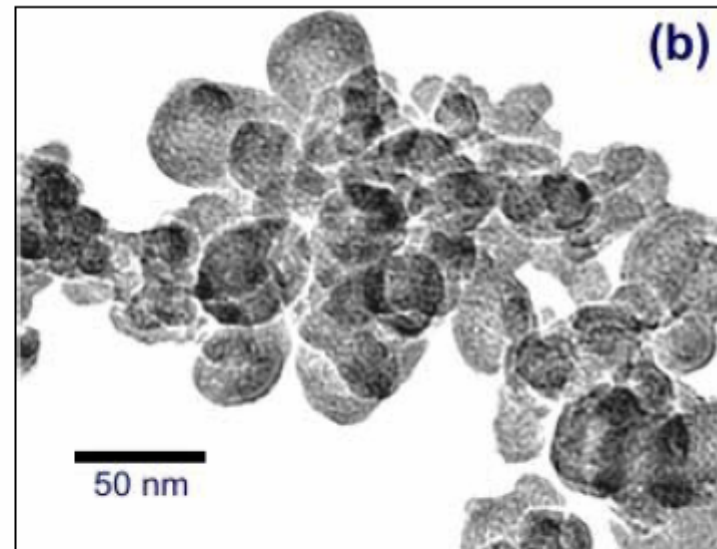
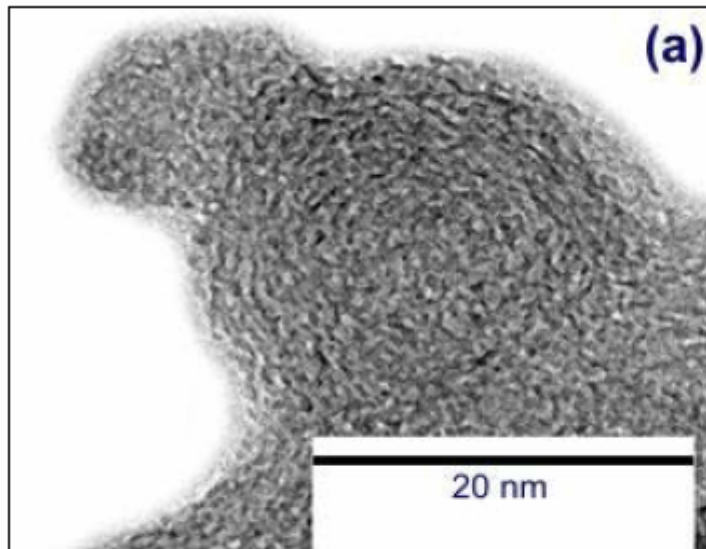


Platelets



Particle

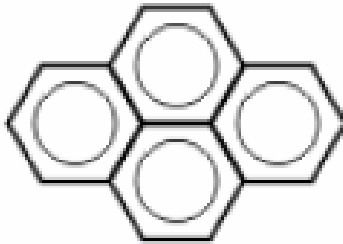
## Δομή πρωτογενούς σωματιδίου άνθρακα/αιθάλης



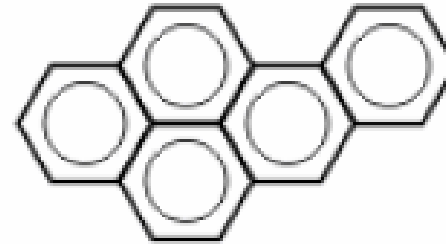
## Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου συσσωμαμάτων αιθάλης



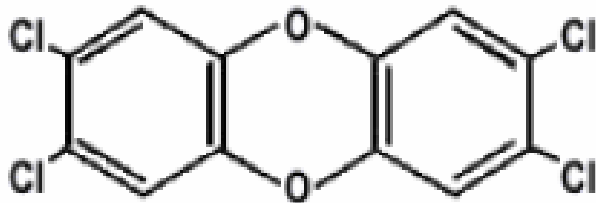
pyrene



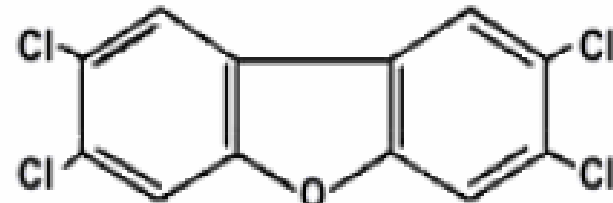
benzo(a)pyrene



**Παράδειγμα Πολυπυρηνικών  
Υδρογονανθράκων ( PAH )**



2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin

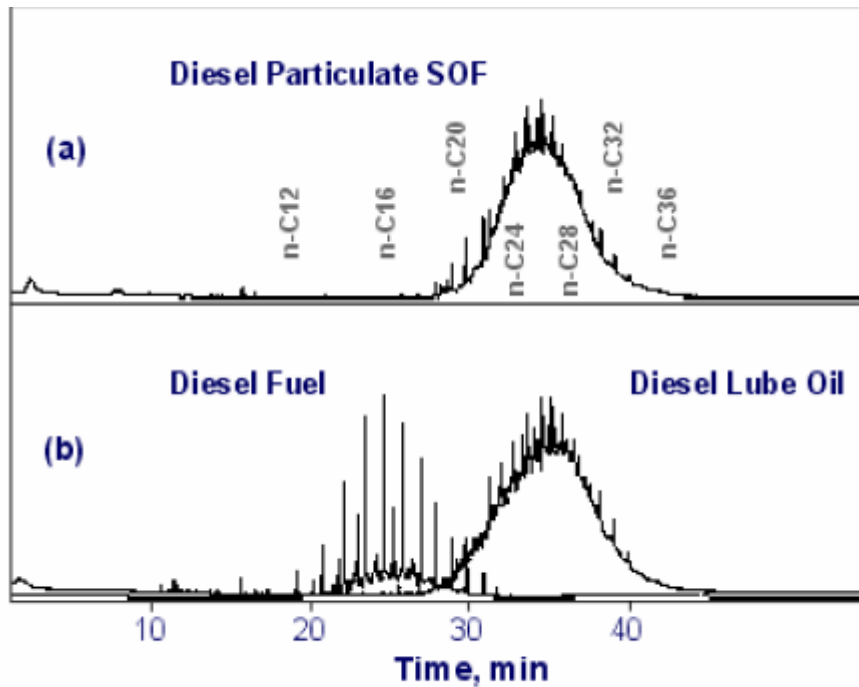


2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran

**Παράδειγμα ενώσεων διοξινών: TCDD και TCDF**



## Προσδιορισμένα PAHs σε εκχύλιμα σωματιδίων Diesel [Mills 1983]

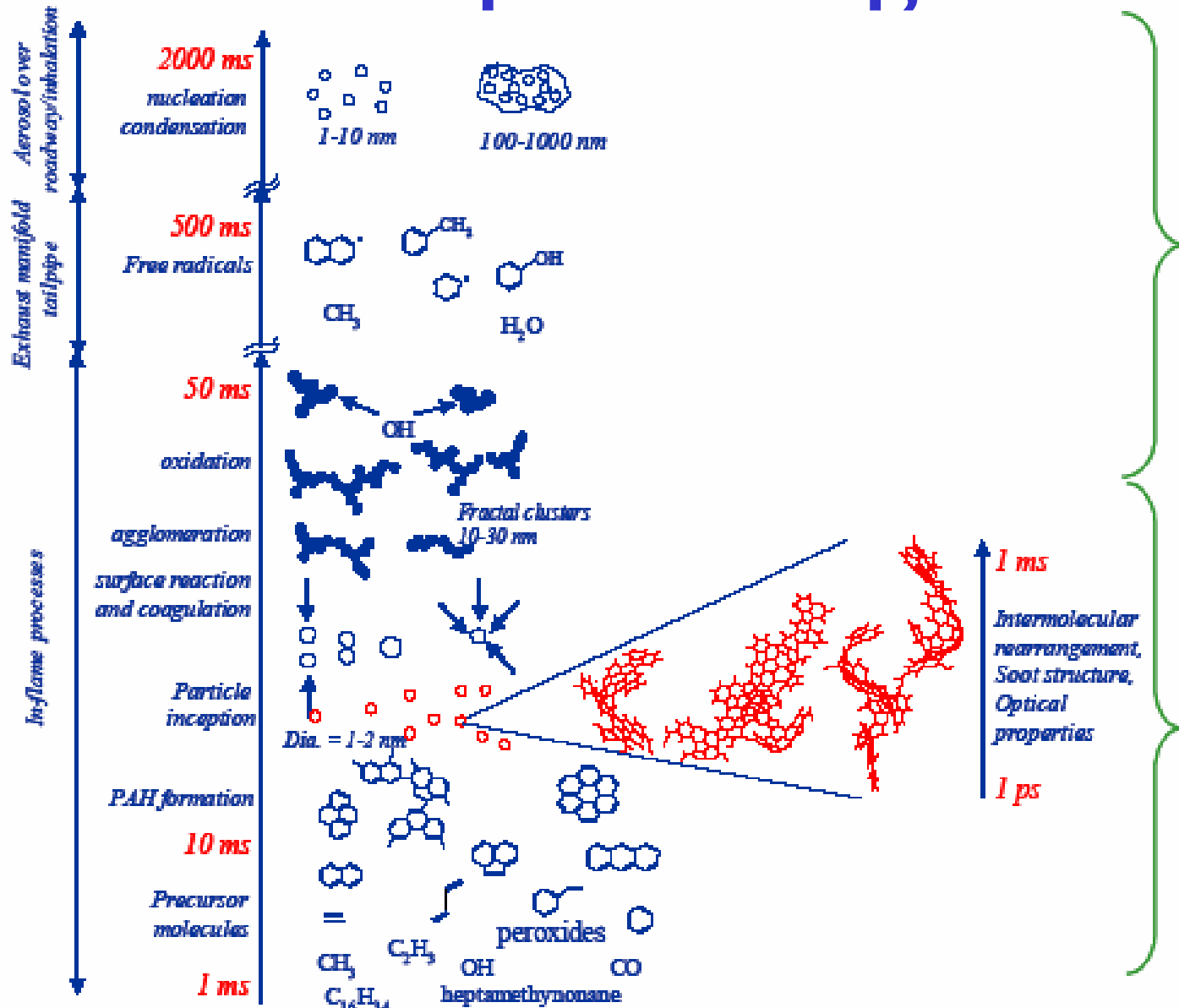


## Ανάλυση Διαλυτού Κλάσματος σωματιδίων Diesel

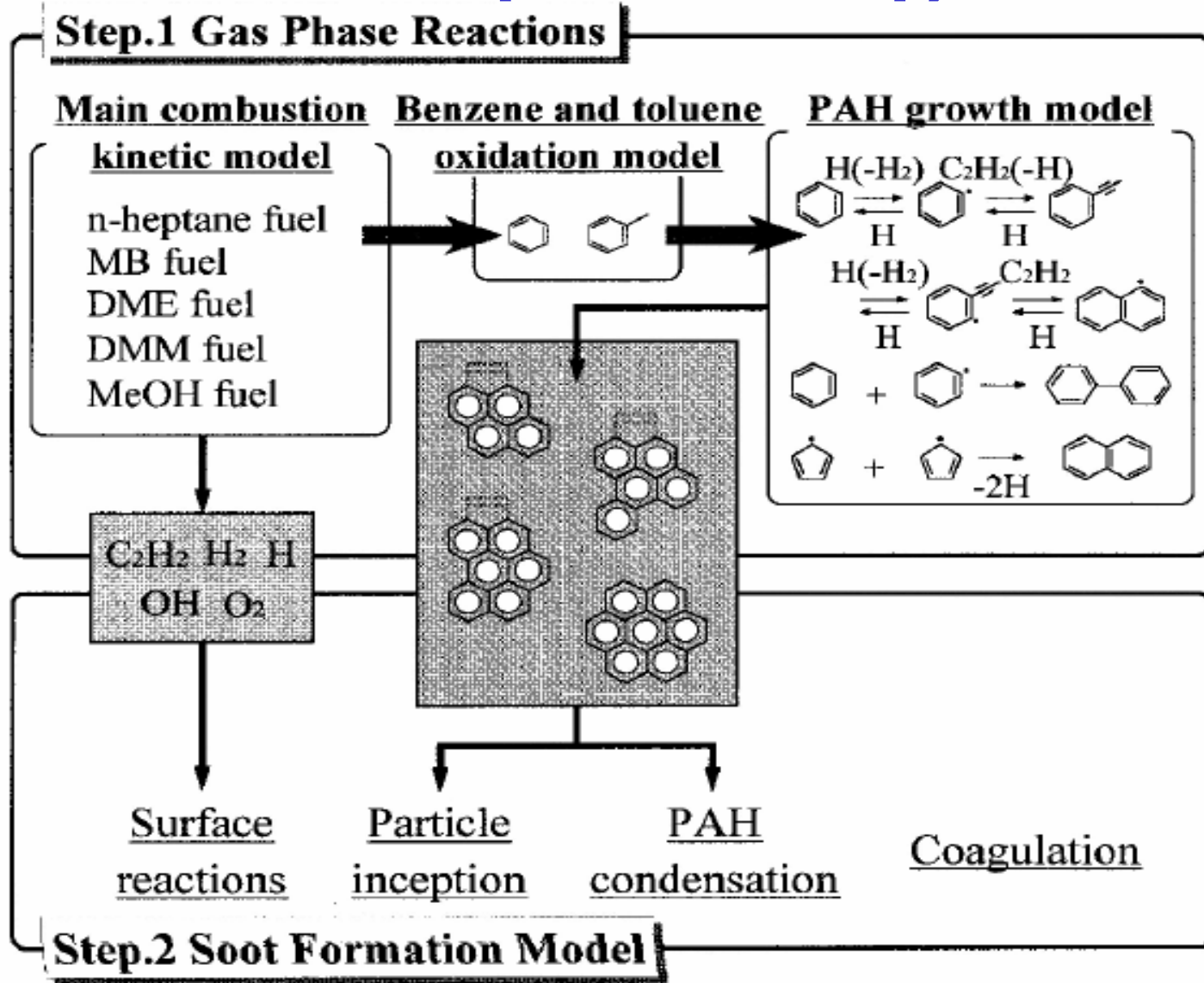
Compound	M*	Compound	M*
Acenaphthylene	152	Pyrene	202
Dibenzofuran	168	Ethylmethylphenanthrene	220
Fluorene	166	Methylfluoranthene	216
Methylfluorene	180	Ethylmethylphenanthrene	220
Methyldibenzofuran	182	Benzo(a)fluorene	216
Dibenzothiophene	184	Methylpyrene	216
Phenanthrene	178	Naphtobenzothiophene	234
Anthracene	178	Ethylpyrene	230
Benzo(h)quinoline	179	Benzo(g,h,i)fluoranthene	228
Acridine	179	Benzo(a)anthracene	228
Dimethylfluorene	194	Chrysene	228
Methyldibenzothiophene	198	Methylnaphtobenzothiophene	248
Dimethylfluorene	190	Methylchrysene	242
Methyldibenzothiophene	198	Binaphtyl	254
Methylphenanthrene	192	Benzo(a)fluoranthene	252
4h-Cyclopenta(d,e,f)phenanthrene	190	Benzo(e)pyrene	252
Ethyldibenzothiophene	212	Benzo(a)pyrene	252
Ethylphenanthrene	206	Dibenz(a,h)anthracene	278
Fluoranthene	202	Benzo(b)chrysene	278
Benzacenaphthylene	202	Benzo(g,h,i)perylene	276
Benzo(d,e,f)dibenzothiophene	208	Coronene	380

\* M - Molecular Mass

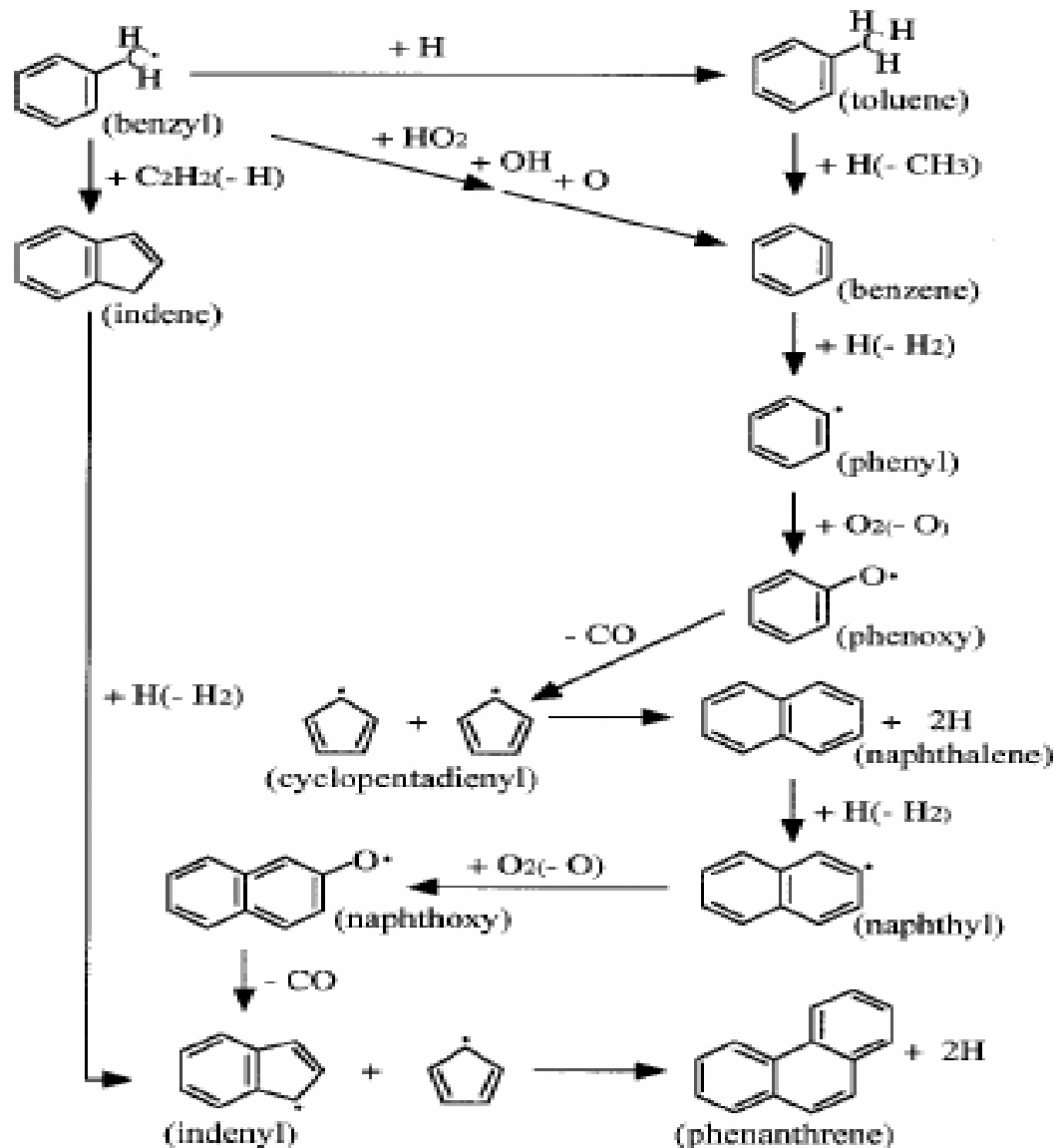
# Μηχανισμός Σχηματισμού Σωματιδιακών Εκπομπών Αιθάλης



# Μηχανισμός Σχηματισμού Σωματιδιακών Εκπομπών Αιθάλης

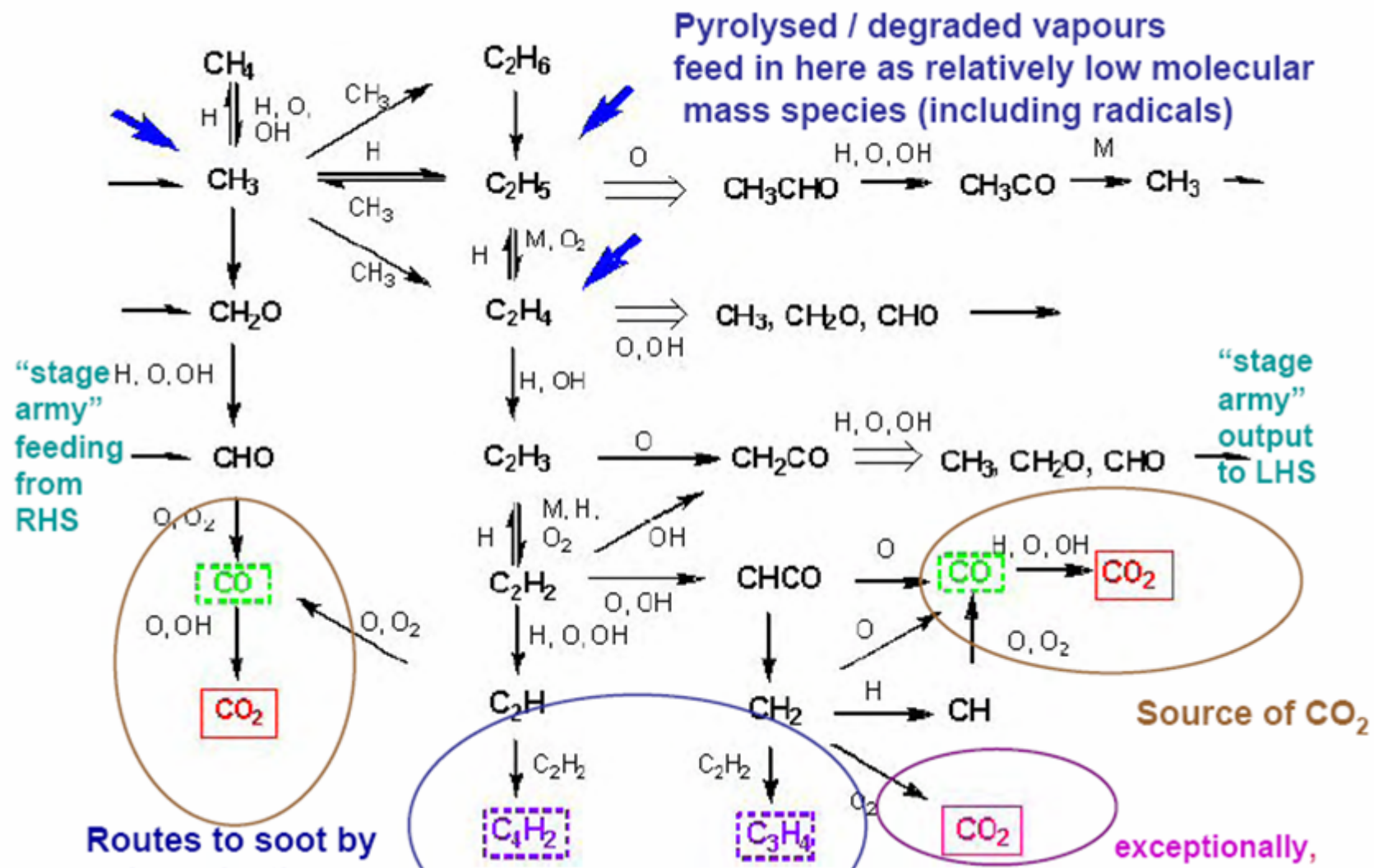


# Δρόμοι Αντιδράσεων Σχηματισμού Μικρών ΡΑΗ



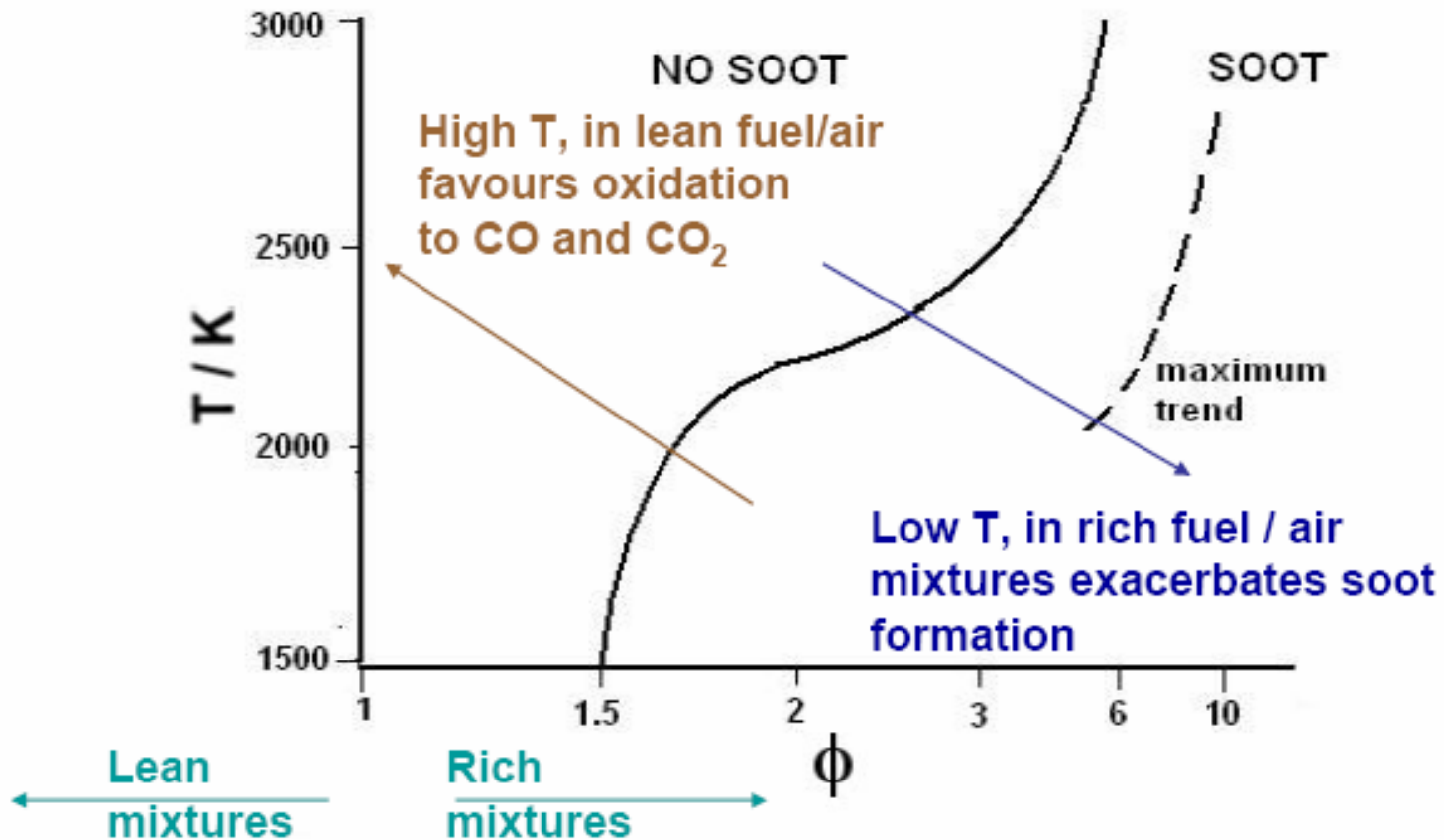
# Μοντέρνες Χημικές Ερμηνείες (μετά το 1980) Σχηματισμού Σωματιδιακών Εκπομπών Αιθάλης

(after Warnatz, Pure and Applied Chem 72, 2101, 2000)

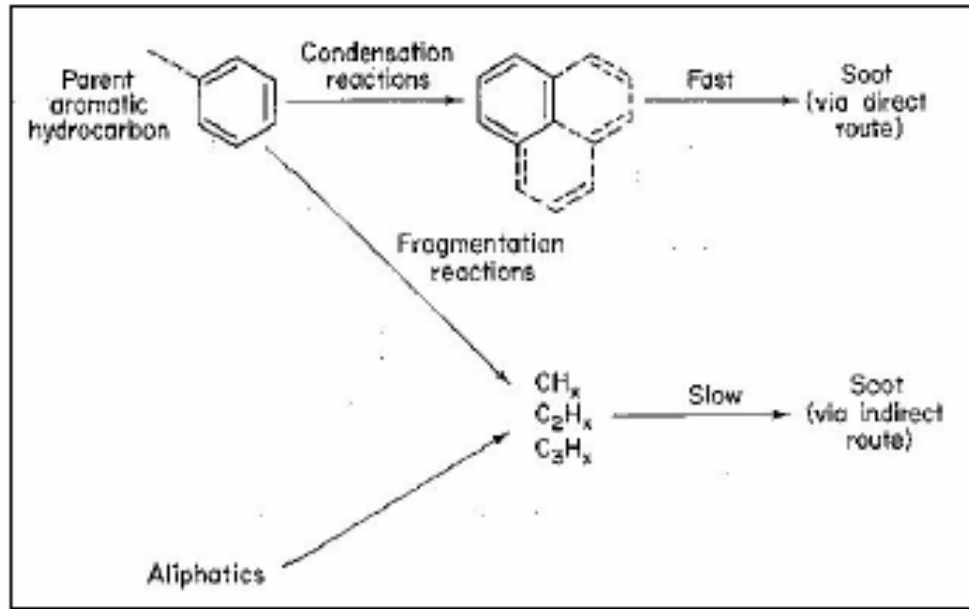


# Σχηματισμός Αιθάλης σε Προαναμεμιγμένες Φλόγες

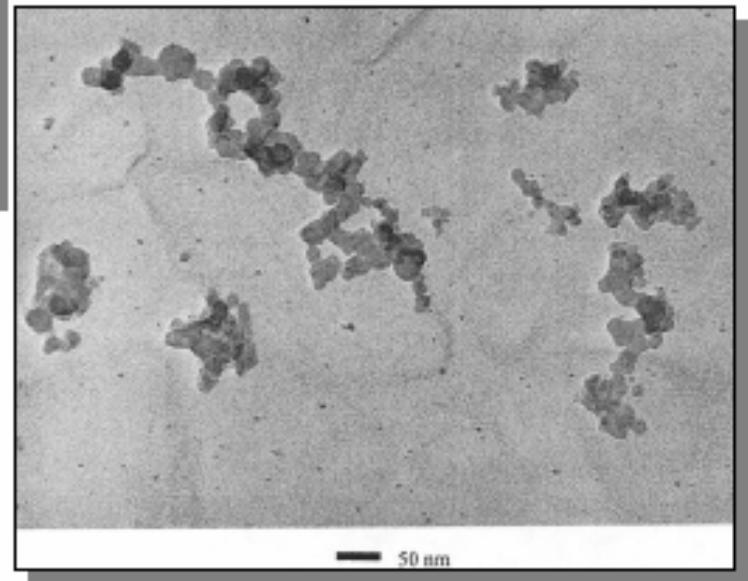
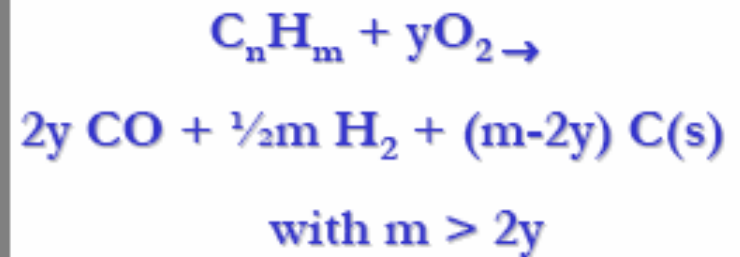
Μέθοδοι σχηματισμού αιθάλης σε συνθήκες προανάμιξης  
(after Homann, Comb. Sci. Tech., 33, 1, 1983)



# Σχηματισμός Σωματιδίων Αιθάλης



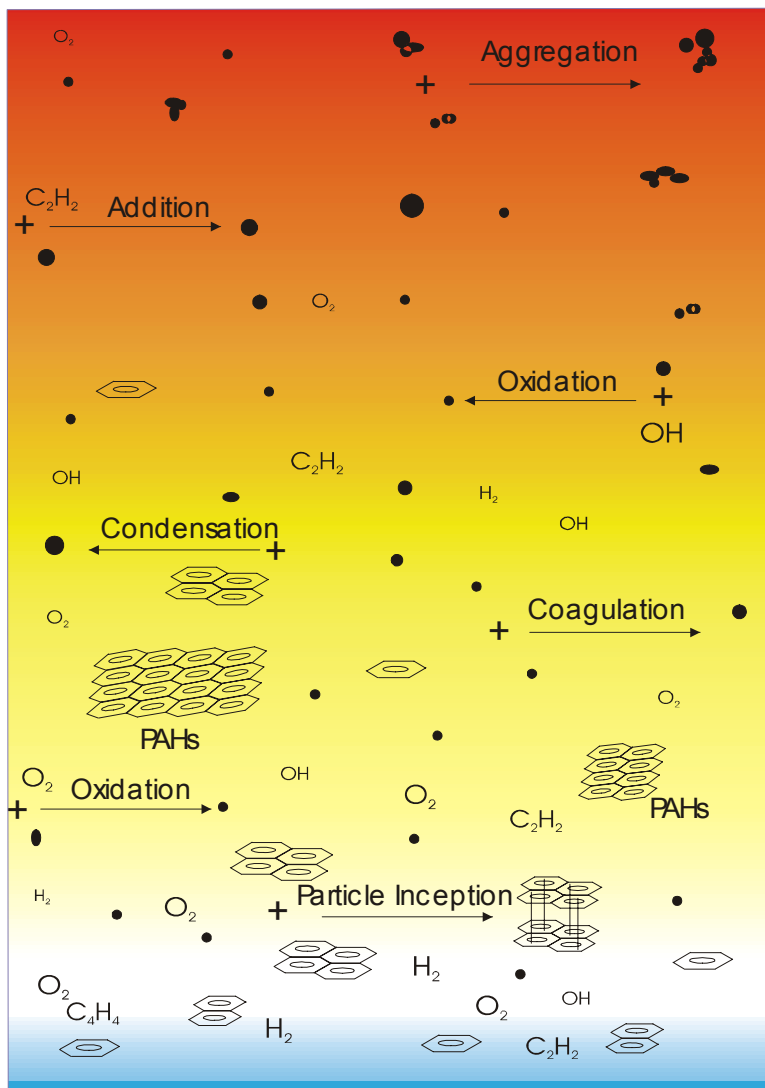
## Αιθάλη



↑ Δρόμοι σχηματισμού αιθάλης

Αιθάλη από καυσαέρια κινητήρα Diesel →

# Σχηματισμός Σωματιδίων Αιθάλης

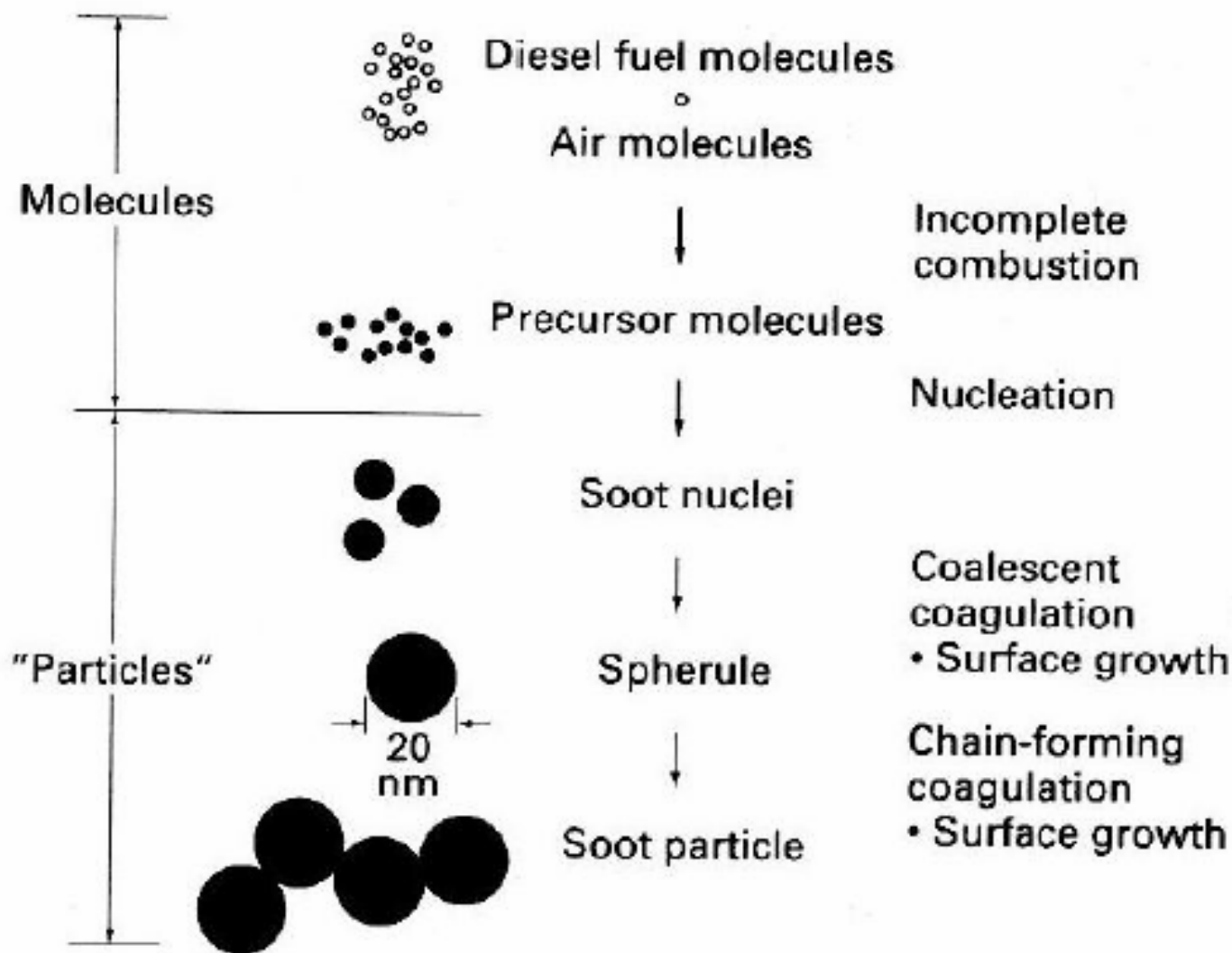


Πιθανοί τρόποι σχηματισμού αιθάλης:

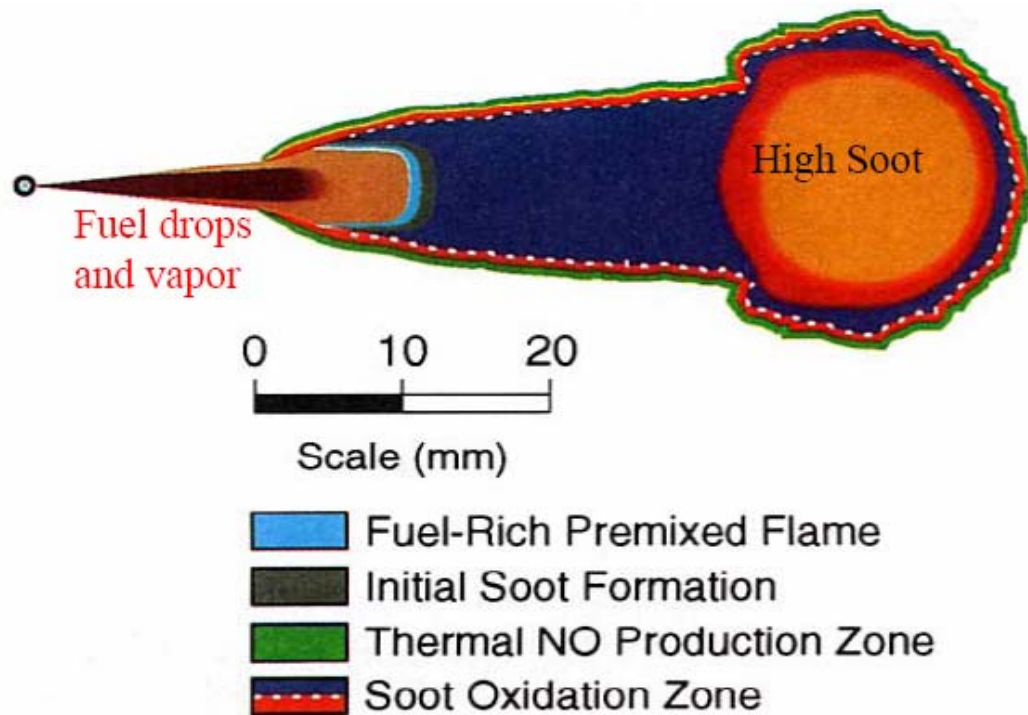
- Κρούση δύο Πυρενίων.
- Συσσωμάτωση δύο μορίων αιθάλης
- Συμπύκνωση του Πυρενίου στο μόριο της αιθάλης
- Οξείδωση με  $O_2$
- Οξείδωση με  $OH$
- Πρόσθεση με  $C_2H_2$  σύμφωνα με το μηχανισμό HACA (Hydrogen Abstraction – Carbon Addition)



# Σχηματισμός Σωματιδίων Αιθάλης



# Σχηματισμός Σωματιδίων Αιθάλης Diesel



[1] "A Conceptual Model of DI Diesel Combustion Based on Laser-Sheet Imaging", John E. Dec, SAE 970873.

Η μορφή μιας φλόγας που προέρχεται από καύσιμο diesel είναι πολύπλοκη. Στον πυρήνα του **πίδακα (jet)**, υπάρχει περισσότερο καύσιμο από αυτό που μπορεί να οξειδωθεί από το διαθέσιμο αέρα (περιοχή πλούσια σε καύσιμο). Γύρω από την εξωτερική περιοχή (λευκή) υπάρχει σχεδόν καθόλου καύσιμο. Το μεγαλύτερο μέρος των αντιδράσεων γίνεται στα όρια.

# Ψεκασμός Diesel: Παράγοντας Κλειδί για τον Έλεγχο της Καύσης

Injection pressure and rate shape

Injection timing

Number, diameter, angle of spray holes

Intake port geometry

Reentrancy

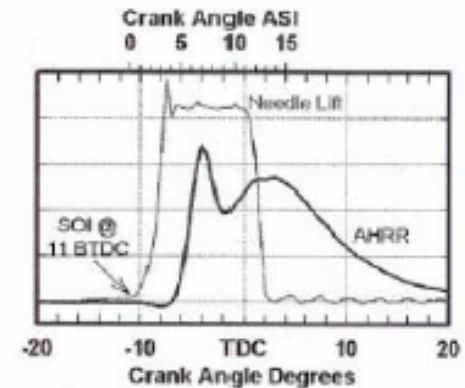
Air supply pressure and temperature

Rim width

Compression ratio

Bowl depth and geometry

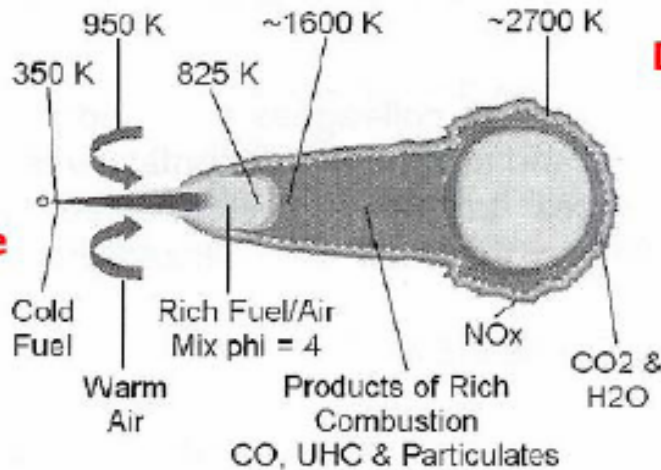
Exhaust gas recirculation



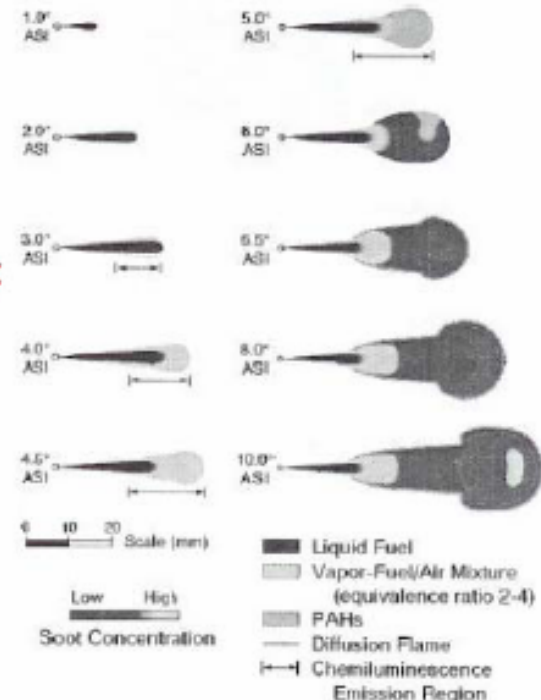
Temperatures

Diesel Flame Development

Diesel Flame Structure



Chemistry



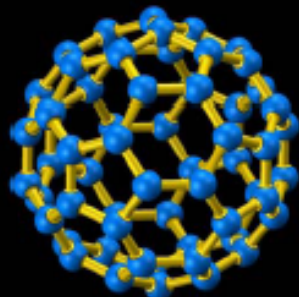
# Νανο-δομές Άνθρακα



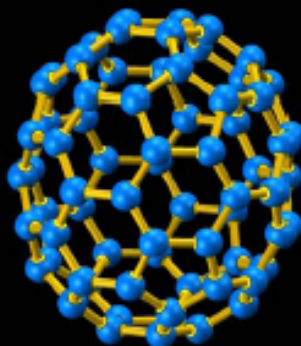
## Nano-Carbon Structures



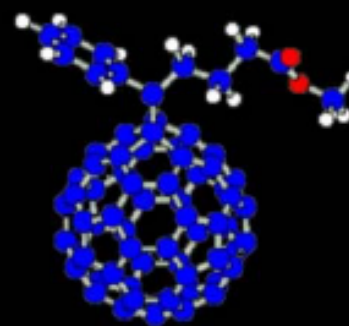
← 0.7 nm →



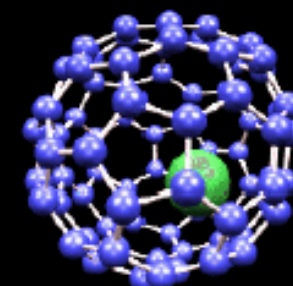
$C_{60}$



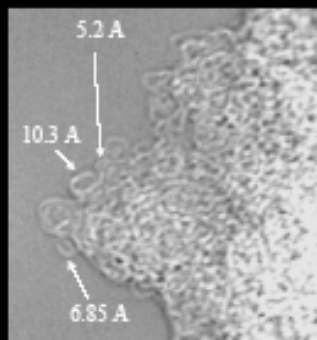
$C_{70}$ ,  $C_{84}$ , Others



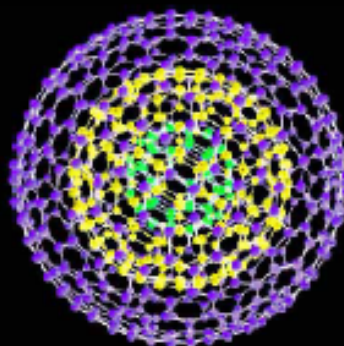
Fullerene derivatives



Endohedral



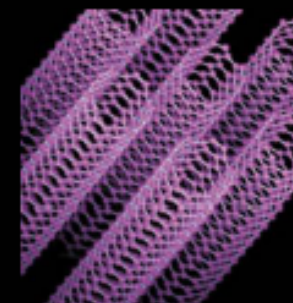
Fullerene Black



Onion



Multi-Walled Nanotubes

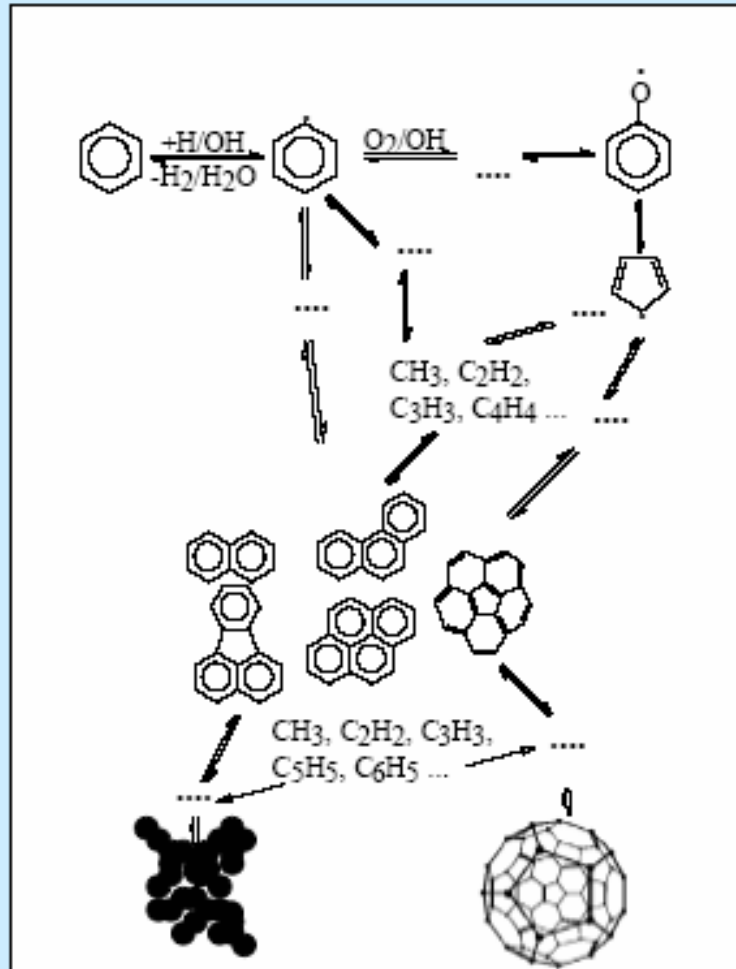


Single-Walled Nanotubes

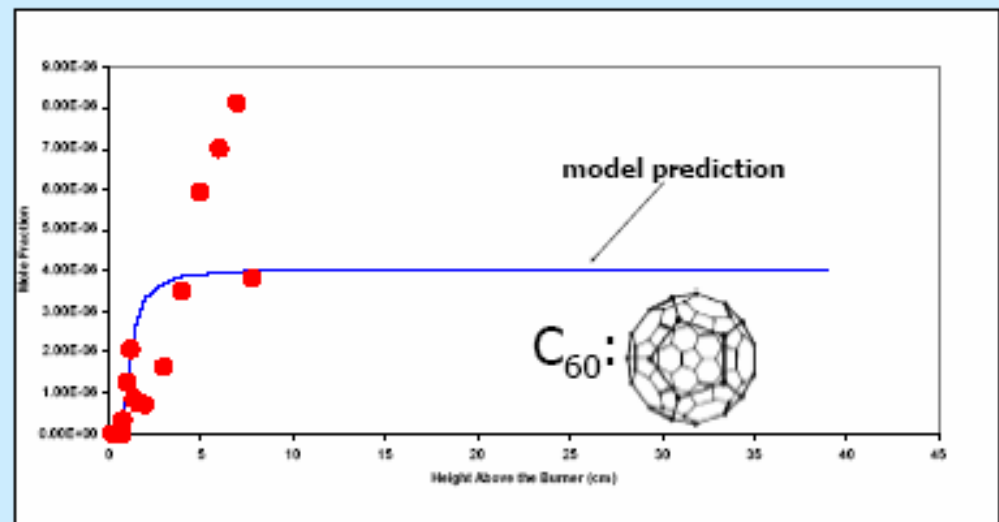


# Χημική Περιγραφή Σχηματισμού Φουλερενίων και Αιθάλης

- Fullerene and soot formation are parallel competing processes



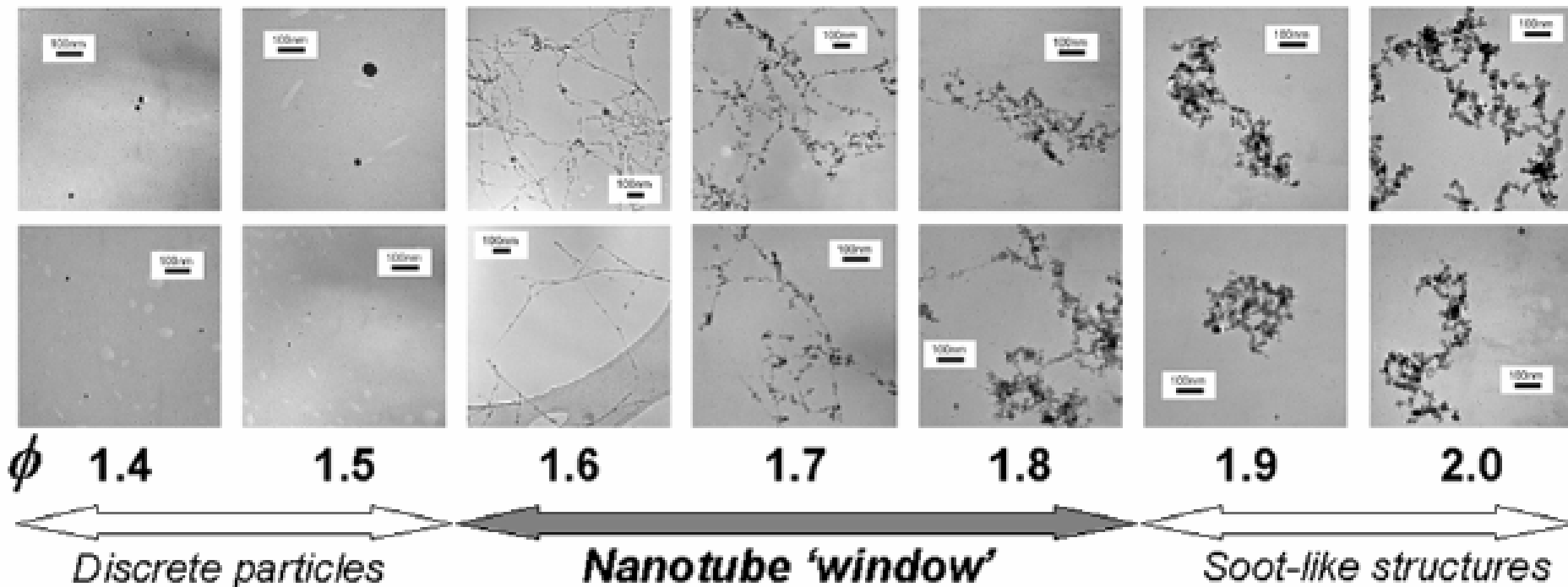
Benzene/oxygen/argon flame (Grieco et al., 1998)  
-  $\phi = 2.4$ , 40 torr, 25 cm s<sup>-1</sup> -



- Kinetic modeling can become a powerful tool for the optimization of fullerene synthesis

# Μεταβολή του Λόγου Καύσιμο-Αέρας σε Δεδομένη Απόσταση ή Χρόνο μέσα στη Φλόγα

70 mm ή 53 ms



Height et al., Carbon 42 (2004) 2295-2307



**Τεχνολογία μέτρησης αερίων εκπομπών**

**Τεχνολογία μέτρησης σωματιδιακών εκπομπών**

# Πρότυπες Μέθοδοι για Ρύπους

<b>Ρύποι</b>	<b>Πρότυπη Μέθοδος</b>
SO <sub>2</sub>	Φασματοφωτομετρία
NO <sub>2</sub>	Χημειοφωταύγεια αέριας φάσης
CO	Φωτομετρία μη διαχεόμενων υπερύθρων
O <sub>3</sub>	Χημειοφωταύγεια
NMHCs	Αέρια χρωματογραφία- FID (flame ionization detection)
PM <sub>10</sub>	Περισσότερες από μία πιστοποιημένες μέθοδοι
PM <sub>2.5</sub>	Περισσότερες από μία πιστοποιημένες μέθοδοι



# Τεχνικές Μέτρησης Εκπομπών Καυσαερίων

## Τεχνικές Μέτρησης

- Τεχνικές για μέτρηση ρύπων στα απαέρια εξάτμισης κινητήρα
- Δυνατότητα εφαρμογής των τεχνικών για ανάλυση σε Κύκλο Οδήγησης (Driving Cycle)
- Τεχνικές μέτρησης εκπομπών αιθάλης (καπνού)

# Τεχνικές Μέτρησης Ρύπων στα Απαέρια Εξάτμισης Κινητήρα

- Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός τεχνικών για μέτρηση των απαερίων εξάτμισης: μονοξείδιο του άνθρακα (CO), υδρογονάνθρακες (HC) και οξειδία του αζώτου (NOx) με ακρίβεια που ποικίλλει
- Απαραίτητο για την κατανόηση της αναλυτικής διεργασίας είναι η βασική γνώση της λειτουργίας των αναλυτών καυσαερίων
- Σε αυτό το κομμάτι θα συζητηθούν λεπτομερώς κάθε μια από τις συνήθεις τεχνικές που χρησιμοποιούνται σε εργαστήρια μέτρησης εκπομπών

# Τεχνικές Μέτρησης Ρύπων στα Απαέρια Εξάτμισης Κινητήρα

**Μερικές συνηθισμένες τεχνικές είναι:**

- **Χημικές μέθοδοι**
- **Ανάλυση μη διαχεόμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας**
- **Αέρια χρωματογραφία**
- **Χημικοί σωλήνες ανίχνευσης**
- **Φασματομετρία μάζας**
- **Αναλυτές χημειοφωταύγειας**
- **Υγρή χρωματογραφία**
- **Αναλυτές υπεριώδους**

# Χημικές Μέθοδοι

**Μερικές συνηθισμένες μέθοδοι είναι:**

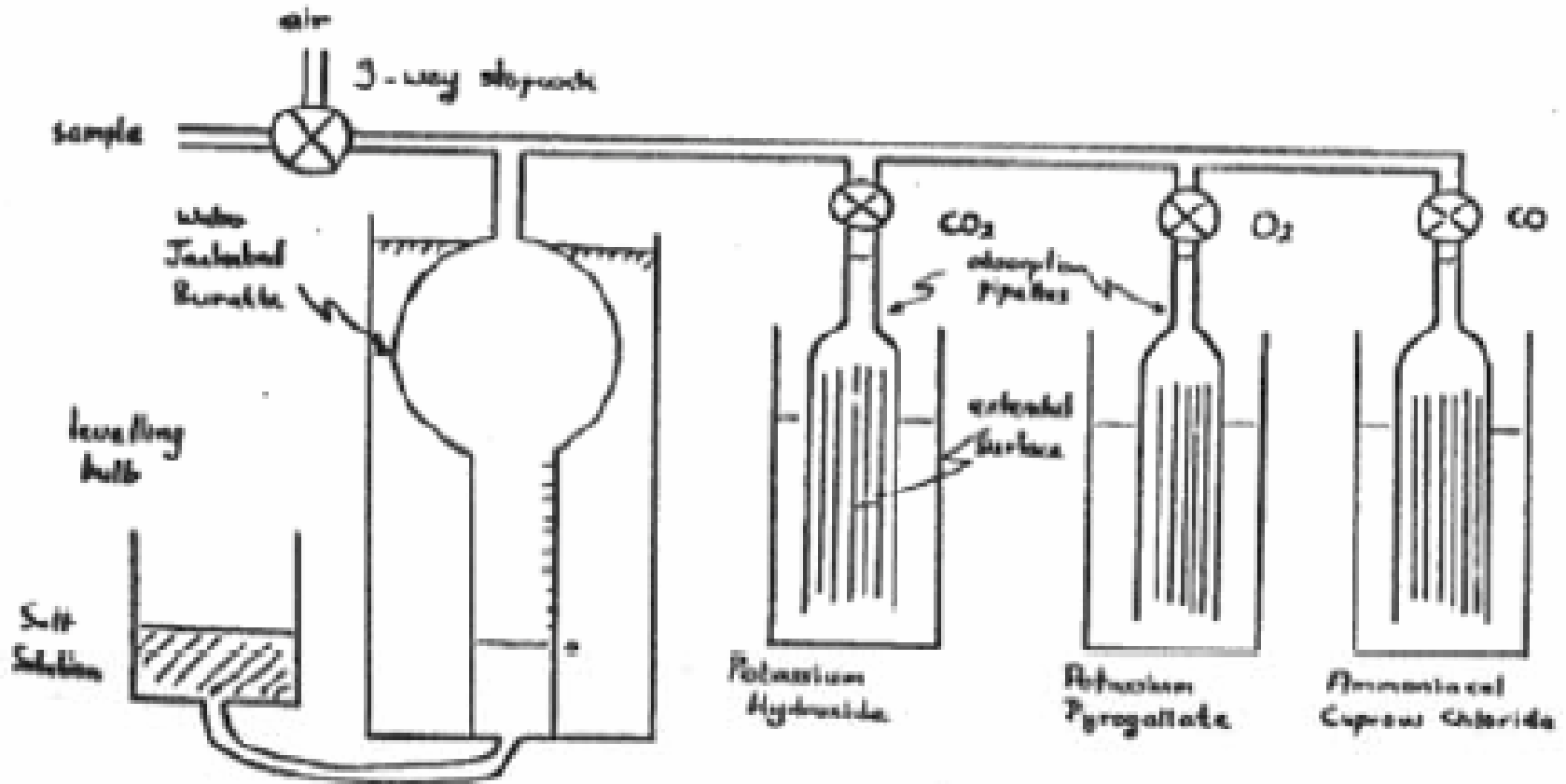
- **Η συσκευή Orsat**
- **Το αντιδραστήριο Saltzman**

**Όι τεχνικές αυτές έχουν ιστορική μόνο σημασία  
και δεν χρησιμοποιούνται στην πράξη**

# Χημικές Μέθοδοι: Η συσκευή Orsat

- Η αρχή λειτουργίας είναι η απορρόφηση του κάθε αερίου σε διάλυμα.
- Μία πιπέτα περίπου 100 ml γεμίζει με αέριο δείγμα το οποίο εκτίθεται σε διαλύματα υδροξειδίου του καλίου, **potassium pyrogallate** και αμμωνιακού χλωριούχου χαλκού για την απορρόφηση του  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  και  $\text{CO}$ , αντιστοίχως.
- Η ελάττωση του όγκου μετά από κάθε απορρόφηση είναι ευθέως ανάλογη της συγκέντρωσης αυτού του αερίου κατ' όγκο.
- Η ακρίβεια αυτής της μεθόδου δεν είναι μεγαλύτερη από 0.2%
- Οι αποκλίσεις προέρχονται από την ένδειξη της στάθμης της πιπέτας, τη στάθμιση των διαλυμάτων απορρόφησης και τη δυσκολία πλήρωσης του συστήματος με δείγμα αερίου χωρίς αραίωση.
- Ο χρόνος ανάλυσης των 10 λεπτών για κάθε δείγμα μαζί με την περιορισμένη ακρίβεια κάνουν αυτή τη μέθοδο μη ελκυστική.

# Χημικές Μέθοδοι: Η συσκευή Orsat



**Οι τεχνικές αυτές έχουν ιστορική μόνο σημασία και δεν χρησιμοποιούνται στην πράξη**

# Χημικές Μέθοδοι: Το αντιδραστήριο Saltzman

- Αυτή είναι μία χημική μέθοδος για το  $\text{NO}_2$ .
- Το  $\text{NO}$  μπορεί να μετρηθεί μετά από υπεροξειδωση. Το δείγμα προς ανάλυση περνάει με φουσαλίδες μέσω διαλύματος του αντιδραστηρίου Saltzman.
- Το  $\text{NO}_2$  παράγει μία κόκκινη χρωμάτωση που μετράται σε φασματοφωτόμετρο. Αυτό βαθμονομείται με ένα σετ από πρότυπα χρωματιστά διαλύματα. Το αντιδραστήριο Saltzman είναι ένα μίγμα από σουλφανιλικά και ψυχρά οξικά οξέα με N-(1-ναφθυλ)-διυδροχλωρική αιθυλενοδιαμίνη.
- Η μέθοδος είναι κατάλληλη για την ανίχνευση πολύ μικρών συγκεντρώσεων  $\text{NO}_2$ , μέχρι και μεγάλες συγκεντρώσεις των 100 ppm που βρίσκονται στα αέρια εξάτμισης.
- Ο μεγάλος χρόνος ανάλυσης είναι το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου.

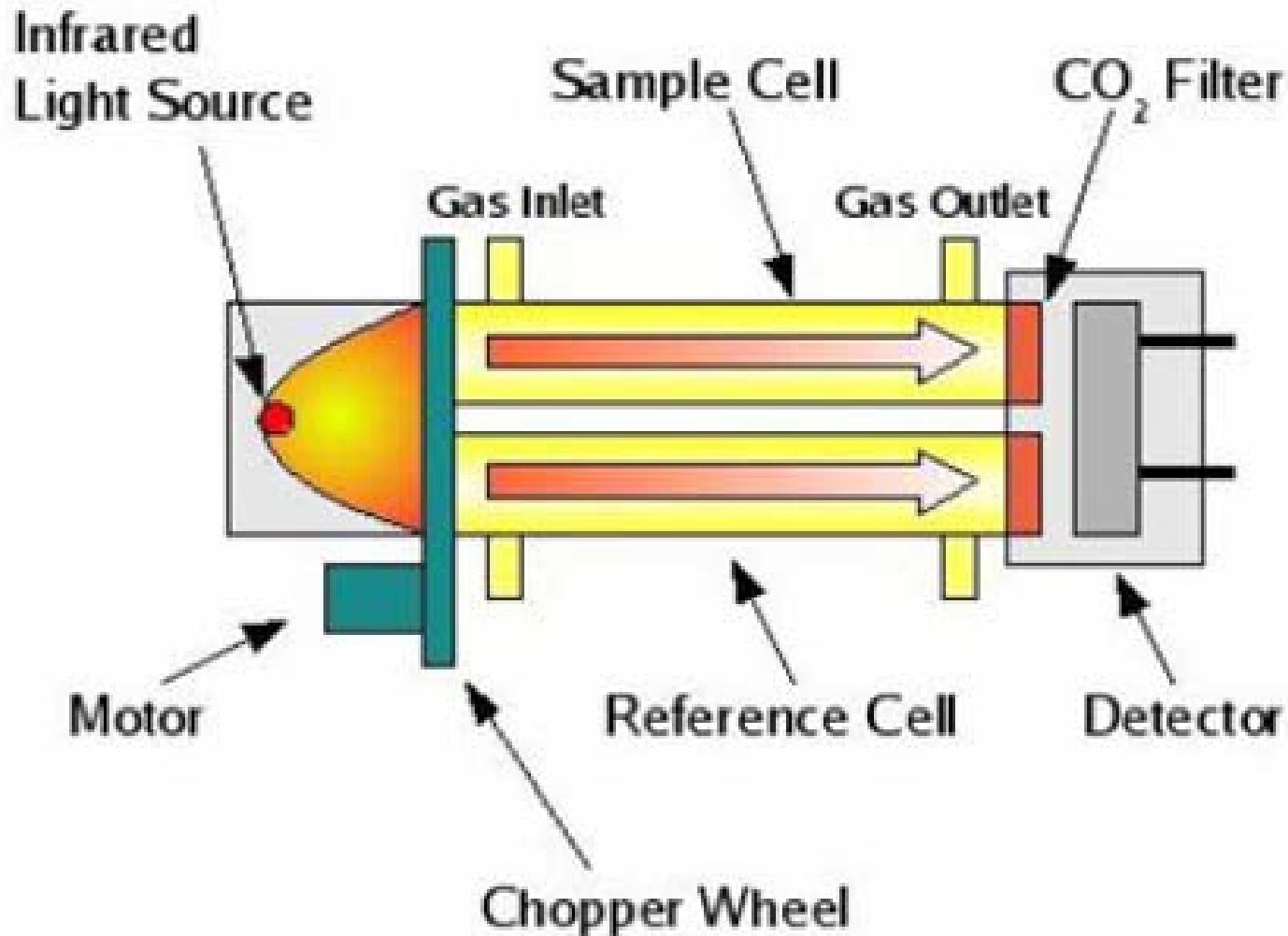
**Οι τεχνικές αυτές έχουν ιστορική μόνο σημασία και δεν χρησιμοποιούνται στην πράξη**

# Τεχνικές Ανάλυσης μη Διαχεόμενης Υπέρυθρης Ακτινοβολίας (Non-dispersive infrared, NDIR)

- Η μέθοδος NDIR ανιχνεύει το διαφορικό της υπέρυθρης ενέργειας απορρόφησης μεταξύ δύο στηλών γεμισμένων με αέρια. Το αέριο του οποίου η συγκέντρωση πρέπει να προσδιοριστεί κατευθύνεται μέσα από τη στήλη του δείγματος. Η στήλη αναφοράς γεμίζεται με ένα αέριο αναφοράς όπως ο ξηρός αέρας.
- Ένα όργανο του τύπου αυτού κάνει χρήση της αρχής ότι τα αέρια μόρια απορροφούν διακριτά μήκη υπέρυθρης ενέργειας.
- Η υπέρυθρη ακτινοβολία περνάει μέσα από τις στήλες του δείγματος και της αναφοράς σε έναν ανιχνευτή ο οποίος έχει δύο κελιά που χωρίζονται φυσικά από ένα εύκαμπτο μεταλλικό διάφραγμα.
- Εάν ένα αέριο δείγμα ρέει μέσα στη στήλη δείγματος, κάποια από την υπέρυθρη ενέργεια θα απορροφηθεί από το αέριο δείγμα. Συνεπώς λιγότερη ενέργεια θα φτάσει στη μεριά του κελιού δείγματος του ανιχνευτή και η πίεση σε εκείνο το κελί θα είναι μικρότερη. Αυτό θα προκαλέσει την κίνηση του εύκαμπτου μεταλλικού διαφράγματος.
- Το μεταλλικό διάφραγμα χρησιμοποιείται όπως η πλάκα από ένα μεταβλητό πυκνωτή πλάκας σε ένα συντονισμένο ηλεκτρικό κύκλωμα.



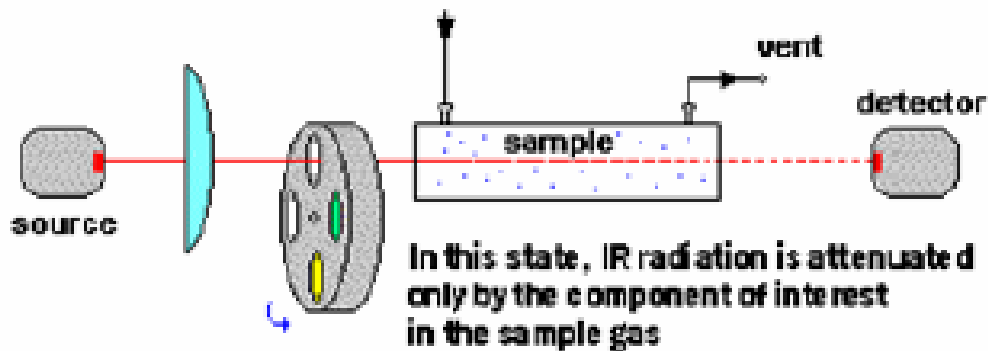
# Τεχνικές Ανάλυσης μη Διαχεόμενης Υπέρυθρης Ακτινοβολίας (NDIR)



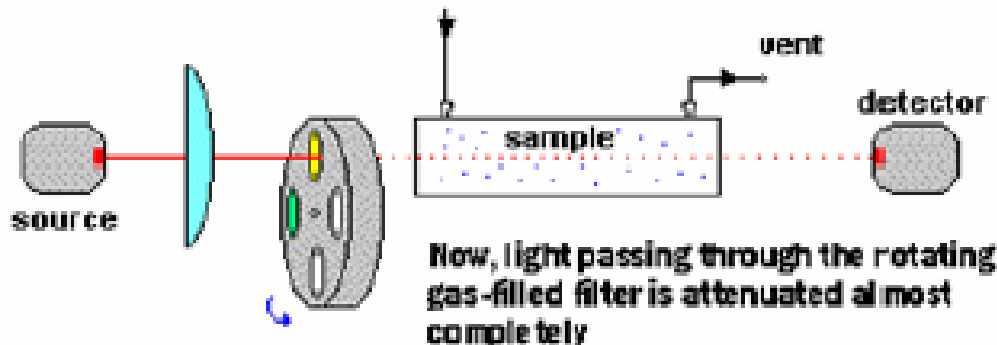
# Τεχνικές Ανάλυσης μη Διαχεόμενης Υπέρυθρης Ακτινοβολίας (NDIR)

- Για να προκληθεί η ταλάντωση του διαφράγματος, χρησιμοποιείται μια περιστρεφόμενη λεπίδα που οδηγείται από σύγχρονο κινητήρα και περιοδικά διακόπτει τις δέσμες ενέργειας του δείγματος και της αναφοράς στην περιοχή των 5 με 10 Hz, και αποδιαμορφώνεται για να ληφθεί ένα συνεχές σήμα ρεύματος.
- Το πλάτος ταλάντωσης του διαφράγματος, το οποίο είναι ένα μέτρο της συγκέντρωσης του αερίου, μετατρέπεται από μεταβλητή χωρητικότητα πυκνωτή σε εναλλασσόμενο σήμα ρεύματος, ενισχύεται, και συγχρόνως ανορθώνεται για να δώσει συνεχές σήμα ρεύματος.
- Καθώς τα αέρια εξάτμισης είναι πολυσύνθετα αέρια μίγματα, αρκετά από τα αέρια τους μπορεί να έχουν δέσμες απορρόφησης που επικαλύπτουν αυτές του CO και του CO<sub>2</sub>.
- Για να γίνει ένας NDIR αναλυτής μη ευαίσθητος στα αέρια παρεμβολής, ένα οπτικό φίλτρο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να φιλτράρει τα ανεπιθύμητα τμήματα του φάσματος υπέρυθρης απορρόφησης.
- Το κελί αναφοράς μπορεί επίσης να γεμίσει με το παρεμβάλλον αέριο το οποίο μετά αφαιρείται από το κελί δείγματος.

# Τεχνικές Ανάλυσης μη Διαχεόμενης Υπέρυθρης Ακτινοβολίας (NDIR)



Gas filled rotating filters can be used to detect multiple components or correct for high levels of interference gases.



**Figure** Multiple filters in combination on rotating wheels, which align to allow the detection of several different gases within the same instrument.

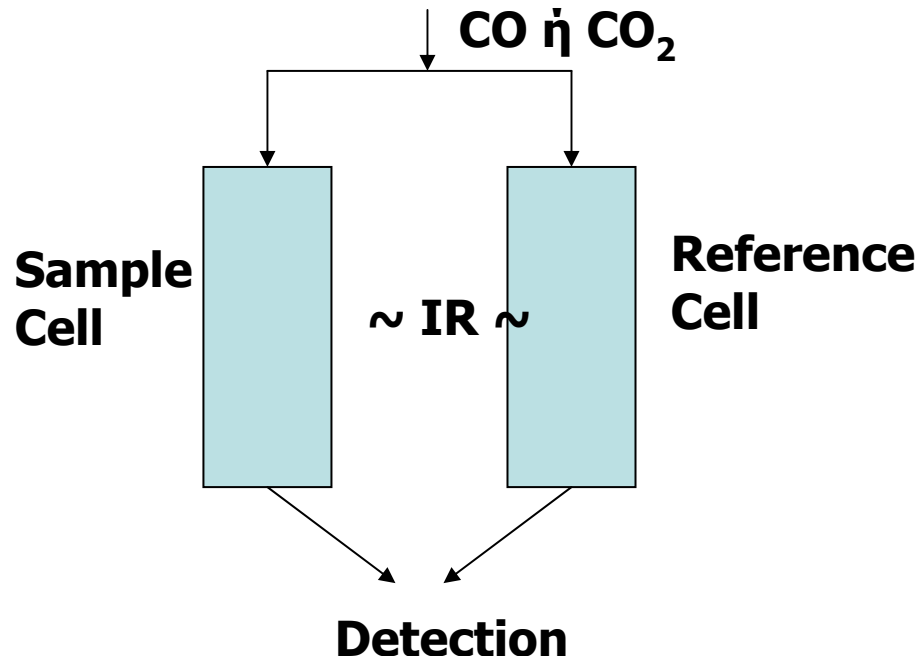
# Μέτρηση CO (και CO<sub>2</sub>)

## Φωτομετρία μη-διαχεόμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας (NDIR)

Το CO η το CO<sub>2</sub> απορροφά έντονα την υπέρυθρη ακτινοβολία σε συγκεκριμένα μήκη κύματος

Συσκευή ανίχνευσης: Δύο κυλινδρικά κελία, ένα για το δείγμα και ένα κελί αναφοράς

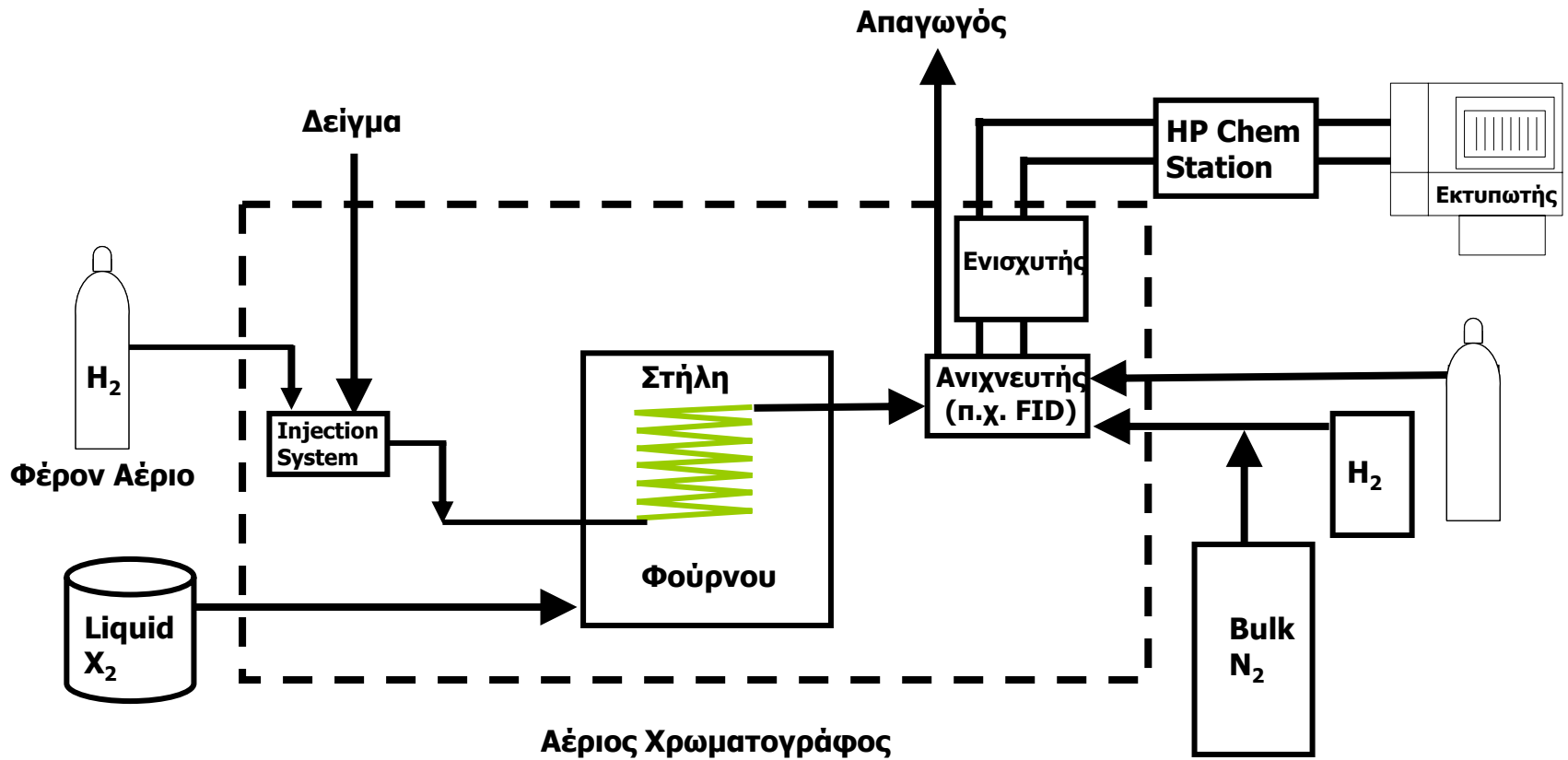
Η διαφορά στην ενέργεια που προκύπτει από την υπέρυθρη ακτινοβολία → συγκέντρωση του CO (ή CO<sub>2</sub>)



# Αέριοι Χρωματογράφοι

- Οι Αέριοι Χρωματογράφοι (Gas Chromatographs, GC) διαχωρίζουν ένα μίγμα από Υδρογονάνθρακες στα συστατικά του με μια διαδικασία γνωστή ως χημική διαφοροποίηση (speciation).
- Το σύστημα χρησιμοποιεί μια μακριά στήλη, πληρωμένη/γεμάτη με αλούμινα ή silica gel. Καθένα από τα διαφορετικά συστατικά του συνολικού δείγματος των υδρογονανθράκων διέρχεται μέσα από τη στήλη με διαφορετικό ρυθμό.
- Γενικά όσο πιο ελαφρύς είναι ένας υδρογονάνθρακας τόσο πιο γρήγορα θα διέλθει μέσα από τη στήλη.

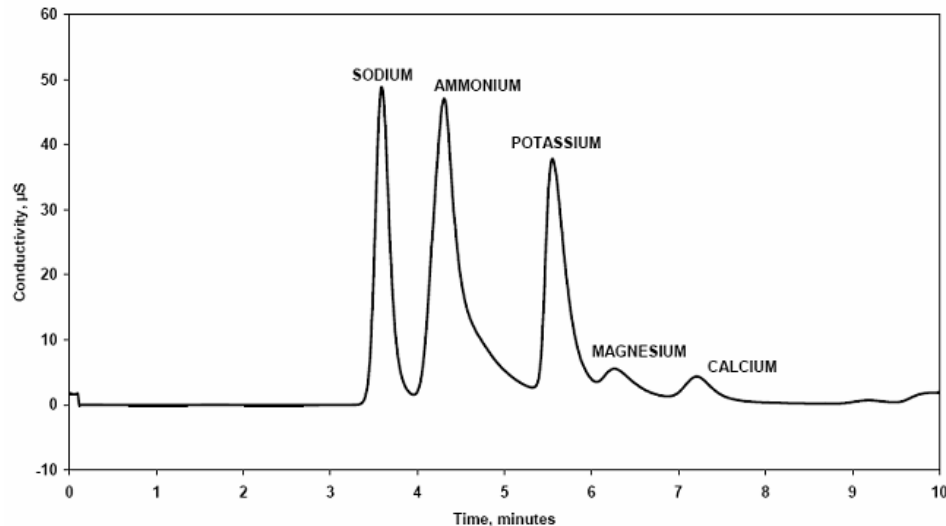
# Αέριος Χρωματογράφος



# Αέριος Χρωματογράφος

- Αφού το αέριο περάσει μέσα από τη στήλη στη συνέχεια εισέρχεται είτε σε:
  - έναν Ανιχνευτή Θερμικής Αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector, TCD) για ανόργανα αέρια (ή)
  - έναν Ανιχνευτή Ιοντισμού Φλόγας (Flame Ionization Detector, FID) για υδρογονάνθρακες (ή)
  - έναν Αναλυτή Υπερύθρων (Infrared Analyzer) για τη μέτρηση της συγκέντρωσης κάθε ξεχωριστού συστατικού του δείγματος
- Η ανάλυση παρουσιάζεται σε μια γραφική με:
  - τον κάθετο άξονα ανάλογο της συγκέντρωσης του κάθε υδρογονάνθρακα και
  - την οριζόντια θέση των κορυφών των υδρογονανθράκων ως ένδειξη του χρόνου που έχει περάσει από τη στιγμή που όλο το δείγμα έχει εισέλθει στην πληρωμένη στήλη.

# Αέριος Χρωματογράφος



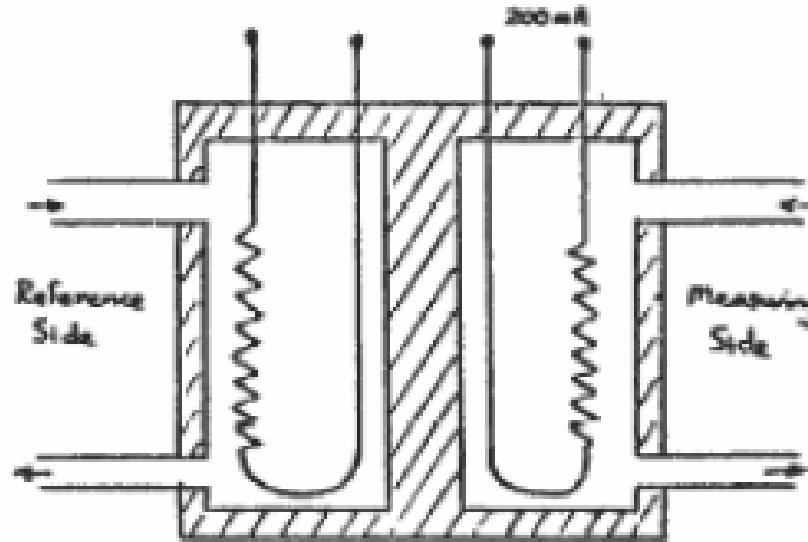
## Χρωματογράφημα

- Από τη χρονική στιγμή στην οποία καταγράφεται η κάθε κορυφή γίνεται η ταυτοποίηση του συστατικού
- Η απεικόνιση της απόκρισης του αναλυτή ως προς το χρόνο ονομάζεται χρωματογράφημα
- Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται για bench methane και για απευθείας μετρήσεις υδρογονανθράκων (NMHC)



# Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας (TCD)

Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας αποτελείται από ένα ηλεκτρικά θερμαινόμενο σύρμα ή θερμίστορ.



Εικόνα. Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας.

# Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας (TCD)

- Η θερμοκρασία του αισθητήριου στοιχείου εξαρτάται από τη θερμική αγωγιμότητα του αερίου που το περιβάλλει.
- Μεταβολές στη θερμική αγωγιμότητα, όπως εκτοπισμός ποσότητας φέροντος αερίου από οργανικά μόρια, προκαλούν αύξηση της θερμοκρασίας του στοιχείου, η οποία γίνεται αντιληπτή σαν μεταβολή στην αντίσταση.
- Ο TCD δεν είναι τόσο ευαίσθητος όσο άλλοι ανιχνευτές αλλά έχει γενική απόκριση σε οργανικές και ανόργανες ουσίες (είναι πιο γενικός) και μη καταστρεπτικός

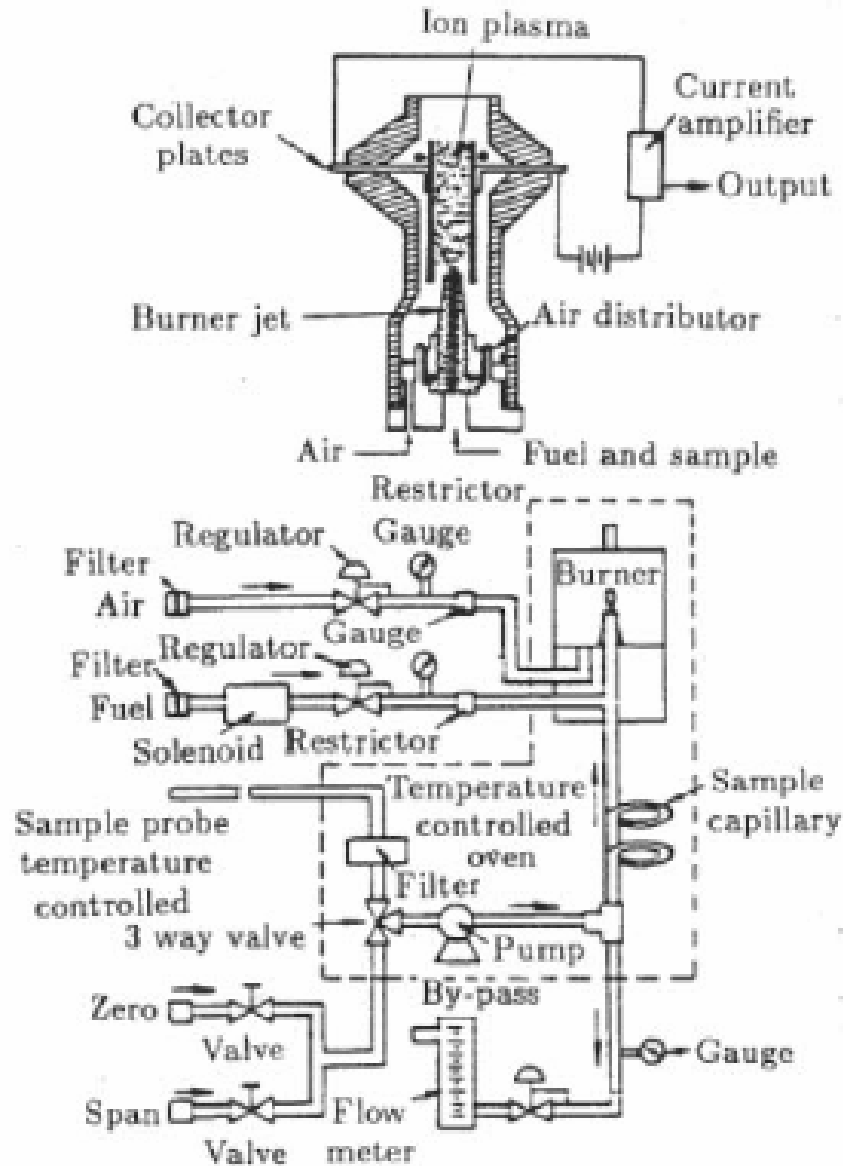
# Ανιχνευτής Ιοντισμού Φλόγας (Flame Ionization Detector FID)

- Ο FID μετρά την περιεκτικότητα των υδρογονανθράκων από πολύπλοκα μίγματα ως προς τη μάζα του άνθρακα.
- Ο FID αποτελείται από
  - έναν καυστήρα, όπου ελεγχόμενη ροή αερίου δείγματος διέρχεται μέσα από μια φλόγα που διατηρείται με ελεγχόμενη ροή αέρα και ενός αερίου καυσίμου (μίγμα υδρογόνου/ηλίου), και
  - Έναν ανιχνευτή.
- Μέσα στη φλόγα, οι υδρογονάνθρακες που συνθέτουν το ρεύμα του δείγματος υπόκεινται σε έναν πολύπλοκο ιονισμό. Η αύξηση στον ιονισμό είναι σχεδόν ευθέως ανάλογη με το ρυθμό ροής μάζας των ατόμων άνθρακα μέσα στη φλόγα.

# Ανιχνευτής Ιοντισμού Φλόγας (FID)

- Παρουσία οξυγόνου στο δείγμα μπορεί να προκαλέσει σημαντικές διαφορές στη σχετική απόκριση των διαφόρων υδρογονανθράκων που συνθέτουν το αέριο δείγμα.
- Για να υπάρξει συσχέτιση μεταξύ ανόμοιων FID's, ίσως είναι απαραίτητο να καθοριστούν και να βελτιστοποιηθούν οι σχετικές αποκρίσεις των διάφορων υδρογονανθράκων έτσι ώστε να λαμβάνονται αντίστοιχες σχετικές αποκρίσεις.

# Ανιχνευτής Ιοντισμού Φλόγας (FID)



# Στήλες Χημικής Ανίχνευσης (Chemical Detector Tubes)

- Αυτή η μέθοδος δίνει μια προσεγγιστική ένδειξη για το ποσοστό των ρυπογόνων αερίων CO και NO<sub>2</sub> που υπάρχουν.
- Μια γυάλινη στήλη γεμάτη με ένα χημικό αντιδραστήριο απορροφά και αντιδρά με το προς ανάλυση αέριο.
- Μια αντλία με έναν chocked ακροφύσιο χρησιμοποιείται για την άντληση με σταθερό ρυθμό, ενός συγκεκριμένου όγκου (συνήθως 100 ml) από το αέριο που πρόκειται να αναλυθεί μέσα στη στήλη ανίχνευσης.
- Μια κηλίδα παράγεται, ή διαφορετικά προκαλείται μια αλλαγή στο χρώμα από την οποία και υπολογίζεται η συγκέντρωση του αερίου.
- Κάθε στήλη ανίχνευσης χρησιμοποιείται μόνο μία φορά.

**Όι τεχνικές αυτές δεν χρησιμοποιούνται στην μέτρηση καυσαερίων κινητήρων**

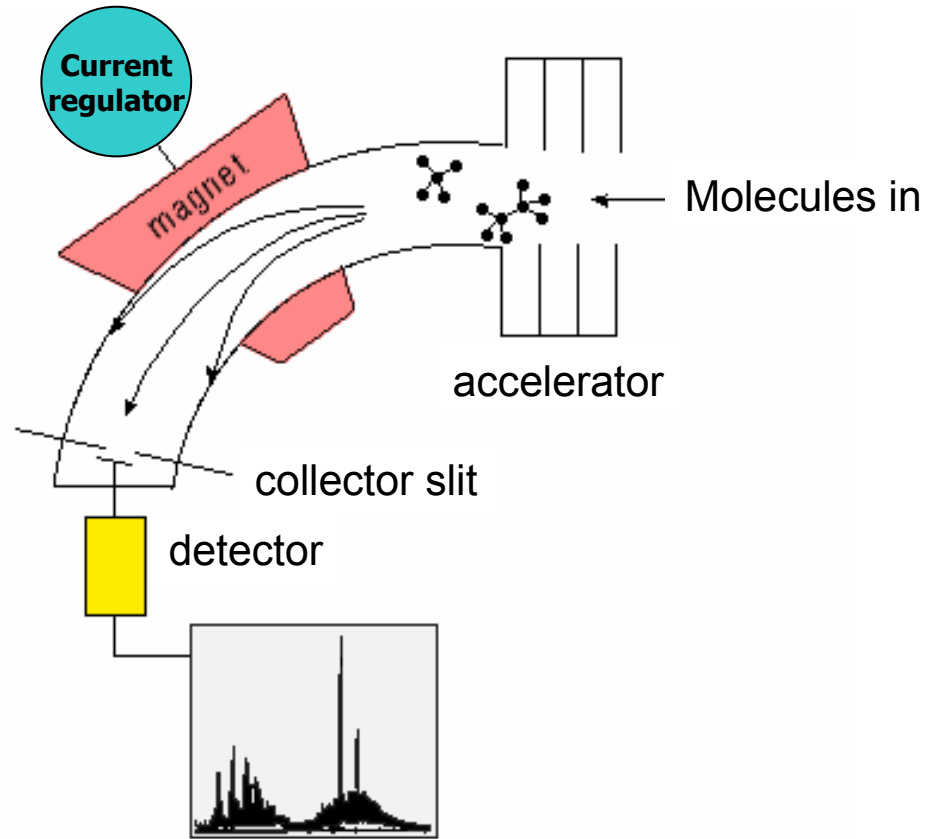
# Στήλες Χημικής Ανίχνευσης (Chemical Detector Tubes)

- Με κάθε σετ στηλών ανίχνευσης παρέχεται και ένας πίνακας βαθμονόμησης.
- Σφάλματα σε αυτή τη μέθοδο μπορούν να προκύψουν από την παρεμβολή/ανάμειξη άλλων συστατικών, την αλλοίωση των χημικών μέσα στις στήλες και την οπτική μέθοδο για την εκτίμηση της συγκέντρωσης.



**Στήλες Χημικής Ανίχνευσης**

# Φασματογραφία Μάζας (Mass Spectrometry)



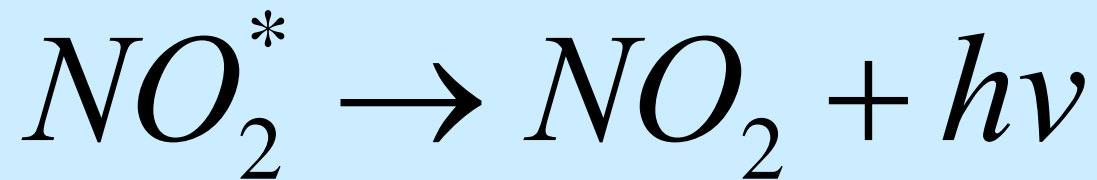
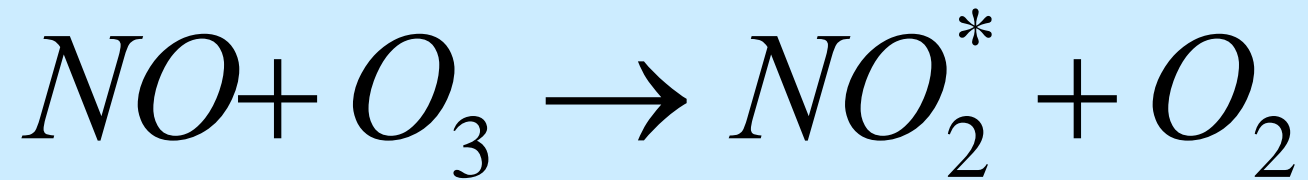
Διάγραμμα Φασματογράφου μάζας.



# Χημειοφωταύγεια (Chemiluminescence)

- Η χημειοφωταύγεια συμβαίνει όταν από μια αντίδραση παράγεται ένα ηλεκτρονικά διεγερμένο προϊόν που εκλύει ένα πρωτόνιο προκειμένου να επιστρέψει στη θεμελιώδη κατάσταση.
- Αυτού του είδους οι αντιδράσεις συναντώνται και σε βιολογικά συστήματα. Το φαινόμενο τότε είναι γνωστό ως βιοφωταύγεια.
- Ο αριθμός των χημικών αντιδράσεων που προκαλούν χημειοφωταύγεια είναι μικρός. Ωστόσο, μερικά από τα συστατικά που αντιδρούν προκαλώντας αυτό το φαινόμενο είναι περιβαλλοντικά σημαντικά.

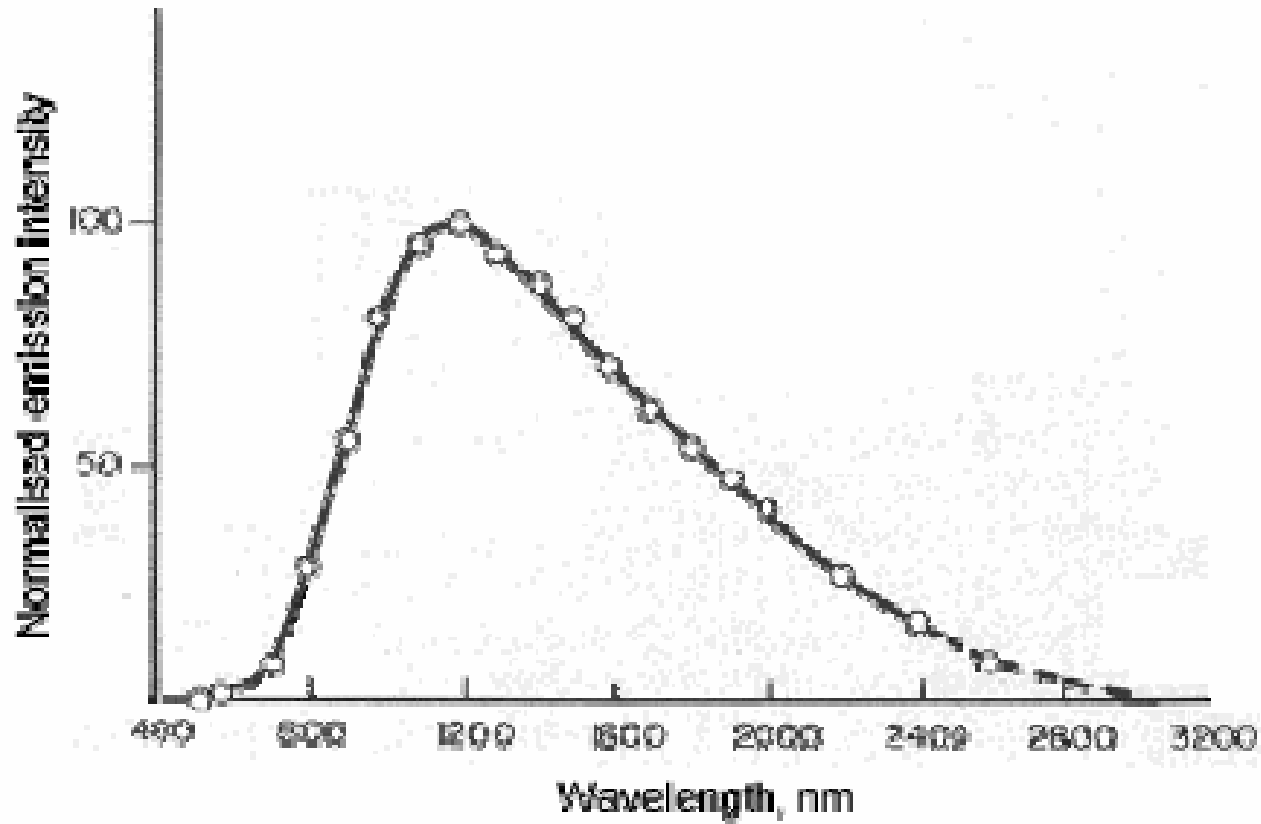
## Παράδειγμα αντίδρασης Χημειοφωταύγειας



$$\lambda = 600 - 2800 \text{ nm}$$

# Παράδειγμα αντίδρασης Χημειοφωταύγειας

## Φάσμα εκπομπής



# Αναλυτές Χημειοφωταύγειας

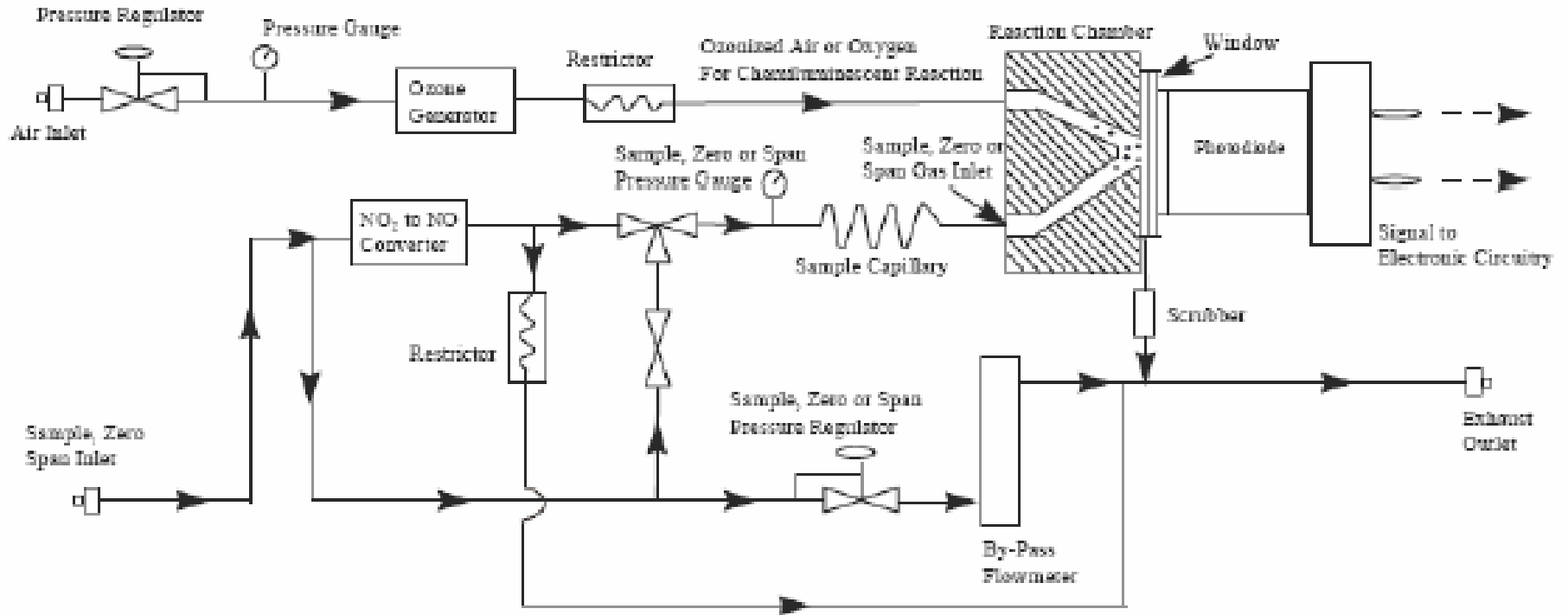
- Ο αναλυτής χημειοφωταύγειας (chemiluminescence, CL) χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων των οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ). Σε ένα αέριο δείγμα μετρά μόνο τη συγκέντρωση του μονοξειδίου του αζώτου (NO). Κάνοντας χρήση ενός μετατροπέα υψηλής απόδοσης, το διοξείδιο του αζώτου ( $\text{NO}_2$ ) μετατρέπεται σε NO προκειμένου να μετρηθούν τα συνολικά  $\text{NO}_x$ .
- Ο αναλυτής μετρά φωταύγεια της αντίδρασης μεταξύ του NO με το όζον ( $\text{O}_3$ ). Το δείγμα αναμειγνύεται με αραιωμένο όζον μέσα σε ένα θάλαμο αντίδρασης, ποσότητα από το παραγόμενο  $\text{NO}_2$  βρίσκεται σε μια διεγερμένη κατάσταση. Αυτό το διεγερμένο  $\text{NO}_2$  μπορεί να επανέλθει στην θεμελιώδη κατάσταση του εκπέμποντας ένα φωτόνιο.
- Παρουσία περίσσειας  $\text{O}_3$ , το εκπεμπόμενο φως από τη συγκεκριμένη αντίδραση είναι ανάλογο της συγκέντρωσης NO. Αυτό το φως μπορεί να ανιχνευθεί από ένα σύστημα οπτικού φίλτρου-φωτοπολλαπλασιαστή για να παράγει στην έξοδο ένα σήμα που είναι ουσιαστικά ανάλογο με τη συγκέντρωση του NO στο δείγμα.

# Αναλυτές Χημειοφωταύγειας

Ο χειριστής θα πρέπει να γνωρίζει κάποια από τα χαρακτηριστικά των αναλυτών χημειοφωταύγειας (CL).

- Κάποιοι CL αναλυτές είναι μη-γραμμικοί και απαιτούν βαθμονόμηση πολλαπλών σημείων.
- Ποιοτικοί έλεγχοι ασφάλειας θα πρέπει να πραγματοποιούνται για να διασφαλίζεται πως ο μετατροπέας των  $\text{NO}_x$  λειτουργεί με υψηλή απόδοση.
- Η απόκριση των CL αναλυτών είναι ευθέως ανάλογη με τον ογκομετρικό ρυθμό ροής του δείγματος στο θάλαμο της αντίδρασης. Για αυτό το λόγο απαιτείται αυστηρώς έλεγχος του ρυθμού ροής.

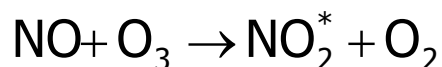
# Αναλυτής Χημιοφωταύγειας



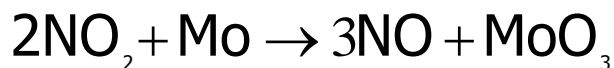
# Μέτρηση NO – NO<sub>2</sub> – NO<sub>x</sub>

## Χημειοφωταύγεια αέριας φάσης

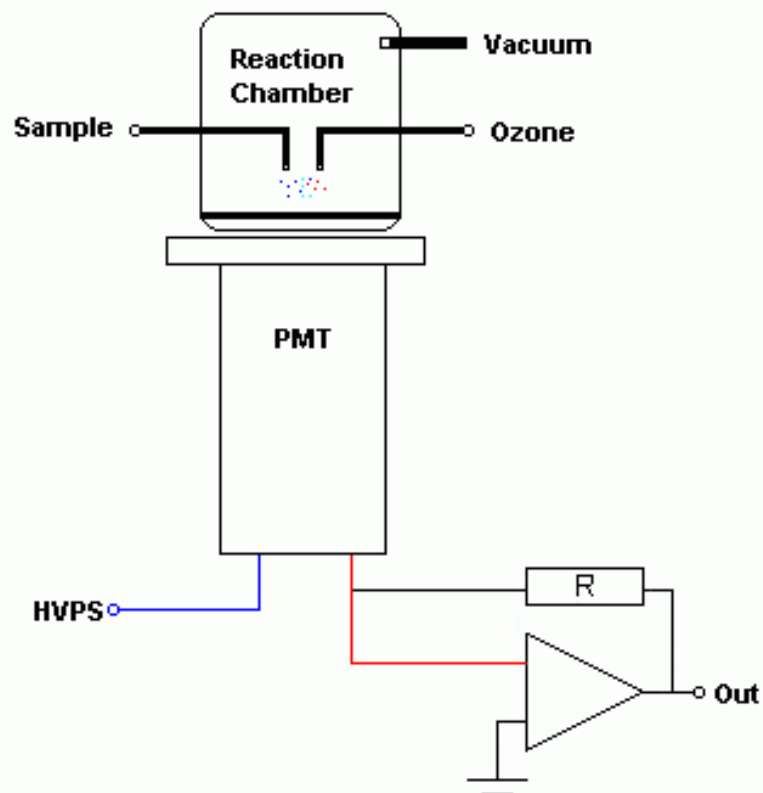
Εκπομπή φωτός από ηλεκτρονικά διεγερμένα χημικά είδη που έχουν σχηματιστεί από χημικές αντιδράσεις.



Μέτρηση του NO<sub>2</sub>: μετατροπή του NO<sub>2</sub> σε NO, και εν συνεχεία μέτρηση με ανιχνευτή χημειοφωταύγειας.



Πιθανή παρεμβολή: ενώσεων που περιέχουν N → μεγαλύτερη μέτρηση NO<sub>2</sub>



# Υγρή Χρωματογραφία (Liquid Chromatographs)

- Η υγρή χρωματογραφία (LC) χρησιμοποιείται για τη μέτρηση αλδεϋδών και κετονών.
- Η υγρή χρωματογραφία λειτουργεί σύμφωνα με τις ίδιες βασικές αρχές όπως και η αέρια χρωματογραφία.
- Στην αέρια χρωματογραφία, τόσο το δείγμα όσο και ο φορέας είναι αέρια ενώ η υγρή χρωματογραφία χρησιμοποιεί έναν υγρό φορέα και αναλύει υγρό δείγμα. Αέριο μίγμα εξάτμισης διέρχεται μέσα από ένα ειδικό κώνιστρο για φίλτρα που συλλέγει ένα δείγμα. Στη συνέχεια το δείγμα εξάγεται από το κώνιστρο με ένα υγρό χημικό.
- Η υγρή χρωματογραφία διαχωρίζει το υγρό δείγμα στα συστατικά του που ποσοτικοποιούνται από έναν υπεριώδη ανιχνευτή (UV). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης μπορούν να παρουσιαστούν σε γραφικές με τον ίδιο τρόπο που παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της υγρής χρωματογραφίας.



# Υπεριώδης Ανιχνευτής (Ultra-violet Analyzer)

- Αυτό το όργανο έχει μια πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας (u.v.), η ακτινοβολία περνά μέσα από ένα κελί αναφοράς, στο κελί του δείγματος και στον ανιχνευτή υπεριώδους. Ο ανιχνευτής υπεριώδους κατά την ανίχνευση ενεργών υδρογονανθράκων μετρά την ακτινοβολία που κυμαίνεται μεταξύ 180 και 220 milli-microns, ενώ για την ανίχνευση  $\text{NO}_2$  την ακτινοβολία στα περίπου 400 milli-microns.
- Όταν μια ένωση είναι παρούσα στο κελί του δείγματος, απορροφά ενέργεια σύμφωνα με την ζώνη απορρόφησης του. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση στο σήμα του ανιχνευτή υπεριώδους εφόσον ο ανιχνευτής μετρά στο ίδιο εύρος με αυτό που απορρόφησε το συστατικό.
- Αυτή η αρχή έχει εφαρμοστεί στη μέτρηση  $\text{NO}_2$ , και ενεργούς υδρογονάνθρακες. Η απόκριση στους υδρογονάνθρακες εξαρτάται από τη δομή τους, οι υδρογονάνθρακες με την καλύτερη απόκριση είναι εκείνοι που συμβάλουν σημαντικά στο σχηματισμό φωτοχημικής αιθαλομίχλης.

# Μέτρηση SO<sub>2</sub>

## Φασματοφωτομετρία (μέθοδος pararosaniline)

Αέριο δείγμα → Διάλυμα potassium tetrachloromercurate →

HgCl<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-2</sup> → αντιδρά με HCHO και άχρωμο pararosaniline hydrochloride → κόκκινο-ιώδες προϊόν → μέτρηση φασματοφωτομετρίας → Συγκέντρωση SO<sub>2</sub>

## Εναλλακτική Μέθοδος – Φασματογράφος FT-IR

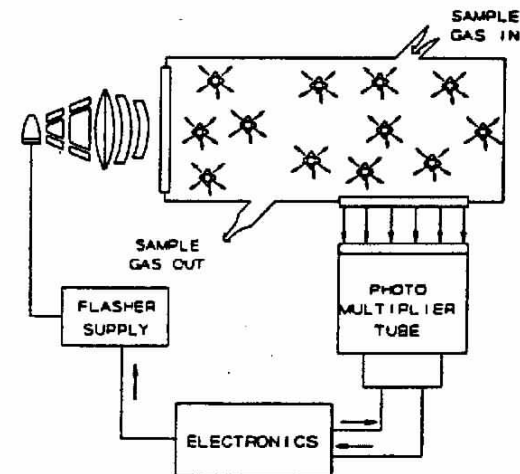
(Απορρόφηση του IR από το SO<sub>2</sub> στον αέρα → Συγκέντρωση SO<sub>2</sub>)

## Εναλλακτική Μέθοδος – Φθορισμός UV

- 1) Το UV φως διεγείρει το SO<sub>2</sub> σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση  
κατάσταση



- 2) Αποσύνθεση των διεγερμένων SO<sub>2</sub><sup>\*</sup>, εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας



# Μέτρηση O<sub>3</sub>

## Χημειοφωταύγεια (Chemiluminescence)

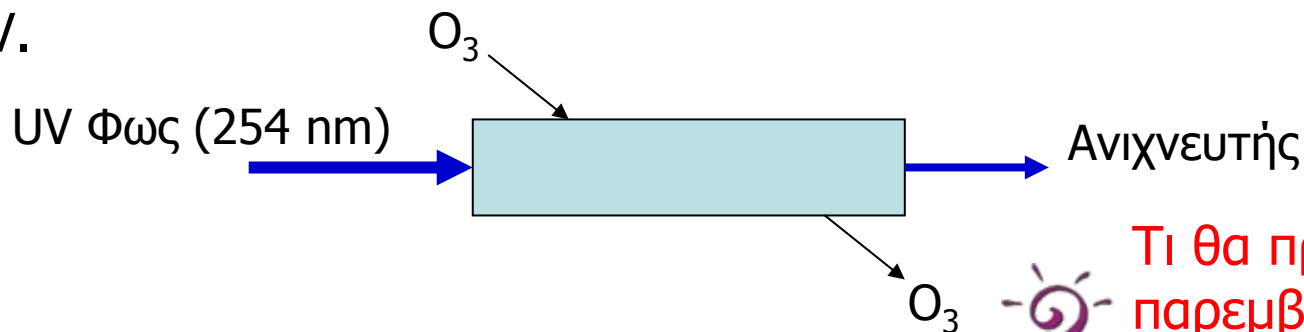
Λίγες εκπομπές παράγονται κατά την αντίδραση του O<sub>3</sub> με το αιθυλένιο (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).

Το C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> είναι εύφλεκτο – αντικαθίσταται από βάμμα Rhodamine B που ενσωματώνεται σε ένα δίσκο

Μετά την έκθεση της σε O<sub>3</sub>, η Rhodamine B δεν μπορεί να επιτύχει γρήγορα ένα σταθερό υπόβαθρο.

## Εναλλακτική Μέθοδος – Φωτομετρία UV

Απορρόφηση φωτός UV (254 nm) από το O<sub>3</sub> και εν συνεχεία χρήση της φωτομετρίας UV για τη μέτρηση της μείωσης της ενέργειας UV.



Τι θα προκαλούσε μια παρεμβολή στην ένδειξη ενός UV φωτόμετρου O<sub>3</sub>?

# Εφαρμοσιμότητα των τεχνικών σε αναλύσεις κύκλων οδήγησης

Για την ανάλυση των εκπομπών της εξάτμισης ενός οχήματος που λειτουργεί υπό οποιονδήποτε κύκλο οδήγησης, πρέπει να ικανοποιηθούν κάποια κριτήρια. Για την εφαρμοσιμότητα των τεχνικών μέτρησης στην εξάτμιση σημειώνεται πως:

- Η τεχνική ανάλυσης πρέπει να είναι συνεχής, να έχει χρόνο απόκρισης μικρότερο από δύο δευτερόλεπτα, να έχει κατάλληλη ακρίβεια και να μπορεί να την εφαρμόσει και ημι-ειδικευμένο προσωπικό.
- Για την μέτρηση των CO, HC, CO<sub>2</sub> η αποδεκτή τεχνική μέτρησης είναι με αναλυτές NDIR. Αναλυτής χημειοφωταύγειας χρησιμοποιείται για τα NO<sub>x</sub>.
- Όταν απαιτείται ο συνολικός αριθμός υδρογονανθράκων, είναι προτιμητέα η FID τεχνική για την ανάλυση των υδρογονανθράκων.

# Τεχνικές για τη μέτρηση της Αιθάλης

Πριν καταλήξουμε στον έλεγχο των ρύπων της αιθάλης, προηγείται η μέτρηση της πυκνότητας της ορατής αιθάλης για την οποία απαιτείται κάποια αξιόπιστη μέθοδος (η ορατή αιθάλη είναι ένα από τα μειονεκτήματα που παρατηρεί το κοινό όσον αφορά τις πετρελαιοκίνητες μηχανές).

● Υπάρχουν δυο κατηγορίες αιθάλης από πετρέλαιο:

- Η κυανόλευκη αιθάλη: Η κυανόλευκη αιθάλη αποτελείται από καύσιμο και άκαυστο λιπαντικό λάδι, μερικός καμένος, ή σε κάποια διασπασμένη κατάσταση, και συνήθως είναι γνωστή ως αερόλυμα. Αυτού του είδους η αιθάλη παρατηρείται σε χαμηλές ταχύτητες, κατά την εκκίνηση και κάτω από γρήγορες αλλαγές στην κατάσταση της μηχανής.
- Η γκριζόμαυρη αιθάλη: Αυτού του είδους η αιθάλη αποτελείται από στερεά σωματίδια άνθρακα αιωρούμενα στο καυσαέριο μίγμα. Η παρουσία αυτής της αιθάλης υποδηλώνει πως ο λόγος καύσιμο/αέρα είναι πολύ υψηλός για να πραγματοποιείται αποτελεσματική καύση του καυσίμου.

# Τεχνικές για τη μέτρηση της Αιθάλης

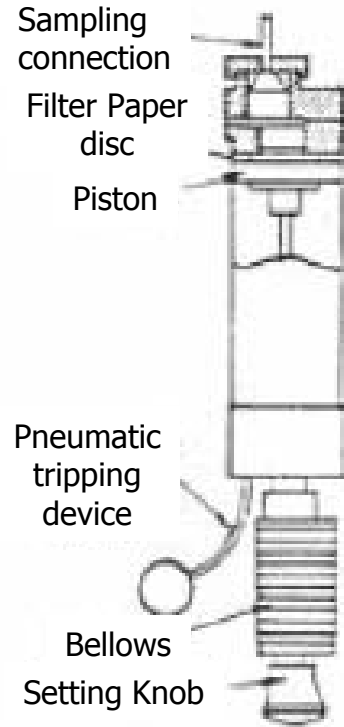
Υπάρχουν τρεις κύριες κατηγορίες μετρητών αιθάλης:

- Μετρητές Αιθάλης Τύπου Φίλτρου
- Τύπου Απορρόφησης Φωτός
- Τύπου Διασποράς Φωτός

# Τεχνικές Μέτρησης της Αιθάλης: Μετρητές Αιθάλης Τύπου Φίλτρου

- Στην εν λόγω τεχνική, η αιθάλη συγκρατείται πάνω σε κάποιο φίλτρο, το οποίο εν συνεχεία αναλύεται με ανάκλαση φωτός από το «βαμμένο» με αιθάλη φίλτρο.
- Μια τυπική μονάδα αποτελείται από μια αντλία δειγματοληψίας (κινητή-πηγή) που αντλεί σταθερούς όγκους καυσαερίου με σταθερό ρυθμό μέσα από ένα χάρτινο φίλτρο.
- Ο βαθμός φωτοσκίασης αυτού το φίλτρου στη συνέχεια εκτιμάται φωτο-ηλεκτρικά και αποτελεί μια ένδειξη για την πυκνότητα της αιθάλης.
- Αυτού του τύπου οι μετρητές παρέχουν μια «σημειακή» μέτρηση της πυκνότητας της αιθάλης.

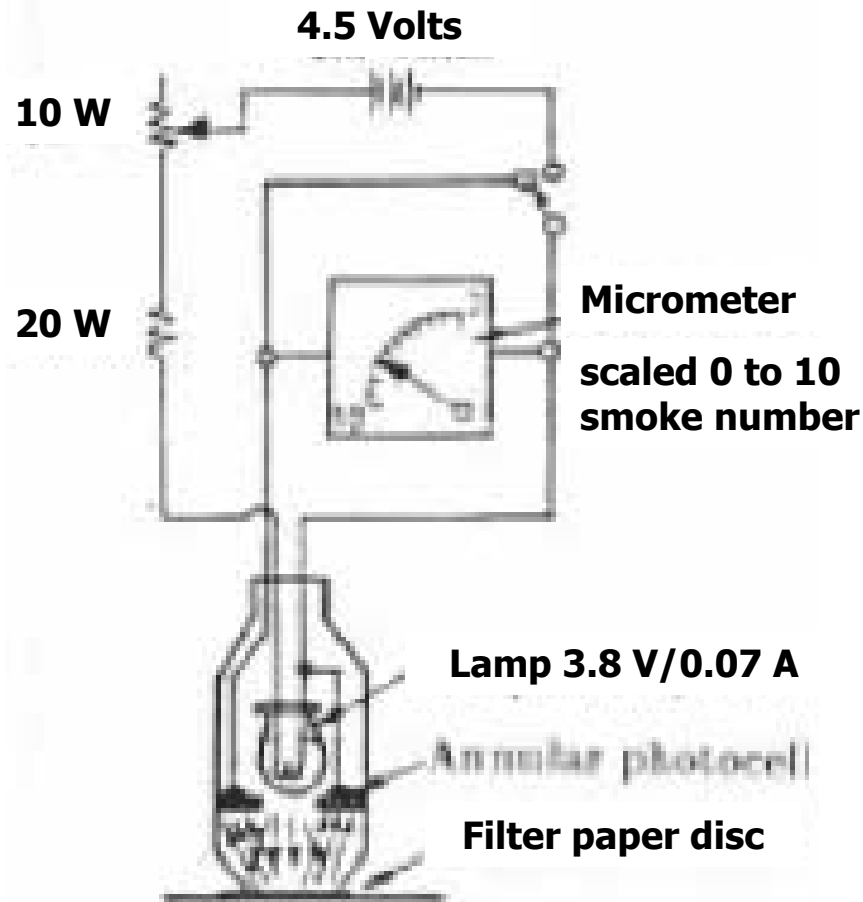
# Τεχνικές Μέτρησης της Αιθάλης: Μετρητές Αιθάλης Τύπου Φίλτρου



Αντλία δειγματοληψίας για μετρητές αιθάλης τύπου φίλτρου



# Τεχνικές Μέτρησης της Αιθάλης: Μετρητές Αιθάλης Τύπου Φίλτρου



Φωτοηλεκτρικό για την ανάγνωση της πυκνότητας της αιθάλης από το αποτύπωμα της στο χάρτινο φίλτρο

# Τεχνικές Μέτρησης της Αιθάλης: Τύπου Απορρόφησης Φωτός

- Στην εν λόγω τεχνική, μια πηγή φωτός και ένα φωτοκύτταρο είναι ευθυγραμμισμένες κατά μήκος ενός διάκενου στον χώρο του οποίου είναι παρόν αέριο μίγμα εξάτμισης. Η διαφορά στην ένταση φωτός, όπως αυτή καταγράφεται από το φωτοκύτταρο, όταν στο διάκενο εισέρχονται αέριο εξάτμισης και καθαρός αέρας αντίστοιχα, αποτελεί καταγραφή της πυκνότητας του καπνού
- Μια τυπική μονάδα αποτελείται από μια πηγή φωτός και ένα φωτοκύτταρο, ευθυγραμμισμένα κατά μήκος του πλουμιού στην έξοδο της εξάτμισης. Στα προβλήματα των μετρητών αυτού του τύπου συγκαταλέγεται το θόλωμα των φακών λόγω της εναπόθεσης και της συμπύκνωσης της αιθάλης
- Στην ίδια κατηγορία ανήκουν οι μετρητές τύπου Hartridge. Αυτοί αντλούν δείγμα από το ρεύμα της εξάτμισης μέσα στο οπτικό μονοπάτι ενός συστήματος λάμπας-φωτοκυττάρου. Το φως από μια πηγή, διέρχεται μέσω ενός σωλήνα καθορισμένου μήκους, που περιέχει το αέριο δείγμα της εξάτμισης ενώ στο άλλο άκρο του το διερχόμενο φως μετράται από κατάλληλη συσκευή

# Τεχνικές Μέτρησης της Αιθάλης: Τύπου Απορρόφησης Φωτός

Το κλάσμα φωτός που διέρχεται μέσω της αιθάλης, ( $T$ ) και το μήκος της διαδρομής του φωτός ( $LI$ ) συνδέονται με τον νόμο Beer-Lambert:

$$T = e^{-K_{ac}LI}$$

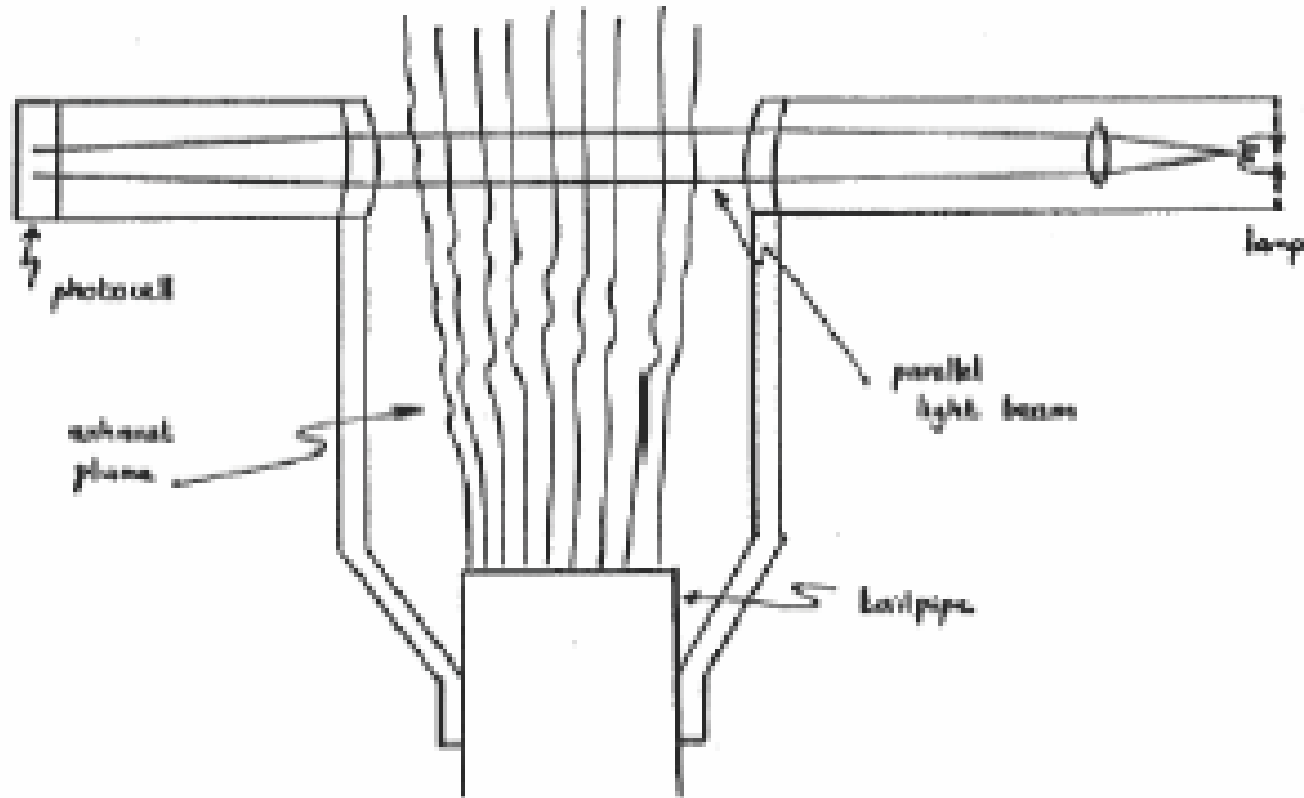
Όπου

- $K_{ac} = nA_{\theta}$  και ο  $K_{ac}$  είναι ο συντελεστής οπτικής απορρόφησης του σκουρόχρωμου σώματος ανά μονάδα μήκους
- $n$ , είναι το πλήθος των σωματιδίων αιθάλης ανά μονάδα όγκου,  $A$ , η μέση προβαλλόμενη επιφάνεια του κάθε σωματιδίου και  $\theta$ , η ειδική απορρόφηση ανά σωματίδιο

Η συμπύκνωση και η απόθεση αιθάλης στην πηγή φωτός και στο φωτοκύτταρο αποτελούν πηγές σφαλμάτων

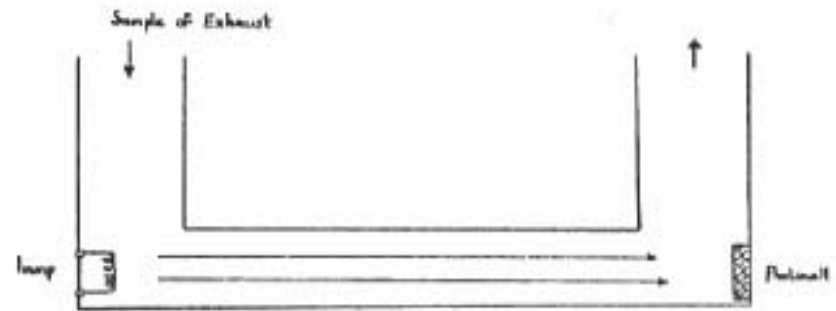
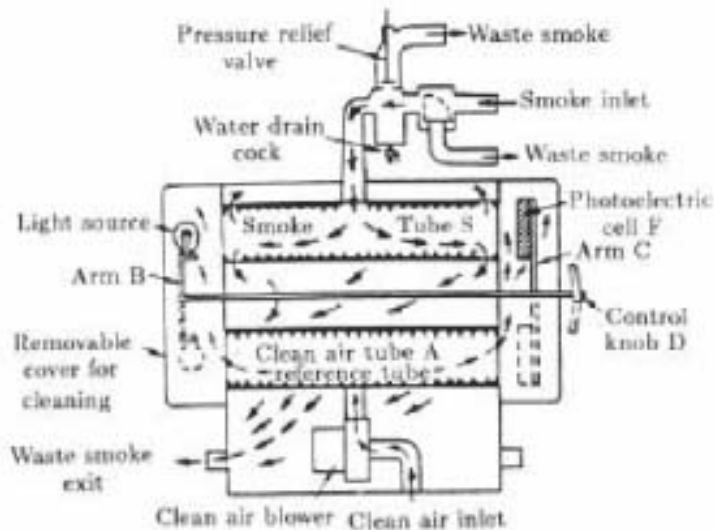
Εξελιγμένες συσκευές του ίδιου τύπου χρησιμοποιούν για αναφορά ένα ζεύγος πηγής-φωτοκυττάρου με τον ενδιάμεσο χώρο πληρωμένο από καθαρό αέρα

# Τεχνικές Μέτρησης της Αιθάλης: Τύπου Απορρόφησης Φωτός



Μετρητής Αιθάλης που χρησιμοποιείται στην Αμερική από το Δημόσιο Σύστημα Υγείας

# Τεχνικές Μέτρησης της Αιθάλης: Τύπου Απορρόφησης Φωτός

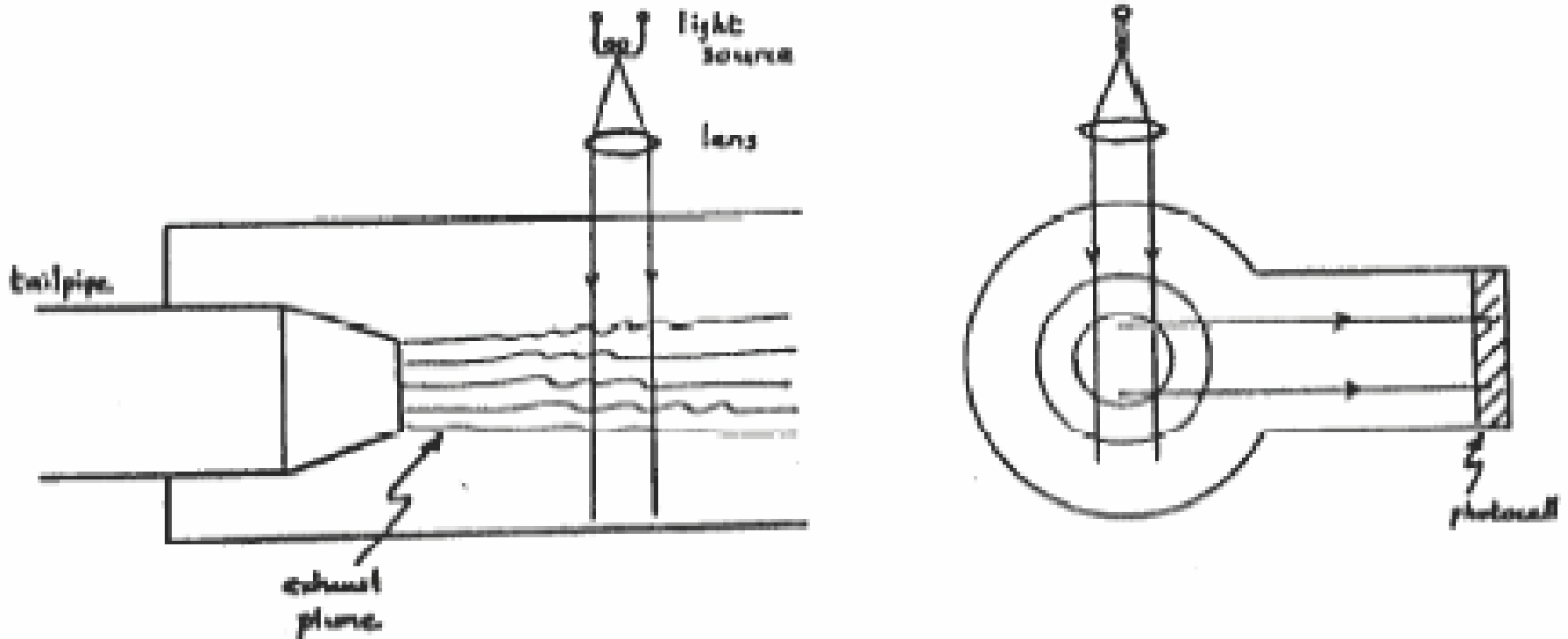


Μετρητής Αιθάλης τύπου Hartridge.

# Τεχνικές Μέτρησης της Αιθάλης: Τύπου Διασποράς Φωτός

- Τα όργανα αυτά μετράνε την κυανόλευκη αιθάλη, και αυτό γιατί μετράνε το φώς που ανακλάται από τα σωματίδια των αερολυμάτων.
- Μια τυπική μονάδα αποτελείται από μια δέσμη φωτός που διέρχεται διαμέσου του πλουμιού/του καπνού της εξατμίσης, με το φωτοκύτταρο να βρίσκεται υπό ορθή γωνία με την ακτίνα.
- Το φώς που προσλαμβάνεται από το φωτοκύτταρο αποτελεί την ανάκλαση των κυανόλευκων σωματιδίων της αιθάλης.

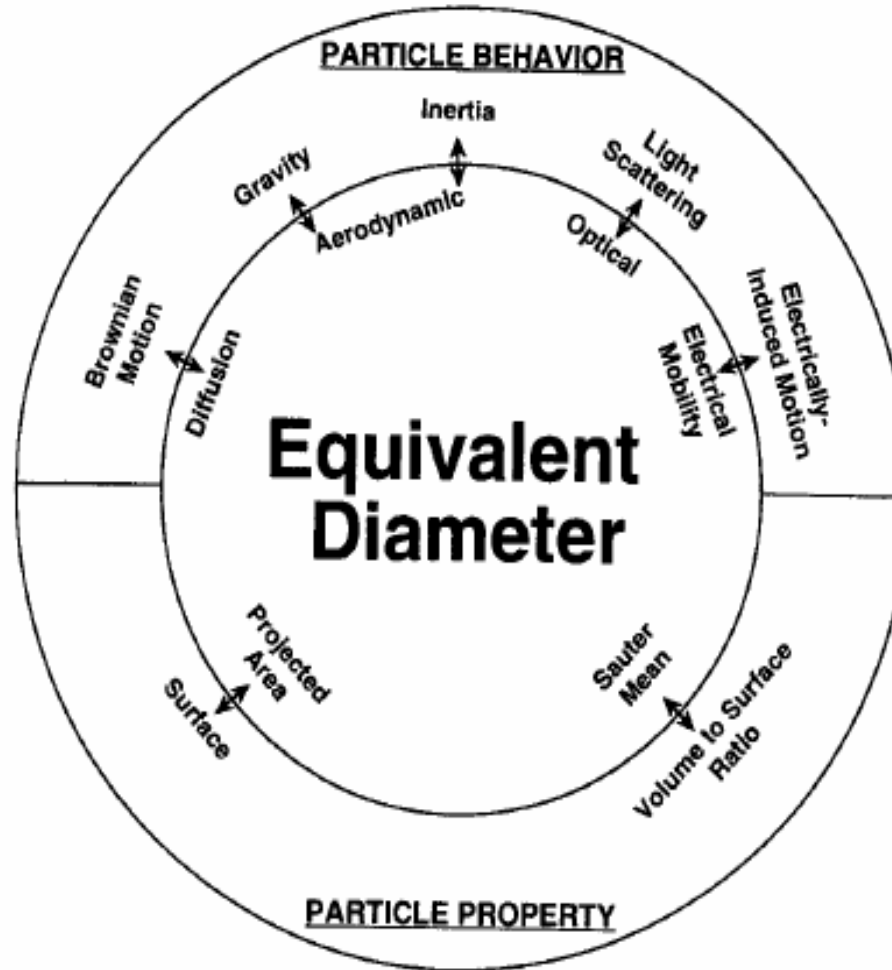
# Τεχνικές Μέτρησης της Αιθάλης: Τύπου Διασποράς Φωτός



Μετρητής Αιθάλης τύπου Bosch

# «Μέγεθος» Σωματιδίων

Μια ιδιότητα που ορίζεται «λειτουργικά» (με βάση τη μέθοδο μέτρησης)





# Δειγματοληψία Σωματιδίων από Εξάτμιση

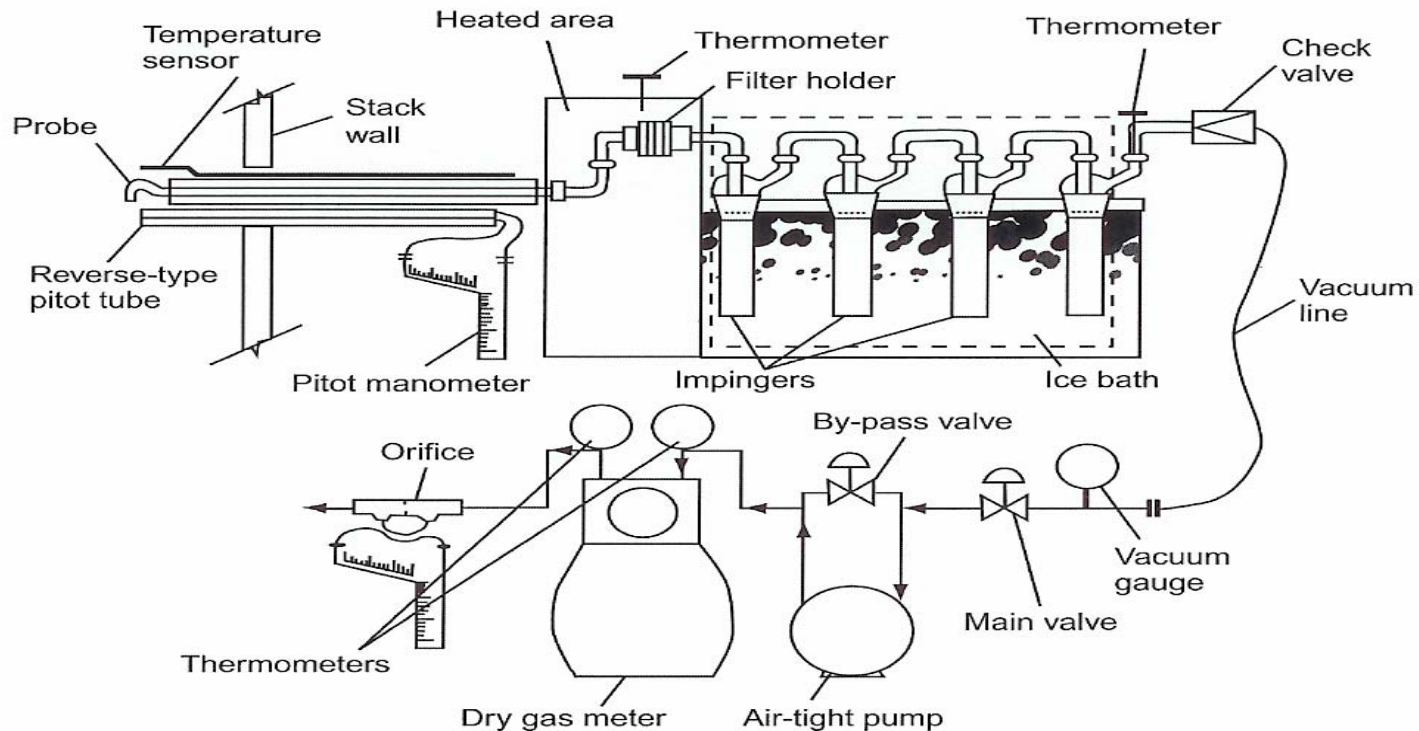


Figure 7.9 USEPA reference method for PM stack sampling. (From CFR 40, Part 60, Appendix 5, Method 5, p. 625, July 1, 1989.)

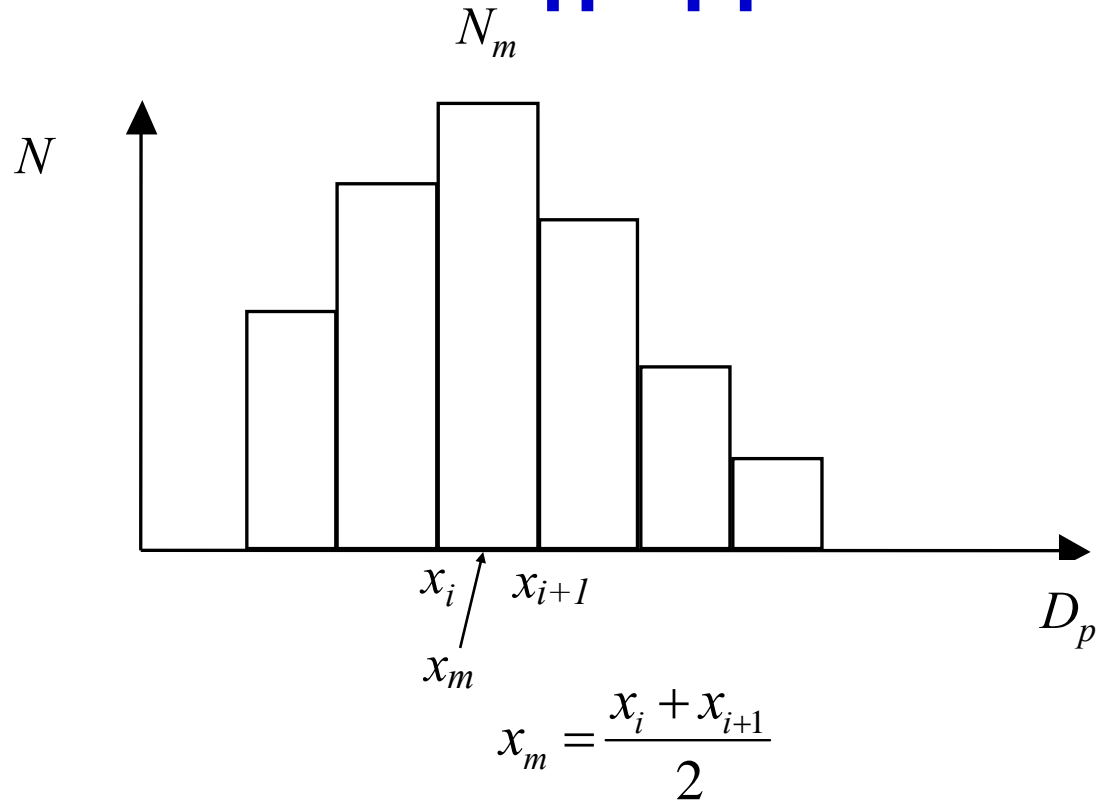
## Δειγματοληψία των PM

- 1) Το ακροφύσιο εισέρχεται στην εξάτμιση
- 2) Θερμοστοιχείο
- 3) Πιλοτικός αντιδραστήρας – ταχύτητα αερίου και ρυθμός ροής
- 4) Μονάδα δειγματοληψίας δυο-φάσεων

## Ισοκινητική Δειγματοληψία

- 1) Σωματίδια – εσωτερικές δυνάμεις
- 2) Τα δείγματα πρέπει να συλλέγονται με την ίδια ταχύτητα όπως το αέριο της εξάτμισης

# Κατανομή «Μεγέθους» Σωματιδίων: Ιστόγραμμα



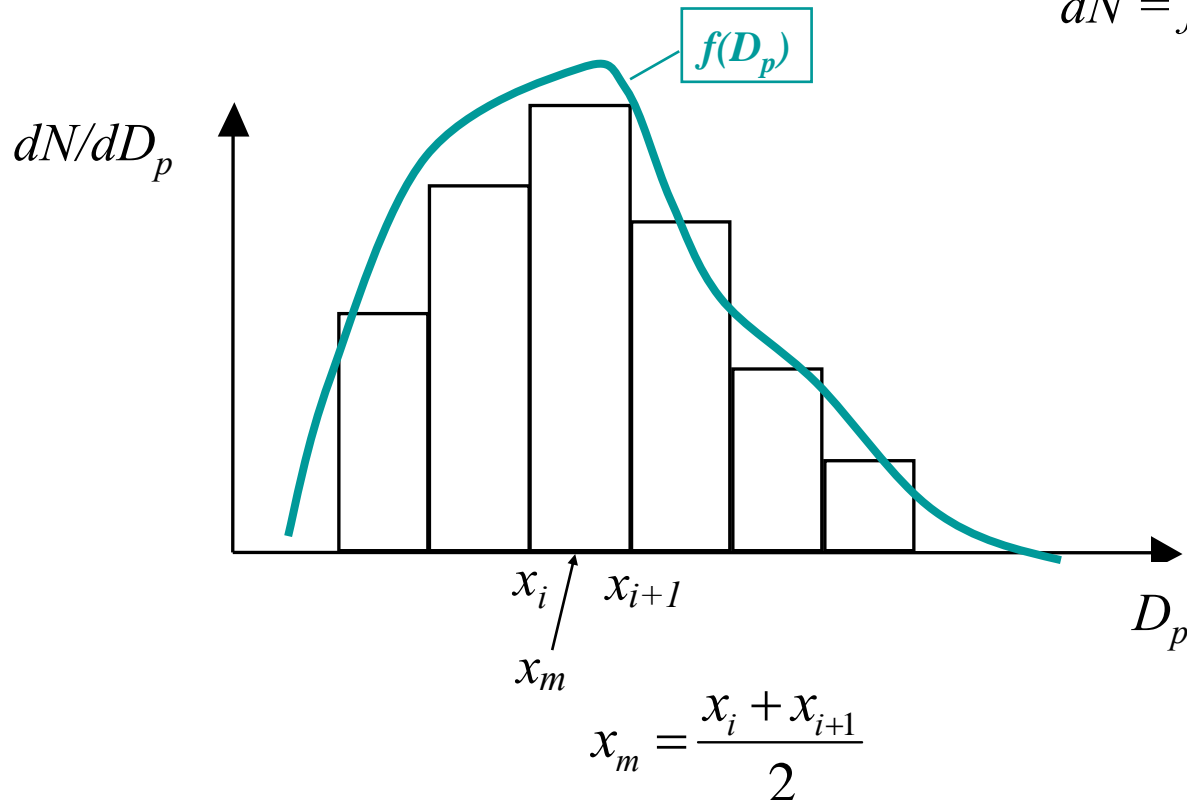
Where **N**: number could be **S**: area, **V**: volume, **M**: mass

GIVE EXAMPLES OF mode, median, mean, variance, standard deviation

# Κατανομή «Μεγέθους» Σωματιδίων: Συνεχής Κατανομή Πυκνότητας Πιθανότητας

Probability Density Function  
(has same units as histogram but not same value)

$$dN = f(D_p) dD_p$$

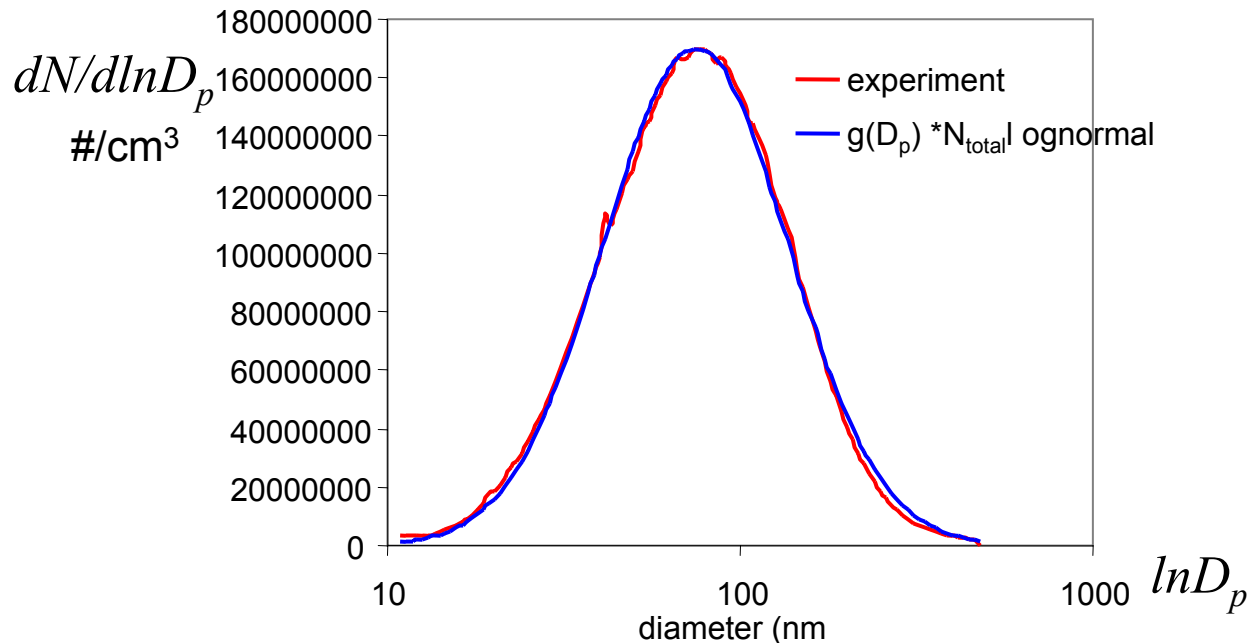


Where **N**: number could be **S**: area, **V**: volume, **M**: mass

# Κατανομή «Μεγέθους» Σωματιδίων: Λογαριθμοκανονική Κατανομή

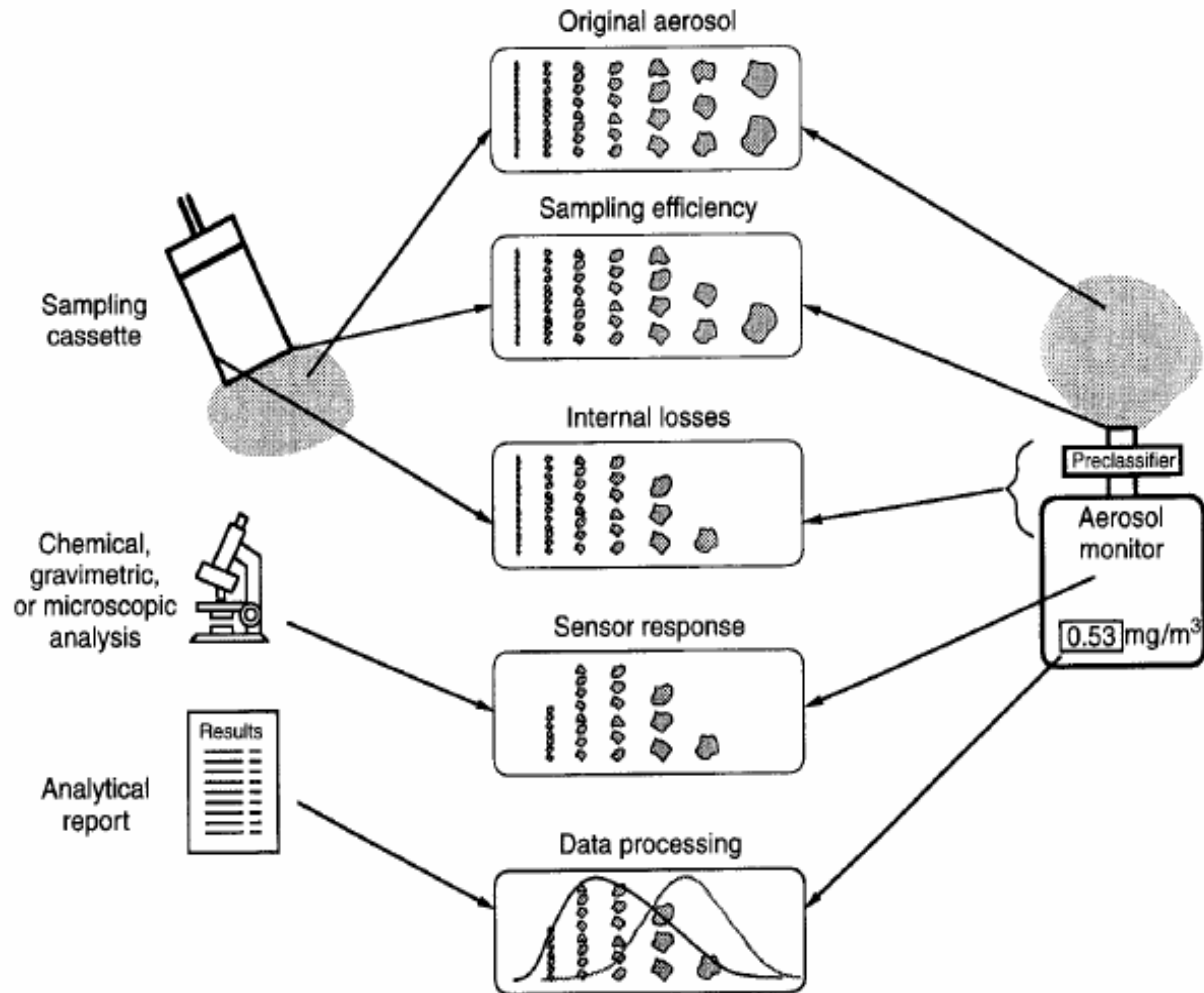
Lognormal distributions approximate coagulation-aged aerosol populations!

$$dN = g(D_p) d \ln D_p \quad g(D_p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln \sigma_g}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\ln D_p - \ln D_g}{\ln \sigma_g} \right)^2 \right]$$



Where **N**: number could be **S**: area, **V**: volume, **M**: mass

# Σφάλματα στη Δειγματοληψία Σωματιδίων



**Fig. 7-3.** Schematic representation of some important biases in aerosol monitoring. (Adapted from Willeke and Baron, 1990.)

# Διάχυση Σωματιδίων

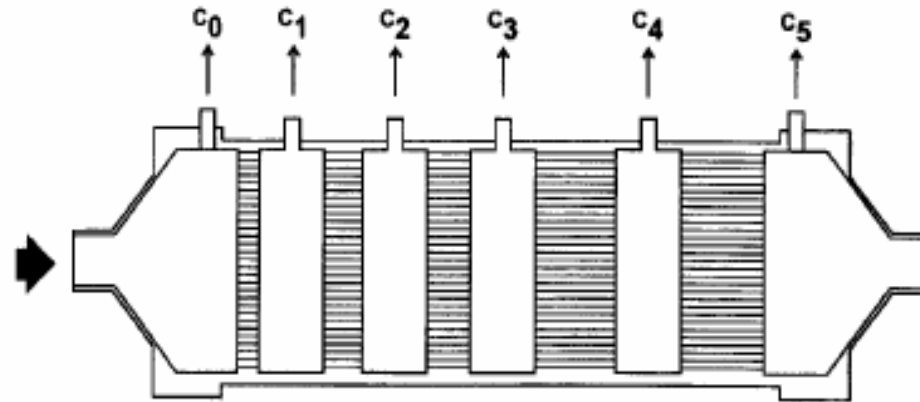
- Brownian motion
  - Random wiggling motion of particles
- Diffusion
  - Net transport of particles in a concentration gradient
- Both are characterized by the particle diffusion coefficient (D)

$$D = \frac{kTC_c}{3\pi\eta d_p}$$

Where k is the Boltzmann constant, T is the temperature,  $C_c$  is the slip correction factor,  $d_p$  is the particle diameter,  $\eta$  is the gas viscosity

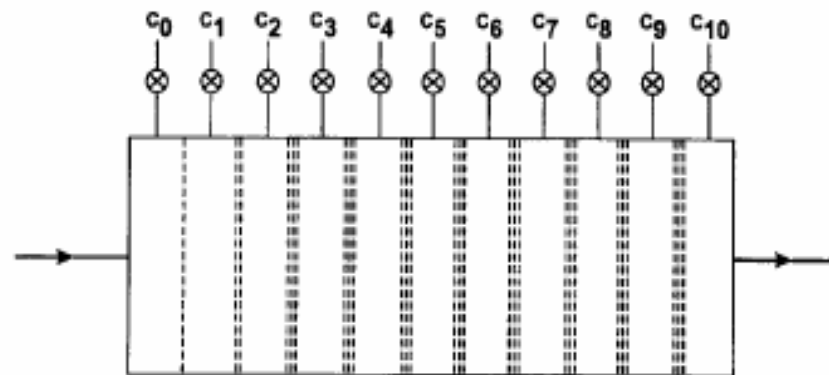
Particle diameter ( $\mu\text{m}$ )	Mobility (m/N/s)	Diff Coeff ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	Mean thermal vel (m/s)
0.00037	-	$2.0 \times 10^{-5}$	460
0.01	$1.3 \times 10^{13}$	$5.4 \times 10^{-8}$	4.4
0.1	$1.7 \times 10^{11}$	$6.9 \times 10^{-10}$	0.14
1.0	$6.8 \times 10^9$	$2.7 \times 10^{-11}$	0.0044

# Συστοιχία Διάχυσης για Μέτρηση Κατανομής Μεγέθους Σωματιδίων



Tube Length:	1/8"	1/4"	1/4"	1/2"	1/2"
(Disk Thickness)	(3.1 mm)	(6.4 mm)	(6.4 mm)	(12.7 mm)	(12.7 mm)

Schematic of a five-stage diffusion battery consisting of a stainless steel collimated hole structure



Schematic of a 10-stage screen-type diffusion battery.

# Κινητικότητα (mobility) σωματιδίου

$$\mathbf{u} = B\mathbf{F} \Rightarrow B = \frac{|\mathbf{u}|}{|\mathbf{F}|}$$

**Hydrodynamic** (or mechanical) mobility is due to the **drag force** on any particle

$$B = \frac{1}{3\pi\mu D_p} SCF \quad SCF = 1 + Kn \left( 1.257 + 0.4e^{-1.1/Kn} \right) \quad Kn = \frac{2\lambda}{D_p} = \frac{\text{gas mean free path}}{\text{particle size}}$$
$$\lambda = \frac{\mu}{\rho} \sqrt{\frac{\pi MW}{2RT}}$$

Einstein derived the **diffusion coefficient** by a balance of the random energy imparted on a particle by the gas molecules  $kT$  and the resulting drag force  $F$

$$D = BkT = \frac{kT}{3\pi\mu D_p} SCF$$



# Ηλεκτρική Κινητικότητα σωματιδίου

Electrical mobility is due to the electrical field force on a **charged** particle

$$\mathbf{u} = Z\mathbf{F}_{el} \Rightarrow Z = \frac{|\mathbf{u}|}{|\mathbf{F}_{el}|}$$

For the TSI SMPS DMA:

$$r_1 = 0.937 \text{ cm}$$

$$r_2 = 1.961 \text{ cm}$$

$$L = 43.6 \text{ cm}$$

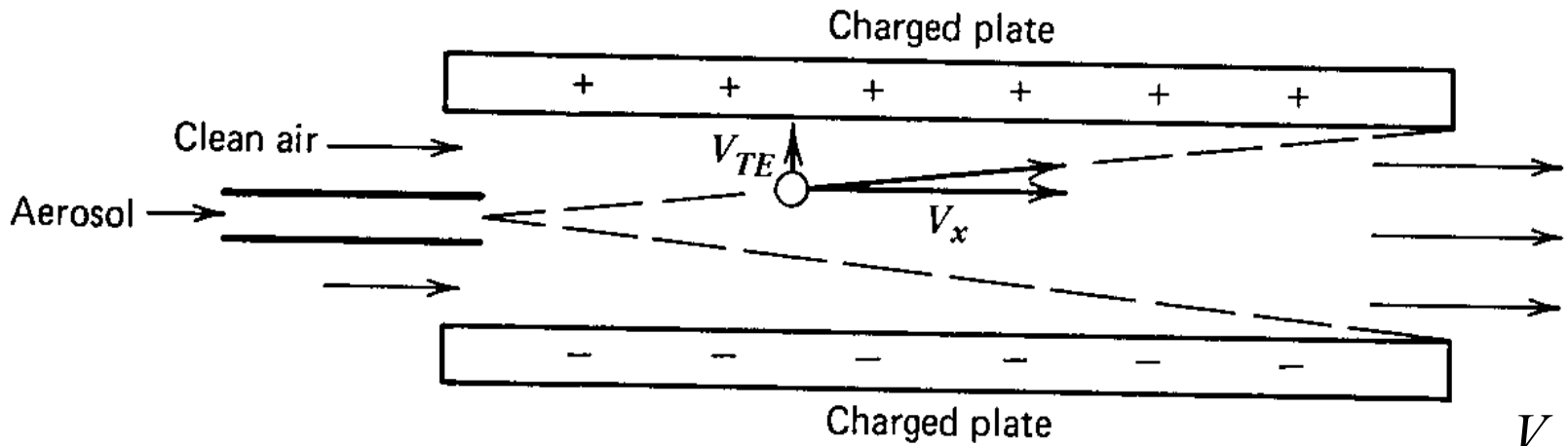
$$q_{sh} = \text{sheath flow rate } 10 \text{ lit/min}$$

$$Z = \frac{ne}{3\pi\mu D_p} SCF = \frac{q_{sh}}{2\pi VL} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)$$

$$D_p = \frac{2neVL}{3\mu q_{sh} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} SCF$$

That's how the SMPS sets the particle size by picking the voltage V

# Διαχωρισμός Σωματιδίων με Βάση την Ηλεκτρική Κινητικότητα



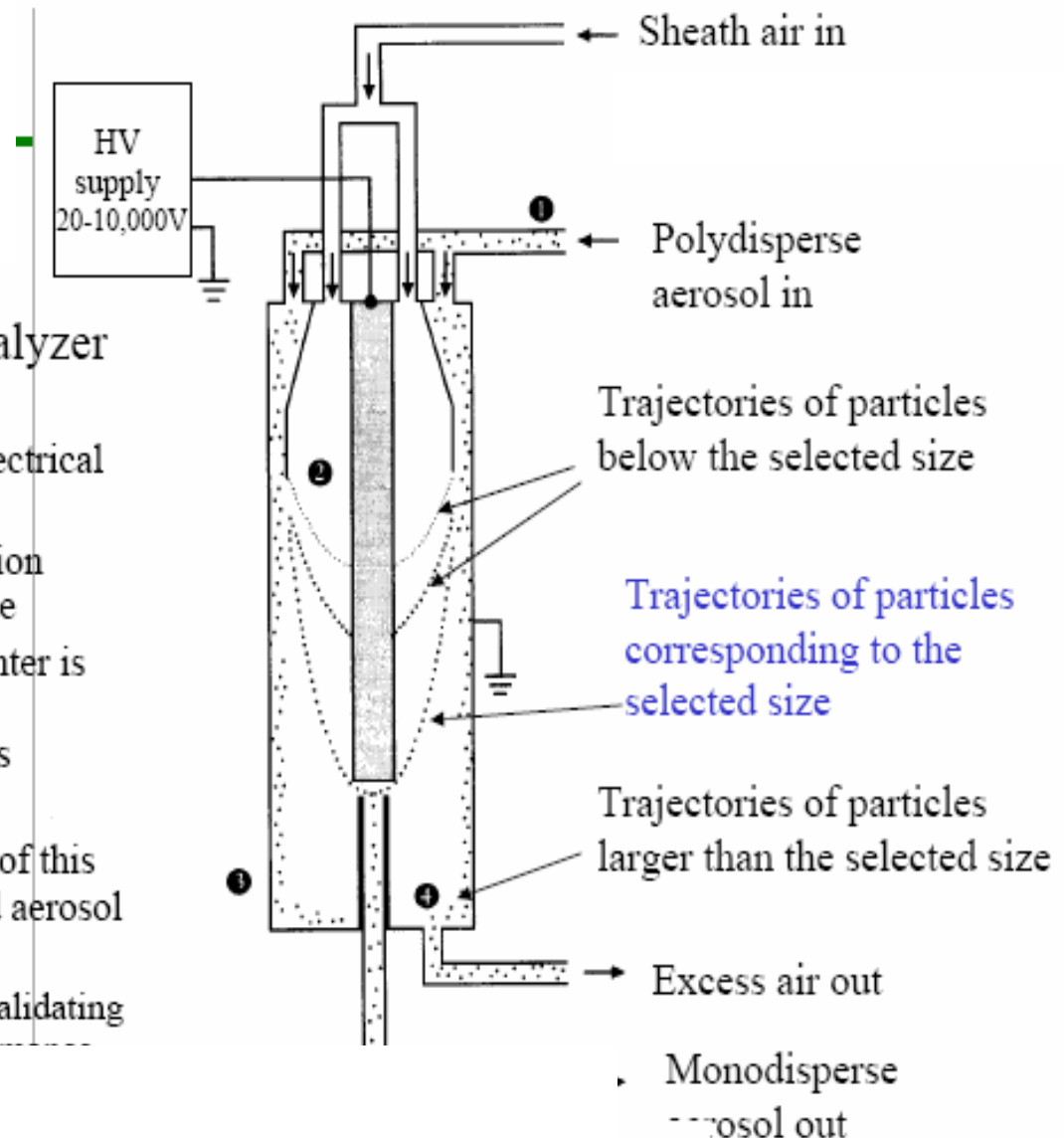
$$Z_{pL} = \frac{2Uh^2}{VL}$$

- V: potential difference between plates
- U: mean flow velocity
- h: half the inter-plate distance
- L: inlet to exit distance

# Αναλυτής Διαφορικής Ηλεκτρικής Κινητικότητας Σωματιδίων (Differential Mobility Analyzer, DMA)

## Differential Mobility analyzer (DMA)

- Sizes particles by their electrical mobility
- Usually very high resolution measurements are possible
- Downstream particle counter is required for particle size distribution measurements
  - Usually a CNC
- Due to the high accuracy of this instrument it is a standard aerosol instrument
  - Used for testing and validating new instrument perfor



TSI 3080 DMA

# Αρχή Λειτουργίας

- Particles injected into the region with an applied electric field experience force in the r and z directions

- z-direction force

- Stokes drag due to flow around the particle

$$F_D = 3\pi\eta V d_p$$

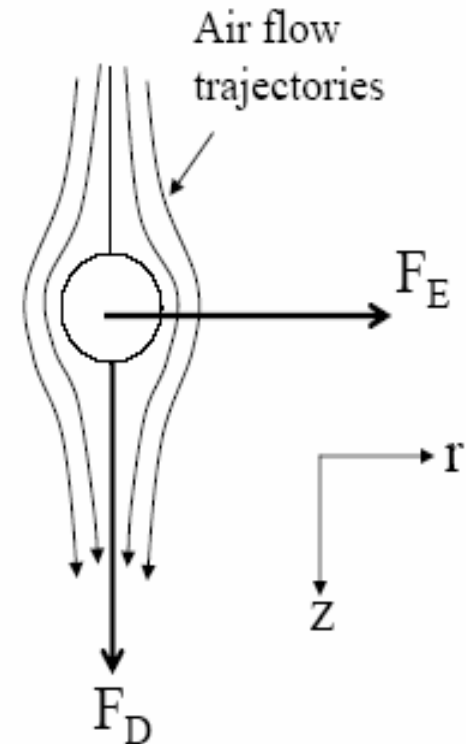
- Where  $\eta$  is the gas viscosity,  $V$  is the gas velocity and  $d_p$  is the particle diameter.

- r-direction force

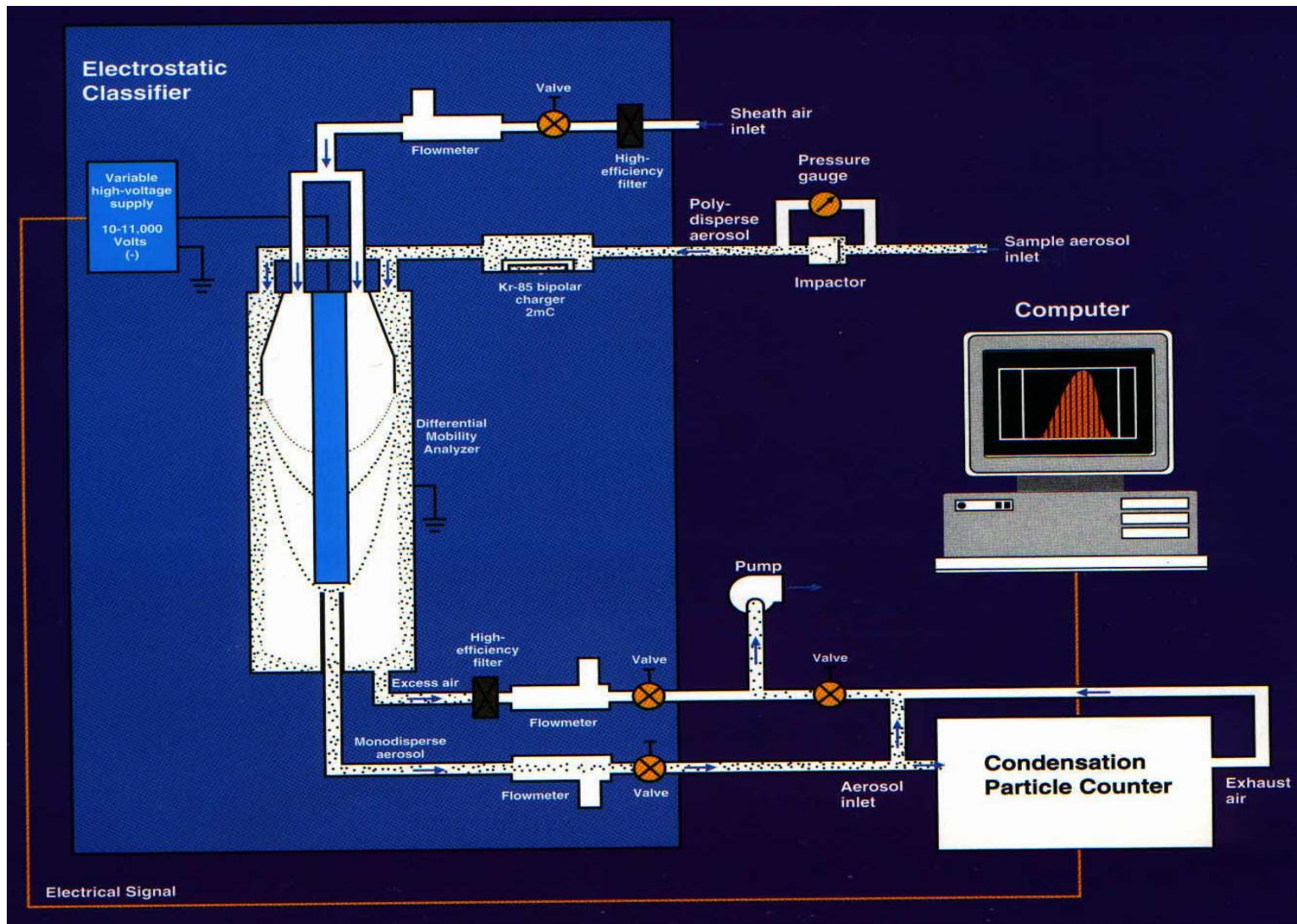
- Due to the applied electric field

$$F_E = neE$$

- Where  $n$  is the number of charges on a particle,  $e$  is the charge on an electron,  $E$  is the applied electric field



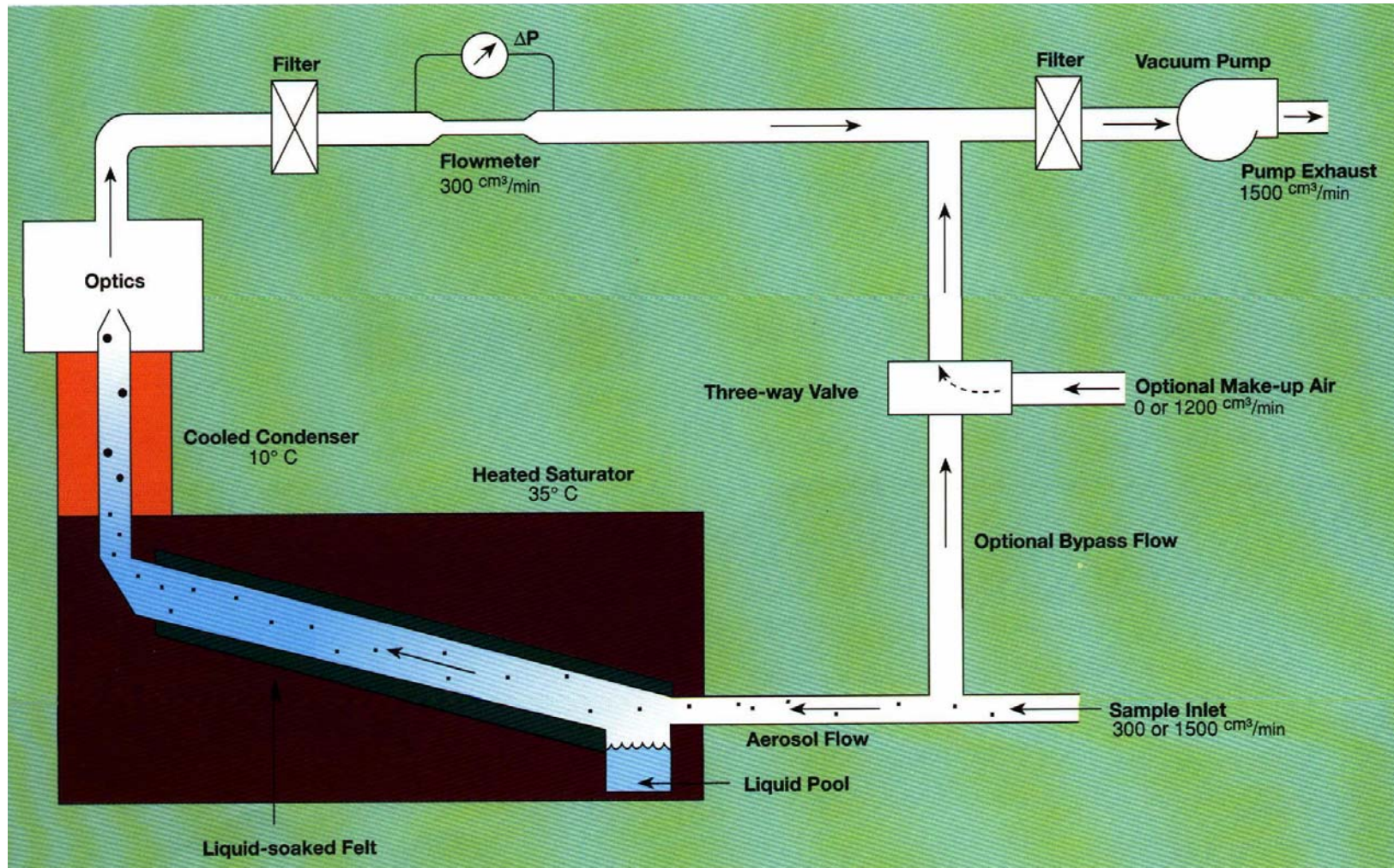
# Αναλυτής Διαφορικής Ηλεκτρικής Κινητικότητας Σωματιδίων (Differential Mobility Analyzer, DMA)





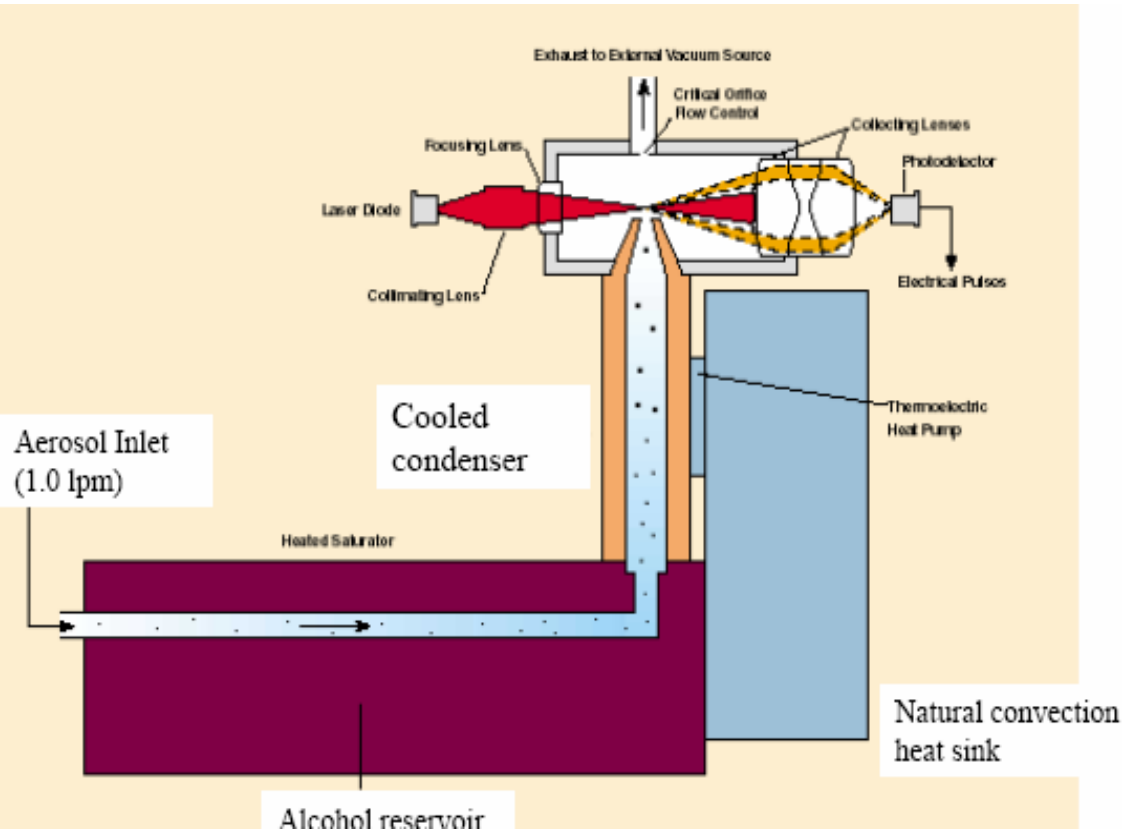
# Condensation Particle Counter (CPC)

## Μετρητής Αριθμού Σωματιδίων



# Condensation Particle Counter (CPC)

## Μετρητής Αριθμού Σωματιδίων



### Condensation nucleus counter

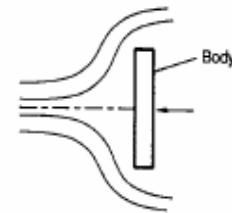
- Particles are grown by condensation
  - Usually a high vapor pressure liquid like Butanol is used
- Particles are counted as they pass through a light scattering region
- Popular instrument to measure total aerosol concentration
- Can count particles of sizes  $> 2\text{nm}$ 
  - Upper limit is dependent on particle transport through the instrument

# Αδράνεια Σωματιδίων

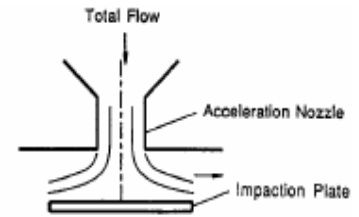
- Particles have a finite inertia and hence can deviate from the gas streamlines if a curvilinear motion is induced
  - The curvilinear particle motion is characterized by Stokes number
  - Stokes number is the ratio of the time it takes a particle to adjust to flow changes (i.e., particle relaxation time) to the time available for adjustment

$$Stk = \frac{\tau}{d_c / U_0} = \frac{\tau U_0}{d_c}$$

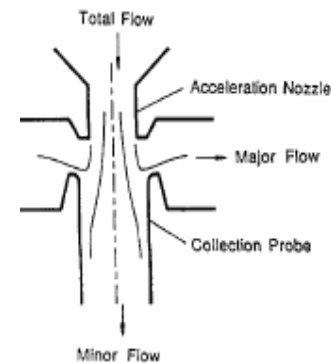
- As  $Stk \rightarrow 0$ , particles track the flow exactly
- As  $Stk \rightarrow \infty$ , particles resist any change in their direction



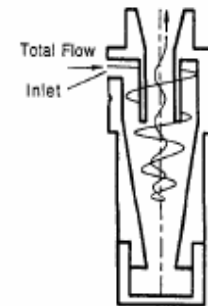
a) Body Impactor



b) Conventional Impactor



c) Virtual Impactor



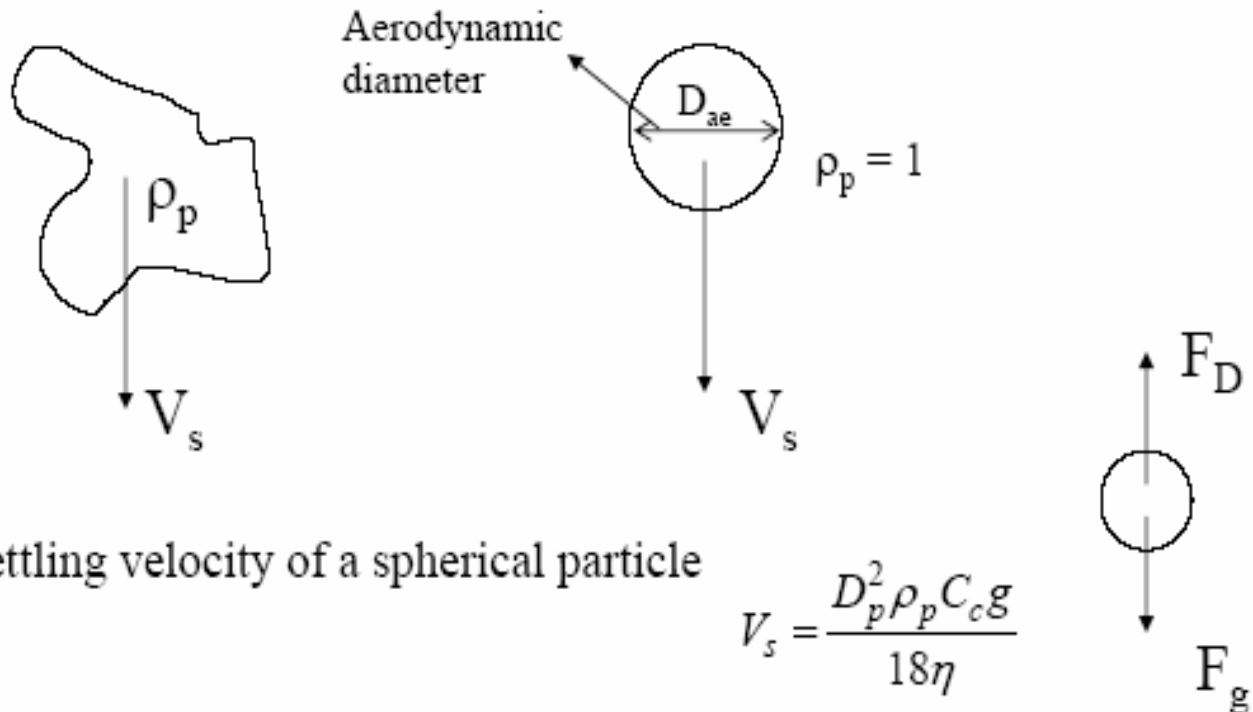
d) Cyclone

**Fig. 10-1.** Four types of inertial classifiers.



# Αεροδυναμική Διάμετρος και Ταχύτητα Καθίζησης

- Aerodynamic diameter
  - Diameter of a unit density sphere (i.e.,  $\rho_p=1$ , similar to a water droplet) with the same settling velocity as the particle in question



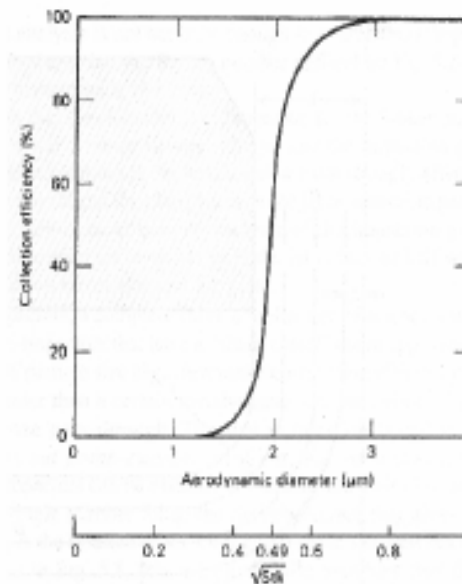
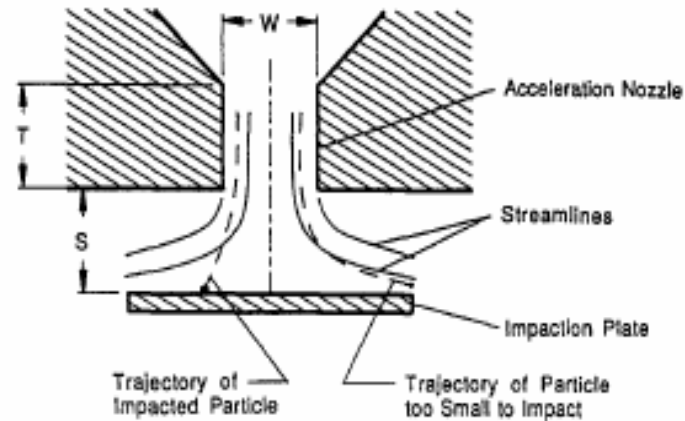
- Settling velocity of a spherical particle

$$V_s = \frac{D_p^2 \rho_p C_c g}{18\eta}$$

# Αριθμός Stokes και αδρανειακή πρόσκρουση

$$Stk = \frac{\rho_p d_p^2 U C_c}{9\eta D_j}$$

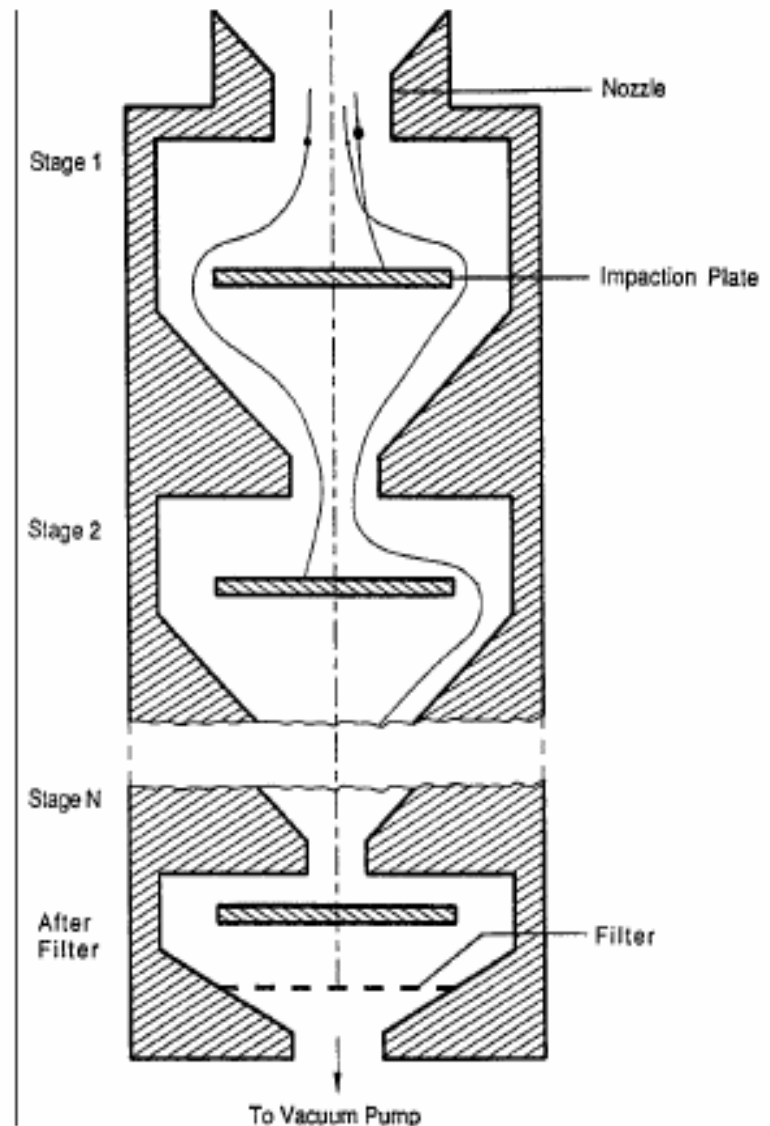
- Where  $\rho_p$  is particle density,  $d_p$  is particle diameter,  $U$  is gas velocity,  $C_c$  is the Cunningham slip correction factor,  $\eta$  is the gas viscosity, and  $D_j$  is the jet diameter



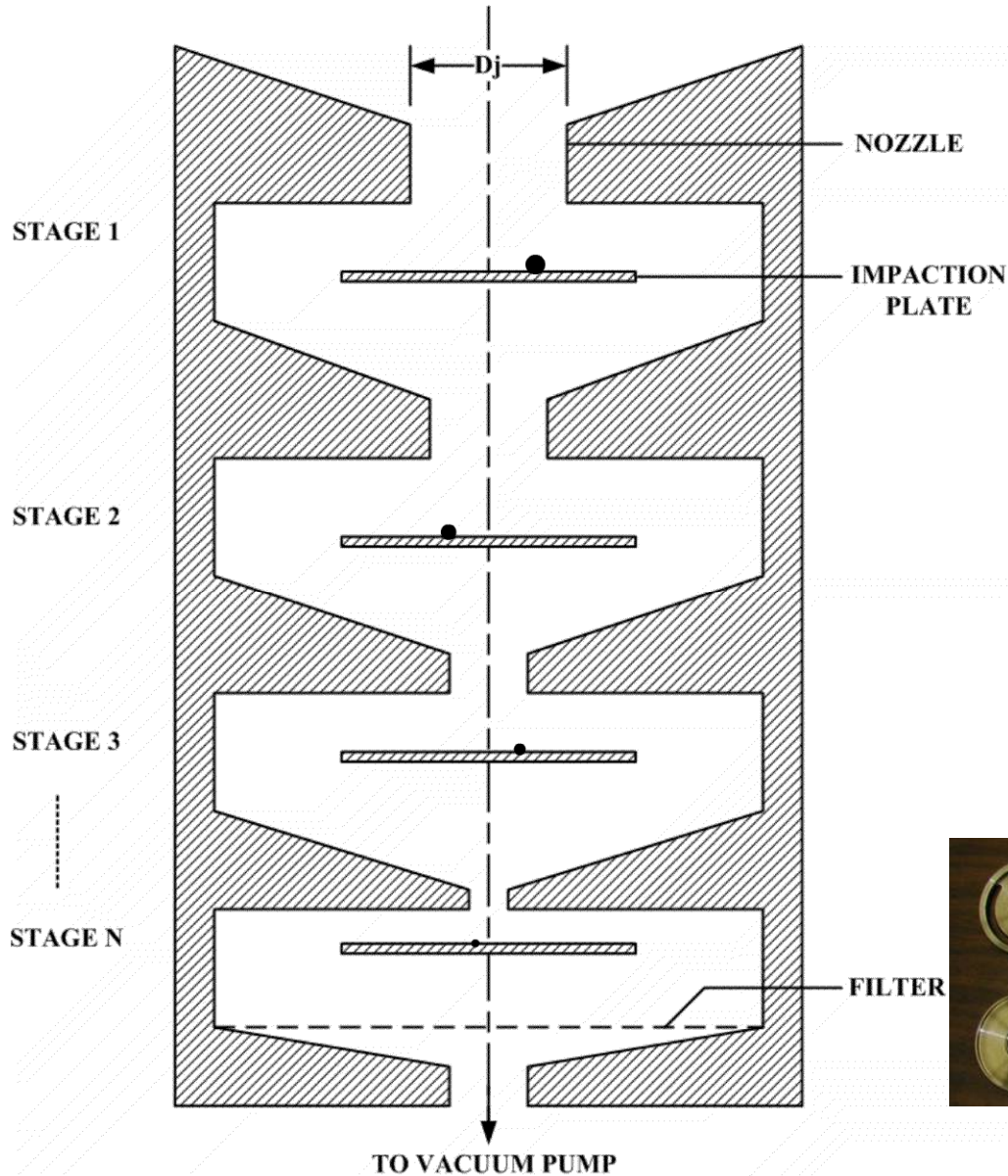
Typical impactor efficiency curve

# Cascade Impactor (Συστοιχία Πρόσκρουσης)

- With a series of impactors, particle mass as a function of size can be obtained
  - There are several commercially sold cascade impactors
  - One of the most popular methods to obtain particle mass distributions



# Cascade Impactor (Συστοιχία Πρόσκρουσης)



Είσοδος Αερολύματος



Έξοδος καθαρού αέρα



Video σε χωριστό Αρχείο  
(Ανοίγει με Mozilla Firefox η Internet Explorer)



**Impactor.swf**

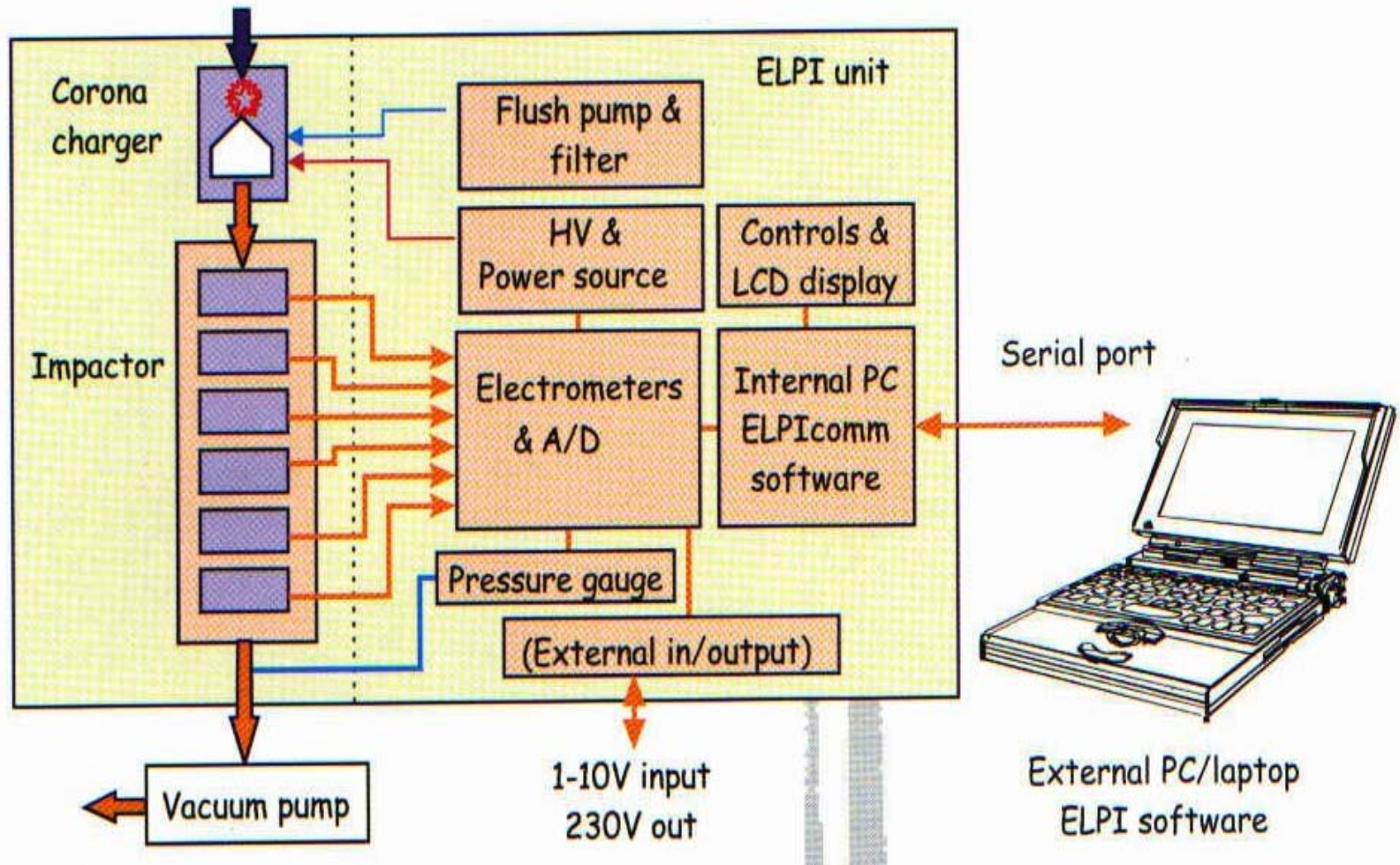
Video σε χωριστό Αρχείο  
(Ανοίγει με Mozilla Firefox η Internet Explorer)

`cascade%20impactor.swf`



# Electric Low Pressure Impactor, ELPI

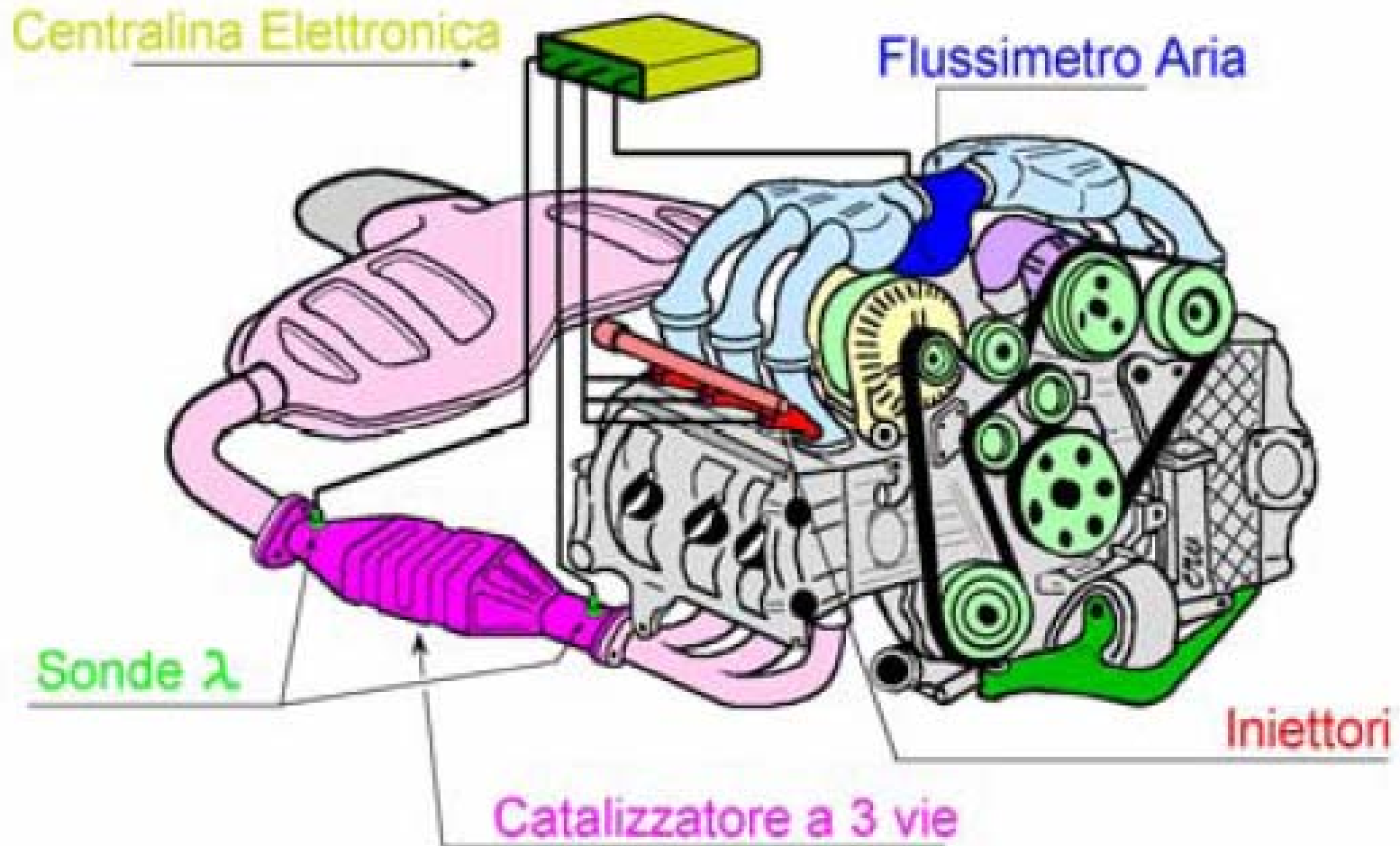
(Συστοιχία Πρόσκρουσης Χαμηλής Πίεσης με Διάταξη Ηλεκτρικής Μέτρησης των σωματιδίων σε κάθε στάδιο της συστοιχίας)



# **Συστήματα Αντιρρύπανσης Οχημάτων**



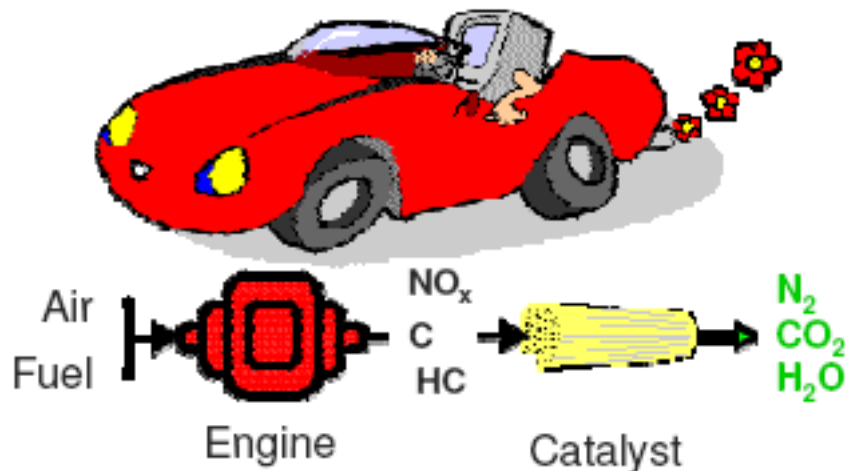
# Σύστημα Αντιρρύπανσης Βενζινοκινητήρα



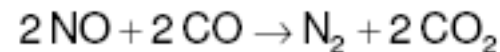
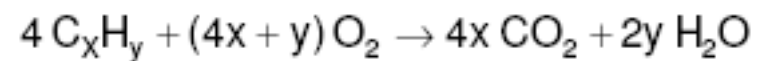
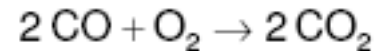
# Καταλυτικός Μετατροπέας

## Catalytic converter

A Catalytic converter removes pollutants in the exhaust gas to less harmful products.

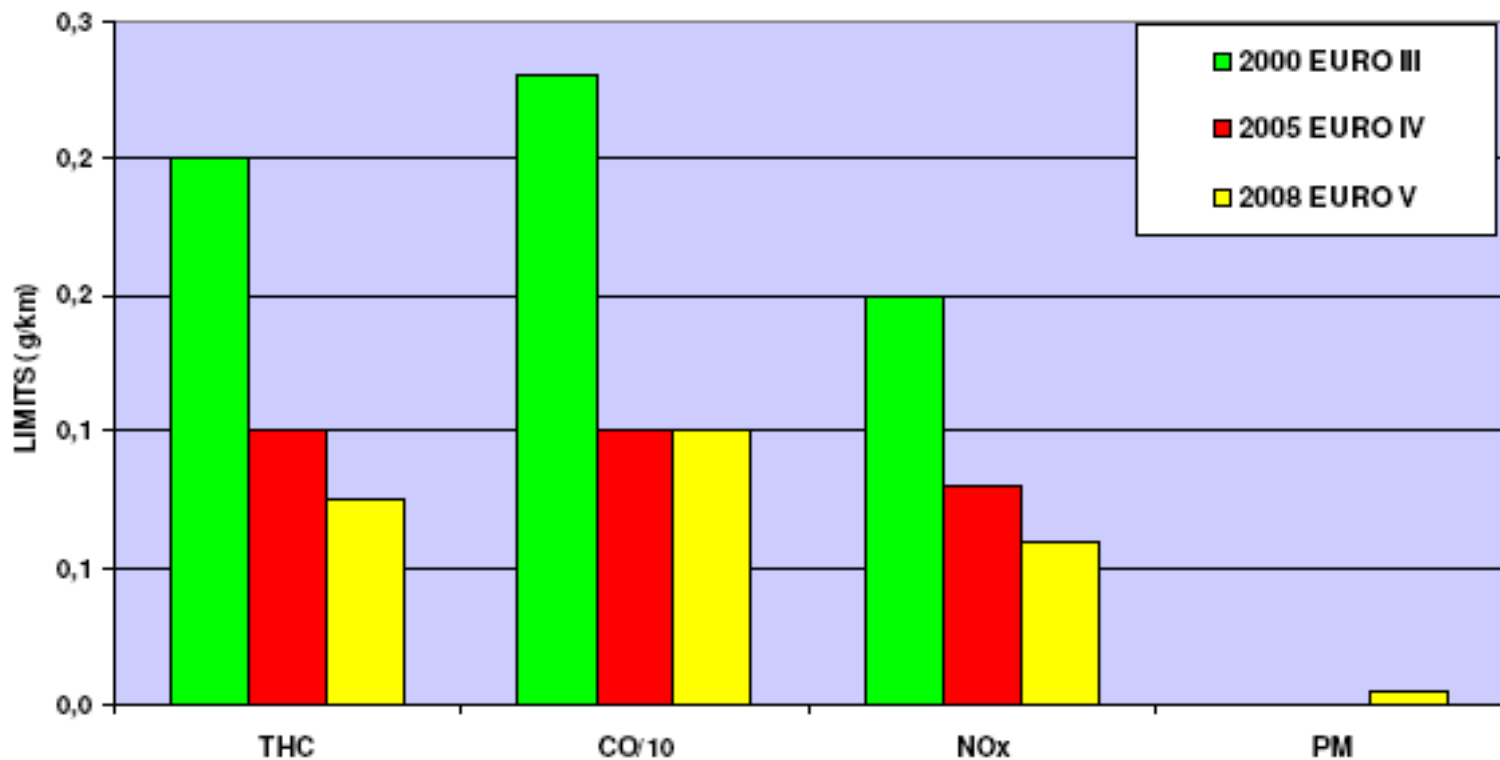


The most important reactions in gasoline aftertreatment:



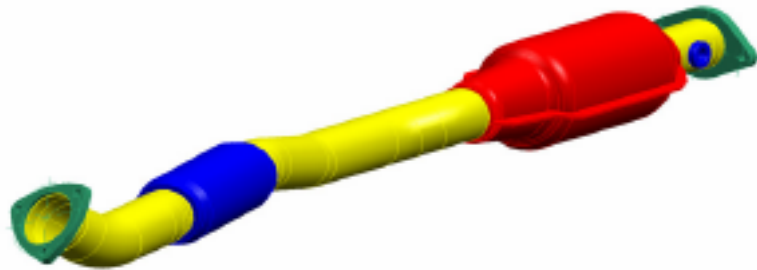
# Όρια Εκπομπών για Βενζινοκίνητα Αυτοκίνητα

Emission regulations in Europe for gasoline cars

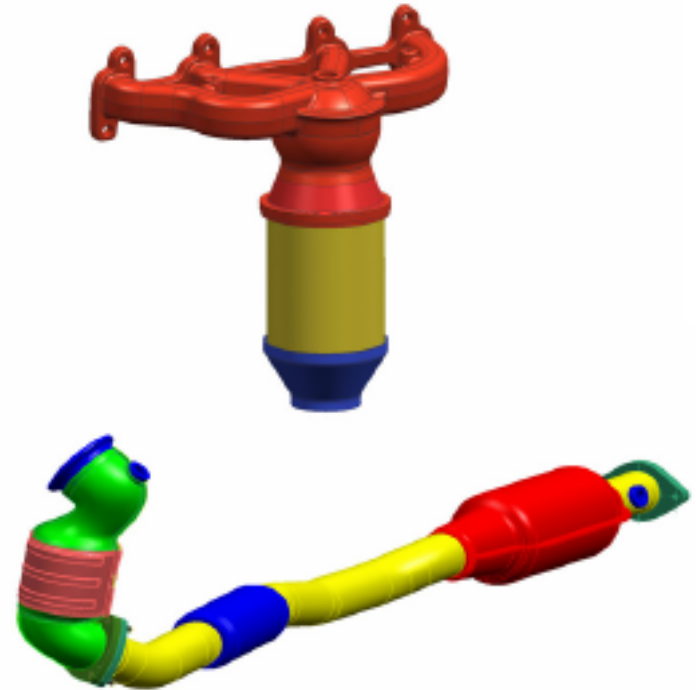


# Παραδείγματα Διατάξεων

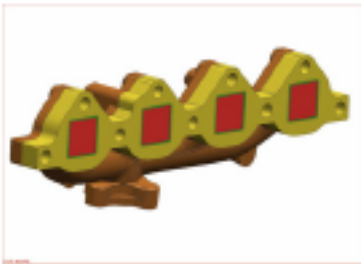
Euro-II...III



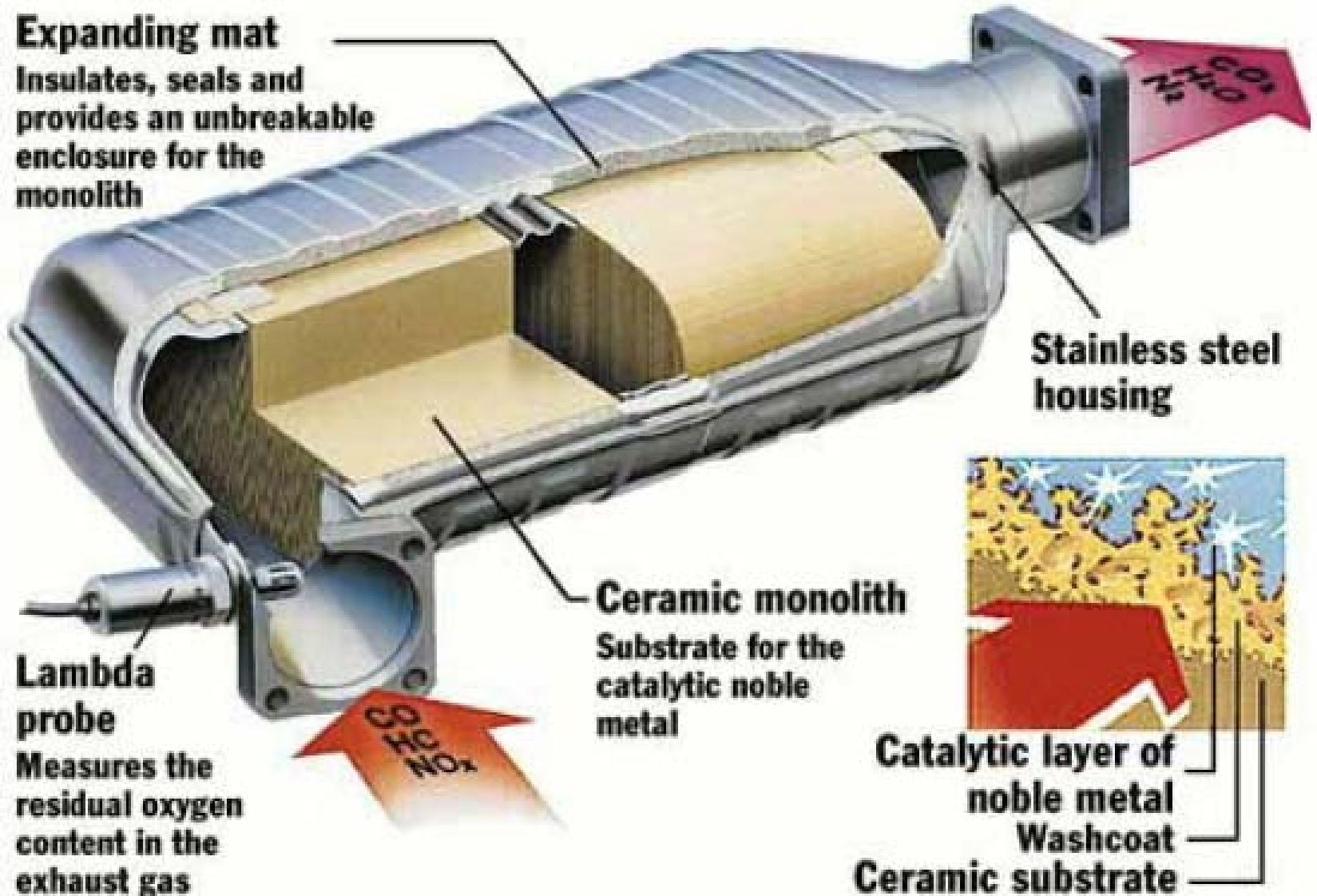
Euro-IV



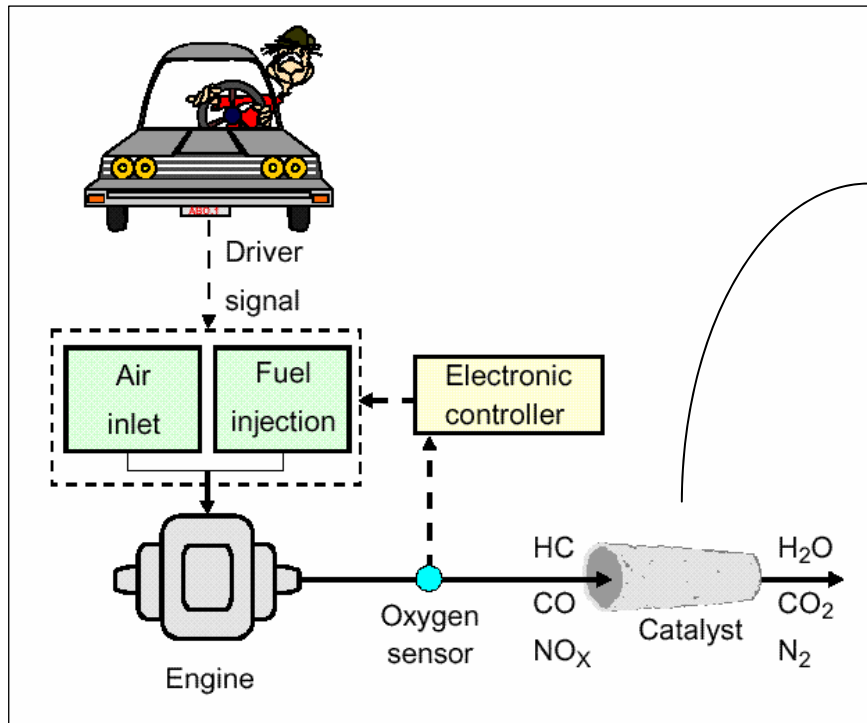
Euro-V



# Τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας (Three-way catalytic converter, TWC)

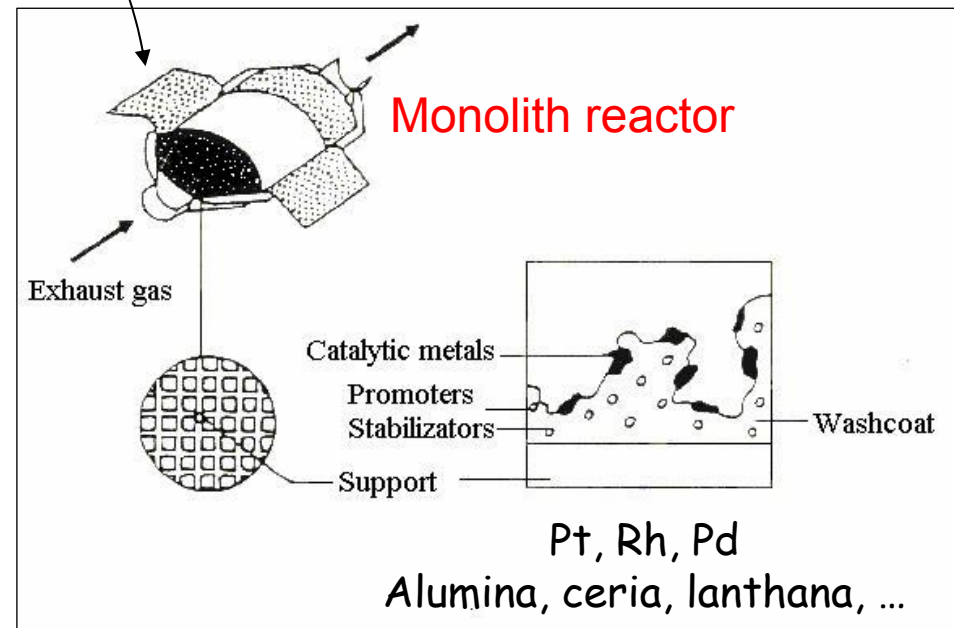
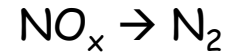


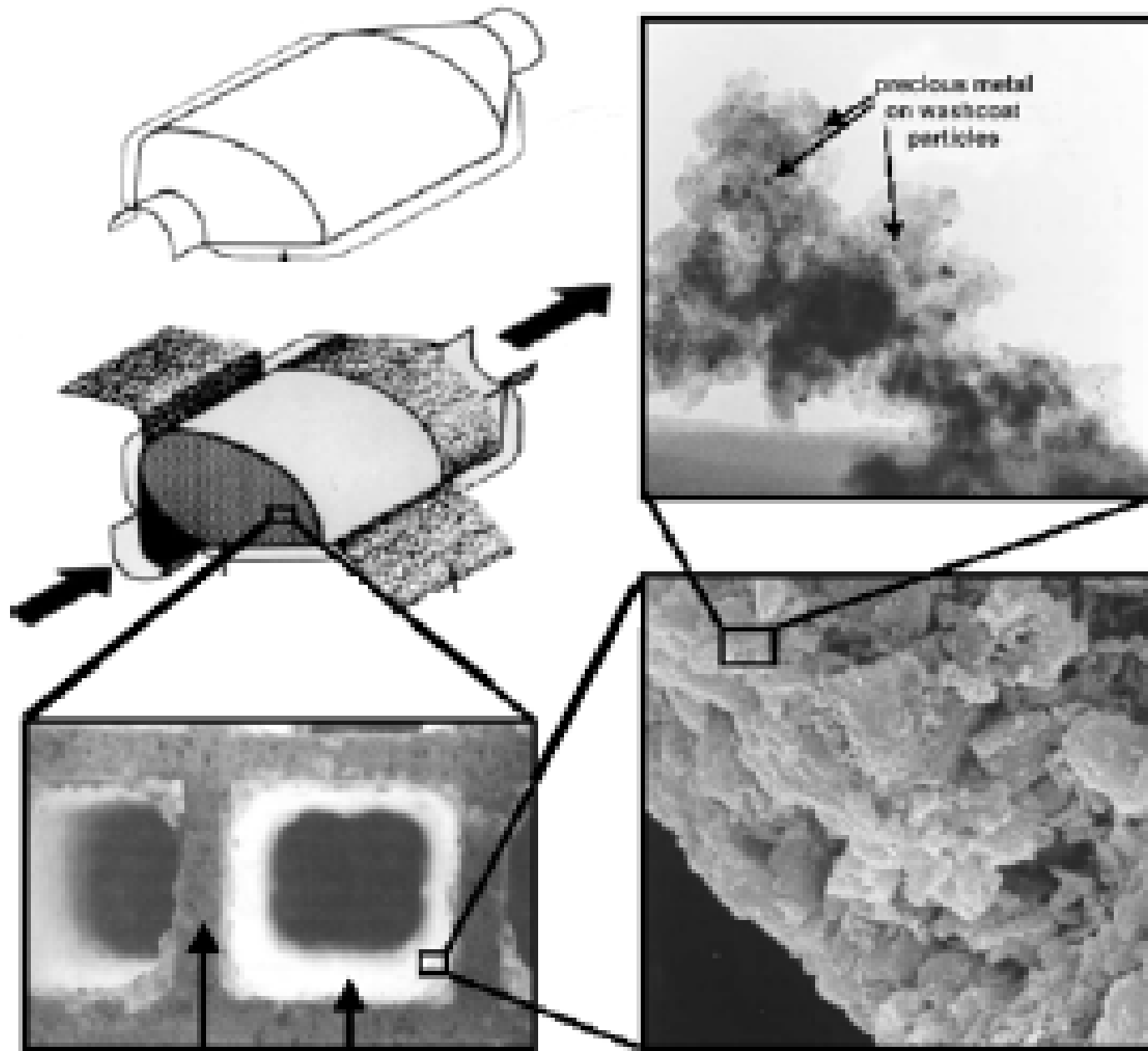
# Τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας (Three-way catalytic converter, TWC)



Most widely deployed heterogeneous catalyst in the world – you probably own one!

## "Three-way" Catalyst

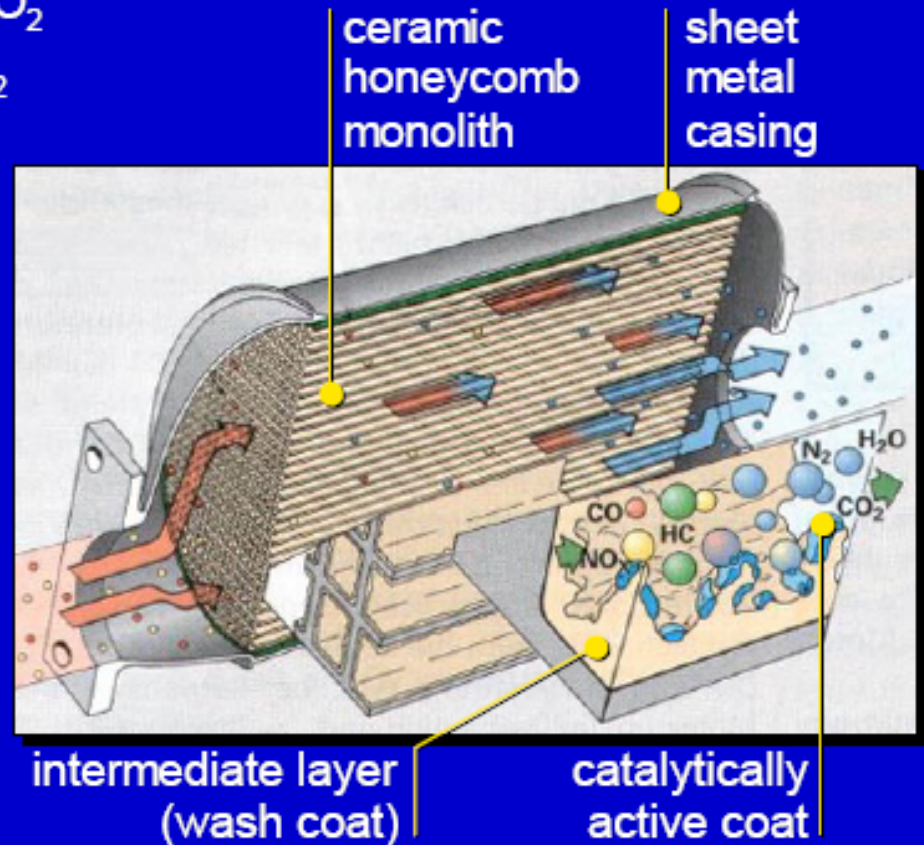
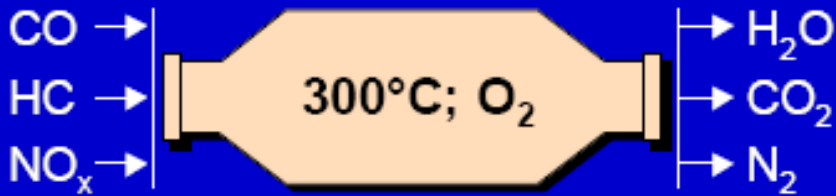




# Τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας (Three-way catalytic converter, TWC)

## How a three-way catalytic converter works

### Chemical reaction in catalyst



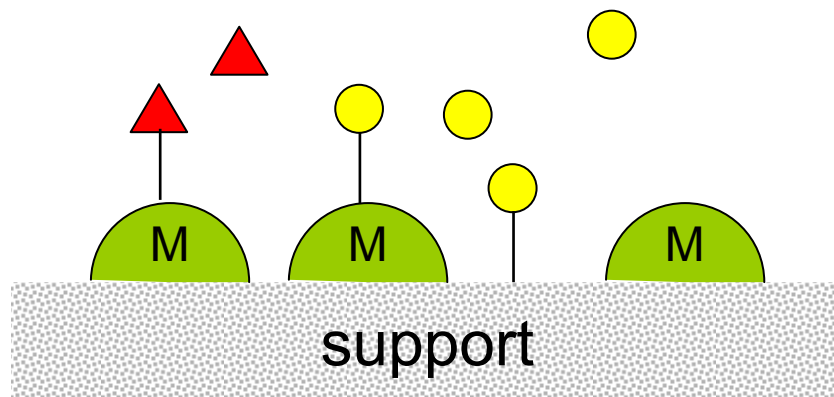


# Δείγματα Μετατροπών



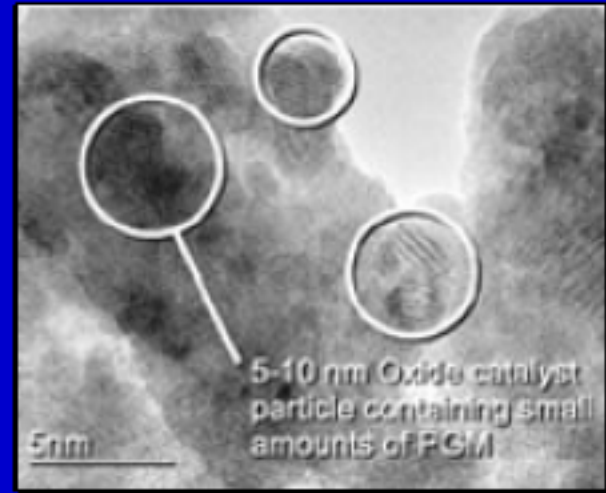
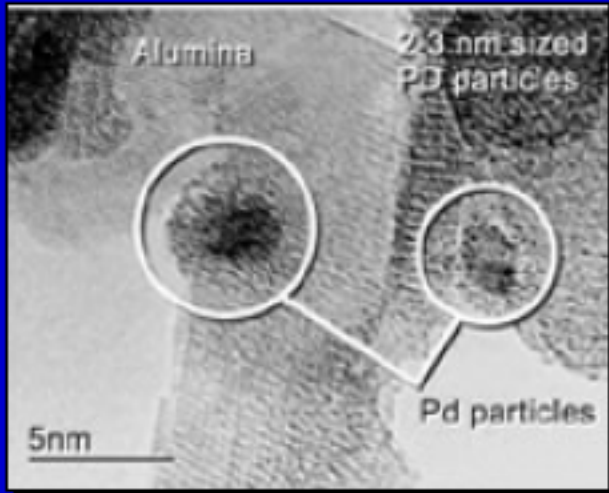
# Χαρακτηριστικά Μεγέθη Καταλυτικών Επικαλύψεων

- Surface area:
  - Amount of internal support surface accessible to a fluid
  - Measured by gas adsorption isotherms
- Loading:
  - Mass of transition metal per mass of support
- Dispersion:
  - Percent of metal atoms accessible to a fluid

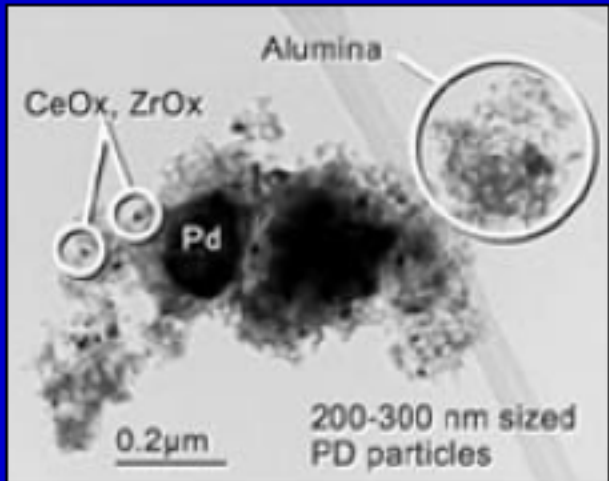


# Γήρανση καταλυτικού μετατροπέα λόγω πυροσυσωμάτωσης

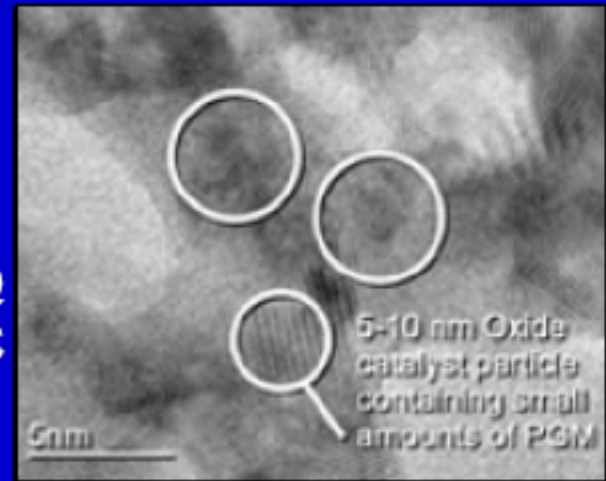
pre-  
viously



CSI  
MPC®

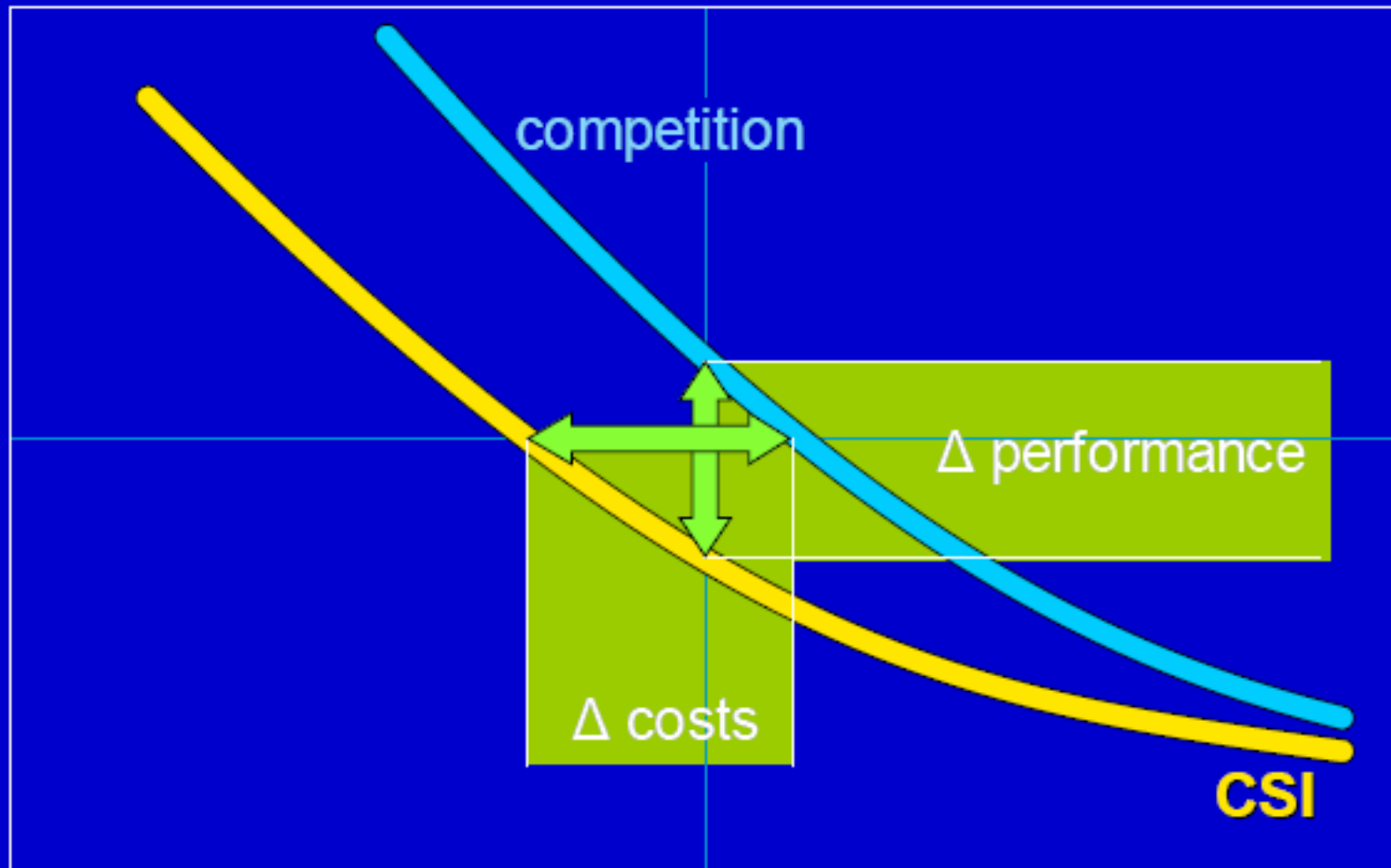


Aged @  
1000 °C



# Κόστος-Απόδοση-Ανταγωνιστικότητα

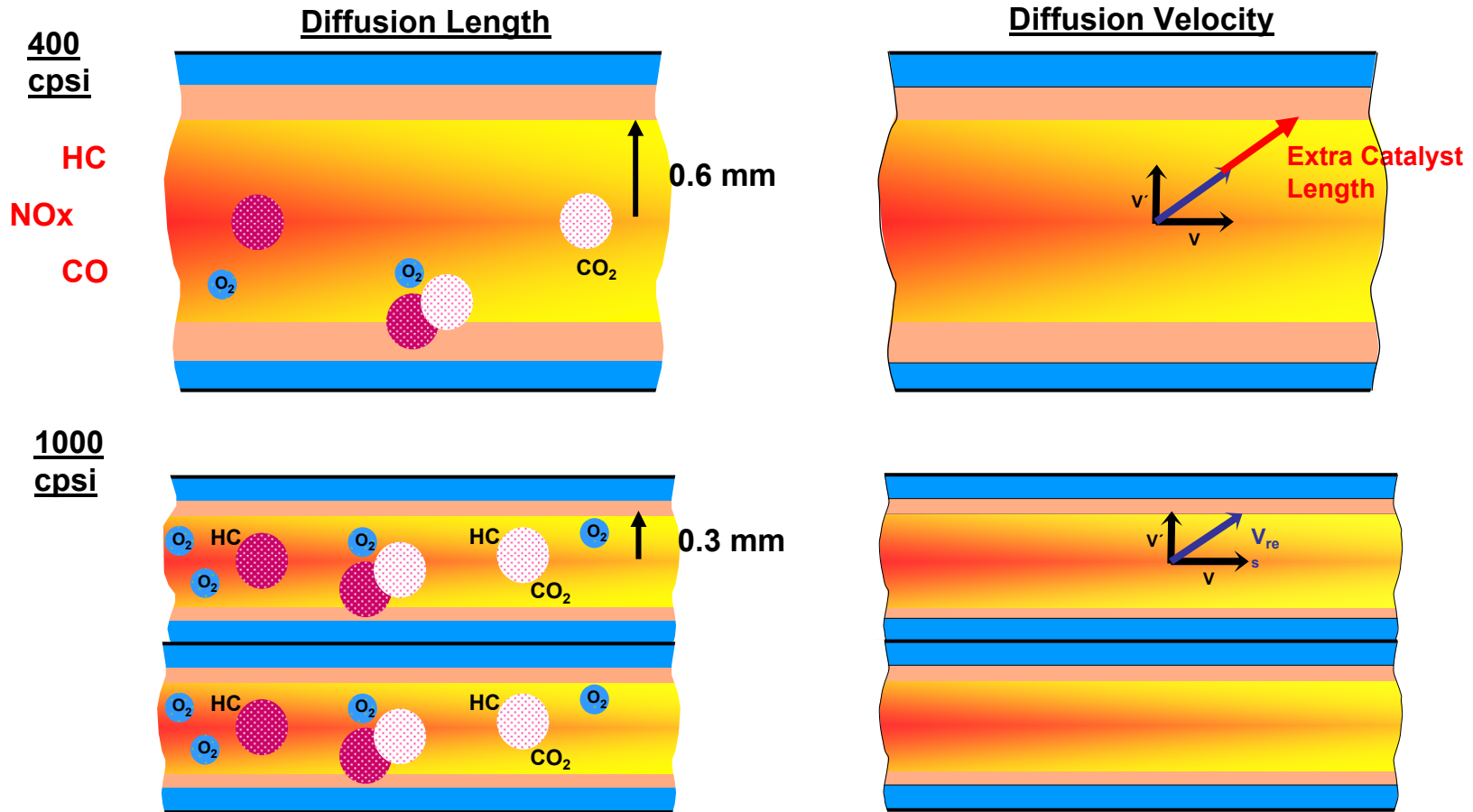
Εκπομπές ρύπων



customers' wishes

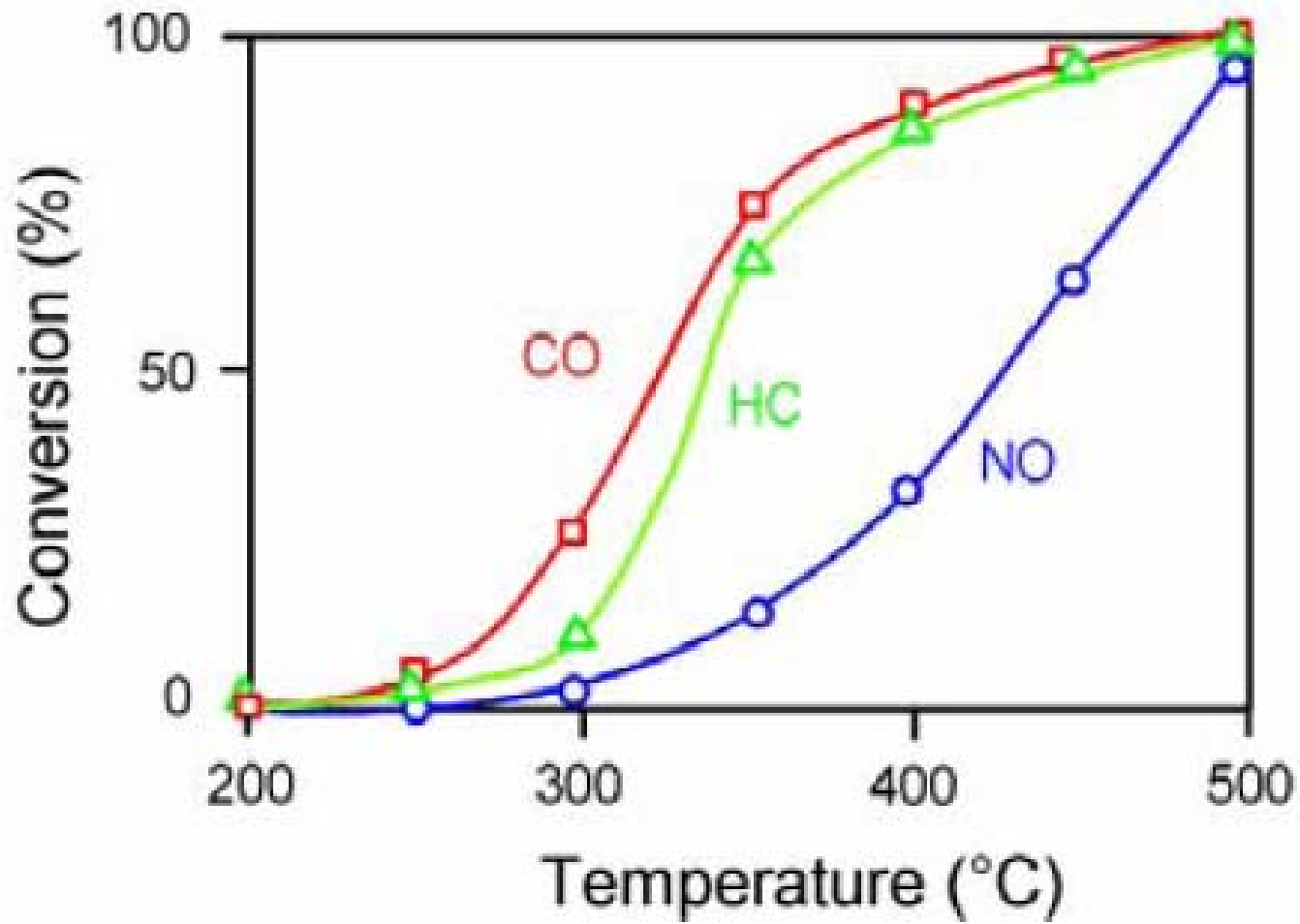
precious metal costs [\$]

# Πυκνότητα Κελλιών (Cell Density)



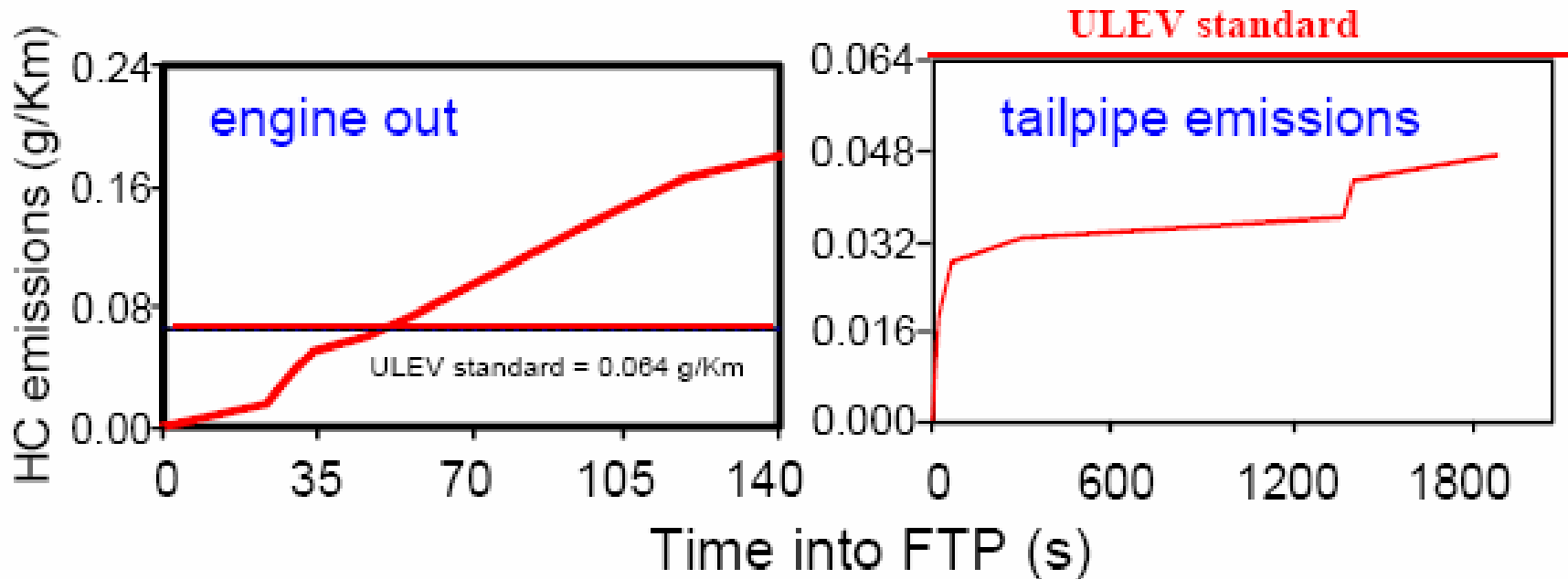
Diffusion Length as a Function of Cell Density

# Τυπική καμπύλη light-off για ένα TWC



# Αθροιστικές εκπομπές από εξαέρμιση αυτοκινήτου:

Καταλύτης τοποθετημένος κοντά στην εξαγωγή της μηχανής  
(close coupled catalyst)



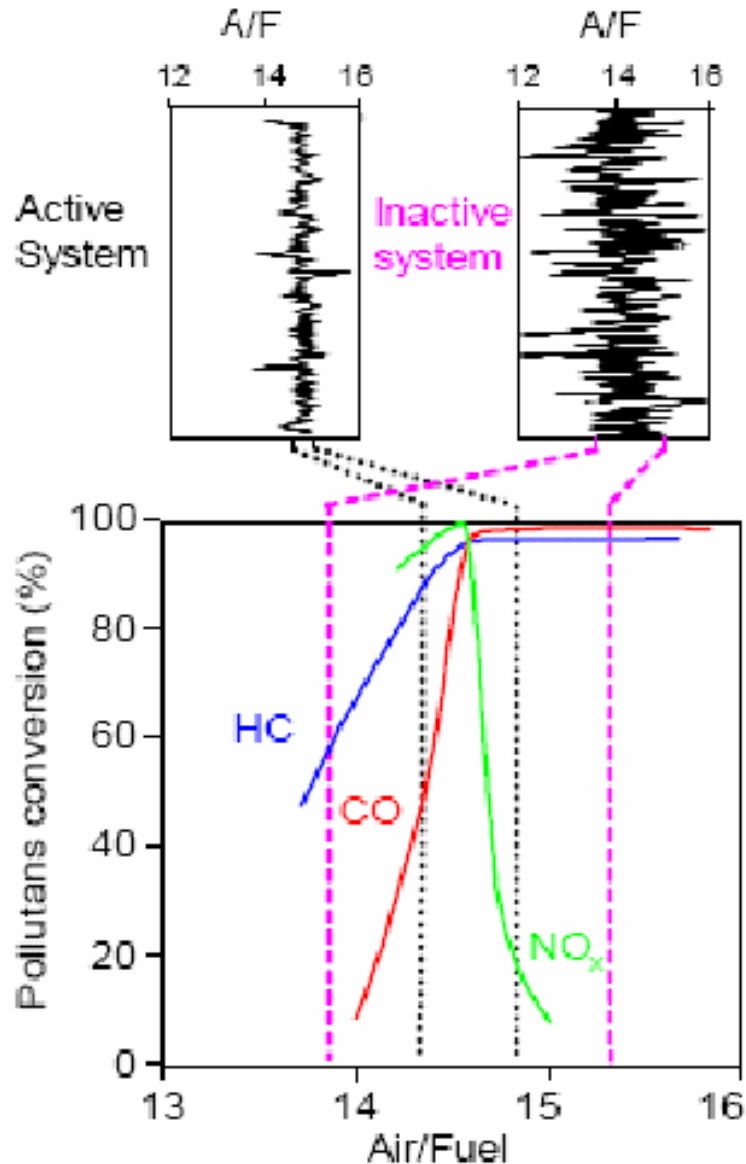
Περίπου το 70% των υδρογονανθράκων εκλύεται κατά τη διάρκεια της ψυχρής εκκίνησης: ανάγκη για ελαχιστοποίηση του χρόνου θέρμανσης

# Ιδιότητες ενός ιδανικού καταλύτη (έτος 2005)

- **Ισχυρά δραστικός**
  - Ταχύτητα χώρου (GHSV)=50.000-150.000 h<sup>-1</sup>  
20-50 λίτρα εξάτμισης για μετατροπή (>98%) σε 1 sec ανά λίτρο καταλύτη
- **Ισχυρά επιλεκτικό**
  - Μόνο H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub> ως προϊόντα
- **Θερμικά σταθερό**
  - Θερμοκρασίες λειτουργίας 300-1100°C
- **Μεγάλη διάρκεια ζωής**
  - 180.000 km/ On-board diagnostics (OBD)



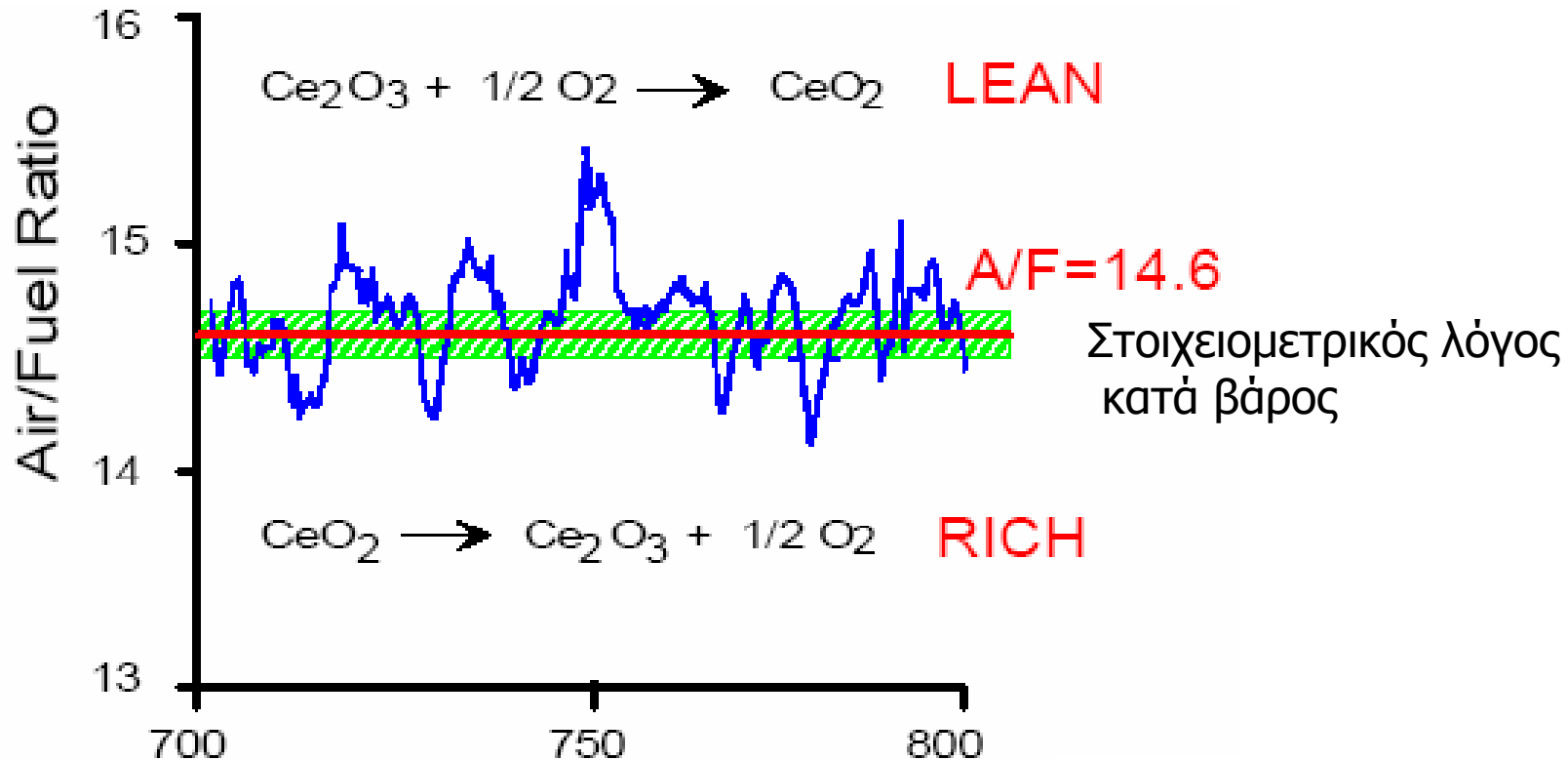
# Η σημασία του λόγου Αέρα/Κάυσιμο, A/F



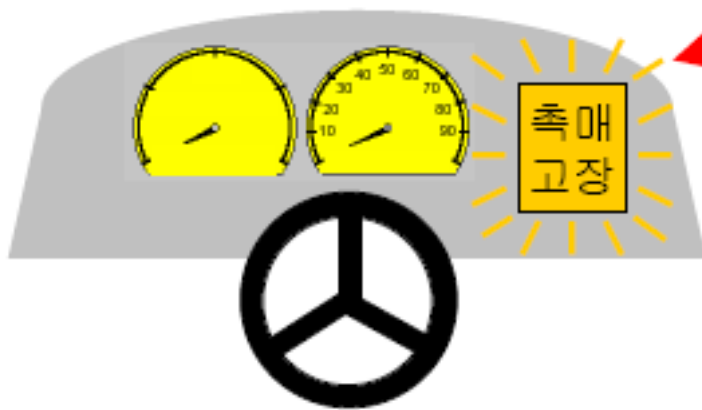
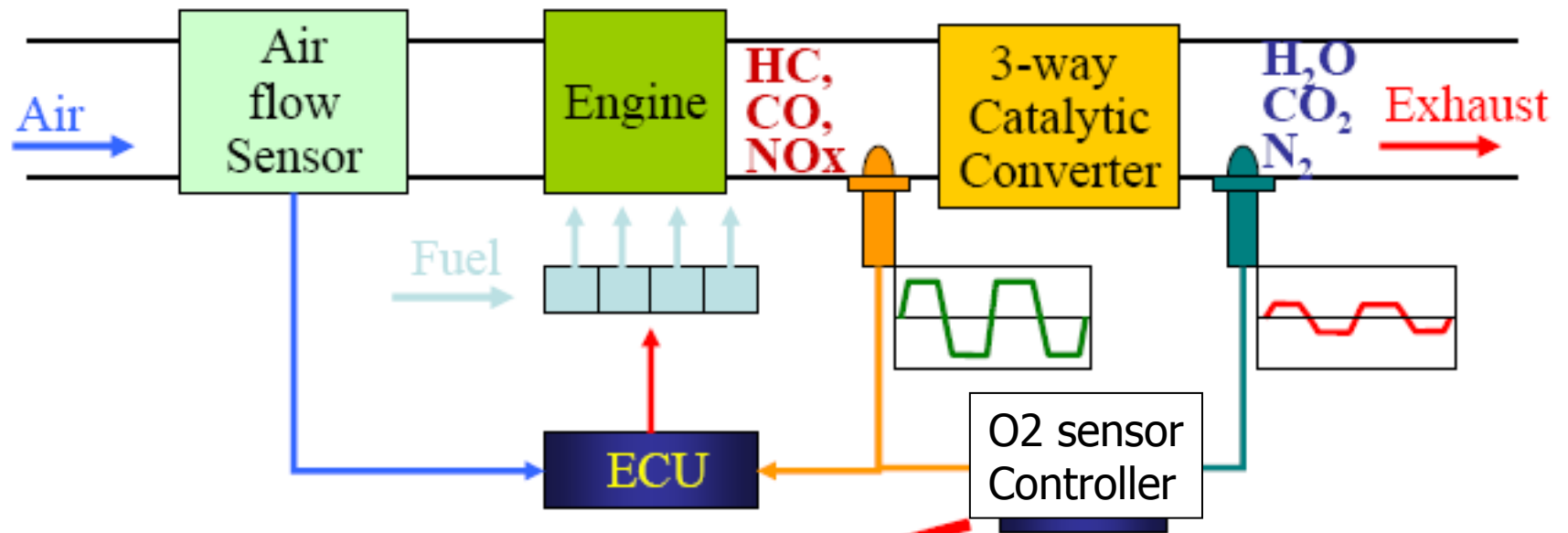
- Το A/F διαφοροποιείται στη μηχανή, γεγονός που επηρεάζει τις μετατροπές
- Καλύτερος έλεγχος του A/F = μεγάλη μετατροπή ρύπων
- Το CeO<sub>2</sub> λειτουργεί ως μέσω αποθήκευσης του οξυγόνου χάρη στη διπλή οξειδωτική του κατάσταση Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> (Oxygen Storage Compound OSC)

# TWC: Ρόλος του $\text{CeO}_2$

- Αποθήκευση Οξυγόνου
- Σταθεροποίηση των μεταλλικών σωματιδίων Pt, Pd, Rh
- Αντίδραση μετατόπισης υδρατμών (Water gas shift)
- Αναμόρφωση ατμού (Steam reforming)

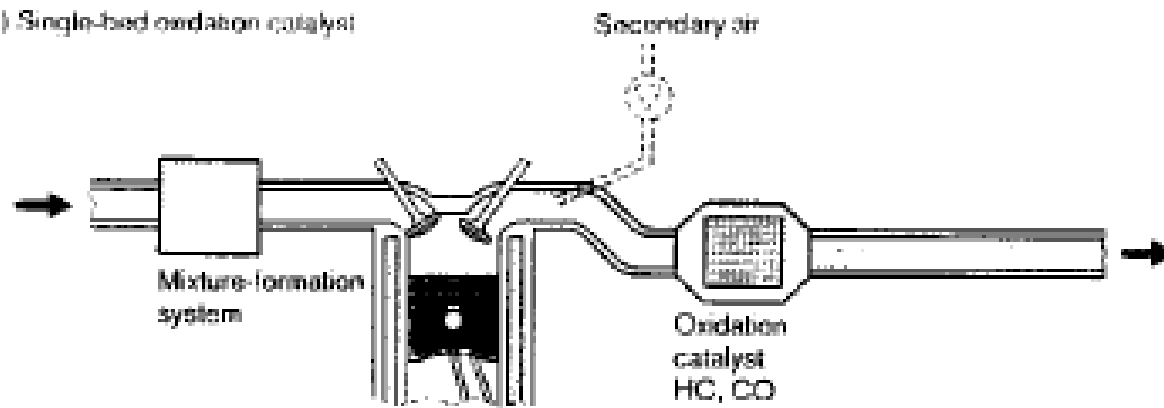


Το  $\text{CeO}_2$  αποτελεί μια αποθήκη οξυγόνου

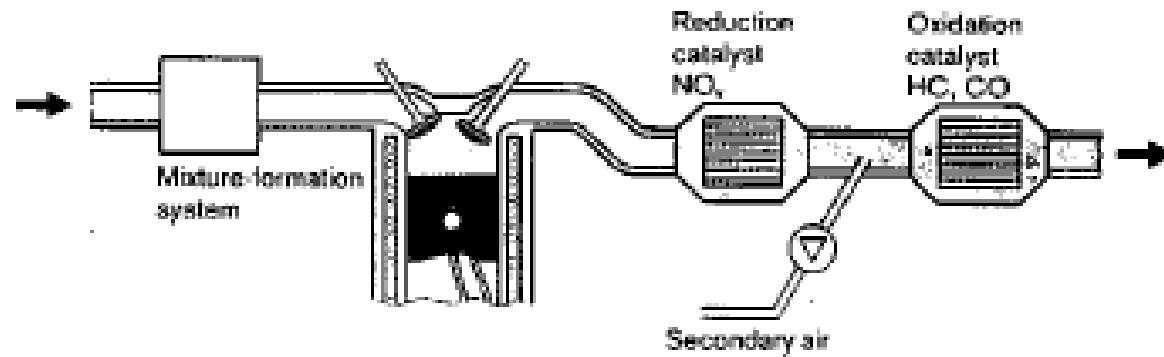


**OBD(On Board Diagnosis)**  
**OBD I, 1994 in USA**  
**OBD II, 1998 in USA**  
**EURO III, 2000 in USA**

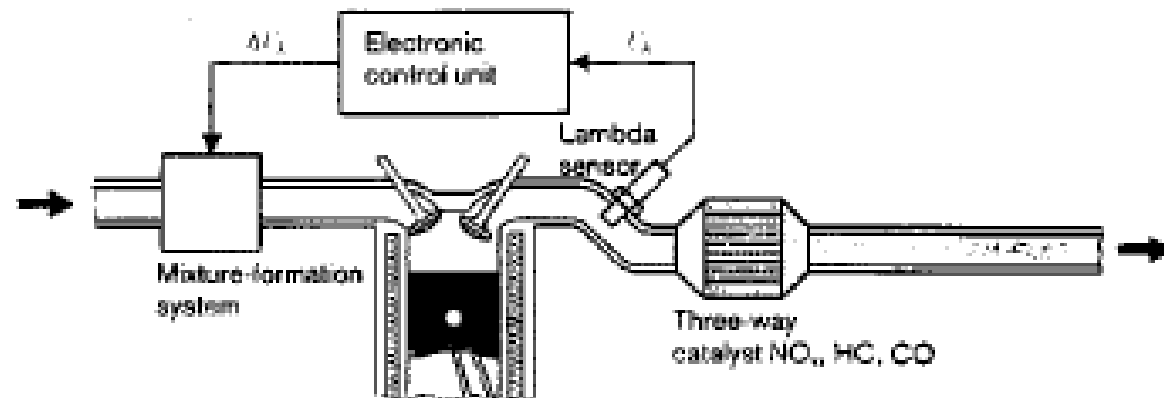
a) Single-bed oxidation catalyst

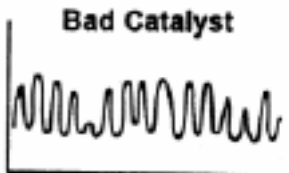
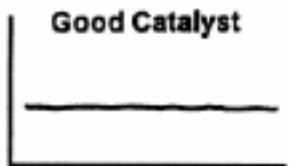
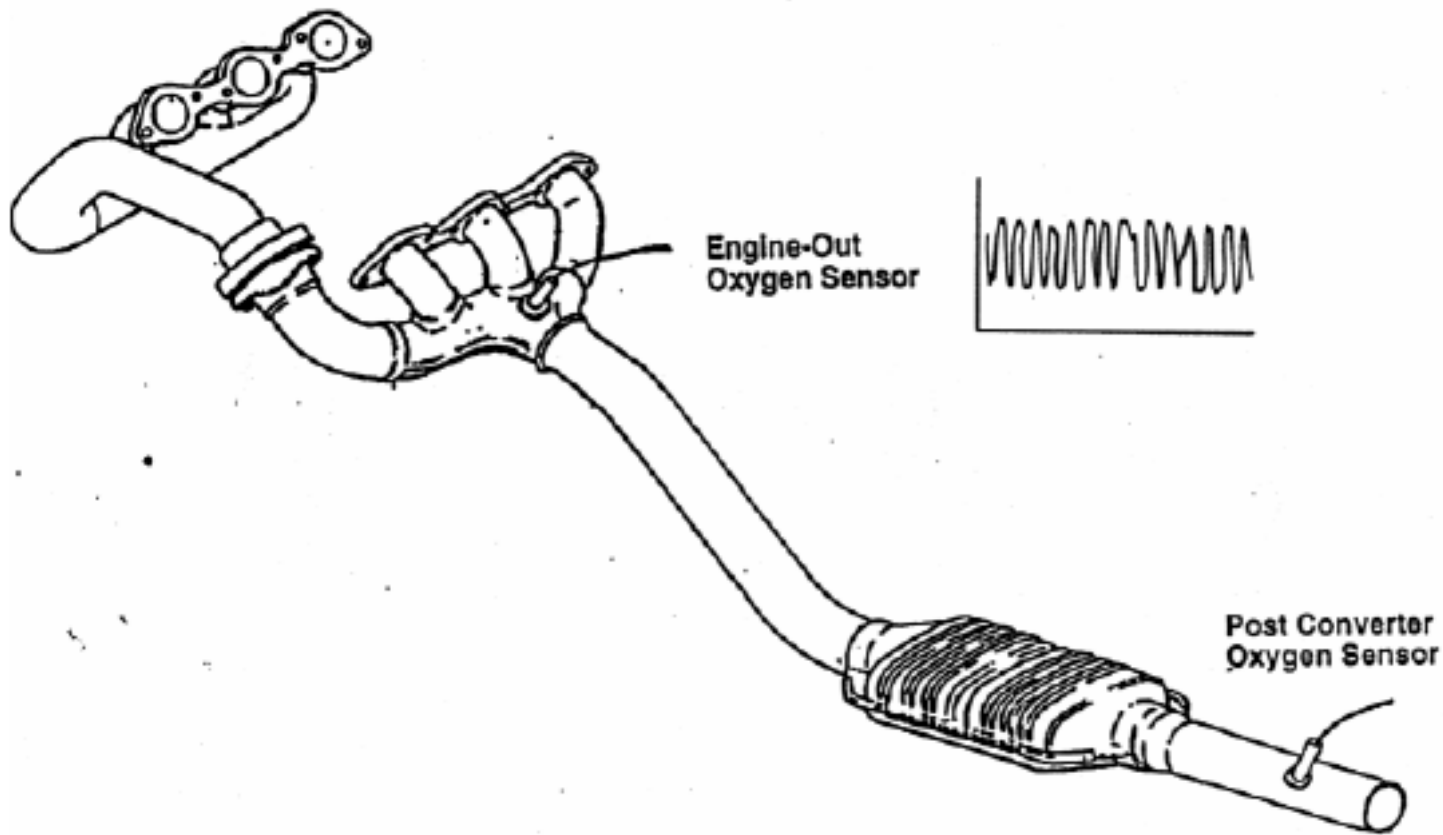


b) Dual-bed catalyst



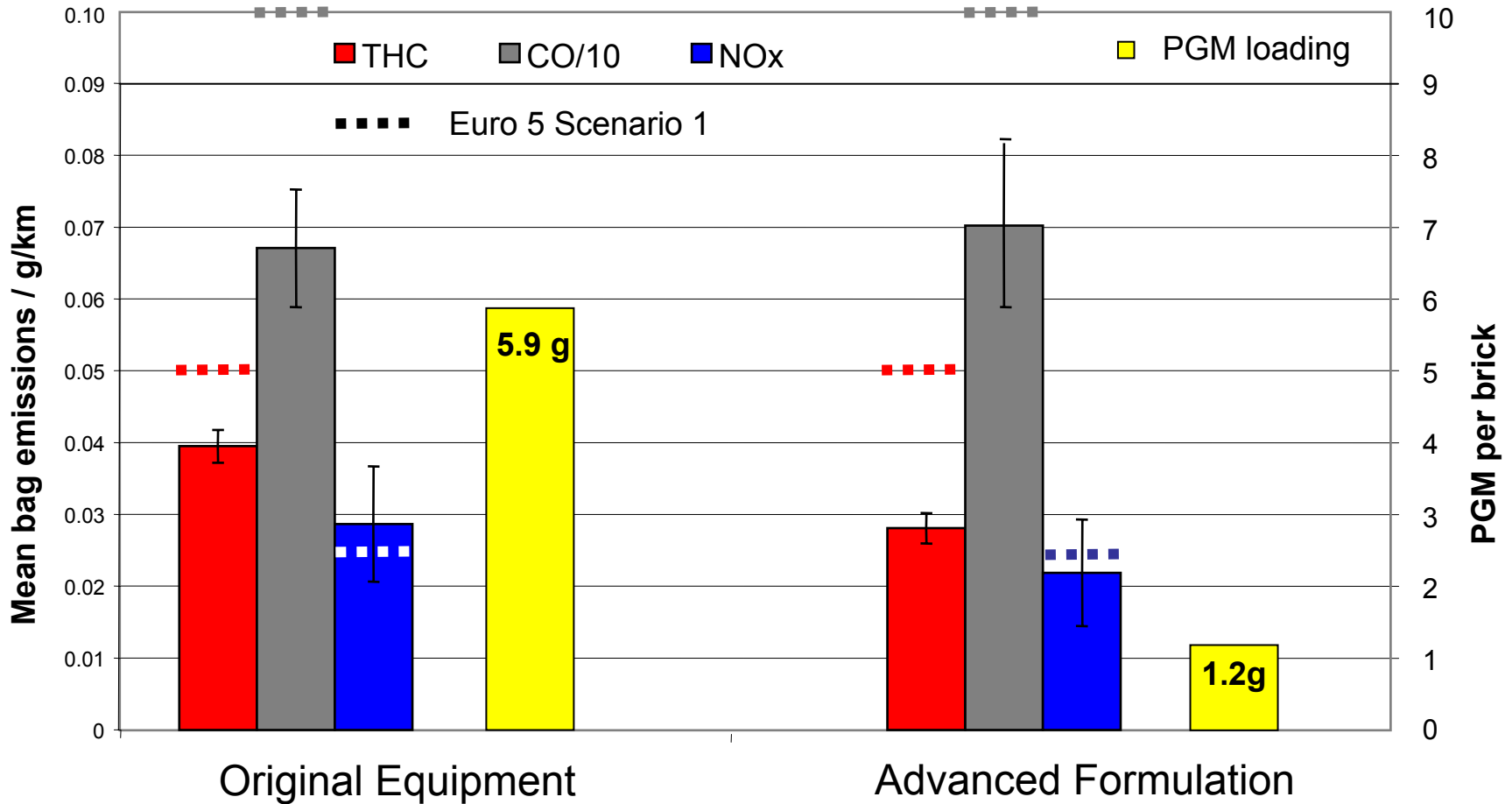
c) Single-bed three-way catalyst



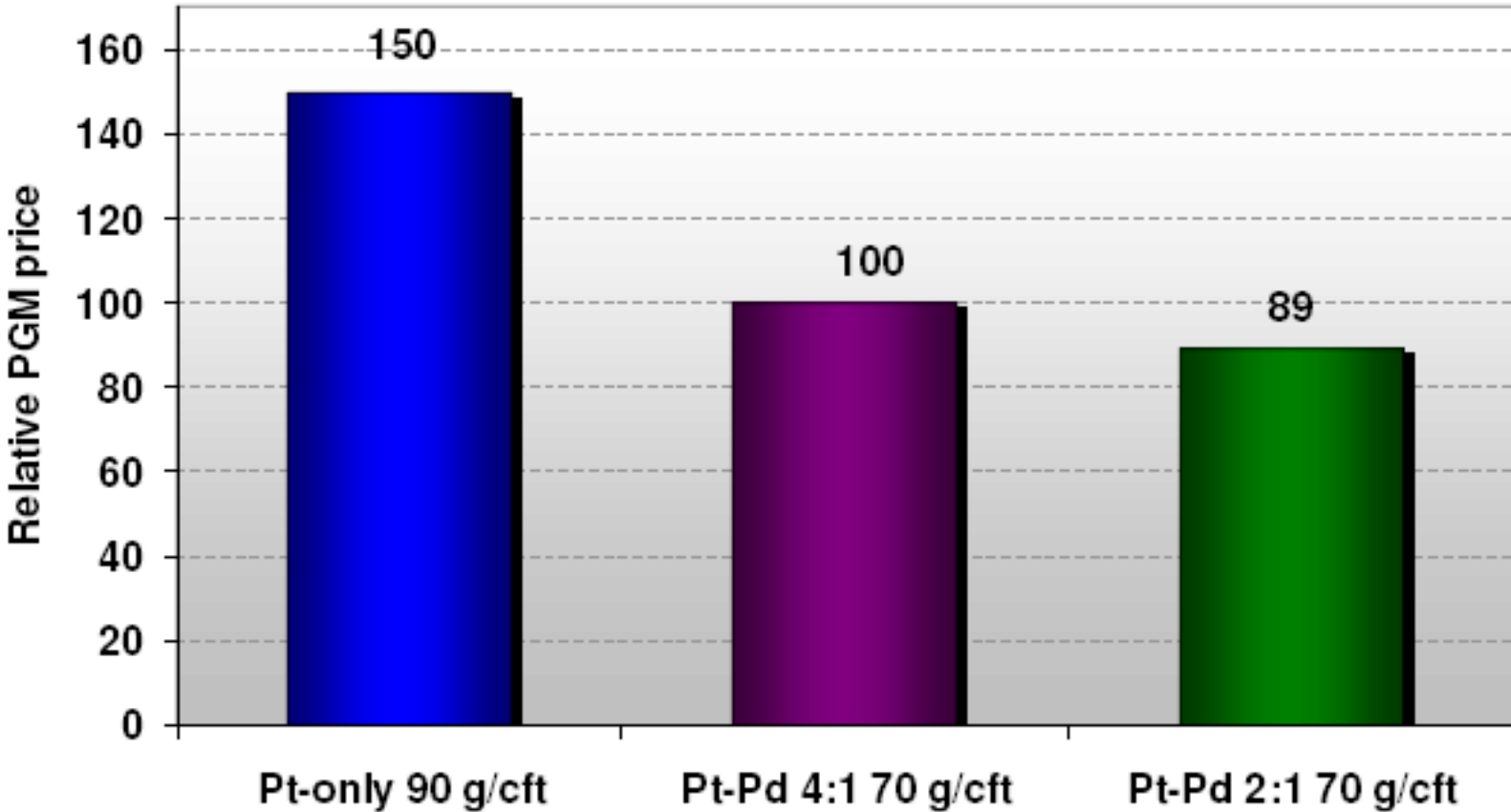


# PGM Optimisation for Cost Reduction (1.8 litre Family Car)

Ageing equivalent to approx. 80 000 km



# PGM price comparison



# Measuring Concentrations in Heterogeneous Reactions Kinetics

- Fluid concentrations

- Traditionally reported as pressures (torr, atm, bar)

- Ideal gas assumption:  $P_j = C_j RT$

$$\text{Rate} = f(P_j, \theta_j)$$

- Surface concentrations

- “Coverage” per unit area

- $n_j = \text{moles}_j / \text{area}$

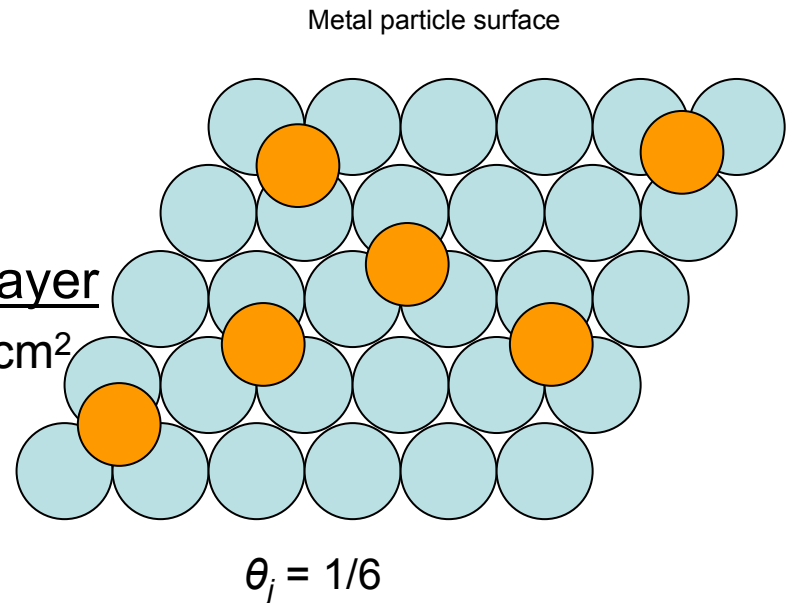
- Maximum coverage called monolayer

- 1 ML:  $n_{j,\max} = \sim 10^{15} \text{ molecules} / \text{cm}^2$

- Fractional coverage

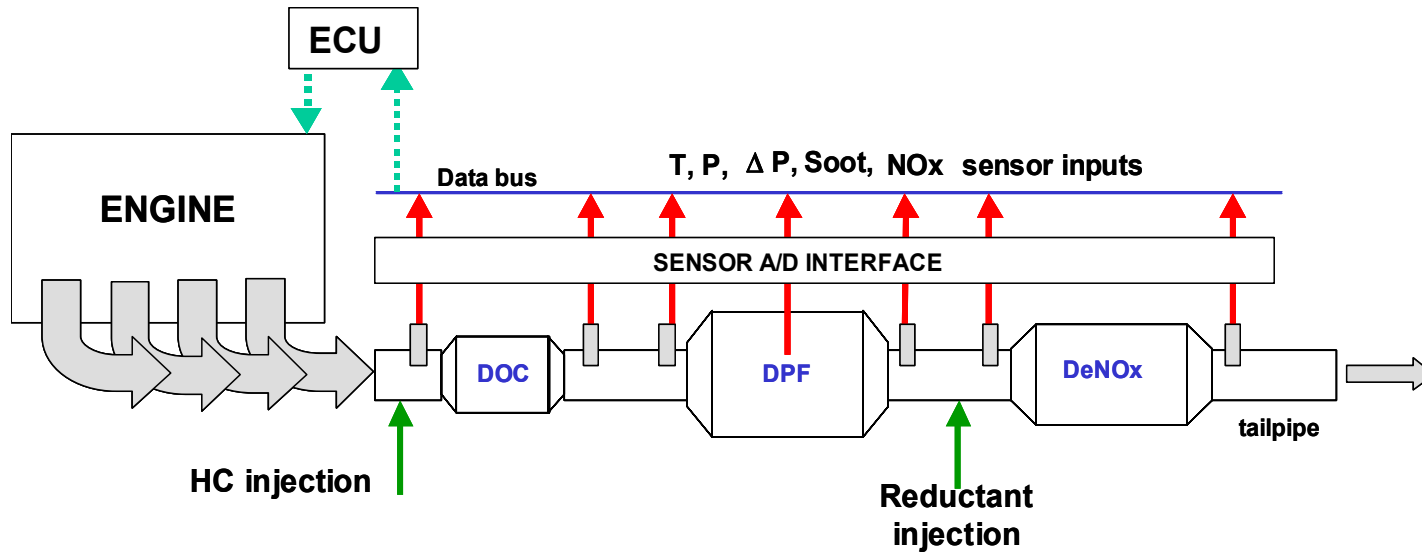
- $\theta_j = n_j / n_{j,\max}$

- $0 \leq \theta_j \leq 1$

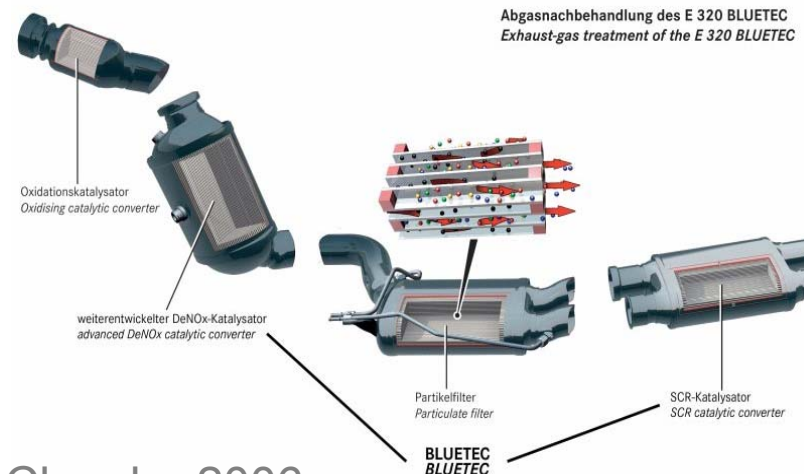




# Σύγχρονο Σύστημα Ελέγχου Εκπομπών Κινητήρα Diesel



Konstandopoulos, et al. 2001



# Φίλτρα Σωματιδίων Αιθάλης

**Cordierite**



© Corning

**SiC**



© Ibiden

**SiN**



© Asahi Glass

**Sintered metal**



© Purem

**Si-SiC**



© NGK

**Fibrous ceramic**



© 3M, FGN



PM = Particulate matter

© BOSCH

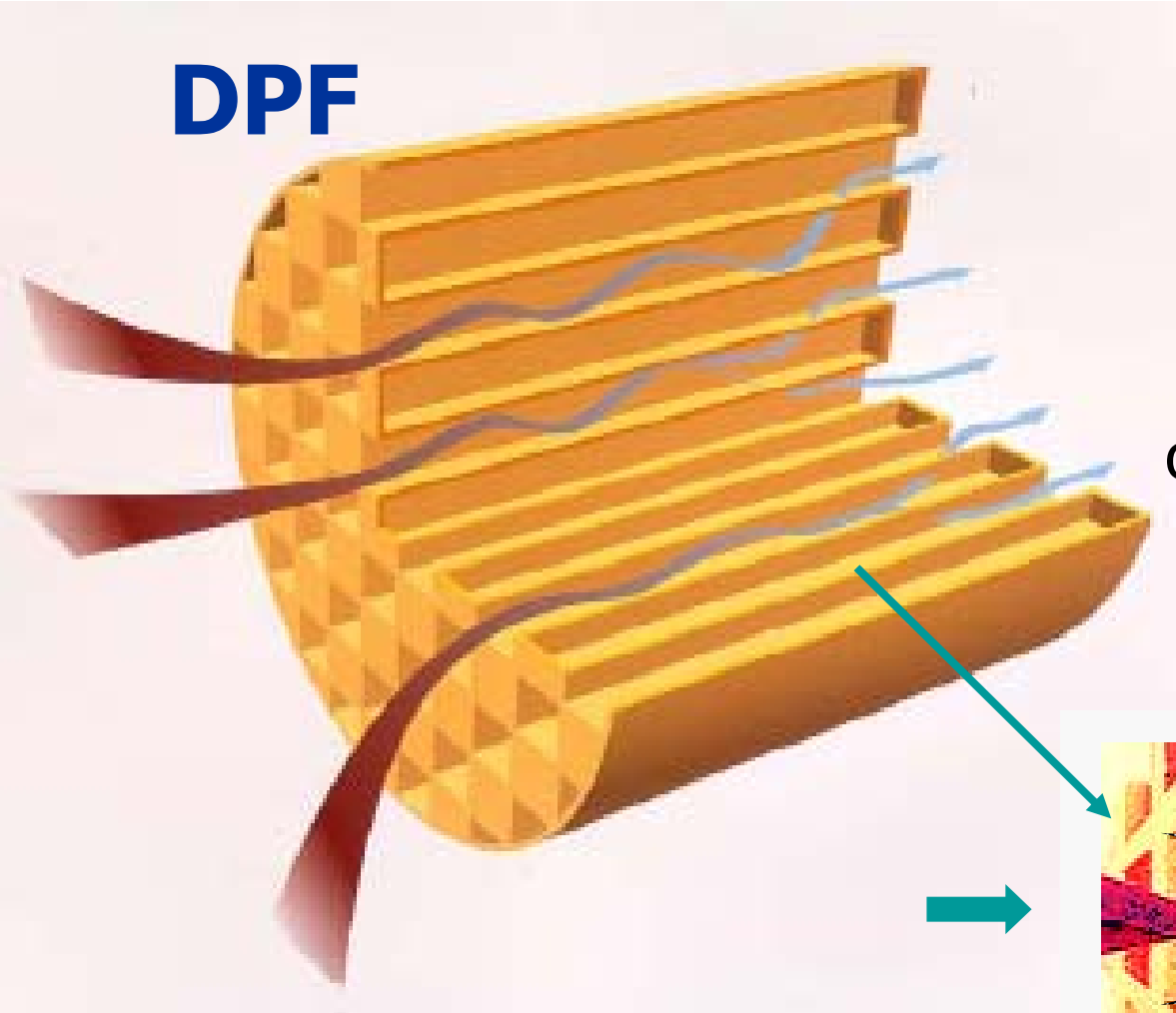


© Bekaert

# Wall-Flow Diesel Particulate Filter

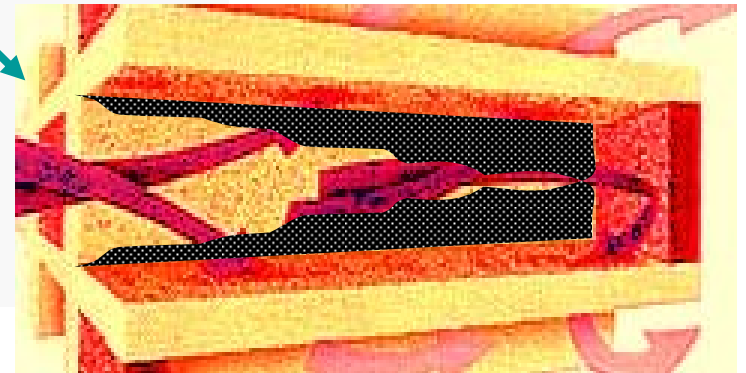
Φίλτρο Σωματιδίων Εγκάρσιας Ροής

**DPF**



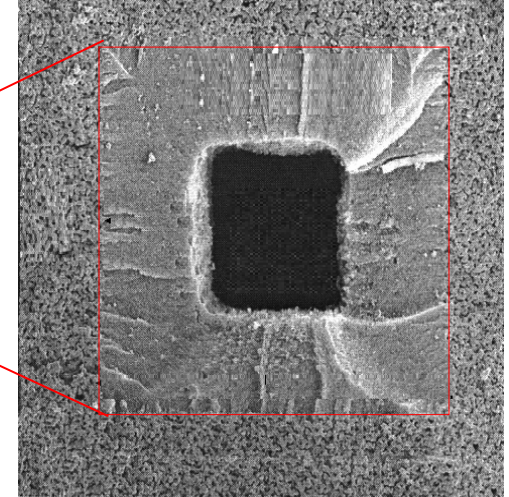
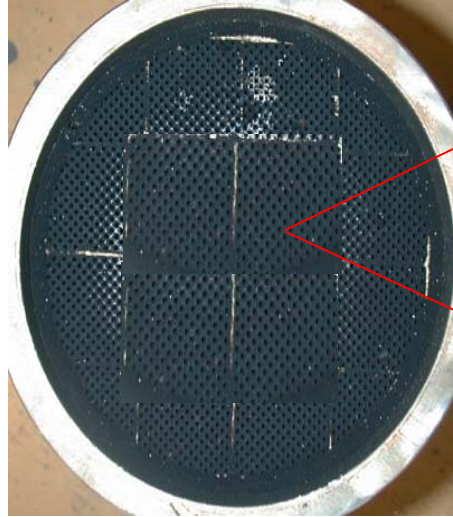
Soot particles deposit on inlet channel filter wall

**Single Channel**



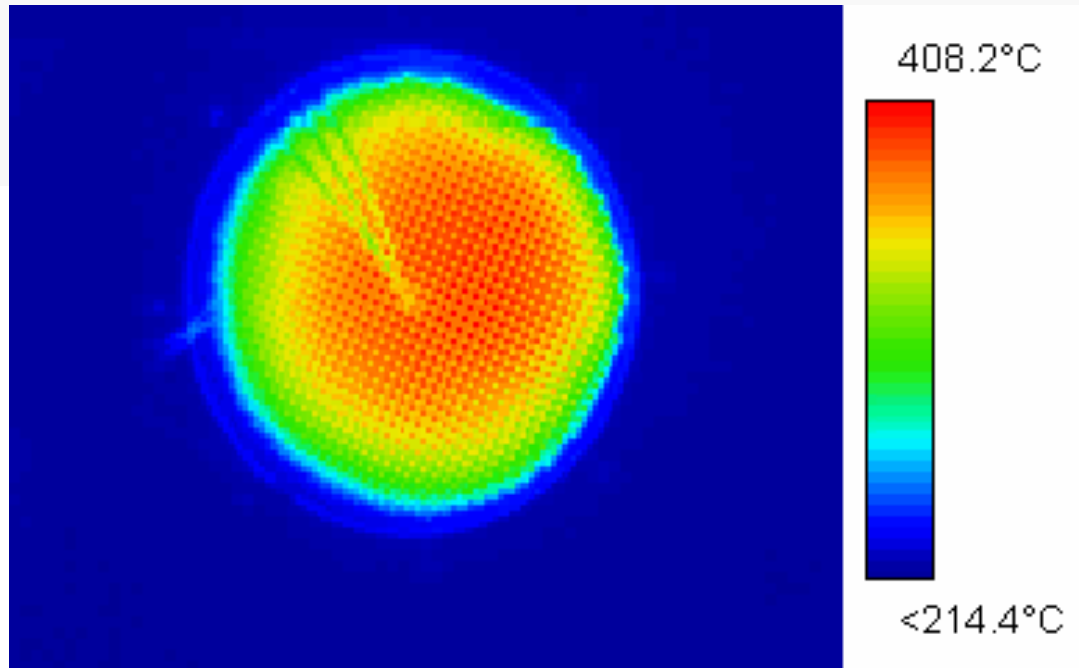
# Οι διάφορες «προσωπικότητες» των φίλτρων αιθάλης Diesel

**LOADING:** The DPF as a Particle Separator (hours to days)



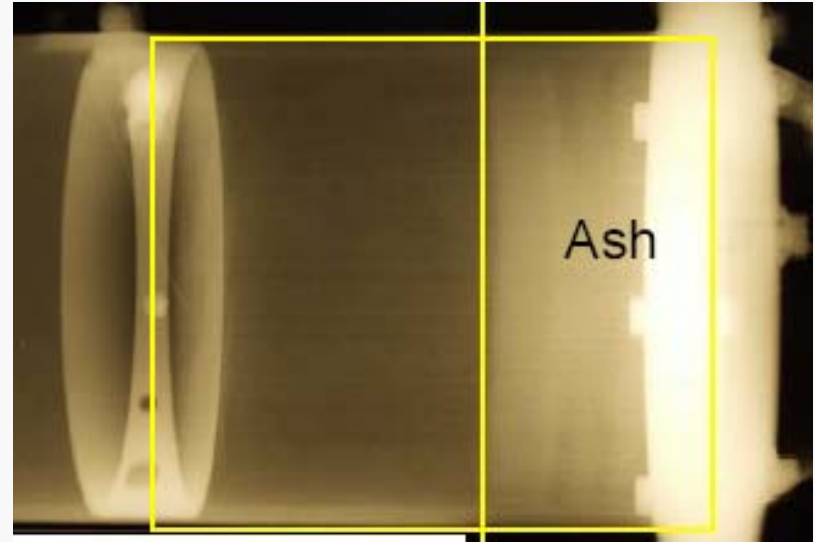
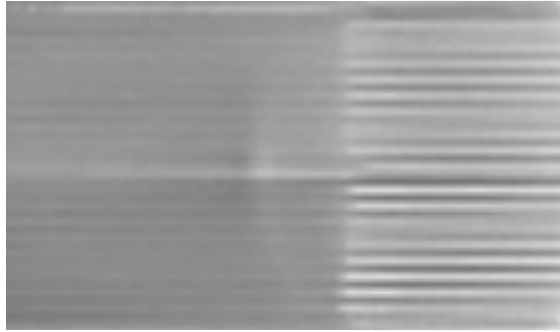
# Οι διάφορες «προσωπικότητες» των φίλτρων αιθάλης Diesel

**REGENERATION:**  
The DPF as a  
Reactor  
(minutes)

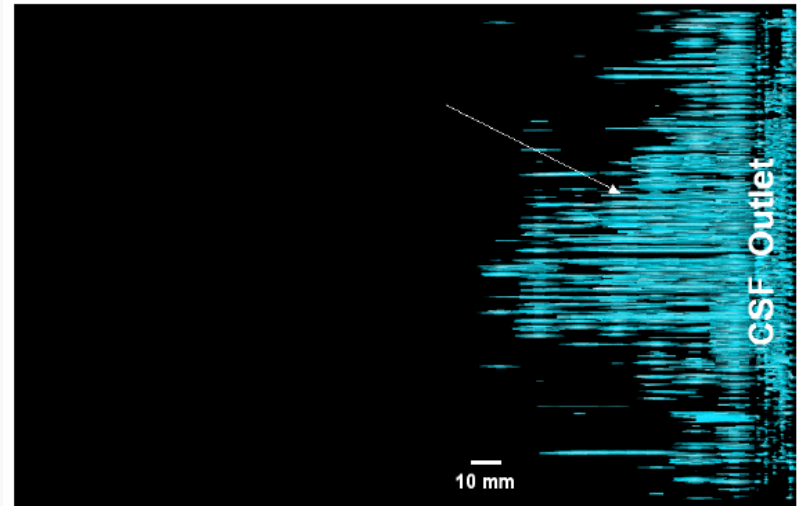




# Οι διάφορες «προσωπικότητες» των φίλτρων αιθάλης Diesel



**AGING:** The DPF as an Ash Accumulator (months to years)



# Πορώδης Δομή Φίλτρων

**Solid Space:** The part occupied by the solid filter matrix

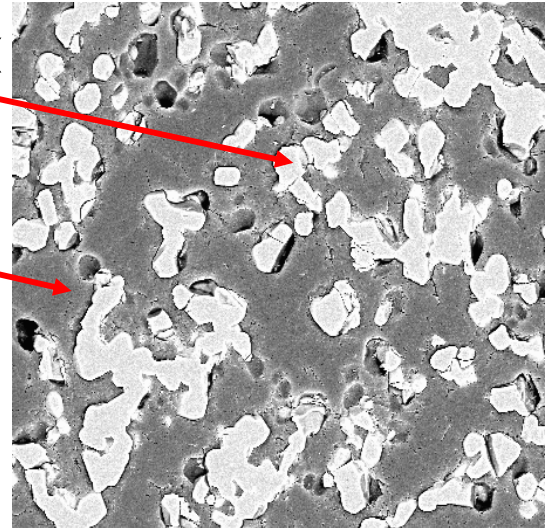
**Void Space:** The “empty” space. Occupied by the gas

**Porosity:**  $(\text{Void})/(\text{Void}+\text{Solid})$

Πορώδες

**Pore size:** Operationally defined.

A characteristic length scale defined according to the measurement technique (e.g. mercury porosimetry, image analysis, flow porometry, etc)

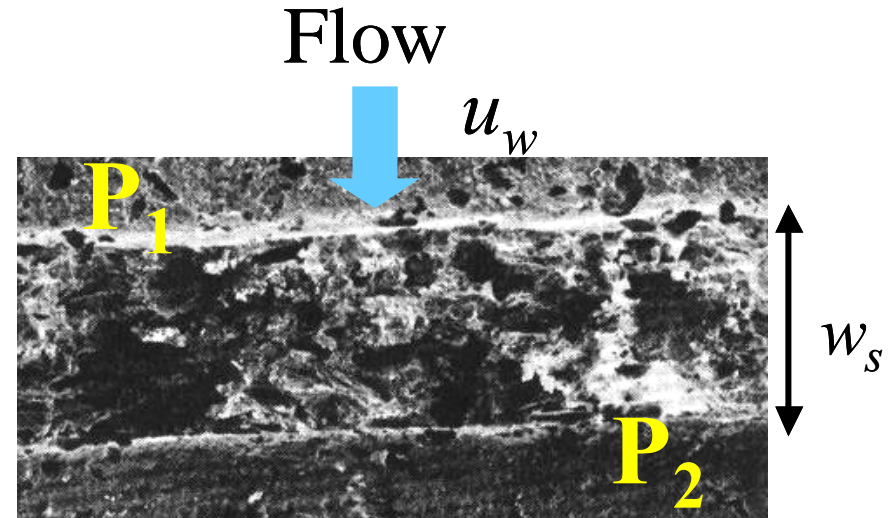


# Πτώση Πίεσης Φίλτρων: Νόμος του Darcy

$$\Delta P = \underbrace{\frac{\mu}{k} u_w w_s}_{\text{Darcy}} + \underbrace{\beta \rho u_w^2 w_s}_{\text{Forchheimer}}$$

**k: permeability (units m<sup>2</sup>)**  
in general a tensor (for anisotropic media)

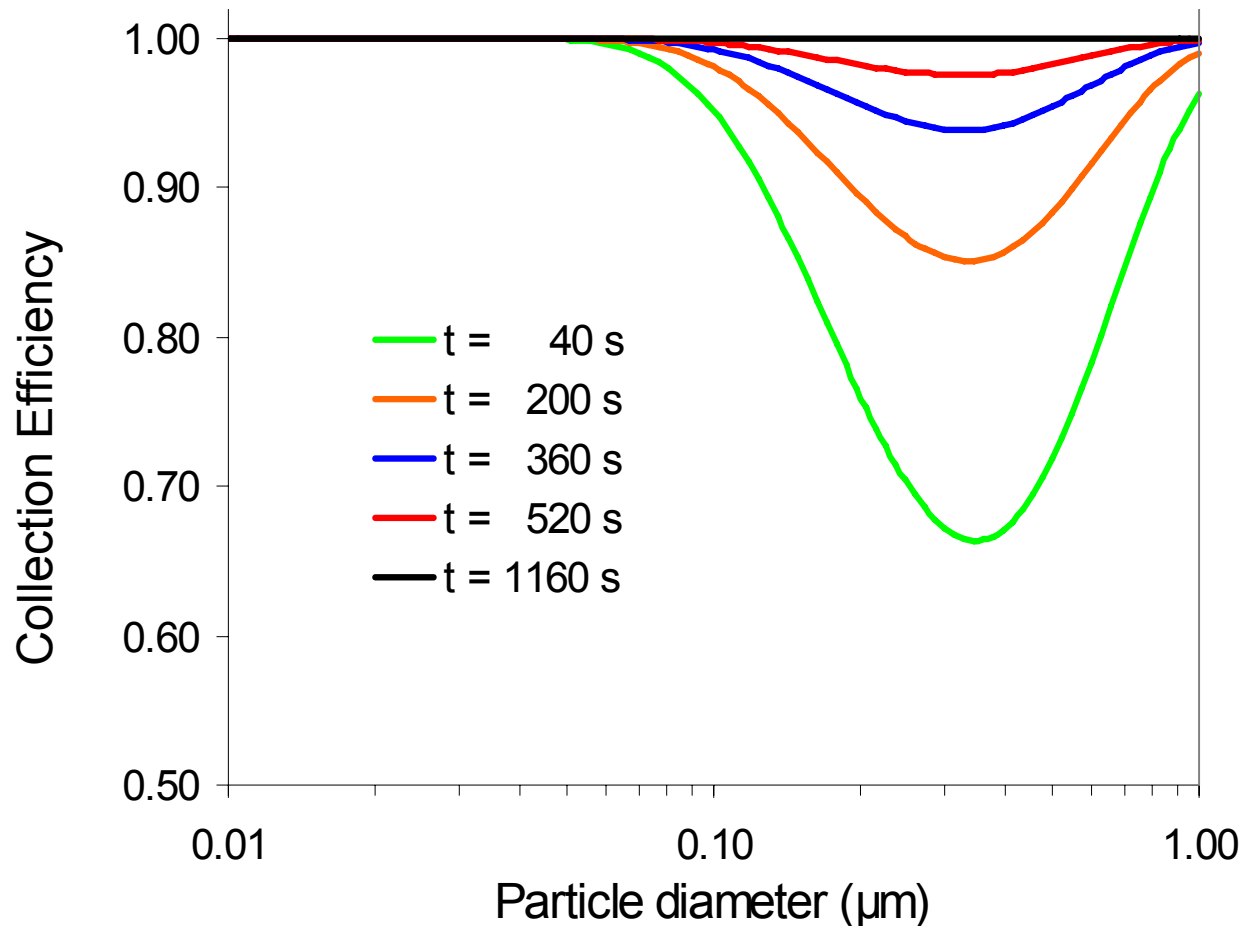
**β: Forchheimer's inertial coefficient (units m<sup>-1</sup>)**



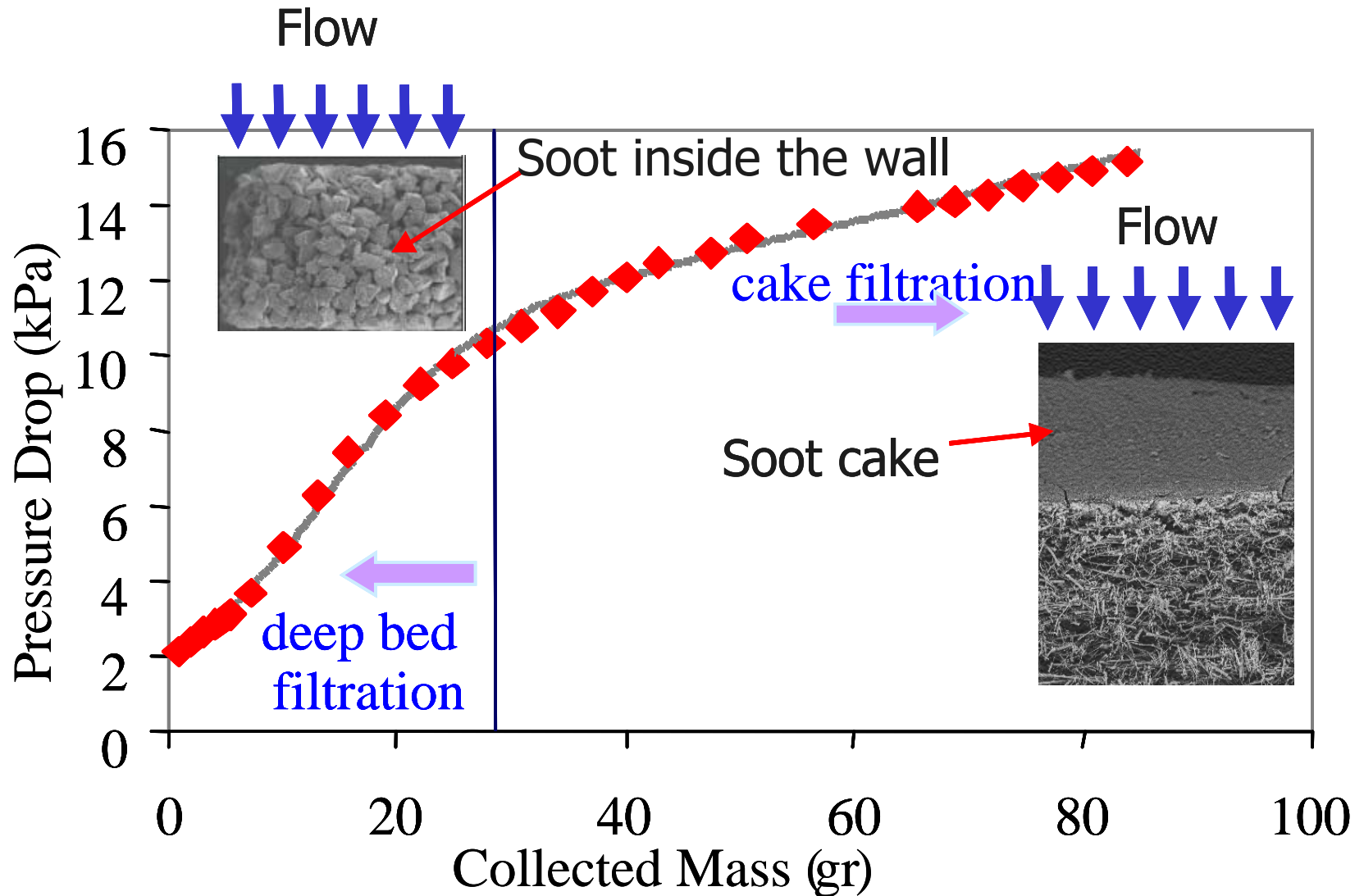


# Διηθητική Ικανότητα (Collection Efficiency) Φίλτρων Αιθάλης

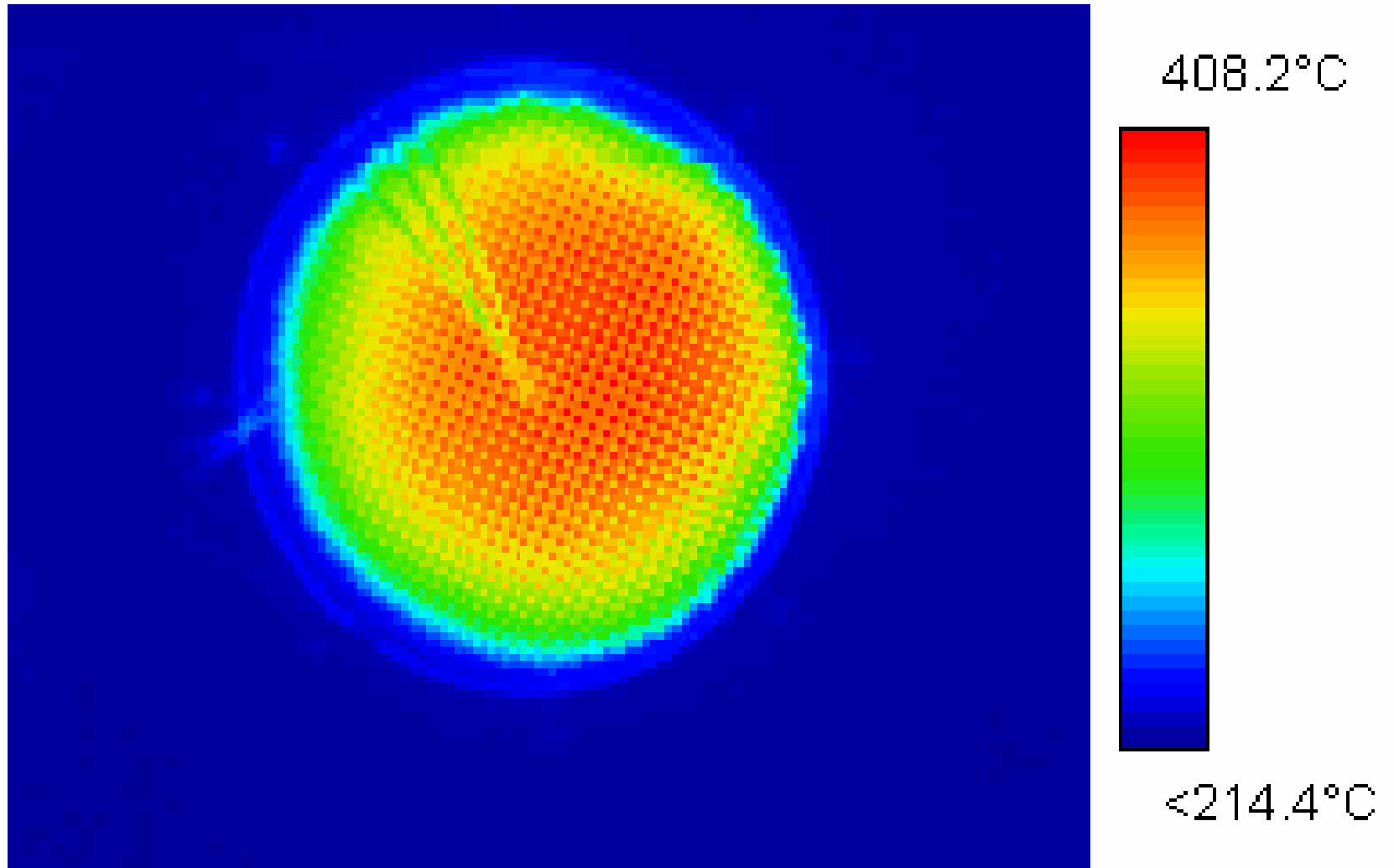
Η διηθητική ικανότητα αυξάνει με την πάροδο του χρόνου καθώς το φίλτρο μαζεύει σωματίδια τα οποία ελαττώνουν το διαθέσιμο πορώδες



# Dynamics of Particle Deposition in Filters



# Αναγέννηση Φίλτρων Αιθάλης (Κάυση της συλλεχθείσας αιθάλης)



# 1985: Mercedes-Benz first series production of catalytic filter and introduction in California

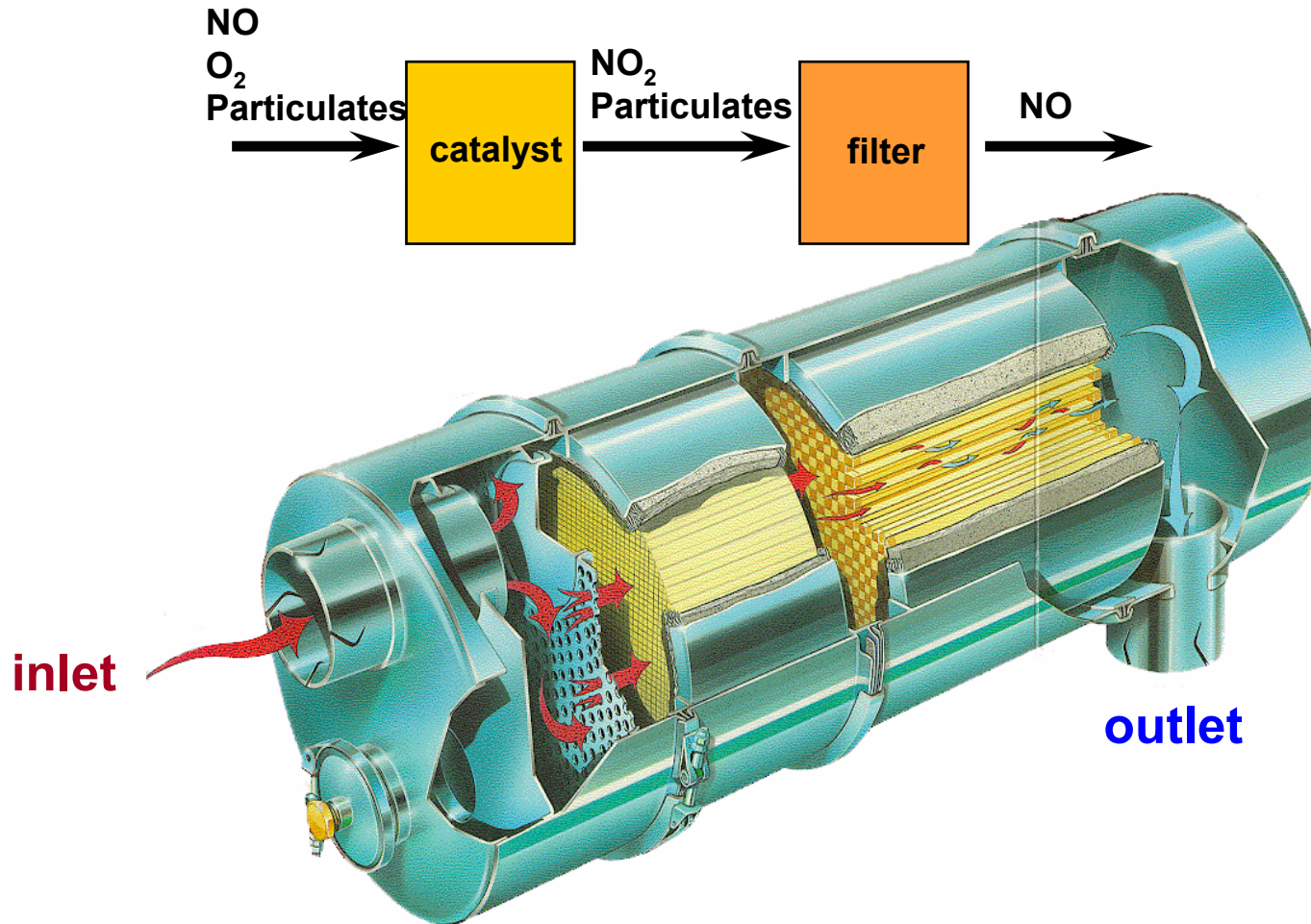


Photo: Per Stobbe

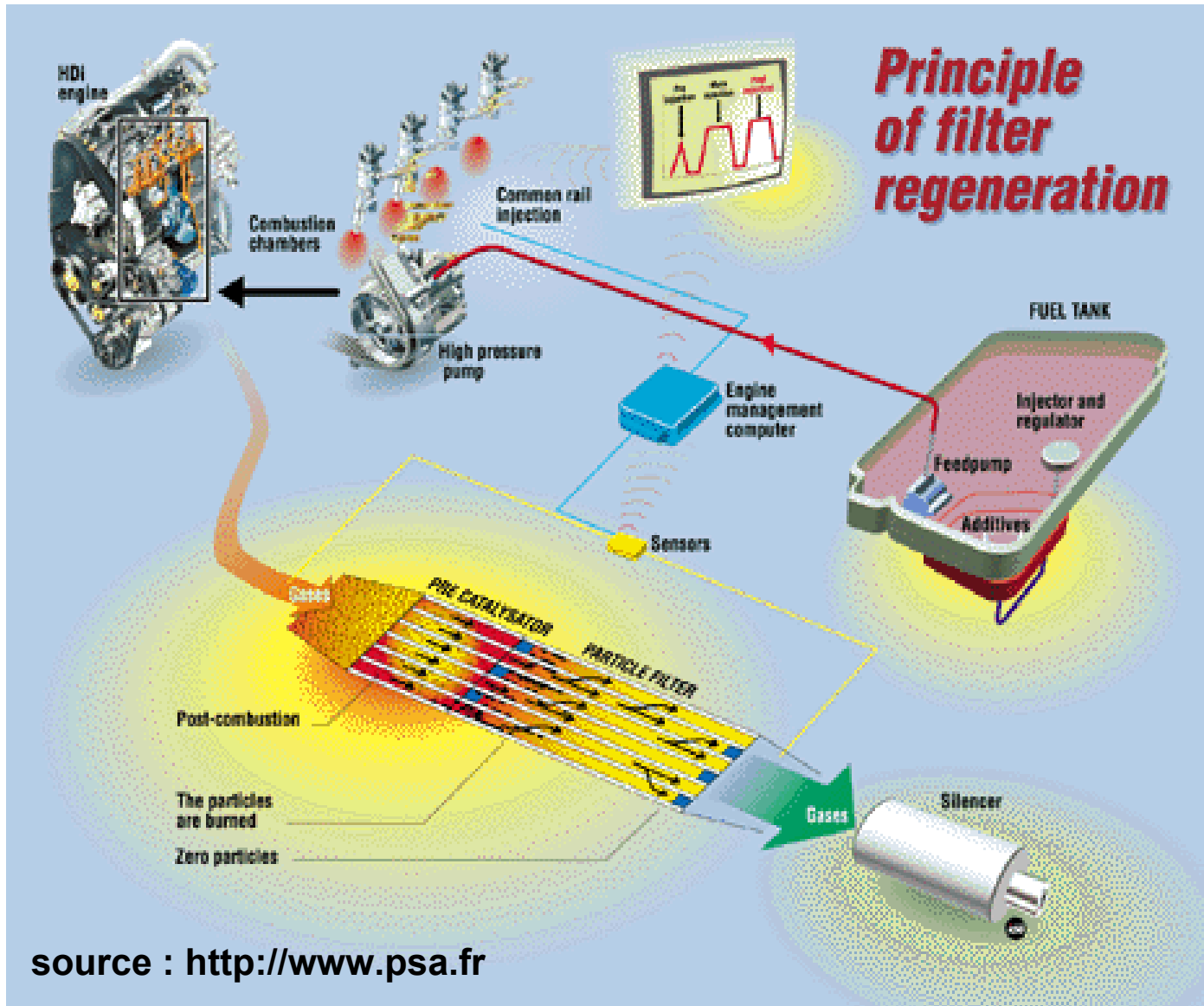
# 1998: ΦΙΛΤΡΟ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΕΝ ΣΕΙΡΑ ΜΕ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΚΑΤΑΛΥΤΗ (για Retrofit οχημάτων Βαρέως Τύπου)

## Continuously Regenerating Trap (Johnson Matthey)

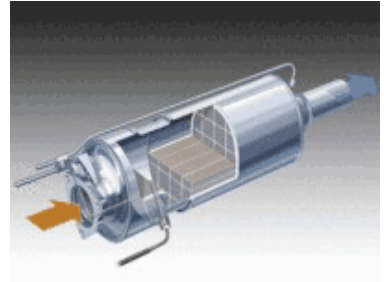
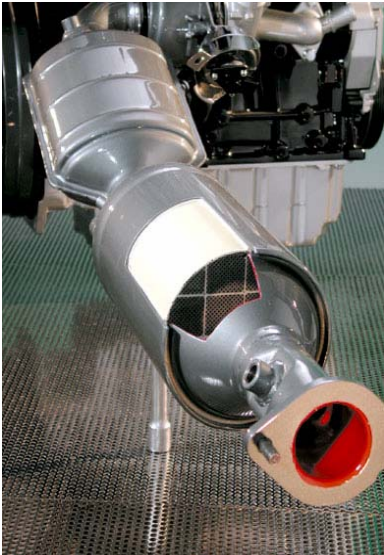
Requires < 10 ppm fuel Sulphur content



## 2000: ΦΙΛΤΡΟ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΠΡΟΣΘΕΤΟ (Peugeot, Citroen, Fiat, Ford)



# 2003 Frankfurt Motor Show: ΟΛΟΙ ΟΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΕΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΑΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ ΓΙΑ ΕΝ ΣΕΙΡΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ



**VW, BMW, DAIMLERCHRYSLER, FIAT, GM, RENAULT, FORD, HONDA, TOYOTA, ...**