



H U 0 0 0 2 2 4 0 5 6 B 1

(19) **HU****MAGYAR KÖZTÁRSASÁG**
Magyar Szabadalmi Hivatal(11) Lajstromszám: **224 056**(13) **B1**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: **P 99 03107**(22) A bejelentés napja: **1997. 05. 20.**(40) A közzététel napja: **2001. 05. 28.**(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlöny és Védjegyértesítőben: **2005. 05. 30.**(51) Int. Cl.⁷: **B 01 J 19/00****B 01 D 17/06****C 02 F 1/461****F 01 N 3/02****B 01 D 53/32**

(86) A nemzetközi (PCT) bejelentési szám:

PCT/DK 97/00229(87) A nemzetközi közzétételi szám: **WO 9744126**

(30) Elsőbbségi adatok:

0587/96 **1996. 05. 20.** **DK****60/035,449** **1997. 01. 16.** **US**

(72) Feltaláló:

Christensen, Henrik, Fredericia (DK)

(73) Jogosult:

Dinex A/S, Middelfart (DK)

(74) Képviselő:

**Kovács Kinga, DANUBIA Szabadalmi és
Védjegy Iroda Kft., Budapest**

(54) **Eljárás és reaktor, fluidumban oldhatatlan anyag, például koromszemcsék elektrokémiai
átalakítására, ionszelektív elektrolit és elektródanyag**

(57) Kivonat

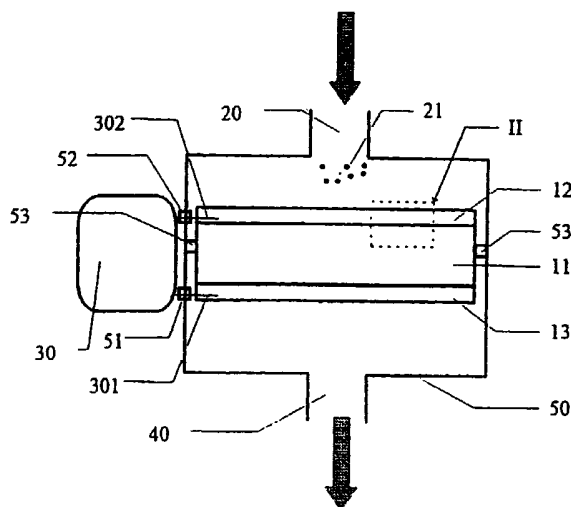
A találmány tárgya eljárás és az eljárás megvalósítására szolgáló reaktor fluidumban oldhatatlan anyag (21) elektrokémiai átalakítására a fluidumban oldható anyaggá.

Az eljárás és a reaktor lényege, hogy

(a) a fluidumot egy belső áramkörrel ellátott reakciózónába vezetik, amely belső áramkör tartalmaz:

(i) egy vagy több, a fluidumban oldhatatlan anyagot a fluidumban oldható anyaggá átalakító elektrokémiai folyamatból és/vagy folyamatba elektronokat továbbító munkaelektrodát (12),

(ii) a munkaelektrodán (12) végbemenő elektrokémiai folyamatokat kompenzáló, az adott elektródon egy vagy több elektrokémiai folyamatból és/vagy folya-



1. ábra

A leírás terjedelme 30 oldal (ezen belül 15 lap ábra)

HU 224 056 B1

matba elektronokat továbbító egy vagy több ellenelektrodát (13),

(iii) a munkaelektrodán (12) és az ellenelektrodán (13) végbemenő elektrokémiai folyamatok között egy vagy több típusú ionokat szelektíven vezető egy vagy több ionszelektív elektrolitot (11),

továbbá a reakciónában az oldhatatlan anyagot egy vagy több, az elektrodokon és az elektrolitokon ki képezett nyitott üregbe vagy átmenőnyíláshoz vezetik, és a munkaelektrodtól (12) elektrokémiai reakció végbemeneteléhez szükséges elektrokémiai folyamatok lejátszódásához szükséges távolságba helyezik, és

a belső áramkört a munkaelektrodán (12) és az ellenelektrodán (13) keresztül külső áramforrással (30) kapcsolják össze,

(b) és a belső áramkörhöz a fluidumban oldhatatlan anyagot a fluidumban oldható anyaggá átalakító elektrokémiai folyamathoz elektromos feszültségkülönbséget külső áramforrásról (30) csatlakoztatják, és

(c) hogy a fluidumban már oldható anyagot a reakciónából egy kimeneten (40) vezetik el.

A találmány tárgya továbbá elektrod az eljárás fogantatására az elektrokémiai reaktorban munkaelektrodként vagy ellenelektrodként történő alkalmazásra, amely a fémek, illetve kerámiaanyagok közül választott elektromosan vezető anyagból készül, amelyben egy vagy több nyitott és átmenőüreg található.

A találmány tárgya még ionszelektív elektrolit- és elektrodanyag keverék amelyben 10–100 μm szemcseméretű ionszelektív elektrolit (11) anyaga van keverve az elektrodanyag 1–10 μm -es szemcséivel olyan arányban, hogy az elektrodanyag szemcséi főleg az ionszelektív elektrolit (11) anyagából álló szemcsék felületén helyezkedjenek el úgy, hogy egymással ne érintkezzenek, miáltal a keverék anyag elektromosan vezető lesz, és ez a vezetőképesség nagyságrendileg megegyezik az ionszelektív elektrolit- (11) anyag vezetőképességével.

A találmány tárgya eljárás valamely fluidumban oldhatatlan anyag, például koromszemcsék elektrokémiai átalakítására ebben a fluidumban oldható anyaggá. A találmány tárgya továbbá elektrokémiai reaktor, ionszelektív elektrolit, az elektrodanyagból és ionszelektív elektrolitanyagból álló anyagkeverék, továbbá egy elektrod a találmány szerinti eljárásnak elektrokémiai reaktorban történő végrehajtásához, valamint az eljárás és a reaktor alkalmazása koromszemcséknek füstgázból és olajnak szennyvízből történő eltávolítására.

A koromszemcséknek füstgázokból, például Diesel-motorok kipufogógázából történő eltávolítása ma napság égetéssel történik, amely tipikusan a speciális szűrőkön felfogott koromszemcséknek tiszta kémiai vagy katalitikus égetése. Az ilyen tiszta kémiai vagy katalitikus égetések hátránya, hogy 400 °C alatt nem mennek végbe elég nagy sebességgel, bár ez a hőmérséklet még magasabb is, mint a nagy Diesel-motorok kipufogógázában normális körülmények között tipikusan elérhető 300 °C. A maximális hatékonyság elérésére való törekvés során mind az égetőrendszerekben, mind pedig a motorokban is a füstgázok hőmérsékletét próbálják meg csökkenteni. Ennek azonban az az eredménye, hogy a részlegesen elégett anyag és a koromszemcsék felhalmozódnak a szűrőn, aminek következtében ezeket rendszeresen regenerálni kell a szűrőn felgyülemlett koromrészecskék eltávolításával vagy leégetésével. A regenerálást jellemző módon néhány óránként kell elvégezni, azaz például egy autóbussz napi üzemideje alatt többször is. A regenerálás tipikusan úgy történik, hogy egy égőfejjel vagy elektromos fűtélemmel felmelegítik a szűrőt. A regenerálási idő folyamán a kipufogógázt a szűrőegység mellett kell elvezetni, minek következtében az ezen idő alatt áthaladó gáz szűretlen marad. Az is lehetséges, hogy a regenerálási periódus alatt leállítják a motort. Egy ilyen regenerálás általában néhány perctől húsz percig terje-

dő időt vesz igénybe. Mivel a szűrőn az üzemidő alatt egyre több korom halmozódik fel, a szűrő eltömődése miatt az ellennyomás megnő. Ez kedvezőtlenül befolyásolja a motor működését. További hátrány, hogy nagy a kockázata annak, hogy a szűrőegység a felgyült szén elégetése során keletkező hő hatására túlhevülhet. Ennek a hőhatásnak az lehet a következménye, hogy a szokásosan használatos kerámia szűrőanyag megolvad vagy krakkolódik.

A technika állásának leírása

Az EP 532 031 számú európai bejelentésben egy Diesel-olaj-alapú égetőrendszer van leírva a Diesel-motorok füstgázából kivált részecskék felfogására szolgáló szűrők regenerálására. Az összegyűlt anyagot égőfejes melegítéssel gyújtják be. Ennek a rendszernek azonban hátránya, hogy nem lehet folyamatos üzemben működtetni.

A WO 95/02 117 közzétételi számú bejelentésben olyan szűrőt írnak le, amely a Diesel-motorok kipufogógázában kiváló szemcsés komponensek kiszűrésére szolgál. Ezt a szűrőt a szűrőtest elektromos fűtésével regenerálják, amikor is a szűrőt az összegyűjtött koromrészecskék gyulladási hőmérsékletére melegítik fel. Egy másik megoldás szerint Diesel-olajjal táplált égőfejet használnak a szemcsés anyag gyulladási hőmérsékletének elérésére. Ez a rendszer sem működik folyamatosan, mivel időnként regenerálás céljából ki kell venni.

A WO 94/16 204 számú bejelentés tárgya is egy szűrőrendszer, amelyet elsősorban emelővillás és egyéb Diesel-olajjal működtetett olyan járművek kipufogógázának tisztítására használnak, amelyeket nem utcai forgalomra szántak. A szűrő regenerálása olyan rendszerben történik, ahol az égéshez szükséges levegő és az összegyűlt anyag begyűjtéséhez szükséges elektromos teljesítmény külső forrásból származik. Ennek is azonban az a hátránya, hogy a regenerálás idejére a gépet le kell állítani.

Az US 4 946 609 számú szabadalmi leírás olyan rendszert ismert, amelyben a katalitikus égetés hőmérsékletét az üzemanyaghoz vagy a kenőolajhoz hozzáadott adalék anyag segítségével csökkentik le. Az ezzel az eljárással készített szűrő már kb. 300 °C-on öntisztuló. A rendszert azonban bonyolítja az, hogy az adalék anyag hozzáadására adagolómechanizmust kell beépíteni. Ezen túlmenően az adalék anyag maradványai következtében a szűrő eltömődésének veszélye is megnőhet, valamint az adalékanyag-kibocsátás következtében a külső környezet szennyezésének kockázata is nagyobb lesz.

Az US 4 902 487 számú szabadalmi leírásban olyan szűrőrendszert írnak le, amelynek alkalmazásához nitrogén-oxidok viszonylag magas részaránya kívánatos a kipufogógázban. Ezek az oxidok aktív oxidálóanyagként szolgálnak, és így a koromrészecskék katalitikus elégetéséhez szükséges minimális hőmérséklet csökkenthető. Ahhoz azonban, hogy a szűrő 275 °C fölött öntisztuló legyen, a korom mennyiségéhez képest megfelelően nagy nitrogén-oxid-részarányra van szükség. A rendszer tehát csak akkor működik, ha a koromtartalom viszonylag kicsi a kipufogógázban, és ez egy fenntartható állapot. További hátrány, hogy a távozó kipufogógáznak nemkívánatosan magas a nitrogén-oxid-tartalma.

A 4 310 406 számú USA szabadalmi leírás olyan rendszerről számol be, ahol szennyvíz elektrokémiai tisztításánál széngranulátumot, illetve ehhez hasonló anyagot használnak elektródként, és az elektrokémiai reakciót arra hasznosítják, hogy az oldatban lévő szennyezőket, főleg fémionokat, oldhatatlan szemcsés anyaggá alakítsák át, amely aztán az elektród anyagán gyűlik össze. Az ellenkező folyamat, amelyben oldhatatlan anyagot alakítunk át oldhatóvá, nincs megemlítve, nem is ajánlják.

A DE 42 36 711 A 1 számú német bejelentésben olyan mérőeszközt írnak le, amely a kipufogógáz koromtartalmának figyelésére van kiképezve. A berendezés elektrokémiai mérőcellán alapul, amelyben oxid-ion-vezető elektrolit és fém vagy kerámia munka- és referenciaelektrodok vannak. A berendezés méri a munkaelektrodra lerakódott korom által létrehozott elektromos potenciálkülönbséget, amikor a referenciaelektrodon nincs koromleválás. A berendezést állandó hőmérsékletre kell felfűteni. Ez a berendezés nem alakítja át a kormot olyan oldható anyaggá, amely aztán a kipufogógázzal eltávolíthatna.

A találmány célja olyan eljárás és elektrokémiai reaktor egy fluidumban oldhatatlan anyag átalakítására ugyanebben a fluidumban oldható anyaggá, amely az ismert megoldásoknál kedvezőbb működésű, és amelyeknek segítségével a füstgázban oldhatatlan széntartalmú koromrészecskéket szén-dioxiddá lehet alakítani.

A találmány segítségével vízben diszpergált olajcseppeket lehet szén-dioxiddá és vízzé átalakítani.

A találmány szerinti eljárás egy fluidumban oldhatatlan anyag elektrokémiai átalakítására vonatkozik, amelynek során valamely fluidumban oldhatatlan any-

got elektrokémiai úton alakítunk át ugyanezen fluidumban oldható anyaggá.

Az eljárás lényege, hogy az alábbi lépésekből áll:

(a) a fluidumot egy belső áramkörrel ellátott reakciózónába vezetjük, amely belső áramkör tartalmaz:

(i) egy vagy több, a fluidumban oldhatatlan anyagot a fluidumban oldható anyaggá átalakító elektrokémiai folyamatból és/vagy folyamatba elektronokat továbbító munkaelektrodot,

(ii) a munkaelektrodon végbemenő elektrokémiai folyamatokat kompenzáló, az adott elektródon egy vagy több elektrokémiai folyamatból és/vagy folyamatba elektronokat továbbító egy vagy több ellenelektrodot,

(iii) a munkaelektrodon és az ellenelektrodon végbemenő elektrokémiai folyamatok között egy vagy több típusú ionokat szelektíven vezető egy vagy több ionszelektív elektrolitot,

továbbá a reakciózónában az oldhatatlan anyagot egy vagy több, az elektródokon és az elektrolitokon kiképezett nyitott üregbe vagy átmenőnyíláshoz vezetjük, és a munkaelektrodtól elektrokémiai reakció végbemeneteléhez szükséges elektrokémiai folyamatok lejátszódásához szükséges távolságba helyezzük, és a belső áramkört a munkaelektrodon és az ellenelektrodon keresztül külső áramforrással kapcsoljuk össze,

(b) és a belső áramkörhöz a fluidumban oldhatatlan anyagot a fluidumban oldható anyaggá átalakító elektrokémiai folyamathoz szükséges elektromos feszültségkülönbséget külső áramforrásról csatlakoztatjuk, és

(c) hogy a fluidumban már oldható anyagot a reakciózónából egy kimeneten vezetjük el.

A találmány szerinti eljárással elérjük azt, hogy a fluidumban oldhatatlan anyag részt vegyen egy vagy több olyan elektrokémiai folyamatban, minek következtében elektrokémiai úton a fluidumban oldható anyaggá alakul át, amelyet aztán az áramló fluidum segítségével elvezetünk a rendszerből.

Ennek az eljárásnak számos előnye van, így például, hogy az átalakítást alacsonyabb hőmérsékleten tudjuk elvégezni, mint a hagyományos, ismert égetési eljárások során. Így el tudjuk kerülni a nemkívánatos adalék anyagok hozzáadását az oldhatatlan anyaghoz; és ugyancsak elkerülhető a szintén nemkívánatos nitrogén-oxidok hozzáadása a fluidumhoz.

Továbbá előny, hogy a találmány szerinti elektrokémiai átalakítás folyamatos, és így a nemkívánatos leállások, amelyekre az eddig ismert megoldások alkalmazása során a gyújtószűrő regenerálása céljából van szükség, itt ugyancsak elkerülhetők.

Ugyancsak előnye ennek az eljárásnak, hogy az elektrokémiai átalakítás energiaigénye kicsi.

Az eljárás egyik előnyös fogantatási módja szerint a reakciózóna egy vagy több nyitott üregt tartalmaz, amelyek egy vagy több zárt határolófelülettel vannak ellátva, és egy vagy több olyan nyílással rendelkeznek, amely nyílások a fluidummal kapcsolatban állnak.

Előnyös továbbá, ha az üregek zárt határolófelületei egy vagy több elektródanyagból, egy vagy több ionszelektív elektrolitból, vagy ezek keverékéből állnak,

továbbá, ha az üregek zárt határolófelületei az ionszelektív elektrolit és az elektródanyag keverékéből állnak. Az üregek mérete előnyösen 10–100 μm .

Az elektrokémiai folyamatok lehetnek oxidáló, redukáló vagy ezek kombinációjából álló elektrokémiai folyamatok.

Ugyancsak előnyös, ha a belső áramkörnek a munkaelektrodon és az ellenelektrodon keresztüli összekapcsolása egy külső áramforrással biztosítja az elektronok egyirányú áramlását, vagy pedig a belső áramkörnek a munkaelektrodon és az ellenelektrodon keresztüli összekapcsolása egy külső áramforrással az elektronok váltakozó irányú áramlását biztosítja.

Célszerű, ha a fluidum oxigént vagy vizet tartalmaz.

Az eljárás során alkalmazott fluidumban oldhatatlan anyag, és a fluidum egy vagy több kétfázisú rendszerből állhat, ahol az egyik fázis a fluidum, gáz- vagy cseppfolyós halmazállapotban, és a másik fázis a fluidumban oldhatatlan anyag, szilárd vagy cseppfolyós halmazállapotban.

A kétfázisú rendszer lehet folyadék-gázban, mint például az aeroszolok és az olajlevegőben felhő; szilárd anyag-gázban, mint a széntartalmú poranyagot tartalmazó levegő, vagy ezek keveréke; szilárd-folyadékban, mint a széntartalmú anyagot vízben tartalmazó szuszpenzió; és folyadék-folyadékban, mint például az „olaj a vízben” emulziók, vagy ezek keveréke, a fluidumban oldhatatlan anyag pedig korom, és a fluidum egy belső égésű motor kipufogógáza.

A fluidumban oldhatatlan anyag lehet olaj, és a fluidum szennyvíz.

A belső áramkör

A találmány szerint tehát a fluidum a belső áramkört magában foglaló reakciózónába áramlik be, amely belső áramkör egy vagy több munkaelektrodból, egy vagy több ellenelektrodból, és egy vagy több ionszelektív elektrolitból áll, amelyek segítségével megvalósítható az, hogy egy vagy több fajta ion, amely vagy a munkaelektrodon, vagy az ellenelektrodon képződik, az ionszelektív elektrolit közvetítésével az elektródok között továbbításra kerül, miközben az elektronok a vagy külső áramforráshoz jutnak el, vagy a külső áramforrásból kerülnek be a rendszerbe.

A munkaelektrod

A találmány szerinti munkaelektrodra olyan elektródok alkalmasak, amelyek képesek egy vagy több olyan elektrokémiai folyamatba vagy folyamatból az elektrontranszferre, amely elektrokémiai folyamatok egy fluidumban oldhatatlan anyagot ugyanebben a fluidumban oldható anyaggá tudnak átalakítani.

A területen jártas szakember számára ismeretesek ilyen elektródok, és elő is állíthatók például a „*Akkumulátorok és tüzelőanyag-cellák kézikönyve*” („*Handbook of batteries and fuel cells*” Szerk.: David Linden, McGraw Hill, 1984) c. könyvben leírtak alapján.

Az egyik kiviteli alak leírása szerint előnyös, ha a munkaelektrod elektromosan vezető anyagból, például fémből áll. Még pontosabban átmenetifémet tartalmazó fémes anyag a legelőnyösebb, és legjobb, ha ez az átmenetifém a periódusos rendszer VIII. csoportjába tar-

tozik. Legelőnyösebb, ha az átmenetifém a platinacsoportba tartozó fémek közül kerül ki, azaz Ni, Pt, Rh vagy Pd, illetve ezek ötvözetei, mert ezzel elérhető, hogy a munkaelektrod sokféle oxidációs és redukációs elektrokémiai folyamatban jó katalitikus tulajdonságokkal is rendelkezzen.

Egy másik kiviteli alak szerint előnyben részesítendő a kerámiaanyagból, például perovszkitből álló munkaelektrod. A kerámiák olcsó elektródanyagok, amelyek bizonyos reakciókban speciális elektrokatalitikus tulajdonságokkal rendelkeznek, és kémiai stabilitásuk is megfelelően nagy, még oxidáló körülmények között is, ami lehetővé teszi speciális tulajdonságú, jól definiálható kerámiaanyagokból készült munkaelektrodok előállítását.

Pontosabban megfogalmazva előnyös, ha a munkaelektrod olyan kerámiaanyagból készül, amely adalékolt perovszkitszerkezetű (ABO_3), mint például a stronciummal adalékolt lantán-manganit, stronciummal adalékolt lantán-kobaltit, vagy ezek keveréke. Ezek segítségével speciális tulajdonságokkal rendelkező elektródok állíthatók elő. Ilyen tulajdonság, például a vezetőképeség vagy bizonyos reakciókban, különösen oxigén részvételével végbemenő reakciókban mutatott elektrokatalitikus aktivitás.

A munkaelektrod készülhet például por-metallurgias módszerekkel, jól definiált szemcseméretű fémporokból. A szemcseméretet úgy kell megválasztani, hogy kicsit legyen nagyobb, mint az előnyös átlagos pórusméret. Az előállítás során a préselés és zsugorítás ellenőrzött körülmények között kell történnjen, hogy a végtermék megfelelő mechanikai stabilitású legyen, miközben megmarad a legelőnyösebb porozitás is.

A munkaelektrod készülhet a megfelelő por alakú pigmentanyag alkalmazásával is. A pigmentanyag felvitele történhet festéssel, szitanyomással vagy más szerigráfos technikával. Felvitel után az elektród szinterelhető, aminek során a kötőanyag és az oldószer pirolízisen megy át, vagy teljesen elég. A megfelelően ellenőrzött szinterelés során a kívánt porozitású fémes szerkezetet állíthatjuk elő.

Fémpor helyett használhatunk fém-oxid-por is, amelyet felvitel után hidrogént tartalmazó atmoszférában történő hevítéssel redukálunk tiszta fémmé.

A munkaelektrod pórusok helyett tartalmazhat olyan üregeket is, amelyek nyílás alakúak vagy gépi úton előállított lyukak lehetnek. Ez utóbbiakat ismert technikákkal, például litográfias maratásos úton, vízszaggárral történő bombázással vagy lézeres úton hozhatjuk létre. Az ellenelektrodnak is kell tartalmaznia megfelelő üregeket, pórusokat vagy gépi úton generált lyukakat, amelyek lehetővé teszik a füstgáznak a reakciózónán keresztüli áramlását.

A munkaelektrod anódként szerepel

A munkaelektrodon végbemenő elektrokémiai folyamatokat azzal jellemezzük, hogy bennük a munkaelektrod anódként vagy katódként működik, és hogy az ionszelektív elektrolit(ok) milyen fajta ionokat vezet(nek) a munkaelektrodra.

Ha a munkaelektrod anódként szolgál, akkor oldhatatlan RED anyag oldható OX anyaggá történő oxidá-

ciója megy rajta végbe. Ebben az átalakulásban az oldhatatlan RED anyag redukált formájában van jelen, amely az oxidáció során az oxidált oldható OX anyaggá alakul át.

A találmány szerinti megoldás egyik előnyös kiviteli alakjánál az ionszelektív elektrolit oxigéniont vagy hidrogéniont vezető anyagból áll. Ezekben a kiviteli alakokban feltételezzük, hogy az oldhatatlan RED anyag oldható OX anyaggá történő oxidációja megy végbe, a következő reakcióegyenleteknek megfelelően:

Oxigénion-vezető

elektrolitra: $RED + nO^{2-} = OX + 2ne^{-}$

Hidrogénion-vezető

elektrolitra: $RED + nH_2O = OX + 2ne^{-} + 2nH^{+}$

A munkaelektrod katódként szerepel

Ha a munkaelektrod katódként szerepel, akkor az oldhatatlan OX anyag redukciója megy végbe oldható RED anyaggá, amely az említett előnyös kiviteli alakban az előzővel analóg módon a következő reakcióegyenletek szerint történik:

Oxigénion-vezető

elektrolitra: $OX + 2ne^{-} = RED + nO^{2-}$

Hidrogénion-vezető

elektrolitra: $OX + 2nH^{+} + 2ne^{-} = RED + nH_2$

A területen jártas szakember számára nem jelent problémát az olyan analóg elektrokémiai oxidációk és redukciók reakcióegyenleteinek felállítása, amelyekben nem oxigén és hidrogén, hanem egyéb ionok vezetődnek szelektíven a munkaelektrod és az ellenelektrod között, más ionszelektív elektrolitok segítségével, attól függően, hogy milyen elektrokémiai folyamatot kívánunk megvalósítani.

Az ellenelektrod

A találmány szerinti ellenelektrodra példaként szolgálhatnak az olyan elektrodok, amelyek képesek arra, hogy elektronokat vigyenek át egy vagy több elektrokémiai folyamatba vagy folyamatból, amelyek ellensúlyozzák a munkaelektrodon végbemenő elektrokémiai folyamatokat.

A szakember számára ismereteseek ilyen elektrodok. Ezek az elektrodok lehetnek azonosak a munkaelektroddal, vagy különbözhetnek a munkaelektrodtól, és állhatnak ugyanazokból az anyagokból, mint az említett munkaelektrod. Ilyen esetekben a munkaelektrod és az ellenelektrod meghatározott elektrodanyagúak.

Egyik előnyös kiviteli alaknál az ellenelektrod platínából készül, ami kémiai és hőmérséklet szempontjából különösen stabilis ellenelektrod eredményez.

Az ellenelektrod mint katód

Amikor az ellenelektrod katódként funkcionál, akkor az ellenelektrodon végbemenő elektrokémiai folyamatok olyanok, hogy az ellenelektrodról elektronokat továbbít egy vagy több részt vevő reakcióelemre.

Az egyik előnyös kiviteli alak esetében, ahol az ionszelektív elektrolit oxigénion- vagy hidrogénion-vezető, feltesszük, hogy az oxigén oxigénionná redukálódik, vagy vízzé oxidálódik a következő reakcióegyenletek szerint:

Oxigénion-vezető

elektrolitban: $n/2O_2 + 2ne^{-} = nO^{2-}$

Hidrogénion-vezető

elektrolitban: $n/2O_2 + 2nH^{+} + 2ne^{-} = nH_2O$

Az ellenelektrod mint anód

Amikor az ellenelektrod anódként szerepel, akkor elektronokat vesz fel egy vagy több részt vevő reakcióelemtől. A már említett előnyös kiviteli alakban, amelynél az ionszelektív elektrolit oxigénion- vagy hidrogénion-vezető, feltételezzük, hogy az oxigénionok oxigéngázzá, vagy a víz oxigéngázzá és hidrogénionokká oxidálódik, a következő reakcióegyenletek szerint:

Oxigénion-vezető

elektrolitban: $nO^{2-} = n/2O_2 + 2ne^{-}$

Hidrogénion-vezető

elektrolitban: $nH_2O = n/2O_2 + 2nH^{+} + 2ne^{-}$

Meg kell jegyeznünk, hogy a szakember magától értetődően képes hasonló reakcióegyenletek felállítására az ellenelektrodon lejátszódó analóg elektrokémiai folyamatokra, redukciókra és oxidációkra, amelyekben nem hidrogén- és oxigénionok, hanem más ionok vezetődnek szelektíven a munkaelektrod és az ellenelektrod között, más ionszelektív elektrolitok közvetítésével, attól függően, hogy milyen elektrokémiai folyamatot akarunk megvalósítani.

Az ionszelektív elektrolit

A találmány szerinti ionszelektív elektrolitra példaként szolgálnak azok az elektrolitok, amelyek szelektíven vezetnek egy vagy több iont a munkaelektrodon, illetve az ellenelektrodon lejátszódó elektrokémiai folyamatok között, miközben az történik, hogy a folyamatokban részt vevő ionok, például az O^{2-} - vagy H^{+} -ionok, a fent említett módon az egyik elektródról, ahol képződnek, átvándorolnak a másik elektródra, ahol elnyelődnek.

Ha figyelmen kívül hagyjuk a véletlen folytán jelen lévő egyéb ionokat, az ionszelektív elektrolit határozza meg, hogy melyek azok az ionok, amelyek részt tudnak venni a munkaelektrodon, illetve az ellenelektrodon lejátszódó elektrokémiai folyamatokban.

Ha oxigéniont vezető ionszelektív elektrolitot választunk, akkor az anódként működő munkaelektrodon a szén az elektrokémiai oxidáció során szén-dioxiddá oxidálódik, a katódként szereplő ellenelektrodon pedig az oxigénnek oxigénionná történő elektrokémiai redukciója megy végbe; az oxigénionoknak az ellenelektrodról (katód) a munkaelektrodhoz (anód) történő vándorlása az ionszelektív elektrolit segítségével történik, ahol az oxigénionok az anódnak történő elektronleadás mellett reagálnak a szénnel a következő reakcióegyenletek szerint:

– Oxigéniont vezető elektrolit esetében:

Anód: $C + 2O^{2-} = CO_2 + 4e^{-}$

Katód: $O_2 + 4e^{-} = 2O^{2-}$

Bruttó: $C + O_2 = CO_2$

Ha hidrogéniont vezető ionszelektív elektrolitot választunk, akkor a szén a munkaelektrodon (anód) elektrokémiai oxidáció során szén-dioxiddá oxidálódik, miközben hidrogénionok keletkeznek. Ezeket a hidrogénion-szelektív elektrolit vezető az ellenelektrodhoz (katód), ahol reagálnak az oxigénnel, víz képződése közben, a következő reakcióegyenletek szerint:

Hidrogéniont vezető elektrolit esetében:

Anód: $C + 2H_2O = CO_2 + 4H^+ + 4e^-$

Katód: $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$

Bruttó: $C + O_2 = CO_2$

Az ionszelektív elektrolit mindkét esetben a keletkező oxigén-, illetve hidrogénionokat vezeti, miközben az elektronokat a külső elektromos áramkör elektromosan szívja át egyik elektródról a másikra.

Amennyiben hidrogénion-szelektív elektrolitot használunk, akkor a reakció végbemeneteléhez vízre is szükség van. Ha víz eredendően nincs jelen a fluidumban, akkor hozzá kell adnunk vizet. Víz azonban általában jelen van a széntartalmú anyagok égési folyamataiban.

A szakember számára ismereteseek megfelelő elektrolitok, i. például B.C.H. Steele: Oxigénion-vezetők és műszaki alkalmazásai (Oxygen Ion Conductors and Their Technological Applications), Solid State Ionics Symposium, E-MRS Conference on Advanced Materials (ICAM, 1991), Strasbourg, France, 27–31 May, 1991.

Oxigénion-vezető ionszelektív elektrolitokra példaként szolgálhatnak például az adalékolt fluoritszerkezetű oxidok, legelőnyösebben a cirkónium-dioxid- (ZrO_2), cérium-dioxid- (CeO_2) és tórium-dioxid- (ThO_2) alapú oxidok, amelyekben az adalékolás alacsonyabb vegyértékű fém oxidjával történik, miáltal a rácsszerkezetben az oxigén rácspontjaiban hiányhelyek alakulnak ki.

Tipikus példák az ittrium-oxiddal adalékolt cirkónium-dioxid, vagy a gadolinium-oxiddal adalékolt cérium-dioxid.

Más példák lehetnek a bizmut-oxid-alapú perovszkitok (Bi_2O_3), és különösen a bárium-cerát- ($BaCeO_3$) és bárium-torát- ($BaThO_3$) alapú adalékolt perovszkitok.

Megemlíthetők még a brownmillerit-szerkezetű ($A_2B_2O_3$), átmenetifém-alapú és a ritkaföldfém-oxidok.

Végül az adalékolt perovszkítszerkezetű oxidok másik csoportját, az adalékolt $LaGaO_3$ -csoportot említi H. L. Tuller: Ionos és keverék vezetők: az anyagok megtervezése és optimalizálása. Magas hőmérsékletű elektrokémia: kerámiák és fémek című, a 17. Riso Nemzetközi Anyagtudományi Szimpóziumon (Dánia, 1996. szept. 2–6.) tartott előadásában.

Hidrogéniont vezető elektrolitra példák lehetnek a perfluorált szulfonátion-szelektív elektrolitok, amilyen például a NAFION, i. Kjer és munkatársai: Solid State Ionics, 46 164–173 (1991).

Említhetők még az adalékolt stroncium- és bárium-cerátok, erre nézve i. például T. Yajima, H. Iwahara: Solid State Ionics, 47, 117–124 (1991).

Megemlíthetők még az ugyancsak perovszkítszerkezetű adalékolt bárium-torát, az önálló helyettesített mordenit, a β -alumínium-oxid és a NASICON.

Ionszelektív elektrolit- és elektródanyag keverékek

A találmány szerinti megoldás egy előnyös kiviteli alakjánál a belső áramkör egy vagy több munkaelektrodból, egy vagy több ellenelektrodból és egy vagy több ionszelektív elektrolitból áll, amelyek az elektrolit- és az elektródanyag keveréke formájában vannak jelen.

Az elektrolit- és elektródanyag keverékét úgy állítjuk elő, hogy összekeverünk 10–100 μm szemcsemé-

retű ionszelektív elektrolitanyagot 1–10 μm szemcseméretű elektródanyaggal olyan arányban, hogy az elektródanyag részecskéi gyakorlatilag csak az ionszelektív elektrolitanyag részecskéinek felületén helyezkedjenek el, anélkül azonban, hogy egymással érintkeznének, aminek eredményeképpen a keverék anyag elektromos vezetőképessége nagyságrendileg azonos lesz az ionvezető anyag vezetőképességével.

Ezzel azt érjük el, hogy a fluidumban oldhatatlan anyag a belső áramkörben bárhol összegyűjthető és átalakítható, és így különösen kompakt elektrokémiai reaktort állítunk elő, amelynek igen nagy a reaktortérfogatra vonatkozó fajlagos konverziós kapacitása.

Az elektrolit- és elektródanyag keveréke általában annyi elektródanyagot tartalmaz, hogy elégséges mennyiségű olyan érintkezési pont álljon rendelkezésre, amelyeken az elektrokémiai reakció végbemehet. Az anyag általában 25 tf%-nál kevesebb elektródanyagot tartalmaz, mert a nagyobb mennyiség azt eredményezné, hogy az elektródanyag részecskéi között közvetlen érintkezés jönne létre, és az anyagban elektromos rövidzárlat keletkezne.

Legelőnyösebb, ha a keverékben az elektródanyag mennyisége 3–15 tf%, ezzel azt érhetjük el, hogy az elektródanyag diszkrét részecskék formájában helyezkedik el az elektrolitanyag felületén, és így az elektródanyag-részecskék között nincs elektromos érintkezés. Az ilyen közvetlen elektromos érintkezés elektromos rövidzárlatot okozna az elektródanyag-részecskéi között, és ezzel megakadályozná az elektrokémiai folyamat végbemenetelét.

Keverék elektród- és elektrolitanyagként használható például olyan anyagok, amelyeknek olyan méretű nyitott üregei vannak, hogy ez a méret lehetővé teszi az oldhatatlan anyag behatolását ezekbe a pórusokba. Előnyös, ha az üregek mérete 10–100 μm .

Csökkenő pórusméretű anyagok

Egy különösen előnyben részesített kiviteli alak esetében az elektrolit- és elektródanyag keveréke egyik dimenziójában csökkenő, 100–10 μm nagyságú pórusokat tartalmaz, aminek eredményeként mind a nagyméretű, szilárd és oldhatatlan anyag-részecskék, mind pedig a közepes és kisméretű részecskék egyidejűleg hatékonyan átalakíthatók a fluidumnak ugyanabban az áramlási irányában.

Ha az anyagot úgy orientáljuk, hogy a csökkenő pórusméret a fluidum áramlási irányába essék, akkor először a nagy részecskék alakulnak át a nagy pórusokban, majd pedig a következő kisebb pórusokban a közepes, illetve kisméretű részecskék konvertálódnak.

Csökkenő pórusméretű anyagok a szakember számára könnyen előállíthatók, például olyan réteges szerkezet létrehozásával, ahol a pórusméretben ugrás-szerű vagy folytonos átmenet van.

Ionszelektív elektrolit inert anyagban adszorbeálva vagy gélhez kötve

Az ionszelektív elektrolitra példa lehet a pórusos szerkezetű inert anyagban adszorbeált folyadék-halmazállapotú elektrolit, amelyben a folyékony elektrolit képes az ionok szelektív vezetésére, vagy alkalmazha-

tó a gél formájú elektrolit is, amely a kívánt fizikai formával és pórusszerkezettel rendelkezik.

Az elektrokémiai reakció-távolság

A találmány szerint az oldhatatlan anyagot a munkaelektroddhoz az elektrokémiai reakció-távolságon belülre kell vinni, hogy az elektrokémiai reakció végbe tudjon menni. Ezzel biztosítjuk azt, hogy az oldhatatlan anyag előnyösen az elektrokémiai folyamatban átalakuljon, amennyiben megfelelő elektromos potenciál formájában elégséges energia áll rendelkezésre a munkaelektrodon a folyamat végbemeneteléhez.

A találmány szerint az „elektrokémiai reakció-távolság” azt a távolságot jelenti, amely az elektronok és ionok továbbítása számára a munkaelektrodd és az oldhatatlan anyag, illetve az ionszelektív elektrolit és az oldhatatlan anyag között a kívánt elektrokémiai reakció(k) számára elég nagy reakciósebességet képes biztosítani.

A megfelelő reakciósebességet biztosító elektrokémiai reakció-távolság, tipikusan kisebb, mint 10 μm , előnyösen 1–10 μm , amikor is 1–10 mg szén átalakítása lehetséges másodpercenként 1 m^2 reaktorfelületre számítva, azaz a hozzáférhető munkaelektrodd felületére vonatkoztatva. A reaktorfelület általában kisebb, mint a teljes porózus munkaelektrodd-felület.

Nyitott üregek

Előnyös, ha a reakciózóna egy vagy több nyitott üreget tartalmaz, amely(ek)hez egy vagy több zárt határolófelületet tartozik, egy vagy több nyílással, amely nyílások kapcsolatban vannak a fluidummal, s így elérhetjük, hogy a fluidumban oldhatatlan anyag be tud jutni az üregekbe, amelyekben megtapad és átalakul.

Az is előnyös lehet, ha az üregek zárt határolófelületei egy vagy több elektródanyagból, egy vagy több ionszelektív elektrolitanyagból, vagy ezek keverékéből állnak, az elektródanyagokra példa lehet mind a munkaelektrodd, mind az ellenelektrodd anyaga, ebben az esetben ugyanis különösen hatékony elektrontovábbítás valósítható meg az ionszelektív elektrolitról az üreg felé, ahol az elektrokémiai átalakulás végbemegy.

A találmány szerinti megoldás egyik különösen előnyös kiviteli alakjában az üregek zárt határolófelületei az ionszelektív elektrolit és az elektród anyagának keverékéből állnak.

Nyitott üregeket a szakember számára ismert módon lehet előállítani. Példaként említhetjük a különféle mechanikai, kémiai és optikai eljárásokat, amelyekkel sima vagy szabálytalan felülettel rendelkező hálózatos, furatokat, pórusokat és más nyílásokat állítunk elő. Természetesen ismertek még más eljárások is.

Ami a kémiai előállításról illeti, első helyen említendő a szabályozott zsugorítás módszere, amint az R. J. Brook (szerk.) „Modern kerámiaanyagok összefoglaló enciklopédiája” (Pergamon Press, Series on: Advances in Materials Science and Engineering, 1991) c. művében megtalálható.

A szabályozott zsugorítás felhasználható mind a fém (por-metallurgiai), mind a kerámiaszerkezetek esetében. A legfontosabb paraméter a nyerspor részecskemérete. Minél nagyobb a részecskeméret, an-

nál nagyobb lesz a végső szerkezetben a pórusok mérete. Szabályozóparaméterként szerepel ezenkívül még a zsugorítás hőmérséklete is. A zsugorítás célja általános esetben nagy sűrűségű, pórusmentes szerkezet előállítása, de ha a nyerspor viszonylag nagy részecskeméretű, akkor például a pornak a normális zsugorodási hőmérsékletéhez közeli hőfokra történő felmelegítésével (kalcinálás) el lehet érni azt, hogy a por nem zsugorodik tömör szerkezetté, hanem pórusok maradnak benne. A pórusok méretét, a szemcseméretén kívül, tág határokon belül lehet szabályozni a zsugorítás körülményeivel, mivel a zsugorítás hőmérsékletének és idejének csökkentése általában növeli a porozitást. Végül a porozitás befolyásolható még pórusképzők hozzáadásával, például olyan additívval, amelyet a kerámiaszerkezet kialakításakor hozzáadunk a rendszerhez, de ez az anyag a zsugorítás alatt elpárolog vagy elég, így alakítva ki a pórusokat a szerkezetben. Alkalmas pórusképzőként használhatók szerves anyagok, például gyanta, polimerek, szálanyagok vagy egyéb anyagok is.

Az üregek száma és mérete

Az üregek számát és méretét a szakember által jól ismert módon szabályozhatjuk. Az üregek méretét úgy választjuk meg, hogy a kívánt méretű részecskék tapadjanak meg az üregekben, az üregek számát pedig úgy, hogy az elektród pórusos felülete legyen a kívánt méretű, és ezzel a reakciózóna megfelelő átalakítási kapacitását biztosítsa.

Általában a nyitott üregek mérete akkora, hogy a fluidumban oldhatatlan anyag be tudjon hatolni. Általános érvénnyel elmondhatjuk, hogy az üregek mérete egy kicsivel nagyobb legyen, vagy nagyságrendileg azonos legyen az oldhatatlan anyag részecskéinek átmérőjével.

Az üregek mérete tipikusan a 10–100 μm -es tartományba esik, amivel elérjük, hogy a fluidum be tud hatolni az üregekbe, és kívánság szerint át is tud haladni rajtuk, míg a fluidumban oldhatatlan anyag bezáródik az üregbe, és itt átalakul.

A fluidumban oldhatatlan anyag megtapadása például az oldhatatlan anyagnak az üreg falán történő adszorpciója révén következhet be, ami azt jelenti, hogy ilyenkor a nyílás méreténél lényegesen kisebb méretű speciális részecskék is megtapadhatnak és alakulhatnak át az üregben.

Megtapadás lehet annak eredménye is, ha a nyílások mérete folytonosan vagy nem folytonosan csökken, például néhány elektródanyag folyamatos egymáshoz csatlakoztatásával oly módon, hogy az oldhatatlan anyag bent marad, míg a fluidum továbbáramlik.

Diesel-üzemű motorok kipufogógázából származó koromszemcsék elektrokémiai átalakítására előnyös, ha az üregek mérete az 1–50 μm , még előnyösebben az 1–10 μm tartományba esik.

A külső áramkör

A találmány szerint a belső áramkört a munkaelektrodon és az ellenelektrodon keresztül külső áramforrással kapcsoljuk össze, ami lehetővé teszi az áramforrás és a belső áramkör közötti elektroncsere.

Áramforrásként a szakember által jól ismert áramforrások szolgálnak, például olyan szabványos áramforrások, amelyeket olyan módon szabályozunk, hogy képesek legyenek egy előre meghatározott feszültség leadására, és ennek a feszültségnek állandó értéken tartására, még akkor is, ha az áram széles határok között változik.

Előnyös, ha a külső áramkör az elektroncsere az áramforrás és a belső áramkör között vezetéken keresztül idézi elő, de lehetőség van induktív elektroncsere is.

Az áramforrás lehet egyenáramú vagy váltakozó áramú áramforrás.

A találmány egy előnyös kiviteli alakja szerint az elektroncsere az áramforrás és a belső áramkör között állandó áramirányban megy végbe (egyenáramú áramforrás), minek következtében a munkaelektrod és az ellenelektrod állandó polaritású, azaz állandóan anódként vagy katódként működnek. Következésképpen a két elektródon különböző elektrokémiai reakciók mehetnek végbe, amely reakciók körülményeit optimalizálhatjuk.

Egy másik kiviteli alakban az elektroncsere az áramforrás és a belső áramkör között változó áramirányokban megy végbe, amivel azt érjük el, hogy a munkaelektrod és az ellenelektrod változtatják polaritásukat, mégpedig az áramforrás frekvenciájának megfelelő frekvenciával, és így váltakozva hol anódként, hol katódként működnek. Ezért az elektrokémiai átalakulás mindkét elektródon lejátszódhat, aminek következtében a hatékony munkaelektrod-felület megnövelhető a fluidumban oldhatatlan anyag elektrokémiai átalakulása számára. Ebben a kiviteli alakban előnyös, ha a munkaelektrod és az ellenelektrod azonosak.

Ha váltakozó áramú áramforrást használunk, akkor ennek frekvenciája tipikusan az 1–1000 Hz tartományba esik, még előnyösebben 10 és 100 Hz közé, amivel azt érjük el, hogy nem történik maradandó változás vagy polarizáció, ami csökkentené az elektród hatékonyságát az idő múlásával.

Az alkalmazott elektromos feszültségkülönbség

A találmány szerint a belső áramkör és a külső áramkör közötti feszültségkülönbség akkora, hogy elégséges legyen a fluidumban oldhatatlan anyagnak a fluidumban oldható anyaggá történő átalakításához.

A találmány szerint az „elégséges feszültségkülönbség” olyan feszültséget jelent, amely nagyobb, mint a kivitelezni kívánt elektrokémiai reakció elektrokémiai potenciálja plusz az az esetleges túlfeszültség, ami ahhoz szükséges, hogy legyőzzük a reakció aktiválási energiájának megfelelő polarizációs ellenállást.

Olyan belső áramkör esetében, amely réteges szerkezetű munkaelektrodból, ionszelektív elektrolitból és ellenelektrodból áll, előnyös, ha a feszültség az 1–25 V tartományba esik, leginkább azonban 1–5 V közé.

Ionszelektív elektrolit- és elektródanyag keverékéből készült belső áramkör esetében a feszültség előnyösen 5–500 V közé esik, de leginkább a 10–100 V tartomány az előnyös.

Az áramerősség függ a reakciózóna méretétől. Tipikusan 1–1000 mA/cm³ reakciózóna értékű, de leginkább 10 és 100 mA/cm³ közötti érték.

Az áramló fluidumban oldhatatlan anyag

Az áramló fluidumban oldhatatlan anyagra és az áramló fluidumra példák lehetnek az egy vagy több kétfázisú rendszerek, amelyekben az egyik fázis alkotja az áramló fluidumot, amely lehet gáz vagy folyadék, és a másik fázis maga az áramló fluidumban oldhatatlan anyag, szilárd anyag vagy folyadék formájában.

Előnyös, ha a kétfázisú rendszert a következők közül választjuk: folyadék-gázban rendszerek, mint például az aeroszolok és az olaj-levegőben ködök; szilárd-gázban rendszerek, ilyenek például a széntartalmú porokat tartalmazó por-levegőben rendszerek, vagy ezek keveréke; szilárd-folyadékban rendszerek, mint például a széntartalmú anyag vizes szuszpenziója; vagy folyadék-folyadékban rendszerek, például az olaj-vízben emulziók, vagy ezek keveréke.

Egy speciális kiviteli alakban a fluidumban oldhatatlan anyag korom, a fluidum pedig egy belső égésű motor kipufogógáza.

Egy másik speciális kiviteli alakban a fluidumban oldhatatlan anyag olaj, míg a fluidum szennyvíz.

A fluidum

A fluidumokra példaként szolgálhatnak olyan fluidumok, amelyek az oldhatatlan anyag inert hordozóiként szerepelnek, vagy olyanok is, amelyek teljesen vagy részben elektrokémiai úton átalakítható anyagokból állnak, mint például gáz-halmazállapotú szénhidrogénekből, például belső égésű motorokból származó elégetlen szénhidrogénekből.

Hőmérséklet

Az elektrokémiai átalakítás igen széles hőmérséklet-tartományban végrehajtható. A reakciósebesség általában növekvő hőmérséklettel nő, ezért a magasabb hőmérséklet kedvezőbb lehet. Sok számba jöhet az elektrokémiai reakció azonban már szobahőmérsékleten is elég nagy sebességgel képes végbemenni.

Ha ionszelektív elektrolitként oxigéniont vezető kerámiaanyagot használunk, akkor az alkalmazható hőmérséklet-tartományt az elektrolitanyag ionvezető képessége határozza meg. Így tehát az ionvezető képesség erősen nő a hőmérséklettel. Ez azt jelenti, hogy például adalékolt cérium-oxid-alapú reaktorok esetében az alsó határérték tipikusan 200 °C, amely hőmérsékletnél a vezetőképesség 10⁻⁴ és 10⁻⁵ S/cm közé esik. 800 °C fölött elektromos vezetőképesség már jelentős növekszik, ami a reaktor rövidzárlatát eredményezi, és ezzel igen erősen csökkenti az elektrokémiai átalakulás hatékonyságát.

Más típusú ionszelektív elektrolitok választásánál mind alacsonyabb, mind magasabb hőmérsékletek alkalmazása lehetséges.

Nyomástartomány

A reaktorban használt nyomás széles határok között változtatható. A példákban bemutatott átalakulások atmoszferikushoz közeli nyomáson történtek gázokban, illetve folyadékokban. Azonban semmi nem szól kisebb vagy nagyobb nyomások használata ellen.

Amikor a Diesel-motorok kipufogógázából kívánjuk eltávolítani a koromszemcséket, akkor a belső körben fellépő ellennyomás ne haladja meg a 30 mbar értéket, mivel az ennél nagyobb ellennyomás negatívan hat a motor teljesítményére.

Az átalakítás beindítása

Az elektrokémiai átalakulás azonnal beindul, ha a fluidum bevezetésével egyidejűleg rákapcsoljuk a rendszerre a feszültséget. Így tehát igazi beindítási eljárásra nincsen szükség. Bizonyos esetekben azonban az aktivitás csak akkor éri el maximális mértékét, amikor a reaktor hőmérséklete eléri az áramló fluidum hőmérsékletét.

A találmány tárgya továbbá elektrokémiai reaktor a fluidumban oldhatatlan anyag átalakítására a fluidumban oldható anyaggá, és az a lényege, hogy a reaktor tartalmaz:

egy reakciókamrát bemenettel a fluidum bevezetésére, és kimenettel a fluidum elvezetésére, amely reakciókamrában a reakciózóna tartalmaz egy belső áramkört, amely áll:

(a) egy vagy több, elektronokat egy vagy több elektrokémiai folyamatból és/vagy folyamatba, amely folyamat a fluidumban oldhatatlan anyagot a fluidumban oldható anyaggá alakítja át, továbbító munkaelektrodból,

(b) egy vagy több, az elektronokat egy vagy több, az adott elektrodbokon lejátszódó elektrokémiai folyamatból és/vagy folyamatba továbbító és ezzel a munkaelektrodon lejátszódó folyamatokat ellensúlyozó, ellenelektrodból, és

(c) egy vagy több, az ionok egy vagy több fajtáját a munkaelektrodon és az ellenelektrodon lejátszódó elektrokémiai folyamatok között szelektíven továbbító ionszelektív elektrodból,

továbbá reakciózónában a bejuttatott oldhatatlan anyag elektrokémiai reakció lejátszódásához szükséges távolságban van a munkaelektroddhoz, és

a belső áramkör a munkaelektrodon és az ellenelektrodon keresztül össze van kapcsolva egy külső áramforrással.

A reaktor előnyös kiviteli alakja úgy van kiképezve, hogy a reakciózóna egy vagy több, egy vagy több zárt határolófelülettel ellátott nyitott üreget tartalmaz, valamint rendelkezik egy vagy több nyílással, amelyeken keresztül az üreg a fluidummal van összeköttetésben.

Az üreg zárt határolófelületei egy vagy több elektrodanyagból, egy vagy több elektrolytanyagból vagy ezek keverékéből állhatnak, de állhatnak az üregeket határoló felületek az ionszelektív elektrolyt és az elektrod anyagának keverékéből.

Célszerű, ha az üregek mérete a 10–100 µm intervallumba esik, az áramforrás pedig egyenáramú áramforrás.

Az áramforrás lehet azonban váltakozó áramú áramforrás is.

További előnyök

A találmány szerinti eljárásnak és reaktornak az eddig ismertekkel szemben még sok más előnye is van.

Például a koromrészecskéknek a füstgázból történő eltávolítására szolgáló reaktor 250 °C fölött öntisz-

tuló; nincs szükség arra, hogy az üzemanyaghoz vagy a kenőolajhoz esetleg káros és költségnövelő adalékanyagot kelljen hozzáadni, és a reaktor a füstgáz nitrogén-oxid-tartalmától függetlenül működik.

5 Ugyancsak előnyös a találmány szerinti reaktor azon tulajdonsága, hogy a reaktor igen széles koromtartalom- és koromszemcseméret-tartományban képes működni. További előny, hogy a reaktort regenerálás céljából nem kell időszakonként kivonni a működési ciklusból. A szűrő hőmérséklete viszonylag állandó, és csak igen kis mértékben változik a bevezetett füstgáz hőmérsékletével, és nem ér el veszélyesen magas értékeket a regenerációs ciklus miatt. A reaktorban a nyomáscsökkenés ugyan-

10 csak állandó és alacsony érték, és nem nő meg a koromszemcsék felhalmozódása miatt.

További előny, hogy az elektrokémiai átalakulás azonnal indul be, hogy a füstgázt az áram bekapcsolásával egyidejűleg vezetjük be a reaktorba, és ezért nincs szükség a reaktor előmelegítésére ahhoz, hogy működjék.

20 A reaktort nem kell rendszeresen karbantartani, mivel az üregekben esetleg összetapadó korom idővel átalakul, és a fluidum áramlása eltávolítja onnan.

Ugyancsak előnyös, hogy a reaktort viszonylag kicsi, kompakt formában lehet kialakítani, mivel nincs szükség a felhalmozódott korom számára szűrési és térbeli kapacitásra. Ez azt eredményezi, hogy kisebb az anyagfelhasználás, következésképpen a reaktor olcsóbb. A kisebb fizikai méret megkönnyíti továbbá a reaktor elhelyezését a már meglévő füstgázkipufogó rendszerben, például egy Diesel-üzemű jármű kipufogórendszerében.

Ugyancsak előnye a találmány szerinti rendszernek, hogy más, a fluidumban lévő, elektrokémiai átalakítható anyagok is átalakíthatók benne.

35 A találmány tárgya továbbá ionszelektív elektrolyt, amely szilárd fázisú ionvezető, amelyben egy vagy több nyitott, átmenőüreg van.

A szilárd fázisú ionvezető lehet oxigénion-vezető, de lehet gadolinium-oxiddal (Gd_2O_3) adalékolt cérium-oxid (CeO_2), ittrium-oxid (Y_2O_3) adalékolt cirkónium-oxid (ZrO_2), vagy ezek kombinációja.

40 A szilárd fázisú ionvezető lehet még hidrogénion-vezető, amely például β -alumínium-oxid, vagy a szilárd fázisú ionvezető lehet szulfonált perfluoro-polimer, ahol a szilárd fázisú ionvezető üregeinek mérete célszerűen 10–100 µm.

45 A találmány szerinti ionszelektív elektrolyt- és elektrodanyagot olyan eljárással készítjük, amelynek során a 10–100 µm szemcseméretű ionszelektív elektrolytanyagot 1–10 µm-es szemcseméretű az elektrodanyaggal keverjük olyan arányban, hogy az elektrodanyag szemcséi főleg az ionszelektív elektrolyt anyagából álló szemcsék felületén helyezkedjenek el úgy, hogy egymással ne érintkezzenek, miáltal a keverék anyag elektromosan vezető lesz, és ez a vezetőképesség nagyságrendileg megegyezik az ionszelektív elektrolytanyag vezetőképességével.

55 Célszerű, ha az anyag 20 térfogat%-nál kevesebb, előnyösen 3–15 térfogat%-nyi elektrodanyagot tartalmaz, és a keverék anyag nyitott üregeinek mérete 10–100 µm, vagy például a kiterjedésének egyik di-

menziójában 100–10 μm -es, csökkenő méretű pórusokat tartalmaz.

A találmányt a továbbiakban részletesebben a következő ábrák alapján ismertetjük. Az

1. ábra a találmány szerinti elektrokémiai reaktor egy lehetséges kiviteli alakjának vázlatos keresztmetszeti képe, a
2. ábra az 1. ábrán kijelölt II., négyszögű alakú tartományának kinagyított képe, a
3. ábra a 2. ábrán kijelölt III., kör alakú tartományának kinagyított képe;
- 4., 5. és 6. ábra a munkaelektrod és az ionszelektív elektrolit egy-egy példakénti kiviteli alakjának vázlatos ábrázolása, a
7. ábra a porózus, ionszelektív elektrolit- és elektrodanyag keverékéből álló belső áramkör egy lehetséges példakénti kiviteli alakjának vázlatos ábrája, a
8. ábra a 7. ábrán bemutatott belső áramkör egy lehetséges példakénti kiviteli alakjának vázlatos rajza, ahol a pórusos, ionszelektív elektrolitanyag és elektrodanyag keverékét pórusos inert anyag hordozza, a
9. ábra a 7. ábrán bemutatott elv alapján létrehozott elektrokémiai reaktorpáztázó elektronmikroszkópos felvétele, a
10. ábra a belső áramkör egy lehetséges példakénti kiviteli alakjának vázlatos rajza, amelyben a reaktorháza három rétegből álló réteges szerkezet, és a rétegek mindegyike a 7. ábrán bemutatott szerkezettű, a
11. ábra a keletkező szén-dioxid mennyiségét mutatja a 4. ábrán bemutatott belső áramkörre adott egyenfeszültség függvényében, a
12. ábra mutatja a keletkezett szén-dioxid mennyiségét a 7. ábrán bemutatott belső áramkörre kapcsolt egyenfeszültség függvényében;
13. ábra annak az ezüstvezetéknek a mintázását mutatja, amellyel a 7. ábrán bemutatott két belső áramkört összekapcsoljuk, a
14. ábra a keletkező szén-dioxid mért mennyiségét mutatja az 13. ábrán bemutatott első típusú belső áramkörre alkalmazott váltófeszültség függvényében, a
15. ábra mutatja a keletkezett szén-dioxid mért mennyiségét a 13. ábrán bemutatott második típusú belső áramkörre alkalmazott váltófeszültség függvényében.

A találmány lényegét a következőkben tehát a mellékelt ábrák alapján ismertetjük.

Az 1. ábra egy, a találmány szerinti elektrokémiai reaktor kiviteli alakjának sematikus keresztmetszeti rajzát mutatja.

Az elektrokémiai reaktor áll 50 reakciókamrából, amely készülhet fémlémezből, vagy valami hasonló anyagból. Az 50 reakciókamra el van látva egy 20 bemenettel a fluidumban oldhatatlan 21 anyagot tartalma-

zó fluidum bevezetésére. A kamrában van továbbá egy 40 kimenet is, amelyen keresztül az átalakult anyagot tartalmazó fluidum távozik a reaktorból.

Az 50 reakciókamrában van még egy belső áramkör, amely az 50 reakciókamrától 53 szigetelőszuszpenzióval szigetelve van felfüggesztve, amely szuszpenzió egyidejűleg a fluidum áramlását is lezárja. A belső áramkör 12 munkaelektrodból, 13 ellenelektrodból és 11 ionszelektív elektrolitból áll, amely szelektíven képes az ionok vezetésére a 12 munkaelektrod és a 13 ellenelektrod között.

A belső áramkör 301 és 302 vezetékekkel csatlakozik egy külső 30 áramforráshoz, amely lehet egyenáramú vagy váltakozó áramú áramforrás. A 301, 302 vezetékek az 50 reakciókamra falán szigetelten elhelyezett 51 és 52 betáplálónylásokon keresztül vannak bevezetve.

Egy belső égésű motor kipufogógáza, és a benne jelen lévő el nem égett széntartalmú 21 anyag, elsősorban korom formájában, a 20 bemeneten keresztül bekerül a reaktorba (a felső nyíl jelzése szerint), majd a kipufogógáz, benne az átalakult anyaggal, a 40 kimeneten hagyja el a reaktort.

A munkaelektrod és az ellenelektrod

Az itt megadott kiviteli alakban a 12 munkaelektrod és a 13 ellenelektrod különbözőek, de lehetnek azonosak is.

A 12 munkaelektrod 0,05–1 mm vastagságú, porózus fémréteg, sok pórusal és olyan pórusmérettel, ami nagy felületet biztosít, és lehetővé teszi a kívánt méretű részecskék áthaladását. Páztázó elektronmikroszkóppal vizsgálva, a munkaelektrod tipikusan 20–40 μm méretű pórusokat tartalmaz, és pórusűrűsége 1000 pórus a 12 munkaelektrod felületének 1 cm^2 -ére.

Az ionszelektív elektrolit

A 11 ionszelektív elektrolit egy adalékolt cérium-oxidból készült porózus szilárd fázisú oxigén-ion-vezető, amelyben az adalék 20% gadolinium-oxid. A termék a Seattle Speciality Ceramics-tól származik, Seattle, USA (ma: Praxair Speciality Ceramics). Az anyagot 1550 °C-on, 3 órán keresztül kalcináltuk, aminek eredményeként 5–10 μm szemcseméret alakult ki, amelyben azután préselés és 1500 °C-os zsugorítás után 1–10 μm -es pórusok képződtek.

Egy további példakénti kiviteli alakban, amelyet tovább itt nem részletezünk, a 11 ionszelektív elektrolit szilárd fázisú hidrogénion-vezető anyag: szulfonált perfluoropolimer, amely NAFION® márkanéven szerezhető be a DuPont cégtől, és amelynek pórusmérete 1–10 μm .

A külső áramforrás

Az itt bemutatott kiviteli alakban a belső áramkör 301 és 302 vezetékekkel van a 30 áramforráshoz csatlakoztatva, amely lehet egyenáramú vagy váltakozó áramú áramforrás. A 301 és 302 vezetékek az 50 reakciókamra falában kiképezett szigetelt 51 és 52 betáplálónylásokon keresztül vannak bevezetve.

Az itt leírt kiviteli alakban a 30 áramforrás egyenáramú áramforrás, és a 12 munkaelektrod pozitív elektrodként, anódként működik, és a 13 ellenelektrod a negatív elektrod, a katód.

Ha a 30 áramforrás váltakozó áramú áramforrás, akkor elvben a 12 munkaelektrod és a 13 ellenelektrod azonosak, és felváltva, hol anódként, hol katódként működnek, olyan frekvenciával változva, mint amilyen a váltakozó áram frekvenciája. Az elektrokémiai reakciók azonosak azzal az esettel, amikor a 30 áramforrás egyenáramú.

A 12 munkaelektrod és a 13 ellenelektrod közötti potenciálkülönbséget úgy választjuk meg, hogy megfelelő nagyságú aktiválási energia álljon rendelkezésre a kívánt elektrokémiai folyamatok végbemeneteléséhez. Olyan réteges szerkezetű elektrokémiai reaktor esetében, amelyben a füstgáz koromszemcséit alakítjuk át, úgy tűnik, hogy a feszültségkülönbség általában 1 V-nál magasabb kell hogy legyen, tipikusan 5 V ahhoz, hogy kielégítően nagy átalakulási sebességet érjünk el.

Beindítás és működtetés

A reaktort a füstgáznak a 20 bemeneten keresztül beáramoltatásának megkezdésével úgy indítjuk be, hogy egyidejűleg a 12 munkaelektrodra és a 13 ellenelektrodra 5 V feszültséget adunk. A reaktort ezt megelőzően nem kell például 250–300 °C-ra felfűteni, bár természetesen ez előnyös lehet a már kezdettől maximális átalakulási sebesség elérése szempontjából.

Működés közben a füstgáz folyamatosan áramlik a reaktorba a 20 bemeneten keresztül. A füstgáz áthalad a porózus 12 munkaelektrod 14 nyílásain, aminek következtében a fluidumban oldhatatlan 21 anyagot képező koromrészecskék elektrokémiai reakcióhoz szükséges távolságra kerülnek a 12 munkaelektrodhoz azon a részen, ahol a 12 munkaelektrod és a 11 ionszelektív elektrolit érintkezik egymással. Ezen a távolságon belül a koromszemcsék azokkal az oxigénionokkal képesek reagálni, amelyeket a 11 ionszelektív elektrolit szállít, miközben a fölös elektronok átkerülnek a 12 munkaelektrodra. Ily módon egy vagy több elektrokémiai folyamatban, vagy egy vagy több lépésben történő részvétel során a koromrészecskék szén-dioxiddá alakulnak át.

Tartózkodási idő és üregméret

Annak érdekében, hogy a koromrészecskék megfelelően hosszú ideig tartózkodjanak a reakciózónában, a 11 ionszelektív elektrolit üregeinek méretét olyanra kell választanunk, hogy a 12 munkaelektrod nyílásain az 11 ionszelektív elektrolit felé haladó koromszemcséket elég sokáig visszatartsák.

Adott szemcseméret-eloszlású anyagra akkor megfelelő az átalakulási sebesség, ha a 12 munkaelektrod üregeinek számát és méretét úgy választjuk meg, hogy elég nagy felület álljon rendelkezésre a reakciózónában ahhoz, hogy rajta a részecskék a 12 munkaelektrodal elektroncserét tudjanak lefolytatni, és a 11 ionszelektív elektrolit által szállított megfelelő ionokkal reakcióba tudjanak lépni.

Az ilyen megfelelő átalakulási sebesség eléréséhez előnyös lehet az, ha egymással sorosan vagy párhuzamosan kapcsolt, több belső áramkört alakítunk ki.

Miután áthaladtak a belső áramkörön, az oldhatatlan koromrészecskék szén-dioxiddá alakulnak át, ami a reaktort a 40 kimeneten keresztül, a füstgázzal együtt hagyja el.

A munkaelektrod részletes leírása

A 2. ábra az 1. ábrán II-vel jelölt, négyszögű tartomány kinagyított képe. A megfelelő méretű koromszemcsék által képezett 21 anyag behatol a 12 munkaelektrod 14 pórusaiba, ahol a 11 ionszelektív elektrolit kisebb 15 pórusai megállítják őket, miközben a füstgáz akadálytalanul áthalad mind a 12 munkaelektrod, mind a 11 ionszelektív elektrolit 14 és 15 pórusain a nyíl által jelzett irányban. A koromszemcsék, amelyek reakcióválságra kerültek a 12 munkaelektrodhoz, a 11 ionszelektív elektrolit által szállított oxigénionokkal reagálnak és szén-dioxiddá alakulnak, amit azután az áramló fluidum magával visz.

A 12 munkaelektrod 14 pórusainál nagyobb koromrészecskék nem tudnak behatolni a 12 munkaelektrodba, és így nem esnek át az elektrokémiai átalakuláson.

A 3. ábra a 2. ábrán kijelölt kör alakú III. tartomány kinagyított képét mutatja. A 21 anyagot képező koromszemcsék a 12 munkaelektrod 14 pórusában helyezkednek el. A 12 munkaelektrod érintkezik a 11 ionszelektív elektrolittal, miáltal a 21 anyagot képező koromszemcsé „csapdába esett” a nyitott 14 pórusban, amelynek nyitott határfelülete érintkezik a füstgázzal. Itt tehát a koromszemcsé elektrokémiai úton átalakulhat úgy, hogy elektront cserél a 12 munkaelektroddal, oxigénionnal lép reakcióba a 11 ionszelektív elektrolit segítségével, és cserereakcióba lép a füstgáz póruson belüli és póruson kívüli szén-dioxidjával is.

Ha a füstgáz oxigéntartalma nagyon kicsi, szükség lehet levegő pótlólagos hozzáadására, például az 50 reakciókamra egy oldalsó, itt nem feltüntetett nyílásán keresztül. Analóg módon, víz vagy egyéb reakcióelemek pótlólagos hozzáadása is lehetséges, ha ezek nincsenek jelen a fluidumban megfelelő mennyiségben.

A belső áramkör lehetséges kiviteli formái

A 4., 5. és 6. ábrák vázlatosan mutatják a 12 munkaelektrod és a 11 ionszelektív elektrolit további példakénti kiviteli alakjait.

A 4. ábra olyan kiviteli alakot mutat, amelyben a 12 munkaelektrod és a 11 ionszelektív elektrolit is 14 és 15 pórusok formájában nyílásokkal rendelkezik a fluidum áramoltatására, mely 14 és 15 pórusok szabálytalan, nem egyenes határfelületek, szemben a 2. ábrán bemutatott, viszonylag egyenes csatornákkal.

Az 5. és 6. ábra a 12 munkaelektrod és a 11 ionszelektív elektrolit egy-egy további kiviteli alakját mutatja, amelyben az üregek határolófelületei részben nem egyenesek részben pedig egyenesek.

Így tehát a találmány oltalmi körébe tartozik az is, hogy az üregek a legmegfelelőbb konfigurációban választhatók ki.

Ionszelektív elektrolit- és elektrodanyag keveréke

A 7. ábrán a belső áramkörnek olyan kiviteli alakját mutatjuk be vázlatosan, amely pórusos, a 11 ionszelektív elektrolit és az elektrod anyagából álló keverék.

A belső áramkör úgy van megalkotva, hogy viszonylag nagyméretű 11 ionszelektív elektrolitrészecskéket tartalmaz, összekeverve a 12 munkaelektrod és a 13 ellenelektrod anyaga viszonylag kisméretű részecskéivel, amelyek ebben az esetben azonosnak

vannak feltüntetve. A 11 ionszelektív elektrolit- és elektródanyag keveréke elvben úgy működik, mint sok kis, egymással sorosan vagy párhuzamosan kapcsolt elektrokémiai reaktor, amelyekben az egyik kis reaktor 12 munkaelektrod részecskéi egyidejűleg egy másik kis reaktor 13 ellenelektrod-részecskéi is.

A 21 anyagot képező koromszemcsék a pórusos szerkezet 14 pórusokat képező üregeiben megtapadnak, és itt elektrokémiai átalakuláson mennek át, amint azt a 3. ábra tárgyalásánál leírtuk.

A füstgáz és az átalakult koromrészecskék, amelyek az elektrokémiai átalakulás termékei, már keresztül tudnak hatolni a keverékszerkezet pórusain.

A 8. ábra a belső áramkör 7. ábrán bemutatott kiviteli alakjának vázlatos ábrázolása, amelynél a pórusos keverék 11 ionszelektív elektrolit- és elektródanyag pórusos, inert 16 hordozóra van felvive, amelynek 161 nyílásai vagy csatornái vannak, amelyeken keresztül a fluidum elvezethető. A pórusos 16 hordozó lehetővé teszi a fluidum áramlását, miközben visszatartja az oldhatatlan 21 anyagot, amely ily módon a reaktor aktív zónájában elektrokémiai úton átalakítható oldható anyaggá.

A 9. ábra pásztázó elektronmikroszkópos felvételt mutat a 7. ábrán bemutatott elv alapján készített elektrokémiai reaktorról. Ionszelektív elektrolitként 20 atom% gadolinium-oxiddal adalékolt cérium-oxidot használtunk (CGO), ami oxigénion-vezető, és elektródanyagként 20 atom% stroncium-oxiddal adalékolt lantán-manganitot alkalmaztunk (LSM).

A 10. ábrán a belső áramkör olyan kiviteli alakját mutatjuk be vázlatosan, amelyben a reakciózóna három rétegből álló réteges szerkezet, amely rétegek mindegyike a 7. ábrán leírt szerkezetű, és a pórusok mérete lefelé haladva csökken. A legelső 17 rétegben az átlagos pórusméret már olyan kicsi, hogy az oldhatatlan anyag legkisebb molekulái is megtapadnak és elektrokémiai úton átalakulnak benne. A középső 18 réteg valamivel nagyobb pórusméretű, amely a legkisebb 21 anyag részecskéket átereszt a szerkezet legelső 17 rétegébe, míg a nagyobb részecskék bent szorulnak. A legnagyobb részecskék a felső 19 rétegben alakulnak át, amelyben a pórusok mérete a legnagyobb.

Ilyen réteges szerkezet készíthető az egyes rétegekben különböző szemcseméretű nyersporokból. Ha a nyersanyagok közül nagy szemcseméretűt választunk, akkor a végső szerkezetben a pórusok mérete nagyobb lesz.

A belső áramkör réteges szerkezete kialakítható mind háromnál kevesebb, mind háromnál több rétegből is.

Példák

1. példa

Elektrokémiai reaktor munkaelektrodából, ionszelektív elektrolitból és ellenelektrodából álló szendvics-szerkezetű belső áramkörrel

A találmány illusztrálására használt ezen példában a 11 ionszelektív elektrolit 20 atom% gadolinium-oxiddal adalékolt cérium-oxid (a későbbiekben CGO) a

Seattle Speciality Ceramics-tól, USA, (most: Praxair Speciality Ceramics). A por részecskeméretét 1550 °C-os, 3 órán keresztül tartó hőkezeléssel úgy állítottuk be, hogy a por átlagos szemcsemérete 5–10 µm legyen. A szemcseméret meghatározása pásztázó elektronmikroszkóppal történt. A port 100 MPa nyomással 1,5 mm vastagságú lapocskává préseltük, majd 1500 °C-on 1 órán át zsugorítottuk. Az így kapott pórusos 11 ionszelektív elektrolitot pórusos platinaelektrod-dal láttuk el úgy, hogy ecsettel festettünk fel rá Demetron® M8005 jelzésű, Degussa (Németország) gyártmányú platinapasztát, majd ezután az elektróddal ellátott ionszelektív elektrolitot 800 °C-on 1 órán keresztül zsugorítottuk. A 11 ionszelektív elektrolit és az elektród pórusainak mérete egyaránt 0,5–5 µm lett.

Az így előállított belső áramkör elektródáit kivezetésekkel láttuk el, amelyeket egy Danica TPS 23A típusú, ±30 V feszültségű, 2 A-es szabályozott feszültségre csatlakoztunk.

Ezután a teljes berendezést kemencébe helyeztük, amelyen 20% oxigént tartalmazó nitrogént áramoltattunk át, amelyhez Degussa (Németország) eredetű Printex® típusú aktív szenet adtunk, majd a kemencét felmelegítettük kb. 300 °C-ra.

A 11. ábra mutatja a keletkezett szén-dioxid mennyiségét a belső áramkörre alkalmazott egyenáramú feszültség függvényében. A pórusos, réteges szerkezet a 4. ábrán bemutatott szerkezetnek felelt meg.

A bemutatott adatokat tömegspektrométerrel mértük a kemence 300 °C-os hőmérsékletén a kimenő-áramban, ez a kimenet az 1. ábrán bemutatott 40 kimenetnek felelt meg.

250 °C-ra csökkentve a kemence hőmérsékletét, a szén átalakulási sebessége kb. 15%-kal csökkent.

Ha 0–400 Hz közötti váltóáramot alkalmazunk, akkor a frekvencia növelésével az átalakulási sebesség gyengébb növekedését lehetett észlelni. A növekedés legnagyobb a 0 (egyenáram)–20 Hz-es frekvenciatartományban, ezután az átalakulási sebesség majdnem állandó.

2. példa

Elektrokémiai reaktor ionszelektív elektrolit- és elektródanyag keverékéből álló belső áramkörrel

Az 1. példában leírt módon készített, hőkezelt CGO-port összekevertünk hasonló módon hőkezelt, 20 atom% stronciumot tartalmazó lantán-manganit-porral (Seattle Speciality Ceramics, most: Praxair Speciality Ceramics, Seattle, USA), a továbbiakban LSM, és ezt a keveréket 1200 °C-on, 3 órán keresztül hőkezeltük. A porkeveréket, amely 6,5 tömeg% LSM-et tartalmazott, ami megfelel kb. 6 térfogat%-nak, 100 MPa-os nyomással lemezzé préseltük és 800 °C-on 1 órán keresztül zsugorítottuk. Zsugorítás után a zsugorított anyag pórusmérete 0,4–4 µm lett.

A lemezt az 1. példában leírt kemencében helyeztük el, anélkül azonban, hogy platinaelektrodokkal láttuk volna el. Ez a szerkezet a 7. ábrán bemutatott belső áramkörnek felelt meg.

Áramforrásként Lenze típusú, a dániai Leomotor cégtől származó, módosított frekvenciaátalakítót alkalmaztunk.

maztunk, amelynek segítségével 1–400 V feszültségű, 0,1–400 Hz-ig változtatható frekvenciájú, 750 W kimenőtjesítményű belső áramkört használhattunk.

A 12. ábra mutatja a keletkezett szén-dioxid mennyiségét a belső áramkör feszültségének függvényében.

Amint az várható volt, a pórusos, 11 ionszelektív elektrolitból és elektródanyagból álló keverékből alkotott belső áramkörön lényegesen nagyobb feszültséget kell alkalmazni, mint a 12 munkaelektrod és a 13 ellen-elektrod közé szendvicsszerkezetűen beékelt 11 ionszelektív elektrolitból álló belső áramkör esetében, amilyen az 1. példában szerepel.

A reakciósebesség is nagyobb, a reakció végbemetenetéhez rendelkezésre álló nagyobb hatékony felület következtében. Az alkalmazott frekvenciatartományban, 0 és 400 Hz között, az átalakulási sebesség gyenge emelkedése észlelhető a frekvencia növelésével. Ez a növekedés a 0–20 Hz-es tartományban a legnagyobb, míg ezt követően az átalakulási sebesség majdnem állandó.

Mind az 1., mind a 2. példában megfigyelhetjük, hogy az átalakulási sebesség növekedéséhez a belső áramkör áramának növekedésére van szükség. Az áramerősség nagymértékben csökken, ha a fluidumhoz hozzáadott szén teljesen elégett.

3. példa

CGO- és LSM-porok pórusos keveréke inert hordozón

CGO- és LSM-porból álló keveréket készítettünk a 2. példában leírt módszerrel. A keveréket etanolban diszpergáltuk, KD-4 (ICI termék) diszpergálóagens segítségével, majd ezután szövés nélküli kvarcszálakból álló inert hordozóra választottuk le. A leválasztott porkeveréket és a hordozót ezután 800 °C-on 2 órán keresztül zsugorítottuk, majd az 1. példában leírt kemencébe helyeztük.

A szén átalakulására hasonló eredményt kaptunk, mint a 2. példában leírt belső áramkör esetében.

4. példa

Elektrokémiai reaktor ionszelektív elektrolit- és elektródanyag keverékéből álló belső áramkörrel

Ebben a példában 10 atom% gadolinium-oxidral adalékolt cérium-oxidot (a továbbiakban CGO–10-zel jelölve, eredete: Praxair Speciality Ceramics, Seattle, Usa, korábban: Seattle Speciality Ceramics) használtunk oxidiont vezető elektrolitanyagként. A CGO–10 port 1500 °C-on 3 órán át hőkezelésnek vetettük alá a részecskeméret beállítása céljából. A CGO–10 port 5 súly% LSM-porral kevertük össze, ami kb. 4,5 térfogat%-nak felel meg, a 2. példában leírtaknak megfelelően.

A keverékből két, 3 mm vastagságú lemezt préseltünk, 65 MPa nyomáson, és ezeket 950 °C-on 3 órán keresztül zsugorítottuk.

A zsugorított lemezeket felületükön a 13. ábrán látható módon ezüstpaszta (Demetron Leitsilber 200, termékszám: 6200 0007) rákenésével kontaktusokkal láttuk el áramvezetés céljából.

A első 201 lemezen az ezüst- 203 vezetékeket egymással szemben helyeztük el.

Egy másik, 202 lemezen az ezüst- 204 vezetékeket az ábrán feltüntetett váltakozó minta szerint vittük fel, aminek eredménye az, hogy közöttük az áramnak lényegesen rövidebb utat kell megtennie, mint az első 201 lemezen.

Az ezüst- 204 vezetékeket dróttal kötöttük össze egy váltakozó áramú áramforrással, amelynek 2-től 250 Hz-ig változtatható frekvenciáját 50 Hz-re állítottuk be (RKT–2, IMPO elektronikus A/S, Odense, Dánia).

A 201 és 202 lemezeket egyenként teszteltük a 2. példában leírt módon, kemencében.

Egy Diesel-motor kipufogójából összegyűjtött kormot adagoltunk a reaktoron átáramló gázáramhoz.

A CO₂-fejlődést a reaktor elhagyó kipufogógáznak Fourier-transzformátoros infravörös spektrométer gázcelláján történő keresztülvezetésével (az 1. ábra 40 ki-menetének megfelelő nyílason keresztül) figyeltük. A 14. ábra a szén-dioxid-fejlődést az első 201 lemezre alkalmazott 50 Hz-es váltakozó feszültség függvényében ábrázolja. Látható, hogy a szén-dioxid keletkezése a kb. 150 V-os küszöbfeszültség értékénél élesen megemelkedik.

A 15. ábra a szén-dioxid fejlődését a második 202 lemezen alkalmazott 50 Hz-es váltakozó feszültség esetében mutatja. Itt látható, hogy a szén-dioxid-fejlődés itt is élesen megugrik, de kb. 35 V-os küszöbfeszültség-értéknél, azaz jóval alacsonyabb feszültségnél, mint a 201 lemez esetében, aminek az oka, hogy itt a váltakozva elhelyezett ezüstvezetékeken az áram útja rövidebb.

5. példa

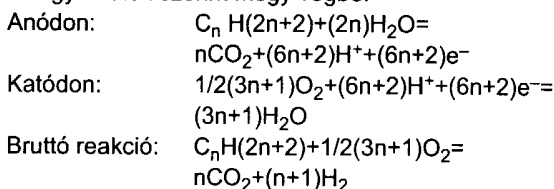
Elektrokémiai reaktor olajszennyezés eltávolítására szennyvízből

Az elektrokémiai reaktor ebben a példában úgy van kialakítva, hogy perfluorált szulfonátmembránból álló hidrogéniont vezető 11 ionszelektív elektrolitot (NAFION®-típus, a DuPonttól) tartalmazó belső áramköre van. A 11 ionszelektív elektrolitot úgy láttuk el pórusos elektródokkal, hogy platinapasztát vittünk fel rá az 1. példában leírt módon.

A reaktorra az 1. példában leírtak szerint adtunk feszültséget.

1% olaj vizes diszperzióját vezettük keresztül a reaktoron, az áramló vizet és a reaktort egy kemencében kb. 90 °C-ra felmelegítettük, hogy ezzel a reakciósebességet megnöveljük. A víz át tud áramlani a reaktoron, míg az olajcseppek megtapadnak és elektrokémiai reakcióban átalakulnak szén-dioxiddá.

Feltételezzük, hogy az átalakulás a következő reakcióegyenletek szerint megy végbe:



6. példa

A reaktor működése közbeni energiafelhasználása

A találmány szerinti reaktor működése közbeni energiafelhasználására példaként szolgálhat egy Diesel-motor, amely 180 kW teljesítményt ad le folyamatosan, és tipikusan 0,3 g kormot termel kilowatt teljesítményenként, ami 0,015 g/s koromtermelésnek felel meg. Feltéve, hogy ez a teljes mennyiségű korom tiszta szén, ami az elektrokémiai reakcióban teljesen átalakul, akkor a korom mennyiségének, az F Faraday-konstansnak és az átalakulásban részt vevő n elektronszámának a felhasználásával a reaktoron átfolyó áram a következő módon számítható ki:

$$I = n \cdot m \cdot F / M_C = 4 \cdot 0,015 \cdot 96500 / 12 = 483 \text{ A}$$

ahol M_C a szén atomsúlya.

3 V-os feszültség mellett ez kb. 1,5 kW teljesítménynek felel meg, ami kevesebb, mint a kimenőteljesítmény 1%-a.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás fluidumban oldhatatlan anyag (21) elektrokémiai átalakítására a fluidumban oldható anyaggá, *azzal jellemezve*, hogy

(a) a fluidumot egy belső áramkörrel ellátott reakciózónába vezetjük, amely belső áramkör tartalmaz:

(i) egy vagy több, a fluidumban oldhatatlan anyagot a fluidumban oldható anyaggá átalakító elektrokémiai folyamatból és/vagy folyamatba elektronokat továbbító munkaelektrodát (12),

(ii) a munkaelektrodon (12) végbemenő elektrokémiai folyamatokat kompenzáló, az adott elektrodon egy vagy több elektrokémiai folyamatból és/vagy folyamatba elektronokat továbbító egy vagy több ellenelektrodot (13),

(iii) a munkaelektrodon (12) és az ellenelektrodon (13) végbemenő elektrokémiai folyamatok között egy vagy több típusú ionokat szelektíven vezető egy vagy több ionszelektív elektrolitot (11),

továbbá a reakciózónában az oldhatatlan anyagot egy vagy több az elektródokon és az elektroliteken kiképezett nyitott üregbe vagy átmenőnyíláshoz vezetjük, és a munkaelektrodtól (12) elektrokémiai reakció végbemeneteléhez szükséges elektrokémiai folyamatok lejátszódásához szükséges távolságba helyezzük, és

a belső áramkört a munkaelektrodon (12) és az ellenelektrodon (13) keresztül külső áramforrással (30) kapcsoljuk össze,

(b) és a belső áramkörhöz a fluidumban oldhatatlan anyagot a fluidumban oldható anyaggá átalakító elektrokémiai folyamathoz elektromos feszültségkülönbséget külső áramforrásról (30) csatlakoztatjuk, és

(c) hogy a fluidumban már oldható anyagot a reakciózónából egy kimeneten (40) vezetjük el.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciózónában egy vagy több zárt határolófelülettel ellátott nyitott üreget, és egy vagy több olyan nyílást képezünk ki, amelyek nyílások a fluidummal érintkeznek.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az üregek zárt határolófelületét egy vagy több elektródanyagból, egy vagy több ionszelektív elektrolitból, vagy ezek keverékéből állítjuk elő.

4. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az üregek zárt határolófelületeit az ionszelektív elektrolit (11) és az elektródanyag keverékéből állítjuk elő.

5. A 2–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az üregek mérete 10–100 μm .

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az elektrokémiai folyamatok oxidáló, redukáló vagy ezek kombinációjából álló elektrokémiai folyamatok.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy belső áramkört a munkaelektrodon (12) és az ellenelektrodon (13) keresztül egy egyenáramot létrehozó külső áramforrással (30) kapcsoljuk össze.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy belső áramkört a munkaelektrodon (12) és az ellenelektrodon (13) keresztül egy váltakozó áramot létrehozó külső áramforrással (30) kapcsoljuk össze.

9. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fluidum oxigént tartalmaz.

10. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fluidum vizet tartalmaz.

11. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fluidumban oldhatatlan anyag és a fluidum egy vagy több kétfázisú rendszerből áll, amelyben az egyik fázis a fluidum, gáz- vagy cseppfolyós halmazállapotban, és amelyben a második fázis a fluidumban oldhatatlan anyag, szilárd vagy cseppfolyós halmazállapotban van.

12. A 11. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kétfázisú rendszer folyadék-gázban, mint például az aeroszolok és az olaj-levegőben felhő; szilárd anyag-gázban, mint a széntartalmú poranyagot tartalmazó levegő, vagy ezek keveréke; szilárd anyagfolyadékban, mint a széntartalmú anyagot vízben tartalmazó szuszpenzió, vagy folyadék-folyadékban, mint például az „olaj a vízben” emulziók, vagy ezek keveréke.

13. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fluidumban oldhatatlan anyag korom, és a fluidum egy belső égésű motor kipufogógáza.

14. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fluidumban oldhatatlan anyag olaj, és a fluidum szennyvíz.

15. Elektrokémiai reaktor a fluidumban oldhatatlan anyag átalakítására a fluidumban oldható anyaggá, *azzal jellemezve*, hogy a reaktor tartalmaz:

egy reakciókamrát (50) bemenettel (20) a fluidum bevezetésére, és kimenettel (40) a fluidum elvezetésére, amely reakciókamrában a reakciózóna tartalmaz egy belső áramkört, amely áll:

(a) egy vagy több elektron egy vagy több elektrokémiai folyamatból és/vagy folyamatba, amely folyamat a fluidumban oldhatatlan anyagot a fluidumban oldható anyaggá alakítja át, továbbító munkaelektrodból (12),

(b) egy vagy több, az elektronokat egy vagy több, az adott elektródokon lejátszódó elektrokémiai folyamatból és/vagy folyamatba továbbító és ezzel a mun-

kaelektródon (12) lejtátszódo folyamatokat ellensúlyozó, ellenelektródból (13), és

(c) egy vagy több, az ionok egy vagy több fajtáját a munkaelektródon (12) és az ellenelektródon (13) lejtátszódo elektrokémiai folyamatok között szelektíven továbbító ionszelektív elektrolitból (11),

továbbá reakciózónában a bejuttatott oldhatatlan anyag elektrokémiai reakció lejtátszódasához szükséges távolságban van a munkaelektródhoz (12), és

a belső áramkör a munkaelektródon (12) és az ellenelektródon (13) keresztül össze van kapcsolva egy külső áramforrással (30).

16. A 15. igénypont szerinti reaktor, *azzal jellemezve*, hogy a reakciózóna egy vagy több, egy vagy több zárt határolófelülettel ellátott nyitott üreget, és egy vagy több nyílást tartalmaz, amely nyílás(ok) a fluidummal van(nak) kapcsolatban.

17. A 16. igénypont szerinti reaktor, *azzal jellemezve*, hogy az üreg zárt határolófelületei egy vagy több elektródanyagból és egy vagy több elektrolitanyagból, vagy ezek keverékéből állnak.

18. A 16. igénypont szerinti reaktor, *azzal jellemezve*, hogy az üregeket határoló felületek az ionszelektív elektrolit (11) és az elektród anyagának keverékéből állnak.

19. A 16–18. igénypontok bármelyike szerinti reaktor, *azzal jellemezve*, hogy az üregek mérete a 10–100 µm intervallumba esik.

20. A 15–19. szabadalmi igénypontok bármelyike szerinti reaktor, *azzal jellemezve*, hogy az áramforrás egyenáramú áramforrás.

21. A 15–19. szabadalmi igénypontok bármelyike szerinti reaktor, *azzal jellemezve*, hogy az áramforrás váltakozó áramú áramforrás.

22. Ionszelektív elektrolit az 1–14. szabadalmi igénypontok szerinti eljárás, illetve a 15–21. igénypontok szerinti elektrokémiai reaktor megvalósítására, *azzal jellemezve*, hogy ez az elektrolit szilárd fázisú ionvezető, amelyben egy vagy több nyitott és átmenő-üreg van.

23. A 22. igénypont szerinti elektrolit, *azzal jellemezve*, hogy a szilárd fázisú ionvezető oxigénion-vezető.

24. A 22. igénypont szerinti elektrolit, *azzal jellemezve*, hogy a szilárd fázisú ionvezető gadolinium-oxiddal (Gd_2O_3) adalékolt cérium-oxidból (CeO_2), ittrium-oxiddal (Y_2O_3) adalékolt cirkónium-oxidból (ZrO_2), vagy ezek kombinációjából áll.

25. A 22. igénypont szerinti elektrolit, *azzal jellemezve*, hogy a szilárd fázisú ionvezető hidrogénion-vezető.

26. A 22. szabadalmi igénypont szerinti elektrolit, *azzal jellemezve*, hogy a szilárd fázisú ionvezető β"-alumínium-oxid.

27. A 22. szabadalmi igénypont szerinti elektrolit, *azzal jellemezve*, hogy a szilárd fázisú ionvezető szulfonált perfluoropolimer.

28. A 22–27. igénypontok bármelyike szerinti elektrolit, *azzal jellemezve*, hogy a szilárd fázisú ionvezető üregeinek mérete 10–100 µm.

29. Elektród az 1–14. igénypontok bármelyike szerinti eljárásban, illetve a 15–21. igénypontok szerint elektrokémiai reaktorban munkaelektródként vagy ellenelektródként történő alkalmazásra, *azzal jellemezve*, hogy fémek, illetve kerámiaanyagok közül választott elektromosan vezető anyagból készül, amelyben egy vagy több nyitott és átmenő-üreg található.

30. A 29. igénypont szerinti elektród, *azzal jellemezve*, hogy üregek mérete 10–100 µm.

31. A 29. vagy 30. igénypont szerinti elektród, *azzal jellemezve*, hogy az elektromosan vezető anyag stronciummal adalékolt lantán-manganit.

32. Ionszelektív elektrolit- és elektródanyag keverék az 1–14. igénypontok bármelyike szerinti eljárásban, vagy a 15–21. igénypontok bármelyike szerinti elektrokémiai reaktorban történő alkalmazásra belső áramkörként, *azzal jellemezve*, hogy olyan eljárással készítjük, amelyben a 10–100 µm szemcseméretű ionszelektív elektrolit- (11) anyagot keverünk az elektródanyag 1–10 µm-es szemcséivel olyan arányban, hogy az elektródanyag szemcséi elsősorban az ionszelektív elektrolit anyagából álló szemcsék felületén helyezkedjenek el egymás érintése nélkül, és a keverék villamos vezetőképességét az ionszelektív elektrolit (11) anyagának vezetőképességével nagyságrendileg megegyezőre beállítótan.

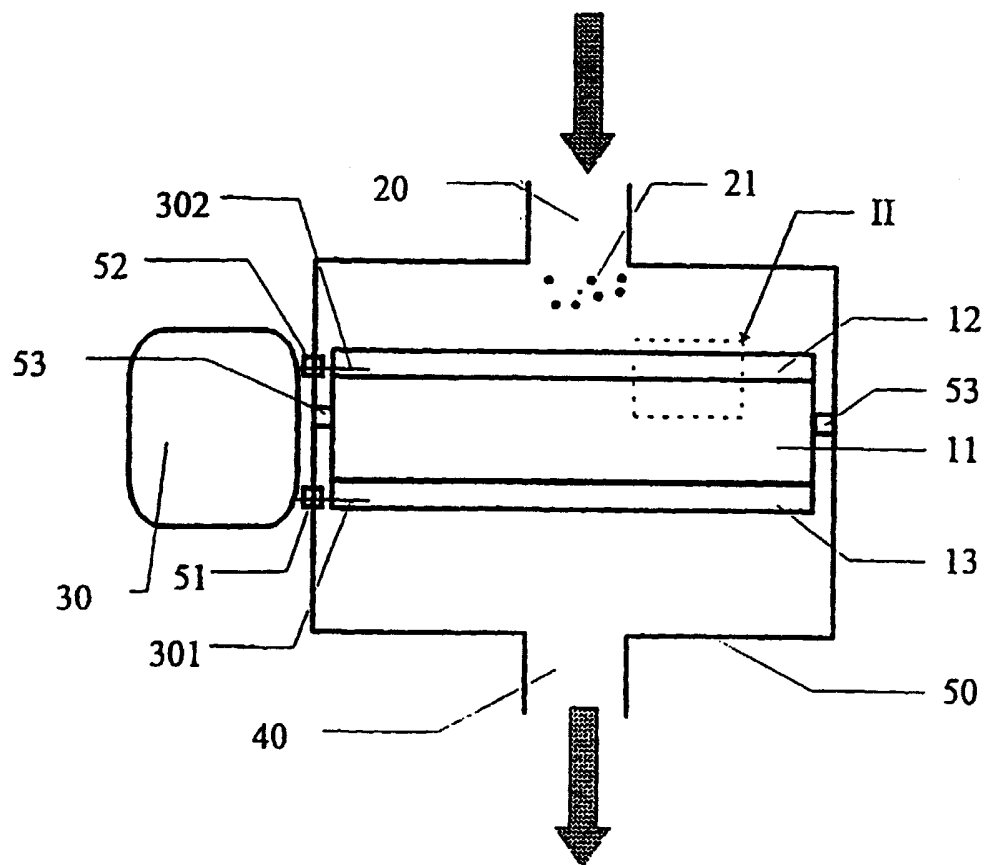
33. A 32. igénypont szerinti anyag, *azzal jellemezve*, hogy 20 térfogat%-nál kevesebb, előnyösen 3–15 térfogat%-nyi elektródanyagot tartalmaz.

34. A 32. vagy 33. igénypont szerinti anyag, *azzal jellemezve*, hogy a keverék nyitott üregeinek mérete 10–100 µm.

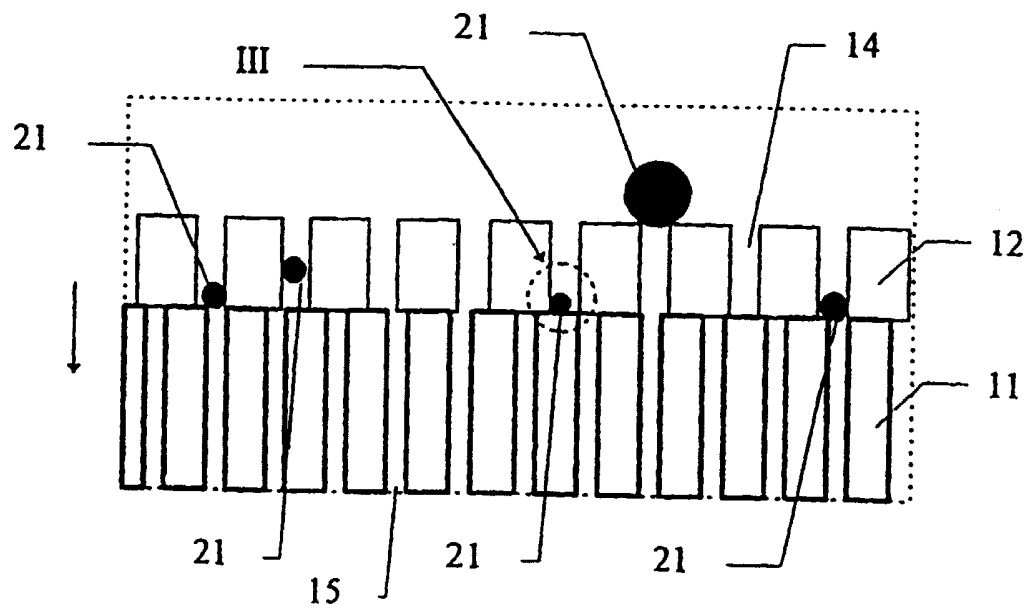
35. A 32. igénypont szerinti anyag, *azzal jellemezve*, hogy kiterjedésének egyik dimenziójában 100–10 µm-es, csökkenő méretű pórusokat tartalmaz.

36. A 15–21. igénypontok bármelyike szerinti elektrokémiai reaktor, a 22–28. igénypontok szerinti ionszelektív elektrolit, a 29–31. igénypontok szerinti elektród és a 32–35. igénypontok szerinti ionszelektív elektrolit- és elektródanyag keverékének alkalmazása koromrészecskék eltávolítására füstgázból.

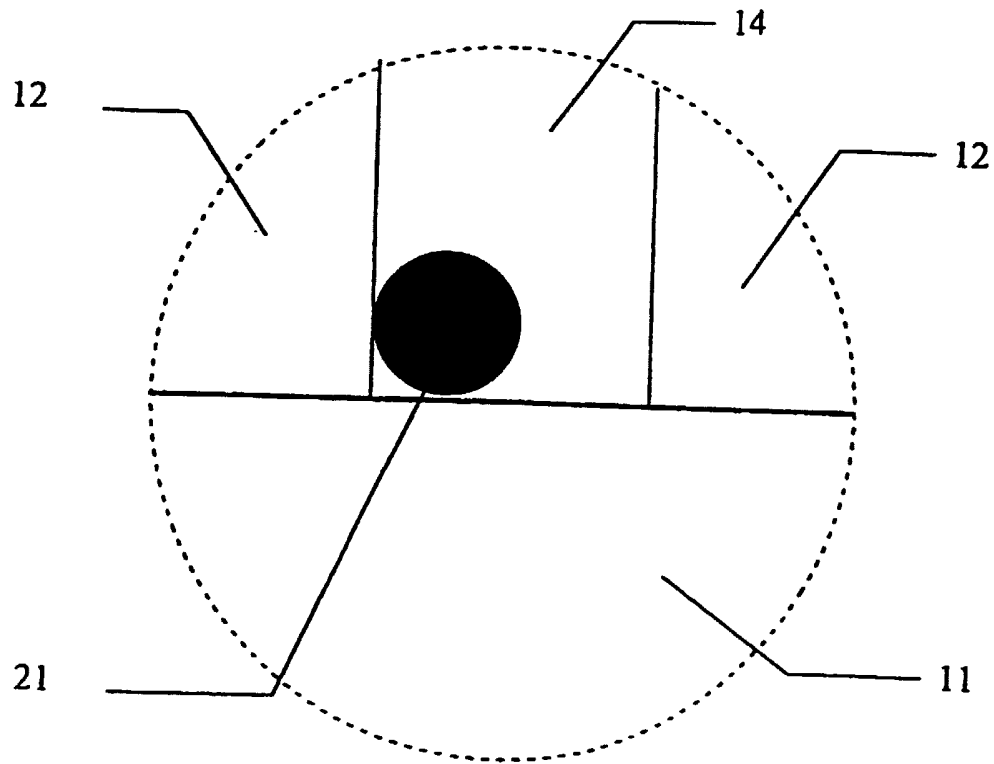
37. A 15–21. igénypontok bármelyike szerinti elektrokémiai reaktor, a 22–28. igénypontok szerinti ionszelektív elektrolit, a 29–31. igénypontok szerinti elektród és a 32–35. igénypontok szerinti ionszelektív elektrolitanyag és elektródanyag keverékének felhasználása olaj eltávolítására szennyvízből.



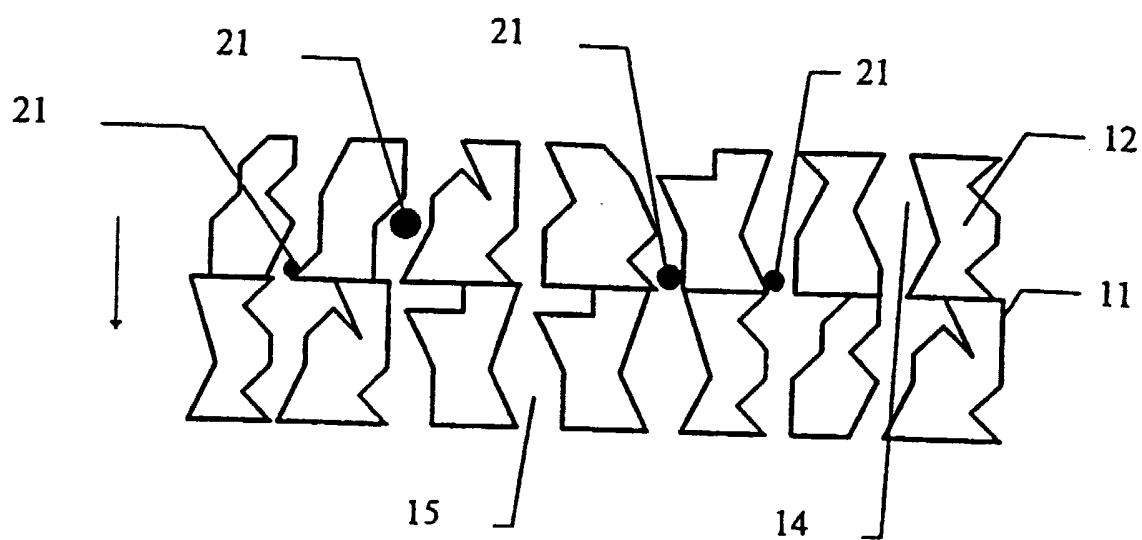
1. ábra



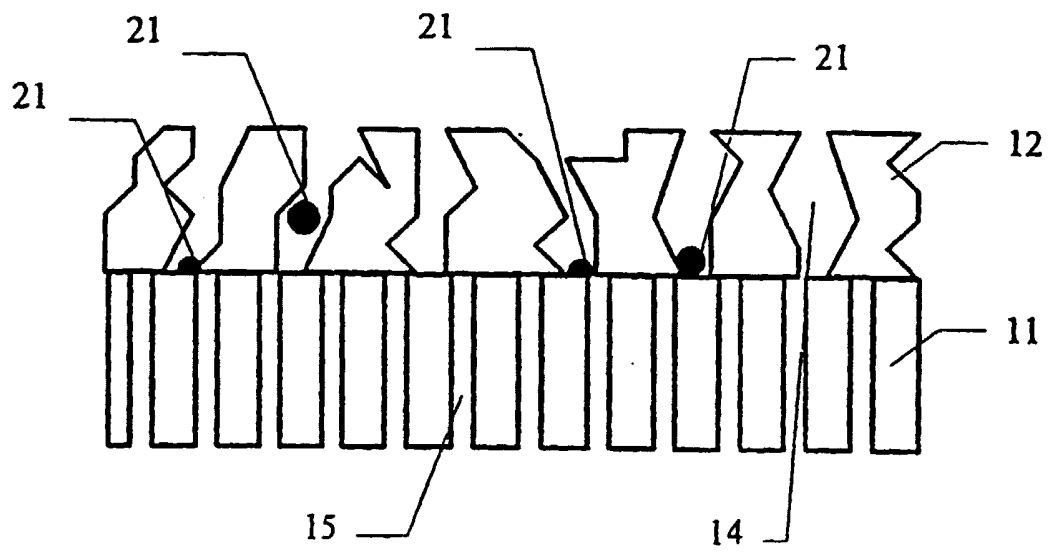
2. ábra



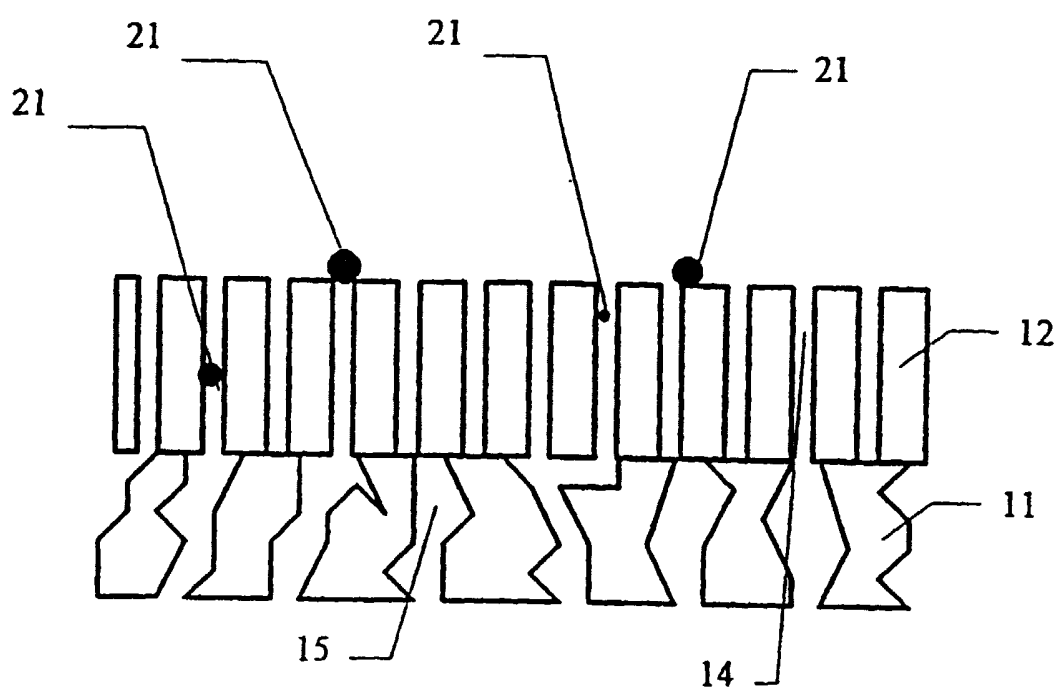
3. ábra



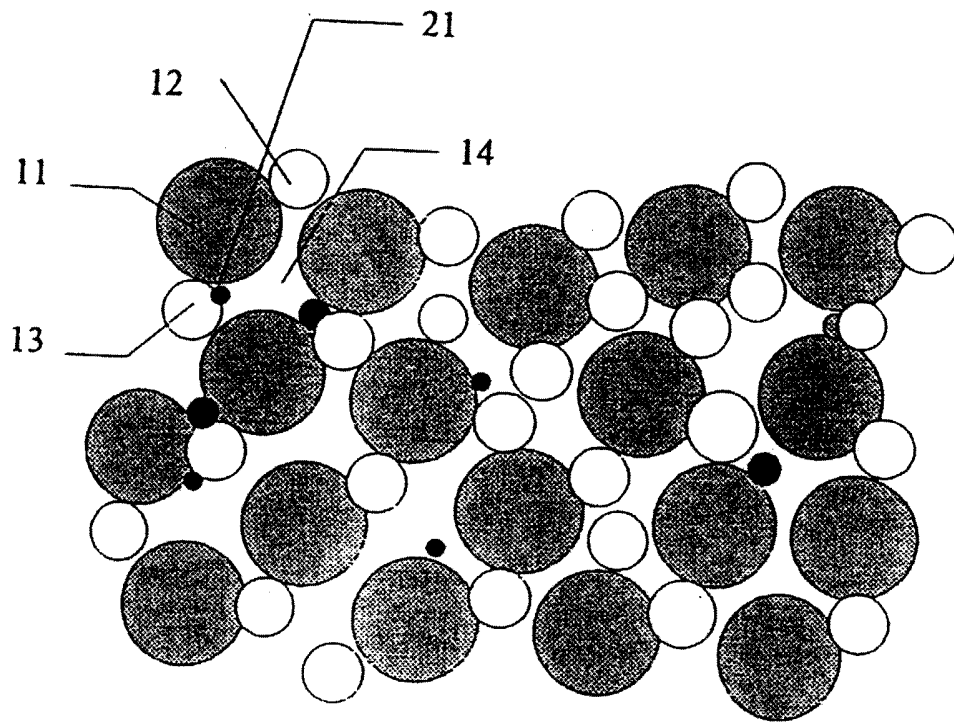
4. ábra



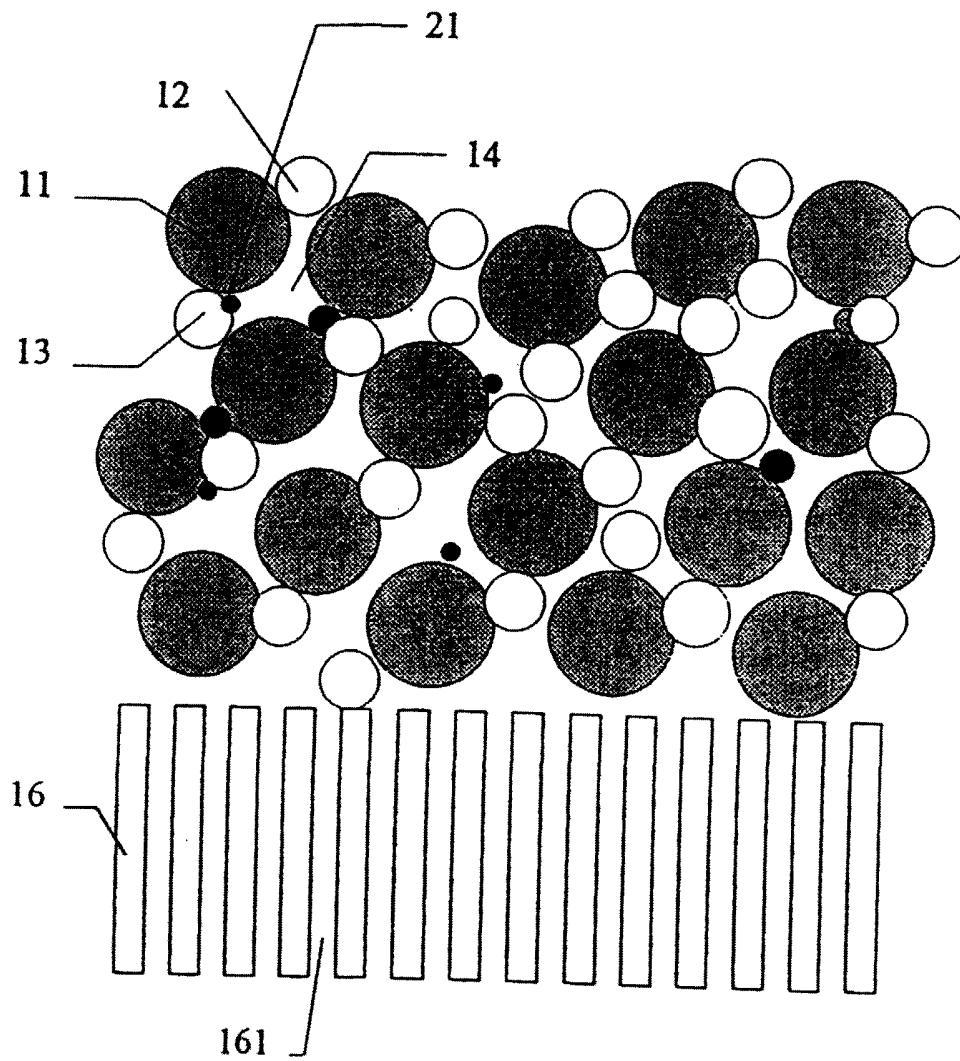
5. ábra



6. ábra



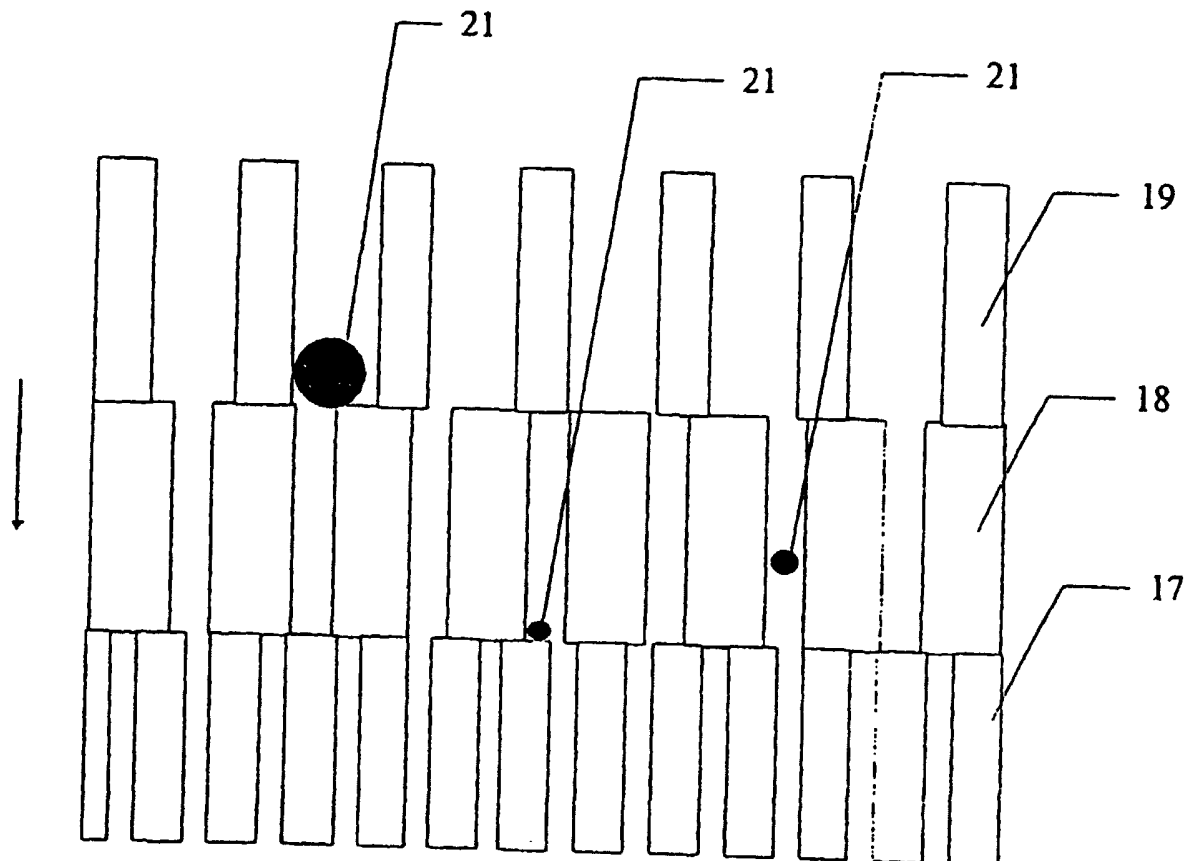
7. ábra



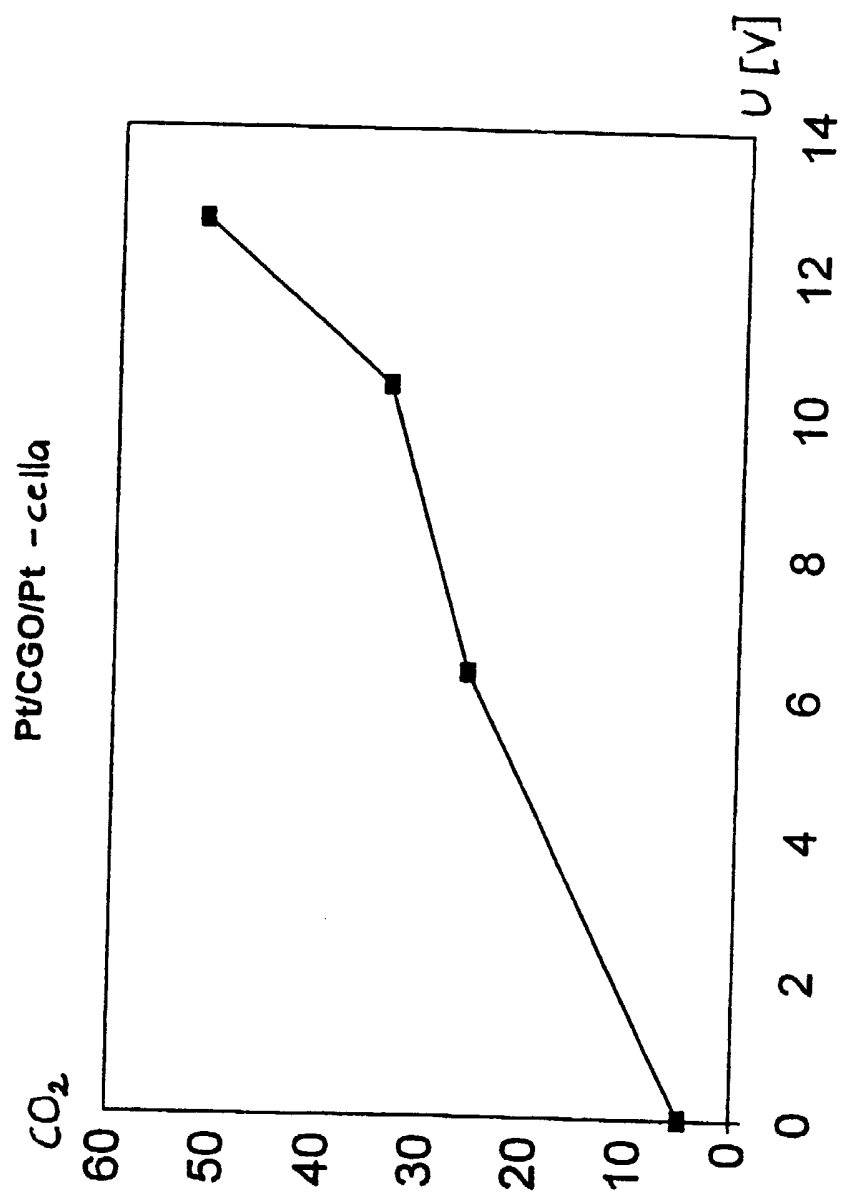
8. ábra



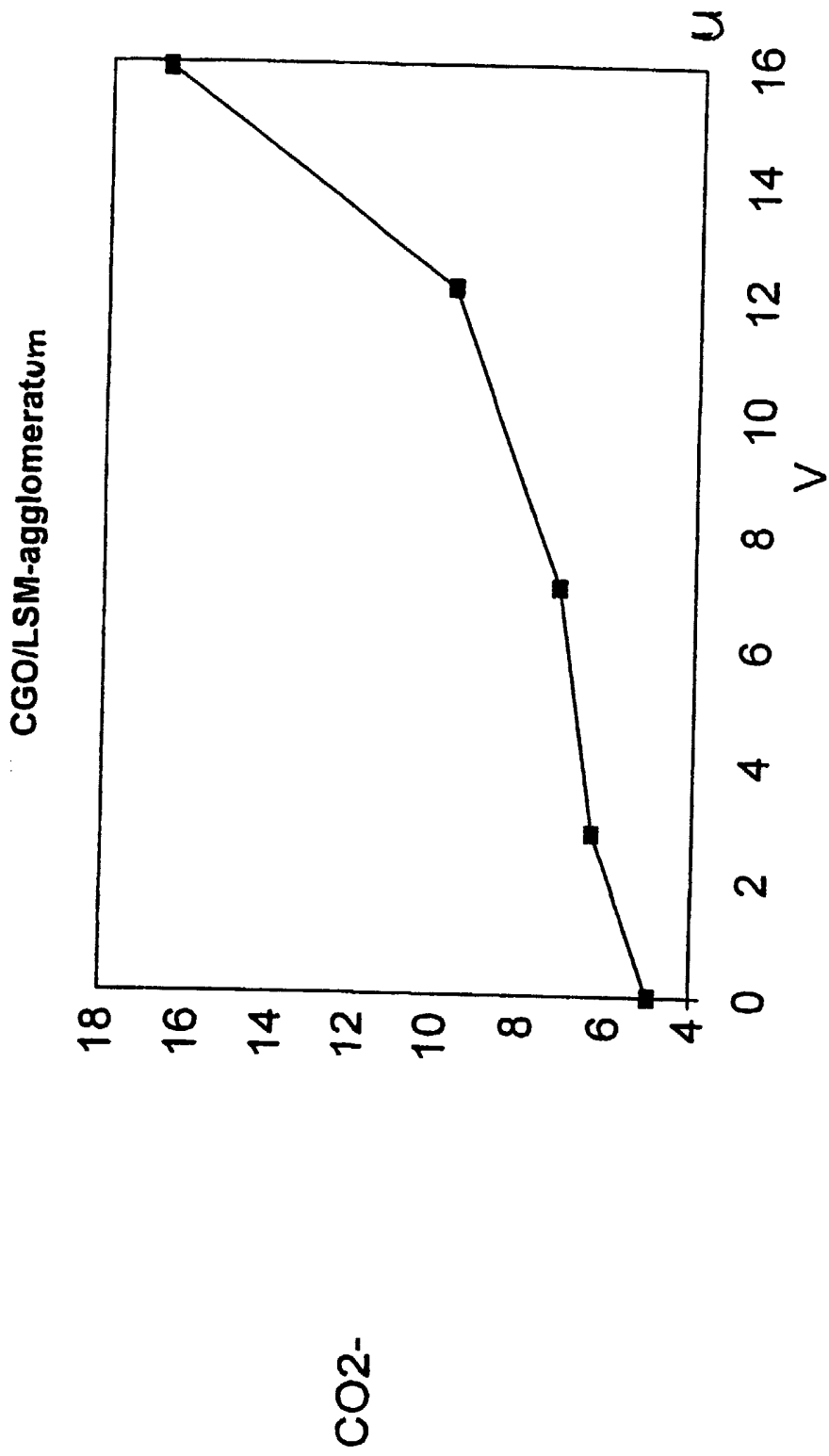
9. ábra



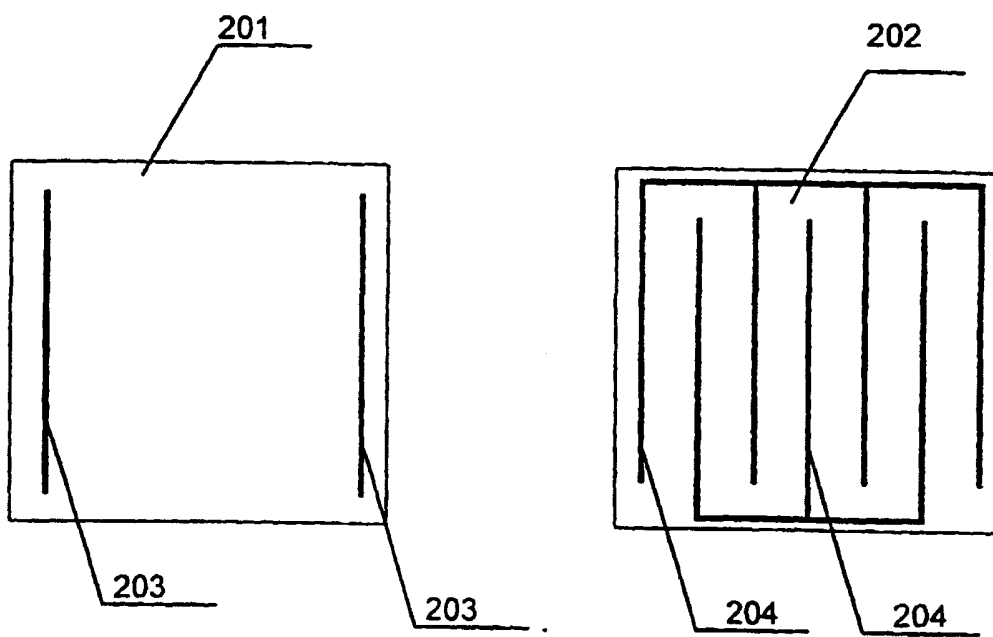
10. ábra



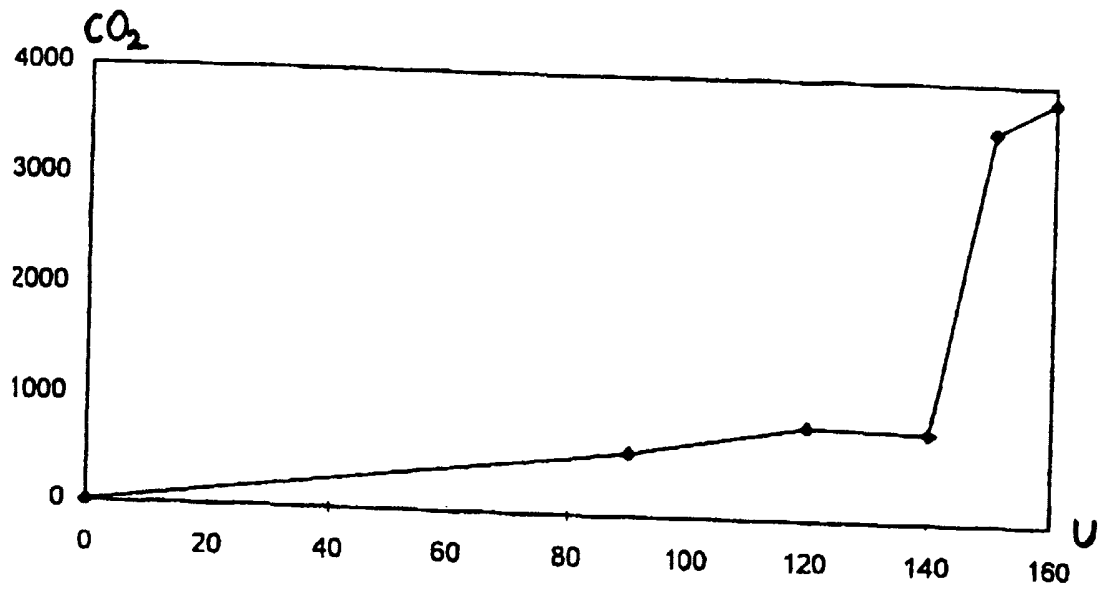
11. ábra



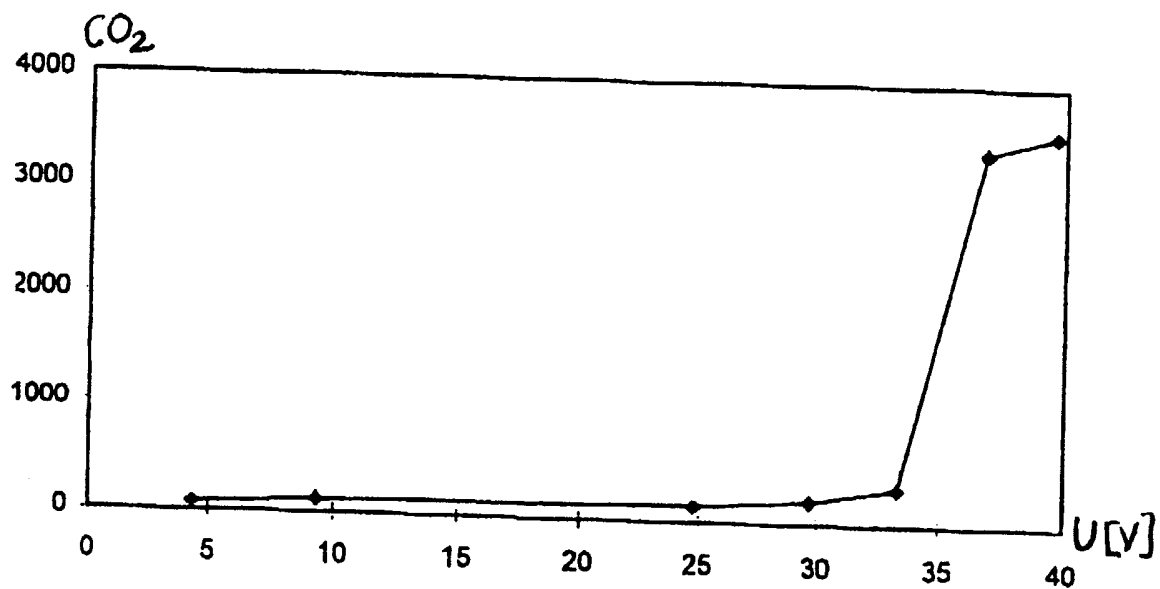
12. ábra



13. ábra



14. ábra



15. ábra