



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ  
ΚΑΥΣΗΣ

# ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕΡΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΕΡΙΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΣΑ: Καθ. ΦΟΥΝΤΗ ΜΑΡΙΑ

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περιεχόμενα	2
Σύνοψη .....	5
1. Εισαγωγή .....	7
1.1. Νέες τεχνολογίες καύσης - υδρογόνο .....	7
1.2. Syngas και τρόποι παραγωγής .....	8
1.3. Χρήση του syngas στις κυψέλες στερεών οξειδίων (SOFC's) .....	8
2. Καταλυτική μερική οξείδωση .....	11
2.1. Ορισμός .....	11
2.2. Ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις .....	11
2.3. Ομογενείς αντιδράσεις αερίου φάσης .....	13
2.4. Υλικά καταλυτών .....	15
2.5. Καταλύτες Ροδίου .....	16
2.6. Γιατί καταλυτική μερική οξείδωση .....	16
3. Αντιδραστήρες καταλυτικής μερικής οξείδωσης .....	18
3.1. Τύποι αντιδραστήρων .....	18
3.2. Κυψελοειδής αντιδραστήρες .....	18
3.3. Σύγκριση μονολιθικών κυψελοειδών αντιδραστήρων με άλλους τύπους .....	20
4. Μηχανισμοί χημικής κινητικής .....	21
4.1. Χημικοί μηχανισμοί αντιδράσεων επιφανείας .....	21
4.1.1. Ορισμός των ενεργών κέντρων (sites) .....	21
4.1.2. Προσρόφηση .....	22
4.1.3. Αντιδράσεις επιφανείας .....	23
4.1.4. Εκρόφηση .....	24

4.2.	Ρυθμός αντίδρασης .....	24
5.	Ιστορική αναδρομή.....	26
5.1.	Πρώιμοι υπολογισμοί.....	26
5.2.	Επίδραση των συνθηκών της αντίδρασης .....	27
5.2.1.	Επίδραση της θερμοκρασίας .....	27
5.2.2.	Επίδραση της πίεσης .....	28
5.2.3.	Επίδραση του λόγου αντιδρώντων .....	29
5.2.4.	Επίδραση του ρυθμού ροής αντιδρώντων .....	29
5.3.	Μηχανισμοί μερικής οξειδωσης μεθανίου .....	31
6.	Υπολογιστική προσομοίωση.....	35
6.1.	Το υπολογιστικό πρόγραμμα CHEMKIN.....	35
6.2.	Φορμαλισμός των ενεργών κέντρων.....	36
6.3.	Βασικές εκφράσεις ρυθμού αντίδρασης .....	37
6.4.	Συντελεστές προσκόλλησης "sticking coefficients" .....	39
6.5.	Αντιδράσεις Langmuir-Hinshelwood.....	40
7.	Ανάπτυξη του μοντέλου.....	43
7.1.	Πειραματική διάταξη .....	43
7.2.	Πειραματική διαδικασία .....	44
7.3.	Υπολογισμός ροής όγκου μίγματος.....	45
7.4.	Μοντελοποίηση στο Chemkin.....	47
7.4.1.	Σύσταση του μοντέλου .....	47
7.4.2.	Μηχανισμοί χημικής κινητικής .....	47
7.4.3.	Φυσικές ιδιότητες του αντιδραστήρα .....	49
7.4.4.	Ιδιότητες του καταλύτη .....	50
7.4.5.	Ιδιότητες του μονόλιθου .....	51
7.4.6.	Ιδιότητες ροής εισόδου .....	55

8.	Ανάλυση του μοντέλου .....	58
8.1.	Διαφορετικές παροχές όγκου καυσίμου .....	58
8.1.1.	Επεξεργασία .....	61
8.1.2.	Αποτελέσματα .....	63
8.1.3.	Ανάλυση αποτελεσμάτων .....	67
8.2.	Διαφορετικοί λόγοι αέρα καυσίμου .....	68
8.2.1.	Αποτελέσματα .....	71
8.2.2.	Ανάλυση αποτελεσμάτων .....	74
8.3.	Αξιολόγηση του χημικού μηχανισμού .....	75
9.	Συμπεράσματα .....	77
	Βιβλιογραφία .....	80

## Σύνοψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, γίνεται μοντελοποίηση ενός πρότυπου, εργαστηριακού αντιδραστήρα καταλυτικής μερικής οξειδωσης μεθανίου σε περιβάλλον CHEMKIN. Ο αντιδραστήρας αυτός έχει χρησιμοποιηθεί για την διεξαγωγή πειραμάτων από τους Navalho *et al.* (2013) των οποίων τα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιούνται στην παρούσα διπλωματική ως μέτρο αξιολόγησης του μοντέλου που κατασκευάζεται. Το υπολογιστικό μοντέλο αναπτύχθηκε με χρήση του εμπορικού πακέτου χημικής κινητικής CHEMKIN.

Η εργασία χωρίζεται σε εννέα κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια εισαγωγή στις υπάρχουσες τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας και τη χρήση του υδρογόνου σαν εναλλακτικό, μη ρυπογόνο καύσιμο. Επισημαίνεται η σημαντικότητα ανάπτυξης τέτοιων μορφών παραγωγής ενέργειας με βάση το υδρογόνο και παρουσιάζεται το αέριο σύνθεσης "*synthesis gas*" σαν καύσιμο. Γίνεται εισαγωγή στην τεχνολογία των κυψελών καυσίμου που έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια και ολοένα κερδίζει έδαφος στο χώρο παραγωγής ενέργειας.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται παρουσίαση της μερικής οξειδωσης· γίνεται ανάλυση τόσο της θερμικής μερικής οξειδωσης (Thermal Partial Oxidation) όσο και της καταλυτικής μερικής οξειδωσης (Catalytic Partial Oxidation). Περιγράφεται ο τρόπος διεξαγωγής των ετερογενών και ομογενών αντιδράσεων και στη συνέχεια παρατίθενται διάφοροι τύποι καταλυτών οι οποίοι έχουν χρησιμοποιηθεί στην καταλυτική μερική οξειδωση του μεθανίου. Στο τελευταίο μέρος του κεφαλαίου γίνεται επεξήγηση της σημαντικότητας του λόγου χρήσης καταλυτών για τη διευκόλυνση της αντίδρασης μερικής οξειδωσης.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρατίθενται διάφοροι τύποι αντιδραστήρων και στη συνέχεια αναλύεται ο κυψελοειδής τύπος αντιδραστήρα, καθώς είναι ο τύπος του οποίου γίνεται η μοντελοποίηση στην παρούσα εργασία. Τέλος γίνεται μια σύγκριση των μονολιθικών κυψελοειδών αντιδραστήρων με άλλους τύπους αντιδραστήρων αναλύοντας τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τους.

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή των μηχανισμών χημικής κινητικής και γίνεται εισαγωγή στους μηχανισμούς αντιδράσεων επιφανείας. Γίνεται μια ανάλυση και επεξήγηση των σταδίων του μηχανισμού αντιδράσεων επιφανείας σε τρία βήματα, την προσρόφηση (adsorption), τις αντιδράσεις επιφανείας (surface reactions) και την εκρόφηση (desorption). Τέλος εξηγείται

η έννοια του ρυθμού αντίδρασης, και αναλύεται ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζεται από τις διαφορετικές συνθήκες της ροής.

Βιβλιογραφική ανασκόπηση γίνεται στο πέμπτο κεφάλαιο, όπου παρατίθενται τα συμπεράσματα στα οποία έχουν καταλήξει διάφορες ερευνητικές ομάδες όσον αφορά την επίδραση που έχουν στην διεξαγωγή της καταλυτικής μερικής οξειδωσης του μεθανίου οι διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας όπως η θερμοκρασία, η πίεση, ο λόγος αντιδρώντων και ο ρυθμός ροής των αντιδρώντων. Επίσης γίνεται αναφορά σε δυο μεγάλες κατηγορίες μηχανισμών που έχουν επικρατήσει στη βιβλιογραφία για να περιγράψουν την καταλυτική μερική οξείδωση και στο πώς αυτοί οι μηχανισμοί εξηγούν με διαφορετικό τρόπο τη διεργασία.

Η λειτουργία του προγράμματος CHEMKIN που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, ως προς την μοντελοποίηση της εν λόγω διεργασίας, παρουσιάζεται στο κεφάλαιο έξι. Επίσης αναλύεται ο τρόπος με τον οποίο στο πρόγραμμα αυτό δίνονται διάφορες σχέσεις που περιγράφουν τη διεξαγωγή της αντίδρασης, όπως ο ρυθμός αντίδρασης, αλλά και ποιος είναι ο φορμαλισμός των αντιδράσεων επιφανείας.

Ο τρόπος ανάπτυξης του μοντέλου και η εφαρμογή του στο περιβάλλον CHEMKIN, γίνεται στο κεφάλαιο επτά. Εδώ ξεκινώντας από την πειραματική διάταξη του επιλεγμένου καταλυτικού αντιδραστήρα και αναλύοντας τις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων, γίνεται μετάβαση στην επεξεργασία των διάφορων παραμέτρων που είναι απαραίτητες για την κατασκευή του μοντέλου. Στη συνέχεια γίνεται αναλυτική περιγραφή του τρόπου εισαγωγής των διαφόρων παραμέτρων διεξαγωγής των πειραμάτων στο πρόγραμμα CHEMKIN.

Στο κεφάλαιο οκτώ, προσομοιώνονται όλα τα πειράματα που έχουν διεξαχθεί, από το ερευνητικό γκρουπ της δημοσίευσης, στον καταλυτικό αντιδραστήρα. Στη συνέχεια γίνεται αξιολόγηση της ικανότητας του μοντέλου που κατασκευάστηκε στο να προβλέπει τις συγκεντρώσεις των χημικών ειδών που ενδιαφέρουν. Γίνεται αξιολόγηση του μηχανισμού χημικής κινητικής επιφανείας που χρησιμοποιήθηκε, και τέλος στο κεφάλαιο εννέα, παρουσιάζονται όλα τα συμπεράσματα της διπλωματικής αυτής εργασίας, και δίνονται προτάσεις για μελλοντική βελτίωση.

# **1. Εισαγωγή**

## **1.1. Νέες τεχνολογίες καύσης - υδρογόνο**

Η χρήση ορυκτών καυσίμων στις μεταφορές και την παραγωγή ενέργειας από την εποχή της βιομηχανικής επανάστασης μέχρι και σήμερα έχει οδηγήσει σε κλιματική αλλαγή. Αυτή η αλλαγή έστρεψε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας σε καθαρότερες και λιγότερο ρυπογόνες τεχνολογίες καύσης, έτσι ώστε να μειωθεί η ανθρώπινη συμβολή στην αποσταθεροποίηση του κλίματος. Σε συνδυασμό με τις ολοένα και αυξανόμενες ανησυχίες για μείωση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων, οι ενεργειακοί μηχανικοί προσπαθούν να βρουν τρόπους ώστε να μειώσουν την κατανάλωση καυσίμου ενώ ταυτόχρονα να αυξήσουν την απόδοση και να μειώσουν τις εκπομπές των συστημάτων καύσης.

Η χρήση του ηλεκτρισμού σε υβριδικά μοντέλα μεταφορικών μέσων έχει τραβήξει την προσοχή τα τελευταία χρόνια κάνοντας μεγάλη εντύπωση λόγω των φαινόμενων μηδενικών εκπομπών. Κοιτάζοντας όμως καλύτερα αυτές τις νέες τεχνολογίες σε συνδυασμό με τον τρόπο παραγωγής αυτής της ηλεκτρικής ενέργειας, συνειδητοποιούμε ότι το αποτύπωμα άνθρακα είναι το ίδιο, καθώς για ένα μεγάλο μέρος της παραγωγή της γίνεται χρήση ορυκτών καυσίμων. Γι' αυτό, νέοι τρόποι παραγωγής ενέργειας έχουν εμφανιστεί στο προσκήνιο εδώ και αρκετά χρόνια και εδραιώνουν ολοένα και περισσότερο τη θέση τους στον κλάδο. Τέτοιες τεχνολογίες περιλαμβάνουν τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (υδροηλεκτρισμός, ανεμογεννήτριες, φωτοβολταϊκών βιομάζα κ.α.) καθώς και τις κυψέλες καυσίμου.

Οι κυψέλες καυσίμου μετατρέπουν κατά κύριο λόγο το υδρογόνο και το οξυγόνο σε ηλεκτρισμό μέσω αντίστροφης ηλεκτρόλυσης, μιας διαδικασίας που εφευρέθηκε από τον William Grove το 1839. Έχουν βελτιωθεί κατά πολύ τα τελευταία χρόνια καθώς έχει αυξηθεί η αποδοτικότητά τους, αλλά και οι εφαρμογές τους σε εμπορική βιομηχανική αλλά και οικιακή παραγωγή ενέργειας. Οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν υδρογόνο, αλλά και μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου ή και άλλων καυσίμων για να παράγουν ηλεκτρισμό. Ένα πολύ διαδεδομένο μίγμα καυσίμου για χρήση στις κυψέλες καυσίμου είναι το *syngas*.

## **1.2. Syngas και τρόποι παραγωγής**

Το υδρογόνο από μόνο του δεν αποτελεί ενεργειακή πηγή καθώς δεν βρίσκεται στο περιβάλλον σε ελεύθερη μορφή, αλλά μπορεί να παραχθεί από αναμόρφωση των ήδη υπαρχόντων καυσίμων. Η διαδικασία αναμόρφωσης ορυκτών καυσίμων παράγει επίσης μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το οποίο όμως μαζί με το υδρογόνο αποτελεί το *synthesis gas* ή αλλιώς *syngas*.

Η ονομασία του προέρχεται από τους τρόπους χρήσης του σαν ενδιάμεσο αέριο στη δημιουργία συνθετικού φυσικού αερίου (SNG) αλλά και στην παραγωγή αμμωνίας ή μεθανόλης. Έχει επίσης χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή συνθετικού πετρελαίου λίπανσης μέσω της διεργασίας *Fischer-Tropsch* και παλαιότερα για τη διεργασία μετατροπής της μεθανόλης σε βενζίνη. Το *syngas*, είναι αναφλέξιμο και συχνά χρησιμοποιείται σαν καύσιμο στις μηχανές εσωτερικής καύσης. Έχει λιγότερο από τη μισή πυκνότητα ενέργειας του φυσικού αερίου και γι αυτό μπορεί καλύτερα να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο στις κυψέλες καυσίμου.

Στις μεθόδους παραγωγής συμπεριλαμβάνονται διάφοροι τρόποι αναμόρφωσης φυσικού αερίου ή υγρών υδρογονανθράκων, η αεριοποίηση του λιθάνθρακα, της βιομάζας, αλλά ακόμα και σε κάποιες περιπτώσεις από εγκαταστάσεις παραγωγής καυσίμων αερίων από υπολείμματα. Η αναμόρφωση είναι μια τεχνική μέσω της οποίας η μοριακή δομή ενός υδρογονάνθρακα, αναδιοργανώνεται με σκοπό την αλλαγή των ιδιοτήτων του. Οι αναμορφωτές, που συνήθως χρησιμοποιούνται για την παραγωγή *syngas*, είναι: οι αναμορφωτές ατμού ή *steam reformers*, οι αυτόθερμοι αναμορφωτές ή *autothermal reformers* και οι αναμορφωτές μερικής οξειδωσης ή *partial oxidation reformers*.

## **1.3. Χρήση του syngas στις κυψέλες στερεών οξειδίων (SOFC's)**

Γενικά, η κυψέλη καυσίμου είναι μια ηλεκτροχημική συσκευή που μετατρέπει την χημική ενέργεια ενός καυσίμου απευθείας σε ηλεκτρική και θερμική ενέργεια. Η βασική τους κατασκευαστική δομή είναι αρκετά απλή με ελάχιστα κινούμενα μέρη, γεγονός που τους εξασφαλίζει μεγάλη αξιοπιστία και διάρκεια ζωής. Όπως προαναφέρθηκε, η λειτουργία τους βασίζεται στην αντίστροφη ηλεκτρόλυση, δηλαδή στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από υδρογόνο και οξυγόνο. Μια κυψέλη καυσίμου όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3.1 αποτελείται από δύο επίπεδα πορώδη μεταλλικά ηλεκτρόδια, την κάθοδο που



είναι θετικά φορτισμένα και την άνοδο που είναι αρνητικά φορτισμένα, που ανάμεσα τους παρεμβάλλεται ένα λεπτό στρώμα ηλεκτρολύτη [Kordes *et al.*, 1996]. Όταν το υδρογόνο ρέει μέσα στην κυψέλη καυσίμου στην πλευρά της ανόδου, ένας καταλύτης διευκολύνει την διάσπαση του αερίου υδρογόνου σε ηλεκτρόνια και ιόντα υδρογόνου. Τα ιόντα υδρογόνου περνούν μέσα από τον ηλεκτρολύτη (στο κέντρο της κυψέλης) και ξανά με την βοήθεια του καταλύτη συνενώνονται με το οξυγόνο και τα ηλεκτρόνια στην πλευρά της κάθοδου παράγοντας νερό. Τα ηλεκτρόνια που δεν μπορούν να περάσουν μέσα από τον ηλεκτρολύτη, ρέουν από την άνοδο στην κάθοδο διαμέσου ενός εξωτερικού κυκλώματος που περιέχει ένα ηλεκτροκινητήρα ή άλλο ηλεκτρικό φορτίο, το οποίο καταναλώνει την παραγόμενη ενέργεια από την κυψέλη [Larminie *et al.*, 2003 και Appleby *et al.*, 1993]. Ουσιαστικά αυτή η προσανατολισμένη κίνηση των ηλεκτρονίων στο εξωτερικό κύκλωμα είναι η αιτία παραγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος. Τα ηλεκτρόδια άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ αντίθετα ο ηλεκτρολύτης αποτελεί μονωτή αυτού άγοντας τα παραγόμενα ιόντα από την αντίδραση. Άνοδος και κάθοδος συνδέονται μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος με την κατανάλωση της παραγόμενης ενέργειας. Η άνοδος τροφοδοτείται με το ρεύμα καυσίμου, ιδανικά ένα ρεύμα υδρογόνου, το οποίο διασπάται καταλυτικά σε ιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια σύμφωνα με την αντίδραση:



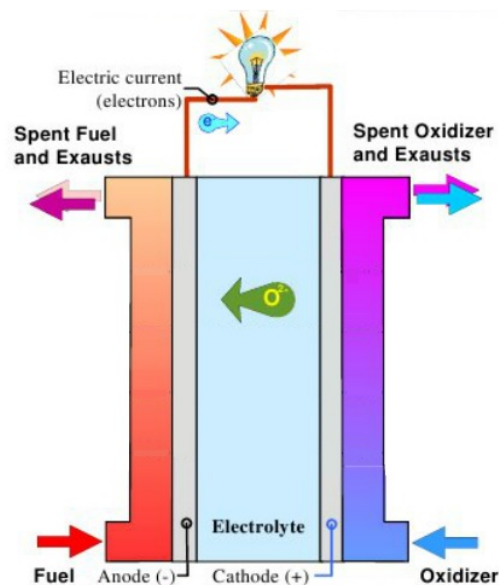
Ενώ στην κάθοδο που τροφοδοτείται με ατμοσφαιρικό αέρα ή καθαρό οξυγόνο λαμβάνει χώρα η αντίδραση:



Τα ηλεκτρόνια οδεύουν εξωτερικά προς την κατανάλωση και έπειτα στην κάθοδο, ενώ τα θετικά ιόντα μέσω του ηλεκτρολύτη φτάνουν στο θετικό ηλεκτρόδιο οδηγούμενα από μηχανισμούς μεταφοράς μάζας. Εκεί, μέσω της προαναφερθείσας καταλυτικής αντίδρασης, οξυγόνο, υδρογόνο και εισερχόμενα ηλεκτρόνια ενώνονται δίνοντας νερό είτε σε υγρή είτε υπό μορφή ατμού. Η ολική αντίδραση προκύπτει αθροίζοντας τις επιμέρους αντιδράσεις:



Η SOFC κυψέλη χρησιμοποιεί στερεό ηλεκτρολύτη από οξείδιο του ζirkονίτη ( $ZrO_2$ ) εμπροτισμένο με μικρή ποσότητα *yttria* ( $Y_2O_3$ ) και λειτουργεί στην υψηλότερη θερμοκρασία από όλους τους άλλους τύπους, μεταξύ 950-1000 °C. Προσφέρει υψηλή ηλεκτρική απόδοση της τάξης του 55-60% καθώς και μεγάλη ευελιξία ως προς την χρήση διαφορετικών καυσίμων μέσω της δυνατότητας εσωτερικής αναμόρφωσης. Υπάρχουν δύο διαφορετικές γεωμετρίες SOFC που αναπτύσσονται: η κυλινδρική και η επίπεδη. Η κυλινδρική είναι πιο αναπτυγμένη και προτείνεται για χρήση σε μεγάλες εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές συμπαραγωγής και επιτόπου παραγωγής ισχύος [Larminie J. 2003]. Παρακάτω φαίνεται μια σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας κυψέλης στερεών οξειδίων (SOFC).



Σχήμα 2.3.1, Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας SOFC.[Cali et al. 2007]

## **2. Καταλυτική μερική οξείδωση**

### **2.1. Ορισμός**

Η μερική οξείδωση (POX), είναι ένας τύπος χημικής αντίδρασης. Μερική οξείδωση έχουμε όταν υποστοιχειομετρικό μίγμα καυσίμου-αέρα, καίγεται μερικώς σε κάποιο αντιδραστήρα παράγοντας *syngas* το οποίο μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για παράδειγμα στις κυψέλες καυσίμου. Υπάρχουν δύο είδη μερικής οξείδωσης, η θερμική μερική οξείδωση (TPOX) και η καταλυτική μερική οξείδωση (CPOX). Σε αυτή την εργασία ασχολούμαστε μόνο με την καταλυτική μερική οξείδωση του μεθανίου, και αυτή θα αναλύσουμε στη συνέχεια. Στην καταλυτική μερική οξείδωση, η χρήση καταλύτη, μειώνει την θερμοκρασία η οποία χρειάζεται για τη διεξαγωγή της αντίδρασης στους 800-900°C σε σχέση με την διαδικασία θερμικής μερικής οξείδωσης, κατά την οποία η θερμοκρασία που χρειάζεται είναι μεγαλύτερη των 1200°C.

Η γενική μορφή της αντίδρασης καταλυτικής μερικής οξείδωσης, είναι:



ενώ συγκεκριμένα για το μεθάνιο, η παραπάνω αντίδραση, παίρνει τη μορφή:



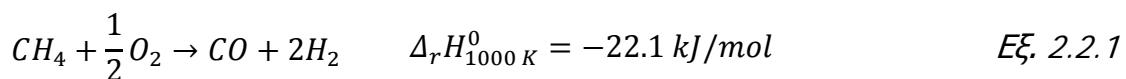
Παρακάτω θα γίνει μια εισαγωγή στις επιλεκτικές και μη-επιλεκτικές ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις, καθώς και στις ομογενείς αντιδράσεις αερίου φάσης οι οποίες μπορούν να προκύψουν κατά τη μερική οξείδωση του μεθανίου προς σχηματισμό *syngas*.

### **2.2. Ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις**

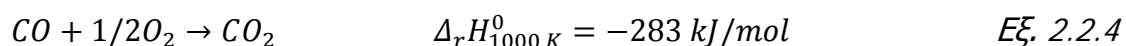
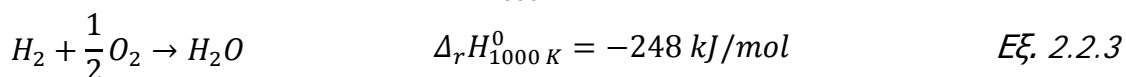
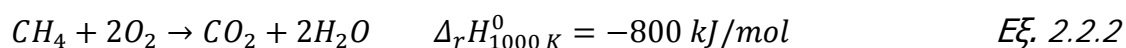
Ετερογενής αντίδραση είναι μία αντίδραση στην οποία τα αντιδρώντα βρίσκονται σε δύο ή περισσότερες φάσεις (στερεό-αέριο, στερεό-υγρό ή και δύο μη αναμίξιμων υγρών), ή στην οποία ένα ή περισσότερα αντιδρώντα

αλλάζουν χημική μορφή επάνω σε μια διεπιφάνεια, π.χ στην επιφάνεια ενός στερεού καταλύτη.

Η άμεση καταλυτική μερική οξειδωση του μεθανίου προς *syngas* ιδεατά θα γινόταν μέσω της αντίδρασης:

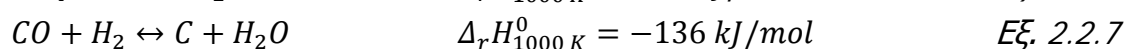
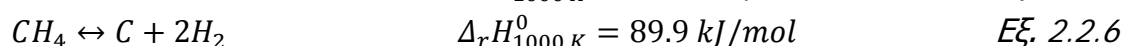
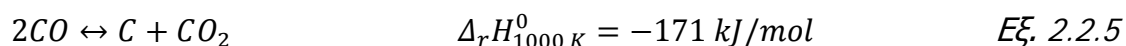


Η αναλογία 2:1 H<sub>2</sub>/CO στα προϊόντα της αντίδρασης θεωρείται ιδανική για παρακάτω εφαρμογές όπως η παραγωγή μεθανόλης ή υγρών καυσίμων μέσω της διεργασίας σύνθεσης Fischer-Tropsch. Οι επιλεκτικότητες όμως ως προς το CO και το H<sub>2</sub> μπορεί να επηρεαστούν από την ταυτόχρονη συνύπαρξη των αντιδράσεων ολικής οξειδωσης του μεθανίου καθώς και δευτερογενών αντιδράσεων οξειδωσης των CO και H<sub>2</sub>:



Αυτές οι εξώθερμες, μη-επιλεκτικές οξειδωτικές αντιδράσεις μπορούν να προκύψουν σε υψηλές θερμοκρασίες καταλύτη οι οποίες είναι ανεπιθύμητες για την καλή λειτουργία του καταλύτη. Σε χαμηλές θερμοκρασίες και ατμοσφαιρική πίεση, με αναλογία 2:1 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, η θερμοδυναμική δείχνει ότι η σύσταση του εν ισορροπία προϊόντος αποτελείται από ένα μίγμα προϊόντων μερικής και ολικής οξειδωσης. Παρόλα αυτά, σε θερμοκρασίες πάνω από 1200K και 1bar πίεση, παράγεται *syngas* με 100% επιλεκτικότητα σε οξειδωση με οξυγόνο [Mallens E.P.J., 1996].

Ένα σημαντικό αρνητικό στην καταλυτική μερική οξειδωση και την αναμόρφωση με ατμό του μεθανίου, είναι η πιθανή παρουσίαση επικαθίσεων άνθρακα μέσω της αντίδρασης Boudouard (1), της αποδόμησης του μεθανίου (2) και της διάσπασης του μονοξειδίου (3):



Οι εξώθερμες αντιδράσεις (1) και (3), προφανώς επωφελούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις, ενώ η αντίδραση (2) επωφελείται

σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις. Η εναπόθεση άνθρακα θα πρέπει σε κάθε περίπτωση να ελαχιστοποιείται, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε αδρανοποίηση του καταλύτη και φράξιμο του αντιδραστήρα. Υπολογισμοί χημικής ισορροπίας που συμπεριλαμβάνουν τον στοιχειακό άνθρακα ως πιθανό προϊόν αντίδρασης δείχνουν, ότι ο σχηματισμός άνθρακα δεν ωφελείται από υψηλότερες από 1200K θερμοκρασίες και ατμοσφαιρική πίεση σε αναλογία 2:1  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  [Mallens E.P.J., 1996].

### **2.3. Ομογενείς αντιδράσεις αερίου φάσης**

Ως ομογενείς αντιδράσεις, γενικά, ορίζουμε της αντιδράσεις μεταξύ αντιδρώντων που βρίσκονται στην ίδια φάση, δηλαδή αντιδράσεις μεταξύ δύο αερίων ή δύο υγρών. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, καθώς μελετάται η μερική οξειδωση του μεθανίου παρουσία στερεού καταλύτη, εκτός από τις ετερογενείς αντιδράσεις που είδαμε παραπάνω, έχουμε και ομογενείς αντιδράσεις αφού και το καύσιμο και το οξειδωτικό βρίσκονται σε αέρια φάση. Παρακάτω αναλύονται οι συνθήκες υπό τις οποίες συμβαίνουν οι ομογενείς αντιδράσεις και το αποτέλεσμα που επιφέρουν στην συνολική έκβαση του φαινομένου.

Η βιομηχανική εφαρμογή της μερικής οξειδωσης του μεθανίου, απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες έτσι ώστε να επιτευχθούν υψηλές αποδόσεις *synthesis gas*, και υψηλές πιέσεις λειτουργίας έτσι ώστε να μειωθεί το κόστος συμπίεσης για παρακάτω εφαρμογές. Παρόλα αυτά, υπό αυτές τις συνθήκες, οι ομογενείς αντιδράσεις αερίου φάσης μπορούν να γίνουν σημαντικές και μπορεί να οδηγήσουν σε εκρήξεις, θερμική αστάθεια, και σχηματισμό ανεπιθύμητων προϊόντων. Οι αντιδράσεις αερίου φάσης, μπορούν να συμβούν είτε παράλληλα με τις καταλυτικές αντιδράσεις, ή μπορούν να ξεκινήσουν ετερογενώς από την επιφάνεια του καταλύτη.

Οι αντιδράσεις αερίου φάσης, γενικά μπορεί να κατασταλούν κατά τη διάρκεια των εργαστηριακών πειραμάτων διεξάγοντας την αντίδραση καταλυτικής μερικής οξειδωσης σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις κοντά στην ατμοσφαιρική. Επίσης, χαμηλές μερικές πιέσεις αντιδρώντων εφαρμόζονται συχνά διαλύοντας το εισερχόμενο μίγμα. Όπως προελέχθη, οι βιομηχανικές εφαρμογές απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, γι αυτό και οι Dietz and Schmidt (1995), εξέτασαν τη μερική οξειδωση του μεθανίου σε διαφορετικές από τις συνήθεις ολικές πιέσεις. Οι αντιδράσεις διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας μονόλιθο με επίστρωση Ροδίου στους 1273K, χρόνους

παραμονής της τάξης των  $10^{-3}$ s, πιέσεις μεταξύ 1 και 5bar και μείγματα μεθανίου-αέρα και μεθανίου-οξυγόνου. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι οι επιλεκτικότητες σε CO και H<sub>2</sub> παρέμειναν υψηλές σε υψηλότερες πιέσεις. Παράλληλα, δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός C<sub>2</sub>-υδρογονανθράκων που υποδηλώνουν την ύπαρξη αντιδράσεων αερίου φάσης. Έτσι συμπέραναν ότι οι αντιδράσεις αερίου φάσης δεν είναι σημαντικές σε αυτές τις συνθήκες.

Σημαντικές ή μη, οι ομογενείς αντιδράσεις αερίου φάσης, θα συμπεριληφθούν στην παρούσα εργασία με τη μορφή ενός ολοκληρωμένου χημικού μηχανισμού έτσι ώστε να μην υπάρχουν υπόνοιες ότι η έλλειψή τους αλλοιώνει την ορθότητα του μοντέλου.

## 2.4. Υλικά καταλυτών

Μετά από περίπου 100 χρόνια μελετών, τρεις τύποι καταλυτών έχουν εξεταστεί όσον αφορά την καταλληλότητα τους στην μερική οξειδωση του μεθανίου προς *syngas*. Αυτοί είναι καταλύτες υποστηριζόμενου νικελίου (Supported nickel catalysts), κοβαλτίου και σιδήρου· υποστηριζόμενοι καταλύτες πολύτιμων μετάλλων (Supported precious metal catalysts)· και καταλύτες καρβιδίων μεταβατικών μετάλλων (Transition metal carbide catalysts).

Οι παλαιότερες διατριβές πάνω στην καταλυτική μερική οξειδωση έχουν γίνει από τους Liander, (1929), Padovani και Franchetti, (1933), και Prettre *et al.*, (1946), οι οποίοι διαπίστωσαν ότι σε καταλύτες υποστηριζόμενου νικελίου σε θερμοκρασίες 1000-1200K και πίεση 1 atm, μπορούσε να παραχθεί *synthesis gas* με αναλογία  $H_2/CO = 2$ . Οι περισσότεροι ερευνητές κατέληξαν σε παρόμοια συμπεράσματα με αυτούς, δηλαδή ότι το νικέλιο είναι υψηλά ενεργό για παραγωγή *syngas*, αλλά καταλύει επίσης το σχηματισμό άνθρακα.

Οι Green και συνεργάτες, έχουν δείξει ότι υψηλές αποδόσεις *synthesis gas* μπορούν να επιτευχθούν σχεδόν από όλους τους καταλύτες πολύτιμων μετάλλων που έχουν χρησιμοποιηθεί. Για παράδειγμα, υπό συνθήκες 1050K και 1bar, για στοιχειομετρική αντίδραση μερικής οξειδωσης με αέρα, έλαβαν μετατροπή μεθανίου της τάξης του 94%, με επιλεκτικότητες σε μονοξείδιο 97% και υδρογόνο 94%. Επιπλέον, όλοι οι καταλύτες, κατέλυαν την αντίδραση μερικής οξειδωσης, μέχρι θερμοδυναμικής ισορροπίας, αποφεύγοντας το στοιχειακό σχηματισμό άνθρακα. Δεν παρατηρήθηκε κάποια εναπόθεση άνθρακα πάνω σε αυτούς τους καταλύτες, και μελέτες των [Claridge *et al.*, 1993], έδειξαν ότι στο σχηματισμό άνθρακα έρχονται κατά σειρά οι καταλύτες ως εξής: Ni>Pd»Rh,Ru,Ir,Pt

Οι καταλύτες πολύτιμων μετάλλων όπως το Ρόδιο (Rh), η Πλατίνα (Pt), το Παλλάδιο (Pd) και άλλα, έχουν δείξει μεγάλη αποδοτικότητα στην καταλυτική μερική οξειδωση υδρογονανθράκων και μικρή τάση για απενεργοποίηση λόγω εναπόθεσης κόκ [York, 2003]. Γι' αυτό το λόγο, πολλές από τις μηχανιστικές εργασίες που υπάρχουν διαθέσιμες στη βιβλιογραφία σχετικά με την μερική οξειδωση, είναι αφιερωμένες στους καταλύτες πολύτιμων μετάλλων.

Πρόσφατα, οι York *et al.* (2002) μελετούσαν τις επιδόσεις καταλυτών υποστηριζόμενων οξειδίων του μολυβδαινίου για οξειδωση του μεθανίου σε αυξημένες θερμοκρασίες και πιέσεις όταν παρατήρησαν υψηλές αποδόσεις *syngas*. Μεταγενέστερες μελέτες, έδειξαν ότι καρβίδιο του μολυβδαινίου

σχηματιζόταν επιτόπου και ήταν αυτό που ήταν ενεργό την οξειδωση του μεθανίου. Οι καταλύτες καρβιδίου του μολυβδαινίου, βρέθηκαν να είναι εξαιρετικά σταθεροί σε αυξημένες πιέσεις, ενώ σε ατμοσφαιρική πίεση συνέβαινε οξειδωση του καρβιδίου σε διοξείδιο του μολυβδαινίου  $\text{MoO}_2$ . Επίσης, σε στιχομετρικές συνθήκες, δεν παρατηρήθηκαν επικαθήσεις άνθρακα στα δείγματα που ελέγχθηκαν. Υψηλές ταχύτητες φάνηκαν να είναι επιβλαβής ως προς τη σταθερότητα του καταλύτη. Η απενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί να επέλθει από την οξειδωση του καρβιδίου σε οξείδιο, η οποία ακολουθείται από ατμοποίηση του  $\text{MoO}_3$  υπό ατμοσφαιρική πίεση.

## **2.5. Καταλύτες Ροδίου**

Σε αντίθεση με τους καταλύτες νικελίου, οι καταλύτες ροδίου, δείχνουν υψηλή ενεργότητα, καθώς και σταθερότητα κατά τη καταλυτική μερική οξειδωση του μεθανίου προς σχηματισμό *syngas*. Επίσης, ενώ οι καταλύτες νικελίου απαιτούν χρόνους επαφής (του μίγματος με τον καταλύτη) της τάξης του 1 sec, έτσι ώστε να επιτύχουν επαρκή μετατροπή του μεθανίου, οι καταλύτες ροδίου με μερική οξειδωση επιτυγχάνουν μετατροπή του μεθανίου σε ποσοστά πάνω από 90% και σε κάποιες περιπτώσεις και 100% σε μόλις μερικά ms. Οι καταλύτες ροδίου έχουν επίσης δείξει ότι έχουν το χαμηλότερο ποσοστό σχηματισμού άνθρακα [Claridge *et al.* 1993], όμως το υψηλό κόστος του πολύτιμου μετάλλου και η μειωμένη του διαθεσιμότητα πιθανότατα θα καθορίσουν τελικά το εάν θα υπάρξουν εμπορικές εφαρμογές αυτού του είδους καταλύτη. Παρόλα αυτά οι πολύ καλές ιδιότητες που έχει αποδειχτεί ότι έχουν αυτού του τύπου καταλύτες σε συνδυασμό με το σωστό τύπο αντιδραστήρα, όπως θα δούμε και παρακάτω, έχουν τραβήξει ο ενδιαφέρον του κλάδου και γι αυτό αποτέλεσαν και αντικείμενο μελέτης αυτής της διατριβής.

## **2.6. Γιατί καταλυτική μερική οξείδωση**

Στα τέλη της δεκαετίας του 1980, οι Green *et al.* (1990), ξεκίνησαν να μελετούν ξανά τη μερική οξείδωση του μεθανίου. Καθώς εξέταζαν κάποια διαγράμματα όσον αφορά τη συμπεριφορά των λανθανίδων για οξειδωτική σύζευξη με χρήση πυρόχλωρων που περιείχαν πολύτιμα μέταλλα και σπάνιες γαίες, παρατήρησαν υψηλές αποδώσεις *synthesis gas*. Αυτή η παρατήρηση, πυροδότησε μία λεπτομερή έρευνα, της στοιχειακής μερικής οξείδωσης του



μεθανίου πάνω σε πολύτιμα μέταλλα και άλλους καταλύτες, από ένα σημαντικό αριθμό ερευνητικών ομάδων.

Η δημιουργία *syngas* με χρήση μεθανίου μπορεί να γίνει με τρεις βασικές αντιδράσεις: αναμόρφωση με ατμό, ξηρή αναμόρφωση και μερική οξειδωση. Σήμερα, η μόνη μεγάλης κλίμακας διεργασία για μετατροπή φυσικού αερίου σε *syngas*, γίνεται με την ενδόθερμη αντίδραση γνωστή ως αναμόρφωση με ατμό προς *synthesis gas* [Rostrup-Nielsen 1984]. Παρ' όλα αυτά, η καταλυτική μερική οξειδωση, είναι πιθανόν να εξελιχθεί ακόμα περισσότερο στο μέλλον, λόγω των θερμοδυναμικών πλεονεκτημάτων που έχει έναντι της αναμόρφωσης με ατμό:

1) Η καταλυτική μερική οξειδωση είναι ήπια εξώθερμη, ενώ η αναμόρφωση με ατμό είναι υψηλά ενδόθερμη. Γι' αυτό, ένας αντιδραστήρας καταλυτικής μερικής οξειδωσης θα ήταν πιο οικονομικός στο να θερμανθεί. Επιπροσθέτως, μπορεί να συνδυαστεί με ενδόθερμες αντιδράσεις όπως η αναμόρφωση με ατμό, ή ξηρή αναμόρφωση με διοξείδιο του άνθρακα έτσι ώστε να κάνει αυτές τις διεργασίες πιο αποδοτικές ενεργειακά.

2) Ο λόγος  $H_2/CO$  ο οποίος παράγεται με στοιχειομετρική μερική οξειδωση είναι περίπου 2, και ο λόγος αυτός είναι ιδανικός για διεργασίες που ακολουθούν, όπως η σύνθεση μεθανόλης. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται η ανάγκη αφαίρεσης του πολύτιμου υδρογόνου το οποίο περισσεύει στην περίπτωση της αναμόρφωσης με ατμό.

3) Τα παραγόμενα αέρια από την μερική οξειδωση μεθανίου, έχουν εξαιρετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο σε άλλες περιπτώσεις θα έπρεπε να αφαιρείται για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί το *syngas* στη συνέχεια.

4) Με την τεχνολογία μερικής οξειδωσης, αποφεύγεται η ανάγκη για μεγάλες ποσότητες, υψηλού κόστους, υπέρθερμου ατμού. Παρ' όλα αυτά η προσθήκη συστήματος διαχωρισμού του οξυγόνου από τον αέρα ίσως είναι αναγκαία σε περιπτώσεις που το άζωτο είναι ανεπιθύμητο για διεργασίες που ακολουθούν [York *et al.* 2003].

### **3. Αντιδραστήρες καταλυτικής μερικής οξειδωσης**

#### **3.1. Τύποι αντιδραστήρων**

Καθώς η μέτρηση της χημικής ενεργότητας κοντά ή επάνω στην επιφάνεια του καταλύτη είναι δύσκολη, είναι δύσκολο να βρεθούν πειραματικά δεδομένα για την χημική κινητική, τις θερμοκρασίες ή συγκεντρώσεις των ειδών της αέριας φάσης επάνω στην επιφάνεια. Σαν αποτέλεσμα, οι καταλυτικοί αντιδραστήρες μοντελοποιούνται κατά σύμβαση σαν μαύρο κουτί το οποίο δίνει την επιθυμητή μετατροπή καυσίμου. Καθώς αυτή η προσέγγιση έχει φανεί να είναι χρήσιμη για μελέτες στις οποίες απαιτείται να αποδειχθεί κάποια αρχική ιδέα, θα πρέπει να υπάρξει βαθύτερη κατανόηση των λεπτομερειών της καταλυτικής μερικής οξειδωσης ώστε να καταλήξουμε σε πρακτικές εφαρμογές. Δύο μεγάλες κατηγορίες αντιδραστήρων έχουν χρησιμοποιηθεί για να ελεγχθεί η εφικτότητα μερικής οξειδωσης του μεθανίου, οι αντιδραστήρες σταθερής και ρευστοποιημένης κλίνης.

Οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης καταλυτικής μερικής οξειδωσης, έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κόρον λόγω της λειτουργικότητας τους και του απλού σχεδιασμού τους. Παρόλα αυτά, η εφαρμογή αυτών των τύπων αντιδραστήρων, φαίνεται να περιορίζεται σε χαμηλές πιέσεις λόγω της πιθανότητας εμφάνισης θερμών περιοχών (*hot spots*).

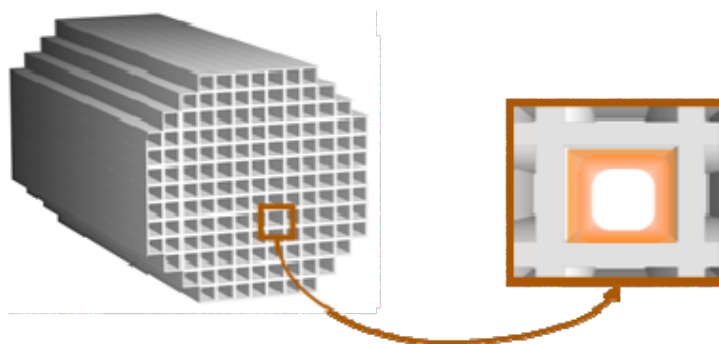
Σε αντίθεση, οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης φαίνεται να είναι περισσότερο υποσχόμενοι από αυτή την οπτική, καθώς μπορεί να επιτευχθεί ευκολότερα θερμική ισοκατανομή. Υπάρχουν όμως ζητήματα όσον αφορά την μετάβαση από αντιδραστήρες σε κλίμακα σε αντιδραστήρες κανονικού μεγέθους τα οποία θα πρέπει να εξεταστούν.

#### **3.2. Κυψελοειδείς αντιδραστήρες**

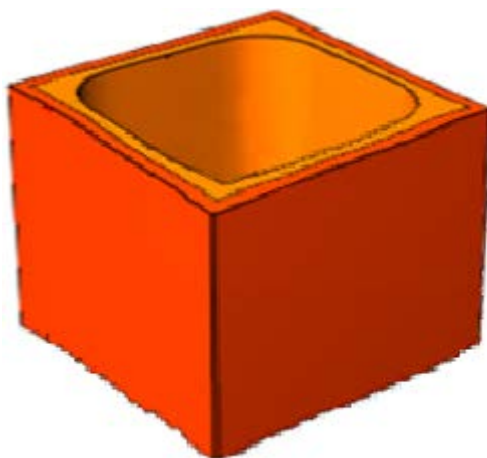
Οι κυψελοειδής αντιδραστήρες ανήκουν στην κατηγορία αντιδραστήρων σταθερής κλίνης. Αποτελούνται από ένα μονόλιθο ο οποίος συνήθως επιστρώνεται με ένα φιλμ καταλύτη. Ο μονολιθικός αντιδραστήρας είναι μια κατασκευή από μακρόστενα παράλληλα και συνήθως ίσια κανάλια ή αλλιώς *cells* μέσα από τα οποία ρέει το ρευστό (αέριο ή/και υγρό). Ένας καταλυτικός μονολιθικός αντιδραστήρας, συνήθως κατασκευάζεται εφαρμόζοντας μια επίστρωση που περιέχει καταλύτη επάνω στα τοιχώματα

της κατασκευής, μια διαδικασία που είναι γνωστή ως *washcoating*. Η επίστρωση, *washcoat*, είναι φορέας του καταλύτη, και χρησιμεύει στο να διασκορπίζει τον καταλύτη σε μεγάλη επιφάνεια. Ο καταλύτης βρίσκεται διεσπαρμένος μέσα στη υλικό της επίστρωσης πριν την εφαρμογή του επάνω στο υπόστρωμα. Τα υλικά που επιλέγονται για να αποτελέσουν την επίστρωση, επιλέγονται έτσι ώστε μετά την εφαρμογή να δημιουργήσουν μια τραχιά ακανόνιστη επιφάνεια, η οποία αυξάνει σημαντικά το εμβαδό επιφανείας σε σύγκριση με μία λεία επιφάνεια ή το υπόστρωμα "γυμνό".

Τα κανάλια του μονόλιθου ή *cells*, μπορεί να είναι εξαγωνικά, ορθογώνια ή άλλων σχημάτων. Τα υλικά κατασκευής του μονόλιθου, ποικίλλουν από κορδιερίτη, κεραμικά και μέταλλα ανάμεσα σε άλλα. Το παρακάτω σχήμα [3.2.1], παρουσιάζει ένα μονόλιθο με ορθογώνια κανάλια, ενώ το σχήμα [3.2.2], μια εγκάρσια τομή ενός καναλιού μαζί με την επίστρωσή του.



Σχήμα 3.2.1. Σχηματική αναπαράσταση ενός μονόλιθου και ενός καναλιού με επίστρωση καταλύτη.



Σχήμα 3.2.2. Σχηματική αναπαράσταση ενός ορθογώνιου καναλιού μονόλιθου [τριδιάστατη γεωμετρία]

Ο όρος πυκνότητα καναλιών ή *cell density* συχνά χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει τη δομή του αντιδραστήρα. Η πυκνότητα καναλιών συνήθως εκφράζεται σε κανάλια ανά τετραγωνική ίντσα, *CPSI*. Το πεδίο ροής μέσα από τα κανάλια αυτού του τύπου αντιδραστήρα είναι συνήθως στρωτό.

### **3.3. Σύγκριση μονολιθικών κυψελοειδών αντιδραστήρων με άλλους τύπους**

Οι μονολιθικοί αντιδραστήρες συνήθως εμφανίζουν μικρή πτώση πίεσης, καλή μεταφορά μάζας, καλές θερμικές και μηχανικές ιδιότητες. Επίσης, γίνονται ευκολότερα πραγματικά μοντέλα (από μοντέλα κλίμακας) σε σχέση με τους συνήθεις καταλυτικούς αντιδραστήρες σωματιδίων λόγω της συγκεκριμένης γεωμετρίας που έχουν, και των καλών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Επιπλέον, από ερευνητικής άποψης, η εύκολα καθοριζόμενη γεωμετρία τους, επιτρέπει την ανάπτυξη λεπτομερών και ακριβών μοντέλων που στη συνέχεια βοηθούν στην παραμετροποίηση των βιομηχανικών διαδικασιών.

## **4. Μηχανισμοί χημικής κινητικής**

### **4.1. Χημικοί μηχανισμοί αντιδράσεων επιφανείας**

Γενικά στη χημεία, ένας χημικός μηχανισμός είναι η βήμα προς βήμα περιγραφή των στοιχειακών αντιδράσεων μέσω των οποίων προκύπτει η συνολική χημική αλλαγή. Παρόλο που για τις περισσότερες αντιδράσεις είναι μετρήσιμη μόνο η συνολική χημική μεταβολή μπορούν να στηθούν πειράματα που να προτείνουν την πιθανή ακολουθία βημάτων του χημικού μηχανισμού.

Στην ετερογενή κατάλυση, τα αντιδρώντα διαχέονται προς την επιφάνεια του καταλύτη για να προσροφηθούν σε αυτήν μέσω σχηματισμού χημικών δεσμών. Μετά την αντίδραση εκροφόνται από την επιφάνεια και διαχέονται μακριά από αυτήν.

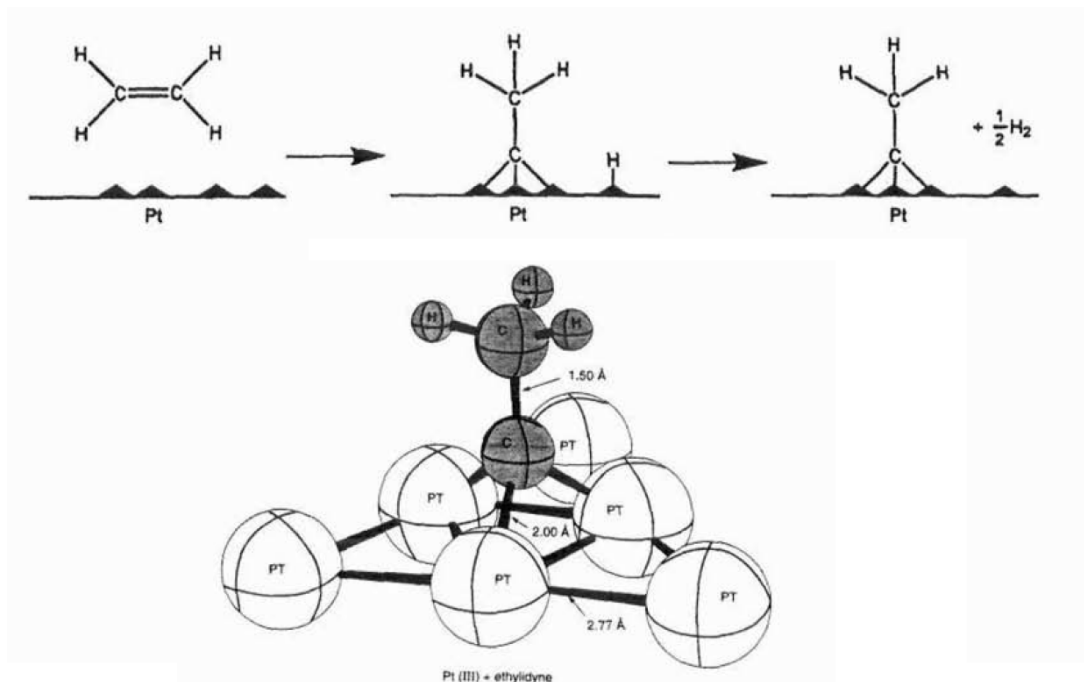
#### **4.1.1. Ορισμός των ενεργών κέντρων (sites)**

Σε μία αξιοθαύμαστη αναφορά του στην θεωρία καταλυτών, ο Taylor πρότεινε ότι μία αντίδραση δεν υφίσταται κατάλυση σε όλο το μήκος της στερεάς επιφάνειας αλλά μόνο σε συγκεκριμένα ενεργά κέντρα, ή *active sites*. Φαντάστηκε αυτά τα κέντρα σαν απομονωμένα άτομα στο στερεό τα οποία προκύπτουν λόγω ανωμαλιών, ατελειών στην επιφάνεια ή αιχμών της κρυσταλλικής δομής, ή και ρωγμών στα όρια των κόκκων. Άλλοι ερευνητές διαφώνησαν με αυτό τον ορισμό, δηλώνοντας ότι και άλλες ιδιότητες της στερεής επιφάνειας είναι επίσης σημαντικές. Τα ενεργά κέντρα μπορούν επίσης να γίνουν αντιληπτά ως σημεία στα οποία τα πολύ ενεργά προσροφημένα χημικά είδη σταθεροποιούνται για αρκετό χρονικό διάστημα ώστε να αντιδράσουν. Αυτή η σταθεροποίηση των αντιδρώντων χημικών ειδών είναι το κλειδί για το σχεδιασμό κάθε καταλυτικού αντιδραστήρα. Παρ' όλα, για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας, θα θεωρήσουμε ότι τα ενεργά κέντρα είναι σημεία στην επιφάνεια του καταλύτη στα οποία μπορούν να αναπτυχθούν ισχυροί χημικοί δεσμοί μεταξύ αυτού και ενός προσροφημένου ατόμου ή μορίου [Fogler, 2000]. Στην προσέγγιση που θα κάνουμε, θα δούμε τον χημικό μηχανισμό των αντιδράσεων επιφανείας, να αποτελείται από τρία βασικά βήματα, όπως περιγράφεται από το μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood: την προσρόφηση, τις αντιδράσεις επιφανείας και την εκρόφηση.

#### **4.1.2. Προσρόφηση**

Για να γίνει μια αντίδραση, τουλάχιστον ένα και συχνά όλα τα αντιδρώντα θα πρέπει να "κολλήσουν" στην επιφάνεια. Αυτή η προσκόλληση είναι γνωστή και ως προσρόφηση ή *adsorption* και λαμβάνει χώρα σε δύο διαφορετικές μορφές: φυσική προσρόφηση και χημειρόφηση ή *chemisorption*. Η φυσική προσρόφηση είναι παρεμφερής με την συμπύκνωση. Η διεργασία είναι εξώθερμη και η θερμότητα προσρόφησης είναι σχετικά μικρή, της τάξης του 1-15 kcal/mol. Οι δυνάμεις έλξης μεταξύ των μορίων του αερίου και της στερεάς επιφάνειας είναι αδύναμες. Αυτές οι δυνάμεις Van der Waals συνίστανται από την αλληλεπίδραση μεταξύ μόνιμων δίπολων, μεταξύ μονίμων και παροδικών δίπολων, ή και μεταξύ ουδέτερων ατόμων και μορίων. Η ποσότητα του αερίου που προσροφάται φυσικά, μειώνεται απότομα με την αύξηση της θερμοκρασίας και πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία του, μόνο πολύ μικρές ποσότητες της ουσίας προσροφούνται φυσικά.

Ο τύπος της προσρόφησης που επηρεάζει το ρυθμό της χημικής αντίδρασης είναι η χημειρόφηση. Εδώ, τα προσροφόμενα άτομα ή μόρια "κρατιόνται" στην επιφάνεια από δυνάμεις σθένους ίδιου τύπου με τις δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων σε ένα μόριο. Σαν αποτέλεσμα η ηλεκτρονιακή δομή του προσροφημένου μορίου διαταράσσεται σημαντικά, κάνοντάς το εξαιρετικά αντιδραστικό. Η αλληλεπίδραση με τον καταλύτη προκαλεί "τέντωμα" στους δεσμούς του προσροφημένου μορίου κάνοντάς τους έτσι να είναι πιο εύκολο να σπάσουν. Το σχήμα [4.1.2] δείχνει τους δεσμούς ενός προσροφημένου αιθυλενίου σε επιφάνεια πλατίνας προς σχηματισμό



Σχήμα 4.1.2. Προσρόφηση του αιθυλενίου σε επιφάνεια πλατίνας. [Somorjai G.A. 1994]

Όπως και η φυσική προσρόφηση, έτσι και η χημειρόφηση, είναι μία εξώθερμη διεργασία, αλλά οι θερμότητες της προσρόφησης είναι γενικά της ίδιας τάξης μεγέθους με της θερμότητες μιας χημικής αντίδρασης. Εάν μία καταλυτική αντίδραση περιλαμβάνει χημειορόφηση, θα πρέπει να λαμβάνει χώρα μέσα στα θερμοκρασιακά όρια τα οποία ορίζονται από την χημειορόφηση των αντιδρώντων.

Από εδώ και στο εξής, θα εκλαμβάνουμε την προσρόφηση ως χημειορόφηση και έχοντας αυτό υπ' όψιν, θα αναλύσουμε τα βήματα του μηχανισμού αντιδράσεων επιφανείας. Σαν πρώτο βήμα, ένα χημικό είδος της αέριας φάσης, προσεγγίζει την εξωτερική στοιβάδα της στερεής επιφάνειας, καταλαμβάνει ένα ενεργό κέντρο *site* και γίνεται αυτό το επιφανειακό είδος· για παράδειγμα ένα μόριο μεθανίου προσροφάται στην επιφάνεια καταλύτη Ροδίου.

### 4.1.3. Αντιδράσεις επιφανείας

Σε αυτό το βήμα, το οποίο θεωρούμε ως δεύτερο βήμα, το προσροφημένο επιφανειακό μόριο (μεθάνιο), μπορεί να βρεθεί αρκετά κοντά σε ένα δεύτερο ενεργό κέντρο *site*, για παράδειγμα σε ένα άτομο Ροδίου, το οποίο θα έλξει άτομα από το προσροφημένο μόριο, προσπαθώντας να σπάσει

τους δεσμούς του. Τότε έχουμε μία αντίδραση επιφανείας, όπου το μόριο μεθανίου του παραδείγματος, σπάει σε μεθύλιο και ρίζα υδρογόνου τα οποία είναι πολύ ενεργά στο να σχηματίσουν για παράδειγμα ένα μεθάνιο ξανά, ή ένα διατομικό υδρογόνο (αυτές είναι μόνο κάποιες από τις πιθανές εκβάσεις της αντίδρασης).

#### **4.1.4. Εκρόφηση**

Στο τρίτο και τελευταίο βήμα του μηχανισμού, τα προϊόντα του προηγούμενου βήματος, σπάνε τους δεσμούς τους από τα επιφανειακά είδη (το παραχθέν μόριο υδρογόνου αποσπάται από το άτομο Ροδίου), και επαναφέρονται στην αέρια φάση. Σε αυτό το τελευταίο βήμα, τα ενεργά κέντρα του καταλύτη, μένουν "ανοικτά" ξανά, και διαθέσιμα για τον επόμενο κύκλο του μηχανισμού.

### **4.2. Ρυθμός αντίδρασης**

Ο ρυθμός αντίδρασης για ένα αντιδρών ή ένα προϊόν σε μια συγκεκριμένη αντίδραση, είναι διαισθητικά το πόσο γρήγορα ή αργά λαμβάνει χώρα η αντίδραση, με άλλα λόγια, πόσο γρήγορα τα mole ενός χημικού είδους καταναλώνονται από ένα άλλο χημικό είδος. Παρ' όλα αυτά, όταν μιλάμε για αντιδράσεις επιφανείας, οι οποίες αποτελούνται από περισσότερα από ένα βήματα τα οποία συμπεριλαμβάνουν φυσική αλληλεπίδραση των ειδών εκτός από την χημική αλληλεπίδραση, προτιμούμε να χρησιμοποιούμε τον ορισμό "ολικός ρυθμός αντίδρασης" για να περιγράψουμε όλη τη διαδικασία. Ο ρυθμός αντίδρασης περιγράφεται από τη χημική κινητική, η οποία καθορίζει τις ιδιότητες όλων των ειδών που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση. Ο ρυθμός αντίδρασης επηρεάζεται από πολλές παράγοντες, κάποιοι από τους οποίους είναι η συγκέντρωση, η πίεση και η θερμοκρασία, ή εάν μιλάμε για αντιδραστήρες και οι συνθήκες ροής.

Εάν επικεντρωθούμε στους καταλυτικούς αντιδραστήρες, σε συστήματα στα οποία η διάχυση από το σώμα του αερίου ή υγρού στην επιφάνεια του καταλύτη επηρεάζει το ρυθμό αντίδρασης, αλλάζοντας τις συνθήκες ροής προς τον καταλύτη θα πρέπει να αλλάζει ο ολικός ρυθμός αντίδρασης. Αυτό, γιατί ο ολικός βαθμός αντίδρασης είναι ανάλογος του πιο αργού βήματος του μηχανισμού. Όταν το βήμα της διάχυσης είναι πολύ γρήγορο σε σχέση με το βήμα των αντιδράσεων, οι συγκεντρώσεις των ειδών



στην άμεσα γειτνιαζουσα με τα ενεργά κέντρα θέση, δεν ξεχωρίζουν από αυτές στο κύριο σώμα του ρευστού. Σε αυτή την περίπτωση, το βήμα διάχυσης δεν επηρεάζει τον ολικό ρυθμό αντίδρασης. Σε άλλες όμως περιπτώσεις, εάν το βήμα αντιδράσεων είναι πολύ γρήγορο σε σχέση με το βήμα διάχυσης, η μεταφορά μάζας επηρεάζει το ρυθμό αντίδρασης. Σε συστήματα όπου η διάχυση από το κύριο σώμα του ρευστού προς τον καταλύτη ή πιο συγκεκριμένα προς τα ενεργά κέντρα επηρεάζει το ρυθμό, το να αλλάξει κανείς της συνθήκες ροής θα πρέπει να επηρεάσει τον ολικό ρυθμό αντίδρασης [Fogler 2000].

## 5. Ιστορική αναδρομή

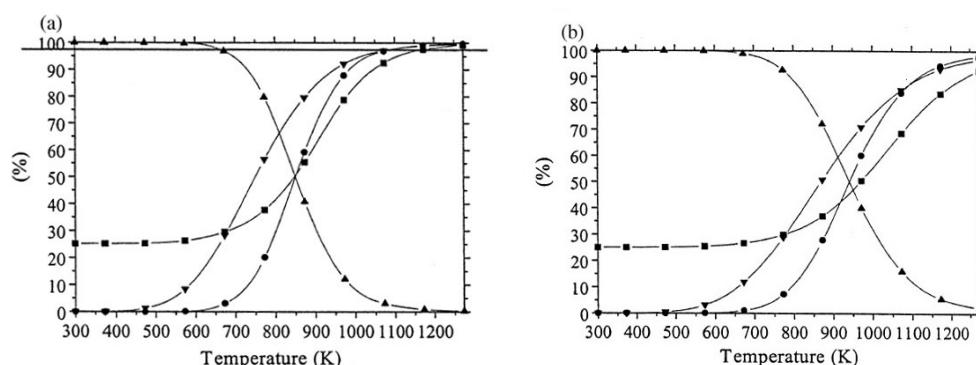
### 5.1. Πρώτοι υπολογισμοί

Οι πρώτες δημοσιεύσεις που περιέγραφαν την καταλυτική μερική οξείδωση του μεθανίου προς παρασκευή *syngas*, ήταν το (1929) από τον Liander, το (1933) από τους Padovani και Franchetti, και το (1946) από τους Prettre *et al.* Παρόλα αυτά, υψηλές αποδόσεις *synthesis gas*, είχαν επιτευχθεί μόνο σε θερμοκρασίες πάνω από 850 °C. Οι μεταγενέστερες μελέτες έδειξαν ότι κάτω από αυτή τη θερμοκρασία παρατηρούνταν κατανομές προϊόντων εκτός αυτών της χημικής ισορροπίας. Επιπροσθέτως, δεν είχε μελετηθεί καθόλου ο λόγος εμφάνισης επικαθίσεων άνθρακα στους τότε υποστηριζόμενους καταλύτες νικελίου. Εξ αιτίας αυτών καθώς και της ανεπτυγμένης τότε διαδικασίας αναμόρφωσης με ατμό, η μερική οξείδωση αμελήθηκε για δεκαετίες.

Παρακάτω θα δούμε την επιρροή που έχουν οι συνθήκες αντίδρασης στην κατανομή των προϊόντων της αντίδρασης μερικής οξείδωσης του μεθανίου από την πλευρά της θερμοδυναμικής. Έχει προταθεί ότι η μερική οξείδωση του μεθανίου προς σχηματισμό *syngas*, εξελίσσεται σε δύο βήματα. Πρώτα, το μεθάνιο οξειδώνεται με οξυγόνο για να δώσει CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O. Στη συνέχεια το εναπομένον μεθάνιο που δεν έχει αντιδράσει, αναμορφώνεται με το H<sub>2</sub>O και το CO<sub>2</sub> για να δώσει CO και H<sub>2</sub>. Ο ολικός υπολογισμός δόθηκε με βάση τις παρακάτω αντιδράσεις:



Για την μερική οξείδωση του μεθανίου προς σχηματισμό *syngas*, τα αποτελέσματα των θερμοδυναμικών υπολογισμών προτείνουν ότι η υψηλή θερμοκρασία ωφελεί την αντίδραση μετατροπής του μεθανίου, και τις επιλεκτικότητες σε CO και H<sub>2</sub>. Παρόλα αυτά αυξάνοντας την πίεση στον αντιδραστήρα δεν ωφελεί τη μετατροπή του μεθανίου και την επιλεκτικότητα σε CO και H<sub>2</sub>. Οι προβλέψεις του υπολογισμού όσον αφορά την μετατροπή του μεθανίου και την επιλεκτικότητα των προϊόντων κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα:



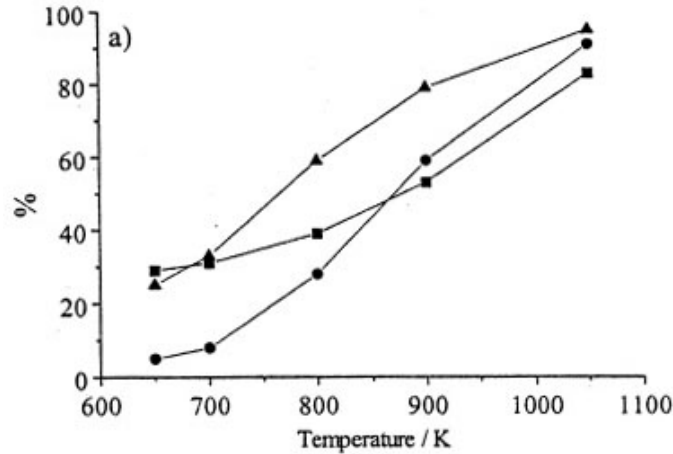
Διάγραμμα 5.1.1. Υπολογισμοί θερμοδυναμικής ισορροπίας σε: (α) ατμοσφαιρική πίεση και (β) στα 8bar.  $X_{CH_4}$  (τετράγωνο),  $S[CO]$  (κύκλος),  $S[CO_2]$  (τρίγωνο),  $S[H_2]$  (ανεστραμμένο τρίγωνο). [York et al., 2003].

Προφανώς κάτω από τα 1bar στους 1073K, θεωρητικά η μετατροπή του μεθανίου θα έπρεπε να είναι περίπου 90%, και οι επιλεκτικότητες σε CO και H<sub>2</sub> 97%. Στα 8bar και 1073K, η μετατροπή του μεθανίου είναι μόνο 70% και οι επιλεκτικότητες σε CO και H<sub>2</sub> γύρω στο 85%.

## 5.2. Επίδραση των συνθηκών της αντίδρασης

### 5.2.1. Επίδραση της θερμοκρασίας

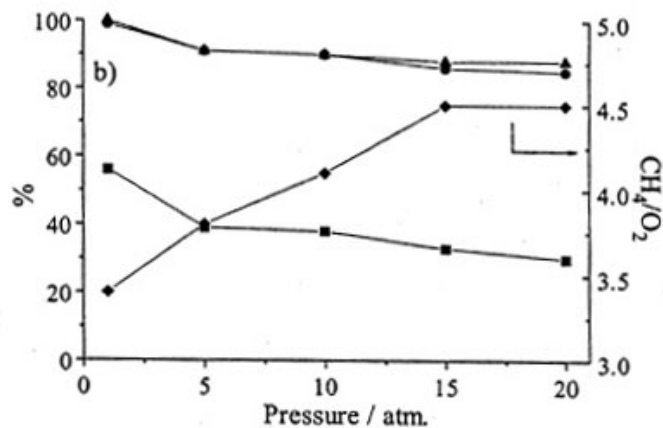
Η επίδραση της θερμοκρασίας στην κατανομή των προϊόντων της μερικής οξείδωσης του μεθανίου, μπορεί να προβλεφθεί από υπολογισμούς θερμοδυναμικής ισορροπίας για την πλειονότητα των θερμοκρασιών που έχουν χρησιμοποιηθεί. Σε χαμηλές θερμοκρασίες <450K, δεν επιτυγχάνεται αναμόρφωση καθώς δεν έχει ξεπεραστεί το ενεργειακό φράγμα. Για θερμοκρασίες μεταξύ περίπου 500 και 1120K, τα προϊόντα μπορούν να προβλεφθούν από τη θερμοδυναμική. Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται η επιλεκτικότητα σε μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο αυξάνεται και επίσης αυξάνεται η μετατροπή του μεθανίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, την πολύ υψηλή απόδοση *synthesis gas* σε θερμοκρασίες γύρω στους 1050K.



Διάγραμμα 5.2.1. Επίδραση της θερμοκρασίας.  $CH_4$  (τετράγωνο),  $S[CO]$  (κύκλος),  $S[H_2]$  (τρίγωνο). [York et al., 2003].

### 5.2.2. Επίδραση της πίεσης

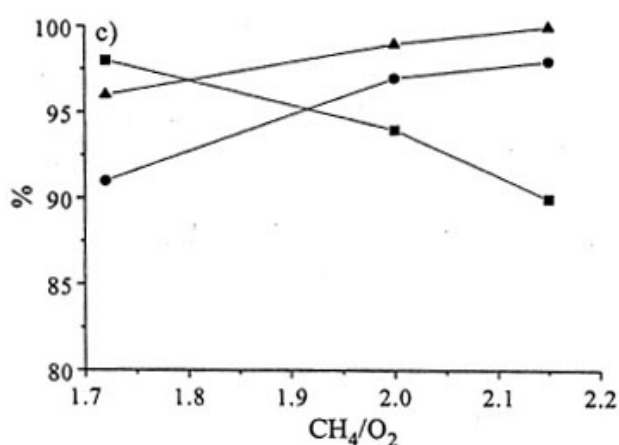
Όσον αφορά την επίδραση της πίεσης, έχει προβλεφθεί από τη θερμοδυναμική της αντίδρασης, ότι όσο αυξάνεται η πίεση στο σύστημα, μειώνεται και η μετατροπή του μεθανίου αλλά και οι επιλεκτικότητες σε μονοξείδιο και υδρογόνο. Σε αυξημένη πίεση οι αντιδράσεις αναμόρφωσης ωφελούνται λιγότερο καθώς έχουν ως αποτέλεσμα τη διαστολή του αερίου και οδηγούνται μακριά από τον σχηματισμό *synthesis gas*, ενώ η αντίδραση πλήρους οξειδωσης επηρεάζεται πολύ λιγότερο. Σαν αποτέλεσμα, ο σχηματισμός διοξειδίου του άνθρακα και νερού επωφελείται πολύ με την αύξηση της πίεσης.



Διάγραμμα 5.2.2. Επίδραση της πίεσης.  $CH_4$  (τετράγωνο),  $S[CO]$  (κύκλος),  $S[H_2]$  (τρίγωνο). [York et al., 2003].

### 5.2.3. Επίδραση του λόγου αντιδρώντων

Η επίδραση του λόγου  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  στην κατανομή των προϊόντων από την αντίδραση μερικής οξειδωσης, φαίνεται στο [Διάγραμμα 5.2.3]. Για λόγο  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  ίσο με 2, η στοιχειομετρία είναι ιδανική για την αντίδραση μερικής οξειδωσης και παράγονται υψηλές αποδόσεις *synthesis gas*. Παρόλα αυτά, εάν ο λόγος αυτός μειωθεί, η στοιχειομετρία έρχεται πιο κοντά σε αυτή που χρειάζεται για την αντίδραση ολικής οξειδωσης. Γι αυτό, ο σχηματισμός διοξειδίου του άνθρακα και νερού επωφελείται έναντι της επιλεκτικότητας σε *synthesis gas* ενώ αυξάνεται η μετατροπή του μεθανίου. Εάν ο λόγος  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  αυξηθεί, προκύπτει περίσσεια μεθανίου, που οδηγεί σε μείωση της μετατροπής του. Παρόλα αυτά η στοιχειομετρία είναι τώρα μακρύτερα από αυτή που χρειάζεται για την αντίδραση πλήρους οξειδωσης, οπότε αυξάνεται η επιλεκτικότητα σε *synthesis gas*.

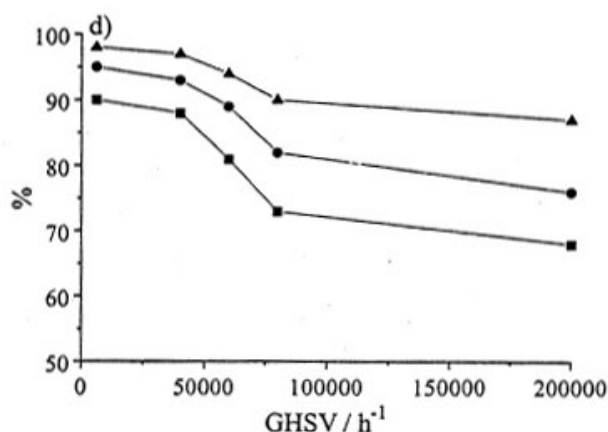


Διάγραμμα 5.2.3. Επίδραση του λόγου  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ .  $X_{\text{CH}_4}$  (τετράγωνο),  $S[\text{CO}]$  (κύκλος),  $S[\text{H}_2]$  (τρίγωνο). [York et al., 2003].

### 5.2.4. Επίδραση του ρυθμού ροής αντιδρώντων

Σε μικρές ταχύτητες, για παράδειγμα κάτω  $4 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$  επιτυγχάνεται η θερμοδυναμική ισορροπία της κατανομής των προϊόντων. Παρόλα αυτά σε υψηλότερες ταχύτητες η κινητική της αντίδρασης καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης καθώς γίνεται το αργότερο βήμα και κάποιες από τις αντιδράσεις που μπορεί να συνεισφέρουν στο μηχανισμό της αντίδρασης μερικής οξειδωσης δε φτάνουν σε ισορροπία. Γι αυτό, κάτω από αυτές τις συνθήκες

δεν επιτυγχάνεται θερμοδυναμική ισορροπία. Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας αυτών των υψηλότερων ρυθμών ροής είναι η εξωθερμικότητα της αντίδρασης που πιθανώς να οδηγεί σε θερμές κηλίδες στην επιφάνεια του αντιδραστήρα, τα λεγόμενα "hot-spots". Αυτό το πρόβλημα αντιμετώπισαν κάποια από τα ερευνητικά γκρουπ επηρεάζοντας πιθανώς τα συμπεράσματα των μηχανιστικών μελετών τους. Η επίδραση της ταχύτητας αντιδρώντων στην αντίδραση μερικής οξειδωσης, φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 5.2.4. Επίδραση της ταχύτητας αντιδρώντων.  $X_{CH_4}$  (τετράγωνο),  $S[CO]$  (κύκλος),  $S[H_2]$  (τρίγωνο). [York et al., 2003].

Οι Hochmuth J.K. (1992) και Hickman και Schmidt (1992-1993) έχουν εξετάσει την μερική οξείδωση του μεθανίου σε υποστηριζόμενους από μονόλιθους καταλύτες πολύτιμων μετάλλων. Η μελέτη του Hochmuth J.K. (1992), που έγινε σε συσκευή κλίμακας πιλοτικής εγκατάστασης, σε υψηλούς ρυθμούς ροής αντιδρώντων, αποκάλυψε ότι οι καταλύτες πλατίνας και παλλάδιου ήταν εξαιρετικά ενεργοί ως προς την παραγωγή *synthesis gas*, και συμπέρανε ότι στο μπροστινό τμήμα της κλίνης του καταλύτη συνέβαιναν αντιδράσεις ολικής οξείδωσης ακολουθούμενες από αντιδράσεις αναμόρφωσης. Οι μεταγενέστερες μελέτες των Hickman και Schmidt, έδειξαν ξανά ότι επάνω σε καταλύτες ροδίου και πλατίνας μπορούσαν να επιτευχθούν υψηλές αποδόσεις *syngas*, >90% σε πολύ υψηλούς ρυθμούς ροής  $10^{-4}$  και  $10^{-2}$  sec.

Οι Ruckenstein et al. (1999) επίσης μελέτησαν την επίδραση της περιεκτικότητας σε ρόδιο του  $\gamma-Al_2O_3$  στις επιδόσεις του καταλύτη και βρέθηκε ότι η ενεργότητα και οι επιλεκτικότητες για 0,5 έως 5,0% κ.β. περιεκτικότητα, ήταν σχεδόν πανομοιότυπες. Οι μονολιθικοί αντιδραστήρες, και οι μονόλιθο-υποστηριζόμενοι καταλυτικοί αντιδραστήρες πολύτιμων μετάλλων, έχουν μελετηθεί επίσης όσον αφορά την αντίδραση μερικής οξείδωσης του μεθανίου

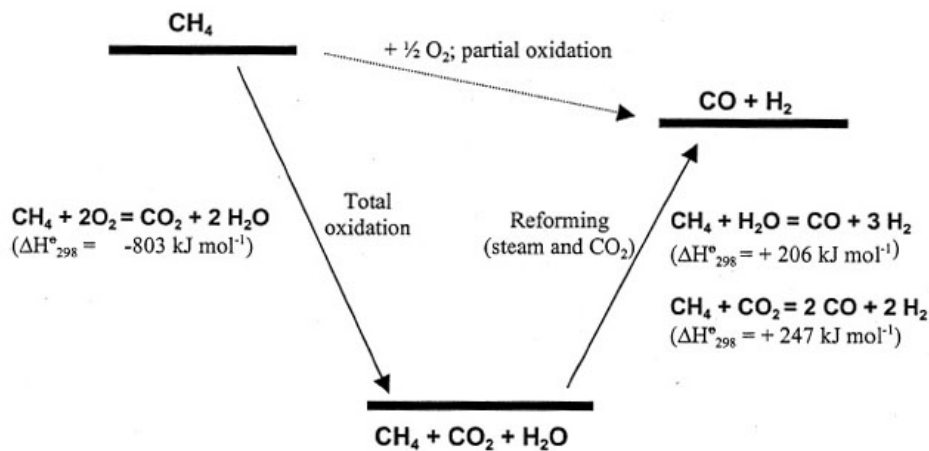
προς σχηματισμό *syngas* από τους Heitnes *et al.* (1994) και Schmidt *et al.* (1994). Επιλεκτικότητες σε *synthesis gas* πάνω από 90% (μίγματος  $H_2:CO$  2:1), πάνω από 90% μετατροπή του  $CH_4$  και πλήρης μετατροπή του  $O_2$  επιτεύχθηκαν σε επιστρωμένους με ρόδιο κεραμικούς μονόλιθους με χρόνο επαφής της τάξης των  $10^{-3}$  sec. Με τους καταλύτες πλατίνας υπό τις ίδιες συνθήκες, η επιλεκτικότητα σε  $H_2$  πέφτει στο 70% ενώ σε καταλύτες παλλαδίου ο καταλύτης δίνει αμέσως εναποθέσεις άνθρακα.

### **5.3. Μηχανισμοί μερικής οξειδωσης μεθανίου**

Ένας αξιοσημείωτος όγκος δουλειάς σχετικά με τη διευκρίνιση του μηχανισμού μερικής οξειδωσης του μεθανίου έχει γίνει εδώ και αρκετό καιρό και θα δούμε παρακάτω κάποιες από τις πιο πειστικές μελέτες. Δύο γενικοί μηχανισμοί έχουν προταθεί για να εξετασθούν για την οξειδωτική μετατροπή του μεθανίου σε *syngas*.

- i. Ένας έμμεσος μηχανισμός που εμπλέκει την ολική οξειδωση του μεθανίου ακολουθούμενη από αντιδράσεις ξηρής αναμόρφωσης και αναμόρφωσης με ατμό. Στο μηχανισμό αυτό συχνά αναφέρονται ως "μηχανισμός αντιδράσεων καύσης και αναμόρφωσης" ή "*combustion and reforming reactions mechanism*" (CRR).
- ii. Ένας άμεσος μηχανισμός στον οποίο ο επιφανειακός άνθρακας και το οξυγόνο μπορούν να συνδυαστούν για να δώσουν πρωτεύοντα προϊόντα και είναι γνωστός ως "μηχανισμός άμεσης μερικής οξειδωσης" ή "*direct partial oxidation mechanism*" (DPO).

Η πρώτη αναφορά στον μηχανισμό DPO έγινε από τους Prettre *et al.* (1946). Τα πειράματά τους επαναλήφθηκαν από τους Vermeiren *et al.* (1992), δείχνοντας ότι η κατά μήκος της κλίνης του καταλύτη κατανομή της θερμοκρασίας δεν ήταν ομοιόμορφη. Συγκεκριμένα στο μπροστά μέρος του καταλύτη, η θερμοκρασία ήταν σημαντικά υψηλότερη το πιο πίσω τμήμα και από τη θερμοκρασία του φούρνου. Επιπροσθέτως, οι York *et al.* (1993) επανέλαβαν την δουλειά των Choudary *et al.* (1992), οι οποίοι χρησιμοποιούσαν υψηλούς ρυθμούς ροής αντιδρώντων σε καταλύτη Ni/MgO, σε μια προσπάθεια να επιτύχουν κατανομές προϊόντων εκτός ισορροπίας. Αυτές οι μελέτες κατέδειξαν μια αρχική εξώθερμη αντίδραση, ακολουθούμενη από ενδόθερμες διεργασίες και έτσι προτάθηκε ένας μηχανισμός που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 5.3.1. Μηχανισμός μερικής οξειδωσης μεθανίου [York, Xiao και Green, 2003].

Αρχικά, μέρος του μεθανίου αντιδρά με οξυγόνο για να δώσει διοξείδιο του άνθρακα και νερό, και στη συνέχεια αυτά τα προϊόντα αναμορφώνουν το εναπομένον μεθάνιο για να δώσουν *syngas*. Σε αυτό το μηχανισμό αντιδράσεων, το *synthesis gas* είναι δευτερεύον προϊόν. Αργότερα, οι Green *et al.* (1990), μελέτησαν την επίδραση των συνθηκών αντίδρασης στην κατανομή των προϊόντων της μερικής οξειδωσης μεθανίου. Ξανά ο μηχανισμός *CRR*, ευθυνόταν για το γεγονός ότι σε υψηλότερες ταχύτητες ή λόγους μεθανίου/οξυγόνου, η επιλεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό αυξάνεται εις βάρος της παραγωγής *syngas*, υποδεικνύοντας ότι το *syngas*, είναι δευτερεύον προϊόν. Ο δεύτερος μηχανισμός μερικής οξειδωσης, ο μηχανισμός *DPO*, έχει προταθεί από τους Hickman και Schmidt (1992,1993), για να δώσει εξήγηση στα αποτελέσματά τους στα οποία χρησιμοποίησαν μονολιθικούς καταλύτες επιστρωμένους με ρόδιο και πλατίνα υπό αδιαβατικές συνθήκες και πολύ μικρούς χρόνους παραμονής. Σε αυτό τον προτεινόμενο μηχανισμό το *synthesis gas* παράγεται ως πρωτεύον προϊόν.



Κατασκεύασαν ένα μοντέλο το οποίο συνδύαζε τα βήματα της στοιχειακής προσρόφησης, εκρόφησης και των αντιδράσεων επιφανείας που λάμβαναν



χώρα σε ένα μηχανισμό του οποίου κάποια από τα πιο σημαντικά βήματα φαίνονται στις παραπάνω εξισώσεις. Όλα τα πειραματικά αποτελέσματα που έλαβαν πάνω σε καταλύτες ροδίου και πλατίνας, ταίριαζαν στο μοντέλο τους με απόκλιση ενός μικρού ποσοστού, ενώ οι μεταβολές στις επιλεκτικότητες σε μονοξειδίο του άνθρακα και υδρογόνο επίσης αναπαράγονταν πολύ καλά από το μοντέλο. Για παράδειγμα παρατηρήθηκε υψηλότερη επιλεκτικότητα σε υδρογόνο επάνω στον καταλύτη ροδίου σε σχέση με τον καταλύτη πλατίνας (86% και 60% αντίστοιχα), ενώ οι επιλεκτικότητες σε μονοξειδίο του άνθρακα ήταν σχεδόν ίδιες (92% και 95% αντίστοιχα). Η διαφορά στις επιλεκτικότητες σε  $H_2$  μεταξύ των δύο καταλυτών εξηγήθηκε με την σχετικά υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση  $H_{ads} + O_{ads} = HO_{ads}$  στον καταλύτη ροδίου, και αυτό προέκυψε από τις προβλέψεις του μοντέλου τους. Επίσης βρήκαν ότι η θερμοκρασία της κλίνης του καταλύτη ήταν υψηλότερη για την πλατίνα απ' ό,τι για το ρόδιο. Αυτό υποδεικνύει ότι, ο καταλύτης ροδίου είναι περισσότερο επιλεκτικός προς το σχηματισμό *synthesis gas* σαν πρωτεύον προϊόν, καθώς η διαδρομή αυτή είναι πιο εξώθερμη από την έμμεση διαδρομή που εμπλέκει ολική οξείδωση, και η οποία μπορεί να ωφελείται περισσότερο σε καταλύτη πλατίνας. Τέλος έδειξαν ότι αυξανόμενου του ρυθμού ροής των αντιδρώντων, παρατηρήθηκε αύξηση στην επιλεκτικότητα προς *synthesis gas*, σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που είδαμε παραπάνω. Αυτές οι παρατηρήσεις δε μπορούν να εξηγηθούν εύκολα χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό *CRR*.

Αργότερα, υπήρξαν μελέτες του μηχανισμού μερικής οξείδωσης επάνω σε διάφορους καταλύτες υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Οι Weng *et al.* (2000, 2001), μελέτησαν υποστηριζόμενους καταλύτες Ροδίου και ρουθηνίου χρησιμοποιώντας επί τόπου φασματοσκοπία FTIR και βρήκαν ότι το μονοξειδίο είναι το πρωτεύον προϊόν της αντίδρασης μερικής οξείδωσης του μεθανίου επάνω σε καταλύτη Rh-SiO<sub>2</sub>. Η άμεση οξείδωση του μεθανίου είναι το κύριο μονοπάτι του σχηματισμού *synthesis gas* επάνω σε καταλύτες Rh-SiO<sub>2</sub>. Το CO<sub>2</sub> είναι το πρωτεύον προϊόν της μερικής οξείδωσης του μεθανίου επάνω σε καταλύτες Ru-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Ru-SiO<sub>2</sub>. Η κυρίαρχη διαδρομή της αντίδρασης σχηματισμού *syngas* επάνω σε καταλύτες Ru-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι του μηχανισμού *CRR*. Σε καταλύτες Rh-SiO<sub>2</sub> ο κύριος μηχανισμός αντίδρασης είναι προφανώς ο *DPO*, και επίσης ο μηχανισμός φαίνεται να σχετίζεται με τη συγκέντρωση του O<sub>2</sub> στην είσοδο. Οι Nakagawa *et al.* (1999, 2001), έδειξαν ότι με καταλύτες Ir-TiO<sub>2</sub> και Rh-SiO<sub>2</sub>, η παραγωγή *syngas*, γινόταν μέσω του μηχανισμού *CRR*. Παρόλα αυτά με καταλύτες Rh-TiO<sub>2</sub> και Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, αρχικά έλαβε χώρα στην μπροστινή πλευρά της κλίνης του καταλύτη, ενδόθερμη

αποδόμηση του  $\text{CH}_4$ , του εναποτιθέμενου άνθρακα και των  $\text{CH}_x$  σε  $\text{H}_2$  και έπειτα ο εναποτιθέμενος άνθρακας και τα διάφορα  $\text{CH}_x$  είδη οξειδώνονταν σε  $\text{CO}_x$ . Η διαδρομή αντίδρασης της μερικής οξείδωσης του μεθανίου σε καταλύτες με ρόδιο εξαρτάται κατά πολύ από το υλικό υποστήριξης.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω στοιχεία για το μηχανισμό μερικής οξείδωσης του μεθανίου πάνω σε υποστηριζόμενους καταλύτες ευγενών μετάλλων, φαίνεται ότι και οι δύο μηχανισμοί μπορούν να λάβουν χώρα. Οι συνθήκες της αντίδρασης μπορούν να μεταβάλουν τις διαδρομές της αντίδρασης.

## **6. Υπολογιστική προσομοίωση**

### **6.1. Το υπολογιστικό πρόγραμμα CHEMKIN**

Αρκετά υπολογιστικά εργαλεία έχουν αναπτυχθεί για την μελέτη του ρόλου διαφόρων παραμέτρων και στοιχείων σε ιδανικά συστήματα καύσης. Για παράδειγμα μοντέλα προανεμιγμένης στρωτής φλόγας ξεκίνησαν να εμφανίζονται τη δεκαετία του '60, περίπου την ίδια στιγμή που η έρευνα αποκάλυπτε ιδέες για τους μηχανισμούς χημικής κινητικής των αντιδράσεων. Πολλές από τις καινούργιες γνώσεις σχετικά με την κινητική εκείνη την εποχή ήταν αποτέλεσμα δοσοληψίας μεταξύ μοντέλων και πειραμάτων στις προανεμιγμένες στρωτές φλόγες.

Τα αρχικά μοντέλα για στρωτές φλόγες, ήταν αναποτελεσματικά και δύσκολα στη χρήση, μέχρι που μια ομάδα ερευνητών (πειραματικοί και θεωρητικοί χημικοί και μαθηματικοί) στο Sandia National Laboratories του Livermore της California, ανέπτυξαν ένα εξαιρετικά καλύτερο μοντέλο φλόγας. Εκείνη η ομάδα επίσης ανέπτυξε μοντέλα και για άλλα κοινά, ιδανικά, μηδενικών διαστάσεων προβλήματα καύσης, συμπεριλαμβανομένων των αντιδραστήρα εμβολικής ροής, αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, αντιδραστήρα σταθερού όγκου και μηχανή ταχείας συμπίεσης. Το συνολικό πακέτο λογισμικού της ομάδας ονομάστηκε "CHEMKIN - A Chemical Kinetics Software Package", δηλαδή ένα πακέτο λογισμικού χημικής κινητικής.

Το πακέτο λογισμικού CHEMKIN, προσέφερε μία πολύ βολική "διεπαφή" για τον προσδιορισμό μηχανισμών χημικής κινητικής των αντιδράσεων, θερμοχημικών δεδομένων, και παραμέτρων μεταφοράς, μαζί με το λογισμικό υπολογιστών που ήταν απαραίτητο για την αξιολόγηση των διάφορων ιδιοτήτων απαραίτητων για τον έλεγχο των εξισώσεων. Κάθε ένα από τα διακριτά μοντέλα συστημάτων ήταν τόσο καλό ή και καλύτερο από κάθε συγκριτικό μοντέλο διαθέσιμο εκείνη την εποχή, και οι συγγραφείς έκαναν ολόκληρο το πακέτο διαθέσιμο στη γενικότερη κοινότητα που ασχολούταν με την καύση, χωρίς πληρωμή. Επιπρόσθετα στην ευρεία λειτουργικότητά του, η διανομή του πηγαίου κώδικα του CHEMKIN, το έκανε ευκολότερο για άλλους να μετατρέψουν τους κώδικες ώστε να ταιριάζουν στις οποιεσδήποτε ιδιαίτερες ανάγκες, επιταχύνοντας έτσι κατά πολύ την ανάπτυξη των δυνατοτήτων της προσομοίωσης καύσης προς νέες κατευθύνσεις.

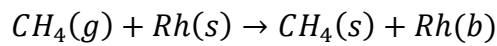
Αυτός ο ελκυστικός συνδυασμός εξαιρετικής λειτουργικότητας, ευκολίας και μηδενικού κόστους, έκανε γρήγορα το CHEMKIN το εργαλείο

λογισμικού πρώτο σε επιλογή στον κόσμο της τεχνολογίας καύσης και σύντομα έγινε το βιομηχανικό στάνταρ. Αυτό το αποτέλεσμα είχε κατά κάποιο τρόπο αναπάντεχες επιδράσεις. Πλέον δεν ήταν απαραίτητο μια ερευνητική ομάδα να αναπτύξει το δικό της υπολογιστικό εργαλείο, ειδικά τα εξαιρετικά εξειδικευμένα μοντέλα που απαιτούνταν για την επίλυση δύσκολων διαφορικών εξισώσεων, χαρακτηριστικό των συστημάτων χημικής κινητικής. Έγινε εύκολο για τους ερευνητές παντού να αναπαράγουν υπολογιστικά αποτελέσματα που είχαν διεξαχθεί αλλού. Επιπλέον το CHEMKIN, έδωσε τη δυνατότητα σε ερευνητές με φαινομενικά μη υπαρκτή εξειδίκευση στη μοντελοποίηση να "χτίσουν" ένα υπολογιστικό εργαλείο για την εργασία τους πολύ εύκολα. Επίσης, ένας ερευνητής μπορούσε να πάει πλέον σε έναν άλλο ερευνητικό οργανισμό οπουδήποτε στον κόσμο και να γίνει γρήγορα πλήρως "λειτουργικός" καθώς ο νέος οργανισμός χρησιμοποιούσε ακριβώς τα ίδια εργαλεία μοντελοποίησης.

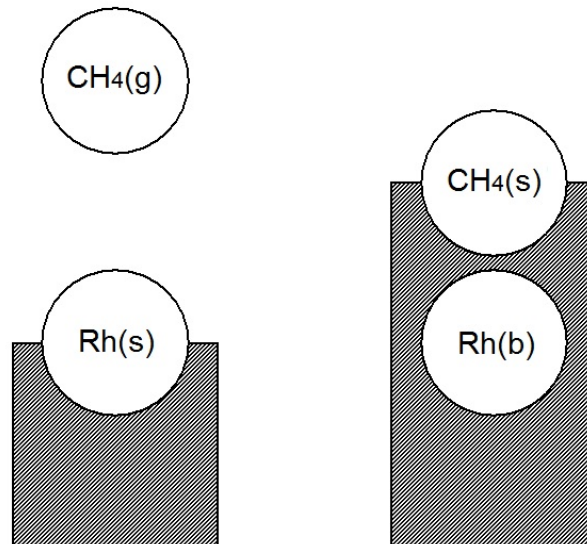
## **6.2. Φορμαλισμός των ενεργών κέντρων**

Οι αντιδράσεις επιφανείας μπορεί να εμπλέκουν είδη αερίου φάσης (gas phase species), είδη επιφανείας (surface species) και είδη κυρίως σώματος (bulk species), (εννοώντας κυρίως σώματος του ρευστού ή του στερεού). Παρακάτω θα δούμε τον τρόπο που γράφονται στο πρόγραμμα CHEMKIN, οι αντιδράσεις που εμπλέκουν είδη επιφανείας και κυρίως σώματος. Οι εκφράσεις γράφονται χρησιμοποιώντας σαν δείκτη (g) όταν αναφερόμαστε σε είδη αερίου φάσης (gaseous), (s) όταν αναφερόμαστε σε είδη επιφανείας (surface), και (b) όταν αναφερόμαστε σε είδη κυρίως σώματος (bulk).

Ένα χημικό είδος που βρίσκεται στο επάνω στρώμα της επιφάνειας του στερεού, με άλλα λόγια ένα επιφανειακό είδος, καταλαμβάνει ένα κέντρο. Για παράδειγμα ένα άτομο ροδίου καταλαμβάνει ένα κέντρο και συμβολίζεται ως Rh(s). Ένα άλλο είδος, έστω ένα μόριο μεθανίου, CH<sub>4</sub>(g) από την αέρια φάση μπορεί να έρθει και να "κάτσει" πάνω από το άτομο ροδίου, και έτσι να "κολλήσει" (stick), ή να προσροφηθεί (adsorb) στο κέντρο, όπως φαίνεται και στο σχήμα [6.2.1]. Τότε, το άτομο ροδίου που βρισκόταν στην επιφάνεια, σκεπάζεται, οπότε δεν θεωρείται πλέον διαθέσιμο για να αντιδράσει με το αέριο, οπότε δεν είναι πλέον είδος επιφανείας. Έχει γίνει είδος κυρίως σώματος Rh(b), ενώ το μόριο μεθανίου το οποίο βρίσκεται τώρα στο επάνω στρώμα της επιφάνειας του στερεού είναι είδος επιφανείας CH<sub>4</sub>(s). Σύμφωνα με την παραπάνω περιγραφή, ο φορμαλισμός της αντίδρασης είναι:



Εξ. 6.2.1



Σχήμα 6.2.1. Αναπαράσταση αντίδρασης προσρόφησης χρησιμοποιώντας τον φορμαλισμό των ενεργών κέντρων. [Chemkin Input Manual].

### 6.3. Βασικές εκφράσεις ρυθμού αντίδρασης

Ένας μηχανισμός χημικής κινητικής για καταλυτικές αντιδράσεις επιφανείας, μπορεί να περιλαμβάνει  $I$  αντιδράσεις επιφανείας, που να εμπλέκουν μέχρι και  $K$  χημικά είδη, όπου  $K$  είναι ο συνολικός αριθμός των ειδών (αέριου φάσης, επιφανείας, ή κυρίως σώματος) στο σύστημα. Οι αντιδράσεις μπορούν να είναι αναστρέψιμες όπου συμπεριλαμβάνονται και οι προς τα δεξιά και προς τα αριστερά ρυθμοί αντίδρασης, ή μη αναστρέψιμες όπου λαμβάνονται υπ όψιν μόνο οι προς τα δεξιά ρυθμοί αντίδρασης.

Για τις αντιδράσεις επιφανείας, ο καθαρός ρυθμός παραγωγής  $\dot{s}_k$  είναι σε μονάδες (mole/cm<sup>2</sup>/sec) για κάθε ένα από τα  $K$  είδη, ανεξαρτήτου φάσης. Ο καθαρός ρυθμός παραγωγής του κάθε είδους, είναι το άθροισμα των ρυθμών παραγωγής όλων των αντιδράσεων που συμπεριλαμβάνουν τα  $k$  είδη όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση.

$$\dot{s}_k = \sum_{i=1}^I v_{ki} q_i \quad (k = 1, \dots, K) \quad \text{Εξ. 6.3.1}$$

Όπως και με τις αντιδράσεις αερίου φάσης, οι στοιχειομετρικές σταθερές μπορεί να είναι μη-ακέραιοι για τις εκφράσεις του ολικού ρυθμού, και η καθαρή στοιχειομετρική σταθερά δίνεται από την εξίσωση:

$$v_{ki} = v''_{ki} - v'_{ki} \quad \text{Εξ. 6.3.2}$$

Οι καθαρές στοιχειομετρικές σταθερές για τις αντιδράσεις επιφανείας καθορίζονται από την βιβλιοθήκη των αντιδράσεων επιφανείας του CHEMKIN. Η μεταβλητή  $q_i$  του ρυθμού προόδου για την  $i$  αντίδραση δίνεται από τη διαφορά των προς τα δεξιά και των προς τα αριστερά ρυθμών. Από προεπιλογή, ο νόμος δράσης των μαζών όπως φαίνεται στην εξίσωση [6.3.3], χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει τους προς τα δεξιά και προς τα αριστερά ρυθμούς βασιζόμενος στις στοιχειομετρικές σταθερές και τις συγκεντρώσεις των ειδών.

$$q_i = k_{fi} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v'_{ki}} - k_{ri} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v''_{ki}} \quad \text{Εξ. 6.3.3}$$

Η προς τα δεξιά σταθερά του ρυθμού  $k_{fi}$  για τις  $I$  αντιδράσεις υποτίθεται (από προεπιλογή) ότι εξαρτάται από τη θερμοκρασία μέσω της σχέσης του Arrhenius όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση.

$$k_{fi} = A_i T^{\beta_i} e^{-\frac{E_i}{R_c T}} \quad \text{Εξ. 6.3.4}$$

Οι τρεις παράμετροι της εξίσωσης του Arrhenius (*προ-εκθετικός συντελεστής  $A_i$ , αδιάστατος εκθέτης  $\beta_i$ , και ενέργεια ενεργοποίησης  $E_i$* ), απαιτούνται σαν είσοδος στο αρχείο εισόδου αντιδράσεων επιφανείας για κάθε αντίδραση. Για τις αναστρέψιμες αντιδράσεις οι προς τα αριστερά σταθερές του ρυθμού  $k_{ri}$  σχετίζονται με τις προς τα δεξιά σταθερές μέσω των σταθερών ισορροπίας όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση.

$$k_{ri} = \frac{k_{fi}}{K_{ci}} \quad \text{Εξ. 6.3.5}$$

#### **6.4. Συντελεστές προσκόλλησης "sticking coefficients"**

Για κάποιους απλούς μηχανισμούς αντιδράσεων επιφανείας, είναι βολικό να προσδιοριστεί η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης επιφανείας με όρους ενός συντελεστή προσκόλλησης "sticking coefficient", παρά με έναν πραγματικό ρυθμό αντίδρασης. Αυτός ο συντελεστής στην πραγματικότητα εκφράζει την πιθανότητα να προσκολληθεί ένα χημικό είδος στην επιφάνεια. Αυτή η προσέγγιση, επιτρέπεται μόνο όταν υπάρχει ακριβώς ένα είδος αερίου φάσης που να αντιδρά με την επιφάνεια. Οι αντιδράσεις με σταθερά προσκόλλησης, μπορεί να περιλαμβάνουν οποιονδήποτε αριθμό ειδών επιφανείας ή κυρίως σώματος σαν αντιδρώντα, και οποιονδήποτε αριθμό ειδών οποιασδήποτε φάσης σαν προϊόντα.

Σε τέτοιες περιπτώσεις μπορεί κανείς να έχει μια πειραματική μέτρηση, ή τη διαίσθηση (βασισμένη στην αντίστοιχη εμπειρία από παρόμοιες περιπτώσεις) σχετικά με την πιθανότητα του να λάβει χώρα μια συγκεκριμένη διεργασία όταν συμβαίνει σύγκρουση μεταξύ ενός δοθέντος είδους αερίου φάσης με την επιφάνεια. Για πληρότητα όταν εκφράζεται μια αντίδραση επιφανείας όσον αφορά τη σταθερά ρυθμού, παρέχεται μια σχέση μετατροπής μεταξύ αυτής της σταθεράς προσκόλλησης και της συνήθους έκφρασης του ρυθμού. Ο πραγματικός ρυθμός αντίδρασης (σε moles/cm<sup>2</sup>/sec), προέρχεται από την πιθανότητα μαζί με τις συχνότητες σύγκρουσης της αερίου φάσης. Οι αδιάστατες σταθερές προσκόλλησης, έχουν μια μορφή που μοιάζει με της εξίσωσης του Arrhenius όπως φαίνεται παρακάτω.

$$\gamma_i = \min \left[ 1, a_i T^{b_i} \exp \left( -\frac{c_i}{R_c T} \right) \right] \quad \text{Εξ. 6.4.1}$$

Σε αυτή την περίπτωση οι μεταβλητές  $\gamma_i$ ,  $a_i$  και  $b_i$  είναι αδιάστατες, και η  $c_i$  έχει μονάδες αντίστοιχες του γινομένου  $R_c T$ , που είναι η πραγματική σταθερά του αερίου που θα χρησιμοποιούταν για τις ενέργειες ενεργοποίησης της αντίδρασης, πολλαπλασιασμένη με τη θερμοκρασία. Σαν παρατήρηση αναφέρεται εδώ ότι το  $\gamma_i$  ορίζεται ως πιθανότητα, και έτσι θα πρέπει να κυμαίνεται από 0 έως 1 για να έχει νόημα.

Για την μετατροπή των συντελεστών προσκόλλησης στις συνήθεις σταθερές ρυθμού, χρησιμοποιείται η συχνότητα σύγκρουσης των αερίων ειδών με την στερεά επιφάνεια όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση.

$$k_{fi} = \gamma_i \frac{\prod_{j=1} \sigma_j^{v'_{ji}}}{(\Gamma_{tot})^m} \sqrt{\frac{RT}{2\pi W_k}}$$

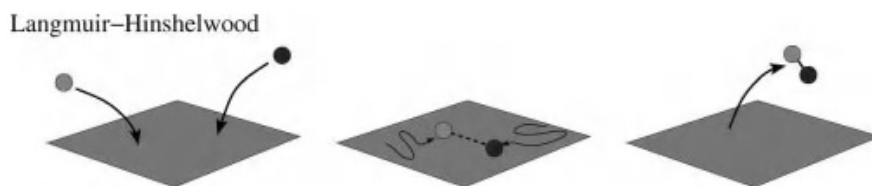
Εξ. 6.4.2

Εδώ,  $R$  είναι η γενική σταθερά των αερίων,  $W_k$  είναι το μοριακό βάρος των ειδών αερίου φάσης,  $\Gamma_{tot}$  είναι συνολική συγκέντρωση των κέντρων επιφανείας αθροισμένη για όλες τις φάσεις επιφανείας (αριθμός των moles των κέντρων επιφανείας ανά μονάδα επιφανείας), και  $m$  είναι το άθροισμα όλων των στοιχειομετρικών σταθερών των αντιδρώντων που είναι είδη επιφανείας. Ο όρος που περιλαμβάνει τη μεταβλητή  $\Gamma_{tot}$  υψωμένη στην  $m$ , χρειάζεται να μετατραπεί τη μορφή της αδιάστατης σταθεράς προσκόλλησης σε μονάδες κατάλληλες για την σταθερά ρυθμού. Ο όρος στο υπόριζο απαρτίζει τη συχνότητα σύγκρουσης μεταξύ αερίου και επιφανείας.

### **6.5. Αντιδράσεις Langmuir-Hinshelwood**

Οι αντιδράσεις επιφανείας συχνά περιγράφονται χρησιμοποιώντας ολικές αντιδράσεις παρά μια σειρά από στοιχειακές αντιδράσεις. Μια από τις πιο κοινές εκφράσεις ολικού ρυθμού που χρησιμοποιείται για της αντιδράσεις επιφανείας είναι η έκφραση Langmuir-Hinshelwood (LH). Η έκφραση αυτή εφαρμόζεται εκεί που η προσρόφηση και η εκρόφηση θεωρείται ότι είναι σε ισορροπία και μια αντίδραση επιφανείας μεταξύ προσροφημένων ειδών καθορίζει το ρυθμό. Όταν χρησιμοποιείται μια αντίδραση της μορφής LH, μπορεί μια και μόνο ολική αντίδραση να απαρτίζει ολόκληρο το μηχανισμό χημικής κινητικής επιφανείας. Το Langmuir κομμάτι του ονόματος, προέρχεται από τη συμπερίληψη των ισόθερμων προσρόφησης του Langmuir, που υποθέτουν ότι, τα κέντρα προσρόφησης στην επιφάνεια είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους (η προσρόφηση γίνεται σε ένα κέντρο), ότι τα κέντρα είναι ισοδύναμα, και ότι η κάλυψη της επιφάνειας μειώνει τον αριθμό των κέντρων διαθέσιμων μόνο για προσρόφηση, αλλά δεν επηρεάζει την αλληλεπίδραση μεταξύ προσρόφησης και εκρόφησης.

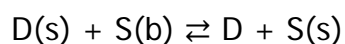
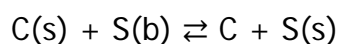
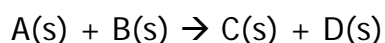
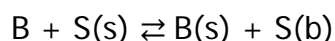
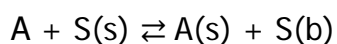




Σχήμα 6.5.1. Αναπαράσταση αντίδρασης επιφανείας τύπου Langmuir-Hinshelwood. [Deutschmann O. 2012]

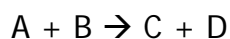
Στο παρακάτω παράδειγμα φαίνονται τα χαρακτηριστικά της αντίδρασης τύπου LH. Τα είδη A και B, προσροφόνται στην επιφάνεια, αντιδρούν προς προϊόντα C και D, τα οποία μπορούν στη συνέχεια να εκροφηθούν. Η αντίδραση μεταξύ των προσροφημένων A και B, υποτίθεται ότι περιορίζει το ρυθμό προόδου (rate-limiting) και είναι μη-αναστρέψιμη, ενώ οι διεργασίες προσρόφησης-εκρόφησης, υποτίθενται ότι είναι σε ισορροπία. Με βάση το φορμαλισμό LH, οι στοιχειώδεις αντιδράσεις (elementary reactions) που φαίνονται παρακάτω, θα αντικατασταθούν από μια κύρια ολική αντίδραση (global reaction) η οποία ρητά δεν περιλαμβάνει είδη επιφανείας.

Στοιχειώδεις αντιδράσεις:



\* Εδώ το στοιχείο S, αντιπροσωπεύει το στοιχείο επιφανείας.

Αντίδραση Langmuir-Hinshelwood



Η συγκέντρωση αυτή ενός αριθμού στοιχειωδών αντιδράσεων σε μία ολική αντίδραση, έχει σαν αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση της έκφρασης του ρυθμού από την απλή έκφραση της δράσης μάζας. Έτσι η μεταβλητή του ρυθμού προόδου δίνεται τώρα από την εξίσωση:

$$q = \frac{kK_A[X_A]K_B[X_B]}{(1 + K_A[X_A] + K_B[X_B] + K_C[X_C] + K_D[X_D])^2} \quad \text{Εξ. 6.5.1}$$

Όπου  $K$  είναι οι σταθερές ισορροπίας για τα βήματα προσρόφησης-εκρόφησης και  $[X_i]$  είναι οι συγκεντρώσεις των ειδών. Σαν προϊόντα, τα C και D, δεν εμφανίζονται στον αριθμητή αλλά σαν προσροφημένα είδη καταλαμβάνουν τα κέντρα επιφανείας, οπότε εμφανίζονται στον παρανομαστή. Η μεταβλητή  $k$  είναι εκφρασμένη σε όρους παραμέτρων Arrhenius όπως και οι μεταβλητές  $K$ . Η σταθερά ισορροπίας ορίζεται ως  $K = AT^\beta \exp\left(-\frac{H}{RT}\right)$ , παράλληλα με την σπάντα έκφραση των σταθερών ρυθμού.

## 7. Ανάπτυξη του μοντέλου

### 7.1. Πειραματική διάταξη

Η διπλωματική εργασία αυτή αφορά τη μοντελοποίηση του πρότυπου εργαστηριακού καταλυτικού αντιδραστήρα των Navalho, *et al.* (2013), για τη μελέτη και μοντελοποίηση του συστήματός τους και χρήση των πειραματικών μετρήσεων και δεδομένων.

Η διάταξη αυτή γενικά, αποτελείται από τον καταλυτικό αντιδραστήρα μερικής οξειδωσης και όργανα ελέγχου και λήψης μετρήσεων. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από ένα κωνικό τμήμα απ' όπου το προανεμιγμένο μίγμα καυσίμου αέρα, μπαίνει στον αναμορφωτή και ένα κυλινδρικό τμήμα όπου είναι τοποθετημένος ο καταλύτης. Ο μονολιθικός καταλύτης που έχει χρησιμοποιηθεί εδώ, αποτελείται από έναν κυψελοειδή μονόλιθο από κορδιερίτη (υπόστρωμα) ενώ στα τοιχώματά του έχει εναποτεθεί μια επίστρωση με καταλύτη. Η σύσταση του καταλύτη έχει υποθεθεί ότι είναι 4% κατά βάρος Rh/  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Τα επιπλέον χαρακτηριστικά του καταλύτη φαίνονται στον παρακάτω πίνακα [7.1.1].

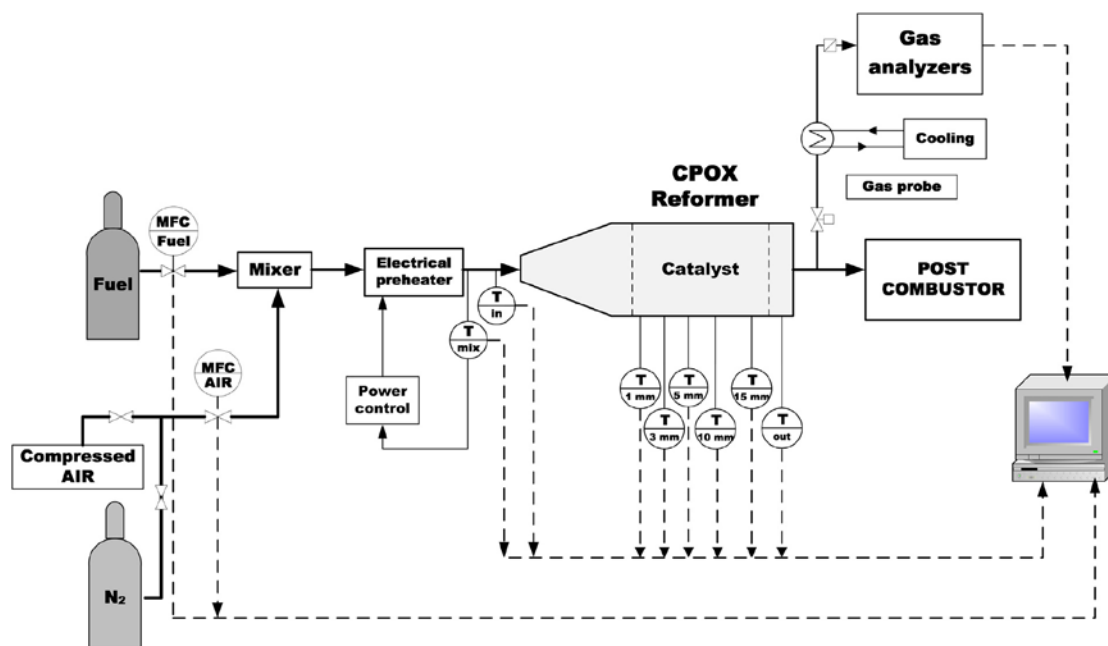
<b>Γεωμετρικές ιδιότητες του κυψελοειδή μονόλιθου μετά την επίστρωση.</b>	
Διάμετρος μονόλιθου [cm]	3.7
Μήκος μονόλιθου [cm]	2
Πυκνότητα κυψελών [CPSI]	600
Σχήμα κυψελών [-]	Τετράγωνο
Πορώδες κλίνης [%]	70
Ειδική επιφάνεια [cm <sup>-1</sup> ]	32.27
Υδραυλική διάμετρος κυψέλης [cm]	0.087
Πάχος επίστρωσης [μm]	40

Πίνακας 7.1.1, Ιδιότητες του μονόλιθου μετά την εφαρμογή της επίστρωσης.

Η αξονική κατανομή της θερμοκρασίας κατά μήκος του μονόλιθου μετρήθηκε με θερμοζεύγη τύπου K (με θήκη προστασίας από inconel διαμέτρου 0,5mm). Κάθε ένα από τα πέντε θερμοζεύγη τοποθετήθηκε σε διαφορετικά κανάλια στο εσωτερικό του μονόλιθου στα 1, 3, 5, 10 και 15 mm κατά την αξονική κατεύθυνση.

Η δειγματοληψία των καυσαερίων έγινε από αερόψυκτο ανοξειδωτο καθετήρα (probe) και το δείγμα στάλθηκε σε βαθμονομημένους αναλυτές

αερίων που μετρούσαν  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , και  $CH_4$ . Τα συμπυκνώματα, είχαν αφαιρεθεί πριν τους αναλυτές αερίων μέσω φίλτρου τεφλόν και παγίδας συμπυκνωμάτων. Γι αυτό και η ποσότητα του νερού στο αναμορφωμένο προϊόν επαναυπολογίστηκε από τις μετρήσεις των υπολοίπων κυρίων ειδών και την ισότητα μαζών καθ' όλη τη διαδικασία. Ένα σχήμα της εν' λόγω πειραματικής εγκατάστασης και της μετρητικής της διάταξης φαίνεται και παρακάτω.



Σχήμα 7.1.1, Πειραματική διάταξη. [Navalho et al. 2013].

## 7.2. Πειραματική διαδικασία

Κατά το ξεκίνημα, ρεύμα προθερμασμένου αέρα με ροή 30NL/min πέρασε μέσα από τον αντιδραστήρα, έτσι ώστε να προθερμάνει τον μονόλιθο και να επιτευχθεί ελάχιστη θερμοκρασία 270°C. Αφού επιτεύχθηκε η επιθυμητή θερμοκρασία, εφαρμόσθηκε ροή καυσίμου 2NL/min και αναλογία αέρα καυσίμου 0,34, έτσι ώστε να γίνει ανάφλεξη στον αναμορφωτή. Στη συνέχεια, οι συνθήκες ροής όσον αφορά τη ροή καυσίμου και το λόγο αέρα καυσίμου, τέθηκαν στις δοκιμαστικές τιμές. Κατά τη μετάβαση από τη μία δοκιμή στην άλλη, ο αναμορφωτής αφηνόταν να επανέλθει σε σταθερή λειτουργία (για 15 λεπτά), πριν ξεκινήσει η λήψη μετρήσεων της επόμενης δοκιμής. Ο λόγος αέρα-καυσίμου ( $\lambda$ ), ορίζεται ως ο λόγος μεταξύ πραγματικού και στοιχειομετρικού λόγου αέρα-καυσίμου. Για μίγμα μεθανίου-αέρα, ο στοιχειομετρικός λόγος αέρα καυσίμου βασίζεται στην στοιχειομετρία της

αντίδρασης πλήρους οξειδωσης. Ο λόγος αέρα-καυσίμου συναρτήσει του εισερχόμενου οξυγόνου και μεθανίου, δίνεται από τη σχέση:

$$\lambda = \frac{\dot{n}_{O_2}}{2\dot{n}_{CH_4}}$$

### 7.3. Υπολογισμός ροής όγκου μίγματος

Καθώς τα στοιχεία της ροής που δίνονται από την πειραματική διαδικασία, αφορούν τη ροή όγκου του καυσίμου στην έξοδο του από τη φιάλη, θα πρέπει να υπολογιστεί η ροή όγκου του μίγματος για τη θερμοκρασία εισόδου του στον αναμορφωτή.

Με την υπόθεση ότι ο αέρας περιέχει οξυγόνο και άζωτο σε αναλογίες 21% και 79% αντίστοιχα, η αναλογία mole οξυγόνου και αέρα θα είναι:

$n_{air} = 4.76 n_{O_2}$  και αυτό, γιατί το άζωτο είναι 3,76 φορές περισσότερο από το οξυγόνο στον αέρα ( $0,79/0,21 = 3,76$ ). Επομένως η σχέση που δίνει το λόγο αέρα καυσίμου θα δίνεται από τη σχέση οξυγόνου-μεθανίου που δόθηκε παραπάνω ως εξής:

$$\left. \begin{array}{l} n_{air} = 4.76 n_{O_2} \\ \lambda = \frac{\dot{n}_{O_2}}{2\dot{n}_{CH_4}} \end{array} \right\} \Rightarrow n_{air} = 2 \cdot 4.76 \cdot \lambda \cdot n_{CH_4} \Rightarrow$$

$$\boxed{n_{air} = 9.52 \cdot \lambda \cdot n_{CH_4}}$$

Εξ. 7.3.1

Στη συνέχεια με την υπόθεση ότι το μίγμα υπακούει στην καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων (παραδοχή που γίνεται αρκετά συχνά), διαιρώντας κατά μέλη, φαίνεται ότι η αναλογία παροχής mole, είναι και αναλογία παροχής όγκων, δηλαδή:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\dot{n}_{air}}{\dot{n}_{CH_4}} = \frac{\frac{P \cdot \dot{V}_{air}}{R \cdot T}}{\frac{P \cdot \dot{V}_{CH_4}}{R \cdot T}} \\ n_{air} = 9.52 \cdot \lambda \cdot n_{CH_4} \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} \frac{\dot{n}_{air}}{\dot{n}_{CH_4}} = \frac{\dot{V}_{air}}{\dot{V}_{CH_4}} \\ n_{air} = 9.52 \cdot \lambda \cdot n_{CH_4} \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$\dot{V}_{air} = 9.52 \cdot \lambda \cdot \dot{V}_{CH_4}$$

Εξ. 7.3.2

Άρα η συνολική παροχή όγκου του μίγματος συναρτήσει της παροχής όγκου του καυσίμου, θα δίνεται από τη σχέση:

$$\dot{V}_{mix} = \dot{V}_{CH_4} + 9.52 \cdot \lambda \cdot \dot{V}_{CH_4} \Rightarrow \dot{V}_{mix} = \dot{V}_{CH_4} \cdot (1 + 9.52 \cdot \lambda)$$

Εξ. 7.3.3

Για την αντιστοίχιση της ίδιας παροχής όγκου σε άλλη θερμοκρασία αλλά ίδια πίεση, πάλι μέσω της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων γίνεται:

$$\frac{P\dot{V}_1 = nRT_1}{P\dot{V}_2 = nRT_2} \Rightarrow \dot{V}_2 = \dot{V}_1 \cdot \left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Εξ. 7.3.4

## **7.4. Μοντελοποίηση στο Chemkin**

### **7.4.1. Σύσταση του μοντέλου**

Στο περιβάλλον του Chemkin, σαν πρώτη εκδοχή του μοντέλου προσομοίωσης, θα αναπαραστήσουμε τη διεργασία με 3 στοιχεία. Μία είσοδο μίγματος (external source of inlet gas), τον αναμορφωτή-αντιδραστήρα (honeycomb monolith reactor), και την έξοδο από τον αντιδραστήρα (outlet flow (product) of reactor).

Σε αρκετές παρόμοιες προσομοιώσεις, ο αντιδραστήρας προσομοιώνεται ως αντιδραστήρας εμβολικής ροής, PFR (plug-flow reactor). Η προσέγγιση αυτή δεν είναι εντελώς λανθασμένη, παραβλέπει όμως αρκετά στοιχεία που αφορούν τις ιδιομορφίες του μονόλιθου σαν κατασκευή, πράξη που έχει επιπτώσεις στη διαμόρφωση της ροής. Προσομοιώνει επίσης τη διεργασία με τρόπο που δε συμπεριλαμβάνει τις στοιχειακές αντιδράσεις μεταξύ ατόμων και μορίων του εισερχόμενου αερίου και του καταλύτη (elementary reactions), αλλά τις ολικές αντιδράσεις (global reactions), προσέγγιση η οποία αφαιρεί πληροφορίες για την επίδραση της κάθε αντίδρασης ως προς το σύνολο του μηχανισμού. Καθώς λοιπόν γίνεται δυνατή από το πρόγραμμα η χρήση του στοιχείου (honeycomb monolith reactor), που προσεγγίζει τη διεργασία λεπτομερέστερα, κρίθηκε ότι είναι προτιμότερη η χρήση του σε σχέση με τον PFR. Οι Nogare *et al.* (2008) εφάρμοσαν ένα μοντέλο εμβολικής ροής και ένα ετερογενές μοντέλο, εκ των οποίων και τα δύο συμπεριελάμβαναν λεπτομερή χημεία καταλυτικής μερικής οξειδωσης μεθανίου. Κατέληξαν ότι η πρώτη εκδοχή, δεν ήταν σε θέση να προβλέψει τα προφίλ των ειδών στην πρώτη περιοχή του καταλύτη, ενώ το ετερογενές μοντέλο έδινε ικανοποιητικά αποτελέσματα σε όλο το εύρος του καταλύτη.

### **7.4.2. Μηχανισμοί χημικής κινητικής**

Η μοντελοποίηση των χημικών διεργασιών με αυτό τον τρόπο, απαιτεί την ύπαρξη τριών αρχείων που να περιγράφουν τη χημική κινητική της συνολικής διεργασίας. Το πρώτο αρχείο (gas-phase kinetics file), περιλαμβάνει στοιχεία για τη χημική κινητική των ομογενών αντιδράσεων της αέριας φάσης, το δεύτερο (surface kinetics file), περιλαμβάνει στοιχεία για τις αντιδράσεις

επιφανείας, ενώ το τρίτο (thermodynamics data file) εμπεριέχει στοιχεία για τις θερμοδυναμικές ιδιότητες όλων των ειδών που υπάρχουν στα άλλα δύο αρχεία.

#### **7.4.2.1. Αρχείο κινητικής αέριας φάσης**

Πιο συγκεκριμένα, το αρχείο εισόδου κινητικής αέριας φάσης, παρέχει μία συμβολική περιγραφή του μηχανισμού στοιχειακών χημικών αντιδράσεων. Αυτό το αρχείο, χρησιμοποιείται κατά την προ-επεξεργασία (pre-processing), όπως και τα άλλα δύο αρχεία έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένα αρχείο (chem.asc) το οποίο περιέχει όλα τα απαραίτητα στοιχεία του χημικού μηχανισμού και είναι αυτό το οποίο χρησιμοποιείται από το μοντέλο την ώρα της προσομοίωσης. Το αρχείο κινητικής αέριας φάσης, περιέχει πληροφορίες για τα στοιχεία, τα είδη, για θερμοδυναμικά δεδομένα και το μηχανισμό της αντίδρασης. Τα δεδομένα των στοιχείων διαβάζονται πρώτα και στη συνέχεια τα υπόλοιπα με τη σειρά που αναφέρθηκαν. Τα θερμοδυναμικά δεδομένα, μπορούν εναλλακτικά να δίνονται στο αρχείο *thermodynamics data file*. Στην πρώτη προσέγγιση ο μηχανισμός που θα χρησιμοποιηθεί είναι ο *GRI-Mech 3.0*

#### **7.4.2.2. Αρχείο κινητικής επιφανείας**

Το αρχείο εισόδου κινητικής επιφανείας (surface kinetics file), παρέχει συμβολική περιγραφή του μηχανισμού αντιδράσεων επιφανείας. Περιλαμβάνει πληροφορίες για τα *site* της επιφάνειας, για τα επιφανειακά είδη, για τις φάσεις στο κύριο σώμα, για τα είδη στο κύριο σώμα, θερμοδυναμικά δεδομένα, και τον μηχανισμό αντιδράσεων. Όλα τα δεδομένα εισόδου είναι προαιρετικά, αλλά τα χημικά είδη που εμπεριέχονται στις αντιδράσεις, θα πρέπει να έχουν πρώτα οριστεί ως είδη επιφανείας ή ως είδη ενεργών κέντρων *sites species*, και θα πρέπει να έχουν συσχετιστεί με θερμοδυναμικά δεδομένα που να περιέχονται είτε στο ίδιο αρχείο, είτε στο αρχείο θερμοδυναμικών δεδομένων.

#### **7.4.2.3. Αρχείο θερμοδυναμικών δεδομένων**



Τέλος το αρχείο θερμοδυναμικών δεδομένων, περιέχει: τους συντελεστές  $a_1, a_2, \dots$  των πολυωνύμων που δίνουν το  $C_p$ , την ενθαλπία και την εντροπία συναρτήσει της θερμοκρασίας:

$$\frac{C_{pk}^o}{R} = a_{1k} + a_{2k}T_k + a_{3k}T_k^2 + a_{5k}T_k^4 \quad \text{Εξ. 7.4.2.3.1}$$

$$\frac{H_k^o}{RT_k} = a_{1k} + \frac{a_{2k}}{2}T_k + \frac{a_{3k}}{3}T_k^2 + \frac{a_{4k}}{4}T_k^3 + \frac{a_{5k}}{5}T_k^4 + \frac{a_{6k}}{T_k} \quad \text{Εξ. 7.4.2.3.2}$$

$$\frac{S_k^o}{R} = a_{1k} \ln T_k + a_{2k}T_k + \frac{a_{3k}}{2}T_k^2 + \frac{a_{4k}}{3}T_k^3 + \frac{a_{5k}}{4}T_k^4 + a_{7k} \quad \text{Εξ. 7.4.2.3.3}$$

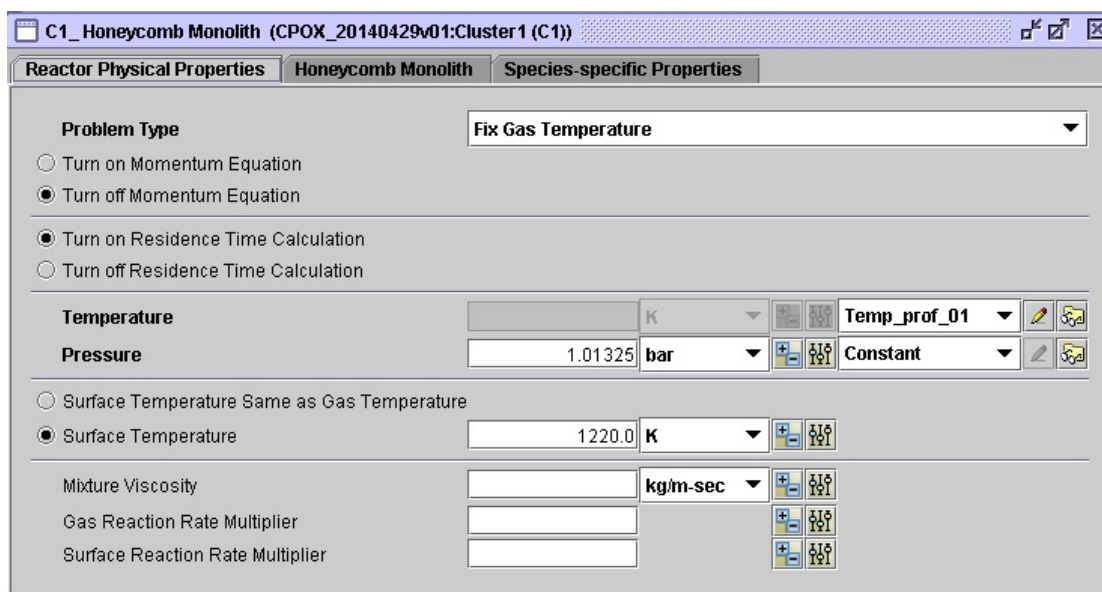
Επίσης περιέχει τα ονόματα των ειδών, τη στοιχειακή τους σύνθεση, το ηλεκτρικό τους φορτίο και ένα δείκτη της φάσης στην οποία βρίσκονται.

### **7.4.3. Φυσικές ιδιότητες του αντιδραστήρα**

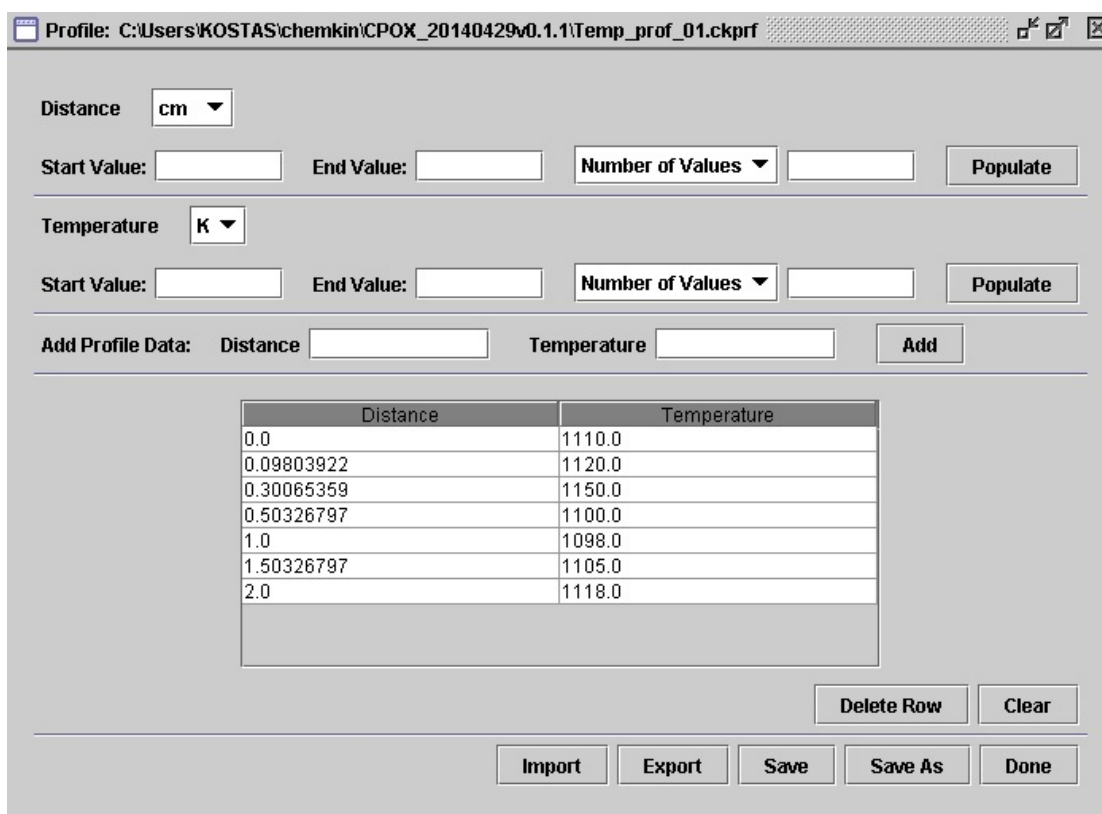
Αρχικά θα πρέπει να προσδιοριστεί εάν το πρόγραμμα θα λύσει το πρόβλημα λύνοντας την εξίσωση ενέργειας, ή εάν θα λύσει με δεδομένο το θερμοκρασιακό προφίλ και εστιάζοντας στη χημεία της διεργασίας. Επιλέχθηκε ο δεύτερος τρόπος, καθώς πρέπει να εξετασθεί κατά πόσον λειτουργεί ο χημικός μηχανισμός που έχει επιλεγεί, σε σχέση με την έκβαση του φαινομένου, κάνοντας αποτίμηση των αποτελεσμάτων του μοντέλου σε σύγκριση με πειραματικά αποτελέσματα.

Στην περίπτωση αυτή, το θερμοκρασιακό προφίλ που θα χρησιμοποιηθεί, δίνεται από τις πειραματικές μετρήσεις των θερμοκρασιών κατά μήκος του μονόλιθου από τα πέντε θερμοζεύγη και εισάγεται στο πρόγραμμα σε μορφή αρχείου `.csv`. Η πίεση όπως και στα πειράματα, έχει τεθεί ίση με την ατμοσφαιρική, ενώ η θερμοκρασία επιφανείας, λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι ο καταλυτικός μονόλιθος απορροφά συνεχώς θερμότητα από την αέρια φάση (λόγω των εξώθερμων αντιδράσεων) αλλά αποθηκεύει και ένα ποσοστό, θα έχει υψηλότερη θερμοκρασία από το αέριο σε κάθε σημείο, η οποία και θα εκτιμάται.

Η συνεκτικότητα του μίγματος επιλέχθηκε να υπολογίζεται από το πρόγραμμα συναρτήσει κάθε δεδομένης θερμοκρασίας με βάση τις ιδιότητες που απορρέουν από τα στοιχεία του λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής. Μια εικόνα των όσων περιγράφηκαν παραπάνω δίνεται παρακάτω, καθώς και μια εικόνα του θερμοκρασιακού προφίλ σε κάθε θέση.



Εικόνα 7.4.3.1, Φυσικές ιδιότητες του αντιδραστήρα.



Εικόνα 7.4.3.2, Θερμοκρασιακό προφίλ πειραματικών μετρήσεων.

#### 7.4.4. Ιδιότητες του καταλύτη

Στη συνέχεια, πρέπει να προσδιοριστεί η ενεργός επιφάνεια του καταλύτη (*active surface area*) μονάδες επιφανείας. Έχοντας την ειδική επιφάνεια σε  $\text{cm}^{-1}$ , μπορεί να υπολογιστεί η ενεργός επιφάνεια του καταλύτη πολλαπλασιάζοντας πολύ απλά με τον συνολικό όγκο. Έτσι:

$$V_{cat} = \frac{\pi D^2}{4} L$$

Όπου για:

$D = 3,7 \text{ cm}$  Η διάμετρος του μονόλιθου

$L = 2 \text{ cm}$  Το μήκος του μονόλιθου

Προκύπτει:  $V_{cat} = 21,504 \text{ cm}^2$

και επομένως:  $A_{as} = 21,504 \cdot 32,27 \Rightarrow A_{as} = 693.94 \text{ cm}^2$

The image shows a software interface for entering catalyst data. It has four rows of input fields with dropdown menus for units:

- Catalyst Information
- Catalyst (Precious Metal) Weight: [ ] g
- Metal Surface Area: [ ] cm2/g
- Metal Dispersion: [ ] %
- Active Surface Area: [ 693.94 ] cm2

Εικόνα 7.4.4.1, Ενεργός επιφάνεια καταλύτη

#### 7.4.5. Ιδιότητες του μονόλιθου

Όσον αφορά τις ιδιότητες του μονόλιθου, εισάγουμε τις διαστάσεις που ζητούνται (μήκος και διάμετρος). Εισάγεται, η πυκνότητα κελιών σε  $C_{psi}$ , και το πάχος τοιχώματος κελιού *cell wall thickness* το οποίο αντιστοιχεί στο πάχος επίστρωσης, όπως αυτά έχουν δοθεί στον πίνακα 7.1.1. Στη συνέχεια ζητείται η πτώση πίεσης κατά μήκος του μονόλιθου. Στη δημοσίευση των Navalho *et al.* (2013) η πτώση πίεσης κατά μήκος του μονόλιθου θεωρείται αμελητέα, ενώ το ίδιο έχει διατυπωθεί και από τους Berreta *et al.*, (2009). Παρ' όλα αυτά, καθώς η πτώση πίεσης είναι υπολογίσιμη, με τη βοήθεια της σχέσης των Konstandopoulos & Johnson (2003) για πτώση πίεσης σε μονόλιθους, υπολογίζεται όπως φαίνεται παρακάτω και εισάγεται στο πρόγραμμα για λόγους πληρότητας.

### 7.4.5.1. Υπολογισμός πτώσης πίεσης

Η σχέση που δίνει την πίεσης πτώση σε κανάλι τετραγωνικής διατομής με βάση το μοντέλο για μονόλιθους των Konstandopoulos and Johnson (2003), είναι η ακόλουθη:

$$\Delta P = \frac{\mu_{ex} Q_0}{2 V_0} (\alpha + w)^2 \frac{4 F L^2}{3 a^4} \quad \text{Εξ. 7.4.5.1.1}$$

Όπου:

- $\mu_{ex} \left[ \frac{kg}{m s} \right]$ : Η δυναμική συνεκτικότητα στην έξοδο του μονόλιθου  
 $\alpha = 8,7 \cdot 10^{-4} [m]$ : Το πλάτος του καναλιού, το οποίο αντιστοιχεί στην υδραυλική διάμετρο που έχει δοθεί στον πίνακα 7.1.1  
 $w = 4 \cdot 10^{-5} [m]$ : Το πάχος της επιστρώσης όπως έχει δοθεί στον πίνακα 6.1.1  
 $L = 0,02 [m]$ : Το μήκος του μονόλιθου που έχει δοθεί στον πίνακα 7.1.1  
 $F = 28,454$ : Συντελεστής  
 $V_0 = a^2 L = 8,7 \cdot 10^{-4} \cdot 0,02 = 1,74 \cdot 10^{-5} [m^3]$ : Ο όγκος ενός καναλιού του μονόλιθου

Υπολογισμός δυναμικής συνεκτικότητας  $\mu_{ex}$ :

Η δυναμική συνεκτικότητα  $\mu_{ex}$  μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση Sutherland κάνοντας την παραδοχή ότι το καυσαέριο έχει τα ίδια χαρακτηριστικά με τον αέρα:

$$\mu = \frac{b T^{3/2}}{T + S} \left[ \frac{kg}{m s} \right] \quad \text{Εξ. 7.4.5.1.2}$$

Οι σταθερές  $b$  και  $S$  για αέρα είναι:

$$b = 1,458 \cdot 10^{-6} \left[ \frac{kg}{m s K^{1/2}} \right]$$

$$S = 110,4 [K]$$

$T = 1110 [K]$ : Η μετρούμενη θερμοκρασία στην έξοδο σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις, στην περίπτωση ροής καυσίμου 8L/min.

Έτσι η δυναμική συνεκτικότητα στην έξοδο είναι:

$$\mu_{ex} = 4,418 \cdot 10^{-5} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m s}} \right]$$

Υπολογισμός παροχής όγκου στην έξοδο  $\dot{Q}_{ex}$

Αφού η μέγιστη παροχή καυσίμου που έχει δοθεί από τα πειραματικά δεδομένα είναι 8L/min, θα υπολογιστεί την πτώση πίεσης για την αντίστοιχη παροχή μίγματος που προκύπτει από την ανάμειξη με αέρα σε λόγο αέρα-καυσίμου  $\lambda=0.31$ . Η πτώση πίεσης αυτή που θα υπολογιστεί για αυτή την παροχή όγκου μίγματος, θα χρησιμοποιηθεί και για τις υπόλοιπες περιπτώσεις που θα αναλυθούν.

Χρειάζεται η παροχή όγκου μίγματος στην έξοδο του μονόλιθου, έτσι υπολογίζεται αρχικά η παροχή όγκου στην είσοδό του, και μέσω της πυκνότητας, υπολογίζεται η παροχή μάζας. Τέλος έχοντας την παροχή μάζας (η οποία διατηρείται), υπολογίζεται η πυκνότητα στην έξοδο (με βάση την ανάλυση καυσαερίων) και την παροχή όγκου στην έξοδο.

Από την εξίσωση 7.3.3, έχουμε:

$$\dot{Q}_{mix} = \dot{Q}_{CH_4} \cdot (1 + 9.52 \cdot \lambda) = \frac{8 \cdot 10^{-3}}{60} \cdot (1 + 9,52 \cdot 0,31) = 5,268 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{sec}} \right]$$

$$\left. \begin{aligned} \rho_{mix} &= \frac{P \overline{MW}_{CH_4,air}}{R T} \cdot 10^{-3} \\ \overline{MW}_{CH_4,air} &= \frac{\dot{Q}_{CH_4}}{\dot{Q}_{mix}} MW_{CH_4} + \frac{\dot{Q}_{air}}{\dot{Q}_{mix}} MW_{air} = 0.253 \cdot 16 + 0.747 \cdot 28.84 = 25.59 \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow \rho_{mix} = 1.046 \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$$

$$\dot{m}_{mix} = \dot{Q}_{mix} \cdot \rho_{mix} = 5.51 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right]$$

Επομένως η παροχή όγκου στην έξοδο του καταλύτη θα είναι:

$$\dot{Q}_{ex} = \frac{\dot{m}_{mix}}{\rho_{mix,ex}} \quad \text{Εξ. 7.4.5.1.3}$$

$$\rho_{mix,ex} = \frac{P \overline{MW}_{ex}}{R T_{ex}} \cdot 10^{-3} \quad \text{Εξ. 7.4.5.1.4}$$

Το μέσο μοριακό βάρος του μίγματος στα καυσαέρια υπολογίζεται με βάση τα πειραματικά μετρούμενα κλάσματα όγκου [Πιν. 7.4.5.1.1] και τα μοριακά βάρη των χημικών ειδών του καυσαερίου στην έξοδο σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\overline{MW}_{ex} = \sum_{i=1}^N x_i \cdot MW_i \quad \text{Εξ. 7.4.5.1.5}$$

Χ [%]	Κλάσματα όγκου καυσαερίου επί ξηρού			
	H2	CO	CO2	CH4
35.9	17.5	2	0.1	44.5

Πιν. 7.4.5.1.1 Πειραματικά δεδομένα κλασμάτων όγκου καυσαερίου επί ξηρού.

Έτσι από την εξίσωση 7.4.5.1.5, προκύπτει:

$$\overline{MW}_{ex} = 18,974 \text{ [gr/mole]}$$

από την εξίσωση 7.4.5.1.4:

$$\rho_{mix,ex} = 0.2083 \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$$

και τέλος από την εξίσωση 7.4.5.1.3:

$$\dot{Q}_{mix,ex} = 0.00264 \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right]$$

Η παραπάνω παροχή όγκου, αφορά όλο τον μονόλιθο, ενώ η πτώση πίεσης μελετάται για ένα μόνο κανάλι. Έτσι, διαιρώντας την παροχή αυτή με τον αριθμό των καναλιών που έχει ο συγκεκριμένος μονόλιθος και αφού ο μονόλιθος έχει 600 Cpsi (cells per square inch), υπολογίζεται ότι ανά τετραγωνικό εκατοστό υπάρχουν:

$$\frac{600 \frac{\text{cells}}{\text{inch}^2}}{6.4516 \frac{\text{cm}^2}{\text{inch}^2}} = 93 \frac{\text{cells}}{\text{cm}^2}$$

Άρα στην συνολική μετωπική επιφάνεια του μονόλιθου, υπάρχουν:

$$93 \frac{\text{cells}}{\text{cm}^2} \cdot \frac{\pi D^2}{4} = 93 \cdot \frac{3.14 \cdot 3.7^2}{4} = 999,945 \text{ cells}$$

Η παροχή όγκου που περνά από ένα κελί είναι  $\frac{0.00264}{999,945} = 2,64 \cdot 10^{-6} \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right]$

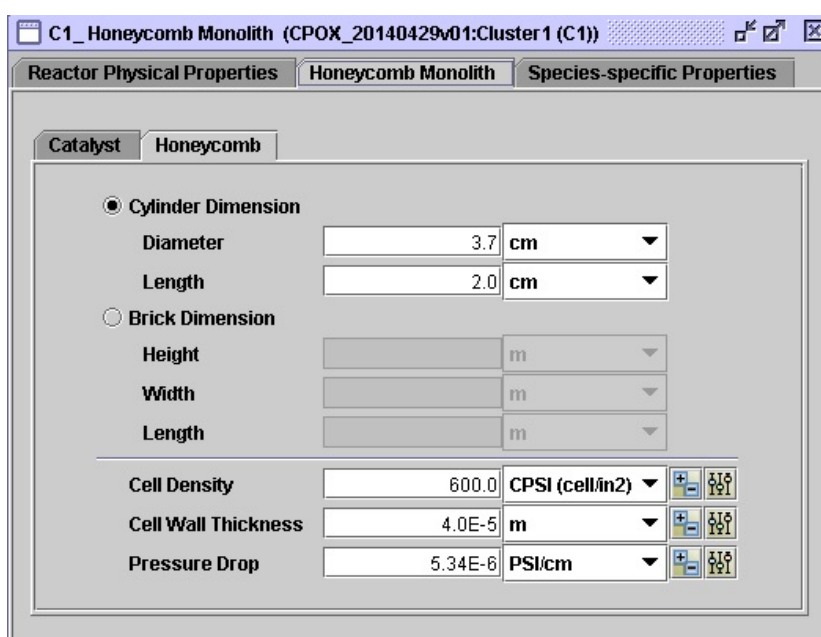
Τελικά από την εξίσωση 7.4.5.1.1, υπολογίζουμε την πτώση πίεσης κατά μήκος όλου του μονόλιθου:

$$\Delta P = 0.0737 \text{ Pa} \quad \eta \quad 1,07 \cdot 10^{-5} \text{ psi}$$

Αφού η πτώση πίεσης αυτή είναι υπολογισμένη για όλο το μήκος του μονόλιθου, που είναι 2cm, η πτώση πίεσης ανά cm, θα είναι:

$$\Delta P = 5.34 \cdot 10^{-6} \left[ \frac{\text{psi}}{\text{cm}} \right]$$

Παρατηρείται τελικά ότι όντως η πτώση πίεσης είναι πολύ μικρή και μπορεί να αμεληθεί.



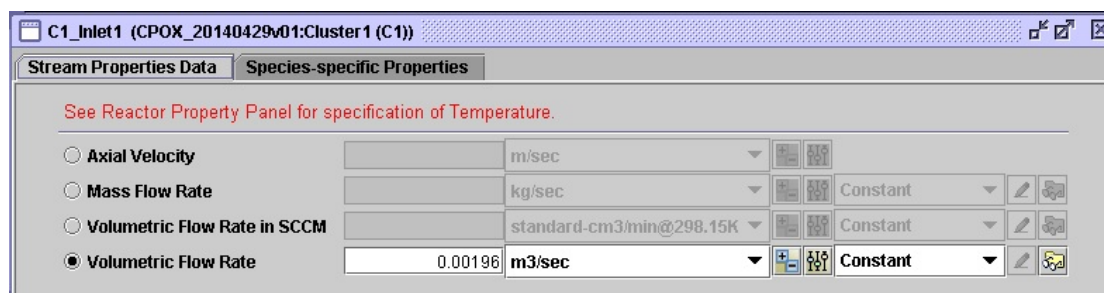
Εικόνα 7.4.5.1, Ιδιότητες μονόλιθου

#### 7.4.6. Ιδιότητες ροής εισόδου

Ζητείται να προσδιοριστεί αρχικά η ροή όγκου του μίγματος που εισέρχεται στο μονόλιθο. Παραπάνω έχει υπολογιστεί η παροχή όγκου του μίγματος αλλά σε θερμοκρασία 298,15K. Με τον τρόπο που λειτουργεί το πρόγραμμα, αφού έχει επιλεγεί να λυθεί το πρόβλημα με δεδομένο θερμοκρασιακό προφίλ, πρέπει να δοθεί η παροχή όγκου του μίγματος στη θερμοκρασία εισόδου. Η θερμοκρασία αυτή έχει μετρηθεί κατά τη διεξαγωγή του πειράματος και έτσι υπολογίζεται η παροχή όγκου του μίγματος όπως φαίνεται παρακάτω:

Όπως και πιο πάνω, από την καταστατική εξίσωση τελείων αερίων, διαιρώντας κατά μέλη τις εξισώσεις για τις δύο συνθήκες εισόδου, φαίνεται ότι η αναλογία παροχών όγκου, είναι και αναλογία θερμοκρασιών:

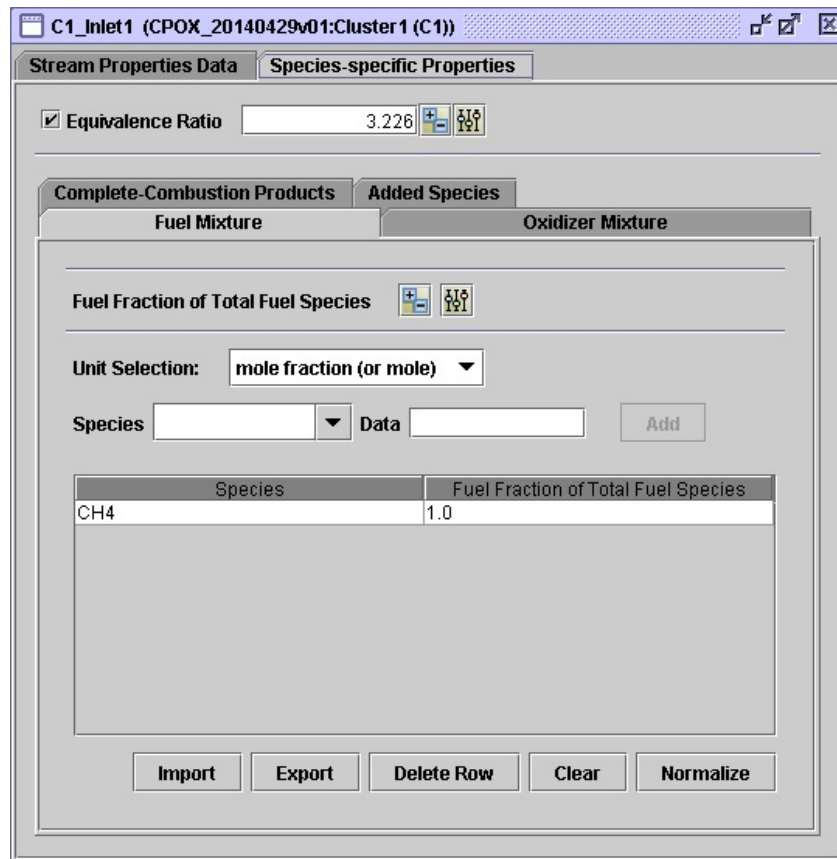
$$\frac{P \cdot \dot{V}_1 = n \cdot R \cdot T_1}{P \cdot \dot{V}_2 = n \cdot R \cdot T_2} \Rightarrow \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \dot{V}_2 = \frac{T_2}{T_1} \cdot \dot{V}_1 \quad \text{Εξ. 7.4.6.1}$$



Εικόνα 7.4.6.1, Ιδιότητες ροής, (ροή όγκου)

Στη συνέχεια, ζητούνται οι ιδιότητες των ειδών του μίγματος εισόδου. Αρχικά ο λόγος ισοδυναμίας *equivalence ratio* που ζητείται εδώ αντιστοιχεί στο λόγο καυσίμου-αέρα, δηλαδή το  $1/\lambda$ . Πιο κάτω, εισάγονται τα ποσοστά καθενός συστατικού από τα μίγματα καυσίμου και οξειδωτικού. Στην προκειμένη περίπτωση όσον αφορά το καύσιμο δεν έχουμε μίγμα, αλλά ένα συστατικό το μεθάνιο, ενώ στο μίγμα οξειδωτικού, έχουμε 21% O<sub>2</sub> και 79% N<sub>2</sub>. Σαν προϊόντα πλήρους καύσης, εισάγονται τα συστατικά H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>.





Εικόνα 7.4.6.2, Ιδιότητες χημικών ειδών εισόδου

Αφού έγινε η κατάστρωση του μοντέλου, και αφού είδαμε τον τρόπο και το λόγο που συμπληρώνονται κάποια από τα "κελιά" με τιμές μεταβλητών, διαστάσεων και χαρακτηριστικών μεγεθών, παρακάτω θα αναλυθεί το πώς συμπεριφέρεται το μοντέλο αυτό στις μεταβολές κάποιων μεγεθών και θα συγκριθούν τα αποτελέσματα που δίνει με πειραματικές τιμές αλλά και τιμές από το μοντέλο της προαναφερθείσας δημοσίευσης.

## **8. Ανάλυση του μοντέλου**

Κατά την ανάλυση του μοντέλου που θα ακολουθήσει, θα εξετασθεί πώς ανταποκρίνεται σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας, με βάση βέβαια και τα πειραματικά δεδομένα που υπάρχουν από την αναφερόμενη δημοσίευση. Θα γίνει σύγκριση και με τα πειραματικά δεδομένα αλλά και με τα αποτελέσματα του μοντέλου των Navalho *et al.* (2013), και στη συνέχεια θα συζητηθούν τα συμπεράσματα της σύγκρισης ως προς τις πιθανές ομοιότητες ή διαφορές αν υπάρχουν.

### **8.1. Διαφορετικές παροχές όγκου καυσίμου**

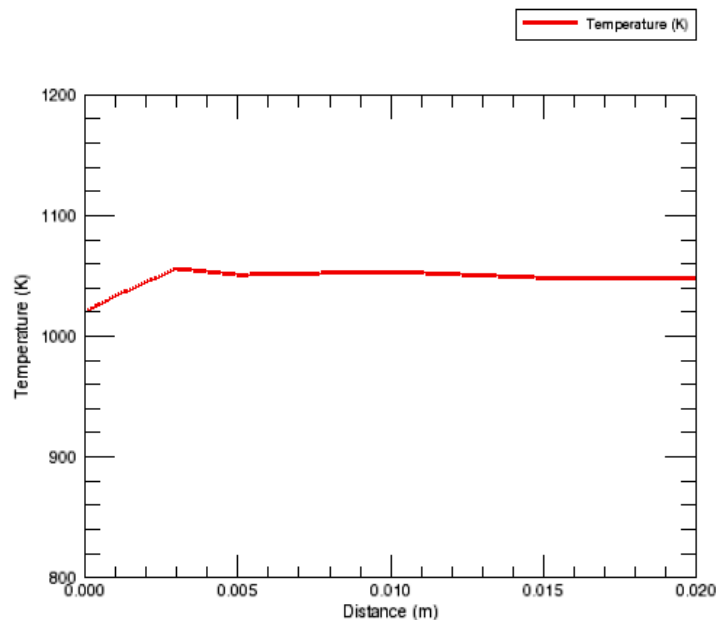
Η παρακάτω ανάλυση στηρίζεται στην εφαρμογή διαφορετικών παροχών όγκων καυσίμου με στόχο την μελέτη της απόκρισης του μοντέλου όσον αφορά την επιλεκτικότητα σε  $H_2$  και  $CO$ , αλλά και την μετατροπή του μεθανίου. Παράλληλα θα υπολογιστούν και τα κλάσματα mole του διοξειδίου του άνθρακα και του αζώτου με στόχο να εξετασθεί κατά πόσον τείνει ο μηχανισμός προς ολική οξειδωση ή όχι, με βάση πάντα τις παραμέτρους που έχουν τεθεί.

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα της δημοσίευσης, η ανάλυση γίνεται για παροχές όγκων καυσίμου 2, 4, 6, και 8 NL/min, και για σταθερό λόγο αέρα καυσίμου  $\lambda = 0,31$ . Ακολουθώντας λοιπόν τη διαδικασία για τον υπολογισμό της παροχής όγκου μίγματος που έχει προαναφερθεί στο κεφάλαιο [8.3], υπολογίζονται οι παροχές όγκου μίγματος για όλες τις περιπτώσεις παροχών όγκου καυσίμου και τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

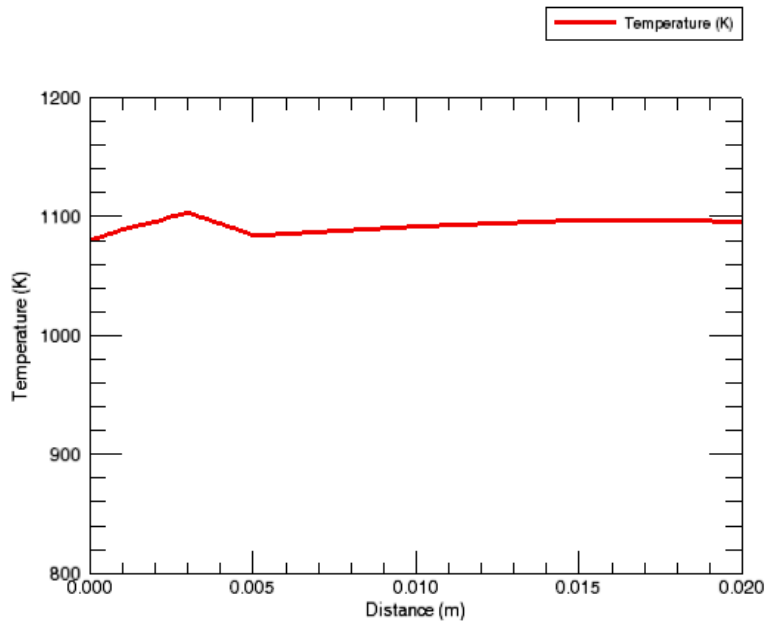
Παροχή όγκου καυσίμου [NL/min]	Παροχή όγκου καυσίμου [L/min]	Θερμοκρασία εισόδου [K]	Παροχή όγκου μίγματος [m <sup>3</sup> /s]
2	2.183	1020	0.000451
4	4.366	1080	0.000954
6	6.549	1090	0.001445
8	8.732	1110	0.001961

Πίνακας 8.1.1. Υπολογισμός παροχής όγκου μίγματος στην είσοδο του αντιδραστήρα.

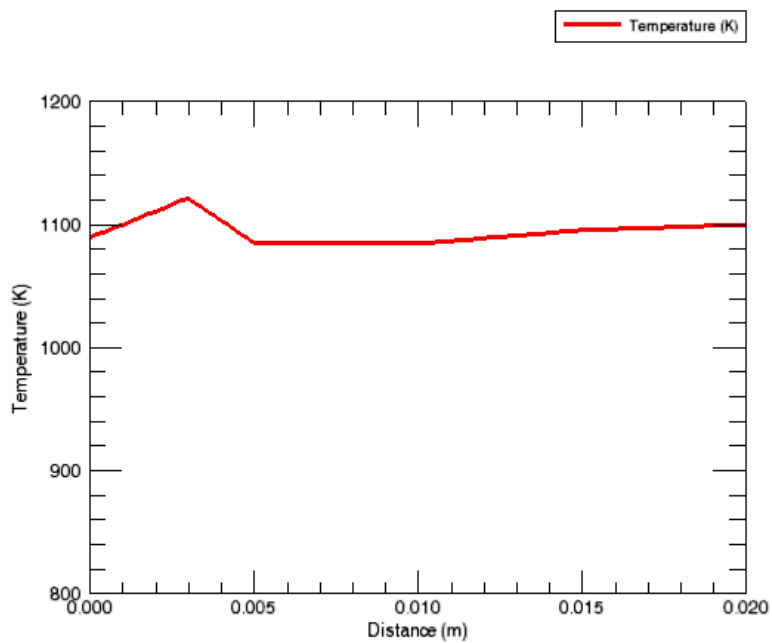
Στη συνέχεια, παίρνοντας από τη δημοσίευση τις μετρημένες τιμές για τις θερμοκρασίες κατά μήκος του καταλύτη κατασκευάζονται τα θερμοκρασιακά προφίλ, τα οποία και εισάγονται στο πρόγραμμα για επίλυση του προβλήματος με τη δυνατότητα "fix gas temperature". Τα θερμοκρασιακά προφίλ για κάθε περίπτωση παροχής εισόδου φαίνονται παρακάτω σε μορφή διαγραμμάτων.



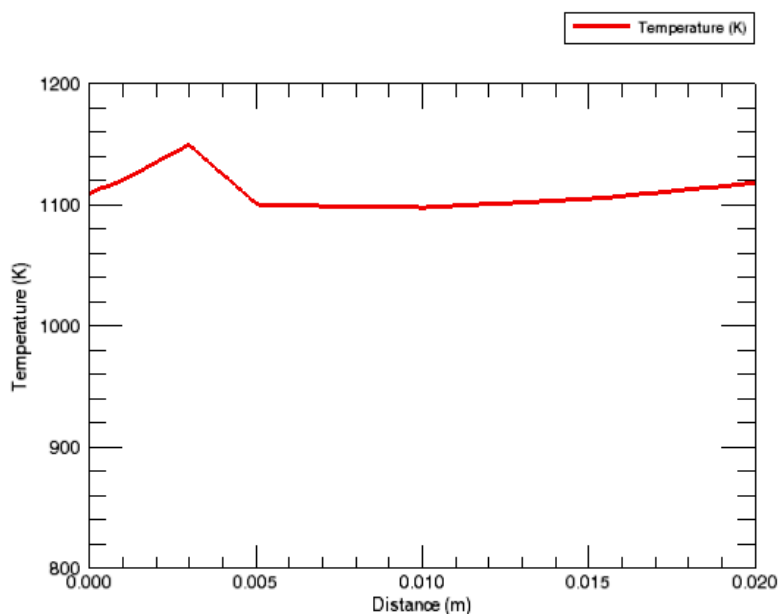
Διάγραμμα 8.1.1. Θερμοκρασιακό προφίλ για παροχή όγκου καυσίμου 2l/min



Διάγραμμα 8.1.2. Θερμοκρασιακό προφίλ για παροχή όγκου καυσίμου 4l/min



Διάγραμμα 8.1.3. Θερμοκρασιακό προφίλ για παροχή όγκου καυσίμου 6l/min



Διάγραμμα 8.1.4. Θερμοκρασιακό προφίλ για παροχή όγκου καυσίμου 8l/min

Βλέποντας τα παραπάνω θερμοκρασιακά προφίλ, παρατηρείται ότι στο εμπρόσθιο τμήμα του καταλύτη υπάρχει μια άνοδος της θερμοκρασίας και στη συνέχεια πτώση της προς μια πιο σταθερή τιμή. Αυτό το χαρακτηριστικό του θερμοκρασιακού προφίλ, φαίνεται να είναι σύμφωνο με όσα προαναφέρθηκαν για την τοπική αύξηση της θερμοκρασίας στο εμπρόσθιο τμήμα της κλίνης του καταλύτη στο κεφάλαιο [6.3]. Η τοπική αύξηση της θερμοκρασίας οφείλεται στις εξώθερμες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτό το σημείο, ενώ στη συνέχεια ξεκινούν ενδόθερμες αντιδράσεις αναμόρφωσης οι οποίες και ρίχνουν τη θερμοκρασία.

### **8.1.1. Επεξεργασία**

Μια πρώτη έκδοση του μηχανισμού αντιδράσεων επιφανείας που χρησιμοποιήθηκε είχε δημοσιευτεί αρχικά από τους Hickman and Schmidt (1993) και περιελάμβανε 20 αντιδράσεις στις οποίες συμπεριλαμβάνονται 7 είδη αερίου φάσης και επιπλέον 6 προσροφημένα είδη. Ο μηχανισμός αυτός, βελτιώθηκε από τους Schwiedernoch and Deutschmann (2003) ο οποίος περιλαμβάνει 38 αντιδράσεις στις οποίες συμπεριλαμβάνονται 6 είδη αερίου

φάσης και 11 προσροφημένα είδη. Η έκδοση αυτή φάνηκε να έχει πολύ καλή απήχηση και ξαναχρησιμοποιήθηκε από τον Schmidt και άλλους συνεργάτες του σε πιο πρόσφατες μελέτες τους [Nogare *et al.* 2008]. Παρακάτω παρατίθεται ο βελτιωμένος μηχανισμός των Schwiedernoch and Deutschmann που χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία.

$N_o$	Αντίδραση		$A$ [mol,cm,s]	$E_a$ [kJ/mol]
(1)	$H_2 + 2Rh(s)$	$\Rightarrow 2H(s)$	$1 \cdot 10^{-2} *$	-
(2)	$O_2 + 2Rh(s)$	$\Rightarrow 2O(s)$	$1 \cdot 10^{-2} *$	-
(3)	$CH_4 + Rh(s)$	$\Rightarrow CH_4(s)$	$8 \cdot 10^{-3} *$	-
(4)	$H_2O + Rh(s)$	$\Rightarrow H_2O(s)$	$1 \cdot 10^{-1} *$	-
(5)	$CO_2 + Rh(s)$	$\Rightarrow CO_2(s)$	$1 \cdot 10^{-5} *$	-
(6)	$CO + Rh(s)$	$\Rightarrow CO(s)$	$5 \cdot 10^{-1} *$	-
(7)	$2H(s)$	$\Rightarrow 2Rh(s) + 2H_2$	$3 \cdot 10^{21}$	77.8
(8)	$2O(s)$	$\Rightarrow 2Rh(s) + O_2$	$1.3 \cdot 10^{22}$	355.2
(9)	$H_2O(s)$	$\Rightarrow H_2O + Rh(s)$	$3 \cdot 10^{13}$	45
(10)	$CO(s)$	$\Rightarrow CO + Rh(s)$	$3.5 \cdot 10^{13}$	133.4
(11)	$CO_2(s)$	$\Rightarrow CO_2 + Rh(s)$	$1 \cdot 10^{13}$	21.7
(12)	$CH_4(s)$	$\Rightarrow CH_4 + Rh(s)$	$1 \cdot 10^{13}$	25.1
(13)	$O(s) + H(s)$	$\Rightarrow OH(s) + Rh(s)$	$5 \cdot 10^{22}$	83.7
(14)	$OH(s) + Rh(s)$	$\Rightarrow O(s) + H(s)$	$3 \cdot 10^{20}$	37.7
(15)	$H(s) + OH(s)$	$\Rightarrow H_2O(s) + Rh(s)$	$3 \cdot 10^{20}$	33.5
(16)	$Rh(s) + H_2O(s)$	$\Rightarrow H(s) + OH(s)$	$5 \cdot 10^{22}$	104.7
(17)	$OH(s) + OH(s)$	$\Rightarrow H_2O(s) + O(s)$	$3 \cdot 10^{21}$	100.8
(18)	$O(s) + H_2O(s)$	$\Rightarrow OH(s) + OH(s)$	$3 \cdot 10^{21}$	171.8
(19)	$C(s) + O(s)$	$\Rightarrow CO(s) + Rh(s)$	$3 \cdot 10^{22}$	97.9
(20)	$CO(s) + Rh(s)$	$\Rightarrow C(s) + O(s)$	$2.5 \cdot 10^{21}$	169
(21)	$CO(s) + Rh(s)$	$\Rightarrow CO_2(s) + Rh(s)$	$1.4 \cdot 10^{20}$	121.6
(22)	$CO_2(s) + Rh(s)$	$\Rightarrow CO(s) + O(s)$	$3 \cdot 10^{21}$	115.3
(23)	$CH_4(s) + Rh(s)$	$\Rightarrow CH_3(s) + H(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	61
(24)	$CH_3(s) + H(s)$	$\Rightarrow CH_4(s) + Rh(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	51
(25)	$CH_3(s) + Rh(s)$	$\Rightarrow CH_2(s) + H(s)$	$3.7 \cdot 10^{24}$	103
(26)	$CH_2(s) + H(s)$	$\Rightarrow CH_3(s) + Rh(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	44
(27)	$CH_2(s) + Rh(s)$	$\Rightarrow CH(s) + H(s)$	$3.7 \cdot 10^{24}$	100
(28)	$CH(s) + H(s)$	$\Rightarrow CH_2(s) + Rh(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	68
(29)	$CH(s) + Rh(s)$	$\Rightarrow C(s) + H(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	21
(30)	$C(s) + H(s)$	$\Rightarrow CH(s) + Rh(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	172.8
(31)	$CH_4(s) + O(s)$	$\Rightarrow CH_3(s) + OH(s)$	$1.7 \cdot 10^{24}$	80.3

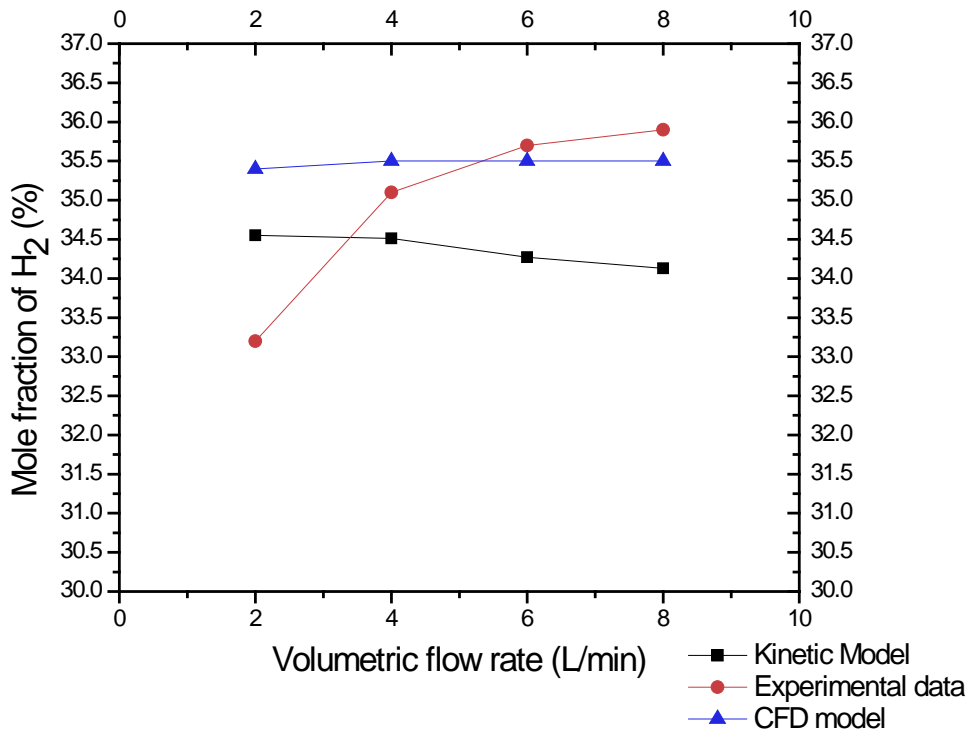
(32)	$CH_3(s) + OH(s)$	$\Rightarrow CH_4(s) + O(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	24.3
(33)	$CH_3(s) + O(s)$	$\Rightarrow CH_2(s) + OH(s)$	$3.7 \cdot 10^{24}$	120.1
(34)	$CH_2(s) + OH(s)$	$\Rightarrow CH_3(s) + O(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	15.1
(35)	$CH_2(s) + O(s)$	$\Rightarrow CH(s) + OH(s)$	$3.7 \cdot 10^{24}$	158.4
(36)	$CH(s) + OH(s)$	$\Rightarrow CH_2(s) + O(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	36.8
(37)	$CH(s) + O(s)$	$\Rightarrow C(s) + OH(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	30.1
(38)	$C(s) + OH(s)$	$\Rightarrow CH(s) + O(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	145.5

Πίνακας 8.1.1.1. Μηχανισμός χημικής κινητικής επιφανείας R. Schwiedernoch, O. Deutschmann (2003). (\*: Sticking coefficients.)

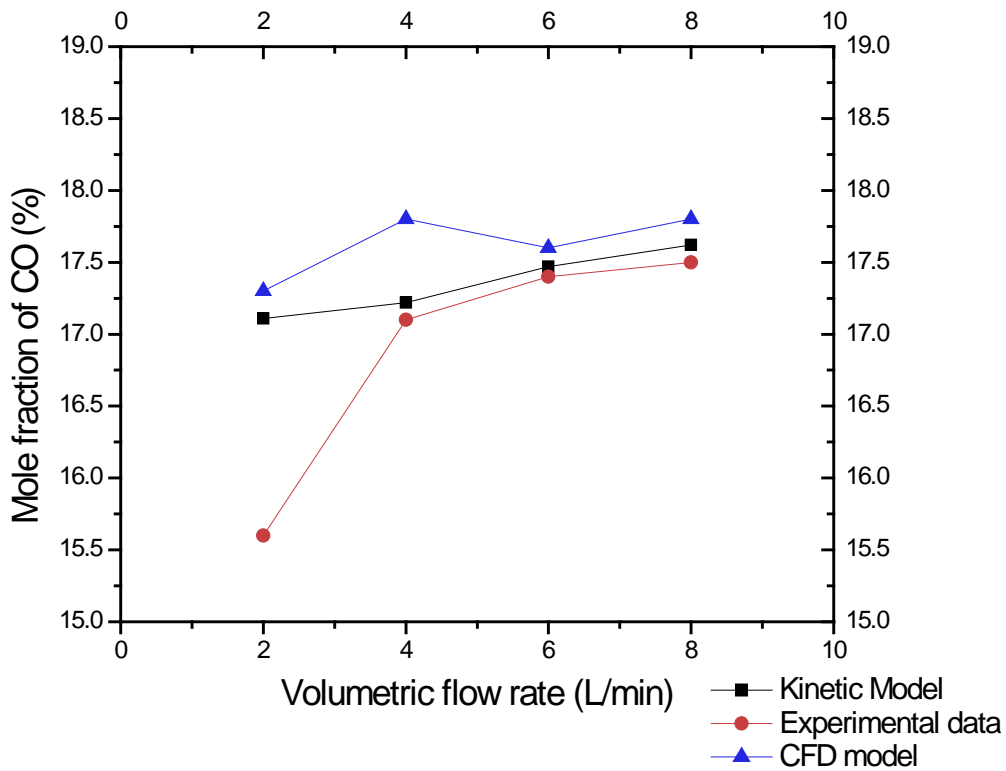
### 8.1.2. Αποτελέσματα

Αφού έγινε η ανάλυση του μοντέλου σε διαφορετικές παροχές όγκου καυσίμου, ετοιμάστηκαν κάποια διαγράμματα τα οποία και φαίνονται παρακάτω για να είναι δυνατή στη συνέχεια η σύγκριση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης του μοντέλου με τα πειραματικά δεδομένα καθώς και με τις τιμές του μοντέλου της δημοσίευσης.

Έτσι, με βάση τα στοιχεία της δημοσίευσης, έγιναν τα διαγράμματα κλάσμα mole-παροχή όγκου καυσίμου, για τα στοιχεία  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  και  $N_2$ .

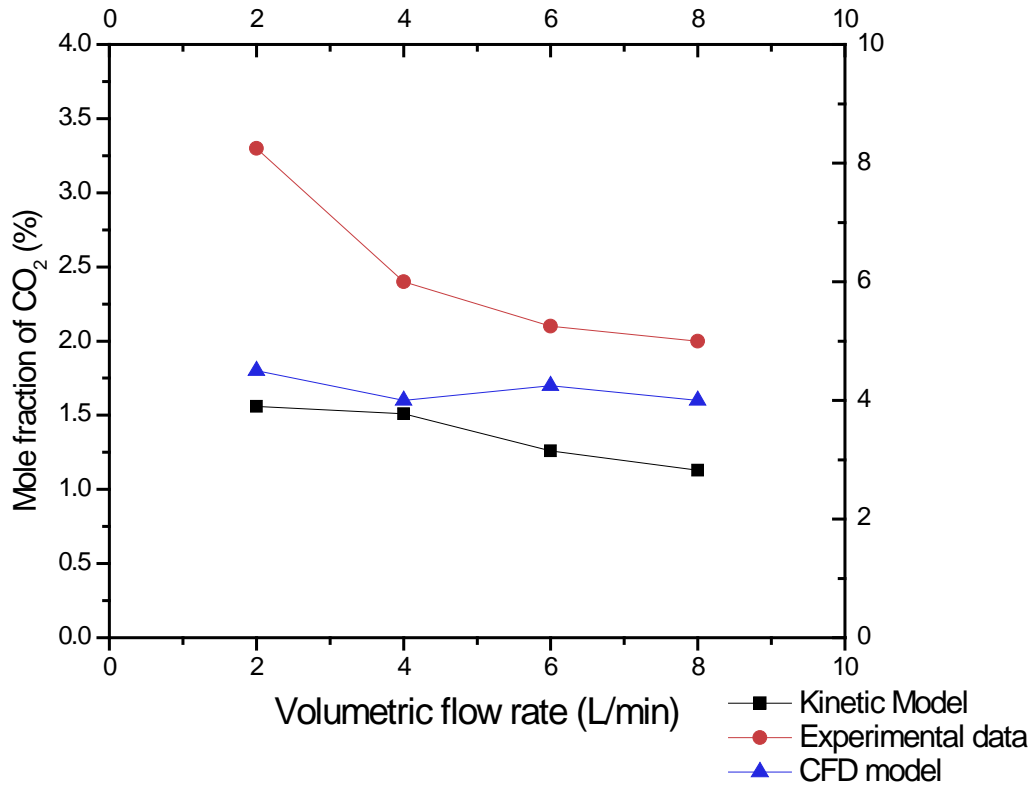


Διάγραμμα 8.1.2.1. Κλάσμα mole H<sub>2</sub> συναρτήσει της παροχής όγκου καυσίμου.

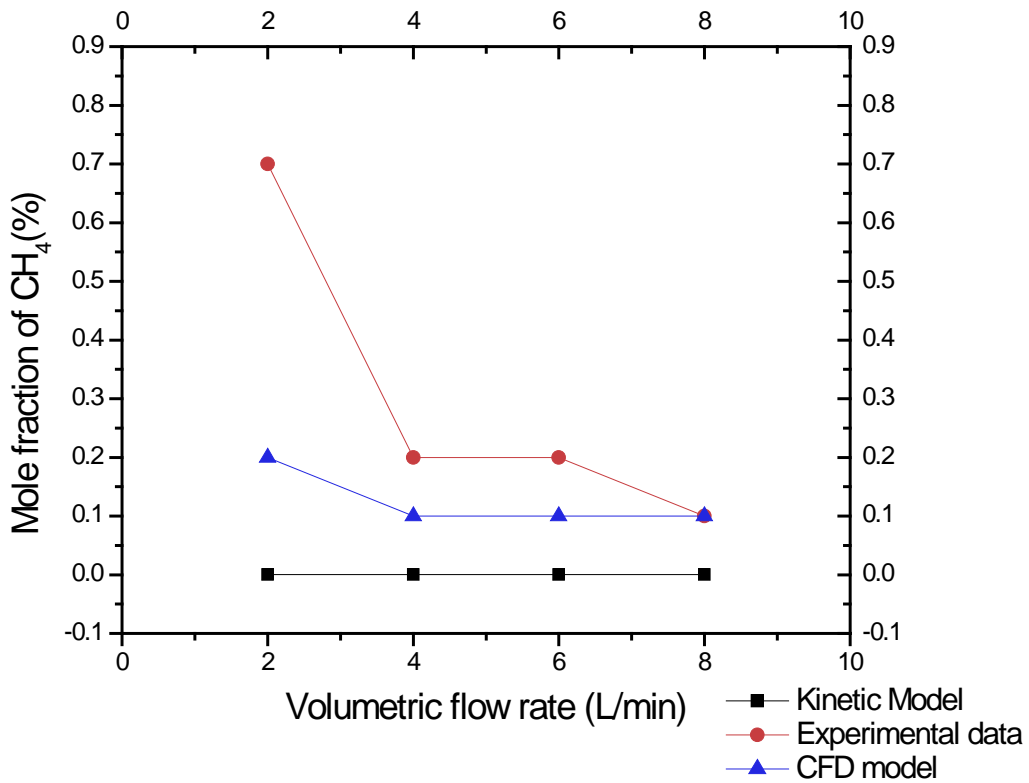


Διάγραμμα 8.1.2.2. Κλάσμα mole CO συναρτήσει της παροχής όγκου καυσίμου.

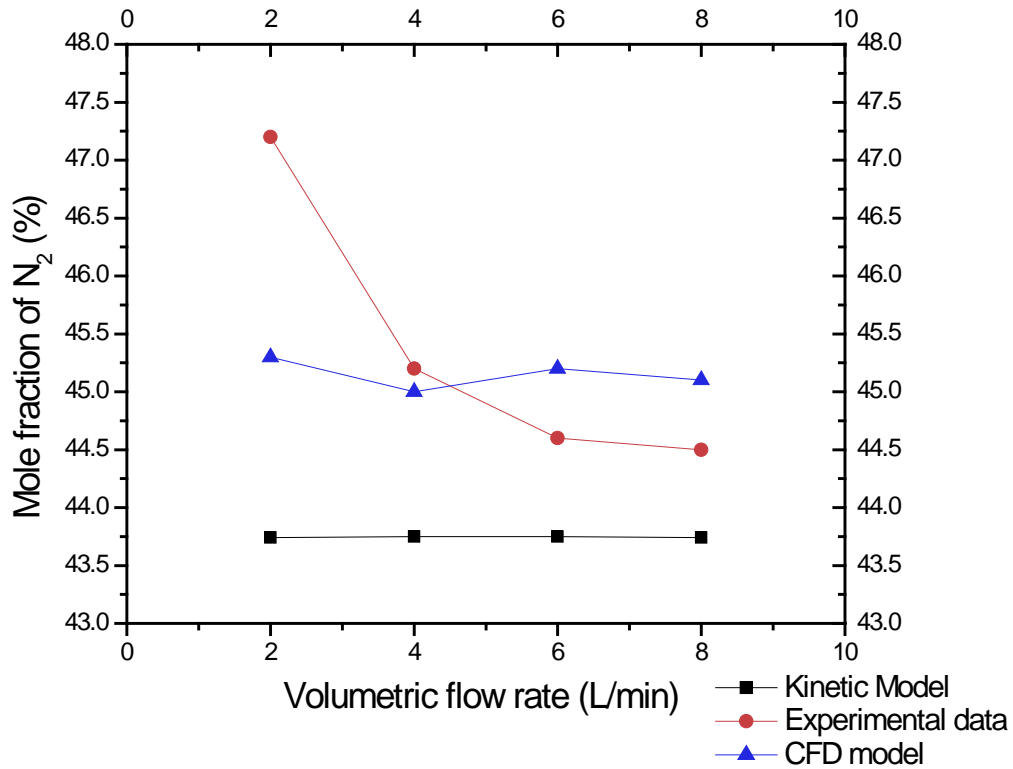




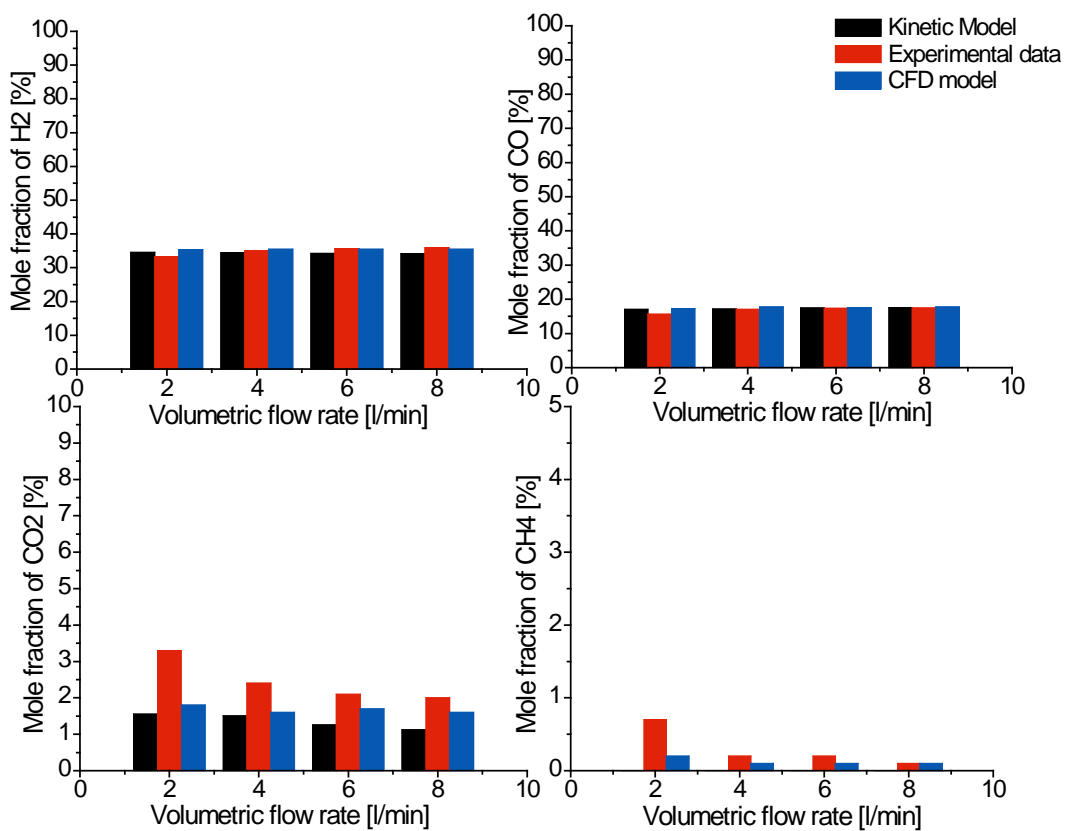
Διάγραμμα 8.1.2.3. Κλάσμα mole  $CO_2$  συναρτήσει της παροχής όγκου καυσίμου.



Διάγραμμα 8.1.2.4. Κλάσμα mole  $CH_4$  συναρτήσει της παροχής όγκου καυσίμου.



Διάγραμμα 8.1.2.5. Κλάσμα mole N<sub>2</sub> συναρτήσει της παροχής όγκου καυσίμου.



Διάγραμμα 8.1.2.6. Συγκριτικές απεικονίσεις των κλασμάτων mole των κυρίων χημικών ειδών.

### **8.1.3. Ανάλυση αποτελεσμάτων**

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα 8.1.2.6, οι προβλέψεις του μοντέλου δεν έχουν πολύ μεγάλες αποκλίσεις από τις πειραματικές τιμές.

Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά το κλάσμα mole του υδρογόνου παρατηρείται ότι:

- Σε μικρές παροχές όγκου καυσίμου, το μοντέλο υπερεκτιμά την παραγωγή υδρογόνου. Εάν παράλληλα δούμε την πρόβλεψη για το κλάσμα mole του εναπομένοντος μεθανίου στη συγκεκριμένη παροχή, δείχνει χαμηλότερο σε σχέση με το πείραμα, που σημαίνει ότι το μοντέλο εδώ υπερεκτιμά την μετατροπή του μεθανίου σε υδρογόνο και μονοξείδιο.
- Σε μεγαλύτερες παροχές οι προβλέψεις είναι χαμηλότερες από τις πειραματικές μετρήσεις.
- Άλλη μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι ότι η κλίση της γραμμής του μοντέλου είναι αρνητική αυξανόμενης της παροχής όγκου καυσίμου ενώ των πειραματικών δεδομένων θετική. Αυτό είναι ένα χαρακτηριστικό που θα συζητηθεί παρακάτω στο κεφάλαιο 8.3.

Για το κλάσμα mole του μονοξειδίου του άνθρακα, παρατηρούμε τα εξής:

- Γενικά η γραμμή, ακολουθεί την κλίση της γραμμής του πειράματος με μόνη απόκλιση την πρώτη μέτρηση στα 2 l/min, όπου το μοντέλο φαίνεται να υπερεκτιμά την παραγωγή CO.
- Παράλληλα βλέποντας την παραγωγή CO<sub>2</sub>, παρατηρούμε ότι είναι σταθερά μικρότερη σαν πρόβλεψη σε σχέση με τα πειράματα, επομένως δικαιολογούμε έτσι την ελαφρώς υπερεκτιμημένη παραγωγή CO, καθώς το μοντέλο εδώ τείνει λιγότερο προς ολική οξείδωση σε σχέση με την πραγματικότητα.

Από το διάγραμμα του κλάσματος mole του διοξειδίου του άνθρακα παρατηρείται ότι:

- Γενικά αυξανόμενης της παροχής, το μοντέλο ακολουθεί την κλίση των πειραματικών τιμών.
- Το μοντέλο υποεκτιμά την παραγωγή CO<sub>2</sub>, τείνοντας λιγότερο προς ολική οξείδωση σε σχέση με την πραγματικότητα.

Για το διάγραμμα του κλάσματος mole του μεθανίου έχουμε να παρατηρήσουμε ότι:

- Τόσο για μικρές όσο και για μεγάλες παροχές όγκου καυσίμου, το μοντέλο εκτιμά ότι το εναπομένον μεθάνιο στην έξοδο του καταλύτη είναι ελάχιστο. Το κλάσμα mole είναι της τάξης του  $1 \cdot 10^{-6}$  % του συνολικού μείγματος και λιγότερο, με την μετατροπή (*conversion*) να αγγίζει το 100%. Το μοντέλο λοιπόν υπερεκτιμά για λίγο την μετατροπή του μεθανίου, η οποία στο πείραμα είναι της τάξης του >99,7%.

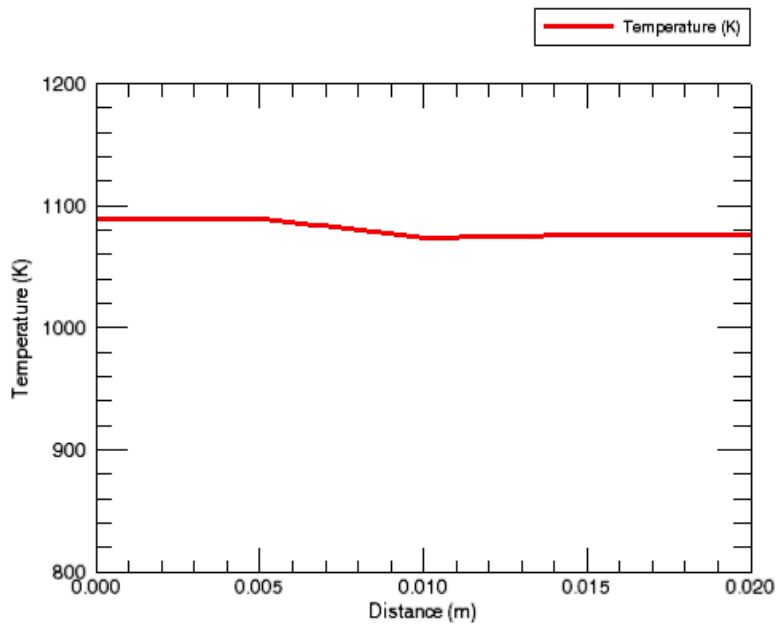
Όσον αφορά το κλάσμα mole του αζώτου, θα πρέπει να επισημανθεί ότι αφού το αρχείο κινητικής επιφανείας δεν περιλαμβάνει το στοιχείο άζωτο σαν χημικό είδος στις αντιδράσεις, το κλάσμα mole που εμφανίζεται στα προϊόντα είναι αποτέλεσμα του μηχανισμού αερίου φάσης. Παράλληλα όμως, καθώς τα υπόλοιπα χημικά είδη εμπλέκονται στο μηχανισμό αντιδράσεων επιφανείας, οι συγκεντρώσεις τους στην αέρια φάση επηρεάζονται από αυτόν. Επομένως επηρεάζεται και η συγκέντρωση του αζώτου λόγω της αντίδρασής του με αυτά τα χημικά είδη.

Παρατηρείται λοιπόν στο διάγραμμα ότι σε χαμηλή παροχή καυσίμου το άζωτο που εμφανίζεται στο τέλος του καταλύτη είναι περισσότερο σε σχέση με την πρόβλεψη του μοντέλου. Σε γενικές γραμμές η γραμμή του μοντέλου παρουσιάζει διακύμανση γύρω από μια σταθερή τιμή για όλες τις παροχές όγκου καυσίμου, κάτι που προβλέπεται και από το μοντέλο της δημοσίευσης.

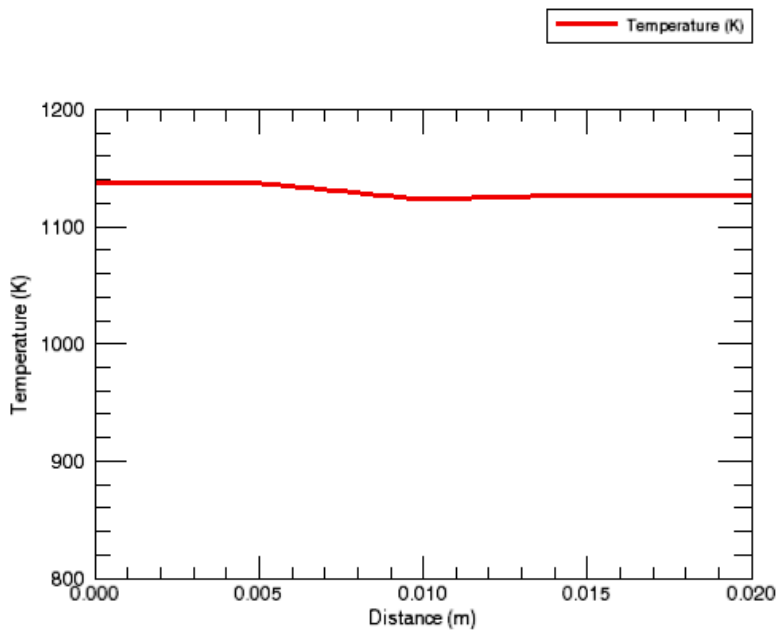
## **8.2. Διαφορετικοί λόγοι αέρα καυσίμου**

Η παρακάτω ανάλυση αφορά την εφαρμογή διαφορετικών λόγων αέρα-καυσίμου στην είσοδο του μοντέλου υπό σταθερή παροχή όγκου καυσίμου. Οι τιμές που θα εφαρμοσθούν είναι για παροχή όγκου καυσίμου 3 l/min και λόγους αέρα-καυσίμου 0.29, 0.31 και 0.33. Οι παραπάνω τιμές επιλέχθηκαν με βάση τα πειραματικά στοιχεία της δημοσίευσης έτσι ώστε να υπάρχει και πάλι δυνατότητα σύγκρισης των προβλέψεων του μοντέλου με αυτά.

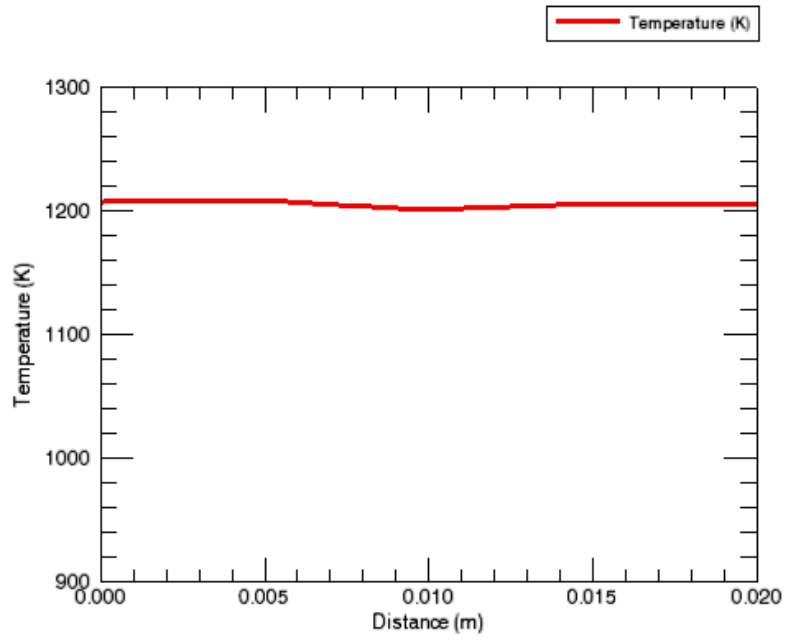
Εδώ το θερμοκρασιακό προφίλ που δίνεται από τη δημοσίευση, σχηματίζεται από τις μετρήσεις θερμοκρασιών στις θέσεις 0.5, 1, και 1.5 cm κατά μήκος του καταλύτη και φαίνεται παρακάτω σε μορφή διαγράμματος.



Διάγραμμα 8.2.1. Θερμοκρασιακό προφίλ για λόγο αέρα-καυσίμου 0,29.

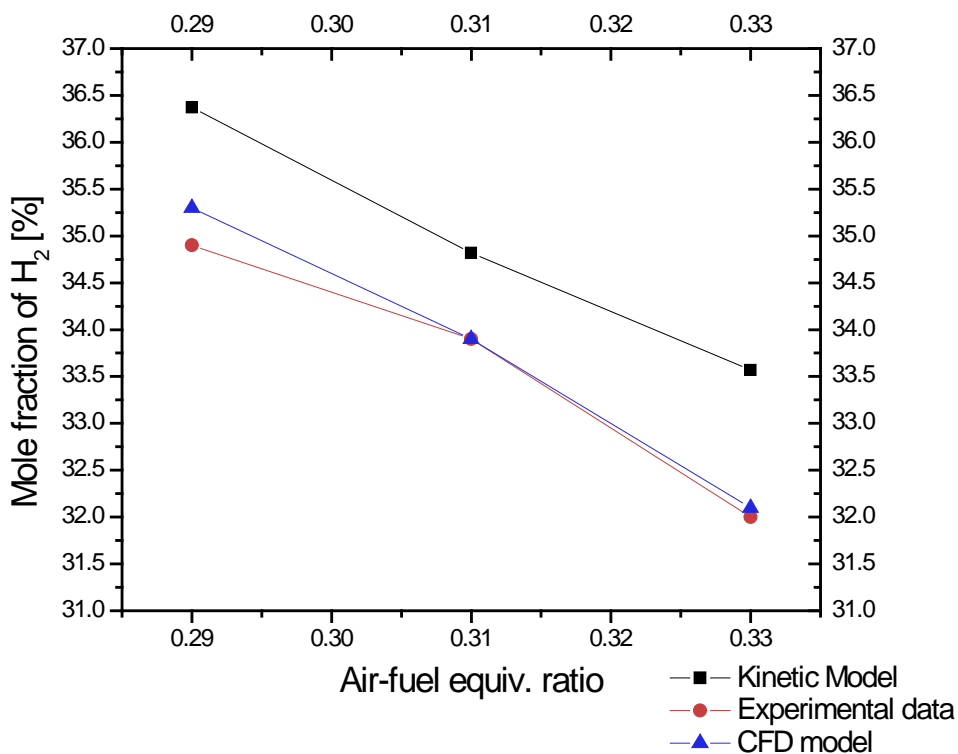


Διάγραμμα 8.2.2. Θερμοκρασιακό προφίλ για λόγο αέρα-καυσίμου 0,31.

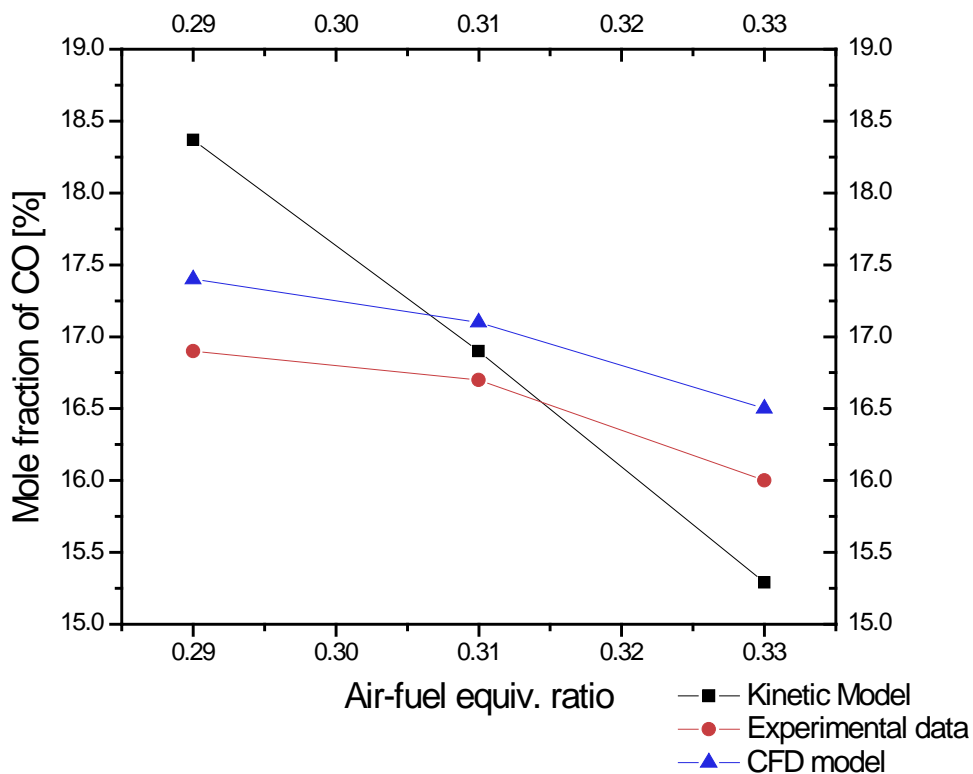


Διάγραμμα 8.2.3. Θερμοκρασιακό προφίλ για λόγο αέρα-καυσίμου 0,33.

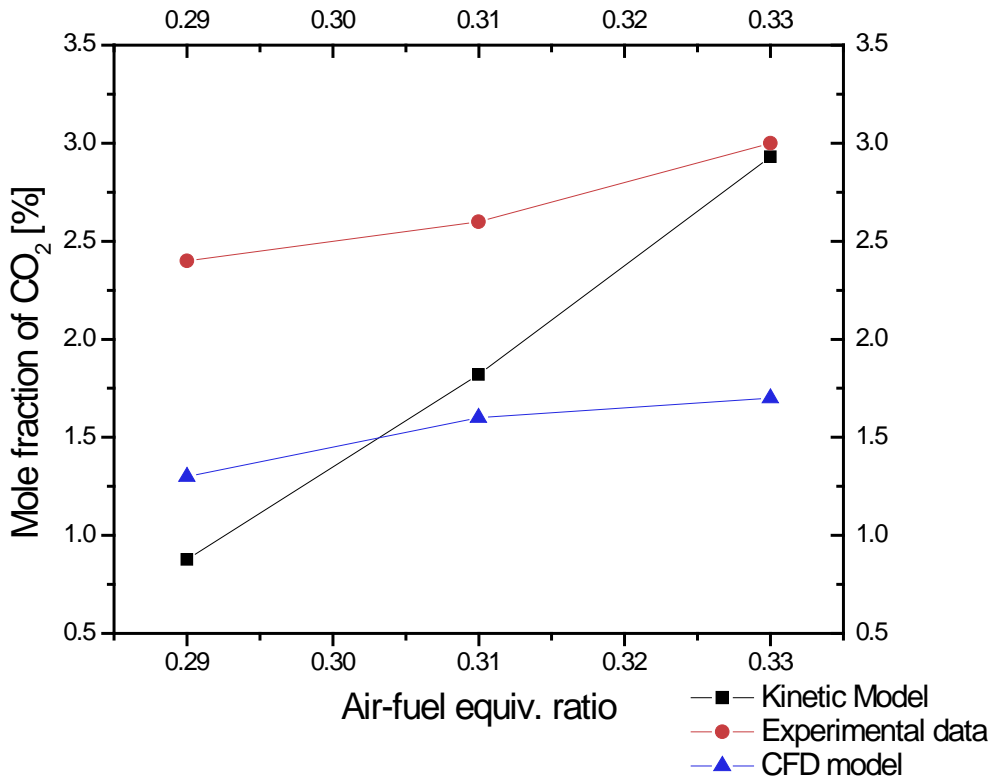
### 8.2.1. Αποτελέσματα



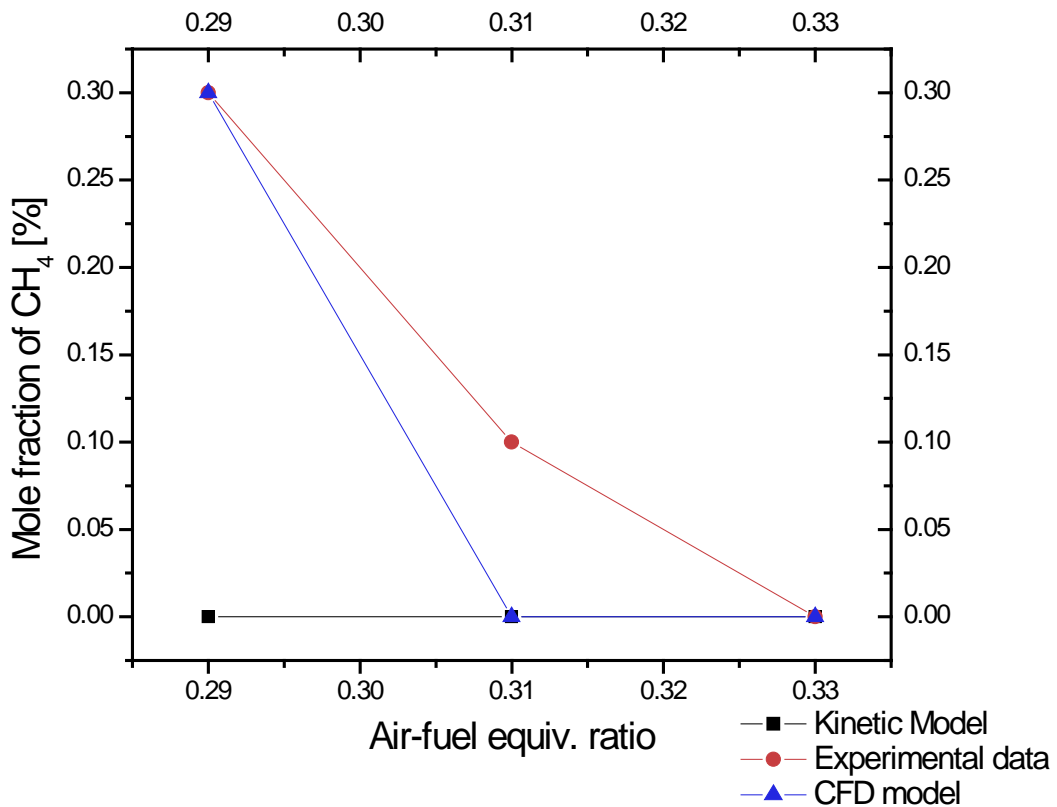
Διάγραμμα 8.2.2.1. Κλάσμα mole H<sub>2</sub> συναρτήσει του λόγου αέρα-καυσίμου.



Διάγραμμα 8.2.2.2. Κλάσμα mole CO συναρτήσει του λόγου αέρα-καυσίμου.

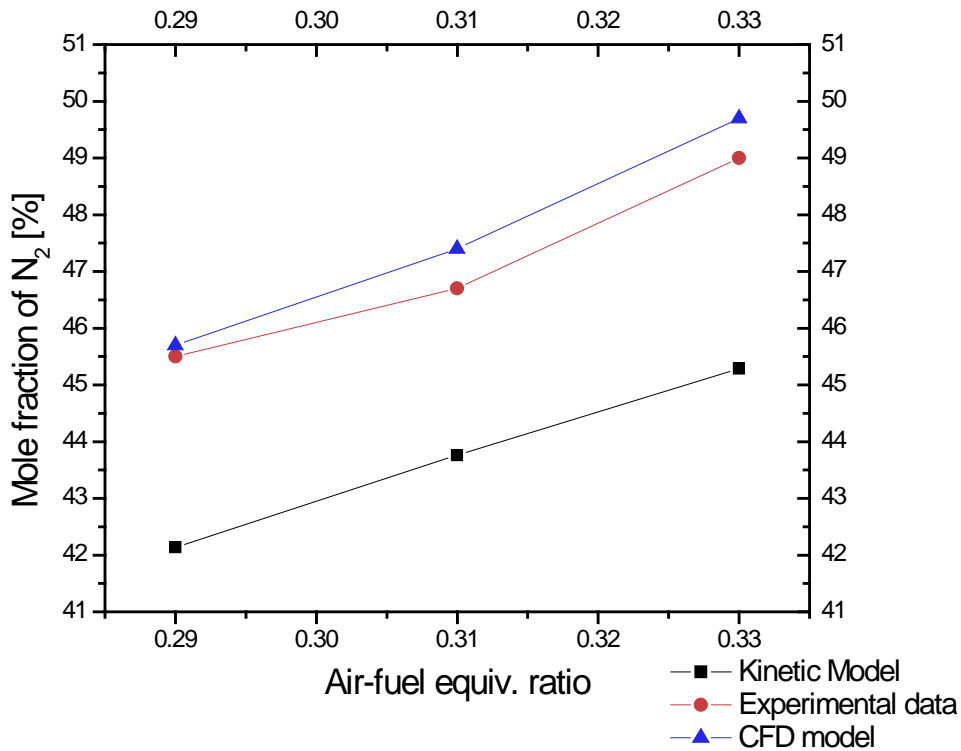


Διάγραμμα 8.2.2.3. Κλάσμα mole  $CO_2$  συναρτήσει του λόγου αέρα-καυσίμου.

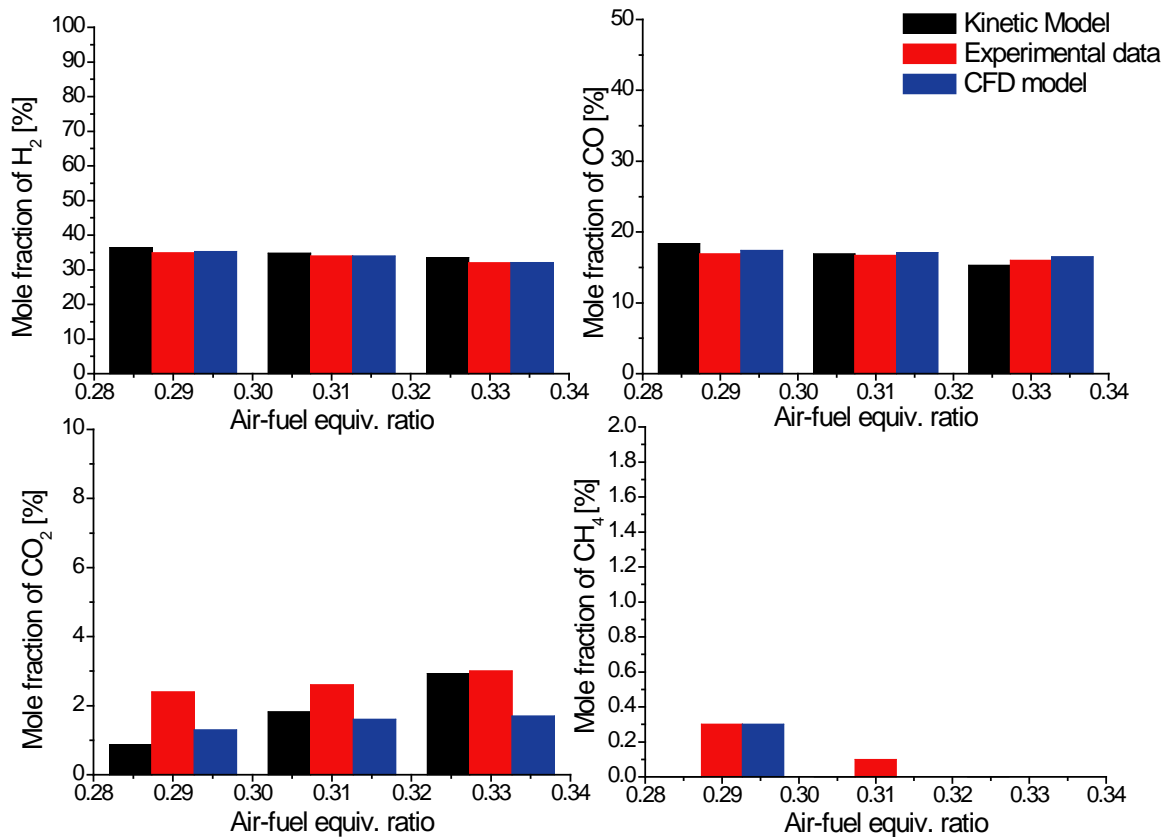


Διάγραμμα 8.2.2.4. Κλάσμα mole  $CH_4$  συναρτήσει του λόγου αέρα-καυσίμου.





Διάγραμμα 8.2.2.5. Κλάσμα mole N<sub>2</sub> συναρτήσει του λόγου αέρα-καυσίμου.



Διάγραμμα 8.2.2.6. Συγκριτικές απεικονίσεις των κλασμάτων mole των κυρίων χημικών ειδών.

### **8.2.2. Ανάλυση αποτελεσμάτων**

Όπως φαίνεται και από το τελευταίο διάγραμμα 8.2.2.6, σε γενικές γραμμές δεν υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις από τις πειραματικές τιμές. Το μοντέλο προβλέπει με μεγαλύτερη ακρίβεια τα κλάσματα mole των συστατικών  $H_2$  και  $CO$ , ενώ με λίγο μεγαλύτερη απόκλιση τα κλάσματα mole των  $CO_2$  και  $CH_4$  στα οποία η μεγαλύτερη απόκλιση εμφανίζεται στους χαμηλότερους λόγους αέρα-καυσίμου.

Πιο συγκεκριμένα, στο διάγραμμα του κλάσματος mole του  $H_2$ , η γραμμή του μοντέλου εμφανίζεται να έχει την ίδια κλίση με αυτή των πειραματικών τιμών αυξανόμενου του λόγου αέρα-καυσίμου. Το μοντέλο φαίνεται να υπερεκτιμά για λίγο την παραγωγή υδρογόνου στο τέλος του καταλύτη σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές.

Στο διάγραμμα του κλάσματος mole του μονοξειδίου του άνθρακα, παρατηρείται μεγαλύτερη ακρίβεια στην πρόβλεψη του μοντέλου σε λόγο αέρα καυσίμου 0,31, ενώ εμφανίζεται κάποια απόκλιση για τις δύο ακραίες τιμές 0,29 και 0,33. Παρόλα αυτά, ξανά η γραμμή του μοντέλου ακολουθεί την κλίση της γραμμής των πειραμάτων, δηλαδή για αύξηση του λόγου αέρα καυσίμου έχουμε πτώση του παραγόμενου  $CO$ .

Από το διάγραμμα του κλάσματος mole του διοξειδίου του άνθρακα, παρατηρείται ότι η κλίση, παρόλο το ότι ακολουθεί την κλίση των πειραμάτων, είναι πιο απότομη. Αυτό δικαιολογεί και την απότομη κλίση του  $CO$  στο παραπάνω διάγραμμα. Εδώ φαίνεται πως ο μηχανισμός του μοντέλου είναι πιο ευαίσθητος στην αλλαγή του λόγου αέρα-καυσίμου ως προς το πέρασμα από μερική οξειδωση σε ολική οξειδωση του άνθρακα. Έτσι φαίνεται ότι για χαμηλότερο λόγο αέρα-καυσίμου το μοντέλο εκτιμά ότι το μίγμα τείνει δυσκολότερα προς ολική οξειδωση, ενώ σε υψηλότερο λόγο αέρα-καυσίμου το μοντέλο εκτιμά ότι το μίγμα οξειδώνεται ευκολότερα.

Στην περίπτωση του διαγράμματος του εναπομένοντος κλάσματος mole του μεθανίου στο τέλος της κλίνης του καταλύτη, παρατηρούμε και πάλι όπως και στην προηγούμενη ανάλυση ότι το μοντέλο εκτιμά 100% μετατροπή του μεθανίου σε όλες τις περιπτώσεις.

Όσον αφορά το διάγραμμα του κλάσματος mole του αζώτου, παρατηρείται μια σταθερή μικρή απόκλιση σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Επίσης παρατηρείται ότι αυξανόμενου του λόγου αέρα-καυσίμου, αυξάνεται και το κλάσμα mole του αζώτου, γεγονός το οποίο δικαιολογείται λόγω της αυξανόμενης ποσότητας αέρα η οποία προσάγεται στο σύστημα.

### **8.3. Αξιολόγηση του χημικού μηχανισμού**

Αρχικά θα πρέπει να αναφερθεί ότι για τις συνθήκες στις οποίες εξετάστηκε το μοντέλο, ο χημικός μηχανισμός φαίνεται να προβλέπει σχετικά καλά τις μετρήσεις των πειραμάτων. Η αντίδραση του μηχανισμού ως προς την ικανότητα πρόβλεψης της μετατροπής του μεθανίου σε υδρογόνο και μονοξείδιο φαίνεται να επηρεάζεται κατά πολύ από το θερμοκρασιακό προφίλ. Μικρές αλλαγές στη θερμοκρασία επιφανείας, της τάξης των 10-15°C, δίνουν μεταβολή στο κλάσμα mole των εν λόγω συστατικών της τάξης του 5-10%. Όσον αφορά την ανάλυση σε διαφορετικές παροχές όγκου καυσίμου, θα πρέπει να σχολιασθεί το γεγονός ότι οι πειραματικές μετρήσεις για παροχή όγκου καυσίμου 2 l/min, εμφανίζουν μεγάλη απόκλιση σε σύγκριση και με τα δύο μοντέλα (της παρούσας διπλωματικής εργασίας και της δημοσίευσης). Επίσης στις γραμμές κλασμάτων mole των πειραμάτων, για όλα τα συστατικά, εμφανίζεται απότομη αλλαγή στην κλίση για παροχή όγκου καυσίμου 2 l/min. Οι δυο παραπάνω παρατηρήσεις οδηγούν στο να υποτεθεί ότι οι μεγάλες αυτές αποκλίσεις των κλασμάτων mole του πειράματος για τη συγκεκριμένη παροχή όγκου καυσίμου οφείλονται σε πειραματικές αβεβαιότητες.

Στην ανάλυση που έγινε για διαφορετικές παροχές όγκου καυσίμου παρατηρήθηκε ότι η γραμμή του κλάσματος mole του H<sub>2</sub> είχε αντίθετη κλίση από τη γραμμή των πειραμάτων. Αυτό που θα περιμέναμε να δούμε με αύξηση της παροχής καυσίμου θα ήταν:

- i. Είτε μείωση του παραγόμενου κλάσματος mole του υδρογόνου λόγω μικρότερου χρόνου παραμονής του μίγματος μέσα στον αντιδραστήρα, θεωρώντας έτσι ότι δεν "πρόλαβε" να αναμορφωθεί όλη η ποσότητα μεθανίου.
- ii. Είτε να αυξάνεται η παραγωγή H<sub>2</sub> λόγω αύξησης του εισερχόμενου μεθανίου, με την προϋπόθεση ότι ο χρόνος παραμονής μεταβάλλεται λίγο.
- iii. Είτε να το κλάσμα mole του υδρογόνου να παρέμενε σχετικά σταθερό λόγω των δυο παραπάνω φαινομένων σε συμβολή.

Από τις πειραματικές μετρήσεις αφού αυξανόμενης της εισερχόμενης παροχής μεθανίου αυξάνεται και το παραγόμενο H<sub>2</sub>, συμπεραίνεται ότι το αποτέλεσμα επηρεάζεται πολύ περισσότερο από την ποσότητα μεθανίου που εισέρχεται, από ότι από το χρόνο παραμονής του μέσα στην κλίση του καταλύτη. Παρόλα αυτά βλέποντας το κλάσμα mole του παραγόμενου μονοξειδίου του άνθρακα, γίνεται αντιληπτό ότι αυξανόμενης της παροχής το

μοντέλο σωστά (σε σχέση με τις πειραματικές μετρήσεις) προβλέπει αύξησή του με αύξηση της παροχής καυσίμου. Επομένως το παραπάνω πρόβλημα εστιάζεται μόνο στην ικανότητα και των δυο μοντέλων (και της διπλωματικής αυτής και της δημοσίευσης) στο να προβλέψουν τη μεταβολή του κλάσματος moles του παραγόμενου  $H_2$  σε σχέση με την αύξηση της παροχής καυσίμου.

Από την ανάλυση σε διαφορετικούς λόγους αέρα-καυσίμου, παρατηρείται μείωση του χρόνου παραμονής του μίγματος στον αντιδραστήρα. Αυτό συμβαίνει γιατί διατηρείται σταθερή η παροχή όγκου καυσίμου ενώ αυξάνεται η εισερχόμενη παροχή όγκου αέρα έτσι ώστε να επιτευχθούν μεγαλύτεροι λόγοι αέρα-καυσίμου· άρα αυξάνεται και η παροχή όγκου μίγματος. Από τη μείωση του χρόνου παραμονής λοιπόν, θα περιμέναμε μείωση των παραγόμενων κλασμάτων moles του  $H_2$  και του  $CO$  θεωρώντας ότι δεν "προλαβαίνει" να αναμορφωθεί όλη η ποσότητα καυσίμου που εισέρχεται στον καταλύτη. Η παραπάνω υπόθεση φαίνεται να αποδεικνύεται από τους υπολογισμούς των κλασμάτων moles  $H_2$  και  $CO$  του μοντέλου.

## **9. Συμπεράσματα**

Στη διπλωματική αυτή, μελετήθηκε η καταλυτική μερική οξειδωση του μεθανίου (CPOX) και πραγματοποιήθηκε υπολογιστική προσομοίωση μιας πρότυπης εργαστηριακής πειραματικής διάταξης.

Αρχικά επιχειρείται η ανάλυση των λόγων που καθιστούν αναγκαία τη στροφή σε νέες τεχνολογίες παραγωγής και μετατροπής ενέργειας και δίνεται έμφαση στην ανάπτυξη των τεχνολογιών υδρογόνου παραθέτοντας το παράδειγμα της χρήσης του υδρογόνου στις κυψέλες καυσίμου.

Στη συνέχεια επεξηγείται ο τρόπος πραγματοποίησης των καταλυτικών αντιδράσεων μερικής οξειδωσης οι οποίες διακρίνονται σε ετερογενείς και ομογενείς. Με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία, διαπιστώνεται ότι οι ομογενείς αντιδράσεις αερίου φάσης έχουν σχεδόν αμελητέα επίδραση στην καταλυτική μερική οξειδωση του μεθανίου, τουλάχιστον για τις συνθήκες που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία (για πιέσεις από 1 έως 5 bar, λόγους αέρα-καυσίμου έως 0,35 και θερμοκρασίες μέχρι 1000 °C).

Έπειτα γίνεται αναφορά σε διάφορους τύπους αντιδραστήρων καταλυτικής μερικής οξειδωσης ενώ έμφαση δίνεται στους μονολιθικούς κυψελοειδής αντιδραστήρες καθώς είναι και το αντικείμενο μοντελοποίησης αυτής της διπλωματικής.

Στη σύντομη ιστορική αναδρομή που γίνεται στη συνέχεια, δίνονται στοιχεία από παλαιότερες μελέτες και πειράματα με σκοπό το σχηματισμό μιας πληρέστερης εικόνας γύρω από τη μερική οξειδωση του μεθανίου. Σε υποστηριζόμενους καταλύτες ευγενών μετάλλων, φαίνεται ότι υπάρχουν δύο μηχανισμοί που μπορούν να λάβουν χώρα: ένας έμμεσος μηχανισμός που εμπλέκει την ολική οξειδωση του μεθανίου ακολουθούμενη από αντιδράσεις ξηρής αναμόρφωσης και αναμόρφωσης με ατμό και ένας άμεσος μηχανισμός στον οποίο ο επιφανειακός άνθρακας και το οξυγόνο μπορούν να συνδυαστούν για να δώσουν πρωτεύοντα προϊόντα. Οι συνθήκες της αντίδρασης μπορούν να μεταβάλουν την έκβαση του φαινομένου, και έτσι να έχουμε είτε τον πρώτο μηχανισμό να κυριαρχεί, είτε τον δεύτερο.

Ο τρόπος χρήσης του προγράμματος CHEMKIN σαν εργαλείο μοντελοποίησης αλλά και η περιγραφή του τρόπου λειτουργίας του ως προς την προσομοίωση των αντιδράσεων καταλυτικής μερικής οξειδωσης του μεθανίου σε υπολογιστικό περιβάλλον γίνεται παρακάτω. Εδώ συναντάται η εισαγωγή του όρου "sticking coefficient", ενός συντελεστή προσκόλλησης με τον οποίο προσδιορίζεται η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης επιφανείας ευκολότερα σε σχέση με τον υπολογισμό ενός πραγματικού ρυθμού

αντίδρασης. Αυτός ο συντελεστής στην πραγματικότητα εκφράζει την πιθανότητα να προσκολληθεί ένα χημικό είδος στην επιφάνεια. Για το συντελεστή αυτό, μπορεί κανείς να έχει μια πειραματική μέτρηση, ή τη διαίσθηση (βασισμένη στην αντίστοιχη εμπειρία από παρόμοιες περιπτώσεις) σχετικά με την πιθανότητα του να λάβει χώρα μια συγκεκριμένη διεργασία όταν συμβαίνει σύγκρουση μεταξύ ενός δοθέντος είδους αερίου φάσης με την επιφάνεια.

Με βάση την πειραματική διάταξη που χρησιμοποίησαν για τα πειράματά τους οι Navalho *et al.* (2013), γίνονται κάποιοι βασικοί υπολογισμοί για την κατασκευή του μοντέλου. Όσον αφορά το μηχανισμό χημικής κινητικής επιφανείας, γίνεται χρήση του βελτιωμένου μηχανισμού των Schwiedernoch and Deutschmann (2003), ενώ για την αέρια φάση, χρησιμοποιείται ο μηχανισμός GRI-Mech 3.0 για λόγους πληρότητας, παρά το γεγονός ότι στη βιβλιογραφία η συνεισφορά του θεωρείται αμελητέα. Στη συνέχεια γίνεται αξιολόγηση του μοντέλου με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα των Navalho *et al.* (2013), σε διαφορετικές παροχές με σταθερό λόγο αέρα καυσίμου, και σε διαφορετικούς λόγους αέρα καυσίμου με σταθερή παροχή. Εκεί διαπιστώθηκαν τα εξής:

Ο χημικός μηχανισμός φαίνεται να προβλέπει ικανοποιητικά τις μετρήσεις των πειραμάτων. Η αντίδραση του μηχανισμού ως προς την ικανότητα πρόβλεψης της μετατροπής του μεθανίου σε υδρογόνο και μονοξείδιο φαίνεται να επηρεάζεται κατά πολύ από το θερμοκρασιακό προφίλ. Μικρές αλλαγές στη θερμοκρασία επιφανείας, της τάξης των 10-15°C (δηλαδή 1% σε σχέση με τη μέγιστη θερμοκρασία μέσα στον αντιδραστήρα), δίνουν μεταβολή στα υπολογιστικά αποτελέσματα των μελετώμενων χημικών ειδών της τάξης του 5-10%.

Από την ανάλυση σε διαφορετικές παροχές υπό σταθερό λόγο αέρα καυσίμου, διαπιστώθηκε ότι το αποτέλεσμα επηρεάζεται πολύ περισσότερο από την ποσότητα μεθανίου που εισέρχεται στον αντιδραστήρα, από ότι από το χρόνο παραμονής του μέσα στην κλίνη του καταλύτη. Τα υπολογιζόμενα από το μοντέλο κλάσματα mole του υδρογόνου εμφανίζουν κάποια απόκλιση από τις πειραματικές μετρήσεις, και αυτό οφείλεται στην ανικανότητα του μηχανισμού χημικής κινητικής επιφανείας στο να προβλέψει τη μεταβολή του κλάσματος mole του παραγόμενου H<sub>2</sub> σε σχέση με την αύξηση της παροχής καυσίμου. Η ίδια αδυναμία πρόβλεψης των κλασμάτων mole του H<sub>2</sub> παρατηρείται και στις προβλέψεις του μοντέλου ψεύδο-CFD των Navalho *et al.* (2013). Η ανάλυση μας δείχνει ότι το πρόβλημα είναι χημικό και όχι ροϊκό.

Μελετώντας τα αποτελέσματα του μοντέλου για διαφορετικούς λόγους αέρα καυσίμου υπό σταθερή παροχή όγκου καυσίμου, παρατηρείται ότι το μοντέλο προβλέπει καλύτερα τα παραγόμενα κλάσματα mole των χημικών ειδών που μελετώνται με τη μέγιστη απόκλιση να είναι της τάξης του 10%.

Το υπολογιστικό μοντέλο που δημιουργήθηκε στην παρούσα εργασία αποτελεί μια πρώτη προσπάθεια μελέτης της καταλυτικής μερικής οξειδωσης του μεθανίου με χρήση εργαλείων λεπτομερούς χημείας. Πρόταση για μελλοντική βελτίωση του μοντέλου σχετικά με την πρόβλεψη των συγκεντρώσεων των χημικών ειδών στο τέλος της κλίνης του καταλυτικού αντιδραστήρα, είναι η βελτίωση του μηχανισμού χημικής κινητικής επιφανείας ως προς τις σταθερές του ρυθμού αντίδρασης  $k$ . Οι σταθερές αυτές συνδέουν το θερμοκρασιακό προφίλ και τις πιθανότητες σύγκρουσης των αερίων χημικών ειδών με την επιφάνεια του καταλύτη, μέσω της εξίσωσης Arrhenius, με την όλη έκβαση του φαινομένου. Τις τιμές του προ-εκθετικού συντελεστή  $A_i$ , του αδιάστατου εκθέτη  $\beta_i$ , και της ενέργειας ενεργοποίησης  $E_i$  της εξίσωσης Arrhenius, οι Schwiedernoch and Deutschmann (2003), τις εκτίμησαν από παλαιότερες δημοσιεύσεις και τις χρησιμοποίησαν στον μηχανισμό τους. Στις δημοσιεύσεις αυτές, από πειράματα με μεμονωμένα χημικά είδη επάνω σε επιφάνειες καταλύτη, υπό συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, λήφθηκαν συγκεκριμένες τιμές για τις σταθερές αυτές της εξίσωσης Arrhenius. Όπως αναφέρουν και οι Hickman and Schmidt (1993) στη δημοσίευση της πρώτης έκδοσης του μηχανισμού αυτού, έγιναν αλλαγές στις παραμέτρους του ρυθμού αντίδρασης που είχαν λάβει από πειραματικές τιμές της βιβλιογραφίας, έτσι ώστε να επιτύχουν καλύτερη συμφωνία μεταξύ του μοντέλου και των πειραμάτων τους, κάθε φορά που πραγματοποιούσαν προσομοίωση ενός συγκεκριμένου πειράματος. Η τακτική αυτή ίσως να βοήθησε τότε τη συμφωνία μεταξύ μοντέλου και πειράματος, όμως όπως φαίνεται σε αυτή τη διπλωματική, απαιτείται κάτι παραπάνω από διαισθητική μεταβολή τιμών για την σωστή πρόβλεψη των πειραματικών αποτελεσμάτων σε διαφορετικές συνθήκες. Η παραπάνω διαπίστωση αποτελεί ουσιαστική διαφορά μεταξύ της εφαρμογής λεπτομερών μοντέλων χημείας αέριας φάσης και ετερογενούς κατάλυσης.

## **Βιβλιογραφία**

- Appleby A.J., Foulkes F.R., (1993). Fuel Cell Handbook, Krieger Publishers.
- Beretta A., Groppi G., Lualdi M., Tavazzi I., Forzatti P., (2009). *Experimental and modeling analysis of methane partial oxidation: transient and steady-state behavior of Rh-coated honeycomb monoliths*. Ind Eng Chem Res 48:3825e36.
- Cali M., Leone P., (2007). *Fundamentals of Solide Oxide Fuell Cells, a winter school on state of art & future of "Hydrogen & Fuel Cell Technologies"*, Bardonecchia, 21-26.
- Cheny-Pang Chou <http://firebrand.me.berkeley.edu/cpchou/catalysis/catalysis.html>
- Choudhary V.R., Mammon A. S., Sansare S.D., (1992). *Selective Oxidation of Methane to CO and H2 over Ni/MgO at Low Temperatures*. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 31,1189.
- Claridge J.B., Green, M.L.H., Tsang, S.C., York, A.P.E., Ashcroft, A.T., Battle, P.B, (1993). *A study of carbon deposition on catalysts in the partial oxidation of CH4 to syngas*. Catal. Lett., 22, 299-305.
- Dalle Nogare D., Degenstein N.J., Horn R., Canu P., Schmidt L.D., (2008). *Modeling spatially resolved profiles of methane partial oxidation on a Rh foam catalyst with detailed chemistry*. J Catal ;258:131-42.
- Deutschmann O., Eds. (2012). *Modeling and Simulation of Heterogeneous Catalytic Reactions: From the Molecular Process to the Technical System*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Deutschmann O., Schwiedernoch R., Maier L.I., Chatterjee D., (2001). *Natural Gas Conversion in Monolithic Catalysts: Interaction of Chemical Reactions and Transport Phenomena*. Stud. Surf. Sci. Catal. vol. 136, pg. 251-258.
- Dietz I.I.I, A.G., & Schmidt, L.D., (1995). *Effect of pressure on three catalytic partial oxidation reactions at milliseconds contact time*. Catal. Lett., 33, 15-29.
- Fogler S.H, Eds. (2000). *Elements of Chemical Reaction Engineering, fourth edition*, US.
- Φούντη Μ., (2005). *Θεωρία καύσης και συστήματα καύσης*, Σημειώσεις ΕΜΠ, Αθήνα.
- Heitnes K., Lindberg S., Rokstad O.A., Holmen A., (1994). *Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas using monolithic reactors*. Catal. Today 21 471.



- Hickman D.A., Schmidt L.D., (1992). *Syngas Production by Direct Oxidation of Methane on Monoliths*. J. Catalysis 138, 267-282.
- Hickman D.A., Schmidt L.D., (1993). *Steps in CH<sub>4</sub> oxidation on Pt and Rh surfaces: High-Temperature reactor Simulations*. AIChE J. vol. 39, pg. 1164.
- Hickman D.A., Schmidt L.D., (1993). *Syngas Formation by Direct Catalytic Oxidation of Methane*. Science 259, 343-346.
- Hickman D.A., Schmidt L.D., (1993). *Synthesis Gas Formation by Direct Oxidation of Methane over Monoliths*. eds. S.T. Oyama and J.W. Hightower, ACS, 523 416.
- Hochmuth J.K., (1992). *Catalytic partial oxidation of methane over a monolith supported catalyst*. Appl. Catal. B: Environ. Vol. 1, pg. 89.
- Huff M., Tornaiainen P. M., Hickman D. A., Schmidt L.D., (1994). *Partial Oxidation of Alkanes over Noble Metal Coated Monoliths*. Catalysis Today 21, 443-454.
- Kladopoulou E., Yang S., Johnson J., Parker G., Konstandopoulos A.G., (2003). *A Study Describing the Performance of Diesel Particulate Filters During Loading and Regeneration - A Lumped Parameter Model for Control Applications*. SAE Technical Paper 2003-01-0842.
- Kordesch K., Simander G., (1996). *Fuel Cells and Their Applications*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Germany.
- Larminie J., Dicks A., (2003). *Fuel Cell Systems Explained (2nd edition)*, John Wiley & Sons Ltd, London.
- Liander H., Trans. Faraday Soc. 25 (1929) 462.
- Mallens, E.P.J. (1996). *A reaction path analysis of the catalytic partial oxidation of methane by transient experiments*. PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven.
- Nakagawa K., Ikenaga N., Teng Y.H., Kobayashi T., Suzuki T., (1999). *Transient Response of Catalyst Bed Temperature in the Pulsed Reaction of Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Supported Rhodium and Iridium Catalysts*. J. Catal. vol. 186, pg. 405.
- Nakagawa K., Kiyoharu N.O., Kobayashi T., Suzuki T., (2001). *Transient response of catalyst bed temperature in the pulsed reaction of partial oxidation of methane to synthesis gas over supported group VIII metal catalysts*. Catal. Today vol. 64, pg. 31.

- Navalho J.E.P, Frenzel I., Loukou A., Pereira J.M.C., Trimis D., Pereira J.C.F., (2013). *Catalytic partial oxidation of methane rich mixtures in non-adiabatic monolith reactors*. Int. J. Hydrogen Energ. volume 38, issue 17.
- Nogare D.D., Degenstein N.J., Horn R., Canu P., Schmidt L.D., (2008). *Modeling spatially resolved profiles of methane partial oxidation on a Rh foam catalyst with detailed chemistry*. J. Catal. (2008) 131-142.
- Padovani C., Franchetti P., Giorn. Chim. Ind. Appl. Catal. 15 (1933) 429.
- Prettre M., Eichner Ch., Perrin M., Trans. Faraday Soc. 42 (1946) 335.
- Rostrup-Nielsen J.R., (1984). *Catalysis Science and Technology*, eds. J.R. Andersen and M. Boudart (Springer, Berlin), 5,1.
- Schwiedernoch R., Tischer S., Correa C., Deutschmann O., (2003). *Experimental and numerical study on the transient behavior of partial oxidation of methane in a catalytic monolith*. Chem. Eng. Sci. vol. 58 pg. 633-642.
- Somorjai G.A., (1994). *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. Wiley, New York.
- Vermeiren W.J.M., Blomsma E., Jacobs P.A., (1992). *Catalytic and thermodynamic approach of the oxyreforming reaction of methane*. Catal. Today., 13 427.
- Vernon P.D.F., Green M.L.H., Cheetham A.K., Ashcroft A.T., (1990). *Partial oxidation of methane to synthesis gas*. Catal. Lett. 6 181.
- Wang H.Y., Ruckenstein E., (1999). *Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported rhodium catalysts*. Catal. Lett.vol 59, pg. 121.
- Weng W., Chen M., Yan Q., Wu T., Chao Z., Liao Y., Wan H., (2000). *In situ time-resolved FTIR investigation on the reaction mechanism of partial oxidation of methane to syngas over supported Rh and Ru catalysts*. Chin. Sci. Bull. Vol. 45, pg. 2236.
- Weng W.Z., Chen M.S., Yan Q.G., Wu T.H., Chao Z.S., Liao Y.Y., Wan H.L., (2000). *Mechanistic study of partial oxidation of methane to synthesis gas over supported rhodium and ruthenium catalysts using in situ time-resolved FTIR spectroscopy*. Catal. Today vol. 63, pg. 317.
- Weng W.Z., Yan Q.G., Luo C.R., Liao Y.Y., Wan H.L., (2001). *The concentration of oxygen species over SiO<sub>2</sub>-supported Rh and Ru catalysts and its relationship with the mechanism of partial oxidation of methane to synthesis gas*. Catal. Lett. vol.74, pg. 37.
- Xiao Tian-cun, Hanif A., York A.P.E., Nishizaka Y., Green M.L.H., (2002). *Study on the mechanism of partial oxidation of methane to synthesis gas*

*over molybdenum carbide catalyst.* Phys. Chem. Chem. Phys., 4, 4549-4554.

York A.P.E, Xiao T., Green M.L.H., (2003). *Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas.* Top Catal ;22:345-58.

York A.P.E., Phil D., (1993). Thesis, University of Oxford.