



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών

Διπλωματική Εργασία

Καταλυτικές διεργασίες μεθανοποίησης του διοξειδίου του
άνθρακα

Νικολακόπουλος Σπυρίδων

Επιβλέπων:

Καθηγητής Φιλιππόπουλος Κωνσταντίνος

Ιούνιος 2016

Πτωχὸς δοξάζεται δι' ἐπιστήμην αὐτοῦ, καὶ πλούσιος δοξάζεται διὰ τὸν πλοῦτον αὐτοῦ. Ὁ δεδοξασμένος ἐν πτωχείᾳ, καὶ ἐν πλούτῳ ποσαχῶς; Καὶ ὁ ἄδοξος ἐν πλούτῳ, καὶ ἐν πτωχείᾳ ποσαχῶς;

(Σοφ. Σειρ. 10,30-31)

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας, έγινε μελέτη της καταλυτικής διεργασίας μεθανοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Χρησιμοποιήθηκαν οι εξής καταλύτες: εμπορικός καταλύτης της εταιρίας Johnson Matthey σε σωματίδια μέσης διαμέτρου 3.3mm, καταλύτης 1%Ru-TiO₂ σε τρεις διαφορετικές κοκκομετρίες (1.25-2mm, 160-315μm, 50-90μm), καταλύτης Ni-SBA σε κοκκομετρία 160-315μm και καταλύτης Cu/Zn-SBA σε κοκκομετρία 160-315μm. Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε, ήταν αντιδραστήρας εμβολικής ροής διαμέτρου 7mm. Σε όλα τα πειράματα η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα ήταν ίση με 1atm. Η ανάλυση των αερίων εξόδου του αντιδραστήρα γινόταν με τη μέθοδο της Αέριας Χρωματογραφίας (FID, TCD). Αρχικά έγινε μελέτη της διεργασίας σε θεωρητικό επίπεδο, με έμφαση στη συμπεριφορά του συστήματος στην κατάσταση Θερμοδυναμικής Ισορροπίας. Από το μοντέλο που αναπτύχθηκε κατέστη δυνατή η πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος σε οποιεσδήποτε συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και αρχικών συγκεντρώσεων των εμπλεκόμενων χημικών ειδών. Στη συνέχεια έγινε χαρακτηρισμός του εμπορικού καταλύτη και του καταλύτη 1%Ru-TiO₂ με τις μεθόδους της Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών-X (SEM-EDAX), της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Αντίστροφο Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) και της Θέρμο-προγραμματιζόμενης Εκρόφησης (TPD). Μετά το χαρακτηρισμό των καταλυτών, για τον εμπορικό καταλύτη έγιναν πειράματα μελέτης του θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας του, εύρεση της Ενέργειας Ενεργοποίησης της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO_2 , προσδιορισμός του κινητικού μοντέλου, διερεύνηση ύπαρξης εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς, μελέτη των θερμικών φαινομένων στο οριακό στρώμα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και μελέτη της διεργασίας μεθανοποίησης του CO. Για τον καταλύτη 1%Ru-TiO₂, στην κοκκομετρία των 1.25-2mm, έγιναν πειράματα μελέτης του θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας του, εύρεση της Ενέργειας Ενεργοποίησης της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO_2 , προσδιορισμός του κινητικού μοντέλου και μελέτη των θερμικών (ένδο-σωματιδιακών και έξω-σωματιδιακών) φαινομένων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Στην κοκκομετρία των 160-350μm, έγιναν πειράματα μελέτης του θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας του καταλύτη και εύρεση της Ενέργειας Ενεργοποίησης της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO_2 . Στην κοκκομετρία των 50-90μm, έγιναν πειράματα μελέτης του θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας του καταλύτη, εύρεση της Ενέργειας Ενεργοποίησης της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO_2 , μελέτη της διεργασίας μεθανοποίησης του CO και μελέτη της διεργασίας ταυτόχρονης μεθανοποίησης των CO_2 και CO. Στην περίπτωση του καταλύτη Ni-SBA, έγιναν πειράματα μελέτης του θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας του καταλύτη για τη διεργασία μεθανοποίησης του CO_2 και του CO, ενώ για τον καταλύτη Cu/Zn-SBA έγινε μελέτη του θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας του για τη διεργασία μεθανοποίησης του CO_2 . Από το σύνολο των πειραμάτων που έγιναν προέκυψε ότι: Ο πιο αποδοτικός καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε για τη μεθανοποίηση του CO_2 , αλλά και του CO ήταν ο 1%Ru-TiO₂. Η Ενέργεια Ενεργοποίησης της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO_2 είναι 24.73 kcal/mol. Στις πλείστες των περιπτώσεων επιτυγχάνεται πλήρης εκλεκτικότητα σε CH_4 . Η μεταβολή του χρόνου χώρου αντιδραστήρα δεν επηρεάζει την απόδοση του εμπορικού καταλύτη σε CH_4 (αμελητέα εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς). Το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη 1%Ru-TiO₂, επηρεάζει την απόδοσή του σε CH_4 (ύπαρξη εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς, Ενέργεια Ενεργοποίησης Διάχυσης ίση με 5.372 kcal/mol). Παρατηρούνται υπολογίσιμα έξω-σωματιδιακά θερμικά φαινόμενα στον εμπορικό καταλύτη και στον καταλύτη 1%Ru-TiO₂. Παρατηρούνται αμελητέα ένδο-σωματιδιακά θερμικά φαινόμενα στον καταλύτη 1%Ru-TiO₂. Η αλληλεπίδραση των καταλυτών με μίγμα CO/H_2 υποβαθμίζει την απόδοσή τους στην παραγωγή CH_4 υπό συνθήκες τροφοδοσίας CO_2/H_2 . Απαιτείται αναγέννηση των καταλυτών

(υδρογόνωση σε υψηλές θερμοκρασίες μέχρι να αντιδράσει όλο το προσροφημένο CO και να ελευθερωθούν οι ενεργές θέσεις των καταλυτών για την προσρόφηση του CO₂). Τα πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν για τον εμπορικό καταλύτη και τον καταλύτη 1% Ru-TiO₂ επιβεβαιώνουν την ισχύ του μοντέλου που αναπτύχθηκε για την πρόρρηση της συμπεριφοράς του συστήματος στην κατάσταση Θερμοδυναμικής Ισορροπίας.

Λέξεις Κλειδιά

- Ετερογενής κατάλυση
- Μείωση CO₂
- Μεθανοποίηση CO₂
- Αντίδραση Sabatier
- Χαρακτηρισμός καταλυτών
- Καταλύτης Ru-TiO₂
- Καταλύτης Ni-SBA
- Καταλύτης Cu/Zn-SBA
- Κινητική μελέτη

Abstract

The aim of the present Diploma Thesis was the study of catalytic methanation of carbon dioxide (CO₂). The analysis was performed using four different types of catalysts: a commercial Johnson Matthey catalyst with an average particle diameter of 3.3 mm, a 1%Ru-TiO₂ catalyst in three different particles sizes (1.25-2 mm, 160-315 μm and 50-90 μm), a Ni-SBA catalyst with particle diameter in the range of 160-315 μm, and a Cu/Zn-SBA catalyst in the same size range. A plug flow reactor (PFR) with a diameter of 7 mm at 1 atm was used. Analysis of the gaseous effluent was conducted using Gas Chromatography (FID, TCD). The process was studied theoretically to gain insight of its behavior at thermodynamic equilibrium. A model was developed and consequently used to predict the behavior of the system given the temperature, the pressure and the initial concentrations of the chemical species involved in the process. The experimental part of the thesis involved the characterization of both the commercial and the 1%Ru-TiO₂ catalyst using Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM/EDAX), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Temperature Programmed Desorption (TPD). The experimental analysis of the commercial catalyst also involved a series of studies to determine the operating temperature range of the catalyst, measuring the CO₂ Methanation reaction Activation Energy and identifying the kinetic model in order to extract the general rate expression. Mass and heat transfer phenomena for the same catalyst were also studied. Experiments were conducted to investigate the existence of external mass transfer as well as thermal phenomena in the boundary layer of the catalyst during the reaction. Moreover, methanation of carbon monoxide (CO) was carried out using the commercial catalyst. A series of experiments was also conducted for the 1%Ru-TiO₂ catalyst with particle diameter 1.25-2 mm to determine the operating temperature range of the catalyst, measure the CO₂ Methanation reaction Activation Energy and identify the kinetic model in order to extract the general rate expression. Thermal effects during the reaction, both internal (ΔT within particles) and external (ΔT between particle surface and the bulk gas) were also studied. For the 1%Ru-TiO₂ catalyst with particle diameter 160-350 μm the operating temperature range was determined and the reaction Activation Energy was measured. In addition to identifying the operating temperature range and measuring the reaction Activation Energy, the 1%Ru-TiO₂ catalyst with particle diameter 50-90 μm was used to study methanation of CO as well as the process of simultaneous methanation of CO and CO₂. For the catalysts Ni-SBA and Cu/Zn-SBA the operating temperature range for the methanation of CO₂ was determined. The operating temperature range for the former catalyst was also determined for the methanation of CO. The most efficient catalyst for both the methanation of CO₂ and CO was found to be 1%Ru-TiO₂ catalyst. The Activation Energy of CO₂ Methanation reaction is equal to 24.73 kcal/mol. In most cases 100% selectivity in CH₄ is achieved. The achieved conversion of CO₂ using the commercial catalyst is not dependent on the space-time of the reactor, which leads to the conclusion that external mass transfer is negligible. The conversion of CO₂ depends on the size of the catalytic particles for the 1%Ru-TiO₂ catalyst, which suggests considerable internal mass transfer resistance. Diffusion Activation Energy is equal to 5.372 kcal/mol. Within-particle thermal phenomena are negligible when using the 1%Ru-TiO₂ catalyst. External thermal phenomena are not negligible in the cases of the commercial as well as the 1%Ru-TiO₂ catalysts. The catalyst efficiency is compromised under the presence of CO/H₂ mixture when the reactor is fed with CO₂/H₂ mixture and regeneration of the catalyst is necessary (hydrogenation of the catalyst in high-temperature conditions until all the adsorbed CO has reacted and the catalyst sites are free for the adsorption of CO₂). The theoretical model developed for the prediction of the system behavior in thermodynamic equilibrium is verified by the experimental results obtained from the experiments conducted using the commercial and the 1%Ru-TiO₂ catalysts.

Key words

- Heterogeneous catalysis
- CO₂ Reduction
- CO₂ Methanation
- Sabatier reaction
- Catalysts characterization
- Ru-TiO₂ catalyst
- Ni-SBA catalyst
- Cu/Zn-SBA catalyst
- Kinetic modeling

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Κωνσταντίνο Φιλιππόπουλο, για την ανάθεση αυτού του πολύ ενδιαφέροντος θέματος, καθώς και για τη συνεχή καθοδήγηση και βοήθειά του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της Διπλωματικής μου Εργασίας, όπως επίσης και το Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Τμήματος Χημικών Μηχανικών Πάτρας και τον καθηγητή Ξ. Βερύκιο, από τον οποίο προήλθαν οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν. Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης την Κατερίνα Ζέρβα, τον υποψήφιο διδάκτορα Ευάγγελο Πουλάκη και τον ΕΔΙΠ Πέτρο Σχοινά για τη συμβολή τους και την ώθηση που μου προσέφεραν σε σημαντικά σημεία της εργασίας μου. Ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στους καθηγητές Κυριάκο Μασαβέτα, Γεώργιο Μαυρωτά, Ελένη Γρηγοροπούλου, στον ΕΔΙΠ Αθανάσιο Νικολακόπουλο, στην υποψήφια διδάκτορα Ειρήνη Πετροπούλου, στον Παναγιώτη Μιχαηλίδη, στους συμφοιτητές μου Θεόδωρο Παπαπέτρου, Μαρία Ζαχαροπούλου και Δήμητρα Βάρσου και στην αδερφή μου Αναστασία Νικολακοπούλου για τη βοήθεια και τη συνεργασία τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη.....	i
Λέξεις Κλειδιά.....	ii
Abstract	iii
Key words.....	iv
Ευχαριστίες.....	v
Ευρετήριο Εικόνων	viii
Ευρετήριο Διαγραμμάτων	ix
Ευρετήριο Πινάκων.....	xii
Κεφάλαιο 1	1
1. Εισαγωγή.....	1
Κεφάλαιο 2.....	2
1. Θερμοδυναμική ανάλυση διεργασίας.....	2
1.1. Γενικά.....	2
1.2. Μεθανοποίηση του CO ₂ σε ατμοσφαιρική πίεση.....	3
1.3. Επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας	5
1.4. Επίδραση του λόγου H ₂ /CO ₂ στην τροφοδοσία	6
1.5. Επίδραση της παρουσίας H ₂ O στην τροφοδοσία	7
2. Χρήση καταλυτών	9
2.1. Μεταλλικοί καταλύτες.....	9
2.2. Χρησιμοποιούμενοι φορείς	9
2.3. Μέθοδοι παρασκευής καταλυτών.....	13
2.4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού καταλυτών	14
Κεφάλαιο 3.....	16
1. Περιγραφή του συστήματος στην κατάσταση Θερμοδυναμικής Ισορροπίας	16
2. Πειραματικό μέρος.....	29
2.1. Πειραματική διάταξη.....	29
2.2. Χαρακτηρισμός χρησιμοποιούμενων καταλυτών	31
2.3. Πειραματικά αποτελέσματα	44
Κεφάλαιο 4.....	80
1. Σχολιασμός αποτελεσμάτων-Συμπεράσματα	80
1.1. Μέθοδοι χαρακτηρισμού καταλυτών	80
1.2. Σύγκριση καταλυτών για τη διεργασία μεθανοποίησης του CO ₂	82
1.3. Σύγκριση καταλυτών για τη διεργασία μεθανοποίησης του CO.....	84
1.4. Επίδραση μεγέθους σωματιδίων στην απόδοση του καταλύτη 1%Ru-TiO ₂ - Διερεύνηση ύπαρξης εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς	86
1.5. Διερεύνηση ύπαρξης εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς στον εμπορικό καταλύτη.....	90

1.6. Θερμικά φαινόμενα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης	90
1.7. Αναγέννηση καταλυτών	92
1.8. Συμπεριφορά του συστήματος στην κατάσταση Θερμοδυναμικής Ισορροπίας..	95
2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	96
Ονοματολογία.....	97
Βιβλιογραφία.....	98
Παράρτημα 1	102
Παράρτημα 2	108
1. Προσρόφιση CO ₂ σε υδρογονωμένο Cu/TiO ₂	108
2. Προσρόφιση CO ₂ σε οξειδωμένο Cu/TiO ₂	110
3. Προσρόφιση CO σε υδρογονωμένο Cu/TiO ₂	113
4. Προσρόφιση CO σε οξειδωμένο Cu/TiO ₂	115
Βιβλιογραφία Παραρτήματος.....	117

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1: Σταθερές Ισορροπίας των αντιδράσεων μεθανοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας ^[13]	3
Εικόνα 2: Μοριακά κλάσματα στην Ισορροπία ^[13]	4
Εικόνα 3: Επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας στη διεργασία μεθανοποίησης του CO ₂ α) μετατροπή του CO ₂ β) εκλεκτικότητα του CH ₄ γ) απόδοση παραγωγής CH ₄ ^[13]	6
Εικόνα 4: Επίδραση του λόγου H ₂ /CO ₂ στην τροφοδοσία α) μετατροπή του CO ₂ β) εκλεκτικότητα του CH ₄ γ) απόδοση παραγωγής CH ₄ δ) απόδοση παραγωγής C ^[13]	7
Εικόνα 5: Επίδραση της προσθήκης ατμού στο ρεύμα τροφοδοσίας α) μετατροπή του CO ₂ β) εκλεκτικότητα του CH ₄ γ) απόδοση παραγωγής CH ₄ ^[13]	8
Εικόνα 6: Διάγραμμα Ροής.....	29
Εικόνα 7: Εμπορικός καταλύτης, εικόνα μορφολογίας επιφανείας	32
Εικόνα 8: Εμπορικός καταλύτης, χαρακτηριστικό φάσμα ακτινών-X για την ποιοτική ανάλυση του δείγματος	32
Εικόνα 9: Προσρόφηση CO ₂ στον υδρογονωμένο εμπορικό καταλύτη.....	34
Εικόνα 10: Προσρόφηση CO ₂ σε υδρογονωμένο 1%Ru-TiO ₂ (160-315μm)	35
Εικόνα 11: Αντίδραση μεθανοποίησης CO ₂ (τροφοδοσία: 4% CO ₂ , 16% H ₂) στους 200 και 350°C	36
Εικόνα 12: Φάσματα FT-IR (A) στους 200°C και (B) στους 350°C, επίδραση σε καταλύτη 5%Ru/TiO ₂ μίγματος 1%CO ₂ (He) (a) και 1%CO ₂ +x%H ₂ (x=0.45-12%) (b-i) ^[73]	37
Εικόνα 13: 1%Ru-TiO ₂ , εικόνα μορφολογίας επιφανείας.....	42
Εικόνα 14: 1%Ru-TiO ₂ , χαρακτηριστικό φάσμα ακτινών-X για την ποιοτική ανάλυση του δείγματος	43
Εικόνα 15: Ο παράγων αποτελεσματικότητας ως συνάρτηση της παραμέτρου MT [Aris (1957) και Thiele (1939)] ^[71]	87
Εικόνα Π.2 1: Προσρόφηση CO ₂ σε υδρογονωμένο Cu/TiO ₂	108
Εικόνα Π.2 2: Σύγκριση των πειραματικών κορυφών (υδρογονωμένος καταλύτης) με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές	110
Εικόνα Π.2 3: Προσρόφηση CO ₂ σε οξειδωμένο Cu/TiO ₂	111
Εικόνα Π.2 4: Σύγκριση των πειραματικών κορυφών (οξειδωμένος καταλύτης) με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές	112
Εικόνα Π.2 5: Προσρόφηση CO σε υδρογονωμένο Cu/TiO ₂	113
Εικόνα Π.2 6: Κορυφές απορρόφησης CO από υδρογονωμένο Cu/TiO ₂ ^[D]	114
Εικόνα Π.2 7: Σύγκριση των πειραματικών κορυφών (υδρογονωμένος καταλύτης) με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές	114
Εικόνα Π.2 8: CO πάνω σε οξειδωμένο Cu/TiO ₂	115
Εικόνα Π.2 9: Κορυφές απορρόφησης CO από οξειδωμένο Cu/TiO ₂ ^[B]	116
Εικόνα Π.2 10: Σύγκριση των πειραματικών κορυφών (οξειδωμένος καταλύτης) με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές	116

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Ειδική ενθαλπία αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας (CO ₂ Methanation)	18
Διάγραμμα 2: Ειδική ενθαλπία αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας (RWGS)	19
Διάγραμμα 3: Σταθερές Ισορροπίας των αντιδράσεων (CO ₂ Methanation, RWGS) συναρτήσει της θερμοκρασίας	20
Διάγραμμα 4: Μοριακά κλάσματα στην Ισορροπία, 1atm, H ₂ /CO ₂ =4	22
Διάγραμμα 5: Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας στη μετατροπή του CO ₂ , H ₂ /CO ₂ =4	22
Διάγραμμα 6: Επίδραση των αδρανών στη μετατροπή του CO ₂ , H ₂ /CO ₂ =4	23
Διάγραμμα 7: Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CH ₄ , H ₂ /CO ₂ =4	23
Διάγραμμα 8: Επίδραση των αδρανών στην εκλεκτικότητα του CH ₄ , H ₂ /CO ₂ =4	24
Διάγραμμα 9: Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας στην απόδοση παραγωγής του CH ₄ , H ₂ /CO ₂ =4	24
Διάγραμμα 10: Επίδραση των αδρανών στην απόδοση παραγωγής του CH ₄ , H ₂ /CO ₂ =4	25
Διάγραμμα 11: Επίδραση της πίεσης και του λόγου H ₂ /CO ₂ στη μετατροπή του CO ₂	25
Διάγραμμα 12: Επίδραση της πίεσης και του λόγου H ₂ /CO ₂ στην εκλεκτικότητα του CH ₄	26
Διάγραμμα 13: Επίδραση της πίεσης και του λόγου H ₂ /CO ₂ στην απόδοση παραγωγής του CH ₄	26
Διάγραμμα 14: Επίδραση της πίεσης και του λόγου H ₂ /CO ₂ /H ₂ O στη μετατροπή του CO ₂	27
Διάγραμμα 15: Επίδραση της πίεσης και του λόγου H ₂ /CO ₂ /H ₂ O στην εκλεκτικότητα του CH ₄	27
Διάγραμμα 16: Επίδραση της πίεσης και του λόγου H ₂ /CO ₂ /H ₂ O στην απόδοση παραγωγής του CH ₄	28
Διάγραμμα 17: TPD H ₂ και CO ₂ σε καταλύτη 1%Ru-TiO ₂ (1.5-2mm)	39
Διάγραμμα 18: Κανονικοποίηση φάσματος εκρόφησης H (φορέας-μέταλλο)	40
Διάγραμμα 19: TPD H ₂ και CO ₂ σε καταλύτη 1%Ru-TiO ₂ (1.5-2mm) (κανονικοποίηση σήματος)	40
Διάγραμμα 20: Εμπορικός καταλύτης, συγκέντρωση εξόδου CH ₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας	45
Διάγραμμα 21: Εμπορικός καταλύτης, μετατροπή CO ₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας	45
Διάγραμμα 22: Εμπορικός καταλύτης, προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων στην εξίσωση Arrhenius	46
Διάγραμμα 23: Εμπορικός καταλύτης, πειραματικά αποτελέσματα/πρόρρηση κινητικού μοντέλου	49
Διάγραμμα 24: Εμπορικός καταλύτης, πειραματικά αποτελέσματα/πρόρρηση κινητικού μοντέλου (λογαριθμική κλίμακα)	49
Διάγραμμα 25: Εμπορικός καταλύτης, συγκέντρωση εξόδου CH ₄ συναρτήσει της ογκομετρικής παροχής	51
Διάγραμμα 26: Εμπορικός καταλύτης, μετατροπή CO ₂ συναρτήσει της ογκομετρικής παροχής	51
Διάγραμμα 27: Εμπορικός καταλύτης, πειραματικά αποτελέσματα/πρόρρηση κινητικού μοντέλου για αλλαγή του χρόνου χώρου	52
Διάγραμμα 28: Εμπορικός καταλύτης, απόκλιση πειραματικών αποτελεσμάτων από την πρόρρηση του κινητικού μοντέλου για αλλαγή του χρόνου χώρου	52
Διάγραμμα 29: Εμπορικός καταλύτης, σύγκριση ρυθμών αντίδρασης στην είσοδο και την έξοδο της καταλυτικής κλίνης	54
Διάγραμμα 30: Εμπορικός καταλύτης, υπολογισμός μέγιστου ΔT _{φίμ}	55
Διάγραμμα 31: Εμπορικός καταλύτης, συγκέντρωση εξόδου CH ₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας (μεθανοποίηση CO)	56

Διάγραμμα 32: Εμπορικός καταλύτης, μετατροπή CO συναρτήσει της θερμοκρασίας (μεθανοποίηση CO).....	57
Διάγραμμα 33: 1%Ru-TiO ₂ (1.25-2mm), συγκέντρωση εξόδου CH ₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας	58
Διάγραμμα 34: 1%Ru-TiO ₂ (1.25-2mm), μετατροπή CO ₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας	58
Διάγραμμα 35: 1%Ru-TiO ₂ (1.25-2mm), προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων στην εξίσωση Arrhenius	60
Διάγραμμα 36: 1%Ru-TiO ₂ (1.25-2mm), πειραματικά αποτελέσματα/πρόρρηση κινητικού μοντέλου	62
Διάγραμμα 37: 1%Ru-TiO ₂ (1.25-2mm), πειραματικά αποτελέσματα/πρόρρηση κινητικού μοντέλου (λογαριθμική κλίμακα).....	62
Διάγραμμα 38: 1%Ru-TiO ₂ (1.25-2mm), υπολογισμός μέγιστου $\Delta T_{\text{σωμ}}$	64
Διάγραμμα 39: 1%Ru-TiO ₂ (1.25-2mm), σύγκριση ρυθμών αντίδρασης στην είσοδο και την έξοδο της καταλυτικής κλίνης.....	65
Διάγραμμα 40: 1%Ru-TiO ₂ (1.25-2mm), υπολογισμός μέγιστου $\Delta T_{\text{φιλμ}}$	65
Διάγραμμα 41: 1%Ru-TiO ₂ (160-315μm), συγκέντρωση εξόδου CH ₄ , C ₃ H ₈ συναρτήσει της θερμοκρασίας	66
Διάγραμμα 42: 1%Ru-TiO ₂ (160-315μm), μετατροπή CO ₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας ..	67
Διάγραμμα 43: 1%Ru-TiO ₂ (160-315μm), εκλεκτικότητα CH ₄ ως προς C ₃ H ₈	67
Διάγραμμα 44: 1%Ru-TiO ₂ (160-315μm), προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων στην εξίσωση Arrhenius	68
Διάγραμμα 45: 1%Ru-TiO ₂ (50-90μm), συγκέντρωση εξόδου CH ₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας	69
Διάγραμμα 46: 1%Ru-TiO ₂ (50-90μm), μετατροπή CO ₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας	70
Διάγραμμα 47: 1%Ru-TiO ₂ (50-90μm), προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων στην εξίσωση Arrhenius	71
Διάγραμμα 48: 1%Ru-TiO ₂ (50-90μm), συγκέντρωση εξόδου CH ₄ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ συναρτήσει της θερμοκρασίας (μεθανοποίηση CO).....	72
Διάγραμμα 49: 1%Ru-TiO ₂ (50-90μm), μετατροπή CO συναρτήσει της θερμοκρασίας (μεθανοποίηση CO).....	72
Διάγραμμα 50: 1%Ru-TiO ₂ (50-90μm), εκλεκτικότητα CH ₄ ως προς C ₃ H ₆ και C ₃ H ₈ (μεθανοποίηση CO).....	73
Διάγραμμα 51: 1%Ru-TiO ₂ (50-90μm), συγκέντρωση εξόδου CH ₄ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ συναρτήσει της θερμοκρασίας (μεθανοποίηση CO ₂ +CO).....	74
Διάγραμμα 52: 1%Ru-TiO ₂ (50-90μm), μετατροπή C συναρτήσει της θερμοκρασίας (μεθανοποίηση CO ₂ +CO).....	74
Διάγραμμα 53: 1%Ru-TiO ₂ (50-90μm), εκλεκτικότητα CH ₄ ως προς C ₃ H ₆ και C ₃ H ₈ (μεθανοποίηση CO ₂ +CO).....	75
Διάγραμμα 54: Ni-SBA (160-315μm), συγκέντρωση εξόδου CH ₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας	76
Διάγραμμα 55: Ni-SBA (160-315μm), μετατροπή CO ₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας	76
Διάγραμμα 56: Ni-SBA (160-315μm), συγκέντρωση εξόδου CH ₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας (μεθανοποίηση CO)	77
Διάγραμμα 57: Ni-SBA (160-315μm), μετατροπή CO συναρτήσει της θερμοκρασίας (μεθανοποίηση CO).....	77
Διάγραμμα 58: Cu/Zn-SBA (160-315μm), συγκέντρωση εξόδου CH ₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας	78
Διάγραμμα 59: Cu/Zn-SBA (160-315μm), μετατροπή CO ₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας ..	79
Διάγραμμα 60: Σύγκριση καταλυτών-μετατροπή CO ₂ , μεθανοποίηση CO ₂	82
Διάγραμμα 61: Σύγκριση καταλυτών-εκλεκτικότητα CH ₄ , μεθανοποίηση CO ₂	83
Διάγραμμα 62: Σύγκριση καταλυτών-μετατροπή CO, μεθανοποίηση CO	85

Διάγραμμα 63: Σύγκριση καταλυτών-εκλεκτικότητα CH ₄ , μεθανοποίηση CO	85
Διάγραμμα 64: Επίδραση κοκκομετρίας στη συγκέντρωση εξόδου CH ₄ , μεθανοποίηση CO ₂	87
Διάγραμμα 65: Εμπορικός καταλύτης, σύγκριση συγκέντρωσης εξόδου CH ₄ πριν και μετά την αλληλεπίδραση του καταλύτη με μίγμα CO/H ₂	92
Διάγραμμα 66: 1%Ru-TiO ₂ , σύγκριση συγκέντρωσης εξόδου CH ₄ πριν και μετά την αλληλεπίδραση του καταλύτη με μίγμα CO/H ₂	93
Διάγραμμα 67: 1%Ru-TiO ₂ , συγκέντρωση εξόδου CH ₄ συναρτήσει του χρόνου υδρογόνωσης	94
Διάγραμμα 68: 1%Ru-TiO ₂ , σύγκριση συγκέντρωσης εξόδου CH ₄ πριν την αλληλεπίδραση του καταλύτη με μίγμα CO/H ₂ και μετά την αναγέννησή του	94
Διάγραμμα 69: Σύγκριση πειραματικών-θεωρητικών σημείων στην Θερμοδυναμική Ισορροπία	95

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1: Πιθανές αντιδράσεις κατά τη Μεθανοποίηση CO και/ή CO ₂ ^[13]	3
Πίνακας 2: Ορισμός χρήσιμων μεγεθών	5
Πίνακας 3: Καταλύτες που έχουν μελετηθεί βιβλιογραφικά (προετοιμασία-συνθήκες-αποτελέσματα).....	10
Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά Αέριων Χρωματογράφων.....	30
Πίνακας 5: Εμπορικός καταλύτης, κατά βάρος σύσταση επιφάνειας δείγματος (SEM).....	33
Πίνακας 6: 1%Ru-TiO ₂ (160-315μm), χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας (FT-IR)	35
Πίνακας 7: Καταλύτης 1%Ru-TiO ₂ (1.5-2mm)-TPD	41
Πίνακας 8: 1%Ru-TiO ₂ , κατά βάρος σύσταση επιφάνειας δείγματος (SEM).....	43
Πίνακας 9: Χαρακτηριστικά εμπορικού καταλύτη	44
Πίνακας 10: Εμπορικός καταλύτης, χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας.....	44
Πίνακας 11: Εμπορικός καταλύτης, σταθερές ρυθμού.....	48
Πίνακας 12: Εμπορικός καταλύτης, συγκεντρώσεις ρεύματος τροφοδοσίας	50
Πίνακας 13: Εμπορικός καταλύτης, Δεδομένα υπολογισμού ΔT _{φιλμ}	54
Πίνακας 14: Εμπορικός καταλύτης, χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας (μεθανοποίηση CO)	56
Πίνακας 15: 1%Ru-TiO ₂ (1.25-2mm), χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας.....	58
Πίνακας 16: 1%Ru-TiO ₂ (1.25-2mm), σταθερές ρυθμού.....	61
Πίνακας 17: 1%Ru-TiO ₂ (1.25-2mm), δεδομένα υπολογισμού ΔT _{σωμ}	63
Πίνακας 18: 1%Ru-TiO ₂ (1.25-2mm), δεδομένα υπολογισμού ΔT _{φιλμ}	64
Πίνακας 19: 1%Ru-TiO ₂ (160-315μm), χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας.....	66
Πίνακας 20: 1%Ru-TiO ₂ (50-90μm), χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας.....	69
Πίνακας 21: 1%Ru-TiO ₂ (50-90μm), χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας (μεθανοποίηση CO)	71
Πίνακας 22: 1%Ru-TiO ₂ (50-90μm), χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας (μεθανοποίηση CO ₂ +CO).....	73
Πίνακας 23: Χαρακτηριστικά καταλύτη Ni-SBA	75
Πίνακας 24: Ni-SBA(160-315μm), χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας.....	75
Πίνακας 25: Ni-SBA(160-315μm), χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας (μεθανοποίηση CO)	77
Πίνακας 26: Χαρακτηριστικά καταλύτη Cu/Zn-SBA	78
Πίνακας 27: Cu/Zn-SBA(160-315μm), χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας.....	78
Πίνακας 28: Χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας, μεθανοποίηση CO ₂	82
Πίνακας 29: Χαρακτηριστικά καταλυτών, μεθανοποίηση CO ₂	82
Πίνακας 30: Σύγκριση καταλυτών-σύνοψη αποτελεσμάτων, μεθανοποίηση CO ₂	83
Πίνακας 31: Χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας, μεθανοποίηση CO	84
Πίνακας 32: Χαρακτηριστικά καταλυτών, μεθανοποίηση CO	84
Πίνακας 33: Σύγκριση καταλυτών-σύνοψη αποτελεσμάτων, μεθανοποίηση CO.....	86
Πίνακας 34: Χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας, 1%Ru-TiO ₂ , μεθανοποίηση CO ₂	86
Πίνακας 35: Επίδραση του μεγέθους σωματιδίων στα ε και M _T	89
Πίνακας Π.1 1: Πειραματικά αποτελέσματα (εμπορικός καταλύτης, μελέτη θερμοκρασιακού εύρους)	102
Πίνακας Π.1 2: Πειραματικά αποτελέσματα (εμπορικός καταλύτης, εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης)	102
Πίνακας Π.1 3: Πειραματικά αποτελέσματα (εμπορικός καταλύτης, προσδιορισμός κινητικού μοντέλου)	102

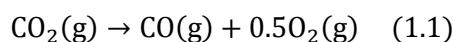
Πίνακας Π.1 4: Πειραματικά αποτελέσματα (εμπορικός καταλύτης, διερεύνηση ύπαρξης εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς).....	103
Πίνακας Π.1 5: Πειραματικά αποτελέσματα (εμπορικός καταλύτης, μελέτη θερμοκρασιακού εύρους- μεθανοποίηση CO).....	103
Πίνακας Π.1 6: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO ₂ (1.25-2mm), μελέτη θερμοκρασιακού εύρους)	103
Πίνακας Π.1 7: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO ₂ (1.25-2mm), εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης)	103
Πίνακας Π.1 8: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO ₂ (1.25-2mm), προσδιορισμός κινητικού μοντέλου).....	104
Πίνακας Π.1 9: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO ₂ (160-315μm), μελέτη θερμοκρασιακού εύρους)	104
Πίνακας Π.1 10: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO ₂ (160-315μm), εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης).....	104
Πίνακας Π.1 11: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO ₂ (50-90μm), μελέτη θερμοκρασιακού εύρους)	105
Πίνακας Π.1 12: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO ₂ (50-90μm), εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης).....	105
Πίνακας Π.1 13: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO ₂ (50-90μm), μελέτη θερμοκρασιακού εύρους- μεθανοποίηση CO)	105
Πίνακας Π.1 14: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO ₂ (50-90μm), μελέτη θερμοκρασιακού εύρους- μεθανοποίηση CO ₂ +CO)	106
Πίνακας Π.1 15: Πειραματικά αποτελέσματα (Ni-SBA (160-315μm), μελέτη θερμοκρασιακού εύρους)	106
Πίνακας Π.1 16: Πειραματικά αποτελέσματα (Ni-SBA (160-315μm), μελέτη θερμοκρασιακού εύρους- μεθανοποίηση CO)	106
Πίνακας Π.1 17: Πειραματικά αποτελέσματα (Cu/Zn-SBA (160-315μm), μελέτη θερμοκρασιακού εύρους)	107
Πίνακας Π.1 18: Πειραματικά αποτελέσματα (εμπορικός καταλύτης, συμπεριφορά καταλύτη μετά την αλληλεπίδραση του με μίγμα CO/H ₂)	107
Πίνακας Π.1 19: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO ₂ (50-90μm), συμπεριφορά καταλύτη μετά την αλληλεπίδραση του με μίγμα CO/H ₂).....	107
Πίνακας Π.1 20: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO ₂ (50-90μm), υδρογόνωση καταλύτη)	107
Πίνακας Π.2 1: Προσρόφηση CO ₂ σε υδρογονωμένο Cu/TiO ₂	109
Πίνακας Π.2 2: Θέσεις προσρόφησης του CO ₂ σε TiO ₂ ^[A]	109
Πίνακας Π.2 3: Αντιστοίχιση πειραματικών κορυφών (υδρογονωμένος καταλύτης) με βιβλιογραφικά δεδομένα ^[A]	109
Πίνακας Π.2 4: Προσρόφηση CO ₂ σε οξειδωμένο Cu/TiO ₂	111
Πίνακας Π.2 5: Αντιστοίχιση πειραματικών κορυφών (οξειδωμένος καταλύτης) με βιβλιογραφικά δεδομένα ^[A]	112
Πίνακας Π.2 6: Προσρόφηση CO σε υδρογονωμένο Cu/TiO ₂	113
Πίνακας Π.2 7: Προσρόφηση CO σε οξειδωμένο Cu/TiO ₂	115

Κεφάλαιο 1

1. Εισαγωγή

Η συνεχώς αυξανόμενη εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα, ως αποτέλεσμα της εκτεταμένης βιομηχανικής δραστηριότητας, αποτελεί αδιαμφισβήτητη πραγματικότητα τις τελευταίες δεκαετίες. Ο χαρακτηρισμός «αέρια του θερμοκηπίου» δόθηκε λόγω της ικανότητάς τους να απορροφούν και να εκπέμπουν υπέρυθη ακτινοβολία. Τα πιο κοινά αέρια του θερμοκηπίου είναι οι υδρατμοί (H₂O) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Υπολογίζεται ότι κατά τη διάρκεια του 21^{ου} αιώνα η ποσότητα εκπεμπόμενου CO₂ στην ατμόσφαιρα θα ξεπεράσει τους 3480 Gt. Συγκριτικά, αναφέρεται ότι η ποσότητα CO₂ που αποδεσμεύτηκε στην ατμόσφαιρα μεταξύ 1850 και 2000 ήταν 1100 Gt.^[1] Για την αντιμετώπιση του προβλήματος προτείνονται δύο βασικές λύσεις. Η πρώτη αναφέρεται στη δέσμευση του CO₂ στην πηγή του και την απόθεση-αποθήκευσή του στο υπέδαφος, όπου θα αδρανοποιηθεί και δεν θα μπορεί πλέον να συνεισφέρει στην υπερθέρμανση του πλανήτη.^{[2],[3]} Η δεύτερη κατευθύνεται προς την μετατροπή του CO₂ σε προϊόντα με χρήση κατάλληλου καταλύτη σε υψηλές θερμοκρασίες.^{[4],[5]} Η πρώτη λύση έχει σημαντικά μειονεκτήματα, όπως το πρόβλημα της μεταφοράς του CO₂ και εν γένει το υψηλό κόστος και τον κίνδυνο διαρροής αερίου στην ατμόσφαιρα. Τα κύρια μειονεκτήματα των διεργασιών υψηλών θερμοκρασιών είναι οι υψηλές απαιτήσεις σε ενέργεια και η χαμηλή εκλεκτικότητα των αντιδράσεων.^[6]

Το CO₂ είναι πολύ σταθερό μόριο. Οι διπλοί δεσμοί C=O στο μόριο του CO₂ είναι αρκετά σταθεροί και απαιτείται σημαντικό ποσό ενέργειας για τη διάσπασή τους. Η αντίδραση:



σε ατμοσφαιρικές συνθήκες είναι έντονα ενδόθερμη και έχει ΔH=293 kJ/mol CO₂. Για να δοθεί ένα παράδειγμα της σταθερότητας του μορίου του CO₂ εκτιμάται ότι στους 2273K^[7] λιγότερο από 2% CO₂ μετατρέπεται σε CO και O₂. Ο μετασχηματισμός του CO₂ είναι ενεργειακά ασύμφορος όταν το CO₂ χρησιμοποιείται ως μονό αντιδραστήριο. Η αντίδραση εννοείται θερμοδυναμικά όταν χρησιμοποιηθούν ως συν-αντιδρώντα άλλες ενώσεις με υψηλότερη ελεύθερη ενέργεια όπως το H₂. Η καταλυτική αντίδραση μεθανοποίησης:



(αποκαλούμενη και ως αντίδραση Sabatier, προς τιμήν του χημικού Paul Sabatier, που την παρατήρησε πρώτος το 1902, χρησιμοποιώντας καταλύτη νικελίου^[8]) είναι εξώθερμη και έχει ΔH⁰=-167 kJ/mol. Το μόνο ενεργοβόρο στάδιο της παραπάνω διεργασίας είναι η παραγωγή του υδρογόνου (H₂). Το μεγαλύτερο μέρος του υδρογόνου που παράγεται σήμερα προέρχεται από αναμόρφωση ατμού^[4], αλλά θα μπορούσε επίσης να παραχθεί και από φιλικές προς το περιβάλλον ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως ανεμογεννήτριες, φωτοβολταϊκά (PV), ηλιακή θερμική ενέργεια (Solar Thermal), υδροηλεκτρική ενέργεια, βιομάζα καθώς και ηλεκτρολυτικά.^{[9],[10]}

Το μεθάνιο (CH₄) αποτελεί το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου, που είναι το καθαρότερο καύσιμο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας^[11]. Ως εκ τούτου η διεργασία καταλυτικής μεθανοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα προς μεθάνιο, έρχεται να επιλύσει ταυτόχρονα δύο από τα πιο καιρία προβλήματα του σύγχρονου κόσμου: Αυτό της ρύπανσης της ατμόσφαιρας και αυτό της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτό μπορεί να γίνει μόνο εφόσον αναπτυχθεί κατάλληλος καταλύτης, που να πληροί τις οικονομικές και περιβαλλοντικές προϋποθέσεις για την εκβιομηχάνιση της διεργασίας.

Κεφάλαιο 2

1. Θερμοδυναμική ανάλυση διεργασίας

1.1. Γενικά

Η εφαρμογή μιας χημικής αντίδρασης για βιομηχανικούς σκοπούς προϋποθέτει την απάντηση σε δύο βασικές ερωτήσεις:

- Πόσο πολύ θα προχωρήσει η αντίδραση, αν της δοθεί αρκετός χρόνος, ώστε να αποκατασταθεί Ισορροπία; Ποια είναι δηλαδή η μετατροπή Ισορροπίας;
- Πόσος χρόνος απαιτείται για να φτάσει σε ένα ορισμένο επίπεδο μετατροπής, μέχρι την τιμή Ισορροπίας;

Η πρώτη ερώτηση αποτελεί αντικείμενο της Θερμοδυναμικής, ενώ η δεύτερη της Κινητικής. Και οι δύο πάντως πρέπει να ληφθούν υπ' όψη στο σχεδιασμό ενός αντιδραστήρα. Επιπλέον, πολύ συχνά οι δυο αυτές θεωρήσεις έρχονται σε σύγκρουση. Για παράδειγμα στην περίπτωση της οξειδωσης του SO_2 προς SO_3 για την παραγωγή θειικού οξέος, οι χαμηλές θερμοκρασίες ευνοούν υψηλές μετατροπές, αλλά η κινητική της αντίδρασης είναι πολύ αργή, ενώ το αντίστροφο ισχύει σε υψηλές θερμοκρασίες.^[12] Συνεπώς, θα πρέπει να βρεθεί μια μέση βέλτιστη λύση, η οποία θα βασίζεται σε οικονομικά κριτήρια, γεγονός που συχνά είναι κανόνας στο επάγγελμα του χημικού μηχανικού.

Οι υπολογισμοί Θερμοδυναμικής Ισορροπίας σε ένα χημικό σύστημα, μπορούν να δώσουν απαντήσεις σε σημαντικά ερωτήματα όπως:

- Το ποσό ενέργειας που απαιτείται ή εκλύεται κατά την αντίδραση
- Την αυθόρμητη κατεύθυνση της αντίδρασης
- Την επίδραση παραμέτρων όπως η πίεση, η θερμοκρασία και η αναλογία εισόδου των ουσιών που συμμετέχουν στην αντίδραση^[13]
- Την εκλεκτικότητα και την απόδοση του επιθυμητού προϊόντος

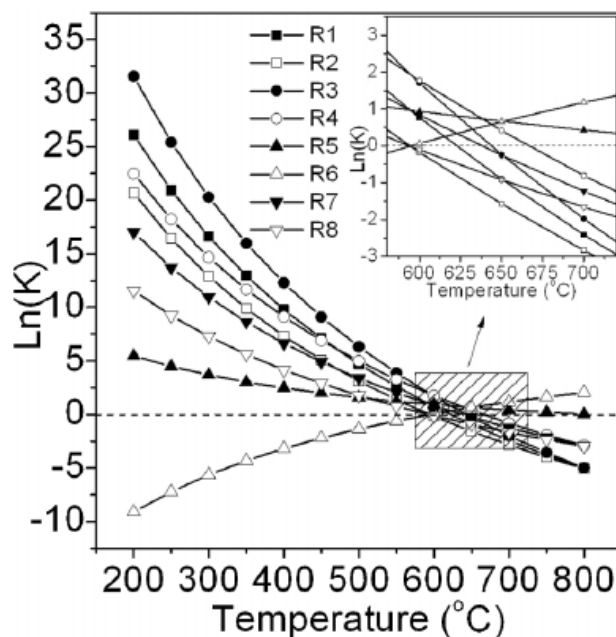
Συγκρίνοντας τους υπολογισμούς με τα πειραματικά αποτελέσματα, μπορεί να εξαχθεί η κινητική των αντιδράσεων, καθώς και να αναγνωριστούν τυχόν παρεμποδίσεις, παρέχοντας έτσι πληροφορίες για την ανάπτυξη κατάλληλου καταλύτη που να βελτιστοποιεί τη διεργασία.

Οι Gao et al. ασχολήθηκαν με τη θερμοδυναμική ανάλυση των αντιδράσεων μεθανοποίησης των οξειδίων του άνθρακα (CO και/ή CO_2) χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs στην Ισορροπία. Στη συνέχεια, (Πίνακας 1) φαίνονται όλες οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τις αντιδράσεις μεθανοποίησης των οξειδίων του άνθρακα.

Πίνακας 1: Πιθανές αντιδράσεις κατά τη Μεθανοποίηση CO και/ή CO₂^[13]

Reaction no.	Reaction formula	$\Delta H_{298\text{ K}}$ (kJ/mol)	Reaction type
R ₁	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206.1	CO methanation
R ₂	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165.0	CO ₂ methanation
R ₃	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-247.3	Inversed Methane CO ₂ Reforming
R ₄	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	-172.4	Boudouard Reaction
R ₅	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41.2	Water-Gas Shift
R ₆	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{C}$	74.8	Methane Cracking
R ₇	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131.3	Carbon Monoxide Reduction
R ₈	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-90.1	Carbon Dioxide Reduction
R ₉	$n\text{CO} + (2n + 1)\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$	-	-
R ₁₀	$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$	-	-

Σημειώνεται ότι οι παραπάνω αντιδράσεις μπορεί να συμβαίνουν όλες ταυτόχρονα, και επειδή τρεις από αυτές (R₃, R₄, R₅) έχουν ως προϊόν το CO₂, καθίσταται δύσκολη η πλήρης μετατροπή του. Για τον υπολογισμό των σταθερών Ισορροπίας (K) χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση van't Hoff. Στην Εικόνα 1 παρουσιάζεται η εξάρτηση των σταθερών Ισορροπίας από τη θερμοκρασία. Παρατηρείται ότι στην εξώθερμη αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ (R₂) η σταθερά Ισορροπίας μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, έχοντας σημαντική επίδραση στο συνολικό σύστημα, λόγω της μεγάλης της τιμής στο θερμοκρασιακό εύρος 200-250°C.^[13]

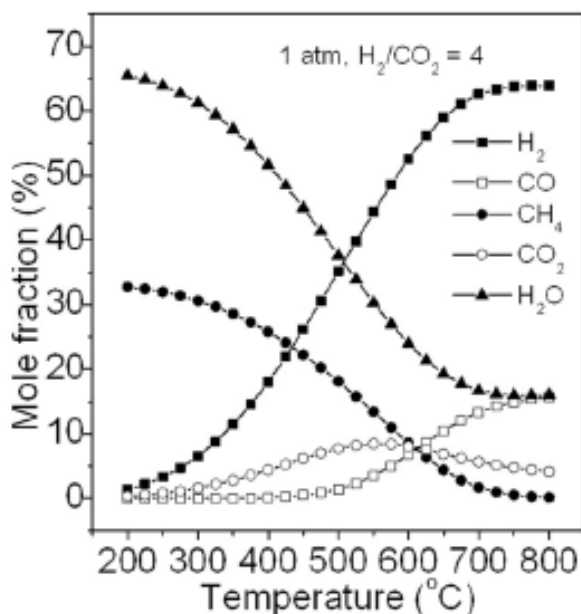


Εικόνα 1: Σταθερές Ισορροπίας των αντιδράσεων μεθανοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας^[13]

1.2. Μεθανοποίηση του CO₂ σε ατμοσφαιρική πίεση

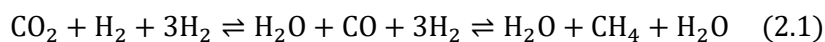
Η διεργασία μεθανοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα, ως μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος μείωσης της ποσότητας του CO₂ στην ατμόσφαιρα, αποτελεί αντικείμενο εκτενούς έρευνας τα τελευταία χρόνια.^{[14],[15],[16]} Ωστόσο, λίγες μόνο μελέτες αναφέρονται στη θερμοδυναμική ανάλυση της διεργασίας.^[13] Στην Εικόνα 2 φαίνονται τα μοριακά κλάσματα των ουσιών στην Ισορροπία, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ελαχιστοποίησης της ελεύθερης

ενέργειας Gibbs σε πίεση 1 atm. Η τροφοδοσία περιέχει CO₂ και H₂ σε στοιχειομετρική αναλογία CO₂/H₂ ίση με 4/1 (mole/mole). Στη διεργασία μεθανοποίησης του CO₂ γίνονται εν γένει οι αντιδράσεις R₂, -R₅, R₆, R₈. Παρατηρείται ότι τα προϊόντα είναι κυρίως CH₄ και H₂O σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (200-250°C). Σε θερμοκρασίες άνω των 450°C αυξάνεται το μοριακό κλάσμα του παραπροϊόντος CO, λόγω της αντίδρασης αντίστροφης μετατόπισης (-R₅): CO₂ + H₂ ⇌ CO + H₂O.



Εικόνα 2: Μοριακά κλάσματα στην Ισορροπία ^[13]

Ταυτόχρονα με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνονται και τα μοριακά κλάσματα των CO₂, H₂ που δεν αντέδρασαν, ενώ αυτό του προϊόντος (CH₄) μειώνεται. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ είναι έντονα εξώθερμη, με αποτέλεσμα να μετατοπίζεται προς τα αριστερά με αύξηση της θερμοκρασίας. Στους 550°C το μοριακό κλάσμα του CO₂ φτάνει τη μέγιστη τιμή του. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες μειώνεται καθώς επικρατεί η αντίδραση αντίστροφης μετατόπισης όπου καταναλώνεται CO₂. Από τους υπολογισμούς προκύπτει ότι δεν παρατηρείται σημαντική εναπόθεση άνθρακα. Η αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ μπορεί να θεωρηθεί ότι περιλαμβάνει την εξής αλυσίδα αντιδράσεων^[16]:



Μπορεί να θεωρηθεί ότι η πρώτη αντίδραση είναι η αντίδραση αντίστροφης μετατόπισης, ακολουθούμενη από την αντίδραση μεθανοποίησης του CO παρουσία ατμού με αναλογία H₂/CO/H₂O ίση με 3/1/1 (mole/mole). Η προσθήκη ατμού σε ένα σύστημα μεθανοποίησης του CO καταστέλλει το σχηματισμό στερεού άνθρακα^[13], πράγμα που επιβεβαιώνεται από τη μη παρατηρούμενη εναπόθεση άνθρακα όπως προαναφέρθηκε.

Όπως φαίνεται η διεργασία μεθανοποίησης του CO₂ είναι εφικτή από σκοπιάς θερμοδυναμικής. Για την επίτευξη υψηλής απόδοσης στην παραγωγή CH₄ σε πίεση 1atm, η θερμοκρασία δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 300-350°C .

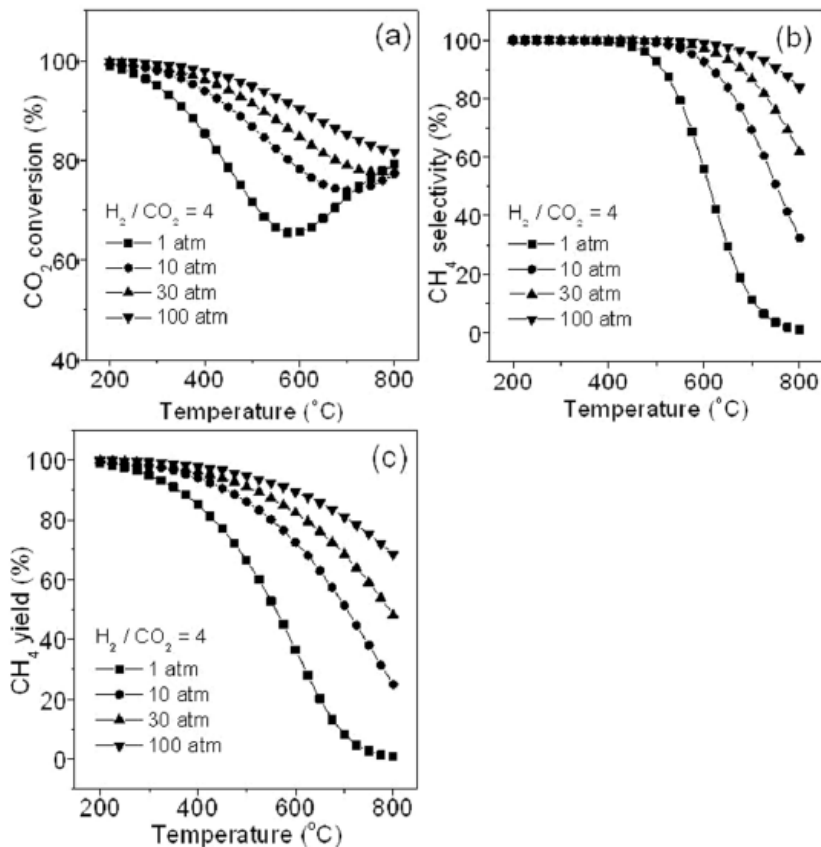
Πίνακας 2: Ορισμός χρήσιμων μεγεθών¹

Μέγεθος	Ορισμός
Μετατροπή CO ₂	$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,in} - F_{CO_2,out}}{F_{CO_2,in}}$
Εκλεκτικότητα CH ₄	$S_{CH_4} = \frac{F_{CH_4,out}}{F_{CH_4,out} + F_{CO,out} + F_{C,out}}$
Απόδοση παραγωγής CH ₄	$Yield_{CH_4} = \frac{F_{CH_4,out}}{\sum_i N_i \cdot F_{i,in}}$
Απόδοση παραγωγής C	$Yield_C = \frac{F_{C,out}}{\sum_i N_i \cdot F_{i,in}}$

1.3. Επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας

Η Εικόνα 3 δείχνει την επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας στη διεργασία μεθανοποίησης του CO₂. Όσον αφορά στη μετατροπή του CO₂, παρατηρείται ότι σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 600°C μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ αυξάνεται με αύξηση της πίεσης. Η παραπάνω παρατήρηση εξηγείται από το γεγονός ότι η μεθανοποίηση του CO₂ ακολουθείται από μείωση όγκου ενώ είναι και εξώθερμη, ευνοείται επομένως σε «υψηλές» πιέσεις και «χαμηλές» θερμοκρασίες. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 600°C και πίεση 1atm η μετατροπή του CO₂ σταδιακά αυξάνεται, λόγω της επικράτησης της αντίδρασης αντίστροφης μετατόπισης. Υψηλή εκλεκτικότητα σε CH₄ μπορεί να επιτευχθεί σε πιέσεις μεγαλύτερες της 1atm και σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Η εκλεκτικότητα σε CH₄ μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά αυξάνοντας την πίεση μέχρι τις 30atm. Περαιτέρω αύξηση της πίεσης δεν οδηγεί σε εμφανή βελτίωση της εκλεκτικότητας. Η απόδοση παραγωγής του CH₄ ομοίως ευνοείται από υψηλές πιέσεις και χαμηλές θερμοκρασίες. Σημειωτέο ότι δεν παρατηρείται εναπόθεση άνθρακα στις εξεταζόμενες συνθήκες. Αυτό συμβαίνει επειδή κατά τη μεθανοποίηση του CO₂, η παραγωγή H₂O καταστέλλει εναπόθεση στερεού C.^[13]

¹ Ο δείκτης *i* αναφέρεται σε όλες τις ουσίες που περιέχουν άνθρακα στην είσοδο του συστήματος. N_{*i*} είναι ο αριθμός ατόμων άνθρακα των ουσιών *i*

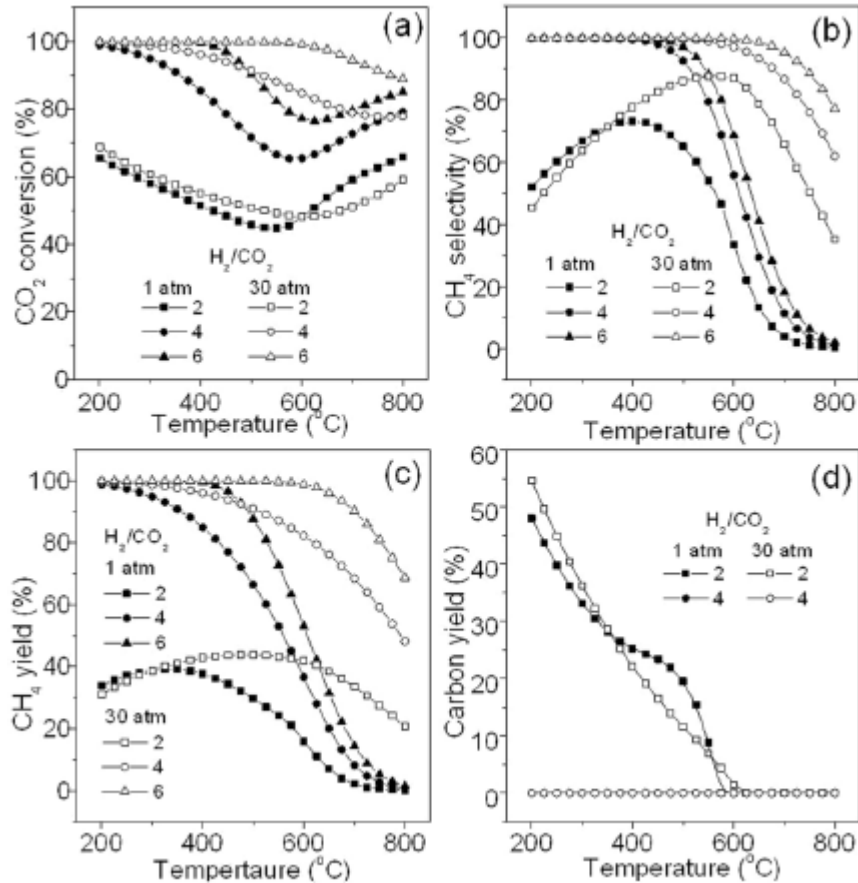


Εικόνα 3: Επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας στη διεργασία μεθανοποίησης του CO₂ α) μετατροπή του CO₂ β) εκλεκτικότητα του CH₄ γ) απόδοση παραγωγής CH₄ [13]

1.4. Επίδραση του λόγου H₂/CO₂ στην τροφοδοσία

Στην Εικόνα 4 φαίνεται η επίδραση των διαφορετικών λόγων H₂/CO₂ στη μεθανοποίηση του CO₂. Ειδικά η μετατροπή του CO₂ και η εκλεκτικότητα του CH₄ επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την αναλογία H₂/CO₂ εισόδου. Γενικά υψηλές αναλογίες H₂/CO₂ οδηγούν σε υψηλές μετατροπές CO₂ και εκλεκτικότητες CH₄ στις εξεταζόμενες συνθήκες πίεσης (1 και 30atm). Όταν ο λόγος H₂/CO₂ ισούται με 2 επιτυγχάνεται 50-70% μετατροπή του CO₂, ενώ η μέγιστη εκλεκτικότητα σε CH₄ που μπορεί να επιτευχθεί είναι 73% (1atm) και 88% (30atm). Η μέγιστη απόδοση παραγωγής CH₄ για H₂/CO₂ ίσο με 2 είναι 40% (1atm) και 45% (30atm), ενώ μπορεί να παρουσιάσει αξιοσημείωτη αύξηση για μεγαλύτερους λόγους H₂/CO₂ στις ίδιες συνθήκες. Επίσης όταν ο λόγος H₂/CO₂ είναι ίσος με 2, παρατηρείται μεγάλη εναπόθεση άνθρακα (>50%) σε θερμοκρασίες μικρότερες των 500°C. Για λόγο H₂/CO₂ μεγαλύτερο ή ίσο του 4 δεν παρατηρείται εναπόθεση άνθρακα. Επομένως, προκειμένου να επιτευχθεί υψηλή απόδοση παραγωγής CH₄ και να εξαλειφθεί η εναπόθεση στερεού άνθρακα ο λόγος H₂/CO₂ δεν πρέπει να είναι μικρότερος του 4 σε οποιεσδήποτε συνθήκες πίεσης.

Συμπερασματικά «χαμηλές» θερμοκρασίες, «υψηλές» πιέσεις και κατάλληλος λόγος H₂/CO₂ (κατά προτίμηση μεγαλύτερος ή ίσος του στοιχειομετρικού) απαιτούνται θεωρητικά για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας μεθανοποίησης του CO₂.

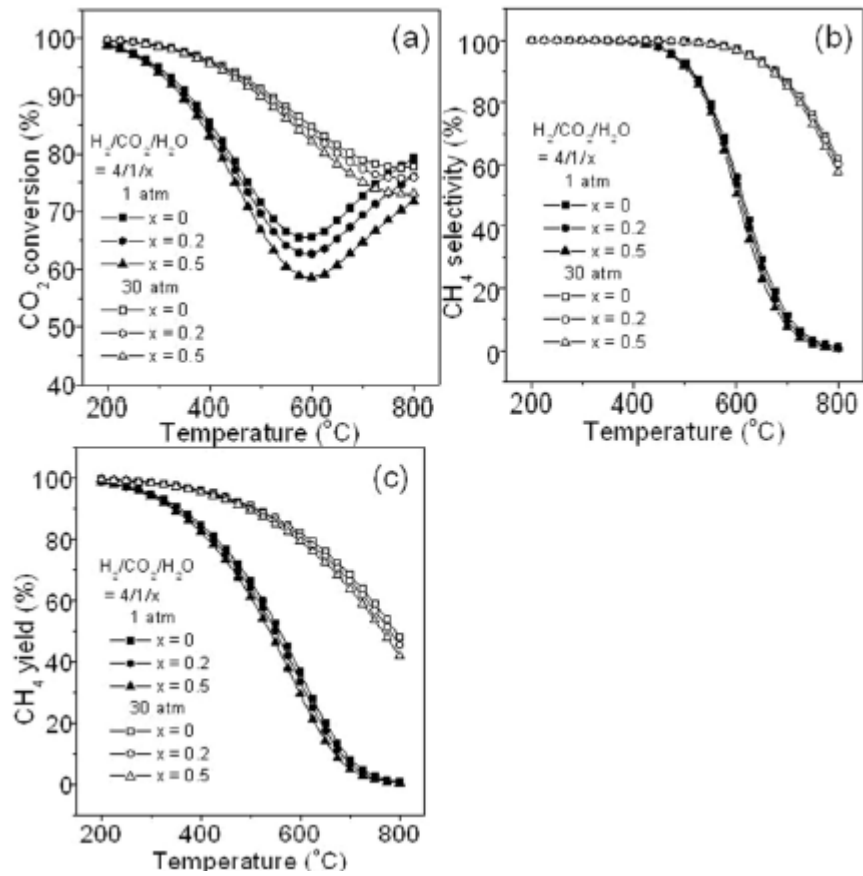


Εικόνα 4: Επίδραση του λόγου H_2/CO_2 στην τροφοδοσία α) μετατροπή του CO_2 β) εκλεκτικότητα του CH_4 γ) απόδοση παραγωγής CH_4 δ) απόδοση παραγωγής C^[13]

1.5. Επίδραση της παρουσίας H_2O στην τροφοδοσία

Στην Εικόνα 5 φαίνεται η επίδραση της προσθήκης ατμού (H_2O) στην τροφοδοσία σε αναλογία $H_2/CO_2/H_2O$ ίση με $3/1/x$. Τόσο σε πίεση 1 atm όσο και σε 30 atm η προσθήκη ατμού οδηγεί σε μικρή μείωση της μετατροπής του CO_2 , σε αντίθεση με την εκλεκτικότητα και την απόδοση του CH_4 , όπου δεν μεταβάλλονται σημαντικά. Η μείωση της μετατροπής του CO_2 αποδίδεται στην ύπαρξη H_2O , το οποίο αποτελεί προϊόν της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO_2 , και αναστέλλει ελαφρώς την παραγωγή CH_4 . Επίσης δεν παρατηρείται μεταβολή στην εναπόθεση άνθρακα^[13] (δεν φαίνεται αντίστοιχο διάγραμμα).

² $x=0, 0.2, 0.5$ ($x=0$ σημαίνει ότι δεν προστίθεται καθόλου H_2O στην τροφοδοσία)



Εικόνα 5: Επίδραση της προσθήκης αμιού στο ρεύμα τροφοδοσίας α) μετατροπή του CO_2 β) εκλεκτικότητα του CH_4 γ) απόδοση παραγωγής CH_4 ^[13]

2. Χρήση καταλυτών

Η μετατροπή του CO₂ προς CH₄ είναι μια δράση οκτώ ηλεκτρονίων, με σημαντικούς κινητικούς περιορισμούς. Για την εκβιομηχάνιση της διεργασίας, απαιτείται επομένως η χρήση κατάλληλου καταλύτη προκειμένου να επιτευχθούν υψηλοί ρυθμοί αντίδρασης και εκλεκτικότητα.^[16] Ένας βιομηχανικός καταλύτης πρέπει να ανταποκρίνεται ταυτόχρονα σε ορισμένες απαιτήσεις όπως το κόστος, η δραστικότητα, η επιτυγχανόμενη εκλεκτικότητα προς το επιθυμητό προϊόν, η σταθερότητα, η δυνατότητα ανάκτησης/αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης καθώς και η ευκολία στο χειρισμό.

2.1. Μεταλλικοί καταλύτες

Οι συνήθεις καταλύτες που ερευνώνται για τη μεθανοποίηση του CO₂ ανήκουν κυρίως στις VIII, XI, X, XI ομάδες των στοιχείων μετάπτωσης. Οι καταλύτες που βασίζονται στο νικέλιο (Ni) και το ρουθίνιο (Ru) παράγουν σχεδόν αποκλειστικά CH₄, ενώ τα λιγότερο δραστικά μέταλλα παλλάδιο (Pd), λευκόχρυσος (Pt), ρόδιο (Rh), μολυβδαίνιο (Mo), ρήνιο (Re) και χρυσός (Au) καταλύουν ταυτόχρονα αντιδράσεις σχηματισμού CH₄, CH₃OH, CO. Τα μέταλλα χαλκός (Cu) και άργυρος (Ag) καταλύουν κυρίως το σχηματισμό CH₃OH.^[17] Οι καταλύτες Ni προτείνονται λόγω της υψηλής τους δραστικότητας και της χαμηλής τους τιμής, η σύντηξη όμως που υπόκεινται σε συνθήκες αντίδρασης περιορίζει τη δυνατότητα για χρήση στους στη βιομηχανία.^[18] Το Ru έχει αποδειχθεί ότι είναι το πιο δραστικό μέταλλο για τη μεθανοποίηση του CO₂, παρόλα αυτά το υψηλό του κόστος το κάνει λιγότερο ελκυστικό για βιομηχανική χρήση.^[19]

Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης η χρήση πολύ-μεταλλικών καταλυτών, οι οποίοι προσπαθούν να συνδυάσουν ταυτόχρονα τη δραστικότητα των διαφόρων μετάλλων. Οι Park et al. μελέτησαν ένα καταλύτη Pd-Mg σε φορέα SiO₂, βασισμένο στην ιδιότητα του Pd να σπάει το μοριακό υδρογόνο (H₂), το οποίο στη συνέχεια μπορεί να αντιδράσει με το CO₂, το οποίο αλληλοεπιδρά στην επιφάνεια του καταλύτη με τα σχηματιζόμενα οξείδια του Mg.^[16] Το Pd/SiO₂ δρα προς σχηματισμό CH₄ από CO₂, σε αντίθεση με το Mg/SiO₂ που είναι σχετικά αδρανές. Ο συνδυασμός τους Pd-Mg/SiO₂, επιτυγχάνει εκλεκτικότητα σε CH₄ μεγαλύτερη από 95% με 59% μετατροπή του CO₂.

Ο τρόπος παρασκευής του καταλύτη (εναπόθεση του μετάλλου πάνω στον φορέα), μπορεί να επηρεάσει τη διασπορά του μετάλλου, τον όγκο και το μέγεθος των πόρων. Μπορεί επίσης λόγω της συσσώρευσης του μετάλλου να φραγούν οι μικρο-πόροι, οδηγώντας έτσι σε μειωμένη επιφάνεια καταλύτη. Παρόλο που ο αριθμός των ενεργών θέσεων αυξάνει με την προσθήκη μετάλλου, η διασπορά του μετάλλου μειώνεται.^[20] Επίσης μειώνεται η επιφάνεια του καταλύτη, λόγω του σχηματισμού συσσωματωμάτων οξειδίων, τα οποία περιορίζουν την πρόσβαση στην εσωτερική επιφάνεια του καταλύτη.^[21]

2.2. Χρησιμοποιούμενοι φορείς

Ένας άλλος παράγοντας που λαμβάνεται υπόψη στο σχεδιασμό καταλυτών ετερογενών δράσεων είναι ο τύπος του φορέα που χρησιμοποιείται. Η αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου και φορέα διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην απόδοση του καταλύτη. Ο φορέας επιδρά στην διασπορά του μετάλλου στις ενεργές θέσεις, στην απόδοση και τη σταθερότητα του

καταλύτη.^[22] Τυπικοί φορείς είναι η Silica (SiO₂)^[16], η Alumina (Al₂O₃)^[15], η Lanthana (La₂O₃).^[24] Χρησιμοποιούνται επίσης σύνθετοι φορείς (ZrO₃-AlO₃).^[25]

Οι Zhang et al. χρησιμοποίησαν Mobile Composition Matter (MCM) με βάση μέσο-πορώδη νάνο-σωματίδια πυριτίου ως φορέα καταλύτη νικελίου. Οι φορείς MCM παρουσιάζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και πορώδες. Η ενσωμάτωση Ni σε φορείς MCM-41 δημιουργεί καταλύτη με υψηλή θερμική σταθερότητα και υψηλή αποδοτικότητα στην παραγωγή CH₄, στο ίδιο επίπεδο με τους καταλύτες Ru/TiO₂.^[22]

Στη συνέχεια, (Πίνακας 3) παρουσιάζεται συγκεντρωτικά το σύνολο των καταλυτών που έχουν χρησιμοποιηθεί στη βιβλιογραφία για τη μεθανοποίηση του CO₂.

Πίνακας 3: Καταλύτες που έχουν μελετηθεί βιβλιογραφικά (προετοιμασία-συνθήκες-αποτελέσματα)

Καταλύτης	Προετοιμασία ³	T (°C)	Λόγος τροφοδοσίας H ₂ /CO ₂	Μετατροπή ⁴ CO ₂ (%)	Εκλεκτικότητα CH ₄ (%)	Απόδοση CH ₄ (%)	Πηγή
4.29%Ni/RHA-Al ₂ O ₃	IE	500	4/1	34	56	19	[26]
4.09%Ni/SiO ₂ -gel	IE	500	4/1	25	45	11	[26]
15%Ni/RHA-Al ₂ O ₃	IWI	500	4/1	63	90	58	[20]
15%Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	IWI	600	4/1	63	29	19	[20]
NiFeAl-(NH ₄) ₂ CO ₃	CP	220	4/1	58.5	99.5	58.2	[23]
NiFeAl-Na ₂ CO ₃	CP	220	4/1	55.7	99.5	55.4	[23]
NiFeAl-NH ₄ OH	CP	220	4/1	54.5	99.4	54.2	[23]
NiFeAl-NaOH	CP	220	4/1	49.1	99.6	48.9	[23]
69.1%Ni ₃ Al-R	CP	400	4/1	92.4	99	-	[27]
LaNi ₄ Al	AM	400	4/1	91.5	95	-	[28]
25%Ni/Al ₂ O ₃	CP	235	9/1	99	99.7	-	[29]
15%Ni/Al ₂ O ₃	I	250	2/1	14.5	97	-	[30]
15%Ni-5%Mo/Al ₂ O ₃	I	250	2/1	17.2	97	-	[30]
15%Ni/Al ₂ O ₃	I	300	4/1	45	99	-	[31]
15%Ni-2%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	I	300	4/1	71	99	-	[31]
40.4%Ni/Al ₂ O ₃	SG	220	4/1	61.5	99.2	-	[32]
10%Ni/Al ₂ O ₃	I	400	4/1	5	99	-	[33]
9.8%Ni/Al ₂ O ₃	I	516	11/1	98	100	-	[34]
10%Ni/Al ₂ O ₃	I	350	3.5/1	69	92	-	[35]
15%Ni/Al ₂ O ₃	I	350	3.5/1	71	100	-	[35]
20%Ni/Al ₂ O ₃	I	350	3.5/1	76	100	-	[35]
25%Ni/Al ₂ O ₃	I	350	3.5/1	74	99	-	[35]
10%Ni/La ₂ O ₃	I	208	4/1	4.5	100	-	[24]
10%Ni/La ₂ O ₃	I	230	4/1	13.4	100	-	[24]

³ Προετοιμασία:

IE	ion exchange	R	reduction
IWI	incipient wetness impregnation	MS	melt spinning
CP	co-precipitation	SD	sputter deposition
AM	arc melting	G	Gratzel method
I	impregnation	C	combustion
SG	sol-gel	M	microlith
C16	C16 Ni-MCM-41 (16 carbon chain surfactant)	rME	reverse micro-emulsion
L	leaching	A	alloy
pSG	pseudo sol-gel	Cit	citrate
S	sonication	DC	dip coating
I+GDP	impregnation + glow discharge plasma	EI	excess impregnation

⁴ Τα αποτελέσματα ελήφθησαν υπό διαφορετικές πειραματικές συνθήκες (το ίδιο ισχύει και για την εκλεκτικότητα και την απόδοση)

10%Ni/La ₂ O ₃	I	252	4/1	33	100	-	[24]
10%Ni/La ₂ O ₃	I	280	4/1	76.6	100	-	[24]
10%Ni/La ₂ O ₃	I	300	4/1	90	100	-	[24]
10%Ni/La ₂ O ₃	I	320	4/1	97.1	100	-	[24]
10%Ni/La ₂ O ₃	I	380	4/1	100	100	-	[24]
10%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	I	380	4/1	6.9	88.9	-	[24]
12%Ni/ZA-IP	I	360	3.5/1	70	-	69	[25]
12%Ni/ZA-IMP	I	360	3.5/1	42	-	43	[25]
12%Ni/ZA-CP	I	360	3.5/1	50	-	48	[25]
12%Ni/ZA-0	I	360	3.5/1	42	-	43	[25]
12%Ni/ZA-3	I	360	3.5/1	71	-	70	[25]
12%Ni/ZA-9	I	360	3.5/1	63	-	57	[25]
12%Ni/ZA-15	I	360	3.5/1	60	-	65	[25]
8%Ni/zeolite	IE	600	10/1	100	-	80	[36]
3%Ni-MCM-41	C16	573	18/7	5.6	100	-	[37]
Raney Ni-42	L	300	4/1	65	95	-	[38]
Raney Ni-50	L	300	4/1	85	100	-	[38]
Raney Ni-60	L	300	4/1	87	100	-	[38]
5%Ni-Ce _{0.72} Zr _{0.28} O ₂	pSG	350	4/1	38.4	94.7	-	[39]
10%Ni-Ce _{0.72} Zr _{0.28} O ₂	pSG	350	4/1	75	99.1	-	[39]
15%Ni-Ce _{0.72} Zr _{0.28} O ₂	pSG	350	4/1	71.4	98.7	-	[39]
5%Ni-Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	pSG	350	4/1	65.9	98.2	-	[40]
5%Ni-Ce _{0.14} Zr _{0.86} O ₂	pSG	350	4/1	52.4	97.8	-	[40]
5%Ni-0.5%Rh-Ce _{0.72} Zr _{0.28} O ₂	pSG	350	4/1	61.2	97.5	-	[40]
Ni ₂₀ (Zr _{0.9} Ce _{0.1})O _x	S	350	4/1	75	100	-	[41]
Ni ₃₀ (Zr _{0.9} Ce _{0.1})O _x	S	350	4/1	78	100	-	[41]
Ni ₄₀ (Zr _{0.9} Ce _{0.1})O _x	S	350	4/1	81	100	-	[41]
Ni ₂₀ (Zr _{0.9} Sm _{0.1})O _x	S	350	4/1	73	100	-	[41]
Ni ₃₀ (Zr _{0.9} Sm _{0.1})O _x	S	350	4/1	78	100	-	[41]
Ni ₄₀ (Zr _{0.9} Sm _{0.1})O _x	S	350	4/1	76	100	-	[41]
Ni ₃₀ Zr ₂ O ₂ -sono	S	350	4/1	80	100	-	[41]
5%Ni-SiO ₂	I	350	4/1	27.6	85.5	-	[42]
5%Ni-CZ	pSG	350	4/1	67.9	98.4	-	[42]
5%Ni-CZ	I	350	4/1	25.4	84.7	-	[42]
5Ni-CZ4	I	420	4/1	40	86	-	[43]
5Ni-CZ	I	420	4/1	56	90	-	[43]
5Ni-C4Z	I	420	4/1	75	91	-	[43]
5%NiUSY	I	400	4/1	24.7	61.4	-	[44]
4%Ni3%CeUSY	I	400	4/1	37.7	72.1	-	[44]
4%Ni7%CeUSY	I	400	4/1	44.3	75.5	-	[44]
5%Ni5%CeUSY	I	400	4/1	55	86.2	-	[44]
10%NiUSY	I	400	4/1	47.9	78.8	-	[44]
8%Ni7%CeUSY	I	400	4/1	51.7	85.6	-	[44]
14%NiUSY	I	400	4/1	65.5	94.2	-	[44]
14%Ni7%CeUSY	I	400	4/1	68.3	95.1	-	[44]
35Ni5Fe0.0RuAX	SG	220	4/1	63.4	99.5	63.1	[45]
35Ni5Fe0.2RuAX	SG	220	4/1	63.8	99.4	63.4	[45]
35Ni5Fe0.4RuAX	SG	220	4/1	65.2	99.2	64.7	[45]
35Ni5Fe0.6RuAX	SG	220	4/1	68.2	98.9	67.4	[45]
35Ni5Fe0.8RuAX	SG	220	4/1	64.7	99.2	64.2	[45]
35Ni5Fe1.0RuAX	SG	220	4/1	64.3	98.9	63.6	[45]
PH(Ni/SiO ₂)	I+GDP	250	2/1	90	100	-	[46]
10%Ni/CeO ₂	I	350	4/1	90	100	-	[47]
10%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	I	450	4/1	82	99	-	[47]
10%Ni/TiO ₂	I	450	4/1	76	98	-	[47]
10%Ni/MgO	I	450	4/1	70	97	-	[47]
15%Ni/SiC	I	350	4/1	83	100	-	[48]
Ni-La/SiC	I	350	4/1	76	100	-	[48]

70Ni-30(Zn _{0.833} Sm _{0.167})	R	350	-	86	100	-	[49]
50Ni-50(Zn _{0.833} Sm _{0.167})	R	350	-	95	100	-	[49]
Ni-40Mm	AM	300	4/1	91	100	-	[50]
Ni-40Zr	MS	300	4/1	89	100	-	[50]
Ni-60Sm	AM	300	4/1	86	100	-	[50]
0.8% Ru/TiO ₂	SD	160	4/1	-	-	100	[51]
0.76% Ru/TiO ₂	G	250	4/1	-	-	100	[51]
0.75% Ru/TiO ₂	IWI	385	4/1	-	-	100	[51]
Ce _{0.99} Ru _{0.01} O ₂	C	500	4/1	16	90	-	[52]
Ce _{0.98} Ru _{0.02} O ₂	C	500	4/1	24	95	-	[52]
Ce _{0.97} Ru _{0.03} O ₂	C	480	4/1	51	99	-	[52]
Ce _{0.96} Ru _{0.04} O ₂	C	450	4/1	55	99	-	[52]
Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂	C	450	4/1	55	99	-	[52]
Ce _{0.95} Co _{0.05} O ₂	C	500	4/1	49	0	-	[52]
Ce _{0.95} Ni _{0.05} O ₂	C	500	4/1	50	52	-	[52]
Ce _{0.98} Pd _{0.02} O ₂	C	500	4/1	50	0	-	[52]
Ru-Microlith	M	360	4/1	83.5	100	-	[53]
Ru-Microlith	M	350	5.5/1	93	100	-	[53]
Ru-Microlith	M	395	4/1	92	100	-	[53]
Ru-Microlith	M	225	5.5/1	99.8	100	-	[53]
RuMnNi(5:35:60)/Al ₂ O ₃	I	400	4/1	99.74	72.36	-	[54]
RuMnCu(10:30:60)/Al ₂ O ₃	IWI	220	4/1	100	70	-	[55]
Pd/SiO ₂	rME	450	4/1	40.8	10.4	4.3	[16]
Pd/SiO ₂	I	450	4/1	40.6	6.5	2.6	[16]
Mg/SiO ₂	rME	450	4/1	0.8	10.3	0.1	[16]
Pd-Mg/SiO ₂	rME	450	4/1	59.2	95.3	56.4	[16]
Mg/Pd/SiO ₂	I	450	4/1	40	76.2	30.4	[16]
Pd-Fe/SiO ₂	rME	450	4/1	44.7	2.8	1.3	[16]
Pd-Ni/SiO ₂	rME	450	4/1	50.5	89	44.9	[16]
Ni/SiO ₂	rME	450	4/1	36.8	81.8	30.1	[16]
Pd-Li/SiO ₂	rME	450	4/1	42.6	88.5	37.7	[16]
Pd/Ru/Ni(2:8:90)/Al ₂ O ₃	I	200	4/1	43.6	6.82	-	[56]
Pd/Ru/Ni(2:8:90)/Al ₂ O ₃	I	400	4/1	52.95	39.73	-	[56]
Au ₂₅ Zr ₇₅	A	220	3/1	13.5	5	-	[57]
20Cu/TiO ₂ /YSZ/Au	S	380	-	40	40	-	[58]
Rh/Ni(30:70)/Al ₂ O ₃	I	200	4/1	43	3.8	-	[59]
Rh/Ni(30:70)/Al ₂ O ₃	I	400	4/1	90.1	70.75	-	[59]
2% Rh/TiO ₂	IWI	270	1/1	7.89	72.7	-	[60]
2% Rh/TiO ₂ -CO purified	IWI	270	1/1	19.2	93.3	-	[60]
2% Rh-2.5% Fe/TiO ₂	IWI	270	1/1	9.16	57.2	-	[60]
2.5% Fe/TiO ₂	IWI	270	1/1	2.65	11.6	-	[60]
LaNiO ₃	Cit	300	4/1	11.8	31.8	-	[61]
LaNiO ₃ -400C	Cit	300	4/1	55.4	98.7	-	[61]
LaNiO ₃ -500C	Cit	300	4/1	77.7	99.4	-	[61]
LaNiO ₃ -600C	Cit	300	4/1	71.7	99.3	-	[61]
LaNiO ₃ -700C	Cit	300	4/1	59.7	99.2	-	[61]
5% Ni/La ₂ O ₂ CO ₃	Cit	300	4/1	40.3	88.9	-	[61]
Pt/ κ - β Al ₂ O ₃ /Au	DC	400	1/1	1	31.5	-	[62]
Pt/ κ - β Al ₂ O ₃ /Au	DC	400	2/1	11.5	38	-	[62]
Pt/Co(10:90)/Al ₂ O ₃	I	400	4/1	70.1	67.8	47	[63]
Co/KIT-6	EI	300	4.6/1	51	98.9	-	[64]
Co/meso-SiO ₂	EI	280	4.6/1	40	94.1	-	[64]
14% Co/CNF	IWI	250	2/1	19.2	94.2	-	[65]
5% Co/SiO ₂	IWI	260	25/1	0.8	-	0.35	[66]
10% Co/SiO ₂	IWI	260	25/1	1	-	0.6	[66]
15% Co/SiO ₂	IWI	260	25/1	1.25	-	0.8	[66]
20% Co/SiO ₂	IWI	260	25/1	1.4	-	0.81	[66]
5% Co/Al ₂ O ₃	IWI	260	25/1	1.1	-	0.75	[66]

10% Co/Al ₂ O ₃	IWI	260	25/1	1.75	-	1.5	[66]
15% Co/Al ₂ O ₃	IWI	260	25/1	2.6	-	2.25	[66]
20% Co/Al ₂ O ₃	IWI	260	25/1	3.5	-	3	[66]
5% Co/MgO	IWI	260	25/1	1.4	-	1.2	[66]
10% Co/MgO	IWI	260	25/1	3.35	-	3	[66]
15% Co/MgO	IWI	260	25/1	3.85	-	3.7	[66]
20% Co/MgO	IWI	260	25/1	3.25	-	2.85	[66]
5% Co/TiO ₂	IWI	260	25/1	1.3	-	0.8	[66]
10% Co/TiO ₂	IWI	260	25/1	1.65	-	1.3	[66]
15% Co/TiO ₂	IWI	260	25/1	2	-	1.75	[66]
20% Co/TiO ₂	IWI	260	25/1	1.8	-	1.65	[66]
5% Co/Nb ₂ O ₅	IWI	260	25/1	0.95	-	0.3	[66]
10% Co/Nb ₂ O ₅	IWI	260	25/1	0.8	-	0.35	[66]
15% Co/Nb ₂ O ₅	IWI	260	25/1	0.8	-	0.35	[66]
20% Co/Nb ₂ O ₅	IWI	260	25/1	0.85	-	0.5	[66]
5% Co/CeO ₂	IWI	260	25/1	0.75	-	0.45	[66]
10% Co/CeO ₂	IWI	260	25/1	0.95	-	0.65	[66]
15% Co/CeO ₂	IWI	260	25/1	3.6	-	3.5	[66]
20% Co/CeO ₂	IWI	260	25/1	6.5	-	6.35	[66]
5% Co/ZrO ₂	IWI	260	25/1	1.4	-	1.25	[66]
10% Co/ZrO ₂	IWI	260	25/1	2.1	-	1.8	[66]
15% Co/ZrO ₂	IWI	260	25/1	2.25	-	2.1	[66]
20% Co/ZrO ₂	IWI	260	25/1	3	-	2.75	[66]
20% Co-SSP	IWI	220	10/1	27	89.5	-	[67]
20% Co-MCM	IWI	220	10/1	28	91.4	-	[67]
20% Co-TiSSP	IWI	220	10/1	16	92.1	-	[67]
20% Co-TiMCM	IWI	220	10/1	34	94.9	-	[67]

2.3. Μέθοδοι παρασκευής καταλυτών

Σημαντική παράμετρος στο σχεδιασμό ενός καταλύτη είναι η μέθοδος προετοιμασίας-παρασκευής του. Ο τρόπος συνδυασμού του μετάλλου με το φορέα επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη διασπορά του μετάλλου στο φορέα, την κρυσταλλική δομή και την επιτρεπόμενη ποσότητα μετάλλου που μπορεί να εναποτεθεί στο φορέα.

Η μέθοδος της εμφάνισης είναι ίσως η απλούστερη μέθοδος για τη σύνθεση καταλυτών. Ο φορέας αναμιγνύεται με υδατικό διάλυμα των επιθυμητών ενώσεων. Κατόπιν ξηραίνεται, η μεταλλική ένωση ανάγεται και ο καταλύτης ενεργοποιείται. Το μέγεθος και το σχήμα του καταλύτη ορίζονται από αυτό του φορέα. Εν γένει, εφαρμόζονται δυο μέθοδοι επαφής του φορέα με το υδατικό διάλυμα του μετάλλου: στην ξηρή εμφάνιση (dry impregnation ή impregnation to incipient wetness), η οποία χρησιμοποιείται πιο συχνά σε βιομηχανικές εφαρμογές, ο φορέας αναμιγνύεται ή ραντίζεται με μια ποσότητα διαλύματος, η οποία είναι κατά τι μικρότερη από τον όγκο των πόρων του στερεού. Φορείς όπως η αλούμινα και η πυριτία διαβρέχονται εύκολα από υδατικά διαλύματα, ενώ, λόγω των τριχοειδών δυνάμεων, το υγρό εισχωρεί σε ολόκληρη την πορώδη δομή του στερεού. Ορισμένες φορές η διεργασία αυτή γίνεται υπό κενό, για να βοηθηθεί η είσοδος του διαλύματος στους πόρους. Στην υγρή εμφάνιση (wet impregnation) ο φορέας έρχεται σε επαφή με περίσσεια διαλύματος και στη συνέχεια διηθείται. Η διαδικασία αυτή μπορεί να δημιουργήσει ανομοιομορφίες από παρτίδα σε παρτίδα, καθώς αλλάζουν οι συνθήκες του διαλύματος.

Η μέθοδος της εμφάνισης συνήθως προτιμάται στην παρασκευή καταλυτών ευγενών μετάλλων στους οποίους είναι επιθυμητή μεγάλη διασπορά του μετάλλου, τουλάχιστον από οικονομική άποψη, αλλά και ενδεχομένως για άλλους λόγους. Στους καταλύτες αυτούς η

περιεκτικότητα του μετάλλου είναι μικρότερη από 1%. Εάν η επιθυμητή περιεκτικότητα του μετάλλου είναι μεγάλη, της τάξεως του 20-40%, όπως σε καταλύτες Cu και Ni, η περιεκτικότητα αυτή δεν μπορεί να επιτευχθεί με τη μέθοδο της εμβάπτισης. Στις περιπτώσεις αυτές χρησιμοποιείται η μέθοδος της καθίζησης.

Η διεργασία της ξήρανσης μπορεί να επηρεάσει την κατανομή της ενεργού φάσεως μέσα στον φορέα, όπως επίσης και το μέγεθος των κρυσταλλιτών ή την διασπορά στους καταλύτες ευγενών μετάλλων. Κατά τη διαδικασία τη θέρμανσης καταστρέφονται διάφορα επιθυμητά συστατικά και πρόσθετα, ενώ τα μεταλλικά άλατα μετατρέπονται σε μεταλλοξειδία. Εάν ο καταλύτης πρέπει να είναι στην μεταλλική μορφή, ακολουθεί στάδιο αναγωγής, εάν πρέπει να είναι στην οξειδική μορφή, προτείνεται περαιτέρω θέρμανση σε υψηλότερη θερμοκρασία. Σε όλες τις περιπτώσεις ο καταλύτης θερμαίνεται, τουλάχιστον στη μέγιστη θερμοκρασία με την οποία θα έρθει σε επαφή με τον βιομηχανικό αντιδραστήρα κάτω από συνθήκες αντίδρασης. Υπάρχουν και άλλοι τρόποι παρασκευής καταλυτών, άλλοι κάπως γενικοί και άλλοι άκρως ειδικοί (βλ. Κεφάλαιο 2 § 2.2).

Το επιθυμητό μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη εξαρτάται από το είδος του αντιδραστήρα στον οποίο θα χρησιμοποιηθεί. Για αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης και αντιδραστήρες ιλύος το επιθυμητό εύρος είναι μεταξύ 20-300μm. Για αντιδραστήρες στερεάς κλίνης, το μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 2.5-10mm. Οι κυρίως χρησιμοποιούμενοι φορείς είναι η αλούμινα (Al_2O_3), η πυριτία (SiO_2) και ο ενεργός άνθρακας (C). Πολλές φορές στην παραγωγή του καταλύτη χρησιμοποιούνται και προωθητές οι οποίοι δρουν είτε φυσικά είτε χημικά. Στην πρώτη περίπτωση, οι προωθητές συνήθως βοηθούν στη διατήρηση της επιθυμητής φυσικής κατάστασης του καταλύτη. Στη δεύτερη περίπτωση, επιφέρουν χημικές αλλαγές στην ενεργό φάση.

2.4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού καταλυτών

Η διαδικασία χαρακτηρισμού ενός καταλύτη κρίνεται απαραίτητη, προκειμένου να κατανοηθούν και να αξιολογηθούν οι ιδιότητες και η απόδοση του. Ακολουθεί μια σειρά τεχνικών που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό καταλυτών, οι οποίες βοηθούν στη διερεύνηση των μακροσκοπικών και μικροσκοπικών ιδιοτήτων τους και παρέχουν πληροφορίες για την περαιτέρω εξέλιξη της εκάστοτε καταλυτικής δράσης.

Η Φασματομετρία Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES) χρησιμοποιείται για τον εντοπισμό μεταλλικών ακαθαρσιών στην επιφάνεια του καταλύτη. Η επισήμανση ακαθαρσιών στην καταλυτική επιφάνεια, είναι πολύ σημαντική καθώς αυτές επηρεάζουν τις επιφανειακές ιδιότητες και κατ' επέκταση τη δραστηριότητα του καταλύτη κατά τη διάρκεια της χημικής αντίδρασης.^[20]

Η Θέρμο-προγραμματιζόμενη Αναγωγή (Temperature Programmed Reduction, TPR) χρησιμοποιείται για εύρεση της διασποράς της μεταλλικής επικάλυψης του φορέα και της αναγωγικής συμπεριφοράς του καταλύτη.^[20] Η Θέρμο-προγραμματιζόμενη Εκρόφηση (Temperature Programmed Desorption, TPD) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της διασποράς του μετάλλου στην επιφάνεια του φορέα σε σχέση με τη συνολική ποσότητα του μετάλλου που έχει φορτωθεί. Υπολογίζεται δηλαδή η ενεργή επιφάνεια του μετάλλου, η οποία τελικά επηρεάζει την ισχύ και την ποσότητα ρόφησης των αντιδρώντων.^[68]

Η Φασματοσκοπία Ηλεκτρονίων από Ακτίνες-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εύρεση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του μετάλλου και των δραστικών συστατικών του φορέα.^[20] Η Περίθλαση με Ακτίνες-X (X-ray Diffraction, XRD)

χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής των συστατικών του καταλύτη, και του τρόπου με τον οποίο η μέθοδος φόρτωσης του μετάλλου επηρεάζει τη διασπορά του μετάλλου και την ανάπτυξη κρυστάλλων (μέγεθος, δομή, κρυσταλλικότητα).^[20] Η XRD σε συνδυασμό με την TPR χρησιμοποιείται για την επιβεβαίωση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου-φορέα.^[69]

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) χρησιμοποιείται για τη μελέτη της δομής της επιφάνειας του μετάλλου και του φορέα. Η χρήση αυτής της μεθόδου μπορεί να δείξει την επίδραση της μεθόδου παρασκευής του καταλύτη στις επιφανειακές του ιδιότητες.^[20] Σχετική τεχνική είναι η TEM (Transmission Electron Microscope), η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της «μορφολογίας» του καταλύτη, την κατανομή του μεγέθους και το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του. Περαιτέρω στοιχειακή ανάλυση μπορεί να επιτευχθεί με Φασματομετρία Διασποράς Ακτινών-X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) σε συνδυασμό με TEM.^[16]

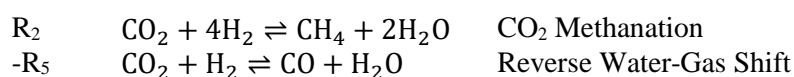
Η ειδική επιφάνεια, ο όγκος και το μέγεθος των πόρων μπορούν να υπολογιστούν με τη μέθοδο προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου (BET). Οι πληροφορίες που παρέχει η μέθοδος, οδηγούν στον προσδιορισμό της διασποράς του μετάλλου, του όγκου και του μεγέθους των πόρων. Μπορεί επίσης να ανιχνευθεί πιθανή περίπτωση απόφραξης των μικρό-πόρων, λόγω της συσσώρευσης ουσιών στην επιφάνεια.^[20] Η απόφραξη του μικροπορώδους αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα στην εξέλιξη μιας καταλυτικής χημικής αντίδρασης, λόγω της μείωσης που προκαλείται στην ολική ενεργή επιφάνεια του καταλύτη.

Κεφάλαιο 3

1. Περιγραφή του συστήματος στην κατάσταση Θερμοδυναμικής Ισορροπίας

Η συμπεριφορά ενός συστήματος χημικής μηχανικής στην κατάσταση Θερμοδυναμικής Ισορροπίας παρέχει σημαντικές πληροφορίες για το συγκεκριμένο σύστημα. Η Ισορροπία ορίζει ουσιαστικά τη μέγιστη έκταση των επιμέρους αντιδράσεων, άρα και τη μέγιστη μετατροπή ή εκλεκτικότητα στο επιθυμητό προϊόν που μπορεί να επιτευχθεί στις εκάστοτε συνθήκες. Θεωρήθηκε επομένως χρήσιμο να αναπτυχθεί μοντέλο πρόρρησης της συμπεριφοράς του συστήματος στην Ισορροπία.

Θεωρήθηκε ότι οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι: (R₂, CO₂ Methanation) και (-R₅, Reverse Water-Gas Shift)



Βιβλιογραφικά^[12], βρίσκονται οι πρότυπες ενθαλπίες και ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού των ουσιών που συμμετέχουν στις παραπάνω αντιδράσεις.⁵

$$\Delta H_f^0 = \begin{bmatrix} -393.51 \\ 0 \\ -74.52 \\ -241.814 \\ -110.53 \end{bmatrix} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \Delta G_f^0 = \begin{bmatrix} -394.4 \\ 0 \\ -50.519 \\ -228.59 \\ -137.15 \end{bmatrix} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (3.1.1)$$

Θεωρείται ότι η θερμοχωρητικότητα των αερίων, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και δίνεται από την παρακάτω γενική σχέση. Στην συγκεκριμένη σχέση η θερμοκρασία εκφράζεται σε [K] και η θερμοχωρητικότητα σε [J/mol·K].

$$c_p(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 \quad (3.1.2)$$

Για το θερμοκρασιακό εύρος (250-1500K) χρησιμοποιούνται οι συντελεστές^[12]:

$$\begin{aligned} A &= \begin{bmatrix} 19.73 \\ 28.36 \\ 23.28 \\ 32.24 \\ 30.64 \end{bmatrix} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} & B &= \begin{bmatrix} 7.356 \cdot 10^{-2} \\ 4.943 \cdot 10^{-3} \\ 3.520 \cdot 10^{-2} \\ 1.908 \cdot 10^{-3} \\ -1.214 \cdot 10^{-2} \end{bmatrix} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2} \\ C &= \begin{bmatrix} -5.618 \cdot 10^{-5} \\ -9.201 \cdot 10^{-6} \\ 3.270 \cdot 10^{-5} \\ 1.057 \cdot 10^{-5} \\ 2.713 \cdot 10^{-5} \end{bmatrix} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^3} & D &= \begin{bmatrix} 1.722 \cdot 10^{-8} \\ 6.142 \cdot 10^{-9} \\ -1.836 \cdot 10^{-8} \\ -3.602 \cdot 10^{-9} \\ -1.247 \cdot 10^{-8} \end{bmatrix} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^4} \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

Κατασκευάζεται στη συνέχεια ο πίνακας των συντελεστών των ουσιών στις δυο αντιδράσεις (coef). Οι στήλες αναφέρονται στην αντίστοιχη αντίδραση (reactions=2), ενώ οι

⁵ Οι τιμές αναφέρονται κατά σειράν στα: H₂, CO₂, CH₄, H₂O, CO. Η ίδια σύμβαση ακολουθείται στους υπολογισμούς που ακολουθούν

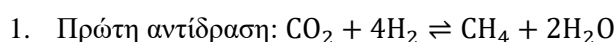
γραμμές στα αντίστοιχα συστατικά (components=5). Οι συντελεστές των αντιδρώντων είναι κατά σύμβαση αρνητικοί, ενώ των προϊόντων θετικοί.

$$coef = \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ -4 & -1 \\ 1 & 0 \\ 2 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.1.4)$$

Υπολογίζονται επίσης οι «συνολικοί» συντελεστές των δυο αντιδράσεων. Οι «συνολικοί» συντελεστές δίνονται από το άθροισμα των επιμέρους συντελεστών των συστατικών που συμμετέχουν σε κάθε αντίδραση:

$$tot_{coef} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{components} coef_{i,1} \\ \sum_{i=1}^{components} coef_{i,2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -2 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.1.5)$$

Ακολουθούν οι υπολογισμοί της ειδικής ενθαλπίας, της ειδικής ελεύθερης ενέργειας Gibbs και της σταθεράς Ισορροπίας των δυο αντιδράσεων:



Πρότυπη ειδική ενθαλπία αντίδρασης ($T_0=298K$):

$$\Delta H_{r_{R_1}}^0 = \sum_{i=1}^{components} (coef_{i,1} \cdot \Delta H_{f_i}^0) = -164.638 \frac{kJ}{mol}$$

Πρότυπη ειδική ελεύθερη ενέργεια αντίδρασης ($T_0=298K$):

$$\Delta G_{r_{R_1}}^0 = \sum_{i=1}^{components} (coef_{i,1} \cdot \Delta G_{f_i}^0) = -113.299 \frac{kJ}{mol}$$

Υπολογισμός συνολικών συντελεστών θερμοχωρητικότητας:

$$\Delta A_{R_1} = \sum_{i=1}^{components} (coef_{i,1} \cdot A_i) = -45.41 \frac{J}{mol \cdot K}$$

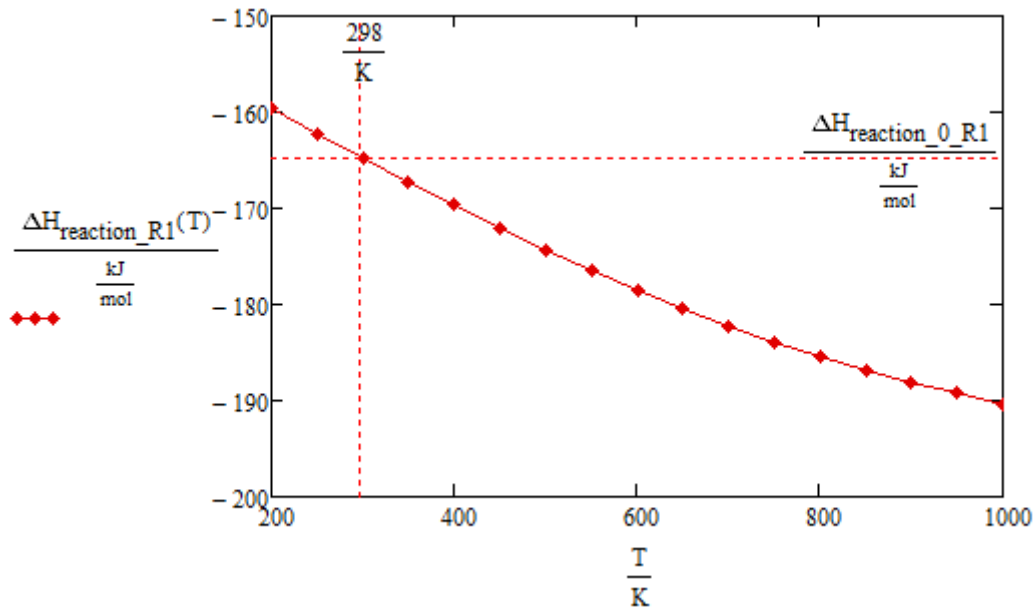
$$\Delta B_{R_1} = \sum_{i=1}^{components} (coef_{i,1} \cdot B_i) = -0.054 \frac{J}{mol \cdot K^2}$$

$$\Delta C_{R_1} = \sum_{i=1}^{components} (coef_{i,1} \cdot C_i) = 1.468 \cdot 10^{-4} \frac{J}{mol \cdot K^3}$$

$$\Delta D_{R_1} = \sum_{i=1}^{components} (coef_{i,1} \cdot D_i) = -6.735 \cdot 10^{-8} \frac{J}{mol \cdot K^4}$$

Η ειδική ενθαλπία της αντίδρασης υπολογίζεται ως εξής:

$$\Delta H_{r_{R_1}}(T) = \Delta H_{r_{R_1}}^0 + \Delta A_{R_1}(T - T_0) + \frac{\Delta B_{R_1}}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\Delta C_{R_1}}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{\Delta D_{R_1}}{4}(T^4 - T_0^4) \quad (3.1.6)$$



Διάγραμμα 1: Ειδική ενθαλπία αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας (CO₂ Methanation)

Η σταθερά Ισορροπίας δίνεται από τη σχέση:

$$K_{T_{R_1}}(T) = K_{0_{R_1}} \cdot e^{-\left(\frac{\Delta H_{r_{R_1}}^0}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \left[\frac{\Delta A_{R_1}}{R} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \frac{\Delta B_{R_1}}{2R}(T - T_0) + \frac{\Delta C_{R_1}}{6R}(T^2 - T_0^2) + \frac{\Delta D_{R_1}}{12R}(T^3 - T_0^3)\right]} \quad (3.1.7)$$

Όπου:

$$K_{0_{R_1}} = e^{\frac{\Delta G_{r_{R_1}}^0}{R \cdot T_0}} \quad (3.1.8)$$

2. Δεύτερη αντίδραση: CO₂ + H₂ ⇌ CO + H₂O

Πρότυπη ειδική ενθαλπία αντίδρασης (T₀=298K):

$$\Delta H_{r_{R_2}}^0 = \sum_{i=1}^{components} (coef_{i,2} \cdot \Delta H_{f_i}^0) = 41.166 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Πρότυπη ειδική ελεύθερη ενέργεια αντίδρασης (T₀=298K):

$$\Delta G_{r_{R_2}}^0 = \sum_{i=1}^{components} (coef_{i,2} \cdot \Delta G_{f_i}^0) = 28.66 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Υπολογισμός συνολικών συντελεστών θερμοχωρητικότητας:

$$\Delta A_{R_2} = \sum_{i=1}^{components} (coef_{i,2} \cdot A_i) = 14.79 \frac{J}{mol \cdot K}$$

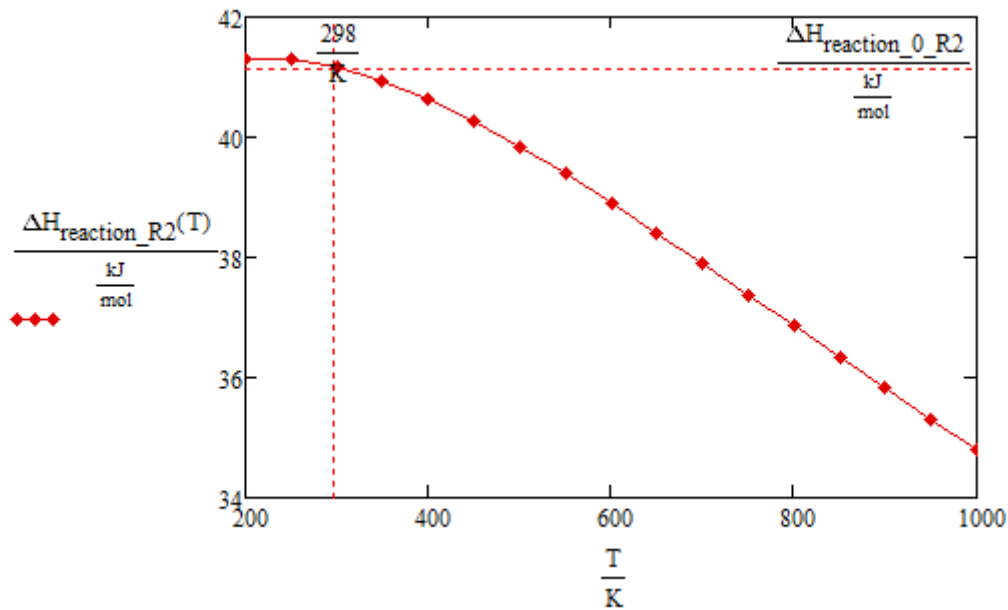
$$\Delta B_{R_2} = \sum_{i=1}^{components} (coef_{i,2} \cdot B_i) = -0.089 \frac{J}{mol \cdot K^2}$$

$$\Delta C_{R_2} = \sum_{i=1}^{components} (coef_{i,2} \cdot C_i) = 1.031 \cdot 10^{-4} \frac{J}{mol \cdot K^3}$$

$$\Delta D_{R_2} = \sum_{i=1}^{components} (coef_{i,2} \cdot D_i) = -3.943 \cdot 10^{-8} \frac{J}{mol \cdot K^4}$$

Η ειδική ενθαλπία της αντίδρασης υπολογίζεται ως εξής:

$$\begin{aligned} \Delta H_{r_{R_2}}(T) = & \Delta H_{r_{R_2}}^0 + \Delta A_{R_2}(T - T_0) + \frac{\Delta B_{R_2}}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\Delta C_{R_2}}{3}(T^3 - T_0^3) \\ & + \frac{\Delta D_{R_2}}{4}(T^4 - T_0^4) \quad (3.1.9) \end{aligned}$$



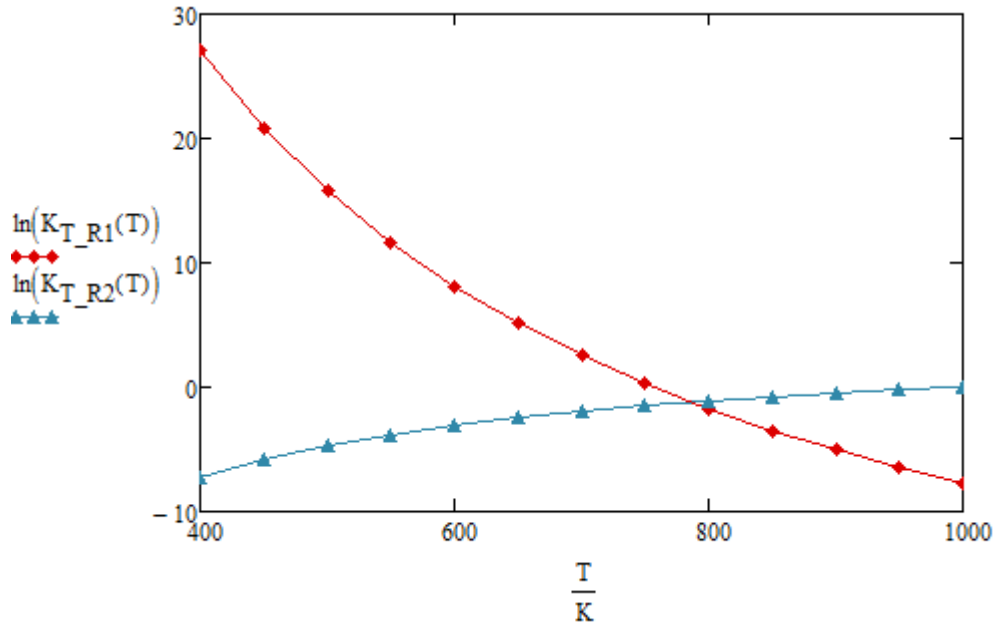
Διάγραμμα 2: Ειδική ενθαλπία αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας (RWGS)

Η σταθερά Ισορροπίας δίνεται από τη σχέση:

$$K_{T_{R_2}}(T) = K_{0_{R_2}} e^{-\left(\frac{\Delta H_{r_{R_2}}^0}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \left[\frac{\Delta A_{R_2}}{R} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \frac{\Delta B_{R_2}}{2R}(T - T_0) + \frac{\Delta C_{R_2}}{6R}(T^2 - T_0^2) + \frac{\Delta D_{R_2}}{12R}(T^3 - T_0^3)\right]} \quad (3.1.10)$$

Όπου:

$$K_{0_{R_2}} = e^{\frac{\Delta G_{r_{R_2}}^0}{R \cdot T_0}} \quad (3.1.11)$$



Διάγραμμα 3: Σταθερές Ισορροπίας των αντιδράσεων (CO₂ Methanation, RWGS) συναρτήσει της θερμοκρασίας

Στη συνέχεια γίνεται ο υπολογισμός των μοριακών κλασμάτων στην Ισορροπία. Ορίζεται ως x_1 ο αριθμός των mol CO₂ που καταναλώνονται στην πρώτη αντίδραση και x_2 ο αριθμός των mol CO₂ που καταναλώνονται στη δεύτερη αντίδραση. Τα στοιχεία της πρώτης στήλης του πίνακα N είναι τα αρχικά mol (τροφοδοσία στη μονάδα του χρόνου), ενώ τα στοιχεία της δεύτερης στήλης είναι τα mol στην Ισορροπία.

$$x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} \quad (3.1.12)$$

$$N = \begin{bmatrix} n_{CO_2in} & n_{CO_2in} + \sum_{i=1}^{reactions} coef_{1,i} \cdot x_i \\ n_{H_2in} & n_{H_2in} + \sum_{i=1}^{reactions} coef_{2,i} \cdot x_i \\ n_{CH_4in} & n_{CH_4in} + \sum_{i=1}^{reactions} coef_{3,i} \cdot x_i \\ n_{H_2Oin} & n_{H_2Oin} + \sum_{i=1}^{reactions} coef_{4,i} \cdot x_i \\ n_{COin} & n_{COin} + \sum_{i=1}^{reactions} coef_{5,i} \cdot x_i \\ n_{Iin} & n_{Iin} \end{bmatrix} \quad (3.1.13)$$

Το σύνολο των αρχικών mol του συστήματος είναι:

$$tot_0 = \sum_{i=1}^{components+1} N_{i,1} \quad (3.1.14)$$

Το σύνολο των mol στην Ισορροπία θα είναι:

$$tot = \sum_{i=1}^{components+1} N_{i,2} \quad (3.1.15)$$

Τα μοριακά κλάσματα στην Ισορροπία:

$$mf_i = \frac{N_{i,2}}{tot}, i = 1 \dots components + 1 \quad (3.1.16)$$

Οι σταθερές Ισορροπίας των δυο αντιδράσεων δίνονται από τα στοιχεία του παρακάτω πίνακα:

$$K_{eq} = k_{fp} \left[\begin{array}{c} \prod_{i=1}^{components} mf_i^{coef_{i,1}} \cdot P^{tot_{coef_1}} \\ \prod_{i=1}^{components} mf_i^{coef_{i,2}} \cdot P^{tot_{coef_2}} \end{array} \right] \quad (3.1.17)$$

Όπου η σταθερά k_{fp} ισούται με 1 και η πίεση είναι εκφρασμένη σε [atm].

Ο υπολογισμός όλων των μεγεθών στην κατάσταση της Ισορροπίας, απαιτεί κατ' αρχήν τον υπολογισμό των x_1, x_2 . Τα x_1, x_2 υπολογίζονται συναρτήσει της θερμοκρασίας (T), της πίεσης (P) και των αρχικών ποσοτήτων των συστατικών που εισέρχονται στο σύστημα στη μονάδα του χρόνου.

Ο υπολογισμός των x_1, x_2 τελικά προκύπτει από την ταυτόχρονη επίλυση των εξισώσεων:

$$K_{T_{R_1}}(T) = K_{eq} \left(x_1, x_2, n_{CO_2in}, n_{H_2in}, n_{CH_4in}, n_{H_2Oin}, n_{COin}, n_{Iin}, P \right)_1$$

$$K_{T_{R_2}}(T) = K_{eq} \left(x_1, x_2, n_{CO_2in}, n_{H_2in}, n_{CH_4in}, n_{H_2Oin}, n_{COin}, n_{Iin}, P \right)_2$$

Η επίλυση γίνεται με τη μέθοδο Levenberg–Marquardt, χρήσει του λογισμικού Mathcad 15.

Τα μοριακά κλάσματα στη Ισορροπία είναι:

$$Y_{CO_2} = mf_1, Y_{H_2} = mf_2, Y_{CH_4} = mf_3, Y_{H_2O} = mf_4, Y_{CO} = mf_5, Y_I = mf_6 \quad (3.1.18)$$

Η μετατροπή του CO₂, στην Ισορροπία ορίζεται ως:

$$X_{CO_2} = \frac{N_{1,1} - N_{1,2}}{N_{1,1}} \quad (3.1.19)$$

Η εκλεκτικότητα του CH₄, στην Ισορροπία ορίζεται ως:

$$S_{CH_4} = \frac{N_{3,2}}{N_{3,2} + N_{5,2}} \quad (3.1.20)$$

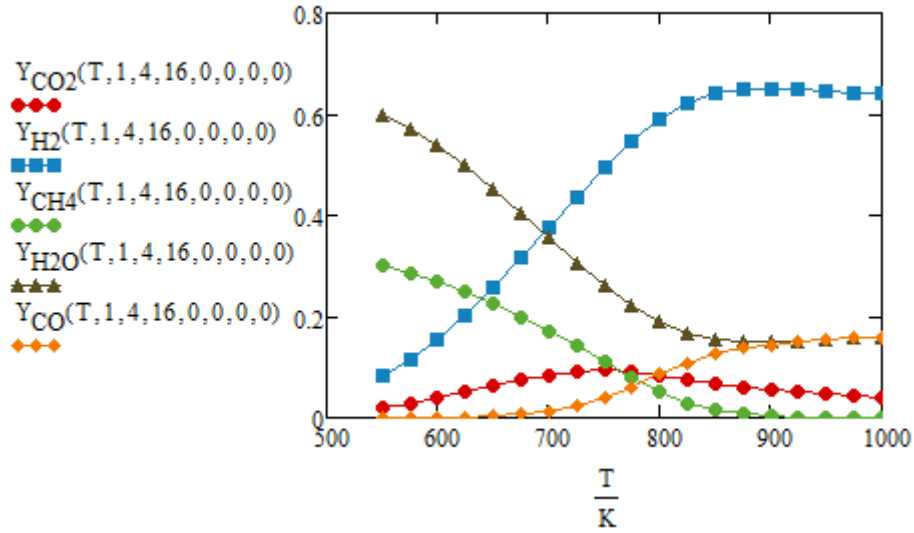
Η απόδοση παραγωγής CH₄ στην Ισορροπία ορίζεται ως:

$$Yield_{CH_4} = \frac{N_{3,2}}{N_{1,1} + N_{3,1} + N_{5,1}} \quad (3.1.21)$$

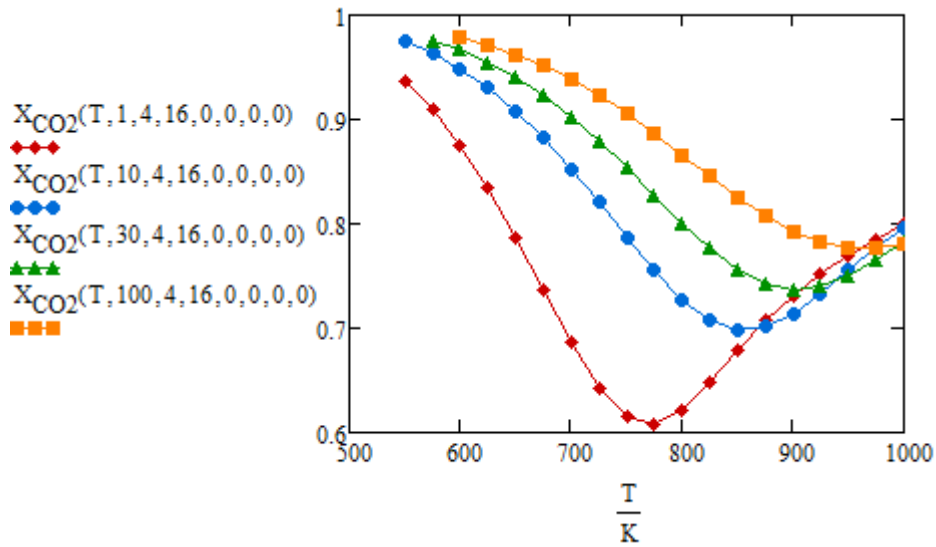
Χάριν απλούστευσης στο συμβολισμό, στις μέχρι στιγμής ορισμένες συναρτήσεις δεν αναγράφονται τα αντίστοιχα ορίσματα. Στα διαγράμματα που ακολουθούν, οι συναρτήσεις απεικονίζονται με τα ορίσματά τους. Το πρώτο όρισμα είναι η θερμοκρασία [K], το δεύτερο η

πίεση [atm], και τα υπόλοιπα είναι κατά σειράν οι ποσότητες [mol] εισόδου των CO₂, H₂, CH₄, H₂O, CO και αδρανών I αντίστοιχα στη μονάδα του χρόνου.

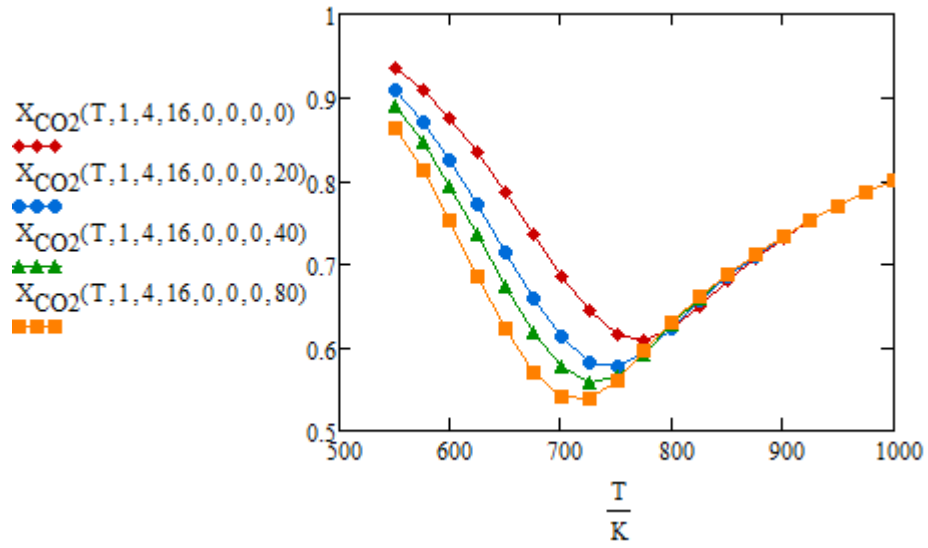
Ακολουθούν τα αποτελέσματα της επίλυσης στο θερμοκρασιακό εύρος (500-1000K), σε μορφή διαγραμμάτων:



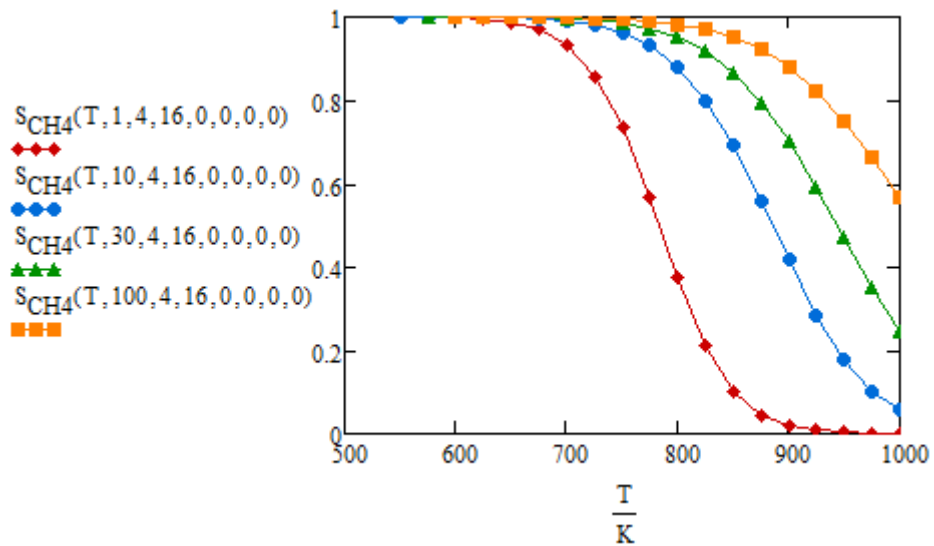
Διάγραμμα 4: Μοριακά κλάσματα στην Ισορροπία, 1atm, H₂/CO₂=4



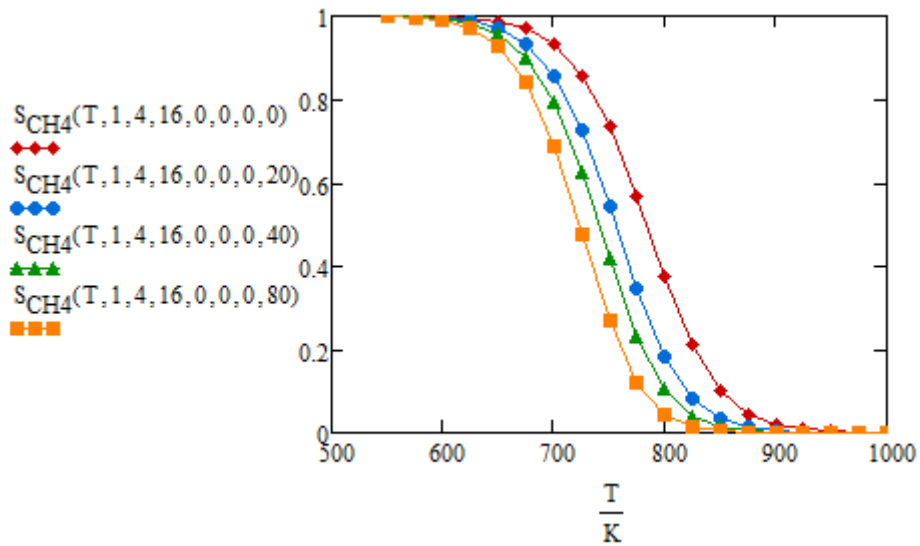
Διάγραμμα 5: Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας στη μετατροπή του CO₂, H₂/CO₂=4



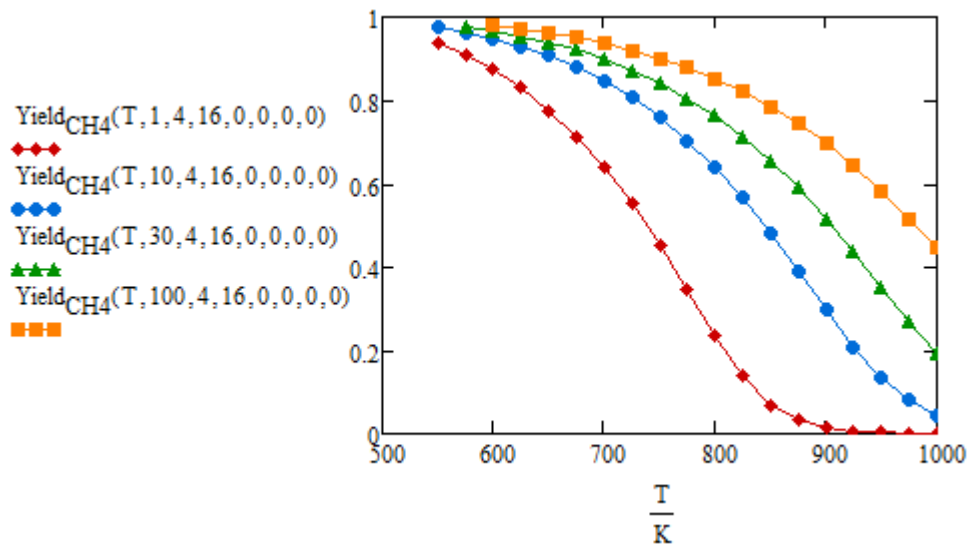
Διάγραμμα 6: Επίδραση των αδρανών στη μετατροπή του CO_2 , $H_2/CO_2=4$



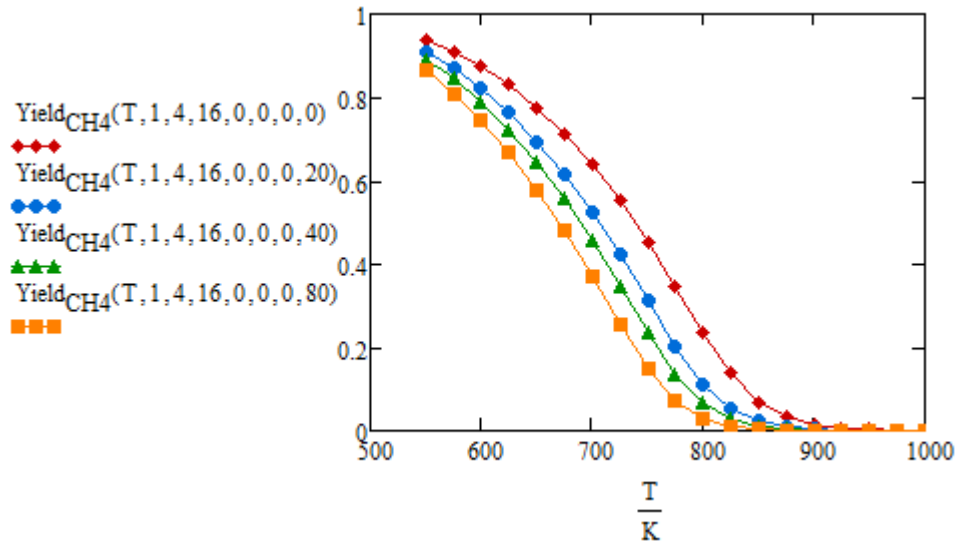
Διάγραμμα 7: Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CH_4 , $H_2/CO_2=4$



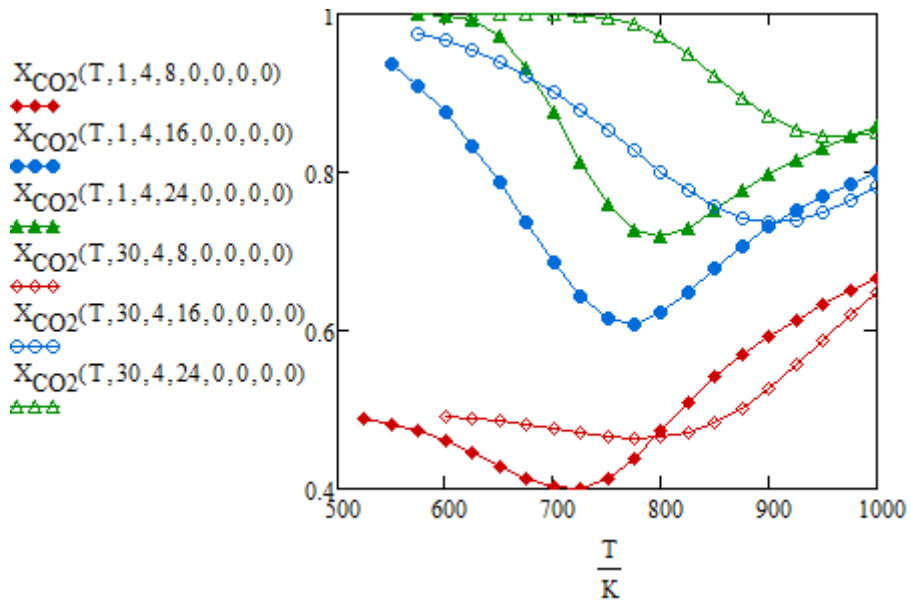
Διάγραμμα 8: Επίδραση των αδρανών στην εκλεκτικότητα του CH_4 , $H_2/CO_2=4$



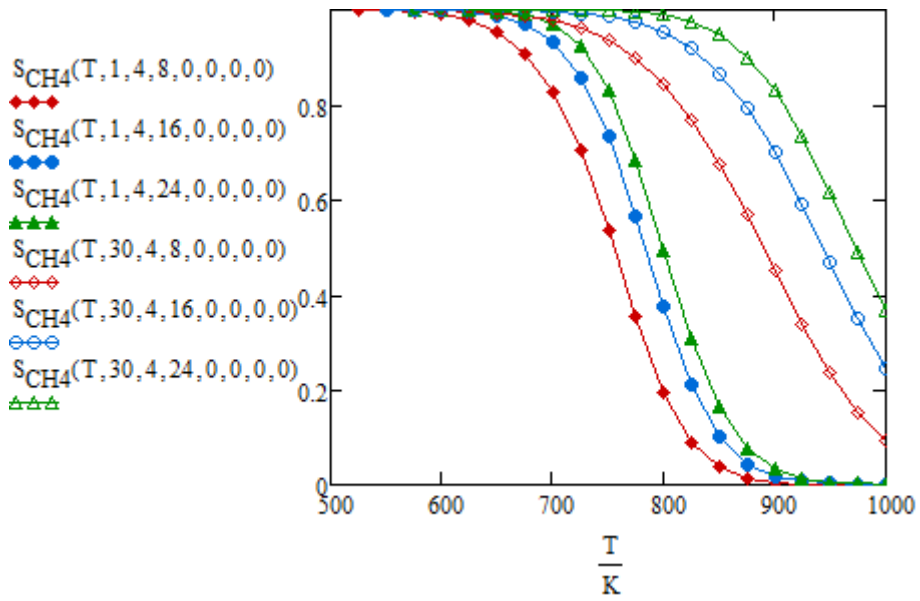
Διάγραμμα 9: Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας στην απόδοση παραγωγής του CH_4 , $H_2/CO_2=4$



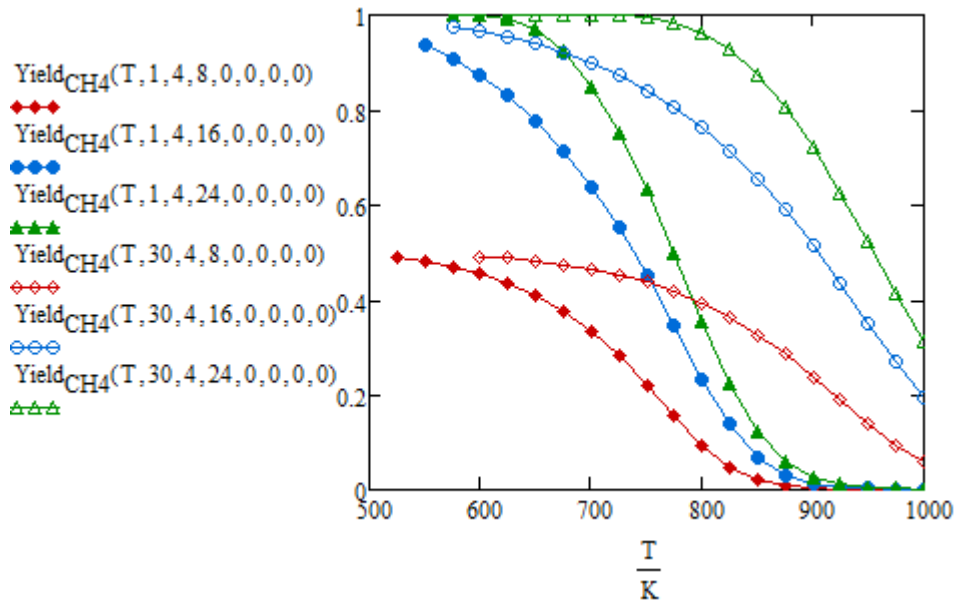
Διάγραμμα 10: Επίδραση των αδρανών στην απόδοση παραγωγής του CH_4 , $H_2/CO_2=4$



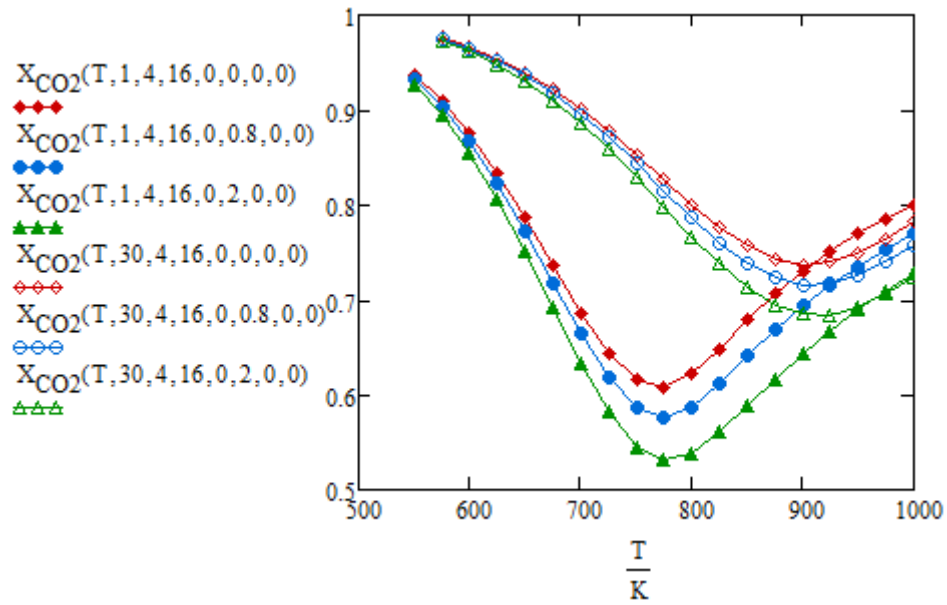
Διάγραμμα 11: Επίδραση της πίεσης και του λόγου H_2/CO_2 στη μετατροπή του CO_2



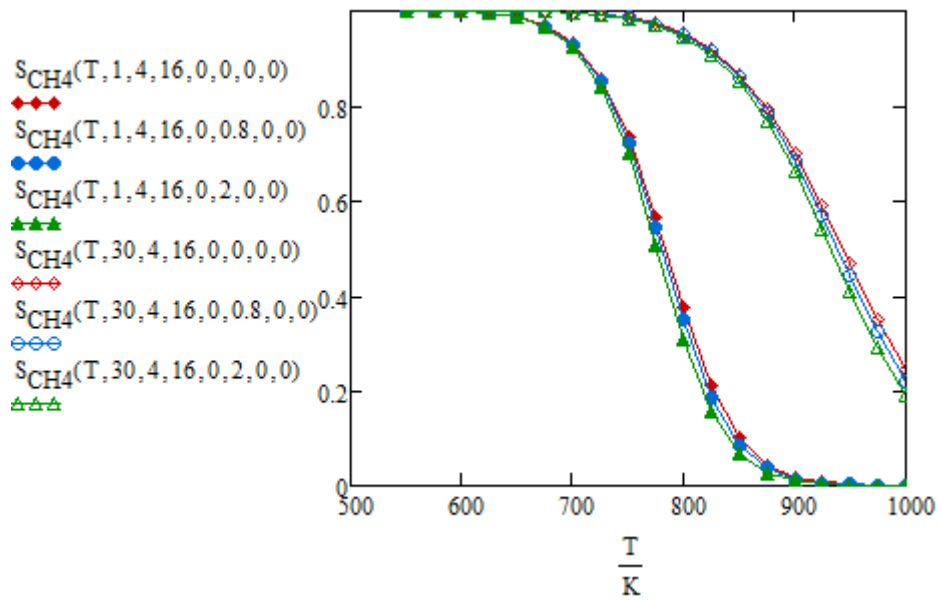
Διάγραμμα 12: Επίδραση της πίεσης και του λόγου H_2/CO_2 στην εκλεκτικότητα του CH_4



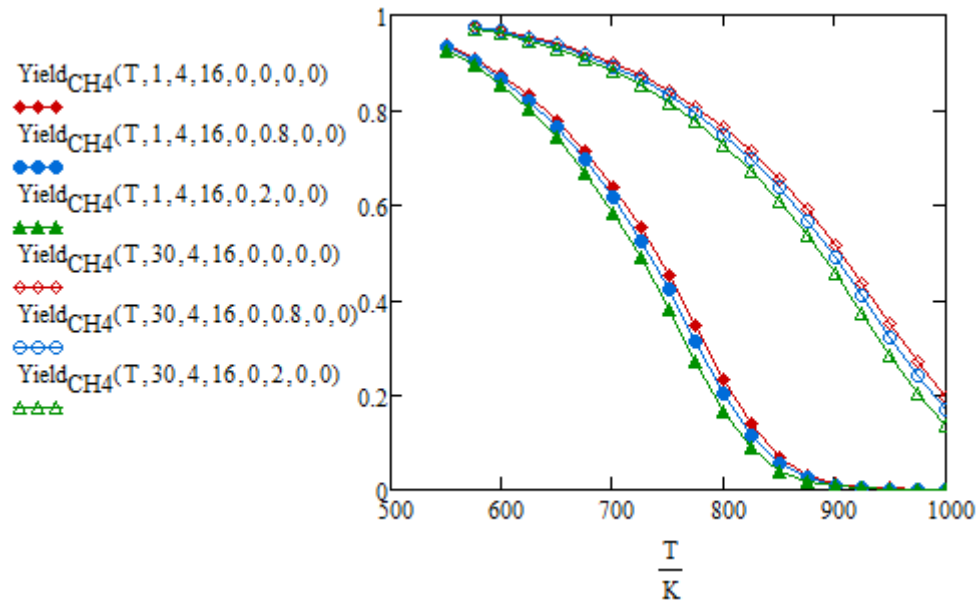
Διάγραμμα 13: Επίδραση της πίεσης και του λόγου H_2/CO_2 στην απόδοση παραγωγής του CH_4



Διάγραμμα 14: Επίδραση της πίεσης και του λόγου $H_2/CO_2/H_2O$ στη μετατροπή του CO_2



Διάγραμμα 15: Επίδραση της πίεσης και του λόγου $H_2/CO_2/H_2O$ στην εκλεκτικότητα του CH_4



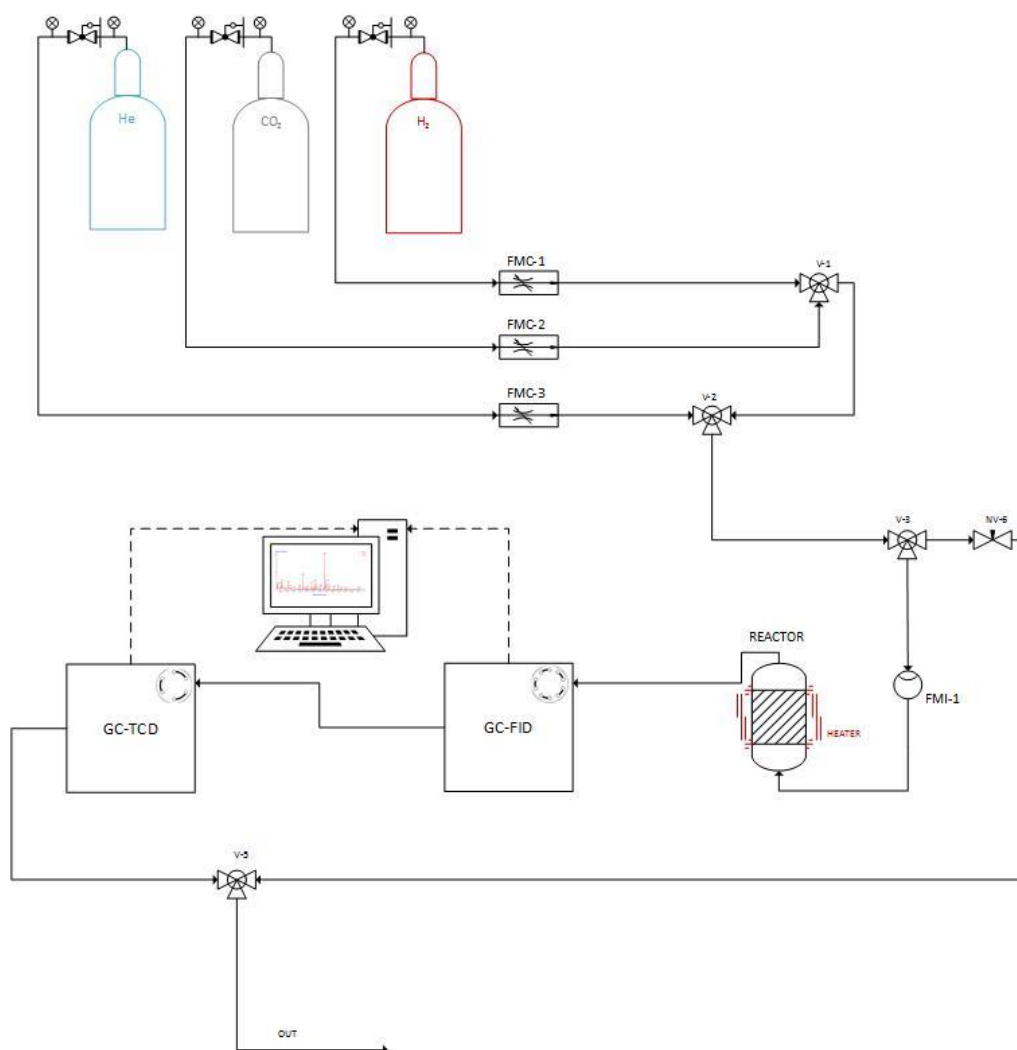
Διάγραμμα 16: Επίδραση της πίεσης και του λόγου $H_2/CO_2/H_2O$ στην απόδοση παραγωγής του CH_4

Παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα που λαμβάνονται συμβαδίζουν πλήρως με τα βιβλιογραφικά δεδομένα (βλ. Κεφάλαιο 2, § 1.2, 1.3, 1.4, 1.5). Κρίνεται, επομένως, ότι το θερμοδυναμικό μοντέλο που αναπτύχθηκε είναι αξιόπιστο και ικανό να προβλέψει τη συμπεριφορά του συστήματος στην Ισορροπία σε οποιεσδήποτε συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και αναλογιών τροφοδοσίας.

2. Πειραματικό μέρος

2.1. Πειραματική διάταξη

Το διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης παρουσιάζεται στην Εικόνα 6. Η «καρδιά» της διάταξης είναι ο αντιδραστήρας (Reactor). Ο αντιδραστήρας είναι εμβολικής ροής (Plug Flow Reactor, PFR) διαμέτρου 7mm και δουλεύει σε ατμοσφαιρική πίεση ($P=1\text{atm}$). Ο αντιδραστήρας θερμαίνεται, χρησιμοποιώντας ως μανδύα, ηλεκτρικό θερμαινόμενο φούρνο (Heater). Η θερμοκρασία της κλίνης καταγράφεται μέσω δύο θερμοστοιχείων που βρίσκονται στο πάνω και το κάτω σημείο της κλίνης αντίστοιχα. Η θερμοκρασία της κλίνης λαμβάνεται ίση με το μέσο όρο των δύο ενδείξεων.



Εικόνα 6: Διάγραμμα Ροής

Η παροχή των αντιδρώντων αερίων (CO_2 , H_2) και του αδρανούς αερίου (He), ρυθμίζεται από τα ρυθμιστικά μαζικής παροχής (Flow Mass Controllers, FMC) μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Η συνολική παροχή που οδηγείται στον αντιδραστήρα καταγράφεται από το ενδεικτικό μαζικής παροχής (Flow Mass Indicator, FMI). Το αντιδρών μίγμα σχηματίζεται, κρατώντας σε ανοιχτή θέση τις βάνες V-1 και V-2, έτσι ώστε να αναμιχθούν τα εισερχόμενα αέρια. Για τη ρύθμιση μικρότερων παροχών, υπάρχει η δυνατότητα απόρριψης μέρους του

ρεύματος τροφοδοσίας στο περιβάλλον. Αυτό γίνεται μέσω της χειροκίνητης βελονοειδούς βάνας (Needle Valve, NV).

Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα, οδηγείται προς ανάλυση στους Αέριους Χρωματογράφους (GS). Ο ένας εξ' αυτών είναι FID (Flame Ionization Detector) και ο άλλος TCD (Thermal Conductivity Detector). Τα φάσματα των χρωματογράφων παρουσιάζονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του προγράμματος GC Solution. Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα, καθώς και η ποσότητα του αναλυμένου μίγματος απορρίπτονται στο περιβάλλον.

Στη συνέχεια, (Πίνακας 4) παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των Αέριων Χρωματογράφων.

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά Αέριων Χρωματογράφων

	FID-GC 2014	TCD-GC 2010
Carrier Gas	He, H ₂ , Air ⁶	He
Detector T [°C]	230.0	120.0
Detector P [kPa]	118.0	118.0
Total Flow [ml/min]	130.0	127.0
Column Flow [ml/min]	2.49	2.49
Linear velocity [cm/sec]	45.0	45.0
Purge Flow [ml/min]	3.0	0.0
Split ratio	50	50

⁶ N₂:O₂=79.1:20.9

2.2. Χαρακτηρισμός χρησιμοποιούμενων καταλυτών

2.2.1. Εμπορικός καταλύτης

2.2.1.1. Χαρακτηρισμός με SEM

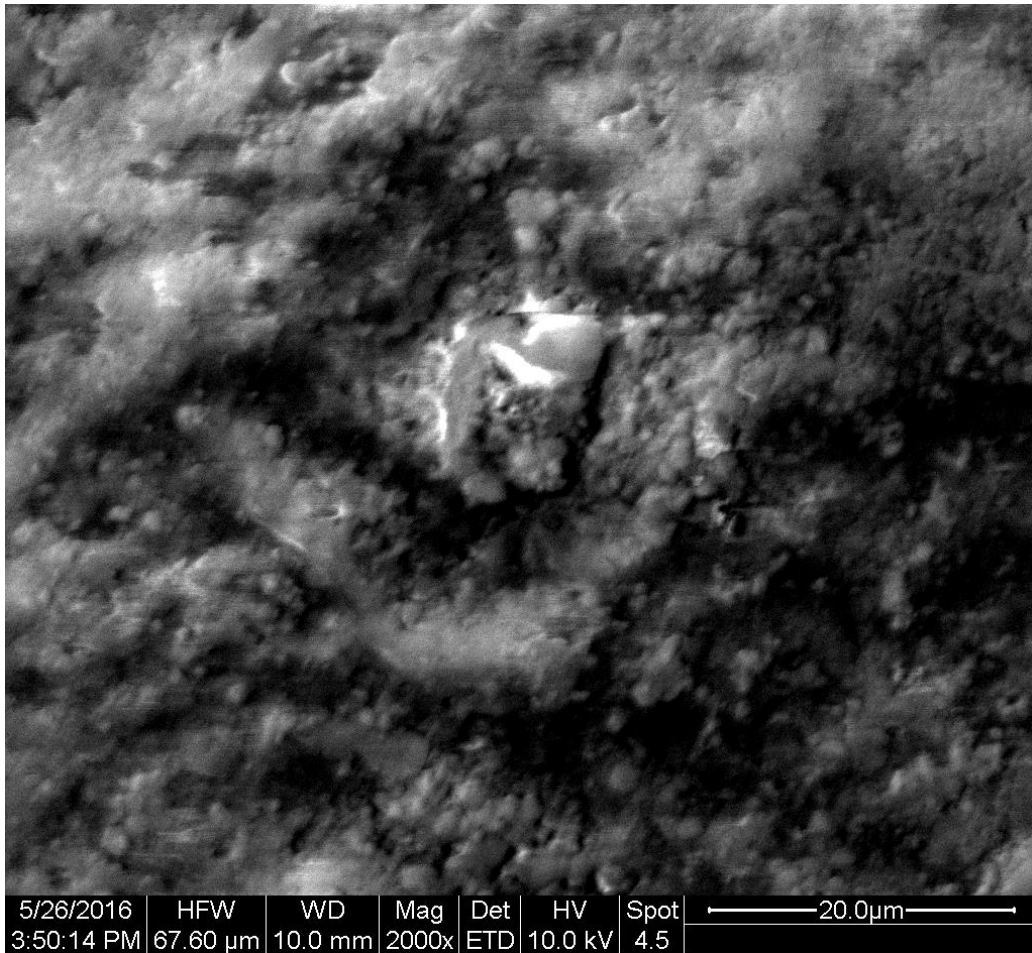
Δεδομένου ότι η σύσταση του εμπορικού καταλύτη (φορέας, επικάλυψη) είναι άγνωστη, επιχειρήθηκε ο στοιχειακός προσδιορισμός της επιφάνειάς του με τη μέθοδο της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών-X (Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, SEM-EDAX).

Το όργανο που χρησιμοποιείται είναι το μοντέλο Quanta 200 της εταιρίας FEI συνδυασμένο με φασματόμετρο ακτινών X ενεργειακής διασποράς EDAX. Το όργανο αυτό επιτυγχάνει μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 100000x με διακριτική ικανότητα 6nm. Ως πηγή ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται νήμα βολφραμίου και έχει τη δυνατότητα λειτουργίας σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης όσον αφορά το θάλαμο του δείγματος:

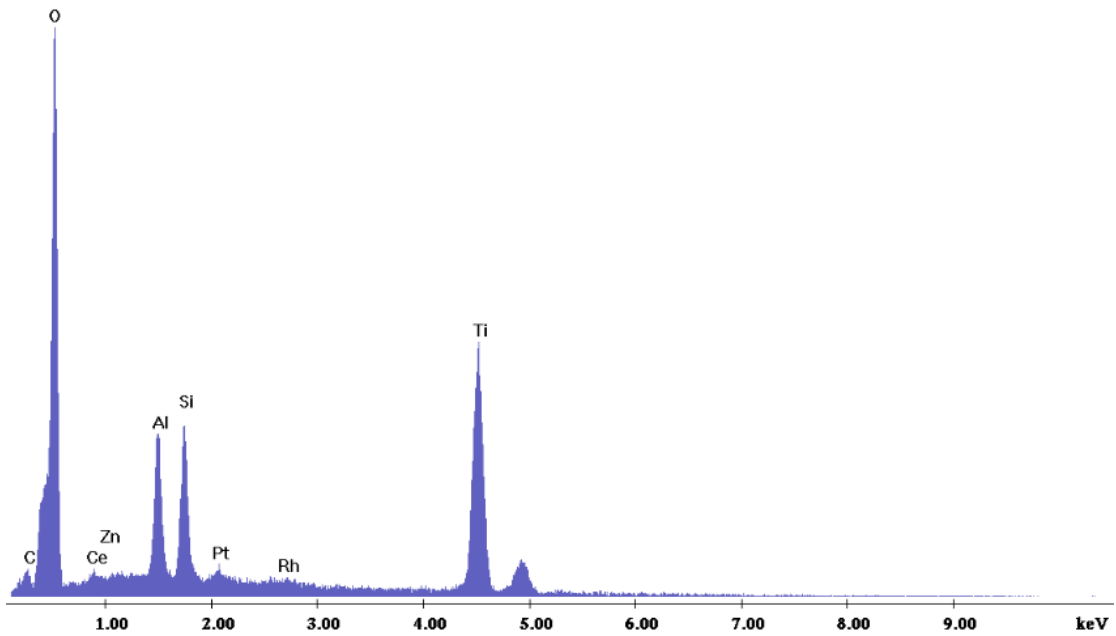
- Υψηλού κενού ($2 \cdot 10^{-3}$ Pa)
- Χαμηλού κενού (3-12 Pa)
- Περιβάλλοντος (ESEM, Environmental Scanning Electron Microscope)

Το όργανο διαθέτει δυο δειγματοφορείς, έναν διαμέτρου 2cm και έναν 5cm των οποίων η κίνηση κατά x, y, z άξονες ελέγχεται ηλεκτρονικά. Διαθέτει επίσης τρεις διαφορετικούς ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων (έναν για κάθε διαφορετικό τρόπο λειτουργίας κενού), έναν ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, καθώς και ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς ακτινών-X.

Τα αποτελέσματα από την εξέταση των δειγμάτων με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρουσιάζονται με τη μορφή εικόνων μορφολογίας επιφάνειας και κατανομής φάσεων, καθώς επίσης και με τα χαρακτηριστικά φάσματα ακτινών-X, είτε την απεικόνιση κατανομής των διαφόρων στοιχείων επί της επιφάνειας του δείγματος.



Εικόνα 7: Εμπορικός καταλύτης, εικόνα μορφολογίας επιφανείας



Εικόνα 8: Εμπορικός καταλύτης, χαρακτηριστικό φάσμα ακτίνων-X για την ποιοτική ανάλυση του δείγματος

Στην περίπτωση του εμπορικού καταλύτη, τα στοιχεία που εντοπίστηκαν στην επιφάνειά του είναι τα: C, O, Ce, Zn, Al, Si, Pt, Rh, Ti. Θεωρείται επομένως ότι:

- Ο φορέας είναι TiO₂
- Η επικάλυψη (δραστικό μέταλλο) είναι Rh
- Τα υπόλοιπα μέταλλα που εντοπίστηκαν οφείλονται ενδεχομένως στη μέθοδο παρασκευής του καταλύτη, ή σε κάποια πρόσθετα

Η κατά βάρος σύσταση της επιφάνειας, όπως αυτή προκύπτει από την ανάλυση του δείγματος (Εικόνα 8) είναι:

Πίνακας 5: Εμπορικός καταλύτης, κατά βάρος σύσταση επιφάνειας δείγματος (SEM)

Element	Wt (%)
C	0.88
O	37.31
Ce	1.53
Zn	0.12
Al	4.05
Si	5.19
Pt	1.49
Rh	0.95
Ti	48.48
Total	100.00

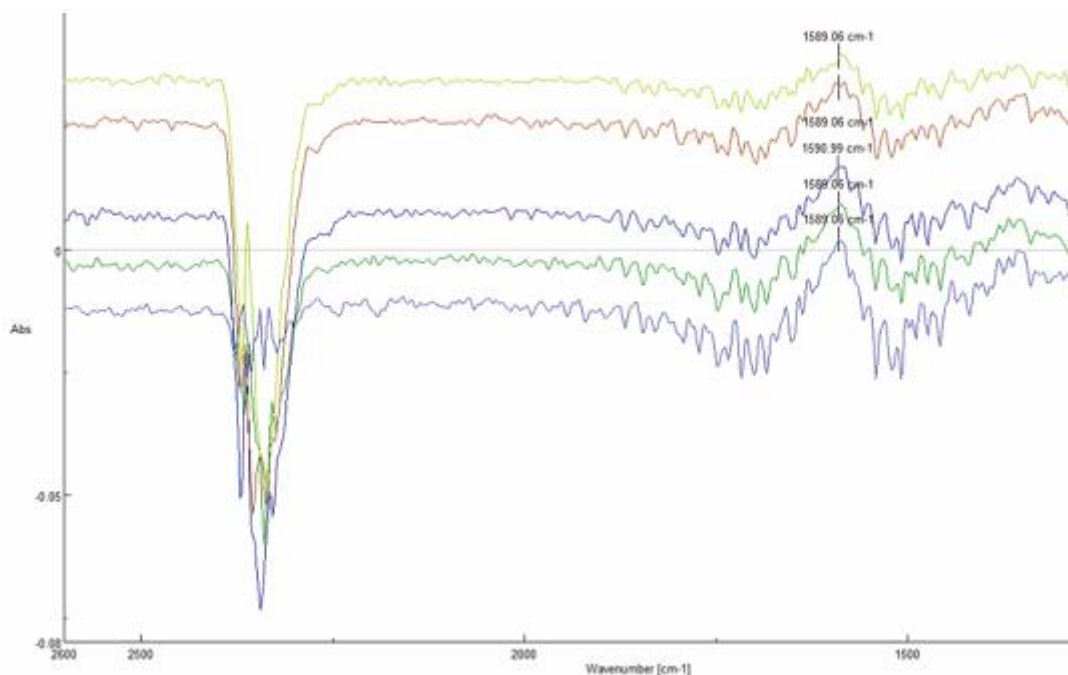
Η παραπάνω σύσταση κατά βάρος αναφέρεται σε ένα συγκεκριμένο «σημείο» της επιφάνειας του δείγματος. Η ποσοτική σύσταση αυτή δεν είναι απολύτως αντιπροσωπευτική της επιφάνειας του σωματιδίου. Είναι βέβαιο ότι σε διαφορετικό σημείο δειγματοληψίας, λόγω της ανομοιογένειας της επιφάνειας του σωματιδίου, η σύσταση θα είναι διαφορετική.

2.2.1.2. Χαρακτηρισμός με FT-IR

Για το χαρακτηρισμό του εμπορικού καταλύτη έγιναν πειράματα με τη μέθοδο της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Αντίστροφο Μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR). Για τα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο Jasco FT/IR-6700, το οποίο διαθέτει Diffuse Reflectance (DRIFT) cell και ανιχνευτή τύπου TGS. Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του οργάνου έγινε χρήση του φούρνου Specac 4000 Series™ High Stability Temperature Controller με ρυθμό θέρμανσης/ψύξης 450°C/hr.

Ακολουθήθηκε η εξής πειραματική μέθοδος στον ήδη υδρογονωμένο καταλύτη (1hr, 350°C). Αρχικά ελήφθησαν background υπό ατμόσφαιρα ηλίου (He) και μείωση της θερμοκρασίας από τους 400°C στους 25°C. Τα background ελήφθησαν στις θερμοκρασίες 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 75, 50 και 25°C. Στη συνέχεια, τροφοδοτήθηκε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) στον καταλύτη για περίπου 1hr. Σε αυτό το χρόνο επιτυγχάνεται η προσρόφηση του αερίου στην επιφάνεια του καταλύτη. Στο τελικό στάδιο της πειραματικής διαδικασίας επιδιώκεται η εκρόφηση του CO₂ από την επιφάνεια του καταλύτη. Για το λόγο αυτό, αυξάνεται σταδιακά η θερμοκρασία από τους 25°C μέχρι τους 150°C (δείγματα λαμβάνονται

στις θερμοκρασίες: 25, 50, 75, 100, 150°C). Σε κάθε θερμοκρασία λαμβάνονται φάσματα FT-IR, τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια⁷:



Εικόνα 9: Προσρόφηση CO₂ στον υδρογονωμένο εμπορικό καταλύτη

Με βάση την Εικόνα 9 η μόνη κορυφή που καταγράφεται πειραματικά είναι αυτή στα 1589 cm⁻¹. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στην προσρόφηση του CO₂ στο μέταλλο της επιφάνειας του καταλύτη (Rh) ή στο φορέα (TiO₂). Με αύξηση της θερμοκρασίας το σήμα της κορυφής μειώνεται, κάτι που αναμένεται καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες ευνοείται η εκρόφιση του αερίου από την επιφάνεια του καταλύτη.

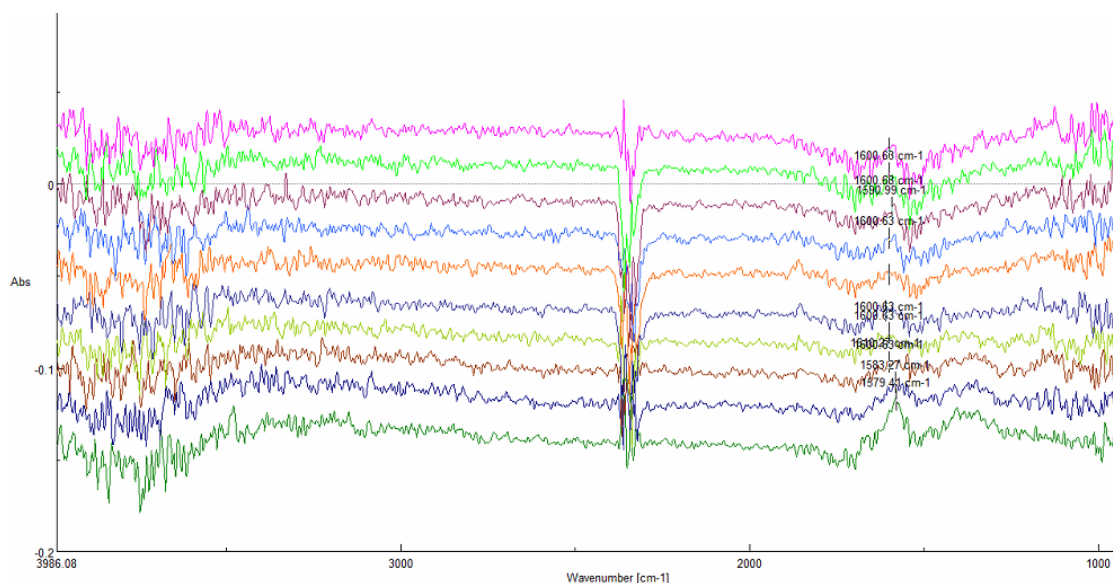
2.2.2. Καταλύτης 1%Ru-TiO₂ (FT-IR)

2.2.2.1. Χαρακτηρισμός με FT-IR

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε καταλύτης 1%Ru-TiO₂ σε κοκκομετρία 160-315μm. Ακολουθήθηκε και πάλι η προαναφερθείσα πειραματική διαδικασία. Αρχικά ελήφθησαν background υπό ατμόσφαιρα ηλίου (He) και μείωση της θερμοκρασίας από τους 400°C στους 25°C. Τα background ελήφθησαν στις θερμοκρασίες 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 75, 50 και 25°C. Στη συνέχεια, τροφοδοτήθηκε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) στον καταλύτη για περίπου 1hr. Σε αυτό το χρόνο επιτυγχάνεται η προσρόφηση του αερίου στην επιφάνεια του καταλύτη. Στο τελικό στάδιο της πειραματικής διαδικασίας επιδιώκεται η εκρόφιση του CO₂ από την επιφάνεια του καταλύτη. Για το λόγο αυτό, αυξάνεται σταδιακά η θερμοκρασία από τους 25°C μέχρι τους 400°C (δείγματα λαμβάνονται στις θερμοκρασίες: 25,

⁷ Τα φάσματα από κάτω προς τα πάνω αντιστοιχούν κατά αύξουσα σειρά στις θερμοκρασίες (°C): 25, 50, 75, 100, 150

50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 °C). Σε κάθε θερμοκρασία λαμβάνονται φάσματα FT-IR, τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια⁸:



Εικόνα 10: Προσρόφηση CO₂ σε υδρογονωμένο 1%Ru-TiO₂ (160-315μm)

Με βάση την Εικόνα 10 η κορυφή που καταγράφεται πειραματικά είναι αυτή στον κυματαριθμό 1580 cm⁻¹. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στην προσρόφηση καρβοξυλομάδων (COOH⁻) και ανθρακικών ανιόντων (CO₂⁻³) στο φορέα (TiO₂).^[73] Με αύξηση της θερμοκρασίας η κορυφή μετατοπίζεται προς τα δεξιά (μεγαλύτεροι κυματαριθμοί, έως 1600 cm⁻¹) και το σήμα της κορυφής μειώνεται, κάτι που αναμένεται καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες ευνοείται η εκρόφιση του αερίου από την επιφάνεια του καταλύτη.

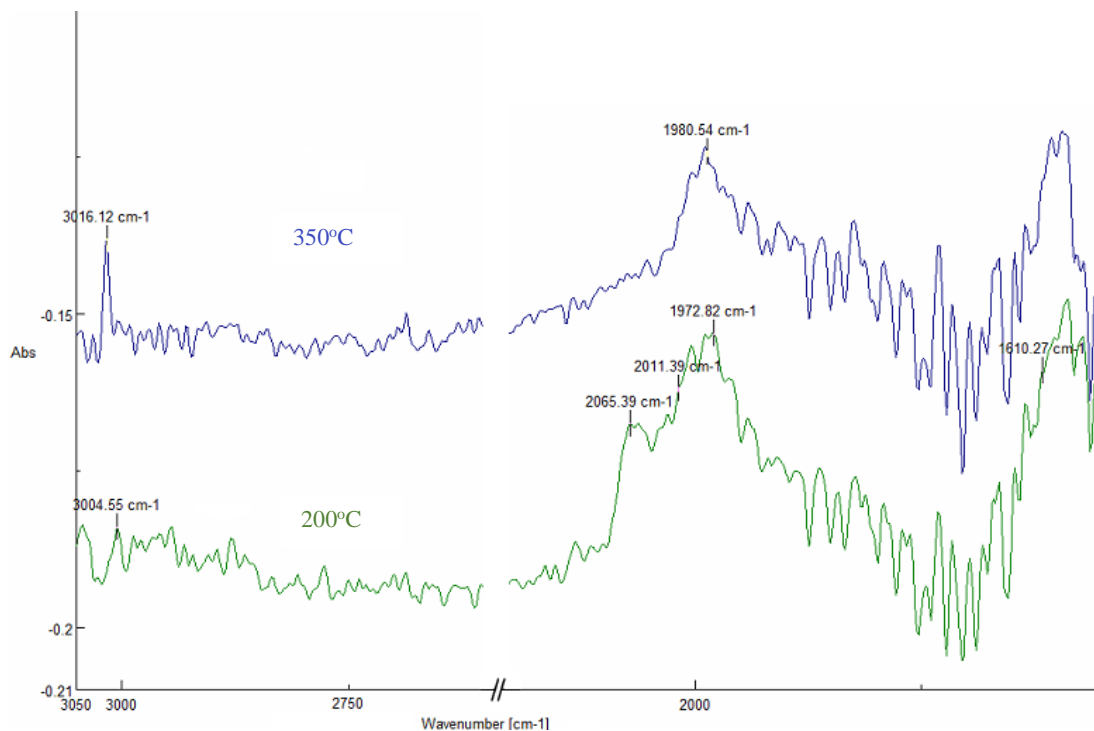
Στη συνέχεια επιχειρήθηκε η τροφοδοσία μίγματος αντιδρώντων (CO₂, H₂) σε στοιχειομετρική αναλογία, με σκοπό τη μελέτη της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO₂.

Πίνακας 6: 1%Ru-TiO₂ (160-315μm), χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας (FT-IR)

	He	CO ₂	H ₂	Total
Q _{in} [ml/min]	80	4	16	100
c _{in} [ppm]	800000	40000	160000	

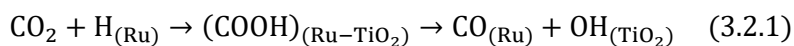
Παρουσιάζονται στη συνέχεια τα φάσματα FT-IR που ελήφθησαν υπό τις προαναφερθείσες συνθήκες τροφοδοσίας (Πίνακας 6) στις θερμοκρασίες των 200 και 350°C.

⁸ Τα φάσματα από κάτω προς τα πάνω αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες (°C): 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400



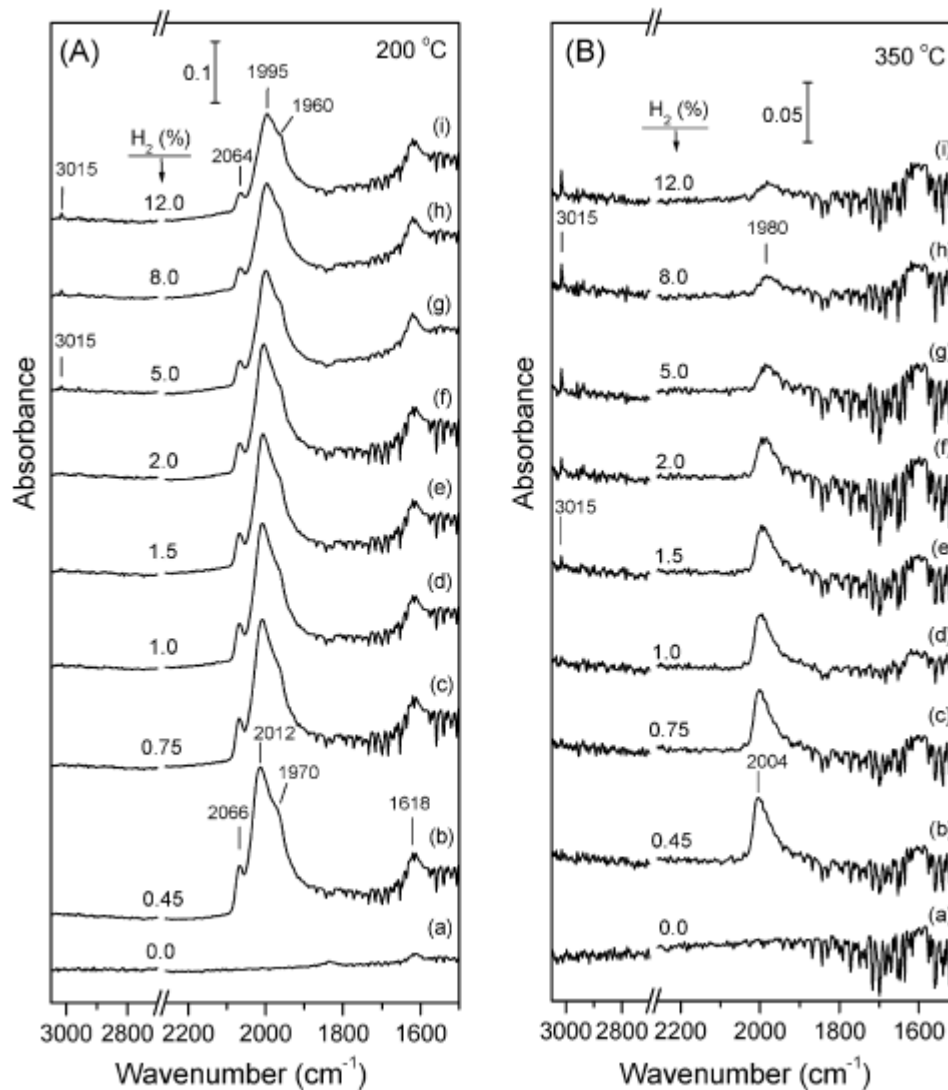
Εικόνα 11: Αντίδραση μεθανοποίησης CO₂ (τροφοδοσία: 4% CO₂, 16% H₂) στους 200 και 350°C

Στους 200°C, ξεχωρίζουν οι κορυφές στα 2011 και 1972 cm⁻¹, οι οποίες αποδίδονται στα Ru_x-CO και (TiO₂)Ru-CO. Τα είδη αυτά σχηματίζονται λόγω της αντίδρασης RWGS στη διεπιφάνεια μεταξύ του μετάλλου (Ru) και του φορέα (TiO₂)^[73] σύμφωνα με την χημική εξίσωση:



Παρατηρείται επίσης κορυφή στα 3004 cm⁻¹, η οποία αποδίδεται στο αέριο μεθάνιο (CH₄) που παράγεται από την αντίδραση μεθανοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα.^{[75], [77], [78]}

Στη θερμοκρασία των 350°C, παρατηρείται μια κορυφή στα 1980 cm⁻¹, η οποία αποδίδεται επίσης στα είδη Ru_x-CO και (TiO₂)Ru-CO (RWGS) και μια κορυφή στα 3015 cm⁻¹, η οποία αποδίδεται στο αέριο μεθάνιο (CO₂ Methanation).^{[75], [77], [78]}



Εικόνα 12: Φάσματα FT-IR (A) στους 200°C και (B) στους 350°C, επίδραση σε καταλύτη 5%Ru/TiO₂ μίγματος 1%CO₂ (He) (a) και 1%CO₂+x%H₂ (x=0.45-12%) (b-i) [73]

Βιβλιογραφικά^[73], στη θερμοκρασία των 200°C (Εικόνα 12 (A)) φαίνεται ότι στην περίπτωση αλληλεπίδρασης CO₂ με την επιφάνεια του καταλύτη (φάσμα a), αναπτύσσονται κορυφές σε κυματαριθμούς μικρότερους των 1700 cm⁻¹, οι οποίες αποδίδονται στην προσρόφιση καρβοξυλομάδων (COOH⁻) και ανθρακικών ανιόντων (CO₂⁻³) στο φορέα (TiO₂). Η απουσία κορυφών που οφείλονται στους δεσμούς Ru-(C=O), υποδηλώνει ότι δεν γίνεται διάσπαση του CO₂, στη συγκεκριμένη θερμοκρασία.^{[74], [75], [76]} Με την προσθήκη 0.45%H₂ στην τροφοδοσία (φάσμα b), εμφανίζονται κορυφές στα 2066, 2012, 1970 cm⁻¹. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν στα Ru_x-CO και (TiO₂)Ru-CO, τα οποία σχηματίζονται μέσω της αντίδρασης RWGS, όπως προαναφέρθηκε (εξίσωση 3.2.1).

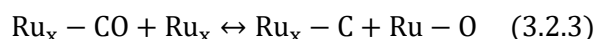
Η αύξηση της συγκέντρωσης H₂ στην τροφοδοσία από 0.45% (φάσμα b) έως 12% (φάσμα i), έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της έντασης της κορυφής στα 2066 cm⁻¹ και τη μετατόπιση των κορυφών στα 2012 και 1970 cm⁻¹ σε χαμηλότερους κυματαριθμούς, με ταυτόχρονη ανάπτυξη της κορυφής στα 3015 cm⁻¹, η οποία οφείλεται στην αύξηση της ποσότητας του CH₄ στην αέρια φάση.^{[75], [77], [78]} Σημειώνεται επίσης, ότι στις παρούσες συνθήκες αλληλεπίδρασης του μίγματος CO₂/H₂ με την επιφάνεια του καταλύτη, δεν παρατηρείται ανάπτυξη κορυφών που να αποδίδονται στο σχηματισμό ειδών CH_x. Αυτό υποδεικνύει ή ότι σχηματίζονται μεν CH_x, αλλά ο πληθυσμός τους είναι πολύ μικρός ή/και ότι ο σχηματισμός επιφανειακού άνθρακα

από τη διάσταση των προσροφημένων καρβονυλίων καταστέλλεται στις συγκεκριμένες συνθήκες.

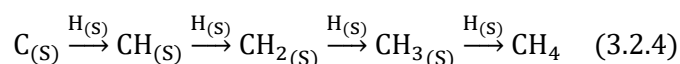
Παρόμοιας μορφής φάσματα λαμβάνονται και στη θερμοκρασία των 350°C (Εικόνα 12 (B)). Αντίστοιχα με τα φάσματα στους 200°C, οι κορυφές που οφείλονται στα προσροφημένα είδη καρβονυλίου αναπτύσσονται μόνο μετά την προσθήκη H₂ στην τροφοδοσία, επιβεβαιώνοντας έτσι ότι η παρουσία H₂, αποτελεί αναγκαία συνθήκη για το σχηματισμό προσροφημένων ειδών καρβονυλίου στην επιφάνεια του καταλύτη. Το φάσμα που αντιστοιχεί σε τροφοδοσία 1%CO₂ +0.45%H₂ (σε He) χαρακτηρίζεται από μία ασύμμετρη κορυφή στα 2004 cm⁻¹ (φάσμα b), η οποία μετατοπίζεται στα 1980 cm⁻¹ με την αύξηση του H₂ εισόδου στο 12% (φάσμα i). Αυτό συνοδεύεται από την αύξηση του CH₄ στην αέρια φάση (κορυφή στα 3015 cm⁻¹).

Βάσει των όσων προαναφέρθηκαν, συμπεραίνεται ότι η μεθανοποίηση του CO₂ γίνεται μέσω του σχηματισμού ενδιάμεσου CO, το οποίο παράγεται από την αντίδραση αντίστροφης μετατόπισης (RWGS) και προσροφάται στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα (εξίσωση 3.2.1) Μέρος αυτού διαχέεται στην κρυσταλλική επιφάνεια του μετάλλου, όπως αποδεικνύεται από την παρατήρηση κορυφών που οφείλονται στο Ru_x-CO. Τα εναπομείναντα είδη (TiO₂)Ru-CO, αλληλοεπιδρούν στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα με τα προσροφημένα άτομα H προς σχηματισμό μερικώς οξειδωμένων καρβονυλίων και τελικά CH₄ στην αέρια φάση. Η σχετική «ταχύτητα» των δυο παραπάνω «μονοπατιών», η οποία εξαρτάται από τις συνθήκες τροφοδοσίας και θερμοκρασίας, καθορίζουν τελικά το ποια από τις δυο αντιδράσεις (CO₂ Methanation, RWGS) επικρατεί.

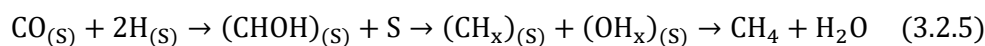
Άξιο αναφοράς είναι το γεγονός ότι το «μονοπάτι» σχηματισμού του CH₄, κατά το οποίο δεν παρατηρείται διάσταση του CO, εφαρμόζεται και κατά τη μεθανοποίηση CO προς παραγωγή CH₄, παράλληλα με το «μονοπάτι» κατά το οποίο το CO διασπάται^[73]:



Το ποιο από τα δύο «μονοπάτια» επικρατεί εξαρτάται από τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη και από τις εκάστοτε πειραματικές συνθήκες (τροφοδοσία αντιδρώντων, θερμοκρασία). Το «μονοπάτι» κατά το οποίο παρατηρείται διάσταση του CO, αντιστοιχεί στο μηχανισμό⁹:



Στο «μονοπάτι» κατά το οποίο το CO δεν υπόκειται διάσταση, παρατηρείται αλληλεπίδραση μεταξύ του προσροφημένου CO με το προσροφημένο H, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό οξυγονούχων ενδιαμέσων, τα οποία στη συνέχεια ανάγονται προς παραγωγή CH₄^[73]:



Βάσει των παραπάνω, συμπεραίνεται ότι τα πειραματικά αποτελέσματα (Εικόνα 11) τόσο στη θερμοκρασία των 200°C, όσο και σε αυτή των 350°C, συμβαδίζουν με την υπάρχουσα βιβλιογραφία (Εικόνα 12 και εξής). Επιβεβαιώνονται επομένως οι δύο πιθανοί μηχανισμοί που ακολουθεί η αντίδραση (εξισώσεις 3.2.4, 3.2.5).

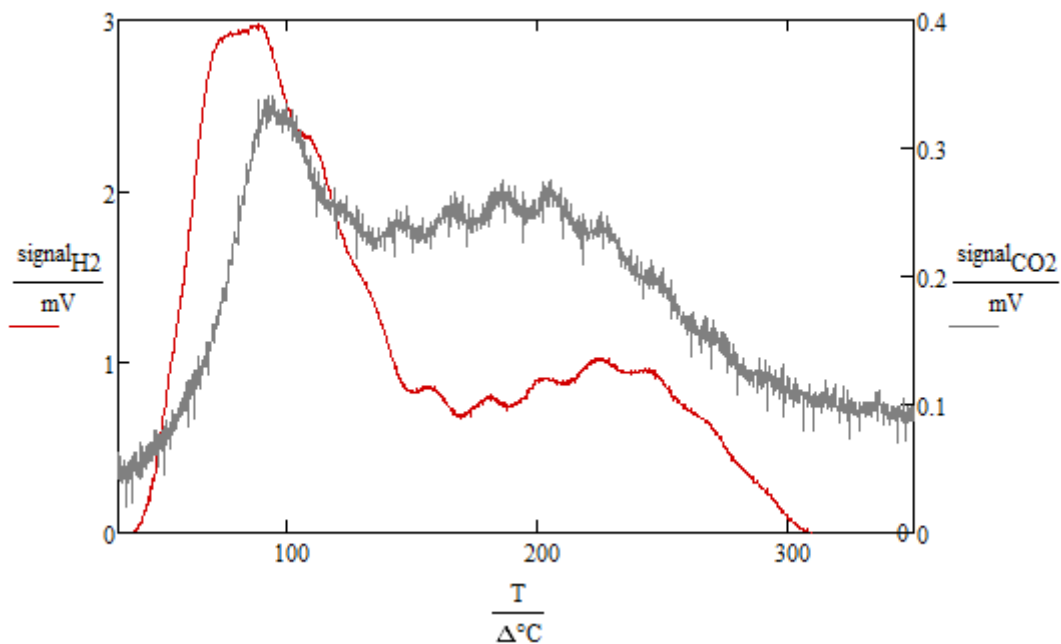
⁹ Ο δείκτης (S) αναφέρεται στο φορέα (Support)

2.2.2.2. Χαρακτηρισμός με TPD

Με σκοπό την περαιτέρω μελέτη του καταλύτη 1%Ru-TiO₂, επιχειρήθηκε ο χαρακτηρισμός του με τη μέθοδο της Θέρμο-προγραμματιζόμενης Εκρόφησης (Temperature Programmed Desorption, TPD). Η ποσοτική εφαρμογή της μεθόδου επιτρέπει τον προσδιορισμό της διασποράς του μετάλλου στην επιφάνεια του φορέα σε σχέση με τη συνολική ποσότητα του μετάλλου που έχει φορτωθεί. Υπολογίζεται, δηλαδή, η ενεργή επιφάνεια του μετάλλου, η οποία τελικά επηρεάζει την ισχύ και την ποσότητα ρόφησης των αντιδρώντων.^[68] Η ποιοτική εφαρμογή της μεθόδου επιτρέπει τον προσδιορισμό των θερμοκρασιών στις οποίες εκροφάται το προσροφημένο αέριο από την επιφάνεια του καταλύτη, παρέχει πληροφορίες δηλαδή σχετικά με τις θερμοκρασίες στις οποίες ευνοείται η προσρόφηση των αντιδρώντων, άρα και η εν γένει εξέλιξη της χημικής αντίδρασης.

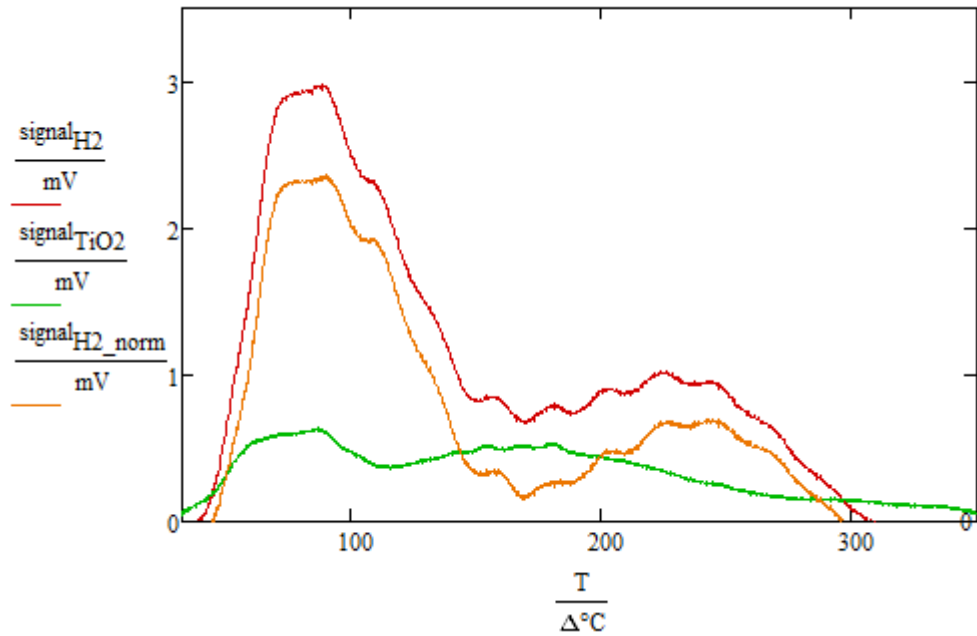
Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε το όργανο Hewlett Packard 5710A Gas Chromatograph. Στον αντιδραστήρα φορτώθηκε ποσότητα καταλύτη (1%Ru-TiO₂) ίση με 204mg, κοκκομετρίας 1.25-2mm. Στο μέσον της καταλυτικής κλίνης τοποθετήθηκε θερμοστοιχείο, μέσω του οποίου γινόταν η μέτρηση της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα. Αρχικά μελετήθηκε η προσρόφηση του H₂ στην επιφάνεια του καταλύτη και σε δεύτερη φάση η προσρόφηση CO₂ στην επιφάνεια του καταλύτη. Στην περίπτωση του H₂ χρησιμοποιήθηκε αργό (Ar) ως φέρον αέριο, ενώ σε αυτή του CO₂ χρησιμοποιήθηκε ήλιο (He).

Αρχικά, τροφοδοτήθηκε στον αντιδραστήρα φέρον αέριο (Ar και He αντίστοιχα) στη θερμοκρασία των 400°C με σκοπό να εκροφηθούν όλα τα πιθανώς ροφημένα είδη στην επιφάνεια του καταλύτη. Στη συνέχεια, το σύστημα αφέθηκε να ψυχθεί μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (30°C). Σε αυτή τη θερμοκρασία τροφοδοτήθηκε το αέριο (H₂ και CO₂ αντίστοιχα) για 30min με παροχή 45ml/min. Στη φάση αυτή επιτυγχάνεται η προσρόφηση του αερίου στην επιφάνεια του καταλύτη. Στην τελευταία φάση της πειραματικής διαδικασίας τροφοδοτείται εκ νέου φέρον αέριο με ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας για 40min μέχρι τους 400°C (ρυθμός 10°C/min), ενώ λαμβάνεται σήμα (mV) που αντιστοιχεί στην εκρόφηση του αερίου συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας.

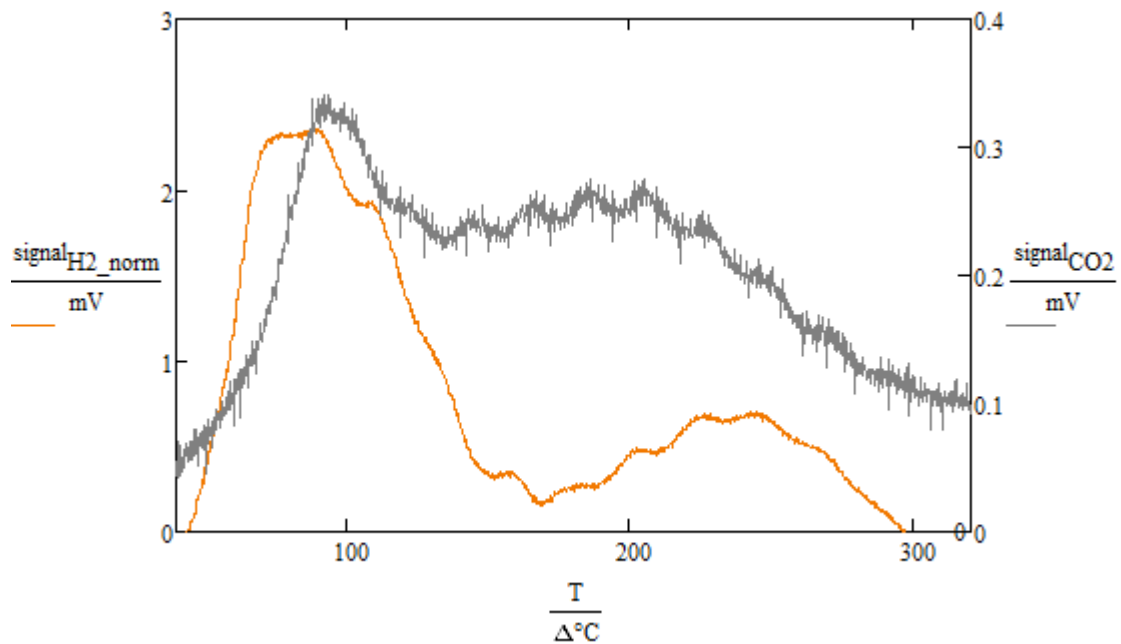


Διάγραμμα 17: TPD H₂ και CO₂ σε καταλύτη 1%Ru-TiO₂ (1.5-2mm)

Θεωρείται εν γένει ότι το ατομικό υδρογόνο (H) προσροφάται και στο μέταλλο (Ru) και στο φορέα (TiO₂) (βλ. § 2.2.2). Για το λόγο αυτό γίνονται πειράματα με σκοπό να μελετηθεί η προσρόφηση-εκρόφηση του H στο φορέα. Τα φάσματα που λαμβάνονται χρησιμοποιούνται ως βάση (background) η οποία θα αφαιρεθεί από το αντίστοιχο φάσμα που ελήφθη για το σύστημα Ru-TiO₂ για να προκύψει έτσι το κανονικοποιημένο φάσμα προσρόφησης-εκρόφησης του H στο μέταλλο. Από τη διαδικασία αυτή προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 18: Κανονικοποίηση φάσματος εκρόφησης H (φορέας-μέταλλο)



Διάγραμμα 19: TPD H₂ και CO₂ σε καταλύτη 1%Ru-TiO₂ (1.5-2mm) (κανονικοποίηση σήματος)

Όσον αφορά στην ποιοτική ανάλυση των φασμάτων (Διάγραμμα 17, Διάγραμμα 18, Διάγραμμα 19) παρατηρούνται τόσο στο H₂ όσο και στο CO₂ δύο εμφανείς κορυφές. Η μία κορυφή βρίσκεται οριακά κάτω από τους 100°C, ενώ η δεύτερη στην περιοχή των 200-250°C. Από την πρώτη κορυφή φαίνεται ότι σημαντική ποσότητα H₂ και CO₂ εκροφάται στην περιοχή των 100°C. Αυτό σημαίνει ότι τα είδη αυτά έχουν ήδη προσροφηθεί ισχυρά σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 100°C. Στη θερμοκρασία που τα H₂ και CO₂ προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη, γίνεται και χημική αντίδραση. Προβλέπεται επομένως ότι η αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ γίνεται στην επιφάνεια του συγκεκριμένου καταλύτη ήδη από τη θερμοκρασία των 100°C.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα, δύναται να γίνει και ποσοτικός προσδιορισμός της διασποράς του μετάλλου στην επιφάνεια του καταλύτη. Για να γίνει αυτό χρησιμοποιούνται τα παρακάτω δεδομένα:

Πίνακας 7: Καταλύτης 1%Ru-TiO₂ (1.5-2mm)-TPD

Σύμβολο	Περιγραφή	Τιμή	Μονάδες
S	Σήμα που λαμβάνεται για εκρόφηση 1mol H ₂	16	[mV]
c _{H2}	Συγκέντρωση H ₂ στη φιάλη (αραίωση σε Ar)	1.3	% [mol/mol]
P	Πίεση	1	[atm]
T	Θερμοκρασία	303	[K]
R	Σταθερά ιδανικών αερίων	8.314	[J/mol·K]
Q	Ογκομετρική παροχή στη στήλη	16	[ml/min]
M _{cat}	Μάζα καταλύτη	204	[mg]
MB _{Ru}	Μοριακό βάρος ρουθηνίου	102	[g/mol]

Υπολογίζεται αρχικά η αναλογία:

$$k = \frac{S}{c_{H_2}} = 1.231 \cdot 10^{-3} \text{ mV}$$

Η μοριακή παροχή του H₂ στη στήλη του χρωματογράφου είναι:

$$F_{H_2} = \frac{P \cdot Q}{R \cdot T} = 1.102 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

Τα mol H₂ που εκροφώνται από την επιφάνεια του καταλύτη είναι:

$$N_{H_2} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\text{signal}_{H_2 i} \cdot \text{sec}}{k} \right] \cdot F_{H_2} = 1.366 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Άρα θα είναι:

$$N_H = 2 \cdot N_{H_2} = 2.732 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Για τον υπολογισμό της προσρόφησης του υδρογόνου στο μέταλλο, υπολογίζεται η ποσότητα του μετάλλου στην επιφάνεια του καταλύτη:

$$M_{Ru} = 1\% \cdot M_{cat} = 2.04 \text{ mg}$$

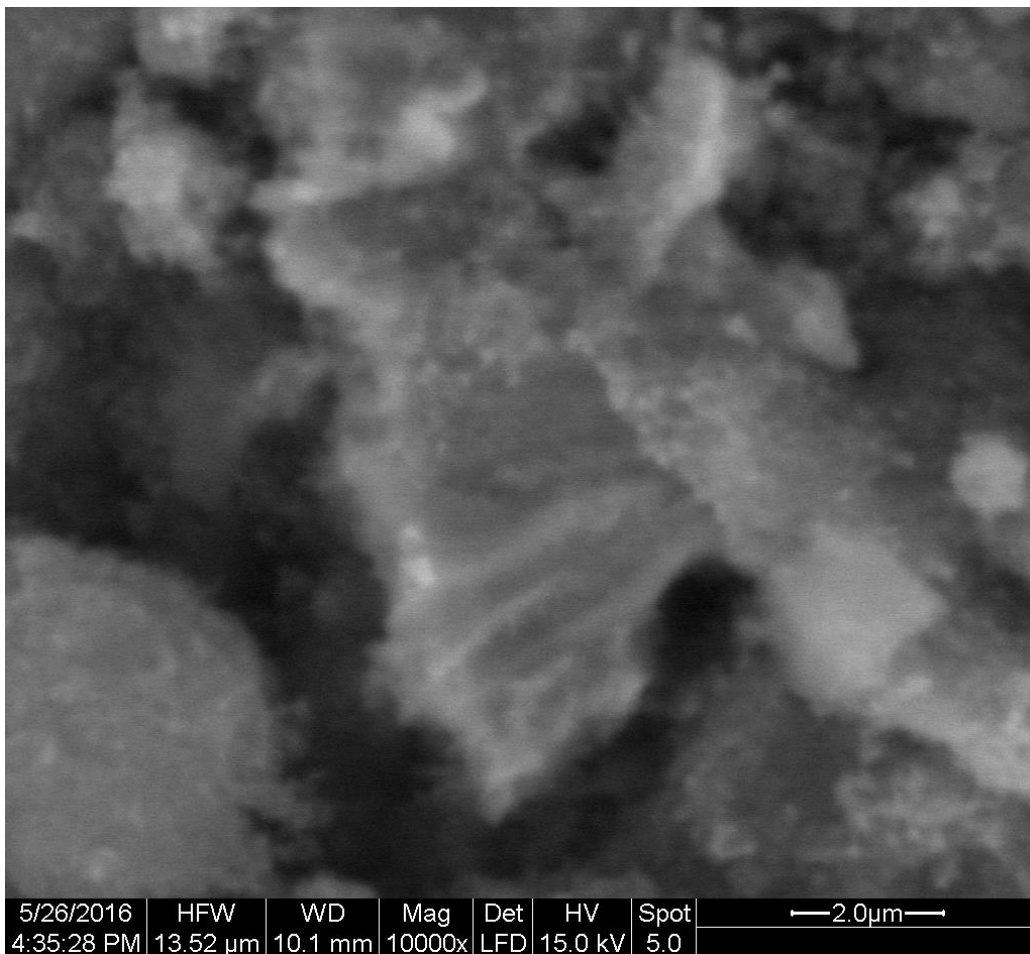
$$N_{Ru} = \frac{M_{Ru}}{MB_{Ru}} = 2.018 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Βάσει των υπολογισμών που έγιναν, τα προσροφημένα άτομα H είναι περισσότερα (2.732·10⁻⁵ mol) από τα διαθέσιμα άτομα μετάλλου πάνω στα οποία γίνεται η προσρόφηση (2.018·10⁻⁵ mol). Συμπεραίνεται επομένως ότι:

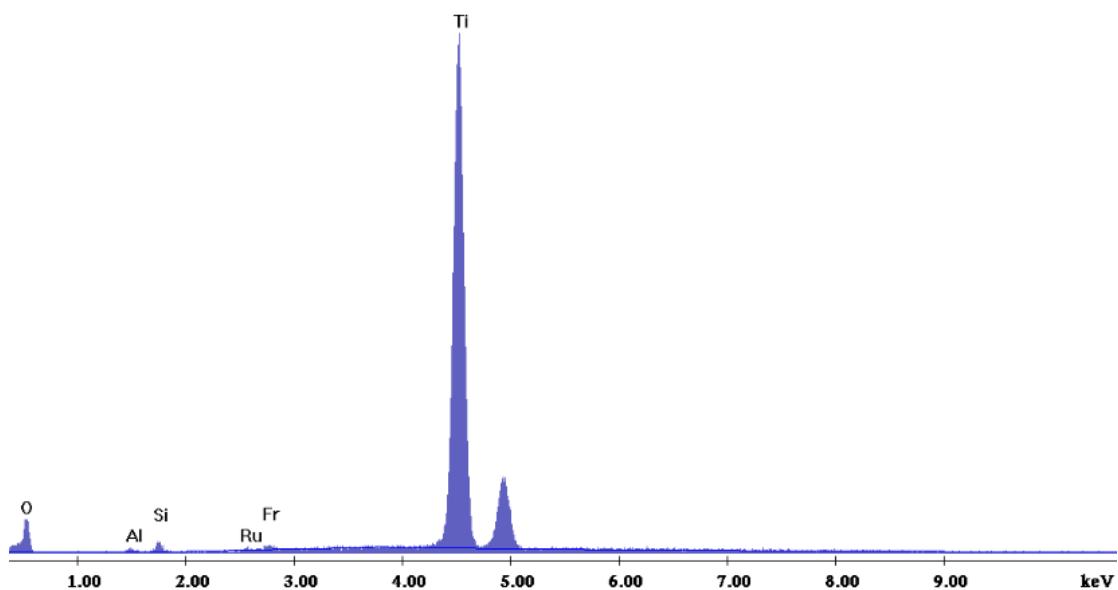
- Η διασπορά του μετάλλου στην επιφάνεια του φορέα είναι 100%, καθώς για κάθε άτομο Ru, υπάρχει ένα προσροφημένο άτομο H
- Παρατηρείται επιπλέον διάχυση (spillover) των ατόμων του H στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα (βλ. Κεφάλαιο 3 § 2.2.2)

2.2.2.3. Χαρακτηρισμός με SEM

Στην περίπτωση του καταλύτη 1%Ru-TiO₂, επιχειρήθηκε η ανάλυση ενός καταλυτικού σωματιδίου με τη μέθοδο της Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών-X (SEM-EDAX), με σκοπό την επιβεβαίωση ή μη της χημικής σύστασης του καταλύτη. Από την ανάλυση αυτή προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:



Εικόνα 13: 1%Ru-TiO₂, εικόνα μορφολογίας επιφανείας



Εικόνα 14: 1%Ru-TiO₂, χαρακτηριστικό φάσμα ακτίνων-X για την ποιοτική ανάλυση του δείγματος

Από την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε, τα στοιχεία που εντοπίστηκαν στην επιφάνειά του καταλύτη είναι τα: O, Al, Si, Ru, Ti. Επιβεβαιώνεται επομένως ότι:

- Ο φορέας είναι TiO₂
- Η επικάλυψη (δραστικό μέταλλο) είναι Ru
- Τα υπόλοιπα μέταλλα που εντοπίστηκαν (Al, Si) οφείλονται ενδεχομένως στη μέθοδο παρασκευής του καταλύτη, ή σε κάποια πρόσθετα

Η κατά βάρος σύσταση της επιφάνειας, όπως αυτή προκύπτει από την ανάλυση του συγκεκριμένου σημείου του δείγματος (Εικόνα 14) είναι:

Πίνακας 8: 1%Ru-TiO₂, κατά βάρος σύσταση επιφάνειας δείγματος (SEM)

Element	Wt (%)
O	11.77
Al	0.19
Si	0.53
Ru	0.33
Ti	87.12
Total	100.00

Η παραπάνω σύσταση κατά βάρος αναφέρεται σε ένα συγκεκριμένο «σημείο» της επιφάνειας του δείγματος. Η ποσοτική σύσταση αυτή δεν είναι απολύτως αντιπροσωπευτική της επιφάνειας του σωματιδίου. Είναι βέβαιο ότι σε διαφορετικό σημείο δειγματοληψίας, λόγω της ανομοιογένειας της επιφάνειας του σωματιδίου, η σύσταση θα είναι διαφορετική. Ποιοτικά επαληθεύεται ότι ο φορέας είναι TiO₂ και η επικάλυψη Ru.

2.3. Πειραματικά αποτελέσματα

2.3.1. Εμπορικός καταλύτης

Η πρώτη ενότητα πειραμάτων έγινε με χρήση εμπορικού καταλύτη της εταιρίας Johnson Matthey, ο οποίος προήλθε από το Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Τμήματος Χημικών Μηχανικών Πάτρας και τον καθηγητή Ξ. Βερύκιο. Η χημική σύσταση του καταλύτη είναι άγνωστη καθώς και η μέθοδος παρασκευής του. Ο καταλύτης έχει υδρογονωθεί για 1hr στους 350°C και είναι επιφανειακός.

Πίνακας 9: Χαρακτηριστικά εμπορικού καταλύτη

Ποσότητα [mg]	303.2
Μέση διάμετρος σωματιδίων [mm]	3.3

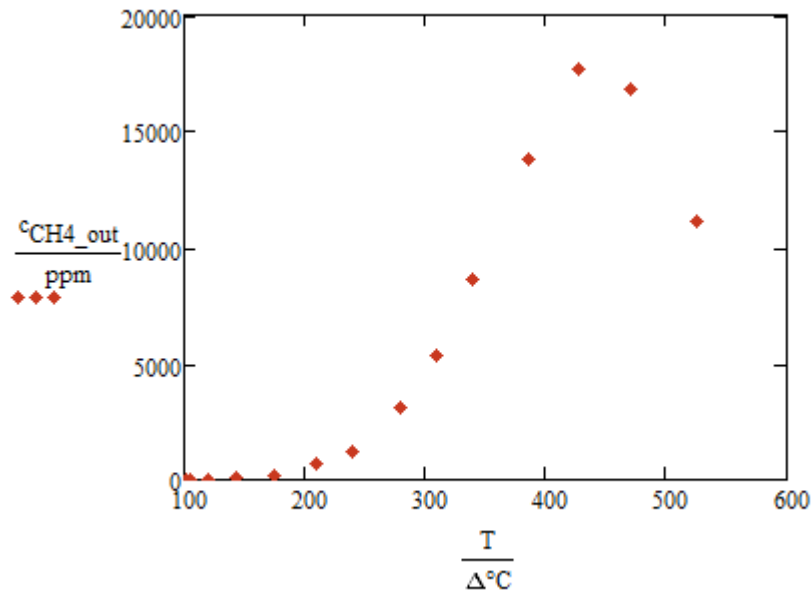
2.3.1.1. Μελέτη θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας του καταλύτη

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η συμπεριφορά του καταλύτη σε σχέση με τη θερμοκρασία. Ως συμπεριφορά του καταλύτη νοείται η μετατροπή του CO₂, η συγκέντρωση παραγόμενου προϊόντος, καθώς και η εκλεκτικότητα αυτού. Με βάση τις αντιδράσεις που γίνονται κατά τη μεθανοποίηση του CO₂, (Πίνακας 1) αναμένεται θεωρητικά στο ρεύμα εξόδου να υπάρχουν CO₂, H₂ (η ποσότητα των δυο ειδών που δεν αντέδρασε), CO (παραπροϊόν), H₂O (παραπροϊόν), στερεός C (παραπροϊόν), C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n} (παραπροϊόντα) και CH₄ (επιθυμητό προϊόν). Τα χαρακτηριστικά του ρεύματος τροφοδοσίας παρουσιάζονται στη συνέχεια (Πίνακας 10).

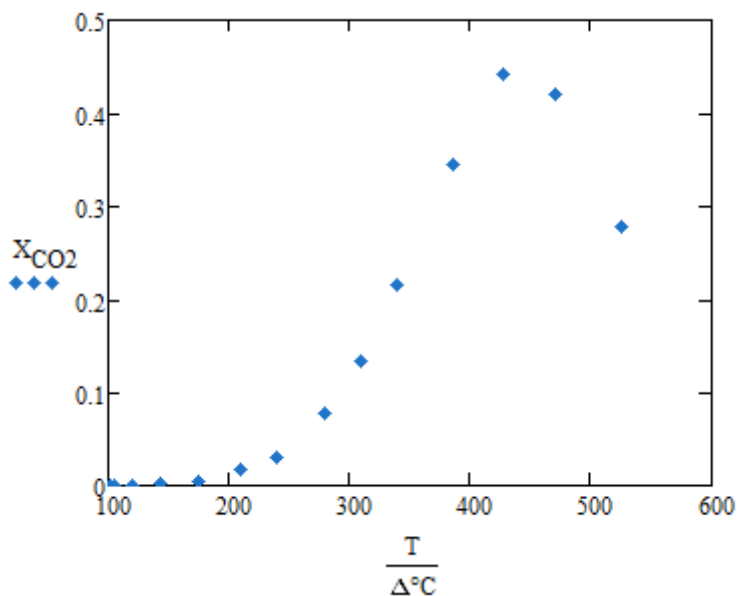
Πίνακας 10: Εμπορικός καταλύτης, χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας

	He	CO ₂	H ₂	Total
Q _{in} [ml/min]	80	4	16	100
c _{in} [ppm]	800000	40000	160000	

Τα πειραματικά αποτελέσματα παρατίθενται σε μορφή πίνακα στο Παράρτημα (Πίνακας Π.1 1) και σε μορφή διαγράμματος στη συνέχεια:



Διάγραμμα 20: Εμπορικός καταλύτης, συγκέντρωση εξόδου CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας



Διάγραμμα 21: Εμπορικός καταλύτης, μετατροπή CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ ευνοείται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Η μέγιστη τιμή μετατροπής του CO₂ στις συγκεκριμένες συνθήκες τροφοδοσίας (αρχικές συγκεντρώσεις, χρόνος χώρου αντιδραστήρα) είναι 44% στους 428°C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες το σύστημα φτάνει σε Θερμοδυναμική Ισορροπία. Η αντίδραση είναι πλέον αμφίδρομη και μέρος των παραγόμενων προϊόντων επιστρέφει στην κατάσταση των αντιδρώντων. Ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση εξόδου του CH₄, όπως και η μετατροπή του CO₂, μειώνονται σημαντικά.

2.3.1.2. Εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης

Στη διεργασία μεθανοποίησης του CO₂, οι πιθανές αντιδράσεις που γίνονται είναι (βλ. Πίνακας 1) οι παρακάτω:



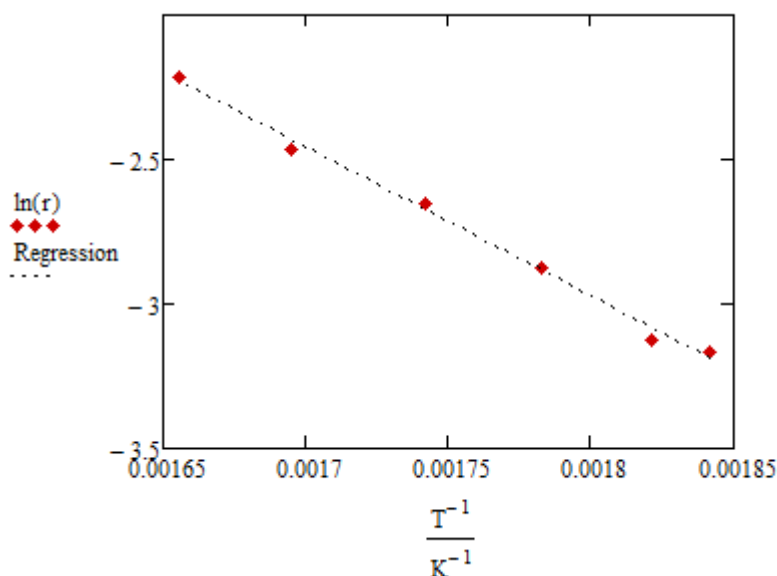
Βάσει των αποτελεσμάτων της πρώτης σειράς πειραμάτων (Κεφάλαιο 3 § 2.3.1.1) παρατηρείται πλήρης εκλεκτικότητα σε CH₄. Δεν παρατηρείται επίσης εναπόθεση άνθρακα στα σωματίδια του καταλύτη. Συμπεραίνεται ότι η συμβολή των αντιδράσεων (-R₅), (R₆) και (R₈) στη συνολική διεργασία είναι αμελητέα. Πρακτικά γίνεται μόνο η αντίδραση (R₂). Για την εύρεση της Ενέργειας Ενεργοποίησης της αντίδρασης (R₂) επαναλαμβάνεται η πρώτη σειρά πειραμάτων, με τα ίδια χαρακτηριστικά τροφοδοσίας (βλ. Πίνακας 10) σε χαμηλές θερμοκρασίες (270-330°C). Σε χαμηλές θερμοκρασίες η μετατροπή του CO₂ είναι χαμηλή (<20%), επομένως θεωρείται ότι επιτυγχάνεται διαφορική λειτουργία στον αντιδραστήρα. Σε συνθήκες διαφορικής λειτουργίας μπορεί εύκολα να υπολογιστεί ο μέσος ρυθμός της αντίδρασης (ανά μάζα καταλύτη), ο οποίος θεωρείται σταθερός σε όλα τα σημεία του αντιδραστήρα.

$$r' = \frac{F_{\text{CO}_2\text{in}} \cdot X_{\text{CO}_2}}{M_{\text{cat}}} \quad (3.2.6)$$

Με βάση την εξίσωση (3.2.6) και τις πειραματικά μετρούμενες τιμές μετατροπής του CO₂ μπορεί να υπολογιστεί ο μέσος ρυθμός της αντίδρασης σε κάθε θερμοκρασία. Στη συνέχεια, χρήσει της σχέσης του Arrhenius, μπορεί να εξαχθεί η Ενέργεια Ενεργοποίησης.

$$\text{Arrhenius: } \ln(r') = \ln(r'_0) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (3.2.7)$$

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται σε μορφή πίνακα στο Παράρτημα (Πίνακας Π.1 2) και σε μορφή διαγράμματος στη συνέχεια (Διάγραμμα 22). Στον οριζόντιο άξονα τοποθετούνται οι αντίστροφες θερμοκρασίες, ενώ στον κάθετο ο λογάριθμός του ρυθμού.



Διάγραμμα 22: Εμπορικός καταλύτης, προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων στην εξίσωση Arrhenius

Στα πειραματικά σημεία φέρεται με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων βέλτιστη ευθεία. Με τον τρόπο αυτό προσεγγίζεται η εξίσωση Arrhenius. Από την αποτέμνουσα μπορεί να υπολογιστεί ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης (r_0') και από την κλίση η Ενέργεια Ενεργοποίησης. Η ευθεία που προσεγγίζει με βέλτιστο τρόπο τα πειραματικά σημεία ($R^2=0.994$) είναι η εξής:

$$\ln(r') = 6.322 - 5.165 \cdot 10^3 \frac{1}{T} \quad (3.2.8)$$

Από τις σχέσεις (3.2.7), (3.2.8) προκύπτει ότι:

$$\frac{E_a}{R} = 5.165 \cdot 10^3 \Rightarrow E_a = 10.256 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης είναι:

$$r_0' = e^{6.322} = 9.274 \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{s}}$$

2.3.1.3. Προσδιορισμός κινητικού μοντέλου

Για τον προσδιορισμό του κινητικού μοντέλου έγιναν τρεις σειρές πειραμάτων. Στην πρώτη χρησιμοποιήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις εισόδου σε CO_2 (20-4%), στη δεύτερη χαμηλότερες (4-1%) και στην τρίτη πολύ χαμηλές (0.3-0.02%). Η θερμοκρασία διατηρήθηκε και στις τρεις περιπτώσεις σταθερή και ίση με 270°C . Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται σε μορφή πίνακα στο Παράρτημα (Πίνακας Π.1 3).

Κατ' αρχήν θεωρήθηκε η γενική κινητική έκφραση του ρυθμού:

$$r' = \frac{k_1 \cdot c_{\text{CO}_2}^{n_1} \cdot c_{\text{H}_2}^{n_2}}{1 + k_2 \cdot c_{\text{CO}_2} + k_3 \cdot c_{\text{H}_2}} \quad (3.2.9)$$

Επειδή ο αντιδραστήρας είναι εμβολικής ροής, οι συγκεντρώσεις του CO_2 και του H_2 αναφέρονται πάντα στο αντίστοιχο σημείο της κλίνης. Παρατηρείται δηλαδή μεταξύ των ορίων της κλίνης προφίλ συγκεντρώσεων. Λόγω της υψηλής συγκέντρωσης εισόδου του H_2 και επειδή αυτό βρίσκεται τις περισσότερες των περιπτώσεων σε περίσσεια ως προς το CO_2 , η συγκέντρωση H_2 που υπεισέρχεται στην έκφραση του ρυθμού θεωρείται ότι ταυτίζεται με τη συγκέντρωση εισόδου.

Το ισοζύγιο μάζας για αντιδραστήρα εμβολικής ροής για τη συγκεκριμένη κινητική και για ρυθμό εκπεφρασμένο ως προς τη μάζα του χρησιμοποιούμενου καταλύτη, έχει ως εξής:

$$\frac{M_{cat}}{Q} = \int_{c_{\text{CO}_2, out}}^{c_{\text{CO}_2, in}} \frac{1}{\frac{k_1 \cdot c_{\text{CO}_2}^{n_1} \cdot c_{\text{H}_2}^{n_2}}{1 + k_2 \cdot c_{\text{CO}_2} + k_3 \cdot c_{\text{H}_2}}} dc_{\text{CO}_2} \quad (3.2.10)$$

Για την εύρεση των σταθερών k_1, k_2, k_3, n_1, n_2 απαιτείται:

$$\sum_{i=1}^n \left[\frac{M_{cat}}{Q_i} - \int_{c_{CO_2out_i}}^{c_{CO_2in_i}} \frac{1}{k_1 \cdot c_{CO_2i}^{n_1} \cdot c_{H_2i}^{n_2}} \frac{dc_{CO_2}}{1 + k_2 \cdot c_{CO_2i} + k_3 \cdot c_{H_2i}} \right]^2 = 0 \quad (3.2.11)$$

όπου ο δείκτης i αναφέρεται στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις εισόδου του CO_2 , εξόδου του CO_2 , εισόδου του H_2 και ογκομετρικής παροχής κάθε πειράματος και το n στον αριθμό των πειραμάτων (Πίνακας Π.1 3). Χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο Levenberg–Marquardt υπολογίζονται οι σταθερές της έκφρασης του ρυθμού:

Πίνακας 11: Εμπορικός καταλύτης, σταθερές ρυθμού

Σταθερά	Μονάδες	Τιμή
k_1	$[\text{mol}^{-0.12} \cdot \text{min}^{0.12} / \text{kg}]$	48
k_2	$[\text{L} / \text{mol}]$	178
k_3	$[\text{L} / \text{mol}]$	188
n_1	$[-]$	0.41
n_2	$[-]$	0.71

Άρα η έκφραση του ρυθμού θα είναι:

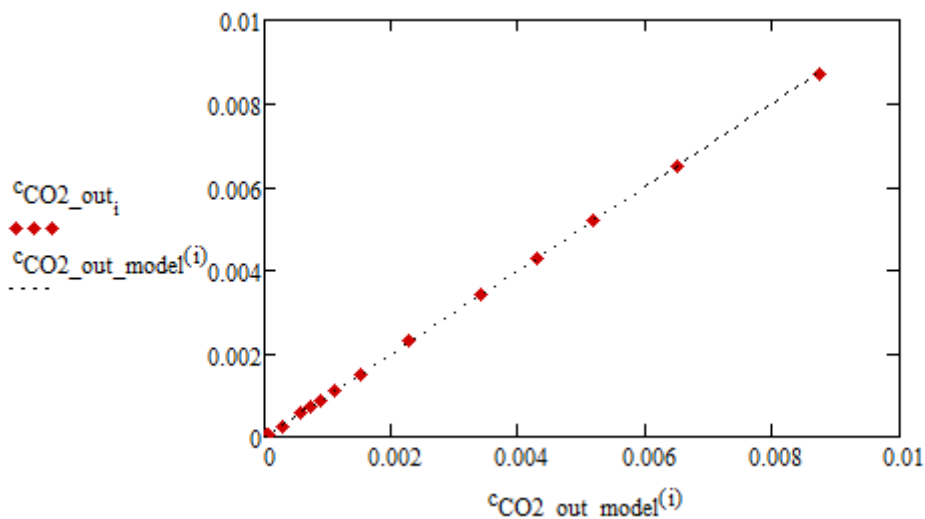
$$r' = \frac{48 \cdot c_{CO_2}^{0.41} \cdot c_{H_2}^{0.71}}{1 + 178 \cdot c_{CO_2} + 188 \cdot c_{H_2}} \quad (3.2.12)$$

Οι σταθερές k_2 , k_3 είναι σταθερές ρόφησης του CO_2 και του H_2 αντίστοιχα στην επιφάνεια του καταλύτη. Η σταθερά k_1 αποτελεί την κινητική σταθερά του ρυθμού. Από αυτήν δύναται να εξαχθεί ο ειδικός ρυθμός k_0 . Αν ληφθεί υπ' όψη η θερμοκρασία στην οποία αναφέρονται τα πειράματα (270°C) και η Ενέργεια Ενεργοποίησης (Κεφάλαιο 3 § 2.3.1.2):

$$k_0 = k_1 \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}} \Rightarrow k_0 = 6.5 \cdot 10^5 \frac{\text{mol}^{-0.12} \cdot \text{min}^{0.12}}{\text{kg}}$$

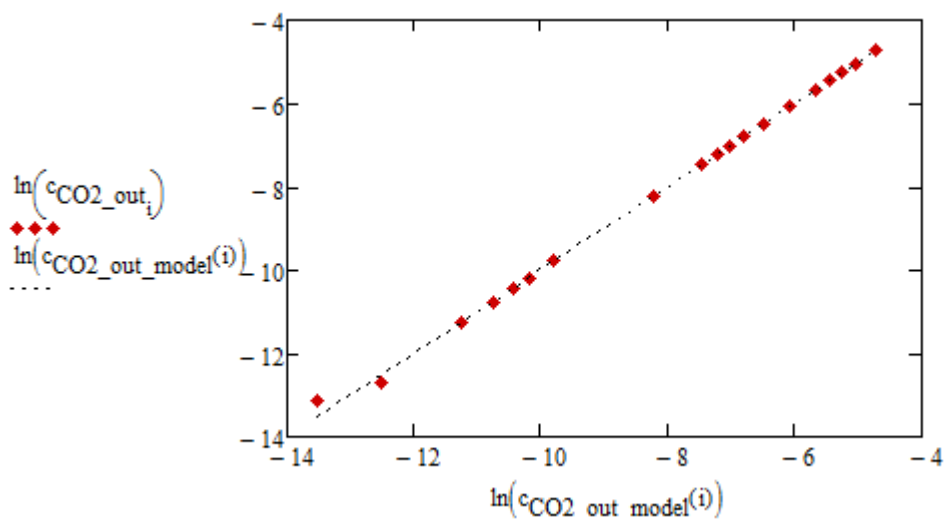
Για τον έλεγχο της αξιοπιστίας του κινητικού μοντέλου που αναπτύχθηκε, επιχειρείται δεδομένων των παροχών και των αρχικών συγκεντρώσεων CO_2 και H_2 (Πίνακας Π.1 3) και χρήσει του ισοζυγίου μάζας, να εξαχθούν οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις εξόδου του CO_2 . Αυτές οι συγκεντρώσεις συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες πειραματικές, θα αποφανθούν για την ευστοχία ή μη του μοντέλου. Από την παραπάνω διαδικασία προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα¹⁰:

¹⁰ Ο δείκτης i αναφέρεται στον αντίστοιχο αριθμό πειράματος (Πίνακας Π.1 3)



Διάγραμμα 23: Εμπορικός καταλύτης, πειραματικά αποτελέσματα/πρόρρηση κινητικού μοντέλου

Για την «εμφάνιση» των πειραματικών σημείων στις χαμηλές συγκεντρώσεις CO₂ παρουσιάζεται το Διάγραμμα 23 σε λογαριθμική κλίμακα:



Διάγραμμα 24: Εμπορικός καταλύτης, πειραματικά αποτελέσματα/πρόρρηση κινητικού μοντέλου (λογαριθμική κλίμακα)

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι το μοντέλο που αναπτύχθηκε, προσαρμόζεται με μεγάλη ακρίβεια στα πειραματικά αποτελέσματα και ιδιαίτερος στις υψηλές συγκεντρώσεις CO₂. Κρίνεται, επομένως, ως αξιόπιστο και ικανό να χρησιμοποιηθεί για πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος σε σημεία που δεν έγιναν πειραματικές μετρήσεις.

2.3.1.4. Διερεύνηση ύπαρξης εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς

Τα στάδια μιας καταλυτικής αντίδρασης είναι τα εξής^[70]:

1. Μεταφορά μάζας (διάχυση) του αντιδρώντος από την κύρια μάζα του ρευστού στην εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου
2. Διάχυση του αντιδρώντος από την είσοδο του πόρου, μέσω των πόρων του καταλύτη προς την αμέσως πλησιέστερη εσωτερική επιφάνεια του καταλύτη
3. Προσρόφηση του αντιδρώντος στην επιφάνεια του καταλύτη
4. Αντίδραση στην επιφάνεια του καταλύτη
5. Εκρόφηση των προϊόντων από την επιφάνεια του καταλύτη
6. Εσωτερική διάχυση των προϊόντων από το εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου προς την έξοδο του πόρου στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη
7. Μεταφορά μάζας των προϊόντων από την εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου προς την κύρια μάζα του ρευστού

Δεδομένου ότι ο καταλύτης είναι επιφανειακός, θα εξεταστεί η πρώτη περίπτωση, η ύπαρξη δηλαδή εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς. Για τη διερεύνηση της περίπτωσης αυτής, έγινε νέα σειρά πειραμάτων, στην οποία σε θερμοκρασία 280°C μεταβαλλόταν ο χρόνος χώρου του αντιδραστήρα μέσω της αλλαγής της ογκομετρικής παροχής εισόδου, ενώ διατηρούνταν σταθερή η συγκέντρωση των αντιδρώντων.

Πίνακας 12: Εμπορικός καταλύτης, συγκεντρώσεις ρεύματος τροφοδοσίας

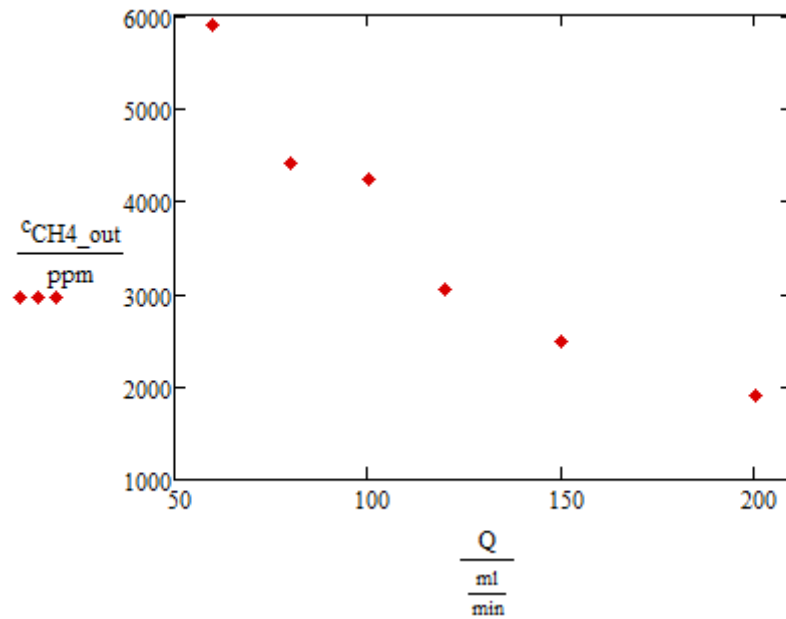
	He	CO ₂	H ₂
c_{in} [ppm]	666667	66667	266667

Γίνεται η υπόθεση ότι η μεταφορά του CO₂ από την κύρια μάζα του ρευστού προς την εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη αποτελεί το βραδύτερο στάδιο της ακολουθίας των στοιχειωδών βημάτων που περιγράφουν το μηχανισμό της αντίδρασης. Όλη η αντίσταση στη διάχυση από την κύρια μάζα του ρευστού προς την επιφάνεια εντοπίζεται στο οριακό στρώμα που περιβάλλει το καταλυτικό σωματίδιο. Στο στάδιο αυτό το αντιδρόν, με συγκέντρωση στην κύρια μάζα του ρευστού c_b , πρέπει να μετακινηθεί μέσω του οριακού στρώματος πάχους δ προς την εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου, όπου η συγκέντρωση είναι ίση με c_s . Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας είναι:

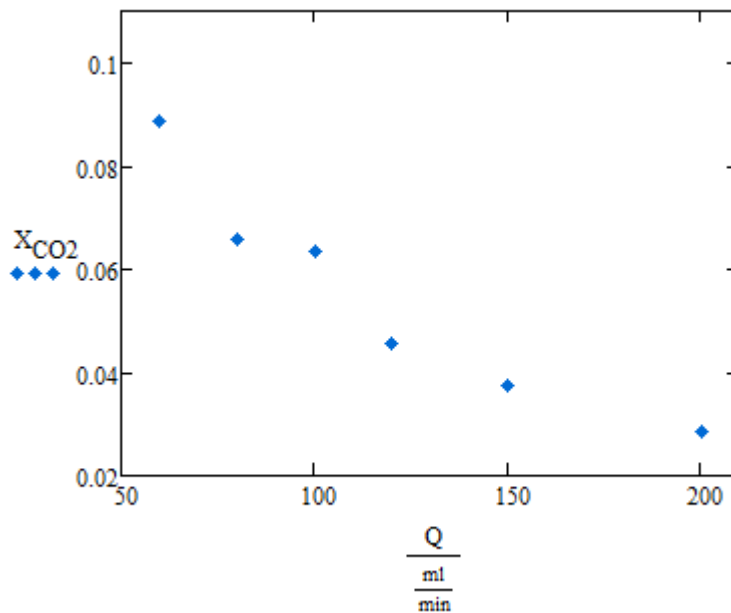
$$r = k_c(c_b - c_s) \quad (3.2.13)$$

Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας k_c , εξαρτάται από τις υδροδυναμικές συνθήκες, δηλαδή την ταχύτητα του ρευστού (v) και τη διάμετρο του σωματιδίου (d_p) και είναι ανάλογος του συντελεστή διάχυσης (D) και αντιστρόφως ανάλογος του πάχους της οριακής στοιβάδας (δ). Για μικρές ογκομετρικές παροχές, άρα και μικρές ταχύτητες του ρευστού πάνω από το καταλυτικό σωματίδιο, το οριακό στρώμα έχει μεγάλο πάχος, το χρονικό διάστημα μετακίνησης του αντιδρώντος προς την επιφάνεια είναι μεγάλο, με αποτέλεσμα ο συντελεστής μεταφοράς μάζας να είναι μικρός. Σαν αποτέλεσμα η μεταφορά μάζας μέσω του οριακού στρώματος επιβραδύνεται και περιορίζει το ρυθμό της συνολικής αντίδρασης. Καθώς η ογκομετρική παροχή, άρα και η ταχύτητα κατά μήκος του σωματιδίου αυξάνει, το οριακό στρώμα μικραίνει και ο ρυθμός μεταφοράς μάζας αυξάνεται. Σε πολύ μεγάλες ταχύτητες το οριακό στρώμα γίνεται τόσο μικρό, ώστε δεν προσφέρει καμιά αντίσταση στη διάχυση. Ως αποτέλεσμα, η εξωτερική μεταφορά μάζας δεν επηρεάζει πλέον το ρυθμό της αντίδρασης.

Τα πειραματικά αποτελέσματα παρατίθενται σε μορφή πίνακα στο Παράρτημα (Πίνακας Π.1 4) και σε μορφή διαγράμματος στη συνέχεια:



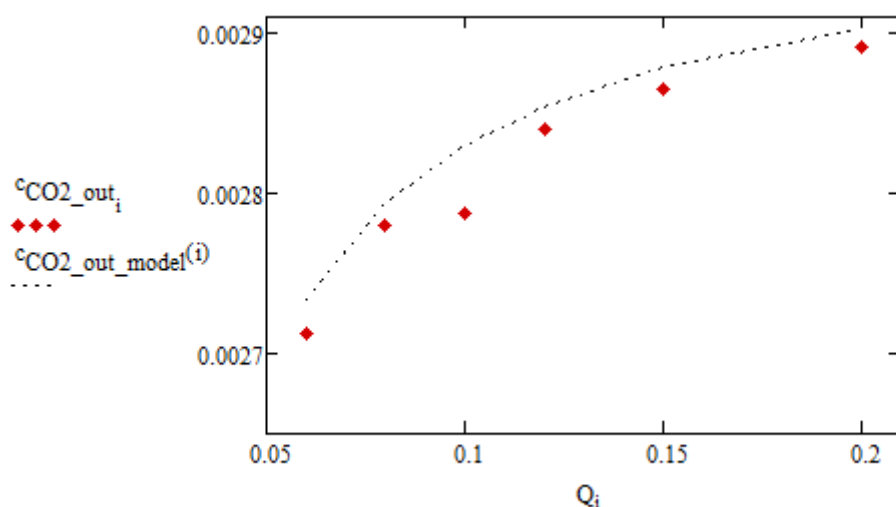
Διάγραμμα 25: Εμπορικός καταλύτης, συγκέντρωση εξόδου CH₄ συναρτήσει της ογκομετρικής παροχής



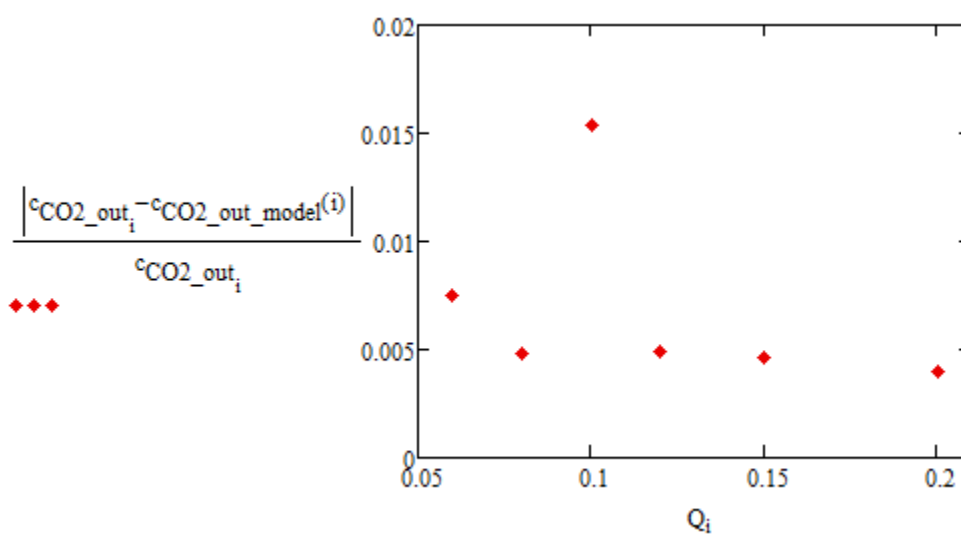
Διάγραμμα 26: Εμπορικός καταλύτης, μετατροπή CO₂ συναρτήσει της ογκομετρικής παροχής

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, η αύξηση της ογκομετρικής παροχής της τροφοδοσίας, η μείωση επομένως του χρόνου χώρου του αντιδραστήρα, οδηγεί σε μείωση της μετατροπής του CO₂, άρα και σε μείωση της συγκέντρωσης εξόδου του CH₄. Το αποτέλεσμα αυτό είναι λογικό καθώς μείωση του χρόνου χώρου του αντιδραστήρα σημαίνει μείωση του χρόνου αλληλεπίδρασης των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη. Η έκταση της δράσης επομένως περιορίζεται.

Ακολουθεί η σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων (συγκέντρωση εξόδου CO₂) με αυτά που προβλέπονται στις αντίστοιχες πειραματικές συνθήκες από το κινητικό μοντέλο που αναπτύχθηκε (Κεφάλαιο 3 § 2.3.1.3).¹¹



Διάγραμμα 27: Εμπορικός καταλύτης, πειραματικά αποτελέσματα/πρόρρηση κινητικού μοντέλου για αλλαγή του χρόνου χώρου



Διάγραμμα 28: Εμπορικός καταλύτης, απόκλιση πειραματικών αποτελεσμάτων από την πρόρρηση του κινητικού μοντέλου για αλλαγή του χρόνου χώρου

Παρατηρείται ότι το κινητικό μοντέλο περιγράφει με πολύ μεγάλη ακρίβεια τη συμπεριφορά του συστήματος. Η μεγαλύτερη απόκλιση που παρατηρείται μεταξύ πειραματικού σημείου και πρόρρησης του κινητικού μοντέλου είναι της τάξης του 1.5% (Διάγραμμα 28).

Στην περίπτωση ύπαρξης εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς, θα αναμενόταν, με βάση αυτά που προαναφέρθηκαν, αύξηση του ρυθμού της δράσης (μείωση της συγκέντρωσης

¹¹ Η ογκομετρική παροχή Q εκφράζεται σε [L/min]

εξόδου του CO₂, σε σχέση με την θεωρητική πρόρρηση του μοντέλου) με αύξηση της ογκομετρικής παροχής και αντίστοιχα μείωση του ρυθμού της δράσης (αύξηση της συγκέντρωσης εξόδου του CO₂, σε σχέση με την θεωρητική πρόρρηση του μοντέλου) με μείωση της ογκομετρικής παροχής. Τα πειραματικά σημεία παρουσιάζουν παρ' όλα αυτά ομοιόμορφη τάση (υπολείπονται ελάχιστα των θεωρητικά προβλεπόμενων) σε όλο το εύρος των παροχών. Κρίνεται, επομένως, ότι τα εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς είναι αμελητέα.

Η ελάχιστη απόκλιση των πειραματικών σημείων από τα θεωρητικά προβλεπόμενα, οφείλονται στη θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων (280°C), η οποία διαφέρει από τη θερμοκρασία στην οποία εξήχθησαν οι κινητικές σταθερές (270°C). Καθώς ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει με τη θερμοκρασία, είναι αναμενόμενο τα πειραματικά σημεία (συγκέντρωση εξόδου CO₂) να υπολείπονται των θεωρητικά προβλεπόμενων.

2.3.1.5. Μελέτη θερμικών φαινομένων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης

Όταν η χημική αντίδραση είναι τόσο ταχεία, ώστε η εκλυόμενη (ή η απορροφούμενη) θερμότητα στο, ή από το σωματίδιο δεν είναι δυνατόν να απομακρυνθεί αρκετά γρήγορα, έτσι ώστε η θερμοκρασία αυτού να παραμείνει πλησίον της θερμοκρασίας του ρευστού, τότε υπεισέρχονται στη διαδικασία τα λεγόμενα μη ισοθερμοκρασιακά φαινόμενα. Σε μια τέτοια κατάσταση αντιμετωπίζονται εν γένει δυο είδη τέτοιων φαινομένων:

- Ενδοσωματιδιακό ΔΤ. Η περίπτωση αυτή αναφέρεται στην ανάπτυξη διαφοράς θερμοκρασίας εντός του σωματιδίου
- ΔΤ στο οριακό στρώμα. Στην περίπτωση αυτή το σωματίδιο μπορεί να είναι θερμότερο (ή ψυχρότερο) από το περιβάλλον ρευστό

Στην περίπτωση των εξώθερμων αντιδράσεων απελευθερώνεται θερμότητα και τα σωματίδια είναι θερμότερα από το περιβάλλον ρευστό. Σαν αποτέλεσμα ο μη ισοθερμοκρασιακός ρυθμός αντίδρασης είναι πάντοτε υψηλότερος από τον ισοθερμοκρασιακό ρυθμό, μετρούμενο στις συνθήκες της κύριας μάζας του ρευστού. Αντίθετα, ο μη ισοθερμοκρασιακός ρυθμός των ενδόθερμων αντιδράσεων είναι μικρότερος από ότι ο ισοθερμοκρασιακός ρυθμός, διότι το σωματίδιο είναι ψυχρότερο από το περιβάλλον ρευστό.

Δεδομένου ότι ο καταλύτης είναι επιφανειακός, δεν αναμένεται ενδοσωματιδιακό ΔΤ. Υπάρχει όμως πιθανότητα ύπαρξης μη ισοθερμοκρασιακών φαινομένων στο οριακό στρώμα. Για ΔΤ στο λεπτό στρώμα εξισώνεται ο ρυθμός απομάκρυνσης θερμότητας μέσω του επιφανειακού στρώματος (φιλμ) με το ρυθμό παραγωγής θερμότητας στο σωματίδιο.^[71]

$$q_{\text{παραγόμενο}} = V_p \cdot r'''(c_{CO_2}, c_{H_2}) \cdot (-\Delta H_r) \quad (3.2.14)$$

$$q_{\text{απομακρυνόμενο}} = h \cdot S_p \cdot \Delta T_{\text{φιλμ}} \quad (3.2.15)$$

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι:

$$\Delta T_{\text{φιλμ}} = \frac{V_p \cdot r'''(c_{CO_2}, c_{H_2}) \cdot (-\Delta H_r)}{h \cdot S_p} \quad (3.2.16)$$

Όπου:

$$V_p = \pi \cdot \frac{d_p^3}{6} \quad (3.2.17)$$

$$S_p = \pi \cdot d_p^2 \quad (3.2.18)$$

$$V_r = \pi \cdot \frac{D_r^2}{4} \cdot L_r \quad (3.2.19)$$

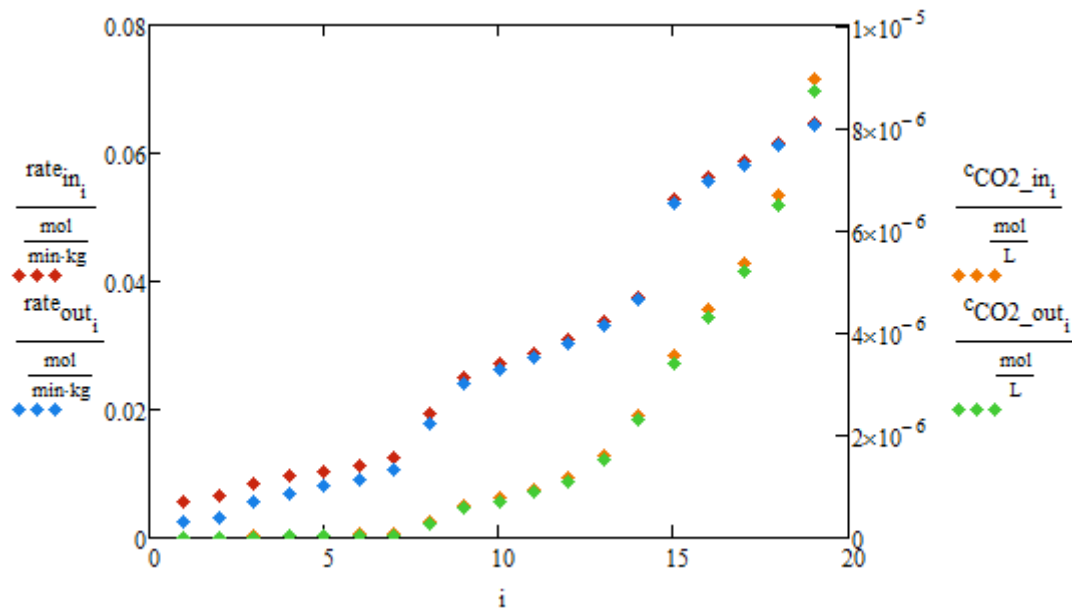
$$r''' = r' \cdot \frac{M_{cat}}{V_r} \quad (3.2.20)$$

Για τον υπολογισμό του $\Delta T_{\text{φιλμ}}$ χρησιμοποιούνται οι σειρές πειραμάτων της § 2.3.1.3 (Πίνακας Π.1 3) και τα εξής δεδομένα:

Πίνακας 13: Εμπορικός καταλύτης, Δεδομένα υπολογισμού $\Delta T_{\text{φιλμ}}$

Σύμβολο	Περιγραφή	Τιμή	Μονάδες
d_p	Διάμετρος σωματιδίου	3.3	[mm]
D_r	Διάμετρος αντιδραστήρα	7	[mm]
L_r	Μήκος αντιδραστήρα (κλίνης)	1	[cm]
M_{cat}	Μάζα καταλύτη	303.2	[mg]
$\Delta H_r(270^\circ\text{C})$	Μεταβολή ειδικής ενθαλπίας	-176.2	[kJ/mol]
h	Συντελεστής συναγωγής	0.044 ^[71]	[kW/m ² ·K]

Αναφέρθηκε προηγουμένως ότι κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης παρατηρείται «προφίλ» συγκεντρώσεων, άρα και ρυθμών. Αποδεικνύεται ότι ο ρυθμός της αντίδρασης λαμβάνει τη μέγιστη τιμή του στην είσοδο του αντιδραστήρα, (Διάγραμμα 29) όπου οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων λαμβάνουν μέγιστη τιμή.¹²

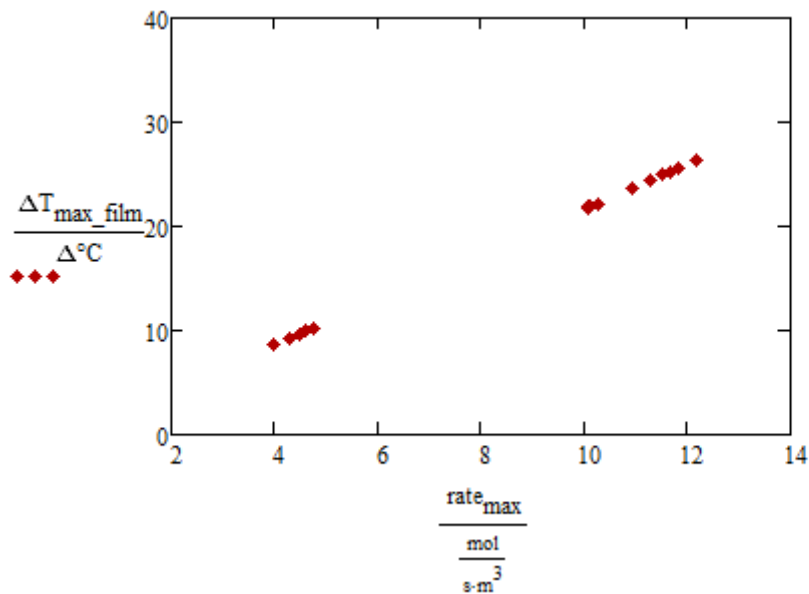


Διάγραμμα 29: Εμπορικός καταλύτης, σύγκριση ρυθμών αντίδρασης στην είσοδο και την έξοδο της καταλυτικής κλίνης

Επειδή η αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ είναι έντονα εξώθερμη, υψηλοί ρυθμοί αντίδρασης αναμένεται να οδηγήσουν σε υψηλότερα ΔT στο οριακό στρώμα ($\Delta T_{\text{φιλμ}}$). Για τον υπολογισμό, επομένως, της μέγιστης τιμής του $\Delta T_{\text{φιλμ}}$, θα γίνει χρήση του μέγιστου ρυθμού που αναφέρεται στις συγκεντρώσεις εισόδου των αντιδρώντων. Άρα θα είναι:

¹² Ο δείκτης i αναφέρεται στον αντίστοιχο αριθμό πειράματος (Πίνακας Π.1 3)

$$\Delta T_{\max_{\text{φιλμ}}} = \frac{V_p \cdot r'''(c_{CO_2in}, c_{H_2in}) \cdot (-\Delta H_r)}{h \cdot S_p} \quad (3.2.21)$$



Διάγραμμα 30: Εμπορικός καταλύτης, υπολογισμός μέγιστου $\Delta T_{\text{φιλμ}}$

Από το Διάγραμμα 30 φαίνεται ότι για τις παραδοχές που έγιναν, οι οριακές τιμές διαφοράς θερμοκρασίας στο οριακό στρώμα είναι:

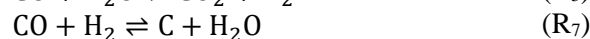
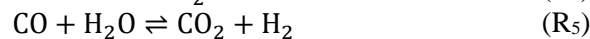
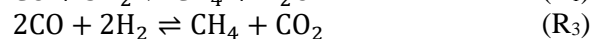
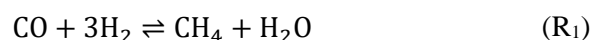
$$\min(\Delta T_{\max_{\text{φιλμ}}}) = 9^\circ\text{C}$$

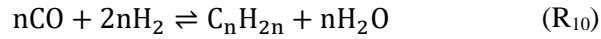
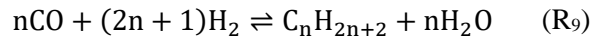
$$\max(\Delta T_{\max_{\text{φιλμ}}}) = 26^\circ\text{C}$$

Συμπεραίνεται, επομένως ότι υπάρχουν υπολογίσιμα θερμικά φαινόμενα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και δη ΔT στο οριακό στρώμα. Επειδή η αντίδραση είναι εξώθερμη, τα σωματίδια είναι κατά ΔT θερμότερα από το περιβάλλον ρευστό. Εν γένει, αν στα θερμά σωματίδια δεν συμβαίνουν επιζήμια φαινόμενα θερμικού σοκ, ή μείωση της καταλυτικής τους επιφάνειας λόγω σύντηξης, ή πτώση της εκλεκτικότητας, τότε επιδιώκεται μη ισοθερμοκρασιακή συμπεριφορά σε εξώθερμες αντιδράσεις. Στην προκειμένη περίπτωση, δεν ισχύει κάτι από τα παραπάνω, επομένως η ύπαρξη μη ισοθερμοκρασιακής συμπεριφοράς ευνοεί τη δράση.

2.3.1.6. Μελέτη θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας καταλύτη για τη διεργασία μεθανοποίησης CO προς παραγωγή CH₄

Στη διεργασία μεθανοποίησης του CO, οι πιθανές αντιδράσεις που γίνονται είναι οι παρακάτω (βλ. Πίνακας 1):



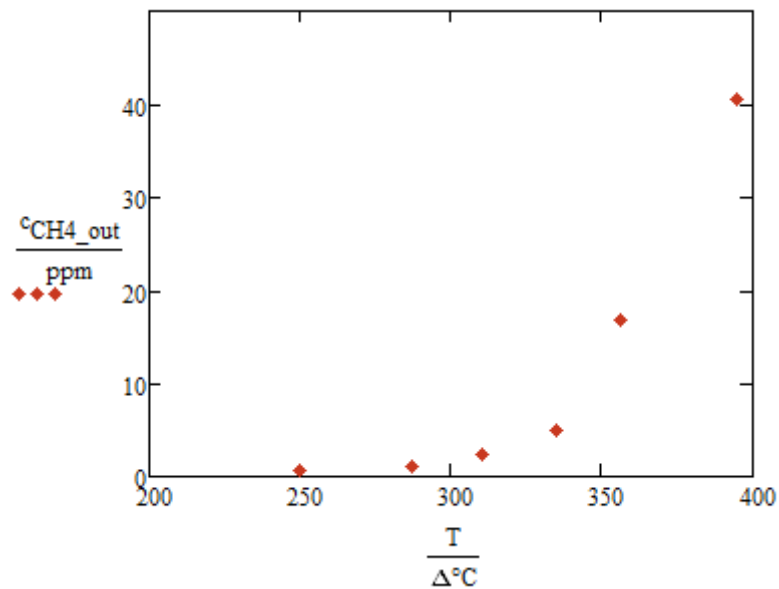


Τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της συμπεριφοράς του καταλύτη στη μεθανοποίηση του CO, φαίνονται στη συνέχεια (Πίνακας 14). Ως πηγή CO χρησιμοποιείται μίγμα CO/He συγκέντρωσης 20% σε CO.

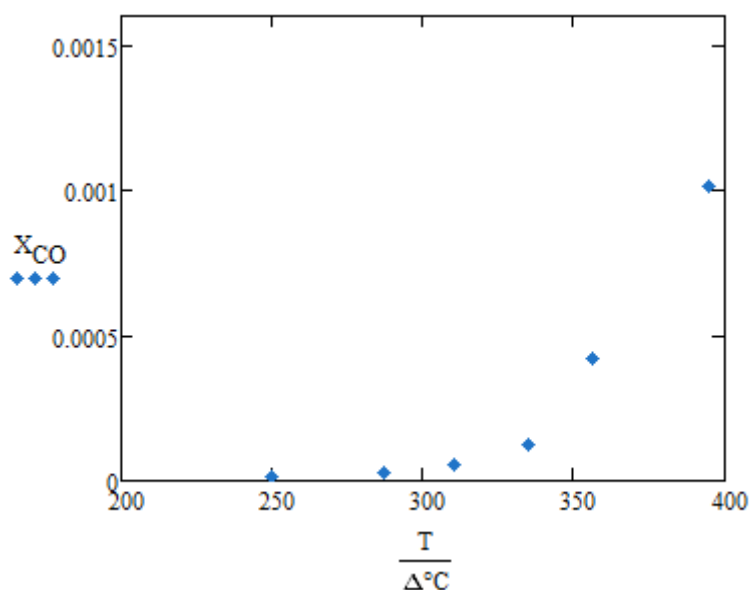
Πίνακας 14: Εμπορικός καταλύτης, χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας (μεθανοποίηση CO)

	He	CO/He	CO	H ₂	Total
Q _{in} [ml/min]	64	20	4	16	100
c _{in} [ppm]	640000		40000	160000	

Τα πειραματικά αποτελέσματα παρατίθενται σε μορφή πίνακα στο Παράρτημα (Πίνακας Π.1 5) και σε μορφή διαγράμματος στη συνέχεια:



Διάγραμμα 31: Εμπορικός καταλύτης, συγκέντρωση εξόδου CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας (μεθανοποίηση CO)



Διάγραμμα 32: Εμπορικός καταλύτης, μετατροπή CO συναρτήσει της θερμοκρασίας (μεθανοποίηση CO)

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η αντίδραση μεθανοποίησης του CO ευνοείται περισσότερο σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Η μέγιστη τιμή μετατροπής του CO στις συγκεκριμένες συνθήκες τροφοδοσίας (αρχικές συγκεντρώσεις, χρόνος χώρου αντιδραστήρα) είναι 0.1% στους 400°C. Η μετατροπή που επιτυγχάνεται θεωρείται αμελητέα. Πρακτικά το CO που εισέρχεται στον αντιδραστήρα, εξέρχεται αυτούσιο χωρίς να μετατραπεί σε προϊόντα. Κρίνεται επομένως, ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης είναι μη αποδοτικός στη συγκεκριμένη διεργασία.

2.3.2. Καταλύτης 1%Ru-TiO₂

Στην δεύτερη ενότητα πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε καταλύτης 1%Ru-TiO₂, ο οποίος προήλθε από το Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Τμήματος Χημικών Μηχανικών Πάτρας και τον καθηγητή Ξ. Βερούκιο. Ο καταλύτης αυτός έχει υδρογονωθεί για 2hr σε θερμοκρασία 400°C και είναι πορώδης. Χρήσει του συγκεκριμένου καταλύτη έγιναν τρεις σειρές πειραμάτων σε τρεις διαφορετικές κοκκομετρίες:

1. Μέση διάμετρος σωματιδίων: 1.25-2mm (300mg καταλύτη)
2. Μέση διάμετρος σωματιδίων: 160-315μm (300 mg καταλύτη)
3. Μέση διάμετρος σωματιδίων: 50-90μm (296mg καταλύτη)

2.3.2.1. 1%Ru-TiO₂-Μέση διάμετρος σωματιδίων 1.25-2mm

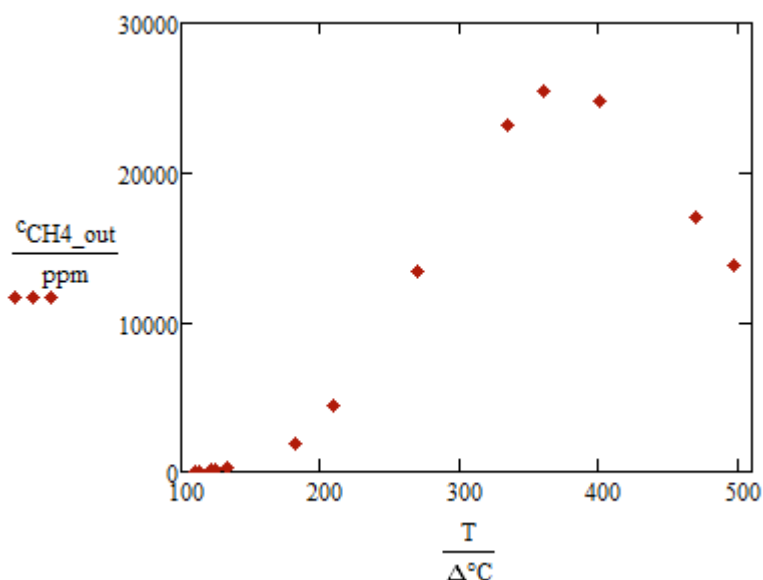
2.3.2.1.1. Μελέτη θερμοκρασιακού εύρους λειτουργία καταλύτη

Ακολουθείται ακριβώς η ίδια διαδικασία όπως στην § 2.3.1.1. Τα χαρακτηριστικά του ρεύματος τροφοδοσίας φαίνονται στη συνέχεια (Πίνακας 15):

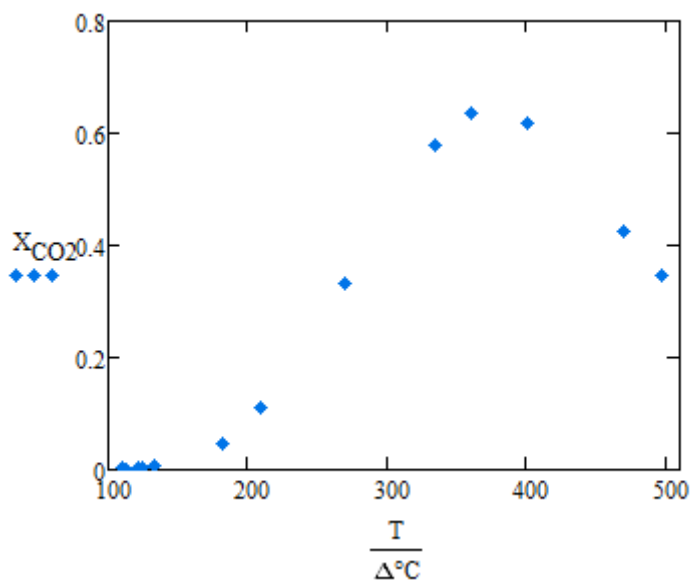
Πίνακας 15: 1%Ru-TiO₂ (1.25-2mm), χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας

	He	CO ₂	H ₂	Total
Q _{in} [ml/min]	80	4	16	100
c _{in} [ppm]	800000	40000	160000	

Τα πειραματικά αποτελέσματα παρατίθενται σε μορφή πίνακα στο Παράρτημα (Πίνακας Π.1 β) και σε μορφή διαγράμματος στη συνέχεια:



Διάγραμμα 33: 1%Ru-TiO₂ (1.25-2mm), συγκέντρωση εξόδου CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας



Διάγραμμα 34: 1%Ru-TiO₂ (1.25-2mm), μετατροπή CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ ευνοείται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Η μέγιστη τιμή μετατροπής του CO₂ στις συγκεκριμένες συνθήκες τροφοδοσίας (αρχικές συγκεντρώσεις, χρόνος χώρου αντιδραστήρα) είναι 64% στους 360°C.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες το σύστημα φτάνει σε Θερμοδυναμική Ισορροπία. Η αντίδραση είναι πλέον αμφίδρομη και μέρος των παραγόμενων προϊόντων επιστρέφει στην κατάσταση των αντιδρώντων. Ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση εξόδου του CH₄, όπως και η μετατροπή του CO₂, μειώνονται σημαντικά.

2.3.2.1.2. Εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης

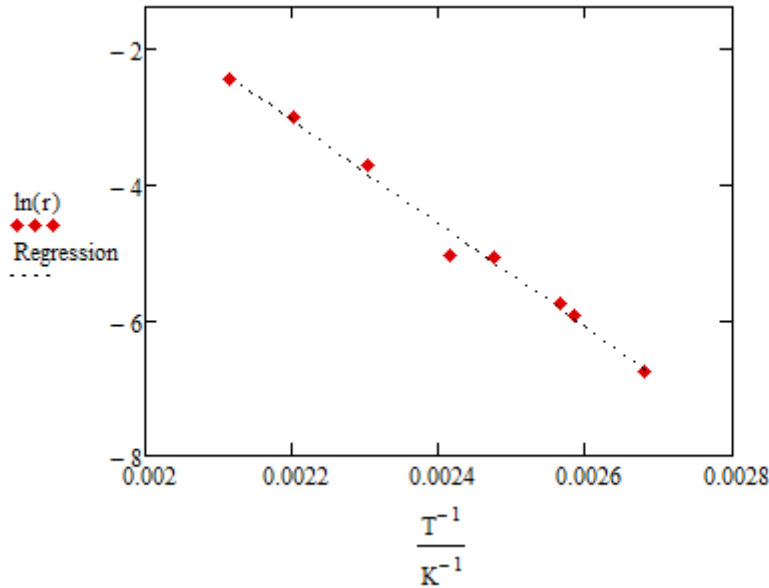
Όπως προαναφέρθηκε (Κεφάλαιο 3 § 2.3.1.2) στη διεργασία μεθανοποίησης του CO₂, οι πιθανές αντιδράσεις που γίνονται είναι οι παρακάτω:



Βάσει των αποτελεσμάτων της § 2.3.2.1.1 στο θερμοκρασιακό εύρος 100-400°C παρατηρείται πλήρης εκλεκτικότητα σε CH₄. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοείται η αντίδραση (-R₅) με αποτέλεσμα να μετράται CO στην έξοδο του αντιδραστήρα. Ενδεικτικά η συγκέντρωση CO στη θερμοκρασία των 500°C είναι της τάξης του 1%. Δεν παρατηρείται επίσης εναπόθεση άνθρακα στα σωματίδια του καταλύτη. Συμπεραίνεται ότι σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες η συμβολή των αντιδράσεων (-R₅), (R₆) και (R₈) στη συνολική διεργασία είναι αμελητέα. Πρακτικά γίνεται μόνο η αντίδραση (R₂).

Για την εύρεση της Ενέργειας Ενεργοποίησης της αντίδρασης (R₂) γίνονται πειράματα, διατηρώντας τα ίδια χαρακτηριστικά τροφοδοσίας (Πίνακας 15) σε χαμηλές θερμοκρασίες (100-200°C). Σε χαμηλές θερμοκρασίες η μετατροπή του CO₂ είναι χαμηλή (<15%), επομένως θεωρείται ότι επιτυγχάνεται διαφορική λειτουργία στον αντιδραστήρα. Σε συνθήκες διαφορικής λειτουργίας μπορεί εύκολα να υπολογιστεί ο μέσος ρυθμός της αντίδρασης (ανά μάζα καταλύτη), ο οποίος θεωρείται σταθερός σε όλα τα σημεία του αντιδραστήρα.

Με βάση την εξίσωση (3.2.6) και τις πειραματικά μετρούμενες τιμές μετατροπής του CO₂ μπορεί να υπολογιστεί ο μέσος ρυθμός της αντίδρασης σε κάθε θερμοκρασία. Στη συνέχεια χρήσιμη της σχέσης του Arrhenius, μπορεί να εξαχθεί η Ενέργεια Ενεργοποίησης. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται σε μορφή πίνακα στο Παράρτημα (Πίνακας Π.1 7) και σε μορφή διαγράμματος στη συνέχεια. Στον οριζόντιο άξονα τοποθετούνται οι αντίστροφες θερμοκρασίες, ενώ στον κάθετο ο λογάριθμος του ρυθμού.



Διάγραμμα 35: 1%Ru-TiO₂ (1.25-2mm), προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων στην εξίσωση Arrhenius

Στα πειραματικά σημεία φέρεται με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων βέλτιστη ευθεία. Με τον τρόπο αυτό προσεγγίζεται η εξίσωση Arrhenius. Από την αποτέμνουσα μπορεί να υπολογιστεί ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης (r_0') και από την κλίση η Ενέργεια Ενεργοποίησης. Η ευθεία που προσεγγίζει με βέλτιστο τρόπο τα πειραματικά σημεία ($R^2=0.989$) είναι η εξής:

$$\ln(r') = 13.601 - 7.579 \cdot 10^3 \frac{1}{T} \quad (3.2.22)$$

Από τις σχέσεις (3.2.7), (3.2.22) προκύπτει ότι:

$$\frac{E_a}{R} = 7.579 \cdot 10^3 \Rightarrow E_a = 15.051 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης είναι:

$$r_0' = e^{13.601} = 1.354 \cdot 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{s}}$$

2.3.2.1.3. Προσδιορισμός κινητικού μοντέλου

Για τον προσδιορισμό του κινητικού μοντέλου έγιναν τρεις σειρές πειραμάτων. Στην πρώτη χρησιμοποιήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις εισόδου σε CO₂ (15-6%), στη δεύτερη χαμηλότερες (4.1-0.7%) και στην τρίτη πολύ χαμηλές (0.22-0.03%). Η θερμοκρασία διατηρήθηκε και στις τρεις περιπτώσεις σταθερή και ίση με 170°C. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται σε μορφή πίνακα στο Παράρτημα (Πίνακας Π.1 8).

Θεωρήθηκε και πάλι η γενική κινητική έκφραση του ρυθμού:

$$r' = \frac{k_1 \cdot c_{CO_2}^{n_1} \cdot c_{H_2}^{n_2}}{1 + k_2 \cdot c_{CO_2} + k_3 \cdot c_{H_2}} \quad (3.2.9)$$

Επειδή ο αντιδραστήρας είναι εμβολικής ροής, οι συγκεντρώσεις του CO₂ και του H₂ αναφέρονται πάντα στο αντίστοιχο σημείο της κλίνης. Παρατηρείται δηλαδή μεταξύ των ορίων της κλίνης προφίλ συγκεντρώσεων. Λόγω της υψηλής συγκέντρωσης εισόδου του H₂ και επειδή αυτό βρίσκεται τις περισσότερες των περιπτώσεων σε περίσσεια ως προς το CO₂, η συγκέντρωση H₂ που υπεισέρχεται στην έκφραση του ρυθμού θεωρείται ότι ταυτίζεται με τη συγκέντρωση εισόδου.

Το ισοζύγιο μάζας για αντιδραστήρα εμβολικής ροής για τη συγκεκριμένη κινητική και για ρυθμό εκπεφρασμένο ως προς τη μάζα του χρησιμοποιούμενου καταλύτη, έχει ως εξής:

$$\frac{M_{cat}}{Q} = \int_{c_{CO_2out}}^{c_{CO_2in}} \frac{1}{\frac{k_1 \cdot c_{CO_2}^{n_1} \cdot c_{H_2}^{n_2}}{1 + k_2 \cdot c_{CO_2} + k_3 \cdot c_{H_2}}} dc_{CO_2} \quad (3.2.10)$$

Για την εύρεση των σταθερών k₁, k₂, k₃, n₁, n₂ απαιτείται:

$$\sum_{i=1}^n \left[\frac{M_{cat}}{Q_i} - \int_{c_{CO_2out_i}}^{c_{CO_2in_i}} \frac{1}{\frac{k_1 \cdot c_{CO_2i}^{n_1} \cdot c_{H_2i}^{n_2}}{1 + k_2 \cdot c_{CO_2i} + k_3 \cdot c_{H_2i}}} dc_{CO_2} \right]^2 = 0 \quad (3.2.11)$$

όπου ο δείκτης i αναφέρεται στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις εισόδου του CO₂, εξόδου του CO₂, εισόδου του H₂ και ογκομετρικής παροχής κάθε πειράματος και το n στον αριθμό των πειραμάτων (Πίνακας Π.1 8). Χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο Levenberg–Marquardt υπολογίζονται οι σταθερές της έκφρασης του ρυθμού:

Πίνακας 16: 1%Ru-TiO₂ (1.25-2mm), σταθερές ρυθμού

Σταθερά	Μονάδες	Τιμή
k ₁	[mol ^{-0.1} ·min ^{0.1} /kg]	23
k ₂	[L/mol]	243
k ₃	[L/mol]	89
n ₁	[-]	0.38
n ₂	[-]	0.72

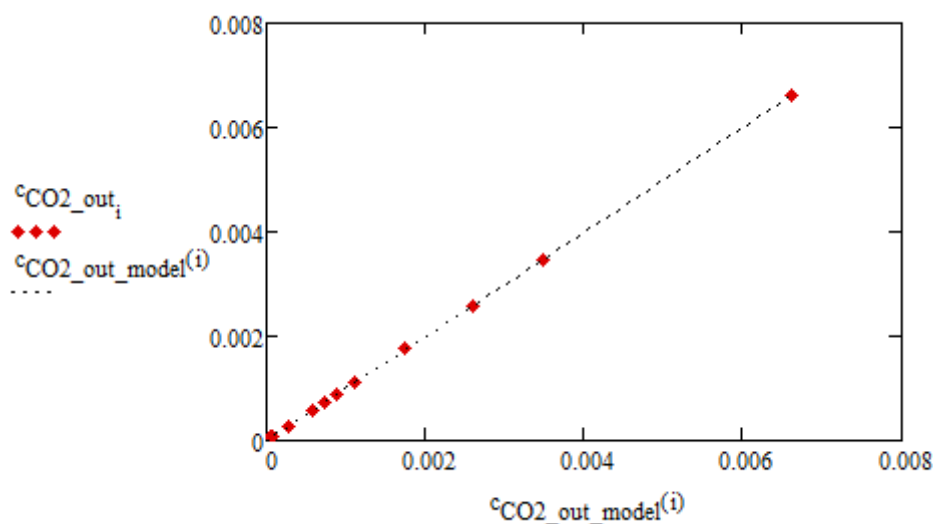
Άρα η έκφραση του ρυθμού θα είναι:

$$r' = \frac{23 \cdot c_{CO_2}^{0.38} \cdot c_{H_2}^{0.72}}{1 + 243 \cdot c_{CO_2} + 89 \cdot c_{H_2}} \quad (3.2.23)$$

Οι σταθερές k₂, k₃ είναι σταθερές ρόφησης του CO₂ και του H₂ αντίστοιχα στην επιφάνεια του καταλύτη. Η σταθερά k₁ αποτελεί την κινητική σταθερά του ρυθμού. Από αυτήν δύναται να εξαχθεί ο ειδικός ρυθμός k₀. Αν ληφθεί υπ' όψη η θερμοκρασία στην οποία αναφέρονται τα πειράματα (170°C) και η Ενέργεια Ενεργοποίησης (Κεφάλαιο 3 § 2.3.2.1.2):

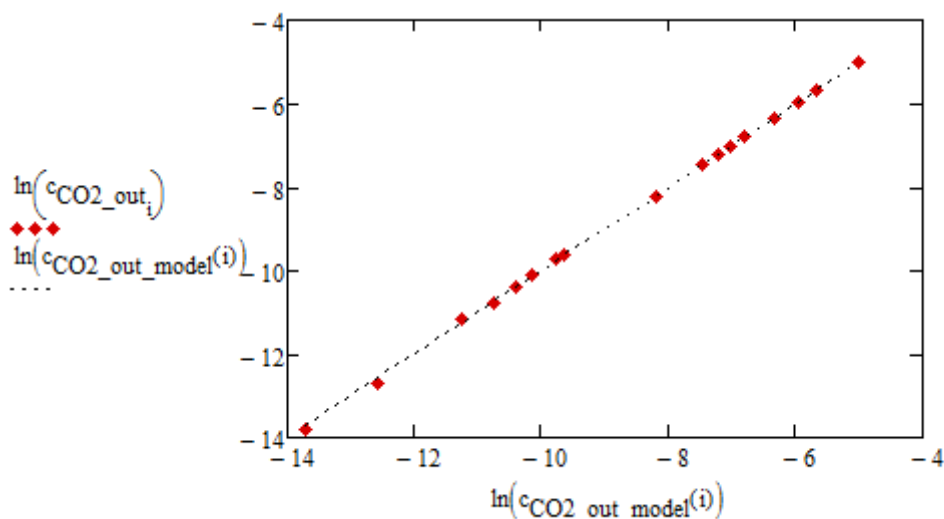
$$k_0 = k_1 \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}} \Rightarrow k_0 = 6.3 \cdot 10^8 \frac{\text{mol}^{-0.1} \cdot \text{min}^{0.1}}{\text{kg}}$$

Για τον έλεγχο της αξιοπιστίας του κινητικού μοντέλου που αναπτύχθηκε, επιχειρείται δεδομένων των παροχών και των αρχικών συγκεντρώσεων CO₂ και H₂ (Πίνακας Π.1 8) και χρήσει του ισοζυγίου μάζας, να εξαχθούν οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις εξόδου του CO₂. Αυτές οι συγκεντρώσεις συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες πειραματικές, θα αποφανθούν για την ευστοχία ή μη του μοντέλου. Από την παραπάνω διαδικασία προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα:



Διάγραμμα 36: 1%Ru-TiO₂ (1.25-2mm), πειραματικά αποτελέσματα/πρόρρηση κινητικού μοντέλου

Για την «εμφάνιση» των πειραματικών σημείων στις χαμηλές συγκεντρώσεις CO₂ παρουσιάζεται το Διάγραμμα 36 σε λογαριθμική κλίμακα:



Διάγραμμα 37: 1%Ru-TiO₂ (1.25-2mm), πειραματικά αποτελέσματα/πρόρρηση κινητικού μοντέλου (λογαριθμική κλίμακα)

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι το μοντέλο που αναπτύχθηκε, προσαρμόζεται με μεγάλη ακρίβεια στα πειραματικά αποτελέσματα. Κρίνεται, επομένως, ως αξιόπιστο και ικανό να χρησιμοποιηθεί για πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος σε σημεία που δεν έγιναν πειραματικές μετρήσεις.

2.3.2.1.4. Μελέτη θερμικών φαινομένων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης

Για τον πορώδη καταλύτη Ru-TiO₂, απαιτείται διερεύνηση και των δυο ειδών μη ισοθερμοκρασιακής επίδρασης (ΔΤ στο λεπτό φιλμ, ενδοσωματιδιακό ΔΤ).

Για ενδοσωματιδιακό ΔΤ, η απαιτούμενη έκφραση δίνεται από την απλή ανάλυση του Prater για οποιαδήποτε γεωμετρία σωματιδίου και για οποιαδήποτε κινητική. Ο Prater έδειξε ότι οι κατανομές των Τ και c μέσα στο σωματίδιο πρέπει να έχουν το ίδιο σχήμα εφόσον η θερμοκρασία και η συγκέντρωση στο σωματίδιο προκύπτουν από τον ίδιο τύπο διαφορικών εξισώσεων (εξισώσεις Laplace). Έτσι, σε οποιοδήποτε σημείο του σωματιδίου ισχύει^[71]:

$$-k \cdot \frac{dT}{dx} = D \cdot \frac{dc}{dx} \cdot (-\Delta H_r) \quad (3.2.24)$$

Για όλο το σωματίδιο θα ισχύει:

$$\Delta T_{\sigma\omega\mu} = \frac{D \cdot (c_s - c_{\kappa\acute{\epsilon}\nu\tau\rho\omicron}) \cdot (-\Delta H_r)}{k} \quad (3.2.25)$$

Όπου:

D: φαινόμενος συντελεστής διάχυσης [m²/s]

k: συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας¹³ [W/m·K]

c_s: επιφανειακή συγκέντρωση αντιδρώντος [mol/L]

Η εκτίμηση του άνω ορίου του ΔΤ_{σωμ}, δίνεται για υπόθεση μηδενικής συγκέντρωσης αντιδρώντος στο κέντρο του σωματιδίου και επιφανειακής συγκέντρωσης που αναφέρεται στη συγκέντρωση εισόδου (μέγιστη συγκέντρωση CO₂):

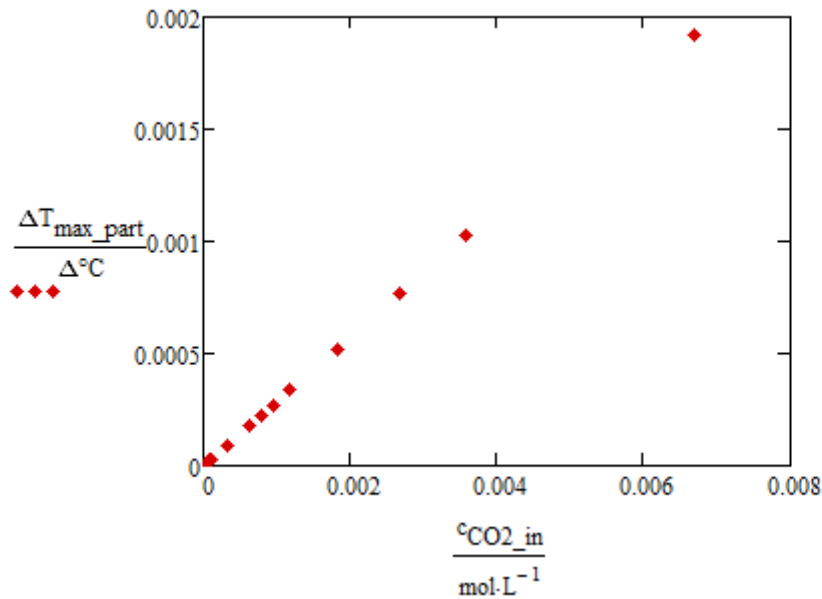
$$\Delta T_{\max\sigma\omega\mu} = \frac{D \cdot c_s \cdot (-\Delta H_r)}{k} \quad (3.3.26)$$

Για τον υπολογισμό του ΔΤ_{σωμ} χρησιμοποιούνται οι σειρές πειραμάτων της § 2.3.2.1.3 (Πίνακας Π.1 8) και τα εξής δεδομένα:

Πίνακας 17: 1%Ru-TiO₂ (1.25-2mm), δεδομένα υπολογισμού ΔΤ_{σωμ}

Σύμβολο	Περιγραφή	Τιμή	Μονάδες
D	Φαινόμενος συντελεστής διάχυσης	5·10 ⁻⁵ [71]	[m ² /hr]
k	Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας	8.3 [72]	[W/m·K]
ΔH _r (170°C)	Μεταβολή ειδικής ενθαλπίας	-171.7	[kJ/mol]

¹³ Αναφέρεται στο φορέα (TiO₂)



Διάγραμμα 38: 1%Ru-TiO₂ (1.25-2mm), υπολογισμός μέγιστου $\Delta T_{σωμ}$

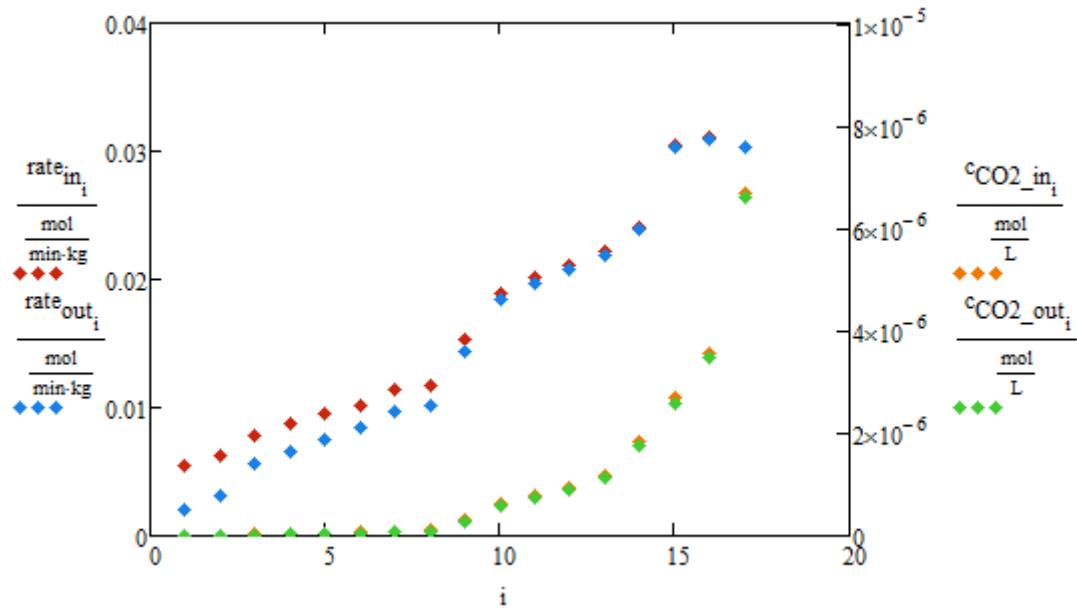
Από το Διάγραμμα 38, φαίνεται ότι η διαφορά θερμοκρασίας ένδον του σωματιδίου είναι αμελητέα. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η μέγιστη τιμή που μπορεί να πάρει το $\Delta T_{σωμ}$ είναι 0.002°C.

Για τον υπολογισμό του $\Delta T_{φιλμ}$ ακολουθούνται τα βήματα της § 2.3.1.5.

Πίνακας 18: 1%Ru-TiO₂ (1.25-2mm), δεδομένα υπολογισμού $\Delta T_{φιλμ}$

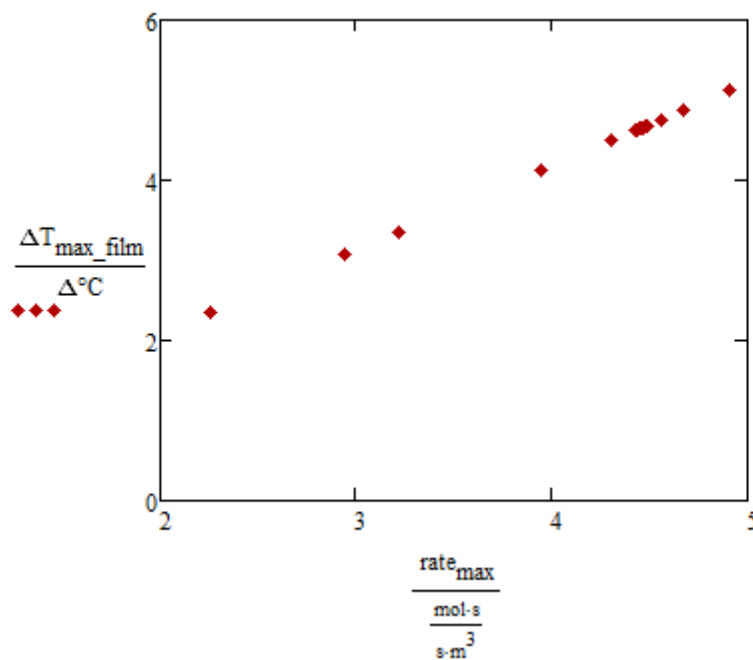
Σύμβολο	Περιγραφή	Τιμή	Μονάδες
d_p	Μέση διάμετρος σωματιδίου	1.625	[mm]
D_r	Διάμετρος αντιδραστήρα	7	[mm]
L_r	Μήκος αντιδραστήρα (κλίνης)	1	[cm]
M_{cat}	Μάζα καταλύτη	303.2	[mg]
$\Delta H_r(170^\circ C)$	Μεταβολή ειδικής ενθαλπίας	-171.7	[kJ/mol]
h	Συντελεστής συναγωγής	0.044 ^[71]	[kW/m ² ·K]

Αποδεικνύεται ότι ο ρυθμός της αντίδρασης λαμβάνει τη μέγιστη τιμή του στην είσοδο του αντιδραστήρα, όπου οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων λαμβάνουν τη μέγιστη τιμή. (Διάγραμμα 39).



Διάγραμμα 39: 1%Ru-TiO₂ (1.25-2mm), σύγκριση ρυθμών αντίδρασης στην είσοδο και την έξοδο της καταλυτικής κλίτης

Επειδή η αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ είναι έντονα εξώθερμη, υψηλοί ρυθμοί αντίδρασης αναμένεται να οδηγήσουν σε υψηλότερα $\Delta T_{\text{φιλμ}}$. Για τον υπολογισμό, επομένως, της μέγιστης τιμής του $\Delta T_{\text{φιλμ}}$, θα γίνει χρήση του μέγιστου ρυθμού που αναφέρεται στις συγκεντρώσεις εισόδου των αντιδρώντων. (βλ. Κεφάλαιο 3 § 2.3.1.5)



Διάγραμμα 40: 1%Ru-TiO₂ (1.25-2mm), υπολογισμός μέγιστου $\Delta T_{\text{φιλμ}}$

Από το Διάγραμμα 40 φαίνεται ότι για τις παραδοχές που έγιναν, οι οριακές τιμές διαφοράς θερμοκρασίας στο οριακό στρώμα είναι:

$$\min(\Delta T_{\text{max}_{\text{φιλμ}}}) = 2.3^{\circ}\text{C}$$

$$\max(\Delta T_{\max_{\text{φιλμ}}}) = 5.1^{\circ}\text{C}$$

Οι παραπάνω εκτιμήσεις για τα $\Delta T_{\text{σωμ}}$ και $\Delta T_{\text{φιλμ}}$, δείχνουν ότι τα σωματίδια του καταλύτη έχουν ομοιόμορφη θερμοκρασία στο εσωτερικό τους (αμελητέο $\Delta T_{\text{σωμ}}$), αλλά είναι θερμότερα από το περιβάλλον ρευστό.

2.3.2.2. 1%Ru-TiO₂-Μέση διάμετρος σωματιδίων 160-315μm

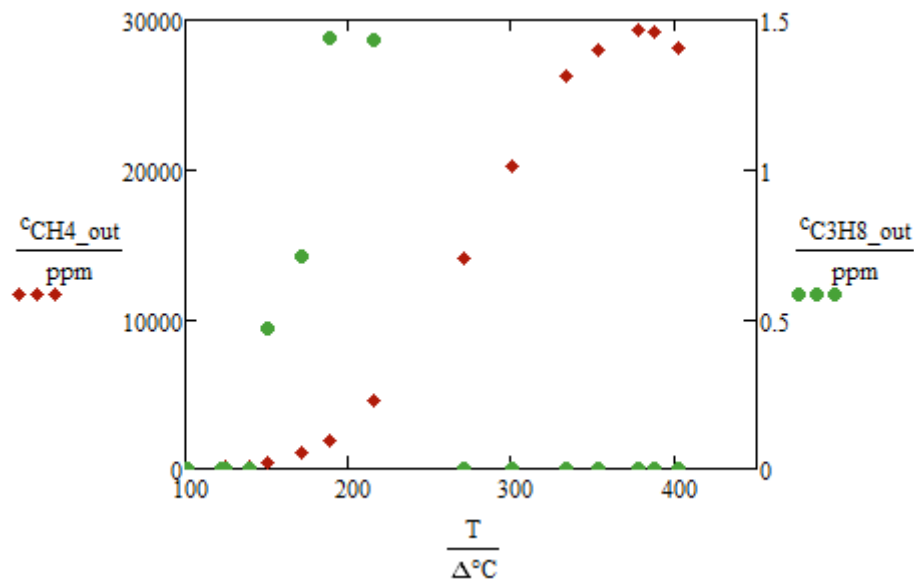
2.3.2.2.1. Μελέτη θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας καταλύτη

Ακολουθείται ακριβώς η ίδια διαδικασία όπως στην § 2.3.1.1. Τα χαρακτηριστικά του ρεύματος τροφοδοσίας φαίνονται στη συνέχεια (Πίνακας 19). Διατηρείται στοιχειομετρική αναλογία εισόδου H₂/CO₂ ίση με 4/1.

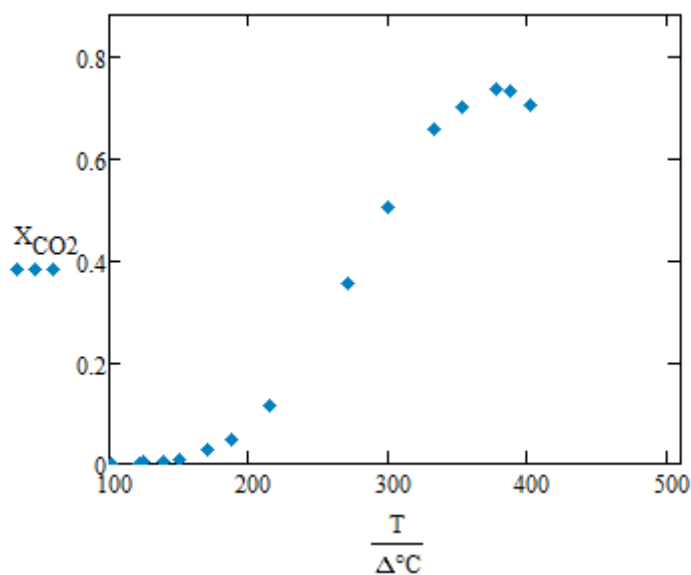
Πίνακας 19: 1%Ru-TiO₂ (160-315μm), χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας

	He	CO ₂	H ₂	Total
Q _{in} [ml/min]	80	4	16	100
c _{in} [ppm]	800000	40000	160000	

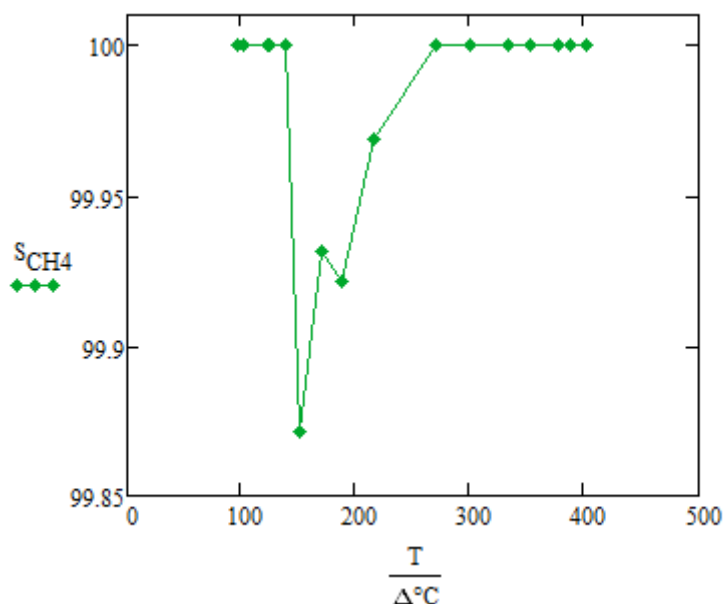
Τα πειραματικά αποτελέσματα παρατίθενται σε μορφή πίνακα στο Παράρτημα (Πίνακας Π.1 9) και σε μορφή διαγράμματος στη συνέχεια:



Διάγραμμα 41: 1%Ru-TiO₂ (160-315μm), συγκέντρωση εξόδου CH₄, C₃H₈ συναρτήσει της θερμοκρασίας



Διάγραμμα 42: 1%Ru-TiO₂ (160-315μm), μετατροπή CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας



Διάγραμμα 43: 1%Ru-TiO₂ (160-315μm), εκλεκτικότητα CH₄ ως προς C₃H₈

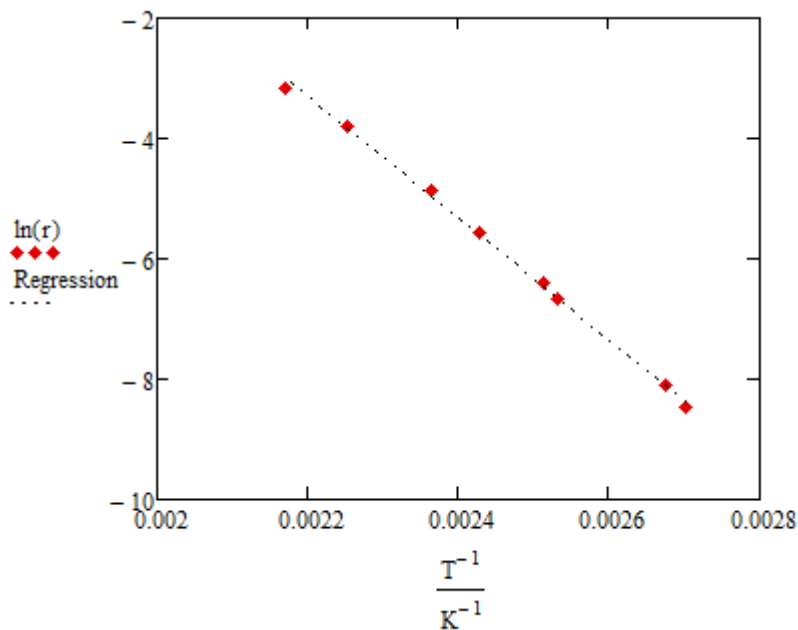
Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ ευνοείται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Η μέγιστη τιμή μετατροπής του CO₂ στις συγκεκριμένες συνθήκες τροφοδοσίας (αρχικές συγκεντρώσεις, χρόνος χώρου αντιδραστήρα) είναι 73% στους 377°C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες το σύστημα φτάνει σε Θερμοδυναμική Ισορροπία. Η αντίδραση είναι πλέον αμφίδρομη και μέρος των παραγόμενων προϊόντων επιστρέφει στην κατάσταση των αντιδρώντων. Ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση εξόδου του CH₄, όπως και η μετατροπή του CO₂, μειώνονται. Παρατηρείται επίσης ότι στο θερμοκρασιακό εύρος 150-215°C παράγεται προπάνιο (C₃H₈). Με βάση το κριτήριο της εκλεκτικότητας του CH₄ ως προς το C₃H₈ (Διάγραμμα 43), κρίνεται ότι η παραγωγή C₃H₈ είναι αμελητέα και μπορεί να αγνοηθεί.

2.3.2.2. Εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης

Βάσει των αποτελεσμάτων της § 2.3.2.2.1 στο θερμοκρασιακό εύρος 100-400°C παρατηρείται πολύ μεγάλη εκλεκτικότητα σε CH₄. Συμπεραίνεται, επομένως, ότι η συμβολή των παράπλευρων αντιδράσεων στη συνολική διεργασία είναι αμελητέα. Πρακτικά γίνεται μόνο η αντίδραση (R₂).

Για την εύρεση της Ενέργειας Ενεργοποίησης της αντίδρασης (R₂) γίνονται πειράματα, διατηρώντας τα ίδια χαρακτηριστικά τροφοδοσίας (Πίνακας 19) σε χαμηλές θερμοκρασίες (100-190°C). Σε χαμηλές θερμοκρασίες η μετατροπή του CO₂ είναι χαμηλή (<5%), επομένως θεωρείται ότι επιτυγχάνεται διαφορική λειτουργία στον αντιδραστήρα. Σε συνθήκες διαφορικής λειτουργίας μπορεί εύκολα να υπολογιστεί ο μέσος ρυθμός της αντίδρασης (ανά μάζα καταλύτη), ο οποίος θεωρείται σταθερός σε όλα τα σημεία του αντιδραστήρα.

Με βάση την εξίσωση (3.2.6) και τις πειραματικά μετρούμενες τιμές μετατροπής του CO₂ μπορεί να υπολογιστεί ο μέσος ρυθμός της αντίδρασης σε κάθε θερμοκρασία. Στη συνέχεια χρήσει της σχέσης του Arrhenius, μπορεί να εξαχθεί η Ενέργεια Ενεργοποίησης. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται σε μορφή πίνακα στο Παράρτημα (Πίνακας Π.1 10) και σε μορφή διαγράμματος στη συνέχεια. Στον οριζόντιο άξονα τοποθετούνται οι αντίστροφες θερμοκρασίες, ενώ στον κάθετο ο λογάριθμος του ρυθμού.



Διάγραμμα 44: 1%Ru-TiO₂ (160-315μm), προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων στην εξίσωση Arrhenius

Στα πειραματικά σημεία φέρεται με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων βέλτιστη ευθεία. Με τον τρόπο αυτό προσεγγίζεται η εξίσωση Arrhenius. Από την αποτέμνουσα μπορεί να υπολογιστεί ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης (r₀') και από την κλίση η Ενέργεια Ενεργοποίησης. Η ευθεία που προσεγγίζει με βέλτιστο τρόπο τα πειραματικά σημεία (R²=0.989) είναι η εξής:

$$\ln(r') = 18.781 - 1.005 \cdot 10^4 \frac{1}{T} \quad (3.2.27)$$

Από τις σχέσεις (3.2.7), (3.2.27) προκύπτει ότι:

$$\frac{E_a}{R} = 1.005 \cdot 10^4 \Rightarrow E_a = 19.952 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης είναι:

$$r'_0 = e^{18.781} = 2.389 \cdot 10^6 \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{s}}$$

2.3.2.3. 1%Ru-TiO₂-Μέση διάμετρος σωματιδίων 50-90μm

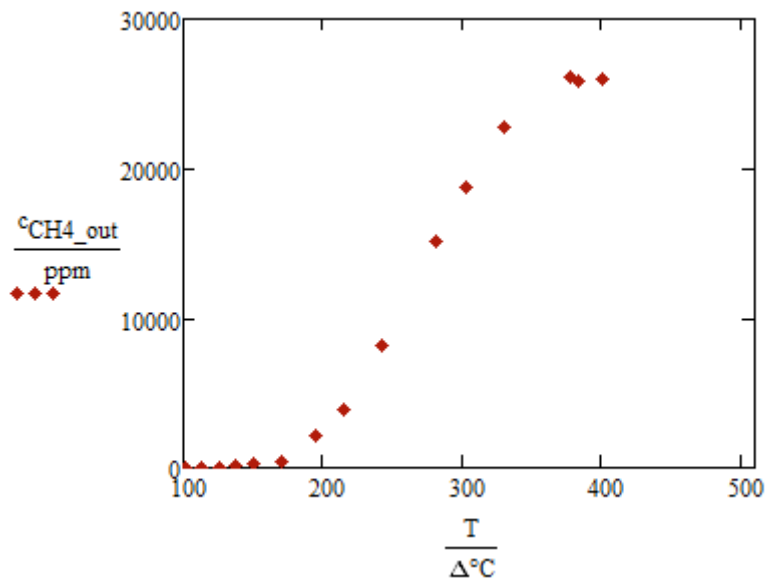
2.3.2.3.1. Μελέτη θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας καταλύτη

Ακολουθείται ακριβώς η ίδια διαδικασία όπως στην § 2.3.1.1. Τα χαρακτηριστικά του ρεύματος τροφοδοσίας φαίνονται στη συνέχεια (Πίνακας 20). Διατηρείται και πάλι στοιχειομετρική αναλογία εισόδου H₂/CO₂ ίση με 4/1.

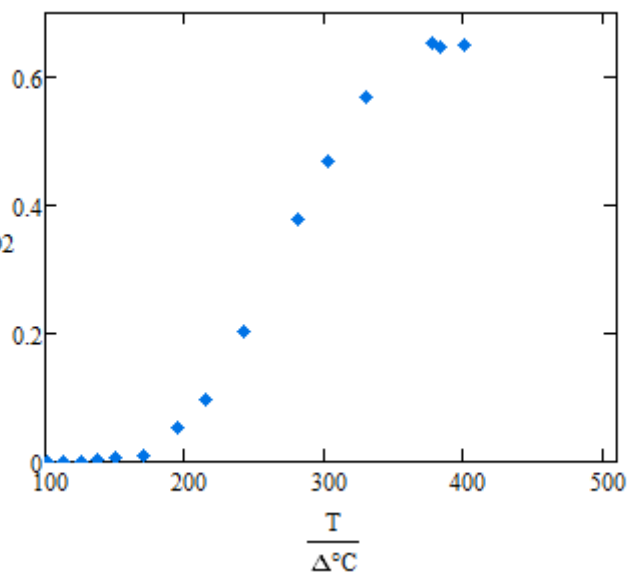
Πίνακας 20: 1%Ru-TiO₂ (50-90μm), χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας

	He	CO ₂	H ₂	Total
Q _{in} [ml/min]	80	4	16	100
c _{in} [ppm]	800000	40000	160000	

Τα πειραματικά αποτελέσματα παρατίθενται σε μορφή πίνακα στο Παράρτημα (Πίνακας Π.1 11) και σε μορφή διαγράμματος παρακάτω:



Διάγραμμα 45: 1%Ru-TiO₂ (50-90μm), συγκέντρωση εξόδου CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας



Διάγραμμα 46: 1%Ru-TiO₂ (50-90μm), μετατροπή CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας

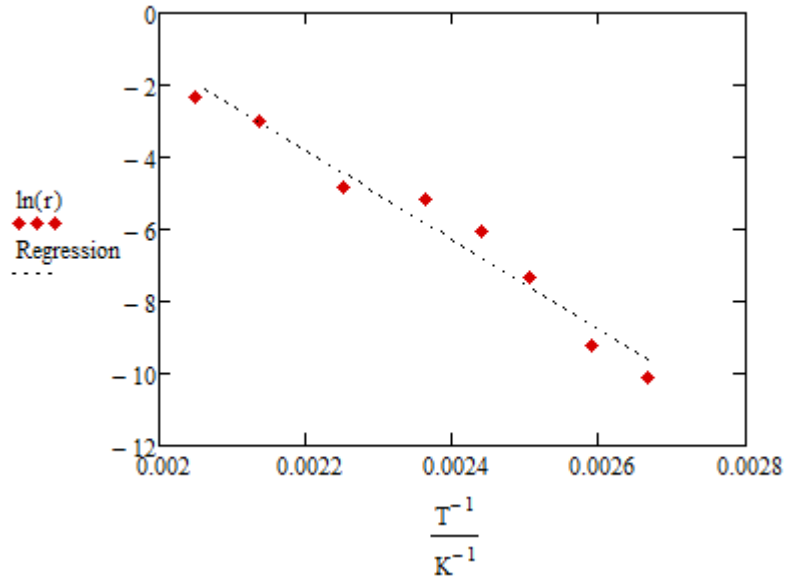
Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ ευνοείται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Η μέγιστη τιμή μετατροπής του CO₂ στις συγκεκριμένες συνθήκες τροφοδοσίας (αρχικές συγκεντρώσεις, χρόνος χώρου αντιδραστήρα) είναι 65% στους 377°C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες το σύστημα φτάνει σε Θερμοδυναμική Ισορροπία. Η αντίδραση είναι πλέον αμφίδρομη και μέρος των παραγόμενων προϊόντων επιστρέφει στην κατάσταση των αντιδρώντων. Ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση εξόδου του CH₄, όπως και η μετατροπή του CO₂, μειώνονται.

2.3.2.3.2. Εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης

Βάσει των αποτελεσμάτων της § 2.3.2.3.1 στο θερμοκρασιακό εύρος 100-400°C παρατηρείται πλήρης εκλεκτικότητα σε CH₄. Δεν παρατηρείται επίσης εναπόθεση άνθρακα στα σωματίδια του καταλύτη. Συμπεραίνεται, επομένως, ότι σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες η συμβολή των αντιδράσεων (-R₅), (R₆) και (R₈) στη συνολική διεργασία είναι αμελητέα. Πρακτικά γίνεται μόνο η αντίδραση (R₂).

Για την εύρεση της Ενέργειας Ενεργοποίησης της αντίδρασης (R₂) γίνονται πειράματα, διατηρώντας τα ίδια χαρακτηριστικά τροφοδοσίας (Πίνακας 20) σε χαμηλές θερμοκρασίες (100-215°C). Σε χαμηλές θερμοκρασίες η μετατροπή του CO₂ είναι χαμηλή (<10%), επομένως θεωρείται ότι επιτυγχάνεται διαφορετική λειτουργία στον αντιδραστήρα. Σε συνθήκες διαφορετικής λειτουργίας μπορεί εύκολα να υπολογιστεί ο μέσος ρυθμός της αντίδρασης (ανά μάζα καταλύτη), ο οποίος θεωρείται σταθερός σε όλα τα σημεία του αντιδραστήρα.

Με βάση την εξίσωση (3.2.6) και τις πειραματικά μετρούμενες τιμές μετατροπής του CO₂ μπορεί να υπολογιστεί ο μέσος ρυθμός της αντίδρασης σε κάθε θερμοκρασία. Στη συνέχεια χρήση της σχέσης του Arrhenius, μπορεί να εξαχθεί η Ενέργεια Ενεργοποίησης. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται σε μορφή πίνακα στο Παράρτημα (Πίνακας Π.1 12) και σε μορφή διαγράμματος παρακάτω. Στον οριζόντιο άξονα τοποθετούνται οι αντίστροφες θερμοκρασίες, ενώ στον κάθετο ο λογάριθμος του ρυθμού.



Διάγραμμα 47: 1%Ru-TiO₂ (50-90μm), προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων στην εξίσωση Arrhenius

Στα πειραματικά σημεία φέρεται με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων βέλτιστη ευθεία. Με τον τρόπο αυτό προσεγγίζεται η εξίσωση Arrhenius. Από την αποτέμνουσα μπορεί να υπολογιστεί ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης (r_0') και από την κλίση η Ενέργεια Ενεργοποίησης. Η ευθεία που προσεγγίζει με βέλτιστο τρόπο τα πειραματικά σημεία ($R^2=0.963$) είναι η εξής:

$$\ln(r') = 23.582 - 1.245 \cdot 10^4 \frac{1}{T} \quad (3.2.28)$$

Από τις σχέσεις (3.2.7), (3.2.28) προκύπτει ότι:

$$\frac{E_a}{R} = 1.245 \cdot 10^4 \Rightarrow E_a = 24.730 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης είναι:

$$r_0' = e^{23.582} = 2.906 \cdot 10^8 \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{s}}$$

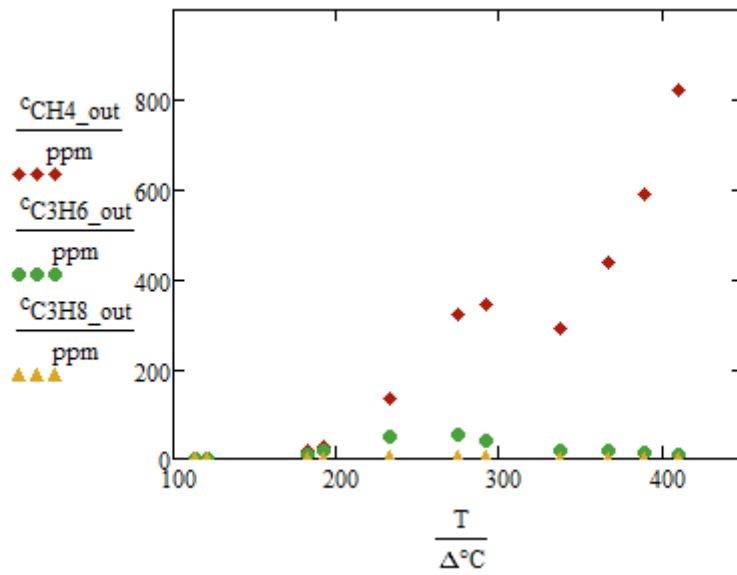
2.3.2.3.3. Μελέτη θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας καταλύτη για τη διεργασία μεθανοποίησης CO προς παραγωγή CH₄

Τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της συμπεριφοράς του καταλύτη στη μεθανοποίηση του CO, φαίνονται στη συνέχεια (Πίνακας 21). Ως πηγή CO χρησιμοποιείται μίγμα CO/He συγκέντρωσης 20% σε CO.

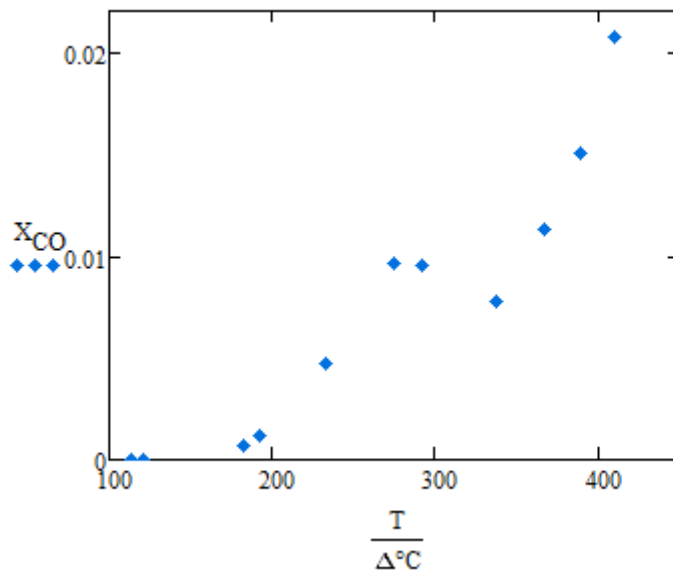
Πίνακας 21: 1%Ru-TiO₂ (50-90μm), χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας (μεθανοποίηση CO)

	He	CO/He	CO	H ₂	Total
Q _{in} [ml/min]	64	20	4	16	100
c _{in} [ppm]	640000		40000	160000	

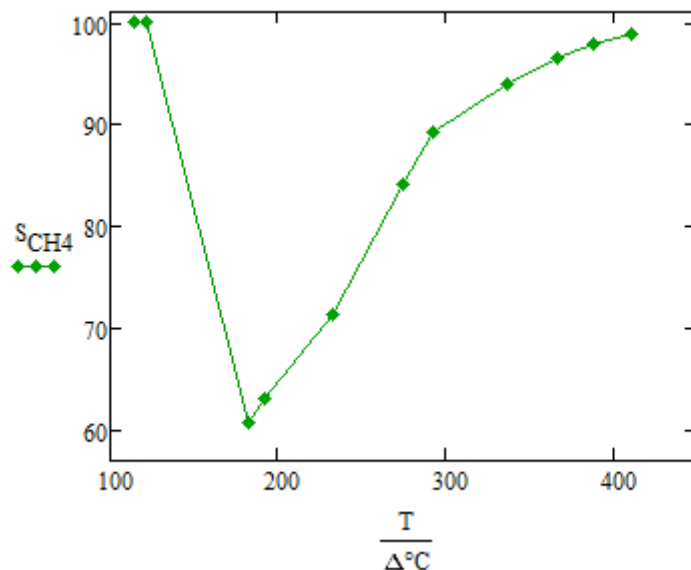
Τα πειραματικά αποτελέσματα παρατίθενται σε μορφή πίνακα στο Παράρτημα (Πίνακας Π.1 13) και σε μορφή διαγράμματος παρακάτω:



Διάγραμμα 48: 1%Ru-TiO₂ (50-90μm), συγκέντρωση εξόδου CH₄, C₃H₆, C₃H₈ συναρτήσει της θερμοκρασίας (μεθανοποίηση CO)



Διάγραμμα 49: 1%Ru-TiO₂ (50-90μm), μετατροπή CO συναρτήσει της θερμοκρασίας (μεθανοποίηση CO)



Διάγραμμα 50: 1%Ru-TiO₂ (50-90μm), εκλεκτικότητα CH₄ ως προς C₃H₆ και C₃H₈ (μεθανοποίηση CO)

Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση εξόδου του CH₄, το οποίο αποτελεί επιθυμητό προϊόν, αυξάνεται μέχρι τη θερμοκρασία των 290°C. Στη συνέχεια παρατηρείται τόσο στην συγκέντρωση του CH₄, όσο και σε αυτές των παραπροϊόντων (C₃H₆, C₃H₈) σταδιακή μείωση. Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, οι συγκεντρώσεις των παραπροϊόντων εξακολουθούν να μειώνονται, ενώ η συγκέντρωση του CH₄ αυξάνεται απότομα. Με βάση τα παραπάνω η εκλεκτικότητα του μεθανίου, σχηματίζει ελάχιστο (60%) στη θερμοκρασία των 190°C, ενώ σε θερμοκρασίες άνω των 350°C πλησιάζει το 100%. Η μετατροπή του CO παραμένει σε κάθε περίπτωση πολύ χαμηλή. Ενδεικτικά, στο θερμοκρασιακό εύρος των πειραμάτων που έγιναν, η μέγιστη μετατροπή που παρατηρήθηκε ήταν 2% στη θερμοκρασία των 410°C.

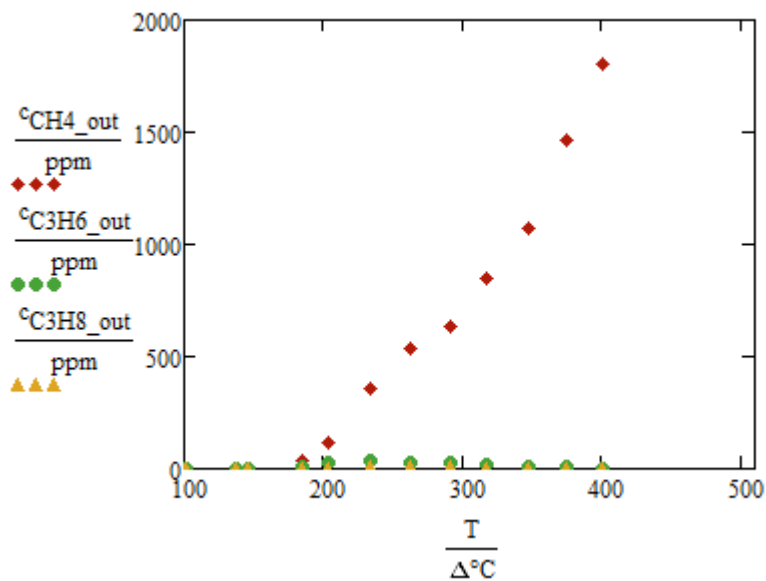
2.3.2.3.4. Μελέτη θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας καταλύτη για τη διεργασία ταυτόχρονης μεθανοποίησης CO₂ και CO προς παραγωγή CH₄

Στην περίπτωση ταυτόχρονης μεθανοποίησης των CO₂ και CO, γίνονται θεωρητικά όλες οι αντιδράσεις (Πίνακας 1). Τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας φαίνονται στη συνέχεια (Πίνακας 22). Διατηρείται, όπως σε όλες τις περιπτώσεις, ο ίδιος χρόνος χώρου αντιδραστήρα. Ως πηγή CO χρησιμοποιείται μίγμα CO/He συγκέντρωσης 20% σε CO.

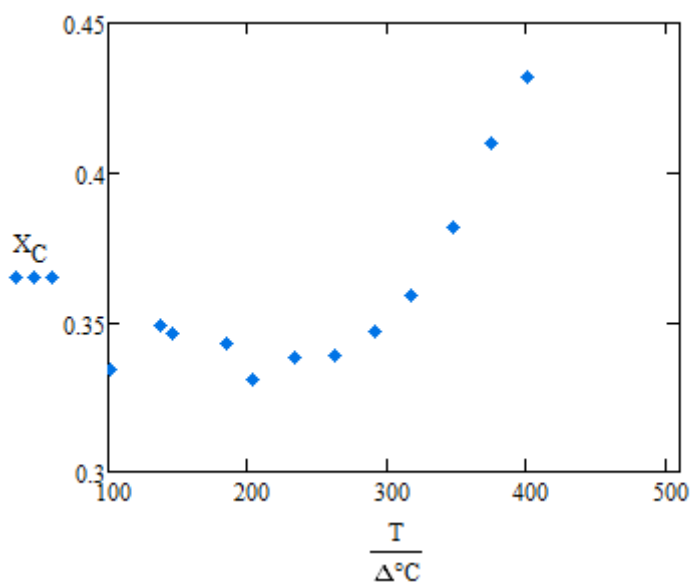
Πίνακας 22: 1%Ru-TiO₂ (50-90μm), χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας (μεθανοποίηση CO₂+CO)

	He	CO ₂	CO/He	CO	H ₂	Total
Q _{in} [ml/min]	64	4	10	2	22	100
c _{in} [ppm]	640000	40000		20000	220000	

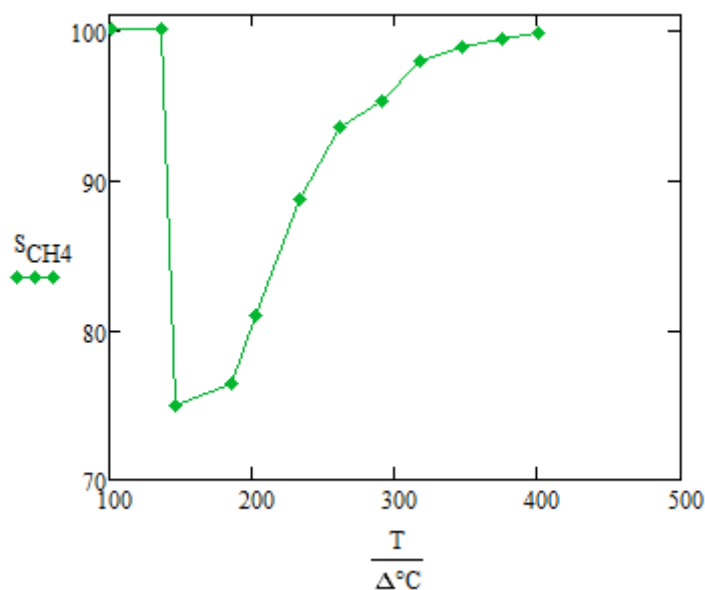
Τα πειραματικά αποτελέσματα παρατίθενται σε μορφή πίνακα στο Παράρτημα (Πίνακας Π.1 14) και σε μορφή διαγράμματος παρακάτω:



Διάγραμμα 51: 1%Ru-TiO₂ (50-90μm), συγκέντρωση εξόδου CH₄, C₃H₆, C₃H₈ συναρτήσει της θερμοκρασίας (μεθανοποίηση CO₂+CO)



Διάγραμμα 52 1%Ru-TiO₂ (50-90μm), μετατροπή C συναρτήσει της θερμοκρασίας (μεθανοποίηση CO₂+CO)



Διάγραμμα 53: 1%Ru-TiO₂ (50-90μm), εκλεκτικότητα CH₄ ως προς C₃H₆ και C₃H₈ (μεθανοποίηση CO₂+CO)

Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση εξόδου του CH₄, το οποίο αποτελεί επιθυμητό προϊόν, αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Οι συγκεντρώσεις των παραπροϊόντων (C₃H₆, C₃H₈) αυξάνονται μέχρι τη θερμοκρασία των 250°C και στη συνέχεια ακολουθούν καθοδική πορεία. Με βάση τα παραπάνω η εκλεκτικότητα του μεθανίου, σχηματίζει ελάχιστο (75%) στη θερμοκρασία των 146°C, ενώ σε θερμοκρασίες άνω των 350°C πλησιάζει το 100%. Η μετατροπή του συνολικού C είναι σε κάθε περίπτωση υψηλότερη αυτής που μετρήθηκε στη μεθανοποίηση του CO και χαμηλότερη αυτής στη μεθανοποίηση του CO₂.

2.3.3. Καταλύτης Ni-SBA

Στην τρίτη ενότητα πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε πορώδης καταλύτης Ni-SBA. Ο καταλύτης υδρογονώθηκε για 2hr σε θερμοκρασία 400°C. Τα χαρακτηριστικά του καταλύτη παρουσιάζονται στη συνέχεια (Πίνακας 23):

Πίνακας 23: Χαρακτηριστικά καταλύτη Ni-SBA

Ποσότητα [mg]	201
Μέση διάμετρος σωματιδίων [μm]	160-315

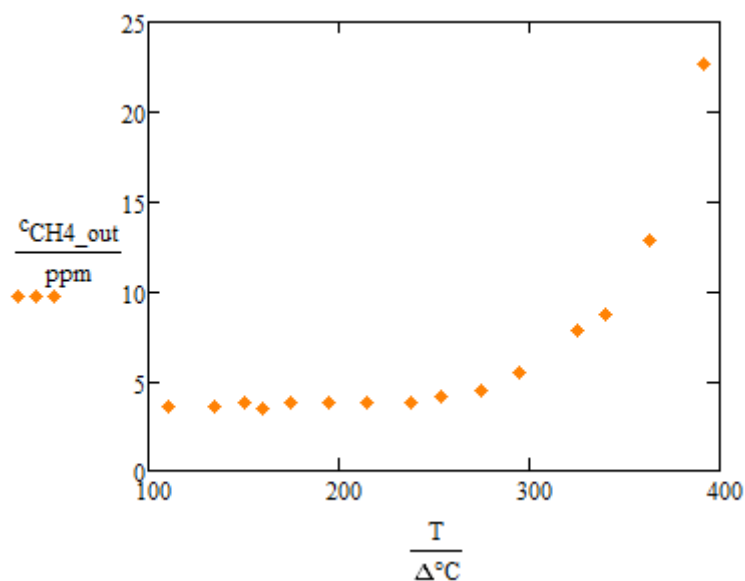
2.3.3.1. Μελέτη θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας καταλύτη

Ακολουθείται ακριβώς η ίδια διαδικασία όπως στην § 2.3.1.1. Όσο αφορά τα χαρακτηριστικά του ρεύματος τροφοδοσίας, διατηρείται και πάλι στοιχειομετρική αναλογία εισόδου H₂/CO₂ ίση με 4/1.

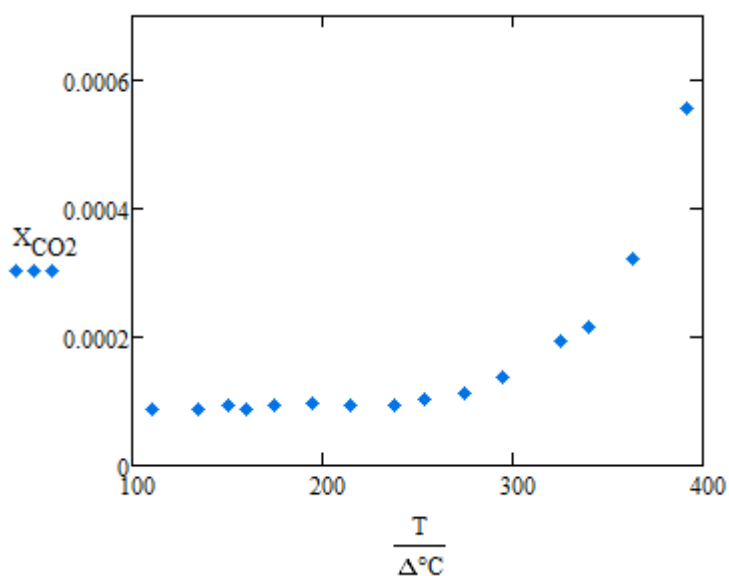
Πίνακας 24: Ni-SBA(160-315μm), χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας

	He	CO ₂	H ₂	Total
Q _{in} [ml/min]	80	4	16	100
c _{in} [ppm]	800000	40000	160000	

Τα πειραματικά αποτελέσματα παρατίθενται σε μορφή πίνακα στο Παράρτημα (Πίνακας Π.1 15) και σε μορφή διαγράμματος στη συνέχεια:



Διάγραμμα 54: Ni-SBA (160-315μm), συγκέντρωση εξόδου CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας



Διάγραμμα 55: Ni-SBA (160-315μm), μετατροπή CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας

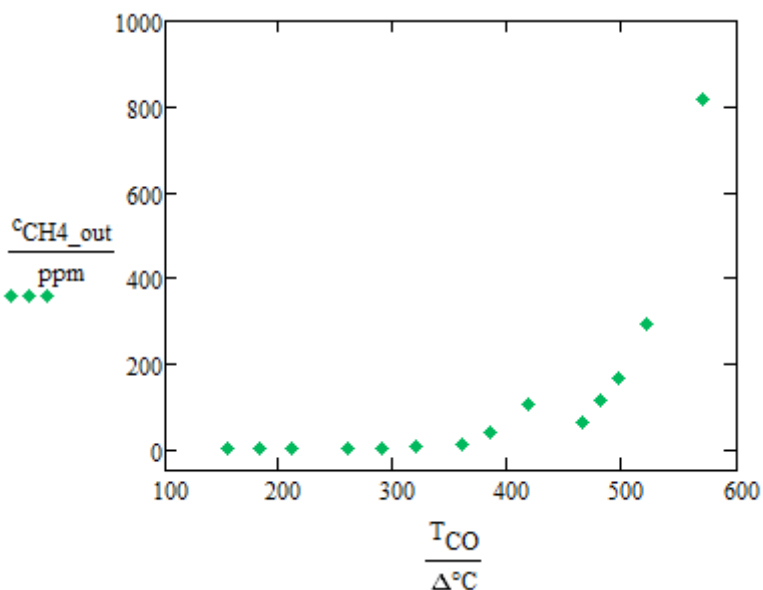
Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ ευνοείται περισσότερο σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Η μέγιστη τιμή μετατροπής του CO₂ στις συγκεκριμένες συνθήκες τροφοδοσίας (αρχικές συγκεντρώσεις, χρόνος χώρου αντιδραστήρα) είναι 0.056% στους 392°C. Η μετατροπή που επιτυγχάνεται θεωρείται αμελητέα. Πρακτικά το CO₂ που εισέρχεται στον αντιδραστήρα, εξέρχεται αυτούσιο χωρίς να μετατραπεί σε προϊόντα. Κρίνεται, επομένως, ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης είναι μη αποδοτικός στη συγκεκριμένη διεργασία.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η συμπεριφορά του καταλύτη στη διεργασία μεθανοποίησης του CO. Τα χαρακτηριστικά του ρεύματος τροφοδοσίας φαίνονται στη συνέχεια (Πίνακας 25):

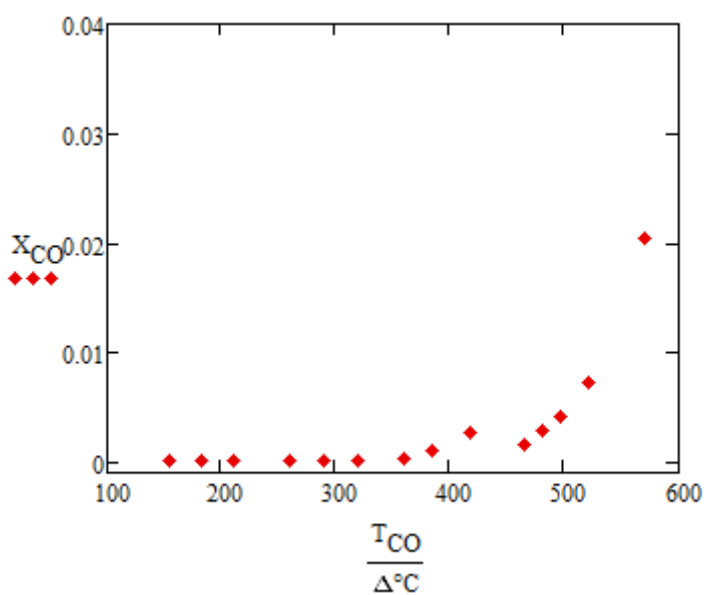
Πίνακας 25: Ni-SBA(160-315μm), χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας (μεθανοποίηση CO)

	He	CO/He	CO	H ₂	Total
Q _{in} [ml/min]	64	20	4	16	100
c _{in} [ppm]	640000		40000	160000	

Τα πειραματικά αποτελέσματα παρατίθενται σε μορφή πίνακα στο Παράρτημα (Πίνακας Π.1 16) και σε μορφή διαγράμματος παρακάτω:



Διάγραμμα 56: Ni-SBA (160-315μm), συγκέντρωση εξόδου CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας (μεθανοποίηση CO)



Διάγραμμα 57: Ni-SBA (160-315μm), μετατροπή CO συναρτήσει της θερμοκρασίας (μεθανοποίηση CO)

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η αντίδραση μεθανοποίησης του CO ευνοείται περισσότερο σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Η μέγιστη τιμή μετατροπής του CO στις συγκεκριμένες συνθήκες τροφοδοσίας (αρχικές συγκεντρώσεις, χρόνος χώρου αντιδραστήρα) είναι 2% στους 570°C. Η μετατροπή που επιτυγχάνεται είναι σχετικά μικρή, αλλά όχι αμελητέα, όπως στην περίπτωση μεθανοποίησης του CO₂. Κρίνεται, επομένως, ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης είναι περισσότερο αποδοτικός στη διεργασία μεθανοποίησης του CO από ότι σε αυτή του CO₂.

2.3.4. Καταλύτης Cu/Zn-SBA

Στην τέταρτη ενότητα πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε πορώδης καταλύτης Cu/Zn-SBA. Ο καταλύτης υδρογονώθηκε για 2hr σε θερμοκρασία 350°C. Τα χαρακτηριστικά του καταλύτη παρουσιάζονται στη συνέχεια (Πίνακας 26):

Πίνακας 26: Χαρακτηριστικά καταλύτη Cu/Zn-SBA

Ποσότητα [mg]	300
Μέση διάμετρος σωματιδίων [μm]	160-315

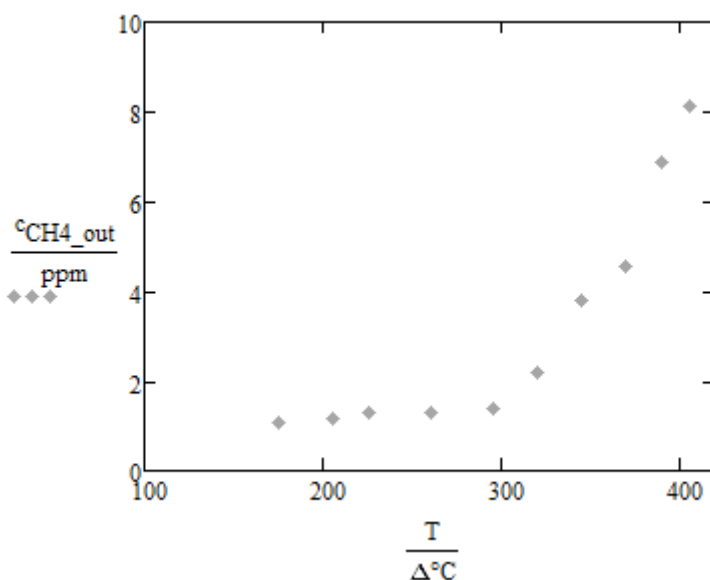
2.3.4.1. Μελέτη θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας καταλύτη

Ακολουθείται ακριβώς η ίδια διαδικασία όπως στην § 2.3.1.1. Τα χαρακτηριστικά του ρεύματος τροφοδοσίας παρουσιάζονται στη συνέχεια (Πίνακας 27):

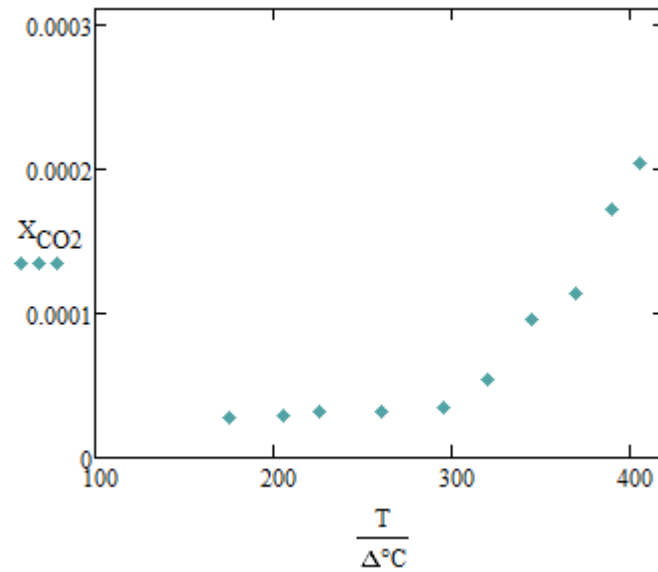
Πίνακας 27: Cu/Zn-SBA(160-315 μm), χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας

	He	CO ₂	H ₂	Total
Q _{in} [ml/min]	80	4	16	100
c _{in} [ppm]	800000	40000	160000	

Τα πειραματικά αποτελέσματα παρατίθενται σε μορφή πίνακα στο Παράρτημα (Πίνακας Π.1 17) και σε μορφή διαγράμματος παρακάτω:



Διάγραμμα 58: Cu/Zn-SBA (160-315 μm), συγκέντρωση εξόδου CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας



Διάγραμμα 59: Cu/Zn-SBA (160-315 μ m), μετατροπή CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ ευνοείται περισσότερο σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Η μέγιστη τιμή μετατροπής του CO₂ στις συγκεκριμένες συνθήκες τροφοδοσίας (αρχικές συγκεντρώσεις, χρόνος χώρου αντιδραστήρα) είναι 0.02% στους 400°C. Η μετατροπή που επιτυγχάνεται θεωρείται αμελητέα. Πρακτικά το CO₂ που εισέρχεται στον αντιδραστήρα, εξέρχεται αυτούσιο χωρίς να μετατραπεί σε προϊόντα. Κρίνεται, επομένως, ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης είναι μη αποδοτικός στη συγκεκριμένη διεργασία.

Κεφάλαιο 4

1. Σχολιασμός αποτελεσμάτων-Συμπεράσματα

1.1. Μέθοδοι χαρακτηρισμού καταλυτών

Για το συνολικό χαρακτηρισμό των καταλυτών 1%Ru-TiO₂, καθώς και του εμπορικού καταλύτη χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών-X, Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Spectrometer (SEM-EDAX), η μέθοδος της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Αντίστροφο Μετασχηματισμό Fourier, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) και η μέθοδος της Θέρμο-προγραμματιζόμενης Εκρόφησης, Temperature Programmed Desorption (TPD).

1.1.1. Εμπορικός καταλύτης

Όσον αφορά στον εμπορικό καταλύτη, από την ποιοτική ανάλυση με Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών-X (SEM-EDAX), θεωρήθηκε ότι ο φορέας είναι TiO₂ και η επικάλυψη (δραστικό μέταλλο) είναι Rh. Τα υπόλοιπα μέταλλα που εντοπίστηκαν στην επιφάνεια του καταλύτη (Ce, Zn, Al, Si, Pt) οφείλονται ενδεχομένως στη μέθοδο παρασκευής του καταλύτη ή σε πρόσθετα.

Από την ανάλυση του καταλύτη με τη μέθοδο της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας (FT-IR), που έγινε στο θερμοκρασιακό εύρος 25-150°C, προέκυψε κατά την εκρόφηση CO₂ από την επιφάνεια του καταλύτη, μια κορυφή σε κυματαριθμό 1589 cm⁻¹ (Εικόνα 9). Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στην προσρόφηση του CO₂ στο μέταλλο της επιφάνειας του καταλύτη (Rh) ή στο φορέα (TiO₂). Με αύξηση της θερμοκρασίας, παρατηρήθηκε ότι το σήμα της κορυφής μειώνεται, καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες ενονοείται η εκρόφηση του αερίου (CO₂) από την επιφάνεια του καταλύτη.

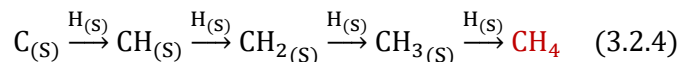
1.1.2. Καταλύτης 1%Ru-TiO₂

Από την ανάλυση του καταλύτη με τη μέθοδο της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας (FT-IR), που έγινε στο θερμοκρασιακό εύρος 25-350°C, προέκυψε κατά την εκρόφηση CO₂ από την επιφάνεια του καταλύτη μια κορυφή στον κυματαριθμό 1580 cm⁻¹. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στην προσρόφηση καρβοξυλομάδων (COOH⁻) και ανθρακικών ανιόντων (CO₂⁻³) στο φορέα (TiO₂).^[73] Με αύξηση της θερμοκρασίας η κορυφή μετατοπίζεται προς τα δεξιά (μεγαλύτεροι κυματαριθμοί, έως 1600 cm⁻¹) και το σήμα της κορυφής μειώνεται, κάτι που αναμένεται καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες ενονοείται η εκρόφηση του αερίου από την επιφάνεια του καταλύτη.

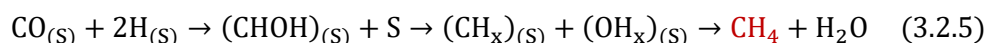
Κατά τη μελέτη της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO₂, σε συνθήκες στοιχειομετρικής αναλογίας αντιδρώντων στην τροφοδοσία, προέκυψαν οι κορυφές στα 2011 και 1972 cm⁻¹ (200°C) και η κορυφή στα 1980 cm⁻¹ (350°C) που αποδίδονται στα Ru_x-CO και (TiO₂)Ru-CO. Τα είδη αυτά σχηματίζονται λόγω της αντίδρασης RWGS στη διεπιφάνεια μεταξύ του μετάλλου (Ru) και του φορέα (TiO₂).^[73] Παρατηρήθηκαν επίσης κορυφές στα 3004 (200°C)

και 3015 cm^{-1} (350°C), οι οποίες αποδίδονται στο αέριο μεθάνιο (CH_4) που παράγεται από την αντίδραση μεθανοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα.^{[75], [77], [78]}

Η αντίδραση μεθανοποίησης του CO_2 , ακολουθεί ως προς το μηχανισμό της δυο πιθανά «μονοπάτια». Το πρώτο πιθανό «μονοπάτι» κατά το οποίο παρατηρείται διάσπαση του CO , αντιστοιχεί στο μηχανισμό:



Στο δεύτερο «μονοπάτι» κατά το οποίο το CO δεν υπόκειται διάσπαση, παρατηρείται αλληλεπίδραση μεταξύ του προσροφημένου CO και του προσροφημένου H , η οποία οδηγεί στο σχηματισμό οξυγονούχων ενδιάμεσων, τα οποία στη συνέχεια ανάγονται προς παραγωγή CH_4 ^[73]:



Εν γένει, τα δυο πιθανά χημικά «μονοπάτια» (χημικές εξισώσεις 3.2.4, 3.2.5) λειτουργούν παράλληλα. Το ποιο από τα δύο «μονοπάτια» επικρατεί εξαρτάται από τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη και από τις εκάστοτε πειραματικές συνθήκες (τροφοδοσία αντιδρώντων, θερμοκρασία).

Με τη μέθοδο της Θέρμο-προγραμματιζόμενης Εκρόφησης (TPD) έγινε τόσο ποιοτική ανάλυση, όσο και ποσοτικός προσδιορισμός της διασποράς του μετάλλου στην επιφάνεια του καταλύτη. Όσο αφορά την ποιοτική ανάλυση των φασμάτων εκρόφησης των H_2 και CO_2 , παρατηρούνται τόσο στο H_2 όσο και στο CO_2 δύο εμφανείς κορυφές (Διάγραμμα 17, Διάγραμμα 18, Διάγραμμα 19). Η μία κορυφή βρίσκεται οριακά κάτω από τους 100°C , ενώ η δεύτερη στην περιοχή των $200\text{-}250^\circ\text{C}$. Από την πρώτη κορυφή φαίνεται ότι σημαντική ποσότητα H_2 και CO_2 εκροφάται στην περιοχή των 100°C . Αυτό σημαίνει ότι τα είδη αυτά έχουν ήδη προσροφηθεί ισχυρά σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 100°C . Προβλέπεται, επομένως, ότι η αντίδραση μεθανοποίησης του CO_2 γίνεται στην επιφάνεια του συγκεκριμένου καταλύτη ήδη από τη θερμοκρασία των 100°C , γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν. Βάσει των ποσοτικών υπολογισμών που έγιναν για τον προσδιορισμό της διασποράς του μετάλλου (Ru) στην επιφάνεια του καταλύτη προέκυψε ότι:

- Η διασπορά του μετάλλου στην επιφάνεια του φορέα είναι 100%, καθώς για κάθε άτομο Ru , υπάρχει ένα προσροφημένο άτομο H
- Παρατηρείται επιπλέον διάχυση (spillover) των ατόμων του H στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα (βλ. Κεφάλαιο 3 § 2.2.2)

Όσον αφορά στην ποιοτική ανάλυση του καταλύτη $1\%\text{Ru-TiO}_2$ με τη μέθοδο της Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών-X (SEM-EDAX), επιβεβαιώθηκε ότι ο φορέας είναι TiO_2 και επικάλυψη (δραστικό μέταλλο) είναι Ru . Τα υπόλοιπα μέταλλα που εντοπίστηκαν στην επιφάνεια του καταλύτη (Al , Si) οφείλονται ενδεχομένως στη μέθοδο παρασκευής του καταλύτη ή σε πρόσθετα.

1.2. Σύγκριση καταλυτών για τη διεργασία μεθανοποίησης του CO₂

Ως κριτήριο αποδοτικότητας των χρησιμοποιούμενων καταλυτών, λαμβάνεται η μετατροπή του CO₂ (X_{CO_2}). Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν ίδιες συνθήκες τροφοδοσίας (αρχικές συγκεντρώσεις, χρόνος χώρου αντιδραστήρα), όπως αυτές φαίνονται στη συνέχεια (Πίνακας 28):

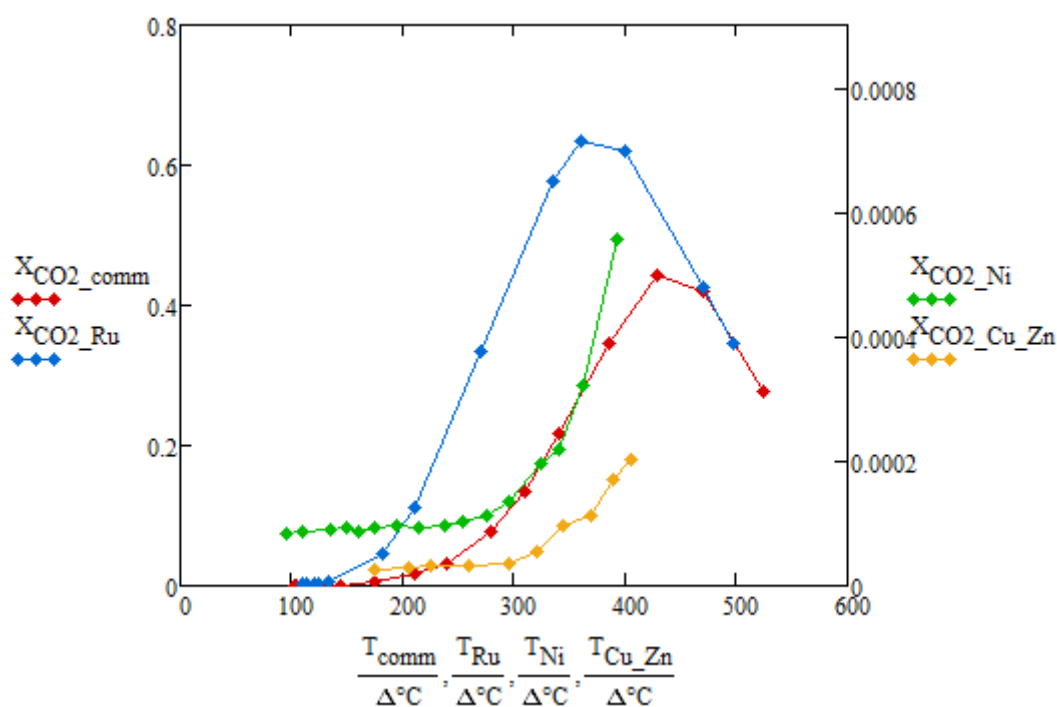
Πίνακας 28: Χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας, μεθανοποίηση CO₂

	He	CO ₂	H ₂	Total
Q _{in} [ml/min]	80	4	16	100
c _{in} [ppm]	800000	40000	160000	

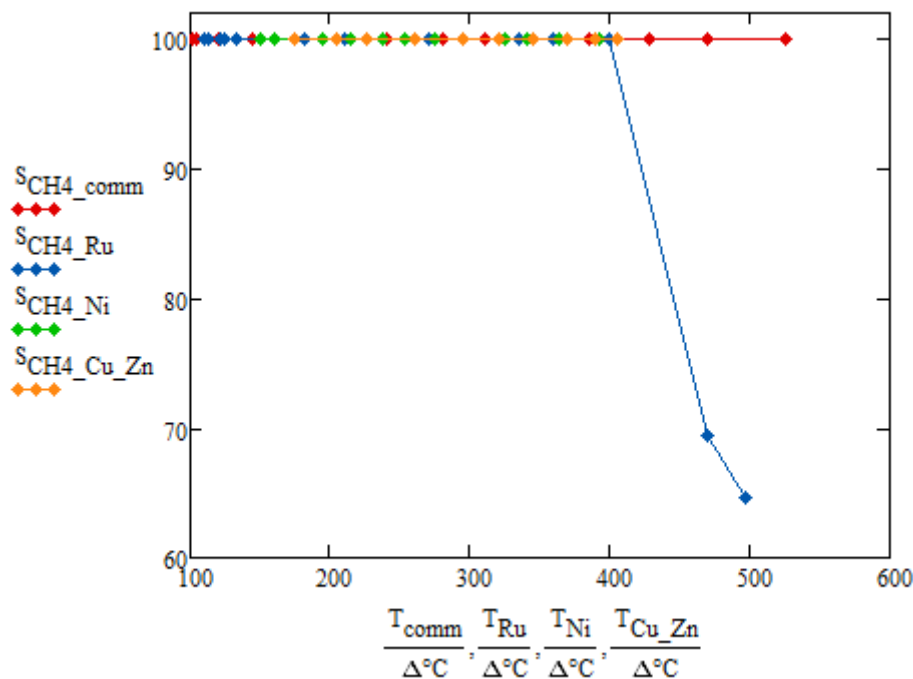
Τα χαρακτηριστικά των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση παρουσιάζονται στη συνέχεια (Πίνακας 29). Ως αντιπροσωπευτικό δείγμα του καταλύτη 1%Ru-TiO₂ λήφθηκε η κοκκομετρία 1.25-2mm.

Πίνακας 29: Χαρακτηριστικά καταλυτών, μεθανοποίηση CO₂

Καταλύτης	Μέση διάμετρος σωματιδίων	Ποσότητα [mg]
Εμπορικός JM	3.3 mm	303.2
1%Ru-TiO ₂	1.25-2 mm	300
Ni-SBA	160-315 μm	201
Cu/Zn-SBA	160-315 μm	300



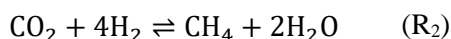
Διάγραμμα 60: Σύγκριση καταλυτών-μετατροπή CO₂, μεθανοποίηση CO₂



Διάγραμμα 61: Σύγκριση καταλυτών-εκλεκτικότητα CH₄, μεθανοποίηση CO₂

Σε κάθε περίπτωση φαίνεται ότι στο θερμοκρασιακό εύρος 100-550°C, που έγιναν τα πειράματα, οι πλέον αποδοτικοί καταλύτες, όσο αφορά τη συνολική μετατροπή του CO₂ είναι ο καταλύτης 1%Ru-TiO₂ και ο εμπορικός καταλύτης. Οι καταλύτες Ni-SBA και Cu/Zn-SBA κρίνονται ως μη αποδοτικοί για τη συγκεκριμένη διεργασία. Κατά την εκφόρτωση του καταλύτη Cu/Zn-SBA από τον αντιδραστήρα παρατηρήθηκε ότι αυτός είχε αλλάξει χρώμα. Το χρώμα του είχε μετατραπεί από ανοιχτό γαλάζιο σε μαύρο, λόγω της εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνειά του. Η χαμηλή παραγωγικότητα του σε CH₄, επομένως, ερμηνεύεται από το γεγονός ότι αντί της αντίδρασης R₂ επικρατούν οι αντιδράσεις R₄, R₆, R₇. (βλ. Πίνακας 1)

Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται πλήρης εκλεκτικότητα ως προς το επιθυμητό προϊόν (CH₄). Εξάιρεση αποτελεί ο καταλύτης 1%Ru-TiO₂, ο οποίος σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί σε παραγωγή CO ως παραπροϊόν, λόγω της επικράτησης της αντίδρασης αντίστροφης μετατόπισης (RWGS). Στις περιπτώσεις του 1%Ru-TiO₂ και του εμπορικού καταλύτη, στη θερμοκρασιακή περιοχή των 350-450°C το σύστημα φτάνει σε Θερμοδυναμική Ισορροπία. Η αντίδραση:



είναι πλέον αμφίδρομη και μέρος των παραγόμενων προϊόντων επιστρέφει στην κατάσταση των αντιδρώντων. Ως αποτέλεσμα η μετατροπή του CO₂ μειώνεται σημαντικά.

Πίνακας 30: Σύγκριση καταλυτών-σύνοψη αποτελεσμάτων, μεθανοποίηση CO₂

Θερμοκρασιακό εύρος 100-550°C			
Καταλύτης	Μέγιστη X _{CO2} (%)	Μέγιστη S _{CH4} (%)	Ελάχιστη S _{CH4}
Εμπορικός JM	44	100	100
1%Ru-TiO ₂	65	100	65
Ni-SBA	0.06	100	100
Cu/Zn-SBA	0.02	100	100

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μετατροπές που λαμβάνονται πειραματικά, στις συγκεκριμένες συνθήκες τροφοδοσίας (Πίνακας 28) δεν αποτελούν εν γένει τις μέγιστες δυνατές που μπορεί να ληφθούν. Η ποσότητα καταλύτη στον αντιδραστήρα, υπάρχει περίπτωση να κορένεται και με μικρότερες ποσότητες αντιδρώντων και η επιπλέον τροφοδοσία αντιδρώντων να μην έχει καμιά επίδραση στο συνολικό σύστημα, καθώς αυτά δεν μπορούν να βρουν «θέσεις» στην καταλυτική επιφάνεια στις οποίες θα αντιδράσουν. Αυτό επιβεβαιώνεται από τα πειραματικά αποτελέσματα (Πίνακας Π.1 3, Πίνακας Π.1 8), όπου φαίνεται ότι σε συγκεντρώσεις εισόδου της τάξης του 0.03% CO₂, επιτυγχάνονται μετατροπές της τάξης του 90%.

1.3. Σύγκριση καταλυτών για τη διεργασία μεθανοποίησης του CO

Ως κριτήριο αποδοτικότητας των χρησιμοποιούμενων καταλυτών, λαμβάνεται η μετατροπή του CO (X_{CO}). Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν ίδιες συνθήκες τροφοδοσίας (αρχικές συγκεντρώσεις, χρόνος χώρου αντιδραστήρα) όπως αυτές φαίνονται στη συνέχεια (Πίνακας 31). Ως πηγή CO χρησιμοποιήθηκε μίγμα CO/He συγκέντρωσης 20% σε CO.

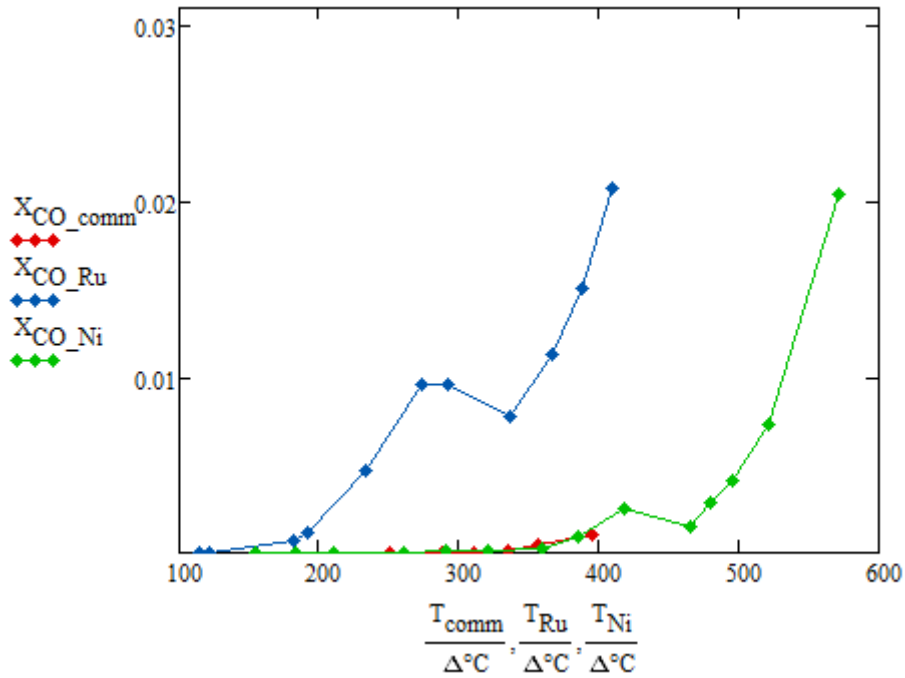
Πίνακας 31: Χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας, μεθανοποίηση CO

	He	CO/He	CO	H ₂	Total
Q _{in} [ml/min]	64	20	4	16	100
c _{in} [ppm]	640000		40000	160000	

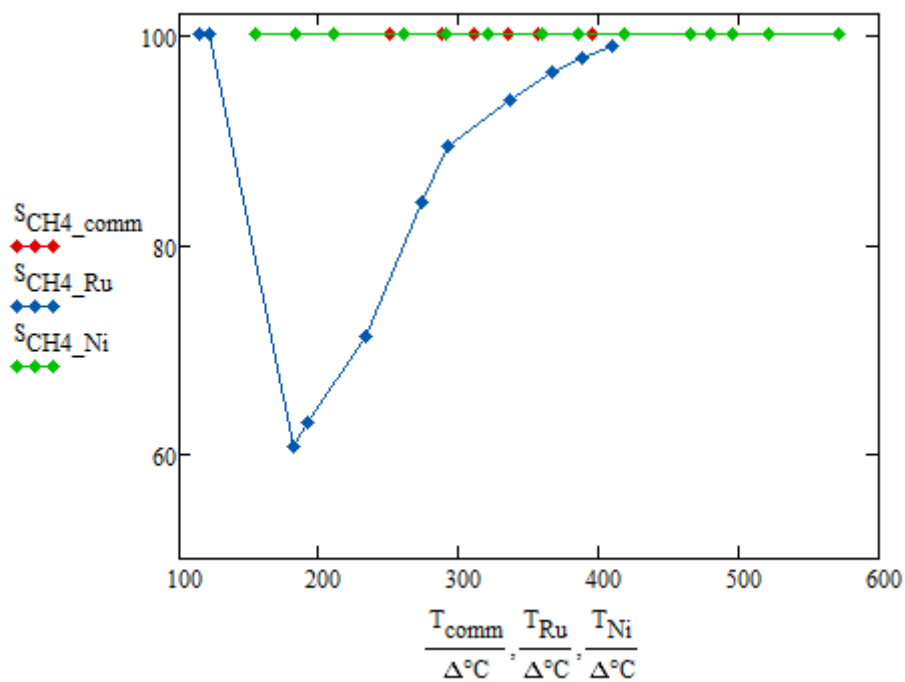
Τα χαρακτηριστικά των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση παρουσιάζονται στη συνέχεια (Πίνακας 32). Ως αντιπροσωπευτικό δείγμα του καταλύτη 1%Ru-TiO₂ λήφθηκε η κοκκομετρία 50-90 μm.

Πίνακας 32: Χαρακτηριστικά καταλυτών, μεθανοποίηση CO

Καταλύτης	Μέση διάμετρος σωματιδίων	Ποσότητα [mg]
Εμπορικός JM	3.3 mm	303.2
1%Ru-TiO ₂	50-90 μm	300
Ni-SBA	160-315 μm	201
Cu/Zn-SBA	160-315 μm	300

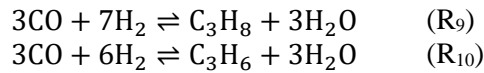


Διάγραμμα 62: Σύγκριση καταλυτών-μετατροπή CO, μεθανοποίηση CO



Διάγραμμα 63: Σύγκριση καταλυτών-εκλεκτικότητα CH₄, μεθανοποίηση CO

Στο θερμοκρασιακό εύρος 100-570°C, που έγιναν τα πειράματα, οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες κρίνονται, με βάση το κριτήριο της μετατροπής του CO, ως μη αποδοτικοί για τη συγκεκριμένη διεργασία. Από τη χρήση του καταλύτη Cu/Zn-SBA δεν προέκυψαν αποτελέσματα όσο αφορά τη μεθανοποίηση του CO. Στις περιπτώσεις του εμπορικού καταλύτη και του καταλύτη Ni-SBA παρατηρείται πλήρης εκλεκτικότητα ως προς το επιθυμητό προϊόν (CH₄). Εξάιρεση αποτελεί ο καταλύτης 1%Ru-TiO₂, ο οποίος σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες παράγει προπάνιο (C₃H₈) και προπένιο (C₃H₆) ως προϊόντα των αντιδράσεων:



Πίνακας 33: Σύγκριση καταλυτών-σύνοψη αποτελεσμάτων, μεθανοποίηση CO

Θερμοκρασιακό εύρος 100-570°C			
Καταλύτης	Μέγιστη X _{CO} (%)	Μέγιστη S _{CH₄} (%)	Ελάχιστη S _{CH₄}
Εμπορικός JM	0.1	100	100
1%Ru-TiO ₂	2.1	100	61
Ni-SBA	2.0	100	100

Από τις καμπύλες των καταλυτών 1%Ru-TiO₂ και Ni-SBA, φαίνεται ότι σε υψηλές θερμοκρασίες η μετατροπή του CO αυξάνεται απότομα. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τα προαναφερθέντα περί χαμηλών συγκεντρώσεων αντιδρώντων και μετατροπής (βλ. Κεφάλαιο 4 § 1.2) οδηγούν σε επιφυλάξεις σχετικά με το κατά πόσο «μη αποδοτικοί» τελικά είναι οι συγκεκριμένοι καταλύτες. Ενδεχομένως σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 600°C και μικρότερες συγκεντρώσεις εισόδου του CO να επιτυγχάνονταν υπολογίσιμες μετατροπές.

1.4. Επίδραση μεγέθους σωματιδίων στην απόδοση του καταλύτη 1%Ru-TiO₂-Διερεύνηση ύπαρξης εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων του καταλύτη 1%Ru-TiO₂ στην απόδοση της διεργασίας, χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές κοκκομετρίες:

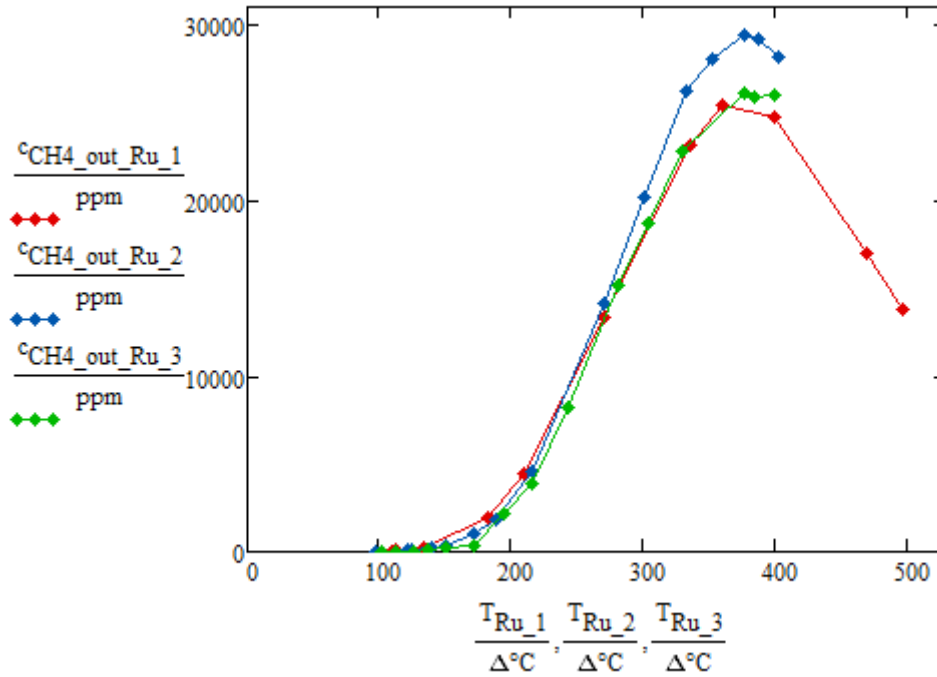
1. Μέση διάμετρος σωματιδίων: 1.25-2mm (300mg καταλύτη)
2. Μέση διάμετρος σωματιδίων: 160-315μm (300 mg καταλύτη)
3. Μέση διάμετρος σωματιδίων: 50-90μm (296mg καταλύτη)

Σε κάθε περίπτωση, χρησιμοποιούνται ίδιες συνθήκες τροφοδοσίας (αρχικές συγκεντρώσεις, χρόνος χώρου αντιδραστήρα). Τα αποτελέσματα της σύγκρισης των τριών διαφορετικών μεγεθών καταλυτικών σωματιδίων φαίνονται στο Διάγραμμα 64.¹⁴

Πίνακας 34: Χαρακτηριστικά ρεύματος τροφοδοσίας, 1%Ru-TiO₂, μεθανοποίηση CO₂

	He	CO ₂	H ₂	Total
Q _{in} [ml/min]	80	4	16	100
c _{in} [ppm]	800000	40000	160000	

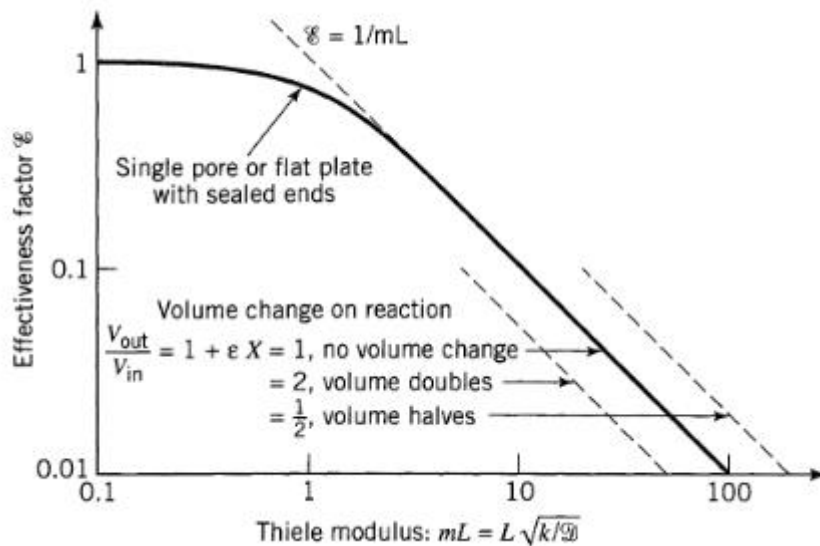
¹⁴ Οι δείκτες 1, 2, 3 αναφέρονται στις μέσες διαμέτρους σωματιδίων 1.25-2mm, 160-315μm, 50-90μm αντίστοιχα



Διάγραμμα 64: Επίδραση κοκκομετρίας στη συγκέντρωση εξόδου CH_4 , μεθανοποίηση CO_2

Η προοδευτική μείωση της συγκέντρωσης κατά μήκος των καταλυτικών πόρων εξαρτάται από την αδιάστατη ποσότητα M_T (Μέτρο Thiele). Για τον υπολογισμό της μείωσης του ρυθμού της αντίδρασης, λόγω της αντίστασης διάχυσης στους πόρους, ορίζεται ο παράγων αποτελεσματικότητας (ϵ) ως ακολούθως:

$$\epsilon = \frac{\text{πραγματικός μέσος ρυθμός αντίδρασης μέσα στον πόρο}}{\text{ρυθμός αντίδρασης ανεπηρέαστος από τη διάχυση στον πόρο}} \quad (4.1)$$



Εικόνα 15: Ο παράγων αποτελεσματικότητας ως συνάρτηση της παραμέτρου MT [Aris (1957) και Thiele (1939)]^[71]

Για μικρό M_T ($M_T < 0.4$) παρατηρείται ότι $\epsilon \approx 1$, δηλαδή η συγκέντρωση του αντιδρώντος δεν μειώνεται αισθητά κατά μήκος του πόρου και έτσι η αντίσταση στη διάχυση στους πόρους

είναι αμελητέα. Για μεγάλες τιμές του M_T ($M_T > 4$) προκύπτει ότι $\varepsilon = 1/M_T$, δηλαδή η συγκέντρωση του αντιδρώντος μειώνεται γρήγορα κατά μήκος του εσωτερικού του πόρου και ως εκ τούτου η διάχυση επιδρά ισχυρά στο ρυθμό της αντίδρασης. Αυτή η περιοχή ονομάζεται *περιοχή ισχυρής αντίστασης στους πόρους*.^[71]

Το μέτρο Thiele δίνεται από τη σχέση:

$$M_T = L \sqrt{\frac{k_{\varepsilon\gamma\gamma}'''}{D}} \quad (4.2)$$

Όπου:

L: χαρακτηριστικό μήκος σωματιδίου¹⁵

$k_{\varepsilon\gamma\gamma}'''$: ειδικός εγγενής ρυθμός αντίδρασης (ανά όγκο αντιδραστήρα)

D: φαινόμενος συντελεστής διάχυσης ($= 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$)

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 64 σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (100-300°C) η συγκέντρωση εξόδου του CH_4 , φαίνεται να ταυτίζεται και στις τρεις κοκκομετρίες. Εκ πρώτης όψεως δηλαδή, το μέγεθος των σωματιδίων φαίνεται να μην επηρεάζει την απόδοση του καταλύτη. Ο ισχυρισμός αυτός ανατρέπεται καθώς υπολογίστηκαν τρεις διαφορετικές Ενέργειες Ενεργοποίησης για τις τρεις διαφορετικές κοκκομετρίες του καταλύτη αντίστοιχα. (βλ. Κεφάλαιο 3 § 2.3.2.1.2, 2.3.2.2.2, 2.3.2.3.2)

Κατ' αρχήν θεωρείται αντίδραση ψευδό-πρώτης τάξης. Η έκφραση:

$$\frac{c_{\text{CO}_2}^{n_1} \cdot c_{\text{H}_2}^{n_2}}{1 + k_2 \cdot c_{\text{CO}_2} + k_3 \cdot c_{\text{H}_2}} \quad (4.3)$$

θεωρείται σταθερή και ανεξάρτητη της θερμοκρασίας.

Ο παρατηρούμενος ρυθμός (ανά μάζα καταλύτη) δίνεται τότε από τη γενική έκφραση:

$$r'_{\text{παρατ}} = k'_{\text{παρατ}} \cdot \bar{c} \quad (4.4)$$

Ο εγγενής ρυθμός (ανά μάζα καταλύτη) θα είναι σύμφωνα με την εξίσωση (4.1):

$$r'_{\varepsilon\gamma\gamma} = \frac{r'_{\text{παρατ}}}{\varepsilon} \xrightarrow{(4.4)} k'_{\varepsilon\gamma\gamma} = \frac{k'_{\text{παρατ}}}{\varepsilon} \Rightarrow k'''_{\varepsilon\gamma\gamma} = \frac{k'''_{\text{παρατ}}}{\varepsilon} \quad (4.5)$$

Ο παρατηρούμενος ειδικός ρυθμός (ανά όγκο αντιδραστήρα) είναι:

$$k'''_{\text{παρατ}} = k'_{\text{παρατ}} \frac{M_{\text{cat}}}{V_r} \quad (4.6)$$

Χρήσει των ειδικών ρυθμών, όπως αυτοί υπολογίστηκαν από τα Διαγράμματα: (Διάγραμμα 35, Διάγραμμα 44, Διάγραμμα 47), της εξίσωσης Arrhenius (3.2.7), της θερμοκρασίας που έγιναν τα πειράματα για τον προσδιορισμό του κινητικού μοντέλου του καταλύτη 1%Ru-TiO₂ (Κεφάλαιο 3 § 2.3.2.1.3) και της σχέσης (4.6) υπολογίζονται οι παρατηρούμενες σταθερές k_1''' , k_2''' , k_3''' .

¹⁵ Επίπεδη πλάκα: $L = \text{πάχος}/2$

Κύλινδρος: $L = d_p/4$

Σφαίρα: $L = d_p/6$

$$k_{1,παρατ}''' = 0.389 \text{ s}^{-1} \quad (4.7)$$

$$k_{2,παρατ}''' = 0.263 \text{ s}^{-1} \quad (4.8)$$

$$k_{3,παρατ}''' = 0.140 \text{ s}^{-1} \quad (4.9)$$

Από τις εξισώσεις (4.2), (4.5) προκύπτει ότι:

$$M_{Ti} = \frac{d_{pi}}{6} \sqrt{\frac{k_{i,παρατ}'''}{D \cdot \varepsilon_i}} \quad i = 1,2,3 \quad (4.10)$$

Ο παράγων αποτελεσματικότητας για αντίδραση πρώτης τάξης ως συνάρτηση του μέτρου Thiele, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\varepsilon_i = \frac{3}{M_{Ti}} \left(\frac{1}{\tanh(M_{Ti})} - \frac{1}{M_{Ti}} \right) \quad i = 1,2,3 \quad (4.11)$$

Η εύρεση των ε και M_T για κάθε μια από τις τρεις κοκκομετρίες γίνεται με ταυτόχρονη επίλυση των εξισώσεων (4.10), (4.11). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στη συνέχεια:

Πίνακας 35: Επίδραση του μεγέθους σωματιδίων στα ε και M_T

	Μέση διάμετρος σωματιδίων		
	$d_p=1.25\text{-}2\text{mm}$	$d_p=160\text{-}315\mu\text{m}$	$d_p=50\text{-}90\mu\text{m}$
ε	0.82	0.99	1.00
M_T	1.86	0.20	0.04

Παρατηρείται ότι στην κοκκομετρία των 1.25-2mm υπάρχουν εσωτερικά φαινόμενα μεταφοράς ($\varepsilon=0.82$), στην κοκκομετρία των 160-315 μm τα εσωτερικά φαινόμενα μεταφοράς είναι αμελητέα ($\varepsilon=0.99$) ενώ στην κοκκομετρία των 50-90 μm τα εσωτερικά φαινόμενα μεταφοράς έχουν εξαλειφθεί τελείως ($\varepsilon=1.00$).

Η μέση διάμετρος των σωματιδίων επηρεάζει, επομένως τη συμπεριφορά του συστήματος. Ειδικά στα χοντρόκοκα σωματίδια (1.25-2mm), ο ρυθμός της αντίδρασης επηρεάζεται από τη διάχυση στους πόρους των σωματιδίων. Η αντίσταση στους πόρους είναι υπολογίσιμη, η συγκέντρωση των αντιδρώντων κατά μήκος των πόρων ανομοιόμορφη, το μέτρο Thiele είναι μεγαλύτερο από 0.4 και ο παράγων αποτελεσματικότητας μικρότερος της μονάδας ($\varepsilon=0.82$).

Η Ενέργεια Ενεργοποίησης της αντίδρασης θα είναι η ενέργεια ενεργοποίησης που μετρήθηκε στην περίπτωση των σωματιδίων μέσης διαμέτρου 50-90 μm , αφού στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχουν φαινόμενα διάχυσης στους πόρους:

$$E_{a_{reaction}} = 24.730 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad (4.12)$$

Στην κοκκομετρία των 1.25-2mm, για την Ενέργεια Ενεργοποίησης που υπολογίστηκε πειραματικά (Κεφάλαιο 3 § 2.3.2.1.2) θα ισχύει^[71]:

$$E_a = \frac{E_{a_{diffusion}} + E_{a_{reaction}}}{2} \quad (4.13)$$

Από την εξίσωση (4.13) μπορεί να υπολογιστεί η Ενέργεια Ενεργοποίησης της διάχυσης:

$$E_{a_{diffusion}} = 5.372 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad (4.12)$$

1.5. Διερεύνηση ύπαρξης εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς στον εμπορικό καταλύτη

Στην περίπτωση του επιφανειακού εμπορικού καταλύτη, θεωρείται ότι η επικάλυψη (πάχος υμενίου) είναι 50μm. Όπως προαναφέρθηκε το μέτρο Thiele είναι:

$$M_T = L \sqrt{\frac{k'''}{D}} \quad (4.2)$$

Ο φαινόμενος συντελεστής διάχυσης, εν γένει είναι άγνωστος. Το χαρακτηριστικό μέγεθος του σωματιδίου είναι 25μm (επίπεδη πλάκα). Από τη σχέση 4.2 φαίνεται ότι για οποιαδήποτε ρεαλιστική αναλογία k'''/D (10, 100, 1000), το μέτρο Thiele τείνει στο 0. Άρα ο παράγων αποτελεσματικότητας (βλ. Εικόνα 15) θα τείνει στη μονάδα. Συμπεραίνεται ότι τα εσωτερικά φαινόμενα μεταφοράς στην περίπτωση του εμπορικού καταλύτη είναι αμελητέα.

1.6. Θερμικά φαινόμενα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης

Όταν η χημική αντίδραση είναι τόσο ταχεία, ώστε η εκλυόμενη (ή η απορροφούμενη) θερμότητα στο, ή από το σωματίδιο να μην είναι δυνατόν να απομακρυνθεί αρκετά γρήγορα, με αποτέλεσμα η θερμοκρασία αυτού να παραμένει πλησίον της θερμοκρασίας του ρευστού, τότε υπεισέρχονται στη διαδικασία τα λεγόμενα μη ισοθερμοκρασιακά φαινόμενα. Σε μια τέτοια κατάσταση αντιμετωπίζονται εν γένει δυο είδη τέτοιων φαινομένων:

- Ενδοσωματιδιακό ΔT . Η περίπτωση αυτή αναφέρεται στην ανάπτυξη διαφοράς θερμοκρασίας εντός του σωματιδίου
- ΔT στο οριακό στρώμα. Στην περίπτωση αυτή το σωματίδιο μπορεί να είναι θερμότερο (ή ψυχρότερο) από το περιβάλλον ρευστό

Στην περίπτωση των εξώθερμων αντιδράσεων απελευθερώνεται θερμότητα και τα σωματίδια είναι θερμότερα από το περιβάλλον ρευστό. Σαν αποτέλεσμα ο μη ισοθερμοκρασιακός ρυθμός αντίδρασης είναι πάντοτε υψηλότερος από τον ισοθερμοκρασιακό ρυθμό, μετρούμενο στις συνθήκες της κύριας μάζας του ρευστού. Αντίθετα, ο μη ισοθερμοκρασιακός ρυθμός των ενδόθερμων αντιδράσεων είναι μικρότερος από ότι ο ισοθερμοκρασιακός ρυθμός, διότι το σωματίδιο είναι ψυχρότερο από το περιβάλλον ρευστό.

1.6.1. Εμπορικός καταλύτης

Δεδομένου ότι ο καταλύτης είναι επιφανειακός, δεν αναμένεται ενδοσωματιδιακό ΔT . Υπάρχει όμως πιθανότητα ύπαρξης μη ισοθερμοκρασιακών φαινομένων στο οριακό στρώμα. Βάσει των πειραμάτων που έγιναν οι οριακές τιμές διαφοράς θερμοκρασίας στο οριακό στρώμα είναι:

$$\min(\Delta T_{\max_{\phi\lambda\mu}}) = 9^{\circ}\text{C}$$

$$\max(\Delta T_{\max_{\phi\lambda\mu}}) = 26^{\circ}\text{C}$$

Συμπεραίνεται ότι υπάρχουν υπολογίσιμα θερμικά φαινόμενα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και δη ΔT στο οριακό στρώμα. Επειδή η αντίδραση είναι εξώθερμη, τα σωματίδια είναι κατά ΔT θερμότερα από το περιβάλλον ρευστό. Εν γένει, αν στα θερμά σωματίδια δεν συμβαίνουν επιζήμια φαινόμενα θερμικού σοκ, ή μείωση της καταλυτικής τους επιφάνειας λόγω σύντηξης, ή πτώση της εκλεκτικότητας, τότε επιδιώκεται μη ισοθερμοκρασιακή συμπεριφορά σε εξώθερμες αντιδράσεις. Στην προκειμένη περίπτωση, δεν ισχύει κάτι από τα παραπάνω, επομένως η ύπαρξη μη ισοθερμοκρασιακής συμπεριφοράς ευνοεί τη δράση.

1.6.2. 1%Ru-TiO₂ (d_p=1.25-2mm)

Για τον πορώδη καταλύτη Ru-TiO₂, έγινε διερεύνηση και των δυο ειδών μη ισοθερμοκρασιακής επίδρασης (ΔT στο λεπτό φιλμ, ενδοσωματιδιακό ΔT). Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η διαφορά θερμοκρασίας ένδον του σωματιδίου είναι αμελητέα. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η μέγιστη τιμή που μπορεί να πάρει είναι 0.002°C. Οι οριακές τιμές διαφοράς θερμοκρασίας στο οριακό στρώμα είναι:

$$\min(\Delta T_{\max_{\text{φιλμ}}}) = 2.3^{\circ}\text{C}$$

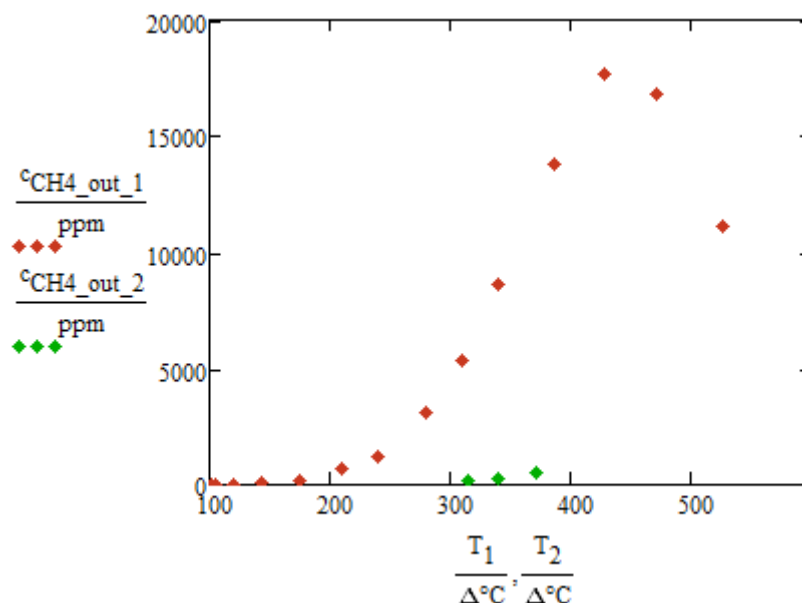
$$\max(\Delta T_{\max_{\text{φιλμ}}}) = 5.1^{\circ}\text{C}$$

Οι παραπάνω εκτιμήσεις για τα $\Delta T_{\text{σωμ}}$ και $\Delta T_{\text{φιλμ}}$, δείχνουν ότι τα σωματίδια του καταλύτη έχουν ομοιόμορφη θερμοκρασία στο εσωτερικό τους (αμελητέο $\Delta T_{\text{σωμ}}$), αλλά είναι θερμότερα από το περιβάλλον ρευστό.

1.7. Αναγέννηση καταλυτών

1.7.1. Εμπορικός καταλύτης

Κατά την πειραματική διαδικασία, μετά τις σειρές πειραμάτων στις οποίες μελετήθηκε η συμπεριφορά του καταλύτη σε συνθήκες τροφοδοσίας CO₂/H₂ (1) (μεθανοποίηση CO₂), ακολούθησε η μελέτη της διεργασίας μεθανοποίησης του CO (τροφοδοσία μίγματος CO/H₂). Στη συνέχεια επιχειρήθηκε εκ νέου η τροφοδοσία στοιχειομετρικού μίγματος CO₂/H₂ (2) (Πίνακας Π.1 18). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 65:



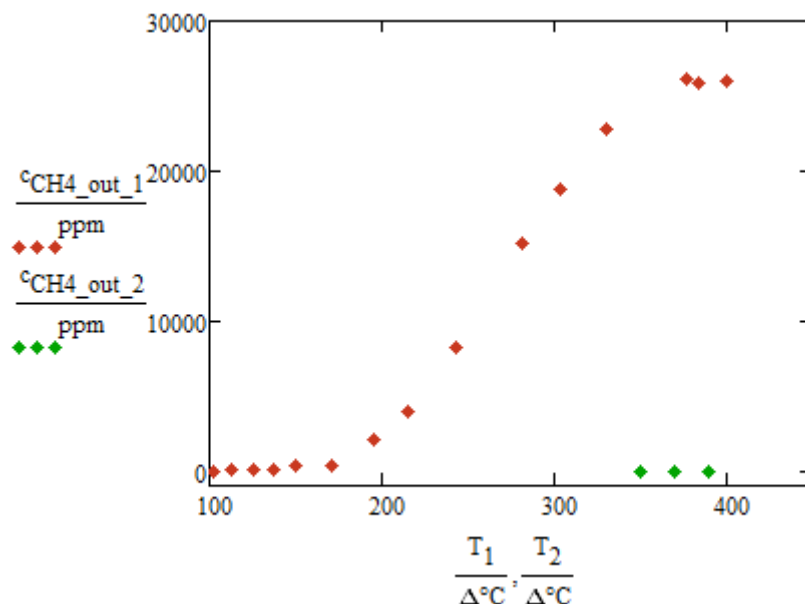
Διάγραμμα 65: Εμπορικός καταλύτης, σύγκριση συγκέντρωσης εξόδου CH₄ πριν και μετά την αλληλεπίδραση του καταλύτη με μίγμα CO/H₂

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 65, η συγκέντρωση εξόδου του CH₄, μετά την αλληλεπίδραση του καταλύτη με μίγμα CO/H₂, είναι πολύ μικρότερη από την αναμενόμενη. Γίνεται η υπόθεση ότι ο καταλύτης είναι πολύ εκλεκτικός στο CO σε σχέση με το CO₂. Το CO προσροφάται πολύ ισχυρά στην επιφάνειά του, με αποτέλεσμα να μην επιτρέπει στα μόρια CO₂ να προσεγγίσουν την καταλυτική επιφάνεια και να αντιδράσουν. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, παρόλο που στο μίγμα τροφοδοσίας δεν υπάρχει CO, λόγω της πολύ ισχυρής προσρόφησης, το CO έχει παραμείνει στην επιφάνεια του καταλύτη από τα προηγούμενα πειράματα. Πολύ μικρό μέρος, επομένως, του CO₂, έχει τη δυνατότητα να προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη και να αντιδράσει με το H₂. Μέρος του H₂ καταναλώνεται στην αντίδραση με το ήδη προσροφημένο CO, δίνοντας όπως προαναφέρθηκε (Κεφάλαιο 3 § 2.3.1.6) αμελητέες μετατροπές. Από το συνδυασμό των δυο διεργασιών που γίνονται ταυτόχρονα προκύπτουν και τα παραπάνω αποτελέσματα (Διάγραμμα 65).

Η υπόθεση επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι, υπό τροφοδοσία μίγματος 20%H₂/He, εξακολουθούσε να μετράται CH₄ στην έξοδο του αντιδραστήρα. Αυτό συνεχίστηκε για ένα διάστημα 10hr, μέχρι να αντιδράσει όλο το CO που είχε προσροφηθεί. Στη συνέχεια, μετά την υδρογόνωση, υπό τροφοδοσία στοιχειομετρικού μίγματος CO₂/H₂ οι συγκεντρώσεις εξόδου του CH₄ επανήλθαν στις αναμενόμενες τιμές τους. Κατά τον τρόπο αυτό «αναγεννήθηκε» ο καταλύτης.

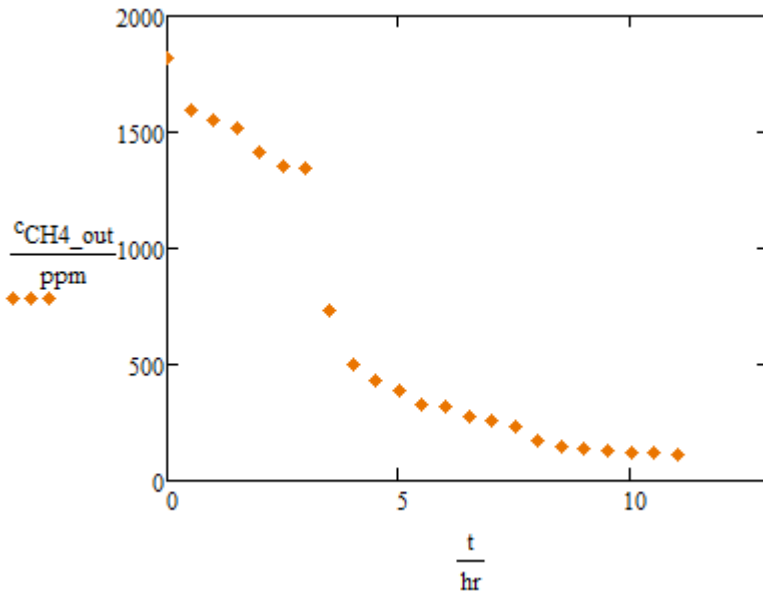
1.7.2. 1%Ru-TiO₂ (d_p=50-90μm)

Κατά την ίδια λογική, μετά τις σειρές πειραμάτων στις οποίες μελετήθηκε η συμπεριφορά του καταλύτη 1%Ru-TiO₂ σε συνθήκες τροφοδοσίας CO₂/H₂ (1), ακολούθησε η μελέτη της διεργασίας μεθανοποίησης του CO (τροφοδοσία μίγματος CO/H₂). Στη συνέχεια, επιχειρήθηκε εκ νέου η τροφοδοσία στοιχειομετρικού μίγματος CO₂/H₂ (2). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 66:



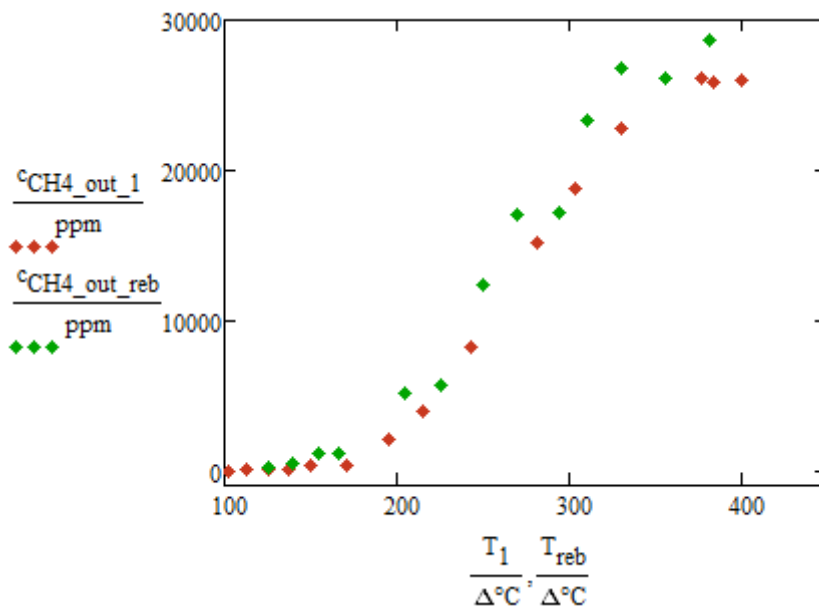
Διάγραμμα 66: 1%Ru-TiO₂, σύγκριση συγκέντρωσης εξόδου CH₄ πριν και μετά την αλληλεπίδραση του καταλύτη με μίγμα CO/H₂

Η πολύ χαμηλή συγκέντρωση εξόδου του CH₄ οφείλεται στην εκλεκτικότητα του καταλύτη στο CO έναντι του CO₂ με αποτέλεσμα να μην μπορούν τα μόρια του CO₂ να προσεγγίσουν την επιφάνεια του καταλύτη και να αντιδράσουν, καθώς όλες οι ενεργές θέσεις έχουν καταληφθεί από τα ισχυρά προσροφημένα μόρια του CO (βλ. Κεφάλαιο 3 § 1.7.1). Κατά την υδρογόνωση του καταλύτη, υπό τροφοδοσία μίγματος 20%H₂/He (Πίνακας Π.1 20), η συγκέντρωση εξόδου του CH₄ συναρτήσει του χρόνου φαίνεται στο Διάγραμμα 67.



Διάγραμμα 67: 1%Ru-TiO₂, συγκέντρωση εξόδου CH₄ συναρτήσει του χρόνου υδρογόνωσης

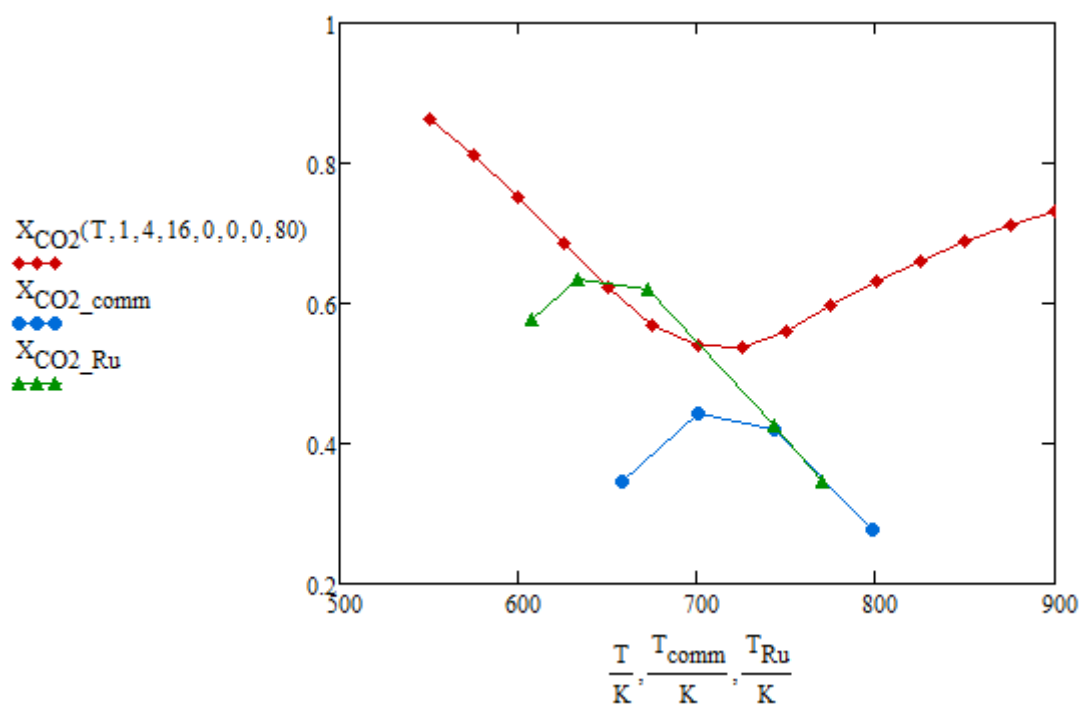
Μετά το πέρας της υδρογόνωσης, επιχειρήθηκε εκ νέου τροφοδοσία στοιχειομετρικού μίγματος CO₂/H₂ στον αντιδραστήρα. Τα πειραματικά σημεία (Διάγραμμα 68) φαίνεται να προσεγγίζουν σε μεγάλο βαθμό αυτά που ελήφθησαν πριν την αλληλεπίδραση του καταλύτη με το μίγμα CO/H₂ (1). Συμπεραίνεται ότι το μεγαλύτερο μέρος του προσροφημένου μονοξειδίου αντέδρασε κατά τη διάρκεια της υδρογόνωσης με αποτέλεσμα να μπορεί και πάλι το CO₂ να προσροφηθεί στις ενεργές θέσεις του καταλύτη για να αντιδράσει με το H₂ προς παραγωγή CH₄. Κατά τον τρόπο αυτό «αναγεννήθηκε» ο καταλύτης.



Διάγραμμα 68: 1%Ru-TiO₂, σύγκριση συγκέντρωσης εξόδου CH₄ πριν την αλληλεπίδραση του καταλύτη με μίγμα CO/H₂ και μετά την αναγέννησή του

1.8. Συμπεριφορά του συστήματος στην κατάσταση Θερμοδυναμικής Ισορροπίας

Κατά τη μελέτη του θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας των καταλυτών (εμπορικός καταλύτης, καταλύτης 1%Ru-TiO₂) σε υψηλές θερμοκρασίες, παρατηρήθηκε ότι το σύστημα φτάνει σε κατάσταση Θερμοδυναμικής Ισορροπίας. (βλ. Διάγραμμα 21, Διάγραμμα 34). Για τη σύγκριση της πραγματικής συμπεριφοράς του συστήματος, χρήσει των συγκεκριμένων καταλυτών και της θεωρητικά προβλεπόμενης συμπεριφοράς στην Ισορροπία, σύμφωνα με το μοντέλο που αναπτύχθηκε στο Κεφάλαιο 3, § 1, τοποθετούνται στο ίδιο διάγραμμα τα πειραματικά σημεία με τα θεωρητικώς προβλεπόμενα.



Διάγραμμα 69: Σύγκριση πειραματικών-θεωρητικών σημείων στην Θερμοδυναμική Ισορροπία

Παρατηρείται ότι τόσο στην περίπτωση του εμπορικού καταλύτη όσο και στην περίπτωση του καταλύτη 1%Ru-TiO₂ (1.25-2mm), στις ίδιες συνθήκες τροφοδοσίας (4%CO₂, 16%H₂, 80%He) και σε ατμοσφαιρική πίεση, τα πειραματικά σημεία βρίσκονται παράλληλα με τη θεωρητικά προβλεπόμενη καμπύλη συμπεριφοράς του συστήματος. Η θεωρητικά προβλεπόμενη συμπεριφορά αναφέρεται στη μέγιστη μετατροπή CO₂ που μπορεί να επιτευχθεί πριν το σύστημα επέλθει σε Ισορροπία, η οποία είναι 86% στους 280°C (Διάγραμμα 69). Αυτό επιτυγχάνεται θεωρητικά σε άπειρο χρόνο και άπειρο μήκος αντιδραστήρα. Στην πραγματικότητα μια τέτοια συμπεριφορά είναι αδύνατο να προσεγγιστεί. Για το λόγο αυτό, οι πειραματικές καμπύλες βρίσκονται μετατοπισμένες προς υψηλότερες θερμοκρασίες και χαμηλότερες μετατροπές CO₂.

2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία αναφέρεται στη διεργασία μεθανοποίησης του CO₂ (καυσαέριο) προς παραγωγή CH₄ (καύσιμο). Έγινε χρήση των εξής καταλυτών:

- Εμπορικός καταλύτης (JM)
- 1%Ru-TiO₂, σε τρεις διαφορετικές κοκκομετρίες
- Ni-SBA
- Cu/Zn-SBA

Στις πρώτες δυο περιπτώσεις περίπτωση έγινε μελέτη της συμπεριφοράς των καταλυτών σε σχέση με τη θερμοκρασία (υπό συνθήκες μεθανοποίησης CO₂ και CO), εύρεση της Ενέργειας Ενεργοποίησης της αντίδρασης, προσδιορισμός του κινητικού μοντέλου και μελέτη των θερμικών (ένδο-σωματιδιακών και έξω-σωματιδιακών) φαινομένων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Στην περίπτωση των καταλυτών Ni-SBA και Cu/Zn-SBA έγινε δοκιμή της συμπεριφοράς των καταλυτών υπό συνθήκες μεθανοποίησης CO₂ και CO. Σε κάθε περίπτωση η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα ήταν ατμοσφαιρική.

Προς περαιτέρω μελέτη της διεργασίας προτείνεται:

- Η επανάληψη των πειραμάτων που ήδη έγιναν (1atm) σε υψηλότερες πιέσεις (10, 30, 100 atm) καθώς αναμένονται υψηλότερες μετατροπές του CO₂ στην Ισορροπία (Διάγραμμα 5). Ενδέχεται, επομένως, η διεργασία να είναι πιο αποδοτική σε υψηλές πιέσεις.
- Η δοκιμή διαφορετικών καταλυτών, όσο αφορά το δραστικό μέταλλο, αλλά και το φορέα, οι οποίοι να αντέχουν σε υψηλότερες των 500°C θερμοκρασίες, με σκοπό τη μελέτη της διεργασίας σε υπέρ-υψηλές θερμοκρασίες.
- Η διεξαγωγή πειραμάτων σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις εισόδου CO₂, H₂, με σκοπό τη εύρεση των συνθηκών στις οποίες επιτυγχάνονται μέγιστες μετατροπές.
- Η διεξαγωγή πειραμάτων για την εξαγωγή κινητικού μοντέλου που να αφορά τη διεργασία μεθανοποίησης του CO.

Ονοματολογία

Ελληνικά σύμβολα

δ	Πάχος οριακού στρώματος	[m]
ε	Παράγων Αποτελεσματικότητας	[-]
MB	Μοριακό βάρος	[gr/mol]

Λατινικά σύμβολα

ΔH	Μεταβολή ειδικής ενθαλπίας	[J/mol]
ΔG	Μεταβολή ειδικής ελεύθερης ενέργειας Gibbs	[J/mol]
c	Συγκέντρωση	[ppm], [mol/L]
c_b	Συγκέντρωση στην κύρια μάζα του ρευστού	[ppm], [mol/L]
c_p	Ειδική θερμοχωρητικότητα	[J/mol·K]
c_s	Συγκέντρωση στην επιφάνεια του καταλύτη	[ppm], [mol/L]
D	Φαινόμενος συντελεστής διάχυσης	[m ² /s]
d_p	Διάμετρος καταλυτικού σωματιδίου	[m]
D_r	Διάμετρος αντιδραστήρα	[m ²]
E_a	Ενέργεια Ενεργοποίησης	[cal/mol]
F	Μοριακή παροχή	[mol/min]
h	Συντελεστής συναγωγής	[W/m ² ·K]
k	Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας	[W/m·K]
k'''	Κινητική σταθερά ρυθμού (ανά όγκο αντιδραστήρα)	[mol ¹⁻ⁿ¹⁻ⁿ² ·min ⁿ¹⁺ⁿ²⁻¹ /m ³]
k_0	Ειδικός ρυθμός (ανά μάζα καταλύτη)	[mol ¹⁻ⁿ¹⁻ⁿ² ·min ⁿ¹⁺ⁿ²⁻¹ /kg]
k_1	Κινητική σταθερά ρυθμού (ανά μάζα καταλύτη)	[mol ¹⁻ⁿ¹⁻ⁿ² ·min ⁿ¹⁺ⁿ²⁻¹ /kg]
k_2	Σταθερά ρόφησης CO ₂	[L/mol]
k_3	Σταθερά ρόφησης H ₂	[L/mol]
k_c	Συντελεστής μεταφοράς μάζας	[L/min·kg]
k_{fp}	Σταθερά πίεσης	[-]
L	Χαρακτηριστικό μέγεθος καταλυτικού σωματιδίου	[m]
L_r	Μήκος αντιδραστήρα (κλίνης)	[m]
M_{cat}	Μάζα καταλύτη	[kg]
M_T	Μέτρο Thiele	[-]
N	Ποσότητα χημικής ουσίας	[mol]
n_1	Τάξη κινητικής ως προς CO ₂	[-]
n_2	Τάξη κινητικής ως προς H ₂	[-]
P	Πίεση	[atm]
q	Θερμότητα	[W]
Q	Ογκομετρική παροχή	[ml/min], [L/min]
R	Σταθερά ιδανικών αερίων	[J/mol·K]
r'	Ρυθμός αντίδρασης (ανά μάζα καταλύτη)	[mol/min·kg]
r'''	Ρυθμός αντίδρασης (ανά όγκο αντιδραστήρα)	[mol/min·m ³]
S_{CH_4}	Εκλεκτικότητα του CH ₄	[-]
S_p	Επιφάνεια καταλυτικού σωματιδίου	[m ²]
T	Θερμοκρασία	[°C], [K]
v	Ταχύτητα ρευστού	[m/min]
V_p	Όγκος καταλυτικού σωματιδίου	[m ³]
V_r	Όγκος αντιδραστήρα (κλίνης)	[m ³]
X_{CO_2}	Μετατροπή του CO ₂	[-]
Yield _C	Απόδοση παραγωγής C	[-]
Yield _{CH₄}	Απόδοση παραγωγής CH ₄	[-]

Βιβλιογραφία

- [1] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Catal. Today* 98 (2004) 455–462.
- [2] J.T. Litynski, S.M. Klara, H.G. McIlvried, R.D. Srivastava, *Environ. Int.* 32 (2006) 128–144.
- [3] J.D. Sharp, M.K. Jaccard, D.W. Keith, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 3 (2009) 641–651.
- [4] C. Song, *Catal. Today* 115 (2006) 2–32.
- [5] P. Lunde, F. Kester, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 13 (1974) 27–33.
- [6] M. Jacquemin et al. / *Catalysis Today* 157 (2010) 462–466
- [7] L.H. Dubois, G.A. Samorjai, *Surf. Sci.* 128 (1983) 231–235.
- [8] P. Sabatier, J. B. Senderens, *Acad. Sci.*, (1902) 134, 514
- [9] N.Z. Muradov, T.N. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 6804–6839.
- [10] Rosen M.A., “Energy and exergy analyses of electrolytic hydrogen production”, *Int. J. Hydrogen Energy*, (1995) 20:547-553
- [11] Committee on America’s Energy Future, National Academy of Sciences, National Academy of Engineering, and National Research Council of the National Academies America’s Energy Future: Technology and Transformation, (2009) Summary ed., 11, 16, 102
- [12] Dimitrios P. Tassios, Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π. (2001) 552, 555, 681
- [13] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu and F. Su, *RSC Advances*, (2012) 2, 2358-2368
- [14] J. L. Li, N. Fu and G. X. Lu, *Chin. J. Inorg. Chem.*, (2010) 26, 2175–2181.
- [15] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.*, (2009) 2, 315–321.
- [16] J. N. Park and E. W. McFarland, *J. Catal.*, (2009) 266, 92–97.
- [17] J. Wambach, A. Baiker, A. Wokaun, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (1999) 1, 5071-5080
- [18] X. Duan, G. Qian, X. Zhou, Z. Sui, D. Chen, W. Yuan, *Appl Catal B Environ*, (2011) 101, 189-196
- [19] S. Hwang, J. Lee, U. Hong, J. Seo, J. Jung, D. Koh, *J Ind Eng Chem*, (2011) 17, 154-157
- [20] F. W. Chang, M. S. Kuo, M. T. Tsay and M. C. Hsieh, *Appl. Catal., A*, (2003) 247, 309-320
- [21] A. L. Kustov , A. M. Frey, K. E. Larsen, T. Johannessen, J. K. Norskov and C. H. Christensen, *Appl. Catal., A*, (2007) 320, 98-104
- [22] J. Zhang, Z. Xin, X. Meng, M. Tao, *Fuel*, (2013) 109, 693-701

- [23] S. Hwang, U. G. Hong, J. Lee, J. G. Seo, J. H. Bail, D. J. Koh, H. Lim and I. K. Song, *J. Indust. Eng. Chem.*, (2013) Article in Press
- [24] H. Song, J. Yang, J. Zhao, L. Chou, *Chin J Catal*, (2010) 31, 21-23
- [25] M. Cai, J. Wen, W. Chu, X. Cheng, Z. Li, *J Nat Gas Chem*, (2011) 20, 318-324
- [26] F. W. Chang, M. T. Tsay and S. P. Liang, *Appl. Catal., A*, (2001) 209, 217-227
- [27] S. Abello, C. Berrueco, D. Montane, *Fuel*, (2013) 113, 598-609
- [28] H. Ando, M. Pujiwara, Y. Matsumura, H. Miyamura, Y. Souma, *Energy Convers Mgmt*, (1995) 36, 653-656
- [29] A. Aksoylu, Z. Onsan, *Appl Catal A*, (1997) 164, 1-11
- [30] A. Aksoylu, Z. Misirli, Z. Önsan, *Appl Catal A*, (1998) 168, 385-397
- [31] H. Liu, X. Zou, X. Wang, X. Lu, W. Ding, *J Nat Gas Chem*, (2012) 21, 703-707
- [32] S. Hwang, U. Hong, J. Lee, J. Baik, D. Koh, H. Lim, et al., *Catal Lett*, (2012) 142, 860-868
- [33] C. Jia, J. Gao, J. Li, F. Gu, G. Xu, Z. Zhong, et al., *Catal Sci Technol*, (2013) 3, 490-499
- [34] G. Shashidhara, M. Ravindram, *React. Kinet. Catal. Lett.*, (1988) 37-2, 451-456
- [35] S. Rahmani, M. Rezaei, F. Meshkani, *J. Indust Eng. Chem.*, (2013) Article in Press
- [36] S. Furukawa, M. Okada, Y. Suzuki, *Energy & Fuels*, (1999) 13, 1074-1081
- [37] G. Du, S. Lim, Y. Yang, C. Wang, L. Pfefferle, G. Haller, *J. Catalysis*, (2007) 249, 370-379
- [38] G. Lee, M. Moon, J. Park, S. Park, S. Hong, *Korean J. Chem. Eng.*, (2005) 22, 541-546
- [39] F. Ocampo, B. Louis, A. Roger, *App. Cat. A: Gen.*, (2009) 369, 90-96
- [40] F. Ocampo, B. Louis, L. Kiwi-Minsker, A. Roger, *Appl. Catal. A: Gen.*, (2011) 392, 36-44
- [41] N. Perkas, G. Amirian, Z. Zhong, J. Teo, Y. Gofer, A. Gedanken, *Catal. Lett.*, (2009) 130, 455-462
- [42] P. Ussa Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, P. Bazin, S. Thomas, A. Roger, *Catalysis Today*, (2013) 215, 201-207
- [43] W. Cai, Q. Zhong, Y. Zhao, *Catal. Comm.*, (2013) 39, 30-34
- [44] I. Graca, L. Gonzalez, M. Bacariza, A. Fernandes, C. Henriques, J. Lopes, M. Ribeiro, *App. Catal. B: Environ*, (2013) Ηλεκτρονικά διαθέσιμο: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.010>
- [45] S. Hwang, J. Lee, U. Hing, J. Baik, D. Koh, H. Lim, I. Song, *J. Indust Eng. Chem.*, (2013) 19, 698-703
- [46] X. Zhang, W. Sun, W. Chu, *J. Fuel Chem. Technol.*, (2013) 41, 96-101
- [47] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, R. Kikuchi, *J. Hydro. Energy*, (2012) 37, 5527-5531

- [48] G. Zhi, X. Guo, Y. Wang, G. Jin, X. Guo, *Catal. Comm.*, (2011) 16, 56-59
- [49] H. Takano, K. Izumiya, N. Kumagai, K. Hashimoto, *Appl. Surf. Sci.*, (2011) 257, 8171-8176
- [50] M. Yamasaki, M. Komori, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Mater. Sci. Eng.*, (1999) A267, 220-226
- [51] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.*, (2009) 2, 315-321
- [52] S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E. McFarland, H. Metiu, *J Catal*, (2011) 278, 297-309
- [53] C. Junaedi, K. Hawley, D. Walsh, S. Roychoudhury, M. Abney, J. Perry, *Amer. Inst. Aero. & Astro.*, 1-10
- [54] W. Bakar, R. Ali, N. Mohammad, *Arab. J. Chem.*, (2013) Article in Press
- [55] A. Zamani, R. Ali, W. Bakar, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, (2013) Article in Press
- [56] W. Bakar, R. Ali, S. Toemen, *Scientia Iranica C*, (2012) 19, 524-534
- [57] R. Koepfel, A. Baiker, C. Schlid, A. Wokaun, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, (1991) 87(17), 2821-2828
- [58] E. Papaioannou, S. Souentie, A. Hammad, C. Vaynas, *Catalysis Today*, (2009) 146, 336-344
- [59] W. Bakar, R. Ali, S. Toemen, *J. Nat. Gas Chem.*, (2011) 20, 585-594
- [60] M. Gogate, R. Davis, *Catal. Comm.*, (2010) 11, 901-906
- [61] J. Gao, L. Jia, W. Fang, Q. Li, H. Song, *J. Fuel Chem. Technol.*, (2009) 37, 573-577
- [62] E. Ruiz, D. Cillero, P. Martinez, A. Morales, G. San Vicente, G. de Diego, J. Sanchez, *Catalysis Today*, (2013) 210, 55-66
- [63] W. Bakar, R. Ali, A. Kadir, S. Rosid, N. Mohammad, *J. Fuel Chem. Technol.*, (2012) 40, 822-830
- [64] G. Zhou, T. Wu, H. Xie, X. Zheng, *Intern. J. Hydro. Energy*, (2013) 38, 10012-10018
- [65] J. Diaz, A. de la Osa, O. Sanchez, A. Romero, J. Valverde, *Catal. Comm.*, (2013) Article in Press
- [66] T. Das, G. Deo, *Catalysis Today*, (2012) 198, 116-124
- [67] J. Janlamool, P. Praserthdam, B. Jongsomjit, *J. Nat. Gas Chem.*, (2011) 20, 558-564
- [68] F. W. Chang, M. T. Tsay, M. S. Kuo and C. M. Yang, *Appl. Catal., A*, (2002) 226, 213-224
- [69] F. W. Chang, T. J. Hsiao, S. W. Chung, and J. J. Lo, *Appl. Catal., A*, (1997) 164, 225-236
- [70] H. Scott Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th Edition (2006) 847-852
- [71] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 3rd Edition (2011) 439-441, 447-450, 467-469, 756-757

- [72] AZoM: Materials Science and Engineering Information: <http://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=1179> (27/4/2016)
- [73] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catalysis Today* 181 (2012) 138–147
- [74] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, T. Bánsági, *J. Catal.* 68 (1981) 371–382
- [75] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 1220–1230
- [76] G.L. Haller, D.E. Resasco, *Adv. Catal.* 36 (1989) 173–235
- [77] S. Eckle, Y. Denkwitz, R.J. Behm, *J. Catal.* 269 (2010) 255–268
- [78] C. Elmasides, D.I. Kondarides, S.G. Neophytides, X.E. Verykios, *J. Catal.* 198 (2001) 195–207

Παράρτημα 1

Πίνακας Π.1.1: Πειραματικά αποτελέσματα (εμπορικός καταλύτης, μελέτη θερμοκρασιακού εύρους)

T [°C]	Συγκέντρωση εξόδου CH ₄ [ppm]	Μετατροπή CO ₂
102	4	0.01%
105	5	0.01%
120	11	0.03%
144	53	0.13%
174	184	0.46%
210	693	1.73%
240	1201	3.00%
280	3094	7.73%
310	5326	13.31%
340	8649	21.62%
385	13806	34.52%
428	17694	44.23%
470	16790	41.98%
525	11125	27.81%

Πίνακας Π.1.2: Πειραματικά αποτελέσματα (εμπορικός καταλύτης, εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης)

T [°C]	1/T [K ⁻¹]	Μοριακή παροχή εισόδου CO ₂ [mol/min]	Μετατροπή CO ₂	(r') [mol/min·kg]
270	0.00184	0.000179	7.16%	0.04219
276	0.00182	0.000179	7.46%	0.04395
288	0.00178	0.000179	9.60%	0.05654
301	0.00174	0.000179	11.93%	0.07026
317	0.00169	0.000179	14.45%	0.08511
331	0.00165	0.000179	18.55%	0.10925

Πίνακας Π.1.3: Πειραματικά αποτελέσματα (εμπορικός καταλύτης, προσδιορισμός κινητικού μοντέλου)

Συγκέντρωση εισόδου CO ₂ [mol/L]	Συγκέντρωση εισόδου H ₂ [mol/L]	Συγκέντρωση εξόδου CO ₂ [mol/L]	Ογκομετρική παροχή [ml/min]	Μετατροπή CO ₂
0.000013	0.007143	0.000002	106.5	91.6%
0.000018	0.007143	0.000003	106.5	82.2%
0.000033	0.007143	0.000013	106.5	62.1%
0.000045	0.007143	0.000021	106.5	54.0%
0.000056	0.007143	0.000029	106.5	48.3%
0.000067	0.007143	0.000038	106.5	43.2%
0.000089	0.007143	0.000058	106.5	35.6%
0.000317	0.004749	0.000261	120	17.5%
0.000633	0.004749	0.000576	120	10.5%
0.000792	0.004749	0.000722	120	8.8%
0.000950	0.004749	0.000879	120	7.5%
0.001187	0.004749	0.001112	120	6.3%
0.001583	0.004749	0.001504	120	5.0%
0.002375	0.004749	0.002288	120	3.6%
0.003571	0.017857	0.003415	100	4.4%
0.004464	0.017857	0.004301	100	3.6%
0.005357	0.017857	0.005186	100	3.2%
0.006696	0.017857	0.006503	100	2.9%
0.008929	0.017857	0.008720	100	2.3%

Πίνακας Π.1 4: Πειραματικά αποτελέσματα (εμπορικός καταλύτης, διερεύνηση ύπαρξης εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς)

Συγκέντρωση εισόδου CO ₂ [mol/L]	Συγκέντρωση εισόδου H ₂ [mol/L]	Συγκέντρωση εξόδου CO ₂ [mol/L]	Μετατροπή CO ₂	Συγκέντρωση εξόδου CH ₄ [mol/L]	Ογκομετρική παροχή [ml/min]
0.002976	0.011905	0.002713	8.85%	0.000263	60
0.002976	0.011905	0.002780	6.59%	0.000196	80
0.002976	0.011905	0.002787	6.34%	0.000189	100
0.002976	0.011905	0.002840	4.57%	0.000136	120
0.002976	0.011905	0.002865	3.74%	0.000111	150
0.002976	0.011905	0.002891	2.86%	0.000085	200

Πίνακας Π.1 5: Πειραματικά αποτελέσματα (εμπορικός καταλύτης, μελέτη θερμοκρασιακού εύρους- μεθανοποίηση CO)

T [°C]	Συγκέντρωση εξόδου CH ₄ [ppm]	Μετατροπή CO
250	0.7	0.0016%
287	1.1	0.0028%
310	2.3	0.0057%
335	4.9	0.0124%
356	16.8	0.0420%
395	40.5	0.1013%

Πίνακας Π.1 6: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO₂ (1.25-2mm), μελέτη θερμοκρασιακού εύρους)

T [°C]	Συγκέντρωση εξόδου CH ₄ [ppm]	Συγκέντρωση εξόδου CO [ppm]	Μετατροπή CO ₂
110	42	0	0.10%
113	64	0	0.16%
121	112	0	0.28%
125	126	0	0.32%
133	215	0	0.54%
182	1881	0	4.70%
210	4463	0	11.16%
270	13345	0	33.36%
335	23121	0	57.80%
360	25422	0	63.56%
400	24770	0	61.92%
470	16980	7455	42.45%
497	13797	7573	34.49%

Πίνακας Π.1 7: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO₂ (1.25-2mm), εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης)

T [°C]	1/T [K ⁻¹]	Μοριακή παροχή εισόδου CO ₂ [mol/min]	Μετατροπή CO ₂	(r') [mol/min·kg]
100	0.00268	0.000179	0.20%	0.00117
114	0.00258	0.000179	0.45%	0.00267
117	0.00256	0.000179	0.54%	0.00316
131	0.00248	0.000179	1.06%	0.00625
141	0.00242	0.000179	1.07%	0.00631
161	0.00230	0.000179	4.12%	0.02424
181	0.00220	0.000179	8.26%	0.04867
200	0.00211	0.000179	14.41%	0.08484

Πίνακας Π.1 8: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO₂ (1.25-2mm), προσδιορισμός κινητικού μοντέλου)

Συγκέντρωση εισόδου CO ₂ [mol/L]	Συγκέντρωση εισόδου H ₂ [mol/L]	Συγκέντρωση εξόδου CO ₂ [mol/L]	Ογκομετρική παροχή [ml/min]	Μετατροπή CO ₂
0.000013	0.007143	0.000001	100	90.9%
0.000018	0.007143	0.000003	100	80.8%
0.000033	0.007143	0.000014	100	59.5%
0.000045	0.007143	0.000021	100	52.3%
0.000056	0.007143	0.000030	100	46.6%
0.000067	0.007143	0.000040	100	40.8%
0.000089	0.007143	0.000059	100	34.4%
0.000098	0.007143	0.000066	100	33.1%
0.000317	0.004749	0.000267	100	15.8%
0.000633	0.004749	0.000575	100	9.2%
0.000792	0.004749	0.000731	100	7.6%
0.000950	0.004749	0.000892	100	6.1%
0.001187	0.004749	0.001123	100	5.4%
0.001821	0.004749	0.001756	100	3.5%
0.002679	0.007143	0.002590	100	3.3%
0.003571	0.007143	0.003478	100	2.6%
0.006696	0.007143	0.006600	100	1.4%

Πίνακας Π.1 9: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO₂ (160-315μm), μελέτη θερμοκρασιακού εύρους)

T [°C]	Συγκέντρωση εξόδου CH ₄ [ppm]	Συγκέντρωση εξόδου C ₃ H ₈ [ppm]	Μετατροπή CO ₂
97	12	0	0.03%
101	16	0	0.04%
122	66	0	0.17%
125	85	0	0.21%
139	190	0	0.47%
150	365	0.47	0.91%
171	1030	0.71	2.58%
188	1829	1.44	4.57%
215	4520	1.43	11.30%
271	14091	0	35.23%
300	20182	0	50.46%
333	26263	0	65.66%
353	28000	0	70.00%
377	29363	0	73.41%
387	29188	0	72.97%
402	28107	0	70.27%

Πίνακας Π.1 10: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO₂ (160-315μm), εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης)

T [°C]	1/T [K ⁻¹]	Μοριακή παροχή εισόδου CO ₂ [mol/min]	Μετατροπή CO ₂	(r') [mol/min·kg]
97	0.00270	0.000179	0.03%	0.00021
101	0.00267	0.000179	0.04%	0.00030
122	0.00253	0.000179	0.17%	0.00129
125	0.00251	0.000179	0.21%	0.00168
139	0.00243	0.000179	0.47%	0.00387
150	0.00236	0.000179	0.91%	0.00763

171	0.00225	0.000179	2.58%	0.02260
188	0.00217	0.000179	4.57%	0.04166

Πίνακας Π.1 11: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO₂ (50-90μm), μελέτη θερμοκρασιακού εύρους)

T [°C]	Συγκέντρωση εξόδου CH ₄ [ppm]	Μετατροπή CO ₂
102	2	0.01%
113	5	0.01%
126	34	0.09%
137	116	0.29%
150	278	0.69%
171	373	0.93%
195	2112	5.28%
215	3913	9.78%
243	8176	20.44%
281	15147	37.87%
303	18748	46.87%
330	22751	56.88%
377	26113	65.28%
384	25831	64.58%
400	25992	64.98%

Πίνακας Π.1 12: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO₂ (50-90μm), εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης)

T [°C]	1/T [K ⁻¹]	Μοριακή παροχή εισόδου CO ₂ [mol/min]	Μετατροπή CO ₂	(r') [mol/min·kg]
102	0.00267	0.000179	0.01%	0.00004
113	0.00259	0.000179	0.01%	0.00010
126	0.00251	0.000179	0.09%	0.00067
137	0.00244	0.000179	0.29%	0.00236
150	0.00236	0.000179	0.69%	0.00581
171	0.00225	0.000179	0.93%	0.00817
195	0.00214	0.000179	5.28%	0.04883
215	0.00205	0.000179	9.78%	0.09436

Πίνακας Π.1 13: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO₂ (50-90μm), μελέτη θερμοκρασιακού εύρους-μεθανοποίηση CO)

T [°C]	Συγκέντρωση εξόδου CH ₄ [ppm]	Συγκέντρωση εξόδου C ₃ H ₆ [ppm]	Συγκέντρωση εξόδου C ₃ H ₈ [ppm]	Μετατροπή CO
114	1	0	0	0.003%
121	1	0	0	0.003%
182	17	11	0	0.068%
192	29	17	0	0.116%
233	134	50	4	0.469%
274	323	55	6	0.958%
292	342	38	3	0.957%
337	291	19	0	0.775%
366	437	16	0	1.133%
388	588	13	0	1.503%
410	821	9	0	2.075%

Πίνακας Π.1 14: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO₂ (50-90μm), μελέτη θερμοκρασιακού εύρους-μεθανοποίησης CO₂+CO)

T [°C]	Συγκέντρωση εξόδου CH ₄ [ppm]	Συγκέντρωση εξόδου C ₃ H ₆ [ppm]	Συγκέντρωση εξόδου C ₃ H ₈ [ppm]	Μετατροπή C
102	1	0	0	33.362%
137	2	0	0	34.906%
146	3	1	0	34.644%
185	39	11	1	34.339%
203	115	23	4	33.060%
234	359	37	9	33.829%
262	532	28	9	33.874%
291	636	26	6	34.657%
317	844	15	3	35.919%
347	1071	12	1	38.171%
375	1467	7	1	40.951%
401	1801	3	0	43.179%

Πίνακας Π.1 15: Πειραματικά αποτελέσματα (Ni-SBA (160-315μm), μελέτη θερμοκρασιακού εύρους)

T [°C]	Συγκέντρωση εξόδου CH ₄ [ppm]	Μετατροπή CO ₂
95	3.4	0.0085%
110	3.5	0.0088%
135	3.6	0.0089%
150	3.8	0.0094%
160	3.5	0.0087%
175	3.7	0.0093%
195	3.8	0.0096%
215	3.7	0.0093%
238	3.8	0.0095%
254	4.2	0.0104%
275	4.5	0.0113%
295	5.5	0.0136%
325	7.8	0.0195%
340	8.7	0.0217%
363	12.8	0.0321%
392	22.3	0.0557%

Πίνακας Π.1 16: Πειραματικά αποτελέσματα (Ni-SBA (160-315μm), μελέτη θερμοκρασιακού εύρους-μεθανοποίησης CO)

T [°C]	Συγκέντρωση εξόδου CH ₄ [ppm]	Μετατροπή CO
155	2.2	0.0055%
183	2.0	0.0050%
210	2.0	0.0051%
260	2.2	0.0056%
290	3.4	0.0084%
320	4.2	0.0106%
360	9.6	0.0239%
385	37.1	0.0926%
418	103.2	0.2579%
456	60.9	0.1523%
480	113.7	0.2842%
496	163.5	0.4087%
521	292.6	0.7314%
571	818.5	2.0463%

Πίνακας Π.1 17: Πειραματικά αποτελέσματα (Cu/Zn-SBA (160-315μm), μελέτη θερμοκρασιακού εύρους)

T [°C]	Συγκέντρωση εξόδου CH ₄ [ppm]	Μετατροπή CO ₂
175	1.1	0.0027%
205	1.1	0.0029%
226	1.3	0.0032%
260	1.3	0.0032%
295	1.4	0.0035%
320	2.2	0.0054%
345	3.8	0.0095%
370	4.6	0.0114%
390	6.9	0.0171%
405	8.1	0.0203%

Πίνακας Π.1 18: Πειραματικά αποτελέσματα (εμπορικός καταλύτης, συμπεριφορά καταλύτη μετά την αλληλεπίδραση του με μίγμα CO/H₂)

T [°C]	Συγκέντρωση εξόδου CH ₄ [ppm]	Μετατροπή CO ₂
370	531	1.3278%
340	262	0.6562%
315	158	0.3939%

Πίνακας Π.1 19: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO₂ (50-90μm), συμπεριφορά καταλύτη μετά την αλληλεπίδραση του με μίγμα CO/H₂)

T [°C]	Συγκέντρωση εξόδου CH ₄ [ppm]	Μετατροπή CO ₂
350	1.12	0.0028%
370	1.28	0.0032%
390	1.42	0.0035%

Πίνακας Π.1 20: Πειραματικά αποτελέσματα (1%Ru-TiO₂ (50-90μm), υδρογόνωση καταλύτη)

t [min]	Συγκέντρωση εξόδου CH ₄ [ppm]
0	1820
30	1593
60	1549
90	1521
120	1412
150	1357
180	1345
210	730
240	496
270	427
300	386
330	328
360	322
390	280
420	256
450	231
480	176
510	148
540	134
570	126
600	123
630	121
660	113

Πίνακας Π.2 1: Προσρόφηση CO₂ σε υδρογονωμένο Cu/TiO₂

T(°C)	Κορυφές (cm ⁻¹)				
25	1643	1573	1554	1403	1365
50	1635		1554	1403	1365
75	1635		1563		1367
100	1650		1556		1375
150			1558	1430	1359
200			1567		1367
250			1558		
300			1540		
350			1540		

Βιβλιογραφικά^[A] βρίσκεται ότι το CO₂ απορροφάται μόνο από το TiO₂ στις εξής θέσεις:

Πίνακας Π.2 2: Θέσεις προσρόφησης του CO₂ σε TiO₂ ^[A]

Κυματαριθμός (cm ⁻¹)	Είδος προσρόφησης	
1666, 1409, 1255	1. Bicarbonate on TiO ₂	
1569, 1355	2. Carboxylate on TiO ₂	
1450	3. Symmetrically adsorbed carbonate	
1639	4. Binentate carbonate on TiO ₂	

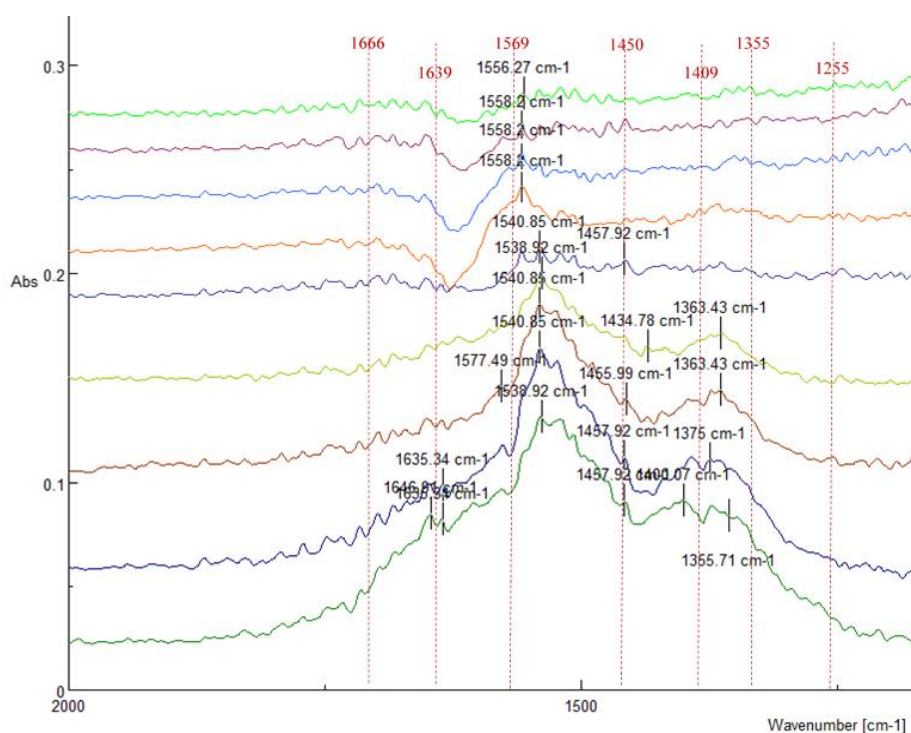
Σε χαμηλές θερμοκρασίες (25-100°C) φαίνεται ότι οι πειραματικές κορυφές βρίσκονται πολύ κοντά σε αυτές που προτείνονται από τη βιβλιογραφία. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες (150-350°C) η ένταση των κορυφών μειώνεται λόγω της εκρόφησης του CO₂ από το φορέα.

Πίνακας Π.2 3: Αντιστοίχιση πειραματικών κορυφών (υδρογονωμένος καταλύτης) με βιβλιογραφικά δεδομένα ^[A]

T(°C)	Είδος προσρόφησης	
25	1403	Bicarbonate on TiO ₂
	1573, 1554, 1365	Carboxylate on TiO ₂
	1643	Binentate carbonate on TiO ₂
50	1403	Bicarbonate on TiO ₂
	1554, 1365	Carboxylate on TiO ₂
	1635	Binentate carbonate on TiO ₂
75	1563, 1367	Carboxylate on TiO ₂

Πίνακας Π.2 5: Αντιστοίχιση πειραματικών κορυφών (οξειδωμένος καταλύτης) με βιβλιογραφικά δεδομένα ^[A]

T(°C)	Είδος προσρόφησης	
25	1646, 1635, 1400	Binentate carbonate on TiO ₂
	1538, 1355	Carboxylate on TiO ₂
	1457	Symmetrically adsorbed carbonate
50	1635	Binentate carbonate on TiO ₂
	1540, 1375	Carboxylate on TiO ₂
	1457	Symmetrically adsorbed carbonate
75	1577	Binentate carbonate on TiO ₂
	1540, 1363	Carboxylate on TiO ₂
	1457	Symmetrically adsorbed carbonate
100	1538, 1363	Carboxylate on TiO ₂
	1434	Symmetrically adsorbed carbonate
150	1540	Carboxylate on TiO ₂
	1457	Symmetrically adsorbed carbonate
200	1558	Carboxylate on TiO ₂
250	1558	Carboxylate on TiO ₂
300	1558	Carboxylate on TiO ₂
350	1556	Carboxylate on TiO ₂

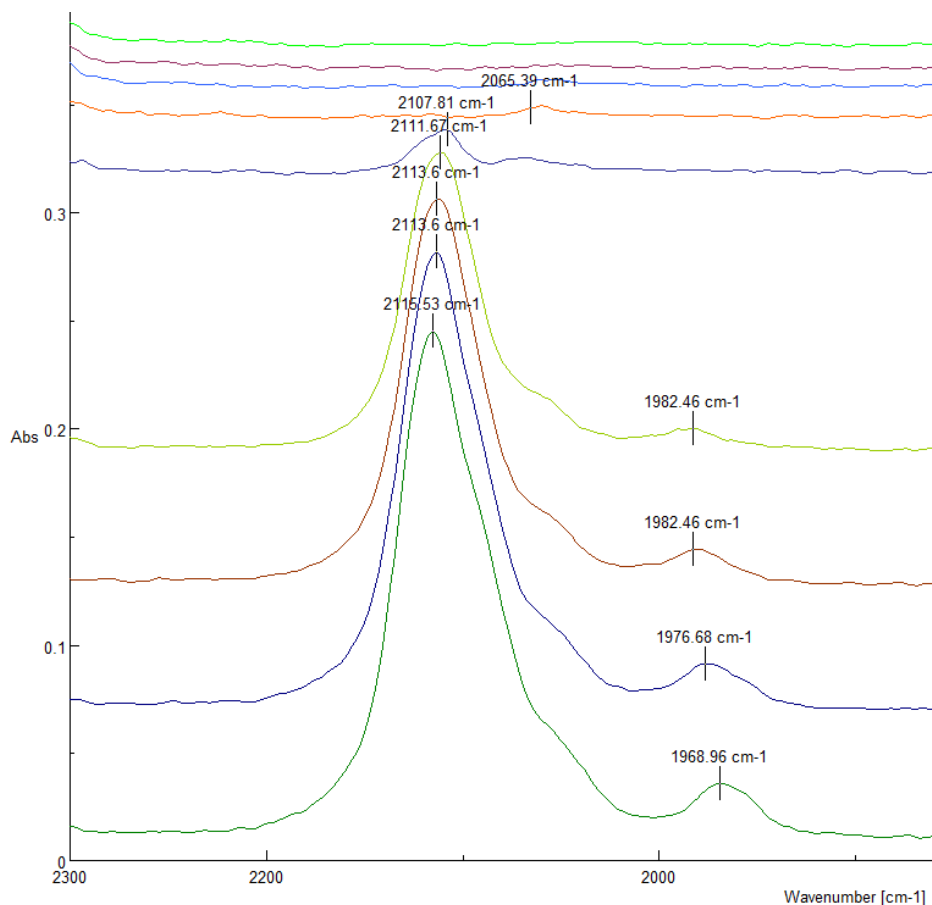


Εικόνα Π.2 4: Σύγκριση των πειραματικών κορυφών (οξειδωμένος καταλύτης) με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές

Συμπεραίνεται ότι οι όλες οι πειραματικές κορυφές προσεγγίζουν κάποιον από τους διαφορετικούς τύπους προσρόφησης του CO₂ στο TiO₂. Πλησίον των κορυφών που βρίσκονται στα 1666 και 1255 cm⁻¹ δεν παρατηρείται κορυφή πειραματικά. Η παραδοχή που έγινε περί ομοιότητας των φασμάτων της προσρόφησης του CO₂ σε υδρογονωμένο και οξειδωμένο καταλύτη θεωρείται έγκυρη και εκ του αποτελέσματος.

3. Προσρόφηση CO σε υδρογονωμένο Cu/TiO₂

Στην περίπτωση υδρογονωμένου καταλύτη, τα πειραματικά αποτελέσματα για την προσρόφηση CO (φάσματα FT-IR) παρουσιάζονται παρακάτω:



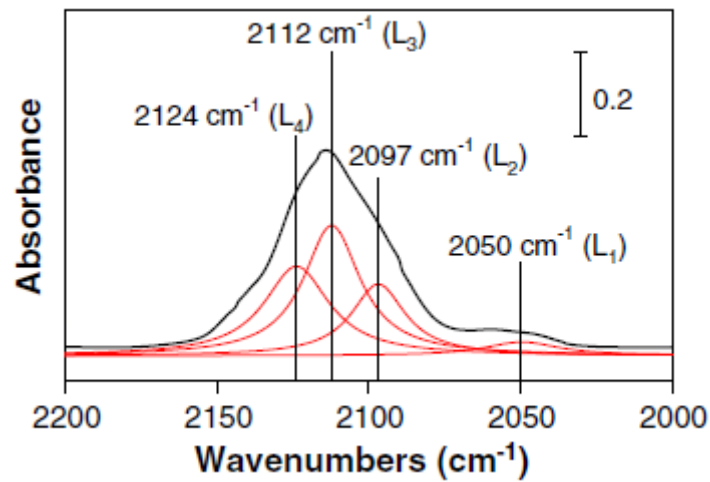
Εικόνα Π.2 5: Προσρόφηση CO σε υδρογονωμένο Cu/TiO₂

Με βάση την Εικόνα Π.2 5, καταγράφονται οι κορυφές που παρατηρούνται πειραματικά στο θερμοκρασιακό εύρος 25-350 °C

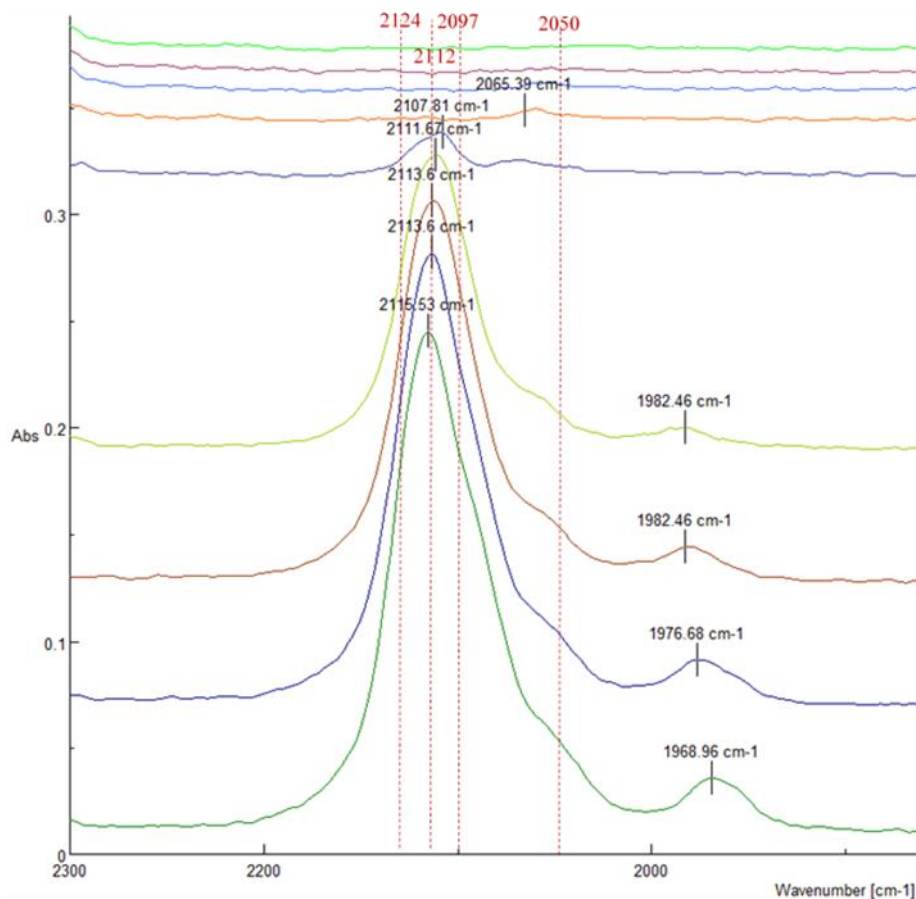
Πίνακας Π.2 6: Προσρόφηση CO σε υδρογονωμένο Cu/TiO₂

T(°C)	Κορυφές (cm ⁻¹)
25	2115 1968
50	2113 1976
75	2113 1982
100	2111 1982
150	2107
200	2065
250	
300	
350	

Βιβλιογραφικά^[D1] βρίσκεται ότι το CO προσροφάται στον υδρογονωμένο Cu/TiO₂ στους 250°C, μεταξύ 2124 και 2057cm⁻¹. Παρουσιάζεται επίσης άλλη μια κορυφή στα 2050cm⁻¹.



Εικόνα Π.2 6: Κορυφές απορρόφησης CO από υδρογονωμένο Cu/TiO₂ ^[D1]



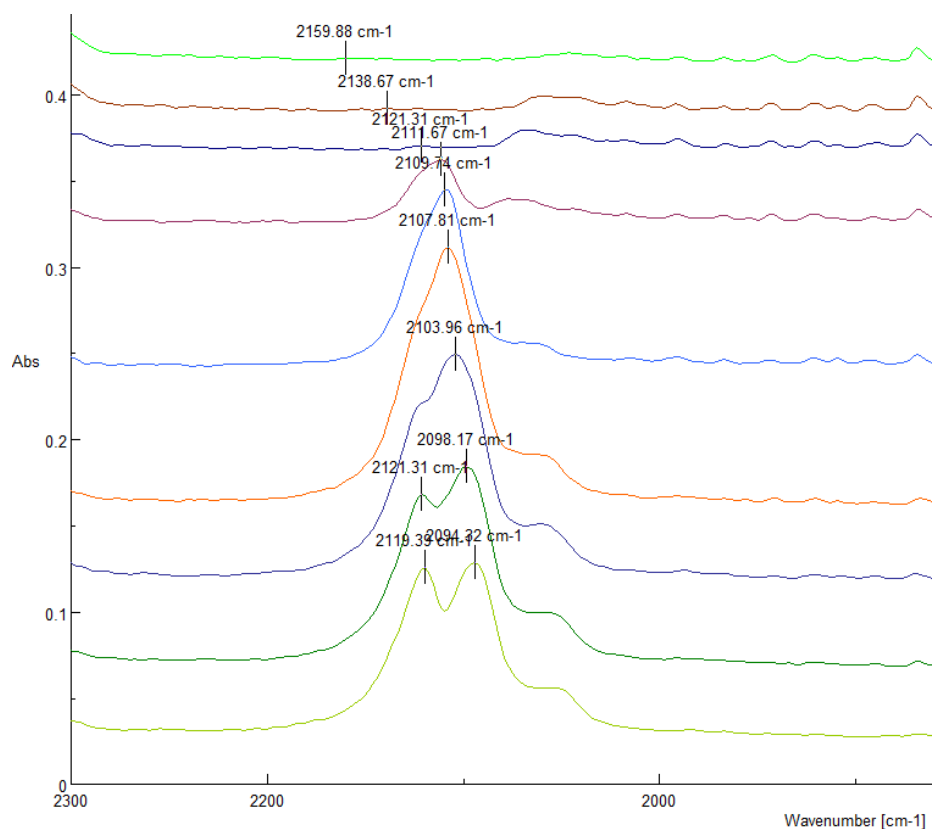
Εικόνα Π.2 7: Σύγκριση των πειραματικών κορυφών (υδρογονωμένος καταλύτης) με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές

Σε χαμηλές θερμοκρασίες (25-100°C) φαίνεται ότι οι πειραματικές κορυφές βρίσκονται πολύ κοντά στην κορυφή που προτείνεται από τη βιβλιογραφία (2112cm⁻¹). Στις υψηλότερες θερμοκρασίες (150-350°C) παρατηρείται ελαφρά μετατόπιση προς τα δεξιά, ενώ η ένταση των κορυφών μειώνεται, λόγω της εκρόφησης που υφίσταται το CO από τον καταλύτη. Η δεύτερη κορυφή που παρατηρείται πειραματικά στο εύρος 1968-1982cm⁻¹ θα μπορούσε να

αντιστοιχιστεί στην κορυφή στα 2050cm^{-1} , παρόλα αυτά παρουσιάζεται αρκετά μετατοπισμένη. Το CO προσροφάται στο μέταλλο (Cu) και όχι στο φορέα.^[D]

4. Προσρόφηση CO σε οξειδωμένο Cu/TiO₂

Στην περίπτωση οξειδωμένου καταλύτη, τα πειραματικά αποτελέσματα για την προσρόφηση CO (φάσματα FT-IR) παρουσιάζονται παρακάτω:



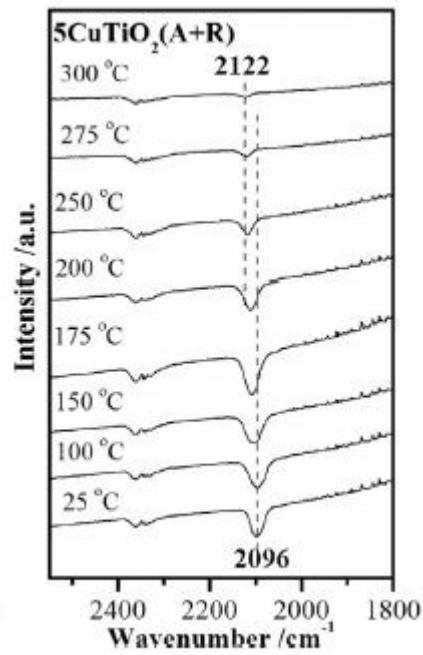
Εικόνα Π.2 8: CO πάνω σε οξειδωμένο Cu/TiO₂

Με βάση την Εικόνα Π.2 8, καταγράφονται οι κορυφές που παρατηρούνται πειραματικά στο θερμοκρασιακό εύρος 25-350 °C.

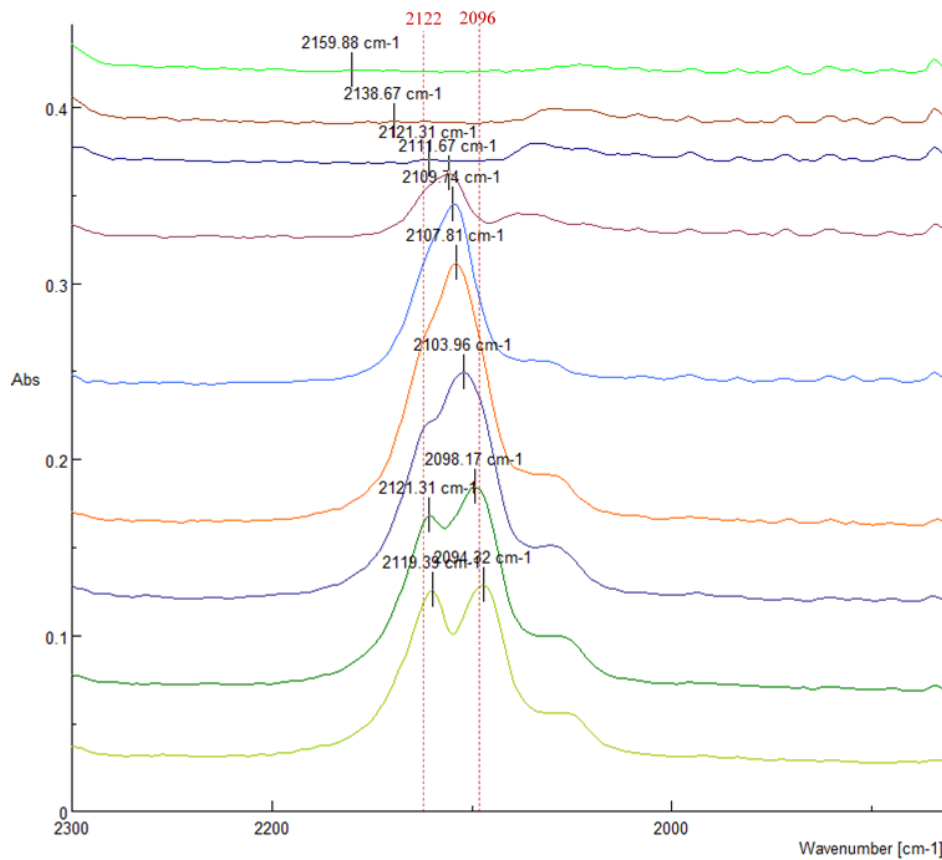
Πίνακας Π.2 7: Προσρόφηση CO σε οξειδωμένο Cu/TiO₂

T(°C)	Κορυφές (cm ⁻¹)
25	2119 2094
50	2121 2098
75	2103
100	2107
150	2109
200	2111
250	2121
300	2138
350	2159

Βιβλιογραφικά^[B] βρίσκεται ότι το CO προσροφάται στο οξειδωμένο Cu/TiO₂ στις θέσεις 2122, 2096 cm⁻¹.



Εικόνα Π.2 9: Κορυφές απορρόφησης CO από οξειδωμένο Cu/TiO₂ ^[B]



Εικόνα Π.2 10: Σύγκριση των πειραματικών κορυφών (οξειδωμένος καταλύτης) με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές

Σε χαμηλές θερμοκρασίες (25-100°C) φαίνεται ότι οι πειραματικές κορυφές βρίσκονται πολύ κοντά σε αυτές που προτείνονται από τη βιβλιογραφία. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες (150-350°C) η ένταση των κορυφών μειώνεται λόγω της εκρόφησης που υφίσταται το CO από τον καταλύτη. Από τη σύγκριση των πειραματικών κορυφών με αυτές που βρέθηκαν βιβλιογραφικά, συμπεραίνεται ότι οι όλες οι πειραματικές κορυφές αντιστοιχούν σε προσρόφηση του CO στον καταλύτη Cu/TiO₂. Στην πραγματικότητα το CO προσροφάται στο μέταλλο (Cu) και όχι στο φορέα.^[C] Η κορυφή πλησίον των 2122 cm⁻¹ μετατοπίζεται προς τα αριστερά με αύξηση της θερμοκρασίας.

Βιβλιογραφία Παραρτήματος

- [A] K.K. Bando et al./Applied Catalysis A: General 165 (1997) 391-409
- [B] Y. Tang et al. / Catalysis Communications 78 (2016) 33–36
- [C] Fernando Coloma, Belen Bachiller-Baeza, Colin H. Rochester and James A. Anderson, Phys. Chem. Chem. Phys., (2001) 3, 4817-4825
- [D] C.-S. Chen et al. / Catalysis Communications 9 (2008) 2381–2385