



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Διπλωματική εργασία

Παραγωγή καυσίμων από διοξείδιο του άνθρακα: Καταλυτική Υδρογόνωση προς Μεθανόλη

Δούλα Ιωάννα

Επιβλέπων Καθηγητής:
Φιλιππόπουλος Κωνσταντίνος

Φεβρουάριος 2019

Περίληψη

Καθώς οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα συσσωρεύονται στην ατμόσφαιρα και οι επιπτώσεις τους στο οικοσύστημα πολλαπλασιάζονται, έχει γίνει επιτακτικό το ενδιαφέρον εύρεσης μεθόδων εξάλειψης των μελλοντικών ρύπων αλλά και μείωσης των παρόντων. Στον πυρήνα αυτής της προσπάθειας βρίσκεται το εργοτάξιο συλλογής και αποθήκευσης του CO₂ καθώς και το εργοτάξιο συλλογής και εκμετάλλευσης του CO₂. Σε αυτό βρίσκεται άμεση εφαρμογή η καταλυτική υδρογόνωση του CO₂ σε οργανικές ενώσεις και ιδιαίτερα σε καύσιμα όπως η μεθανόλη. Στην παρούσα εργασία μελετάται η παραγωγή της μεθανόλης, οι κατάλληλες συνθήκες διεξαγωγής της αντίδρασης και ο μηχανισμός που την διέπει. Η αναζήτηση του μηχανισμού της υδρογόνωσης του CO₂ προς μεθανόλη, πρέπει να γίνει λαμβάνοντας υπόψη ένα ανταγωνιστικό σύστημα κατά το οποίο, παράγεται μονοξείδιο του άνθρακα από την αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης CO (RWGS).

Η πειραματική μελέτη της καταλυτικής διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO₂ έλαβε χώρα σε εμπορικό καταλύτη CuO/ZnO/Al₂O₃ μάζας 280 mg (μέγεθος σωματιδίων: 0.315mm<d<0.400mm) και σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής εσωτερικής διαμέτρου 4 mm. Ο καταλύτης χαρακτηρίστηκε μέσω των μεθόδων BET, TGA και XRD. Πειράματα πραγματοποιήθηκαν με δύο τυπικές τροφοδοσίες μίγματος αντιδρώντων ογκομετρικής παροχής 60 ml/min/min: α) 5.5% CO₂, 26.7% H₂, 67.8% He και β) 16.7% CO₂, 83.3% H₂ σε θερμοκρασιακό εύρος 200 – 320 °C και πιέσεις 10, 20 ή 40 bar. Η ανάλυση των αερίων εξόδου του αντιδραστήρα έγινε μέσω αέριας χρωματογραφίας (FID, TCD). Από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι η μέγιστη τιμή του ρυθμού αντίδρασης της μεθανόλης είναι στους 240-250 °C, ενώ η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε μείωση του ρυθμού της μεθανόλης και αύξηση του ρυθμού του CO. Η μέγιστη τιμή εκλεκτικότητας της μεθανόλης λαμβάνεται στους 200°C ενώ, η μέγιστη του CO στους 320°C. Στους 240°C, παρατηρείται έντονη μείωση της πρώτης και αντίστοιχα έντονη αύξηση της δεύτερης.

Ακολούθησε κινητική μελέτη της αντίδρασης σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα και βρέθηκε η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης ίση με $22.27 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της πίεσης λειτουργίας, του χρόνου χώρου του αντιδραστήρα και της σύστασης CO₂/H₂ στην απόδοση της αντίδρασης παραγωγής μεθανόλης. Ο διπλασιασμός της πίεσης οδήγησε σε αύξηση τόσο της παραγόμενης μεθανόλης όσο και της μετατροπής του CO₂. Περαιτέρω, βρέθηκε μεγάλη συσχέτιση μεταξύ της αναλογίας του CO₂: H₂ στα ρεύματα εισόδου και της απόδοσης των αντιδράσεων όπου οι μεγαλύτερες τιμές περισσειας H₂ οδήγησαν στις μέγιστες τιμές της εκλεκτικότητας (67%) και του ρυθμού αντίδρασης ($212 \frac{\mu\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{g}}$) προς μεθανόλη. Η αύξηση του χρόνου χώρου οδήγησε σε αύξηση της εκλεκτικότητας του συστήματος προς μεθανόλη με ταυτόχρονη μικρή μείωση του ρυθμού αντίδρασης.

Τέλος, στα πλαίσια αναζήτησης του μηχανισμού της αντίδρασης, η αντίδραση πραγματοποιήθηκε και σε κελί – αντιδραστήρα υψηλής πίεσης με δυνατότητα ανάλυσης σε FTIR για την εύρεση των ενδιάμεσων, και διαπιστώθηκε ότι η υδρογόνωση ανθρακικών ειδών (carbonate), οδηγεί στην δημιουργία μυρμηκικών ενδιάμεσων (formates), ενώ η περαιτέρω υδρογόνωση αυτών παράγει την μεθανόλη. Κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες τα ανθρακικά είδη (carbonates) οδηγούν στην δημιουργία του CO.

Για τη μελέτη της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO₂ αναπτύχθηκε επίσης μοντέλο που προβλέπει τη συμπεριφορά του συστήματος στην κατάσταση θερμοδυναμικής Ισορροπίας. Από το μοντέλο που αναπτύχθηκε κατέστη δυνατή η πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος σε οποιοσδήποτε συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και

αρχικών συγκεντρώσεων των εμπλεκόμενων χημικών ειδών. Τα πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν επιβεβαιώνουν επί το πλείστον την ισχύ του μοντέλου που αναπτύχθηκε για την πρόρρηση της συμπεριφοράς του συστήματος στην κατάσταση Θερμοδυναμικής Ισορροπίας.

Λέξεις Κλειδιά

- Υδρογόνωση CO₂,28
- Καταλύτης, 31
- Χρωματογραφία,44
- Θερμοδυναμική Ανάλυση, 63
- Κινητική μελέτη μεθανόλης,112

Abstract

As carbon dioxide emissions accumulate in the atmosphere and their effects on the ecosystem multiply, finding ways of eliminating future pollutants and reducing the present quantity has become imperative. At the heart of this effort is the CO₂ collection and storage site as well as the CO₂ collection and utilization site. A main method of utilization is the catalytic hydrogenation of CO₂ in organic compounds and particularly in fuels such as methanol.

In the present study we investigate the production of methanol, the conditions under which it benefits and its mechanism. The search of which must be made by taking into account a competitive system in which carbon monoxide is produced by the reverse water gas shift reaction (RWGS). In this experimental study a 4 mm internal plunger reactor and a CuO / ZnO/ Al₂O₃ commercial catalyst was used. It weighed 280 mg and had a particle size of 0.315mm -0.400mm. The catalyst was characterized by the BET, TGA and XRD methods. Experiments were carried out under a flow of 60 mL / min and two types of compositions: a) 5.5% CO₂, 26.7% H₂, 67.8% He and b) 16.7% CO₂, 83.3% H₂ in a temperature range of 200-340°C and under 10, 20 or 40 bar. The reactor outlet gas was analyzed by gas chromatography (FID, TCD).

The experimental results show that the maximum reaction rate of methanol is at 240-250°C, while further temperature increase leads to a decrease in the methanol rate and an increase in the rate of CO. The maximum methanol selectivity is observed at 200°C while that of CO at 320°C. At 240°C, there is a sharp decrease of the former and a correspondingly sharp increase of the latter.

Furthermore, a kinetic study of the reaction was performed under differential conversions and the activation energy of methanol production was calculated at $22.27 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

In addition, the effect of operating pressure, reactor space time and CO₂/H₂ composition in methanol production was investigated. In summary, it was found that doubling the pressure leads to an increase in both the quantity of methanol produced and the conversion of CO₂. Furthermore, a great correlation was found between the ratios of CO₂: H₂ in the inlet streams and the yield of the reactions. High values of H₂ excess values lead to peak values of selectivity (67%) and reaction rate ($212 \frac{\mu\text{mol}}{\text{min} * \text{g}}$) of methanol. Increase in time space leads to an increase in the system's selectivity to methanol while at the same time decreasing its reaction rate.

Finally, in the context of searching for the reaction mechanism, the reaction was also carried out in a FTIR-high pressure cell-reactor. It was hypothesized that hydrogenation of absorbed CO₂, known as carbonate, leads to the formation of formate, which under further hydrogenation gradually produces methanol. Under the proper conditions, carbonates also lead to the formation of CO.

Also, a model has been developed that predicts the system's behavior while in a state of Thermodynamic Balance. From the model developed, it was possible to predict the behavior

of the system in any conditions of temperature, pressure and initial concentrations of the chemical species involved. The experimental results obtained mostly confirm the validity of said model.

Key Words

- Hydrogenation of CO₂,28
- Catalyst, 31
- Chromatography,43
- Thermodynamic Analysis, 63
- Kinetic study of methanol,112

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία αποτελεί απόρροια δουλειάς τριών ανθρώπων. Του Καθηγητή Φιλιππόπουλου Κωνσταντίνου που ακόμα και τα σαββατοκύριακα και τις αργίες επεξεργαζόταν τα αρχεία που του έστελνα, της Διδάκτορας Ζέρβα Κατερίνας που καθόταν μαζί μου από το πρωί μέχρι και τις 7 το απόγευμα για να τελειώσω τα πειράματα της ημέρας και άκουγε κάθε μου τυχόν απορία. Για αυτά, τις γνώσεις τους και την συνεχή τους υποστήριξη τους ευχαριστώ θερμά- έχοντας επίγνωση ότι χωρίς αυτούς δεν θα είχε επιτευχθεί αυτό το εγχείρημα, δεν θα ήξερα πως στήνεται μια πειραματική διάταξη και πότε είναι η σωστή στιγμή να προσθέσεις το baking powder στις πίτες.

Ακόμη, άξιος ευχαριστιών και επαίνων είναι ο υποψήφιος Διδάκτορας Ευάγγελος Πουλάκης, ο οποίος συνέδραμε καίρια στην ηλεκτρολογική διάσταση των πειραμάτων.

Τέλος, να αποδώσω τις ευχαριστίες μου στην οικογένεια μου και στους φίλους μου, που αν και με είχαν χάσει τον τελευταίο χρόνο, παρέμειναν κομμάτι της καθημερινότητας μου.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	3
Abstract	5
Ευχαριστίες.....	7
Ευρετήριο Εικόνων	10
Ευρετήριο Πινάκων	11
Ευρετήριο Γραφημάτων	12
Ευρετήριο Εξισώσεων	15
Εισαγωγή	16
Ιστορική ανασκόπηση μεθανόλης.....	16
Ιστορική ανασκόπηση ενεργειακής ζήτησης.....	17
Παγκόσμιος Ενεργειακός Χάρτης	21
Οικονομία Μεθανόλης	24
Παρουσία Μεθανόλης την τελευταία δεκαετία	25
Ιδιότητες.....	30
Τοξικότητα	31
Παραγωγή	32
Χρήση.....	32
Χημικές ενώσεις.....	32
Ενέργεια.....	33
Επεξεργασία αποβλήτων	36
Θεωρία Αντίδρασης	37
Χημική Ανάλυση	37
Ετερογενής Κατάλυση	37
Παραγωγή μεθανόλης.....	37
Καταλύτες.....	38
Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του καταλύτη	40
Σταθερότητα καταλύτη	43
Χρόνος Χώρου.....	45
Προβλήματα Καταλύτη.....	48
CO ₂ ή CO	50

Πορεία Αντίδρασης	52
Θεωρία Χρωματογραφίας	53
Αέρια Χρωματογραφία.....	56
Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID)	63
Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD).....	64
Θεωρία υπέρυθρης φασματοσκοπίας(IR)	66
Μέθοδοι χαρακτηρισμού καταλύτη.....	67
Περίθλαση ακτινών Χ (XRD).....	67
Η ανάλυση Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	69
Θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA).....	71
Θερμοδυναμική Μελέτη	73
Πειραματικό Μέρος.....	83
Πειραματική Διάταξη	83
Πειραματική Διαδικασία	88
Υδρογόνωση καταλύτη.....	88
Μέρος Πρώτο	88
Μέρος Δεύτερο	91
Αποτελέσματα	92
Παρουσίαση αποτελεσμάτων	92
Μέρος Πρώτο	92
Μέρος Δεύτερο	112
Παρουσίαση συγκριτικών αποτελεσμάτων	123
Κινητική Μελέτη.....	130
Χαρακτηρισμός Καταλύτη	135
Συμπεράσματα	141
Παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή μεθανόλης	141
Κινητική μελέτη.....	142
Καταλύτης	142
(Πιθανός) Μηχανισμός διεξαγωγής του συστήματος των αντιδράσεων.....	142
Προτάσεις μελλοντικών μελετών.....	144
Βιβλιογραφία.....	145

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1: Τυπική διάταξη αέριου χρωματογράφου	57
Εικόνα 2: Παράδειγμα διαγράμματος van Deemter που συγκρίνει την απόδοση σε όρους HETP τριών φερόντων αερίων	58
Εικόνα 3 Τυπική διαμόρφωση ενός εγχυτή	60
Εικόνα 4: Τυπικός σχεδιασμός FID ανιχνευτή.....	64
Εικόνα 5: Κελί ανίχνευσης θερμικής αγωγιμότητας TCD (38)	65
Εικόνα 6: BET μοντέλο πολυστρωματικής προσρόφησης, της τυχαίας, δηλαδή, κατανεμημένης κάλυψης περιοχών από ένα, δύο, τρία, κτλ., μορίων προσρόφησης. (44)..	70
Εικόνα 7: Στοιχειώδης διαγραμματική αναπαράσταση θερμοζυγού.....	72
Εικόνα 8: Αντιδραστήρας πειράματος	84
Εικόνα 9: Φιάλες αέριων αντιδρώντων πειράματος	85
Εικόνα 10: Ρυθμιστές ροής Brooks	85
Εικόνα 11: FID αέριος χρωματογράφος	86
Εικόνα 12: TCD αέριος χρωματογράφος.....	86
Εικόνα 13: Σύστημα FT-IR.....	87
Εικόνα 14: Πειραματική Διάταξη	88
Εικόνα 15: Μοριακή δομή carbonate (51)	112
Εικόνα 16: Μοριακή δομή formate (52)	112
Εικόνα 17: Υπόθεση πορείας αντίδρασης-πρόρρησης	123

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1 :Ετήσια παραγωγή μεθανόλης για το 2015 (11).....	26
Πίνακας 2: Πειραματική διερεύνηση αναλογίας Cu/Zn/Al από τους Tagawa και συν. (30)...	41
Πίνακας 3: Πειραματική διερεύνηση αναλογίας Cu/Zn και θερμοκρασίας πυράκτωσης από τους Gesmanee και συν. (27)	41
Πίνακας 4: Επίδραση ουσίας πλυσίματος-απουσίας πλυσίματος του καταλύτη	43
Πίνακας 5: Ιδιότητες στηλών αέριας χρωματογραφίας	62
Πίνακας 6: Ανιχνευτές αέριας χρωματογραφίας και οι ιδιότητες του	63
Πίνακας 7: Στοιχειομετρικοί συντελεστές των αντιδράσεων	73
Πίνακας 8: Τιμές σταθερών συνάρτησης Cr (47)	74
Πίνακας 9: Πρότυπες ενθαλπίες για τα ενδιαφερόμενα αέρια (48), (50).....	75
Πίνακας 10: Πρότυπη ελεύθερη ενέργειας Gibbs για τα ενδιαφερόμενα αέρια (48), (50) ...	76
Πίνακας 11: Χαρακτηριστικά αέριων χρωματογράφων	87
Πίνακας 12: Δεδομένα ογκομετρικής παροχής ε' πειράματος.....	89
Πίνακας 13: Δεδομένα ογκομετρικής παροχής ζ' πειράματος	90
Πίνακας 14: Δεδομένα ογκομετρικής παροχής η1' πειράματος	90
Πίνακας 15: Δεδομένα ογκομετρικής παροχής η2' πειράματος	90
Πίνακας 16: Αποτελέσματα α' πειράματος.....	92
Πίνακας 17: Αποτελέσματα β' πειράματος.....	94
Πίνακας 18: Αποτελέσματα γ' πειράματος	96
Πίνακας 19: Αποτελέσματα δ' πειράματος.....	98
Πίνακας 20: Αποτελέσματα ε' πειράματος	99
Πίνακας 21: Αποτελέσματα ζ' πειράματος	102
Πίνακας 22: Αποτελέσματα η1' πειράματος.....	104
Πίνακας 23: Αποτελέσματα η2' πειράματος.....	106
Πίνακας 24: Αποτελέσματα θ1' πειράματος.....	108
Πίνακας 25: Αποτελέσματα θ2' πειράματος.....	110
Πίνακας 26: Κυμματαριθμοί απορροφημένων ειδών σε 10bar	113
Πίνακας 27: Κυμματαριθμοί απορροφημένων ειδών σε 20bar	114
Πίνακας 28: Ένταση απορρόφησης απορροφημένων ειδών σε 10bar	115
Πίνακας 29: Ένταση απορρόφησης απορροφημένων ειδών σε 20bar	116
Πίνακας 30: Σύγκριση πιέσεων	126
Πίνακας 31: Υπολογισμός του ρυθμού παραγωγής MeOH για τα πειράματα δ', ε', θ' και ζ'	131
Πίνακας 32: Ρυθμός αντίδρασης παραγωγής CO	132
Πίνακας 33: Υπολογισμός εκλεκτικότητας MeOH για τα πειράματα δ', ε', θ' και ζ'	134
Πίνακας 34: Χαρακτηριστικές τιμές θερμοκρασίας-εκλεκτικότητας MeOH	134

Ευρετήριο Γραφημάτων

Γράφημα 1: Σύγκριση συνολικής παραγωγής πρωτογενούς ενέργειας ανά καύσιμο μεταξύ του 1971 και του 2016	17
Γράφημα 2: Σύγκριση ενεργειακών αναγκών ανά τομέα μεταξύ του 1971 και του 2016 στον ΟΟΣΑ.....	18
Γράφημα 3: Σύγκριση ενεργειακών αναγκών ανά τομέα για τα χρόνια 1971-2016 στον ΟΟΣΑ	18
Γράφημα 4: Μέση ετήσια διαφοροποίηση στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας ανά καύσιμο	19
Γράφημα 5: Ετήσια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από το 1971 έως το 2016.	20
Γράφημα 6: Εκπομπές CO ₂ ανά καύσιμο στον κόσμο.....	21
Γράφημα 7: Σύγκριση παγκόσμιων εκπομπών CO ₂ ανά καύσιμο μεταξύ του 1973 και του 2016.....	21
Γράφημα 8: Προοπτικές συνολικής παροχής πρωτογενούς ενέργειας ανά καύσιμο και εφαρμογή πιθανού σεναρίου έως το 2040 (MToe) (8)	23
Γράφημα 9: Ποσοστά ζήτησης μεθανόλης για το 2010 (12)	27
Γράφημα 10: Κατανάλωση μεθανόλης σε μετρικούς τόνους από το 2010 έως το 2020(2016-2020 εκτίμηση) (12).....	27
Γράφημα 11: Ποσοστά ζήτησης μεθανόλης για το 2015 (12)	28
Γράφημα 12: Τιμή πετρελαίου σε δολάρια ανά βαρέλι(119.24IT) από το 2010 έως το 2020(2016-2020, εκτίμηση) (12).....	29
Γράφημα 13: Τιμή μεθανόλης από το 2010 έως το 2020 σε δολάρια ανά μετρικό τόνο για τις 3 περιοχές με την μεγαλύτερη παραγωγή (12)	29
Γράφημα 14: Σύγκριση τιμής μεθανόλης και πετρελαίου από το 2000 έως το 2020 σε δολάρια (12).....	30
Γράφημα 15: Σταθερότητα καταλύτη ανάλογα με το αέριο σύνθεσης (33) (35).....	44
Γράφημα 16: Αποδραστικοποίηση του καταλύτη Cu/Zn/Al για διάφορες τιμές αναρροής (R) σε διαφορετικές συνθήκες (36).....	44
Γράφημα 17: Αποδραστικοποίηση του Cu/Zn/Al ανα αέριο και συνθήκες αντίδρασης (36)	45
Γράφημα 18: Επίδραση του αντιστροφου του χρόνου χώρου στην παραγωγή μεθανόλη και CO σε διαφορετικές αναλογίες (R) CO ₂ :H ₂ , σε πίεση 50barγια θερμοκρασίες 200 και 250°C (37)	46
Γράφημα 19: Επίδραση space velocity στον ρυθμό των αντιδράσεων, για T=250°C και P=45bar (33).....	47
Γράφημα 20: Επίδραση space velocity στην απόδοση των αντιδράσεων, για T=250°C και P=45bar (33)	47
Γράφημα 21: Επίδραση space velocity στην απόδοση της αντίδρασης παραγωγής μεθανόλης για μίγμα CO,CO ₂ αντιδρώντων, για P=20bar (29)	48
Γράφημα 22: Ρυθμός παραγωγής μεθανόλης σε διάφορες συστάσεις αντιδρώντων(παρουσία-απουσία CO ₂) σε P=20bar (29).....	51
Γράφημα 23: Παραγωγή προϊόντων ανάλογα με το κύριο αντιδραστήριο σε P=27bar (35).	51
Γράφημα 24:Τυπική καμπύλη χρωματογράφου.....	55
Γράφημα 25: Τυπικό γράφημα ανάλυσης XRD (42)	68

Γράφημα 26: Κίνηση κατόπτρου ή δείγματος κατά την ανάλυση (42)	69
Γράφημα 27: Ελεύθερη ενέργεια Gibbs των δύο αντιδράσεων	77
Γράφημα 28: Σταθερά ισορροπίας των δύο αντιδράσεων	78
Γράφημα 29: Συσχέτιση της μετατροπής του CO ₂ με την θερμοκρασία και την πίεση.....	79
Γράφημα 30: Γραμμομοριακά κλάσματα προϊόντων των δυο αντιδράσεων	80
Γράφημα 31: Συσχέτιση της εκλεκτικότητας προς MeOH ή CO με την θερμοκρασία και την πίεση.....	81
Γράφημα 32: Συσχέτιση της εκλεκτικότητας προς MeOH ή CO με την σύσταση των αερίων αντιδρώντων, την θερμοκρασία και την πίεση.....	81
Γράφημα 33: Επίδραση αδρανών αερίων στην τροφοδοσία	82
Γράφημα 34: Θερμοκρασιακή σάρωση MeOH,CO,CO ₂ α' πείραμα	93
Γράφημα 35: Θερμοκρασιακή σάρωση xCO ₂ α' πείραμα.....	94
Γράφημα 36: Θερμοκρασιακή σάρωση MeOH,CO,CO ₂ β' πείραμα	95
Γράφημα 37: Θερμοκρασιακή σάρωση xCO ₂ β' πείραμα	96
Γράφημα 38: Θερμοκρασιακή σάρωση MeOH,CO,CO ₂ γ' πείραμα.....	97
Γράφημα 39: Θερμοκρασιακή σάρωση xCO ₂ γ' πείραμα	97
Γράφημα 40: Θερμοκρασιακή σάρωση MeOH, CO, CO ₂ δ' πείραμα	98
Γράφημα 41: Θερμοκρασιακή σάρωση xCO ₂ δ' πείραμα	99
Γράφημα 42: Παραγωγή MeOH,CO με σάρωση παροχών ε' πείραμα.....	100
Γράφημα 43: xCO ₂ με σάρωση ογκομετρικών παροχών ε' πείραμα	101
Γράφημα 44: MeOH,CO με σάρωση αναλογιών CO ₂ :H ₂ ζ' πείραμα	102
Γράφημα 45: xCO ₂ με σάρωση αναλογιών CO ₂ :H ₂ ζ' πείραμα	103
Γράφημα 46: MeOH,CO με σάρωση ογκομετρικής παροχής CO ₂ η1' πείραμα	105
Γράφημα 47: xCO ₂ με σάρωση ογκομετρικής παροχής CO ₂ η1' πείραμα	106
Γράφημα 48: MeOH,CO με σάρωση ογκομετρικής παροχής H ₂ η2' πείραμα	107
Γράφημα 49: xCO ₂ με σάρωση ογκομετρικής παροχής H ₂ η2' πείραμα.....	108
Γράφημα 50: Θερμοκρασιακή σάρωση MeOH,CO με αναλογία CO ₂ :H ₂ 1:8 θ1' πείραμα	109
Γράφημα 51: Θερμοκρασιακή σάρωση xCO ₂ με αναλογία CO ₂ :H ₂ 1:8 θ1' πείραμα.....	110
Γράφημα 52: Θερμοκρασιακή σάρωση MeOH,CO με αναλογία CO ₂ :H ₂ 1:8 θ2' πείραμα..	111
Γράφημα 53: xCO ₂ με αναλογία CO ₂ :H ₂ 1:8 θ2' πείραμα	111
Γράφημα 54: Κυμματαριθμοί για T=25°C σε P=20bar	117
Γράφημα 55: Κυμματαριθμοί για T=25°C σε P=10bar	118
Γράφημα 56: Κυμματαριθμοί σε P=10(Mπλέ) και P=20bar(Πράσινο), για T=200°C.....	118
Γράφημα 57: Κυμματαριθμοί σε P=10barγια T=250°C.....	119
Γράφημα 58: Κυμματαριθμοί σε P=20barγια T=250°C.....	120
Γράφημα 59: Κυμματαριθμοί σε P=10(Mπλέ) και P=20bar(Πράσινο), για T=300°C	121
Γράφημα 60: Κυμματαριθμοί σε P=10(Mπλε) και P=20bar(Πράσινο) για T=360°C	121
Γράφημα 61: Σύγκριση θεωρητικών-πειραματικών αποτελεσμάτων για CO ₂	124
Γράφημα 62: Σύγκριση θεωρητικών-πειραματικών αποτελεσμάτων για MeOH,CO.....	124
Γράφημα 63: Σύγκριση καταλυτών διαφορετικής κοκκομετρίας.....	125
Γράφημα 64: Μελέτη πίεσης θ' σειρά πειράματος, MeOH.....	126
Γράφημα 65: Μελέτη πίεσης θ' σειρά πειράματος, Xco ₂	127
Γράφημα 66: Σύγκριση θερμοκρασιακής σάρωσης αναλογιών 1:5-1:8 MeOH, πειράματα δ/θ2.	127

Γράφημα 67: Σύγκριση θερμοκρασιακής σάρωσης αναλογιών 1:5, 1:8 xCO ₂ , πειράματα δ/θ2	128
Γράφημα 68: Απορρόφηση formate για 10 και 20 bar	129
Γράφημα 69: Σύγκριση πιέσεων σε σχέση με την απορρόφηση CO ₂	129
Γράφημα 70: Θερμοκρασιακή σάρωση μεθανόλης για διαφορετικές συνθήκες	130
Γράφημα 71: Κορυφές XRD του καταλύτη	135
Γράφημα 72: Κορυφές XRDκαταλυτών στο πείραμα των Gesmanee et al	136
Γράφημα 73: Σάρωση καταλύτη με τη μέθοδο BET-συσχέτιση διαμέτρου/όγκου πόρων ..	137
Γράφημα 74: : Ισόθερμη σάρωση καταλύτη με τη μέθοδο BET	137
Γράφημα 75: TGA ανάλυση χρησιμοποιημένου καταλύτη σε περιβάλλον αζώτου και περιβάλλον αέρα	138
Γράφημα 76: TGA ανάλυση φρέσκου καταλύτη σε περιβάλλον άζωτο και περιβάλλον αέρα	139
Γράφημα 77: Σύγκριση χρησιμοποιημένοι και φρέσκου καταλύτη	140

Ευρετήριο Εξισώσεων

Εξίσωση 1: Γενική θεωρία πρόρρησης CO ₂	52
Εξίσωση 2: Θεωρία πρόρρησης σύμφωνα με τους Hye-Won Lim και συν. (20)	52
Εξίσωση 3: Θεωρία πρόρρησης σύμφωνα με τους Sahki και συν. (4)	53
Εξίσωση 4: Σταθερά/Συντελεστής κατανομής	54
Εξίσωση 5: Ύψος κορυφής χρωματογράφου	62
Εξίσωση 6: Νόμος του Kirchhoff περί ενθαλπών	73
Εξίσωση 7: Νόμος του Kirchhoff περί ενθαλπιών για T ₀ =298K	73
Εξίσωση 8: Συνάρτηση Cp 3 σταθερών (47)	74
Εξίσωση 9: Συνάρτηση Cp 5 σταθερών (48)	74
Εξίσωση 10: Νόμος του Hess για ενθαλπία (49)	75
Εξίσωση 11: Συνάρτηση ΔH για το σύστημα μας	76
Εξίσωση 12: Εξίσωση Van'T Hoff	76
Εξίσωση 13: Νόμος του Hess για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs	76
Εξίσωση 14: Συνάρτηση της ΔG από την θερμοκρασία για την αντίδραση 1	76
Εξίσωση 15: Συνάρτηση της ΔG από την θερμοκρασία για την αντίδραση 2	77
Εξίσωση 16: Συνάρτηση της σταθεράς ισορροπίας από την ΔG	77
Εξίσωση 17: Συνάρτηση της σταθεράς ισορροπίας για την αντίδραση 1	77
Εξίσωση 18: Συνάρτηση της σταθεράς ισορροπίας για την αντίδραση 2	78
Εξίσωση 19: Ρυθμός αντίδρασης παραγωγής μεθανόλης	130
Εξίσωση 20: Ρυθμός αντίδρασης παραγωγής CO	132
Εξίσωση 21: Ενέργεια ενεργοποίησης	133
Εξίσωση 22: Εκλεκτικότητα προς μεθανόλη	133
Εξίσωση 23: Αντίδραση παραγωγής αμμωνίας	138

Εισαγωγή

Ιστορική ανασκόπηση μεθανόλης

Η μεθανόλη παρήχθη για πρώτη φορά ως δευτερεύον παραπροϊόν της παραγωγής κάρβουνου μέσω της καταστροφικής απόσταξης ξύλου και για αυτό το λόγο ονομάστηκε αλκοόλη ξύλου. Η μεθανόλη που παραγόταν με αυτό τον τρόπο χρησιμοποιήθηκε τον 19ο αιώνα για φωτισμό, μαγείρεμα και θέρμανση αλλά αργότερα αντικαταστάθηκε από φθηνότερα καύσιμα, ειδικότερα την κηροζίνη. Μέχρι τη δεκαετία του 1920, το ξύλο ήταν η μοναδική πηγή μεθανόλης, η οποία άρχισε να γίνεται απαραίτητη σε αυξανόμενες ποσότητες στην αναπτυσσόμενη χημική βιομηχανία.

Έτσι, τη δεκαετία του 1920, εισήχθη από τη BASF στη Γερμανία η παραγωγή μεθανόλης από το syngas, ένα μίγμα CO / CO₂ / H₂, σε βιομηχανική κλίμακα, καθιστώντας την ως τη δεύτερη σημαντικότερη βιομηχανική εφαρμογή της κατάλυσης, ακολουθώντας τη σύνθεση αμμωνίας. (1) Αρχικά ο άνθρακας χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για το syngas, αλλά αντικαταστάθηκε από το φυσικό αέριο μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο, καθώς προσέφερε υψηλότερη περιεκτικότητα σε υδρογόνο, χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας και περιείχε λιγότερες επιβλαβείς ακαθαρσίες όπως θείο, άζωτο, αλογονωμένες ενώσεις και βαρέα μέταλλα. (2)

Η διαδικασία χαμηλής πίεσης για τη σύνθεση μεθανόλης με καταλύτη Cu / ZnO / Al₂O₃ διερευνήθηκε από την ICI στα τέλη της δεκαετίας του 1960. Αυτή η σύνθεση καταλύτη επέτρεψε υψηλότερη δραστηριότητα από τον προκάτοχό της, το ZnO / Cr₂O₃, καθώς λειτουργούσε σε πολύ χαμηλότερες πιέσεις και θερμοκρασίες (5-10 MPa και 230-300°C), αυξάνοντας την αποτελεσματικότητα των εργοταξίων και μειώνοντας σημαντικά το λειτουργικό τους κόστος. (1), (3)

Σήμερα, η μεθανόλη αποτελεί κύρια πρωτογενή ύλη για τη χημική βιομηχανία. Κατασκευάζεται σε μεγάλες ποσότητες (περίπου 40 εκατομμύρια μετρικούς τόνους το 2007 και 62 εκατομμύρια μετρικούς τόνους το 2014, αριθμός που αυξάνεται ετησίως) ως ενδιάμεσο για την παραγωγή μιας ποικιλίας χημικών, συμπεριλαμβανομένων της φορμαλδεΐδης, του μεθυλοτριπ-βουτυλαιθέρα και του οξικού οξέως, αλλά και ως καύσιμο, διαλύτης και αντιψυκτικό- όπως θα αναπτυχθεί περαιτέρω στην συνέχεια. Οι περισσότερες από αυτές τις χημικές ουσίες στη συνέχεια χρησιμοποιούνται για την κατασκευή πολλών προϊόντων της καθημερινής ζωής, συμπεριλαμβανομένων των χρωμάτων, των ρητινών, της κόλλας, των αντιψυκτικών και πλαστικών. (2)

Εξαιτίας, του αυξανόμενου ενδιαφέροντος και των εκκολαπτόμενων μεθόδων χρήσεως της μεθανόλης, εκτενής έρευνα γίνεται εδώ και χρόνια στην ανάπτυξη της βέλτιστης μεθόδου παραγωγής της και επίτευξη αυτής μέσω φιλικών προς το περιβάλλον διόδων.

Ως αποτέλεσμα, έγιναν μελέτες επί της σύνθεσης του αερίου τροφοδοσίας, το οποίο βρέθηκε να έχει σημαντική επίδραση στην παραγωγικότητα και την εκλεκτικότητα της μεθανόλης. Αναλυτικότερα, οι Klier και συν. μελέτησαν την επίδραση του διοξειδίου του

άνθρακα στη δραστικότητα του καταλύτη Cu / ZnO και παρατήρησαν ένα μέγιστο ποσοστό σύνθεσης στην αναλογία CO₂ / CO: 1/14.

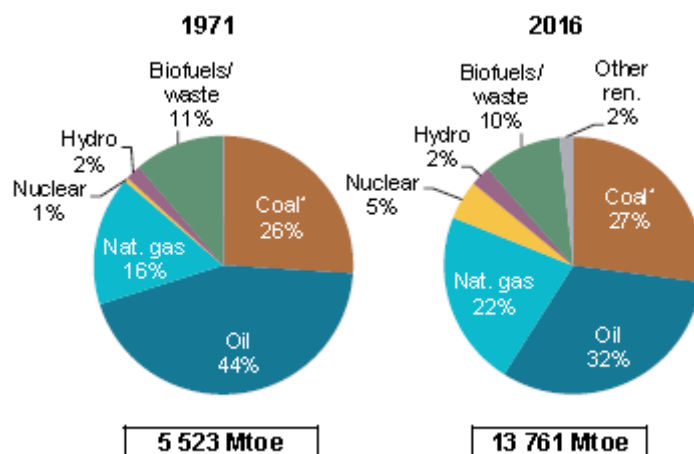
Με μελέτες που χρησιμοποιούν C13 ισότοπα ή άλλες μεθόδους, μερικοί συγγραφείς έχουν επιβεβαιώσει ότι η μεθανόλη σχηματίζεται κυρίως από το CO₂ και όχι από το CO κατά την υδρογόνωση του μείγματος CO και CO₂. Δεδομένου ότι ο ρυθμός υδρογόνωσης του CO₂ σε μεθανόλη ήταν πολύ μεγαλύτερος από τον ρυθμό υδρογόνωσης του CO, το CO₂ ήταν η κύρια άμεση πηγή άνθρακα της σύνθεσης μεθανόλης. (1; 4)

Από την άλλη πλευρά, τα αποτελέσματα που αναφέρθηκαν από τους Liu και συν. [14] (CuO / ZnO = 30/70, 220 C, 17 bar) δείχνουν ότι η μεθανόλη προέρχεται από την υδρογόνωση αμφοτέρων των δύο οξειδίων του άνθρακα.

Τα παραπάνω αναφερθέντα αποτελέσματα σχετικά με τη σύνθεση μεθανόλης και στις δύο αντιδράσεις CO / CO₂ / H₂ και CO₂ / H₂ μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι διαφορετικοί προτεινόμενοι μηχανισμοί μπορεί να αντιστοιχούν σε διαφορετικά τμήματα του καταλύτη και ακόμη και με διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας. (4)

Ιστορική ανασκόπηση ενεργειακής ζήτησης

Ξεκινώντας από τον άνθρακα και συνεχίζοντας στο πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, τα ορυκτά καύσιμα επέτρεψαν μια άνευ προηγουμένου εποχή ευημερίας και προόδου για την ανθρώπινη ανάπτυξη τους τελευταίους δύο αιώνες. Ο κόσμος εξακολουθεί να βασίζεται σήμερα σε ορυκτά καύσιμα για να καλύψει περίπου το 80% των ενεργειακών του αναγκών-γαιάνθρακας, πετρέλαιο και φυσικό αέριο κατά 27%, 32% και 22% αντιστοίχως. (2)

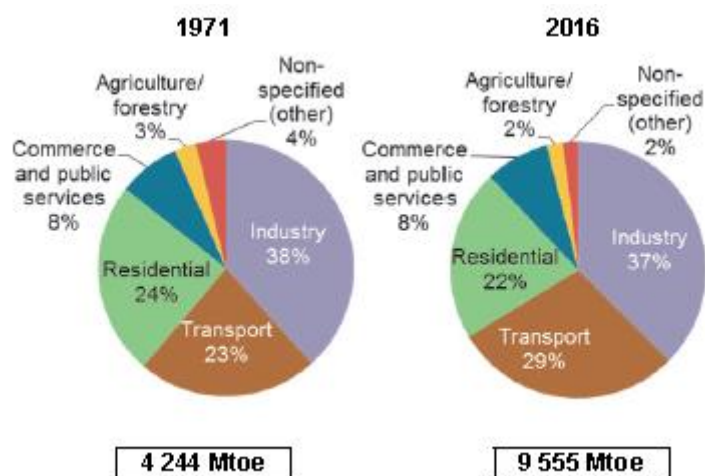


Γράφημα 1: Σύγκριση συνολικής παραγωγής πρωτογενούς ενέργειας ανά καύσιμο μεταξύ του 1971 και του 2016

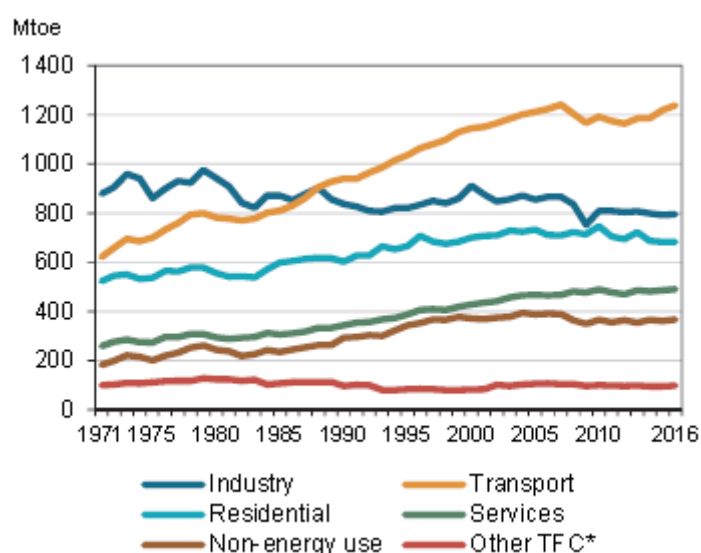
*Σε αυτό το γράφημα η τύρφη και ο σχιστόλιθος συνυπολογίζονται με τον γαιάνθρακα. (5)

Οι πιο ενεργοβόρες ανθρώπινες ανάγκες ήταν πάντοτε η βιομηχανία και η μετακίνηση και όπως γίνεται φανερό από τα παρακάτω γραφήματα (Γράφημα 2 Γράφημα 3), ο τομέας της μετακίνησης απαιτεί σταδιακά αυξανόμενη ποσότητα ενεργειακών πόρων, έχοντας μάλιστα

ξεπεράσει τον τομέα της βιομηχανίας στις χώρες του ΟΟΣΑ¹, θέτοντας έτσι, καίριο το ζήτημα της εύρεσης νέας, οικονομικής, περιβαλλοντικά αποδεκτής μορφής ενέργειας.



Γράφημα 2: Σύγκριση ενεργειακών αναγκών ανά τομέα μεταξύ του 1971 και του 2016 στον ΟΟΣΑ



Γράφημα 3: Σύγκριση ενεργειακών αναγκών ανά τομέα για τα χρόνια 1971-2016 στον ΟΟΣΑ

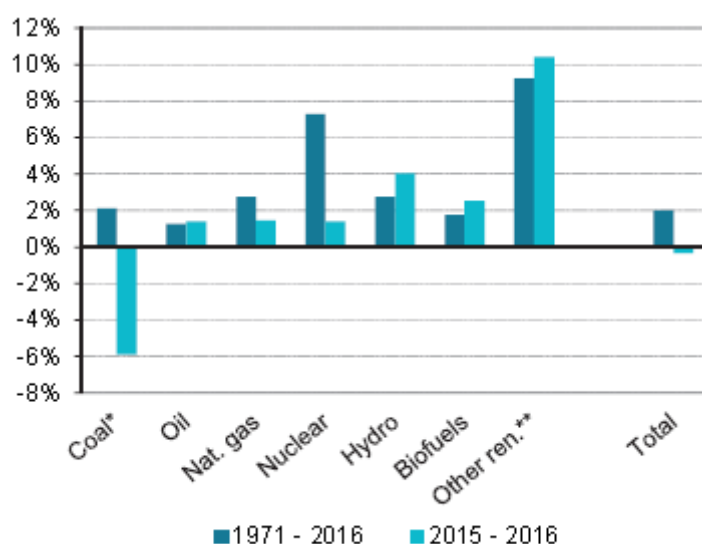
* Άλλες δραστηριότητες TFC περιλαμβάνουν τη γεωργία, τη δασοκομία, την αλιεία και τις μη καθορισμένες (άλλες). (5)

Το 2016, η παγκόσμια ζήτηση ενέργειας, όπως μετράται από το TPES², αυξήθηκε ελαφρώς σε σύγκριση με το 2015 (+ 0,7%) σε λίγο λιγότερο από 13.800 Mtoe. Αντίθετα, η παγκόσμια

¹ ΟΟΣΑ: Οργανισμός Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης. Πρόκειται για τον διεθνή οργανισμό των αναπτυγμένων χωρών που υποστηρίζουν τις αρχές της αντιπροσωπευτικής δημοκρατίας και της οικονομίας της ελεύθερης αγοράς. (53)

²Συνολική παροχή πρωτογενούς ενέργειας: (TPES) παραγωγή + εισαγωγές - εξαγωγές - διεθνείς θαλάσσιες δεξαμενές - διεθνείς αποθήκες αεροπορικών μεταφορών - μεταβολές αποθεμάτων. Για το σύνολο του κόσμου, οι διεθνείς θαλάσσιες αποθήκες και οι διεθνείς αποθήκες αεροπορικών πτήσεων δεν αφαιρούνται από το TPES. Η συνολική τελική κατανάλωση (TFC) είναι το άθροισμα της

παραγωγή ενέργειας το 2016 ήταν 13.764 Mtoe , δηλαδή 0,3% λιγότερη από ό, τι ήταν το 2015. Επιπλέον, στις χώρες του ΟΟΣΑ, η ζήτηση ενέργειας αυξήθηκε το 2017 (+ 0,5%). Σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα, σε σύγκριση με το 2015, το 2016 παρατηρήθηκε αύξηση κατά 1,4% στην παραγωγή πετρελαίου, φυσικού αερίου και πυρηνικών καυσίμων και 10% αύξηση στην παραγωγή ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, ενώ τα ορυκτά καύσιμα παρουσίασαν μείωση κατά 6%, αντιπροσωπεύοντας το 81% της παραγωγής. (5)



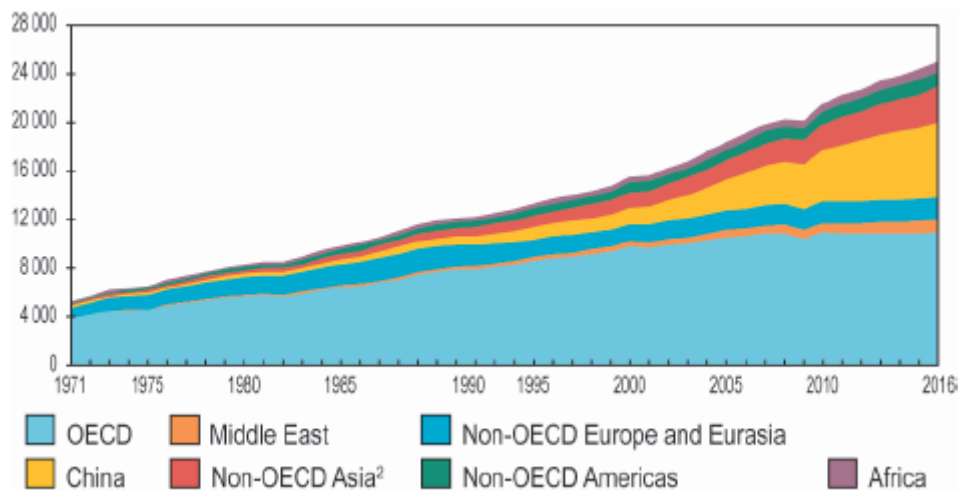
Γράφημα 4: Μέση ετήσια διαφοροποίηση στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας ανά καύσιμο

*Σε αυτό το γράφημα η τύρφη και ο σχιστόλιθος συνυπολογίζονται με τον γαιάνθρακα.

** Περιλαμβάνεται γεωθερμική, ηλιακή θερμική, ηλιακή φωτοβολταϊκή και άνεμος.

Ακόμη, τα τελευταία χρόνια παρατηρείται έντονο ενδιαφέρον στην παραγωγή και χρήση ηλεκτρικής ενέργειας, 16% αύξηση μεταξύ του 2010-2016, ιδιαίτερα στους ενεργοβόρους τομείς (π.χ. μετακινήσεις).

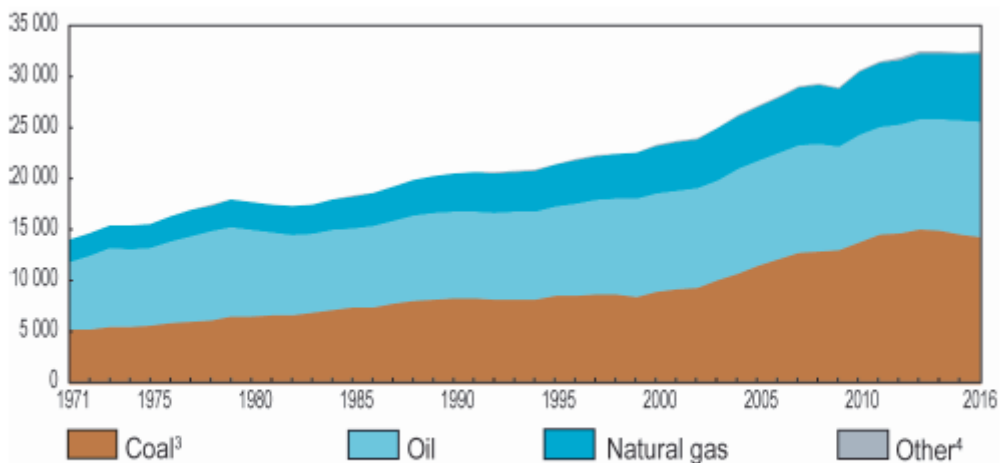
κατανάλωσης από τους διάφορους τομείς τελικής χρήσης και περιλαμβάνει επίσης τη μη ενεργειακή χρήση. Οι ροές από την πετροχημική βιομηχανία δεν περιλαμβάνονται στην τελική κατανάλωση. (8)



Γράφημα 5: Ετήσια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από το 1971 έως το 2016.

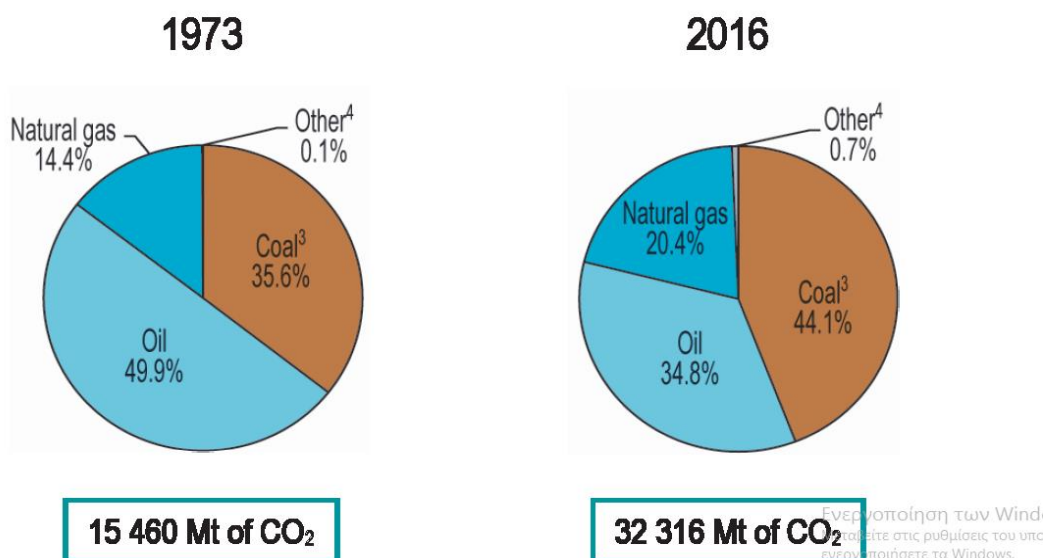
Φαίνεται λοιπόν, ότι η ανάγκη για ενέργεια γίνεται όλο και μεγαλύτερη, ωστόσο, οι ποσότητες των ορυκτών καυσίμων που έχουμε στη διάθεσή μας είναι πεπερασμένες και εξαντλούνται γρήγορα. Μόλις καταναλωθούν, δεν ανανεώνονται στην ανθρώπινη κλίμακα χρόνου. (2) Επιπρόσθετα, αυτές οι παραδοσιακές πηγές ενέργειας έχουν προκαλέσει εκτενείς επιπτώσεις στο οικοσύστημα μέσω των εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα- και ως αποτέλεσμα την δημιουργία του φαινομένου του θερμοκηπίου και την τρύπα του όζοντος, που με την σειρά τους έχουν επιφέρει αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της γης, λιώσιμο των πάγων και αύξηση του επιπέδου των υδάτινων λεκανών- της μόλυνσης των υδάτινων πόρων και τον υπερτροφισμό, την αποψίλωση δασών και την καταστροφή των οικοσυστημάτων.

Οι εκπομπές CO₂ που σχετίζονται με την ενέργεια αντιπροσωπεύουν περίπου το 80% των συνολικών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου της ΕΕ με το τομέα της παραγωγής ενέργειας να αντιπροσωπεύει το 31%, της μεταφοράς το 19%, της βιομηχανίας το 13%, των νοικοκυριών το 9% και άλλα το 7%. (6)



Γράφημα 6: Εκπομπές CO2 ανά καύσιμο στον κόσμο

Το 2013, οι συνολικές εκπομπές CO2 στον τομέα της ενέργειας ανήλθαν σε 34000 MtCO2, ενώ ο στόχος της ΕΕ για το 2030 είναι η μείωση τους σε 15500 MtCO2. (7)



Γράφημα 7: Σύγκριση παγκόσμιων εκπομπών CO2 ανά καύσιμο μεταξύ του 1973 και του 2016

Παγκόσμιος Ενεργειακός Χάρτης

Παρά το γεγονός ότι έχουν αναληφθεί ορισμένες πρωτοβουλίες σε ευρωπαϊκό επίπεδο από τα μέσα της δεκαετίας του '90, ήταν φανερό ότι περαιτέρω βήματα έπρεπε να ληφθούν. Επομένως, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή αναγνώρισε πρόσφατα την Ένωση Ενεργειακής Στρατηγικής για την διαχείριση πολιτικών για την κλιματική αλλαγή που θα μετατρέψουν το ευρωπαϊκό ενεργειακό σύστημα. Οι κατευθυντήριες γραμμές της ΕΕΣ περιλαμβάνουν την

ενεργειακή ασφάλεια, την ενσωμάτωση των αποφάσεων στην ευρωπαϊκή αγορά, την βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης, την μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και την ανάπτυξη της έρευνας, της καινοτομίας και της ανταγωνιστικότητας. Έτσι, δημιουργήθηκε ένα πλαίσιο νομοθεσίας για την επίτευξη αύξησης της ενεργειακής απόδοσης και εξοικονόμησης κατά 20%. (7)

Συγκεκριμένα, στη δεύτερη Στρατηγική Ενεργειακή Ανασκόπηση (Νοέμβριος 2008) η Ευρωπαϊκή Επιτροπή δεσμεύτηκε να προετοιμάσει ένα χάρτη πορείας ενεργειακής πολιτικής προς ένα ενεργειακό σύστημα χαμηλών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα για το 2050. Η στρατηγική «Ευρώπη 2020» δεσμεύεται να καθιερώσει ένα φάσμα διαρθρωτικών και τεχνολογικών αλλαγών που απαιτούνται ώστε να εδραιωθεί μια αποτελεσματική οικονομία χαμηλών εκπομπών άνθρακα έως το 2050.

Το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο (Οκτώβριος 2009) και το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο έθεσαν ως στόχο για την ΕΕ, στο πλαίσιο των αναγκαίων μειώσεων σύμφωνα με την IPCC από τις ανεπτυγμένες χώρες ως ομάδα, τη μείωση των εκπομπών του GHG κατά 80-95% έως το 2050 σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990. (6) Το Πλαίσιο του 2030 για το κλίμα και την ενεργειακή πολιτική προτείνει τη μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου τουλάχιστον κατά 40% σε σύγκριση με το 1990 έως το 2030, προκειμένου να επιτευχθεί ο στόχος του 2050. Επίσης, στοχεύεται η χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε ποσοστό τουλάχιστον 27%, ενώ ένας ενδεικτικός στόχος του 27% προβλέπεται για την βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης. (7)

Για αυτό το λόγο, αναπτυχτήκαν δυο πιθανά σενάρια επίτευξης των παραπάνω στόχων.

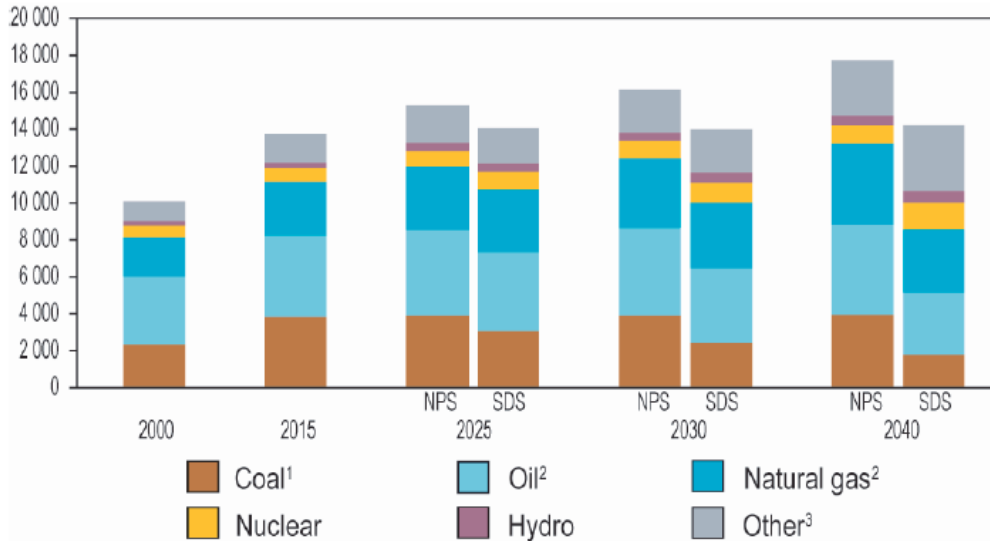
i. NPS: Σενάριο νέων πολιτικών

Ενσωματώνει τις υφιστάμενες ενεργειακές πολιτικές καθώς και μια αξιολόγηση των αποτελεσμάτων που ενδέχεται να προκύψουν από την υλοποίηση των αναγγελθεισών πολιτικών προθέσεων.

ii. SDS: Σενάριο βιώσιμης ανάπτυξης

Περιγράφει μια ολοκληρωμένη προσέγγιση για την επίτευξη διεθνώς συμφωνημένων στόχων για την κλιματική αλλαγή, την ποιότητα του αέρα και την καθολική πρόσβαση στη σύγχρονη ενέργεια.

Παρακάτω, αντικατοπτρίζονται τα πιθανά αποτελέσματα που μπορεί να έχουν τα δυο σενάρια στις χρησιμοποιήσιμες πηγές ενέργειας. (8)



Γράφημα 8: Προοπτικές συνολικής παροχής πρωτογενούς ενέργειας ανά καύσιμο και εφαρμογή πιθανού σεναρίου έως το 2040 (MToe) (8)

Και τα δυο προαναφερθέντα σενάρια προωθούνται μερικώς από τις τεχνολογίες CCS και CCU στους τομείς της ενέργειας και της βιομηχανίας. Σύμφωνα με τον ενεργειακό χάρτη πορείας για το 2050, η δέσμευση και αποθήκευση άνθρακα (CCS) θα πρέπει να συνεισφέρει κατά 7-32% στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα έως το 2050, ανάλογα με το σενάριο που εξετάζεται.

Η δέσμευση και η χρήση άνθρακα (CCU) αντιπροσωπεύει μια νέα μέθοδο εκμετάλλευσης του CO₂, δεδομένου ότι το δεσμευμένο CO₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για διεργασίες, όπως η σύνθεση χημικών ουσιών και υλικών (για παράδειγμα μεθανόλη, μυρμηκικό οξύ, πολυόλες για πολυουρεθάνες, σύνθεση ουρίας (για αζωτούχα λιπάσματα και πλαστικά), σαλικυλικό οξύ (ένα φαρμακευτικό συστατικό) και ανθρακικά άλατα), καύσιμα (όπως η μεθανόλη, το μεθάνιο ή η κηροζίνη) και σε εφαρμογές που βασίζονται στις φυσικοχημικές του ιδιότητες (για παράδειγμα η υπερκρίσιμη κατάσταση). (7) Ωστόσο, η χρήση του προς παραγωγή χημικών αντιστοιχεί σε ένα πολύ μικρό ποσοστό του ενδεχόμενου CO₂ που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί προς παραγωγή καυσίμων και των ενώσεων συσχετιζόμενων με αυτά. Επιπρόσθετα, η παγκόσμια κατανάλωση των προαναφερθέντων είναι δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερη από αυτή των χημικών ουσιών. Επομένως, τα κύρια προϊόντα της μετατροπής CO₂ πρέπει να είναι τα καύσιμα για να επιτευχθεί σημαντική μείωση των εκπομπών CO₂ και η παραγωγή προϊόντων μεγάλης οικονομικής αξίας, αν και υπενθυμίζεται ότι προϊόντα όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη επιτελούν διττό ρόλο ως καύσιμα και χημικά. Επιπροσθέτως, το CO₂ μπορεί να εμπλέκεται σε βιολογικές μετατροπές, όπως για παράδειγμα στην άμεση φωτομετατροπή ή βακτηριακή ζύμωση CO₂ ή στην βιοαποικοδόμηση άλγης. (9)

Αναλυτικότερα, ο ρόλος του στις παραπάνω αντιδράσεις περιλαμβάνει την ενσωμάτωση είτε ολόκληρης της μονάδας CO₂ σε οργανικούς σκελετούς, οι οποίοι είναι εξωθερμικοί, είτε μόνο ενός τμήματος αυτού σε άλλα μόρια C₁ ή C_n, τα οποία είναι ενδοθερμικά. Ο τελευταίος τύπος αντιδράσεων είναι ο πιο συνηθισμένος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, χρησιμοποιώντας την περίσσεια ηλεκτρικής ενέργειας στην ενσωμάτωση της αναγωγής του CO₂ με τον διαχωρισμό του νερού ή την μετατροπή του CO₂ σε φορέα H₂. Ανάλογα με την τεχνολογία που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση του τελικού προϊόντος, η διαδικασία είναι περισσότερο ή

λιγότερο ευαίσθητη σε ακαθαρσίες στο ρεύμα CO₂ -κυμαίνοντας από την σύνθεση φορμικού οξέων έως την ανοργανοποίηση- γεγονός που μπορεί να έχει σημαντικό επιπρόσθετο κόστος. (9)

Τα εργοτάξια CCU μπορεί να καθυστερήσουν τις εκπομπές άνθρακα στην ατμόσφαιρα, για διαφορετικές περιόδους χρόνου ανάλογα με το τελικό προϊόν. Πιο συγκεκριμένα, το CO₂ που χρησιμοποιείται για την σύνθεση χημικών προϊόντων απελευθερώνεται μόλις χρησιμοποιηθεί ή καταναλωθεί το προϊόν. Αντίθετα, η ανάκτηση ενισχυμένου πετρελαίου και αερίου (EOR, EGR), καθώς και η ανοργανοποίηση του CO₂, οδηγούν σε μόνιμη ή μακροπρόθεσμη αποθήκευση δεκάδων και περισσότερων ετών, ενώ σε άλλες περιπτώσεις το χρησιμοποιούμενο CO₂ εκπέμπεται αργότερα στην αλυσίδα προϊόντων. Οι Vonder Assen και συν. τονίζουν ότι η ποσότητα του χρησιμοποιούμενου CO₂ δεν είναι η ποσότητα του CO₂ που δεν απορρίπτεται στην ατμόσφαιρα καθώς πρέπει να συνυπολογισθούν οι εκπομπές αερίων του CO₂ λόγω της σύλληψης, μεταφοράς, μετασχηματισμού και κατανάλωση των προϊόντων του CO₂.

Ωστόσο, τα πλεονέκτημα ενός CCU-εργοστάσιου είναι αρκετά :

- i. Μείωση της κατανάλωσης της αρχικής πρώτης ύλης (συνήθως ορυκτά καύσιμα) και την πρόληψη των εκπομπών που συνδέεται με αυτή.
- ii. Βελτίωση της δημόσιας εικόνας για τη συμβολή τους στη μετατροπή αερίων του θερμοκηπίου σε πολύτιμα χημικά ή καύσιμα.
- iii. Μείωση του κόστους για την απόρριψη του CO₂ ή τη μείωση των εκπομπών του.
- iv. Ανάπτυξη καινοτόμων μεθόδων και προϊόντων κάνοντας χρήση πρώτων υλών με χαμηλή ή και αρνητική αξία.
- v. Παραγωγή υγρών καυσίμων από CO₂ που ενσωματώνονται στην υπάρχουσα υποδομή, έχουν υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα και μεταφέρονται / αποθηκεύονται ευκολότερα από τις τωρινά καύσιμα (υδρογόνο, ειδικότερα).
- vi. Πιθανή χημική ανακύκλωση CO₂ με χρήση ανανεώσιμων πόρων (ηλιακή ενέργεια).
- vii. Ανάπτυξη ασφαλέστερων χημικών ουσιών, για παράδειγμα, αντικατάσταση του φωσγενίου με ανθρακικό διμεθυλεστέρα (DMC).
- viii. Χρήση ενός μη τοξικού, μη διαβρωτικού και μη εύφλεκτου αντιδραστηρίου (CO₂), το οποίο μπορεί εύκολα να αποθηκευθεί σε υγρή μορφή υπό ήπια πίεση, επίτευξη λοιπόν ασφάλειας και περιβαλλοντικών οφελών κατά την διαδικασία παραγωγής. (9)

Μπορεί να εκτιμηθεί κατά προσέγγιση ότι περίπου το 5-10% των συνολικών εκπομπών CO₂ (περίπου 30 GT παγκοσμίως το 2008) θα μπορούσε να είναι κατάλληλο για την παραγωγή καυσίμων και χημικών, π.χ. περίπου μία τάξη μεγέθους υψηλότερη από την πραγματική χρήση του CO₂ στη βιομηχανία.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η καταλληλότερη χρήση του διοξειδίου του άνθρακα είναι η υδρογόνωσή του προς παραγωγή καυσίμων. Ειδικότερα στην περίπτωση της μεθανόλης, η οποία χρησιμοποιείται εκτενώς και στην χημική βιομηχανία, τα οφέλη είναι τόσα ώστε να γίνεται πλέον λόγος για δημιουργία «Οικονομίας Μεθανόλης».

Οικονομία Μεθανόλης

Η έννοια της οικονομίας της μεθανόλης βασίζεται στον χημικό ανθρωπογενή κύκλο άνθρακα που προτείνεται από τους Olah και συν. (2011) και συνδυάζει την δέσμευση και αποθήκευση άνθρακα με τη χημική ανακύκλωση. Ενώ οι ανανεώσιμες πρώτες ύλες όπως το νερό και το CO₂ είναι διαθέσιμες σε αφθονία, η ενέργεια που απαιτείται για τον κύκλο του

συνθετικού άνθρακα μπορεί να προέρχεται από οποιαδήποτε εναλλακτική πηγή ενέργειας όπως η ηλιακή, η αιολική, η γεωθερμική και η πυρηνική ενέργεια. Σύμφωνα με τους Olah και συν. (2011), ο κύκλος αυτός συμπληρώνει τον φυσικό κύκλο άνθρακα και προσφέρει έναν τρόπο διασφάλισης ενός βιώσιμου μέλλοντος για την ανθρωπότητα όταν τα ορυκτά καύσιμα γίνουν σπάνια. Το CO₂ αποτελεί ιδανικό αντιδραστήριο καθώς είναι μη τοξικό, μη διαβρωτικό και μη εύφλεκτο και μπορεί εύκολα να αποθηκευτεί σε υγρή μορφή υπό ήπια πίεση. Ως εκ τούτου, δεν υφίσταται πρόβλημα ασφάλειας και πρόκειται για μία διαδικασία που μπορεί χωρίς σημαντικές τροποποιήσεις, να ενσωματωθεί σε υπάρχοντα εργοστάσια μετατροπής του syngas (Arakawa, 1998).

Περαιτέρω, η πρώτη ύλη παραγωγής του CO₂ είναι φθηνή και άφθονη ενώ παράλληλα ως υποψήφιες πηγές CO₂ είναι και οι υπάρχουσες μονάδες δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα (CSS) και τα καυσαέρια από σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής καύσης άνθρακα και φυσικού αερίου, τα αέρια ρεύματα σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες (όπως η παραγωγή αμμωνίας και υδρογόνου, αεριοποίηση άνθρακα, μονάδες WGS, εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου, μονάδες παραγωγής και ζύμωσης αλουμινίου) και το CO₂ που συνοδεύει το φυσικό αέριο και τα πηγάδια παραγωγής γεωθερμικής ενέργειας. Ακόμη, μετά από αποτελεσματικό διαχωρισμό από τον αέρα (π.χ. με διαχωρισμό μεμβράνης ή τεχνική εκλεκτικής απορρόφησης), η περίσσεια ατμοσφαιρικού CO₂ προσφέρει μία επίσης εφικτή εναλλακτική λύση.

Όταν χρησιμοποιούνται οι κατάλληλες συνθήκες, η σύνθεση μεθανόλης με υδρογόνωση ατμοσφαιρικού CO₂ θεωρείται ως ο πιο οικονομικός τρόπος μετά το πετρέλαιο και το αέριο (Olah, 2005). Ωστόσο, η βιώσιμη και οικονομικά αποδοτική παραγωγή και χρήση του H₂ αποτελεί μείζονα πρόκληση (Raudaskoski και συν., 2009). Σήμερα, το H₂ παράγεται εμπορικά με αναμόρφωση ατμού μεθανίου, αεριοποίηση άνθρακα και μερική οξειδωση υπολειμμάτων ελαφρού ελαίου. Ως αποτέλεσμα, τα ορυκτά καύσιμα εξαντλούνται και αυξάνονται οι καθαρές ατμοσφαιρικές εκπομπές CO₂. Η παραγωγή μεθανόλης από το H₂ και το CO₂ θα θεωρείται περιβαλλοντικά καλοήθης μόνο εάν η διαδικασία χρησιμοποιεί περισσότερο CO₂ από εκείνο που παράγεται στην παραγωγή H₂. Οι Raudaskoski και συν. (2009) συζήτησαν άλλες υποψήφιες μεθόδους για παραγωγή H₂ όπως ξηρή αναμόρφωση και ηλεκτρόλυση του νερού με χρήση ανανεώσιμης ηλεκτρικής ενέργειας. (10)

Παρουσία Μεθανόλης την τελευταία δεκαετία

Η ευρύτερη εφαρμογή της «Οικονομίας της Μεθανόλης» εξαιτίας του Ενεργειακού Χάρτη, οι αναδυόμενες τεχνολογίες και η ανάγκη εύρεσης νέων ενεργειακών πόρων έχουν επηρεάσει αισθητά την παραγωγή και ζήτηση μεθανόλης.

Η παγκόσμια παραγωγική χωρητικότητα μεθανόλης αυξάνεται από το 2009 με μέσο ετήσιο ρυθμό περίπου 10%, ενώ η παραγωγή αυξάνεται επίσης, με ελαφρώς μικρότερο ρυθμό, κατά περίπου 7%, φθάνοντας τα 58 MT το 2012, σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας. Το 2013 η συνολική παραγωγή μεθανόλης στην Ευρώπη ήταν περίπου 2,9 εκατομμύρια τόνους, ενώ η συνολική κατανάλωση εκτιμάται ότι ήταν περίπου 2,62 φορές περισσότερη από την παραγωγή. Η Κίνα φιλοξενεί περίπου το 50% της παγκόσμιας

παραγωγικής ικανότητας και κατανάλωσης και αναμένεται να παρουσιάσει σημαντική αύξηση της χωρητικότητας μεθανόλης, ακολουθούμενη από τη Βόρεια Αμερική, ενώ η ευρωπαϊκή παραγωγή αναμένεται να είναι σταθερή.

Πίνακας 1 :Ετήσια παραγωγή μεθανόλης για το 2015 (11)

World	70 million tonnes ^{1,2}
Asia	44 million tonnes ³
Middle East	9 million tonnes ³
US	2 million tonnes ⁴

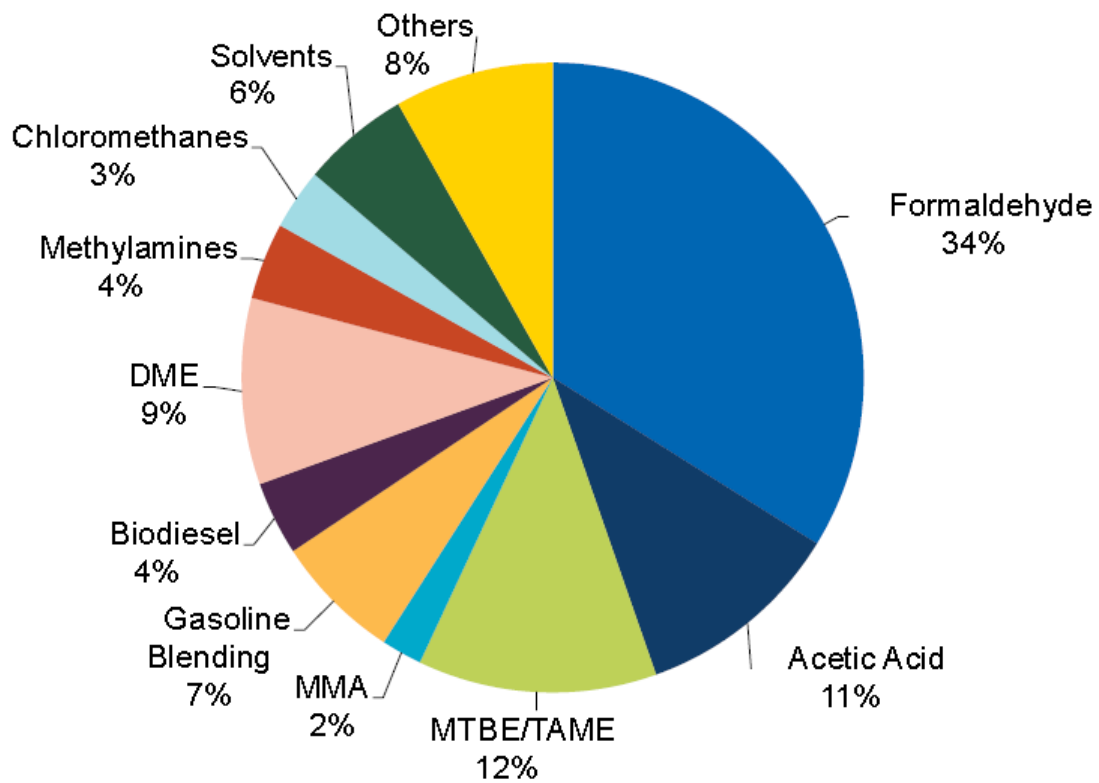
1. *M Alvarado, Methanol, 2016, IHS*

2. *Expected to be approaching 80 million tonnes in 2016 and 100 million tonnes in 2020*

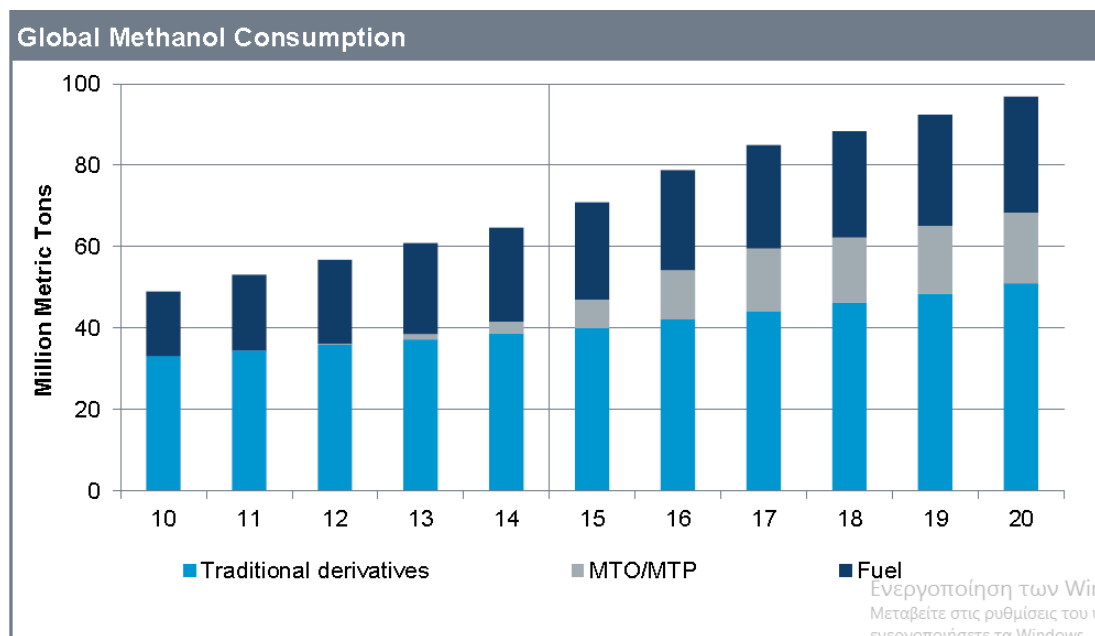
3. *Methanol Market Services Asia, 2016. Data estimated for 2015*

4. *2015 Guide to the Business of Chemistry, American Chemistry Council, 2016*

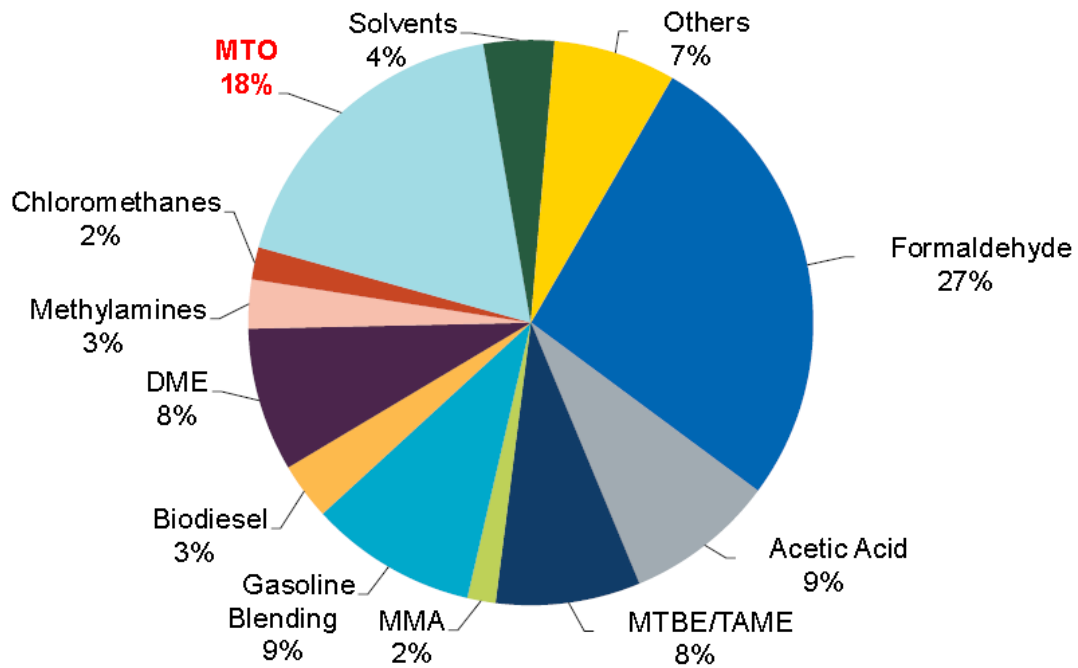
Η παγκόσμια ζήτηση μεθανόλης οδηγεί στην αύξηση της παραγωγής και εξαρτάται από τη ζήτηση για τα κύρια παράγωγα της. Επί αυτού, τα επόμενα πέντε χρόνια, η παγκόσμια ζήτηση φορμαλδεΐδης αναμένεται να αυξηθεί με μέσο ρυθμό μόλις πάνω από 5%, αλλά η ζήτηση για εφαρμογές καυσίμων αναμένεται να αυξηθεί με ρυθμό περίπου 6,5% , έχοντας ως οδηγό ζήτησης την Κίνα. (7)



Γράφημα 9: Ποσοστά ζήτησης μεθανόλης για το 2010 (12)



Γράφημα 10: Κατανάλωση μεθανόλης σε μετρικούς τόνους από το 2010 έως το 2020(2016-2020 εκτίμηση) (12)

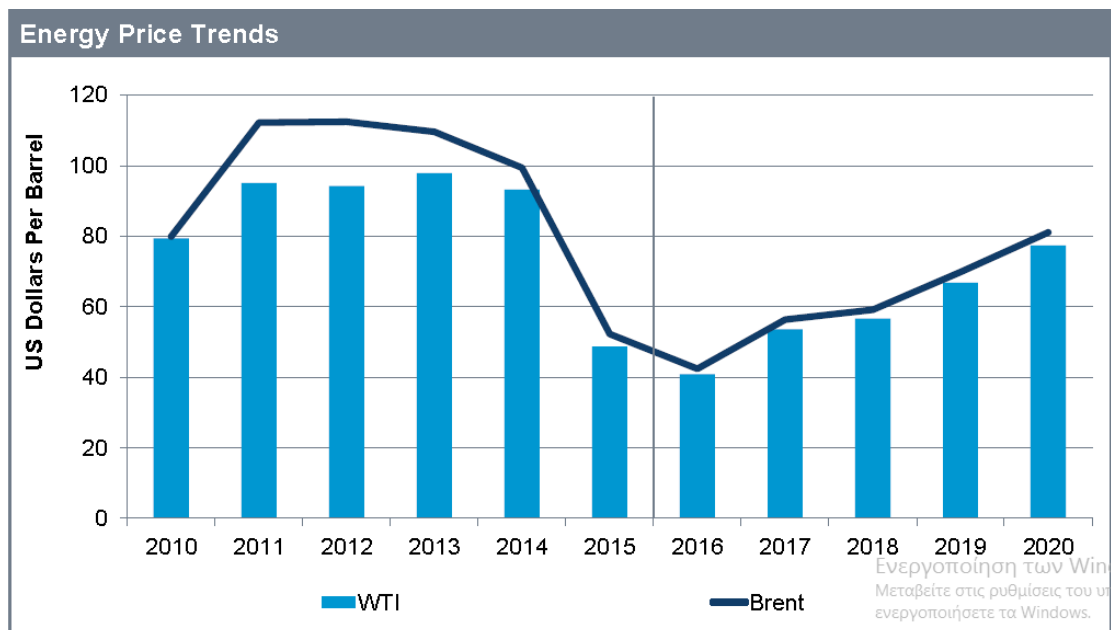


Γράφημα 11: Ποσοστά ζήτησης μεθανόλης για το 2015 (12)

* MTO: Methanol to Olefins

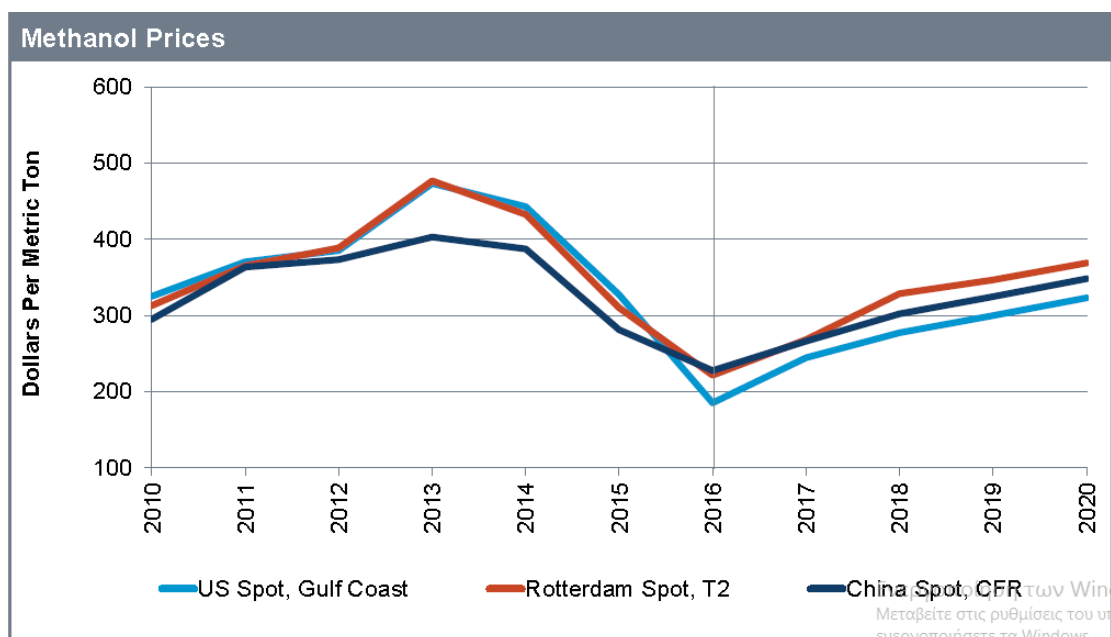
Το 2000, η Κίνα αντιπροσώπευε περίπου το 12% της παγκόσμιας κατανάλωσης μεθανόλης, ενώ η Βόρεια Αμερική και η Ευρώπη κατανάλωναν το 33% και 22% αντίστοιχα. Αντιθέτως, το 2015, η Κίνα κατανάλωσε το 54%, ενώ η Βόρεια Αμερική και η Ευρώπη κατανάλωσαν το 11% και 10% αντίστοιχα. (11)

Όπως θα αναλυθεί στην συνέχεια, μεγάλο τμήμα της κατανάλωσης μεθανόλης στην Κίνα είναι αποτέλεσμα της μετατροπής της σε καύσιμο. Επιπρόσθετα, μελετώντας τα παραπάνω διαγράμματα διακρίνεται μια σχετική μείωση στην ενασχόληση με την χημική βιομηχανία και αντίστοιχη αύξηση στην ενεργειακή. Γίνεται λοιπόν ευδιάκριτη, η σταδιακά αυξανόμενη εισχώρηση της μεθανόλης στον τομέα της ενέργειας.



Γράφημα 12: Τιμή πετρελαίου σε δολάρια ανά βαρέλι(119.24IT) από το 2010 έως το 2020(2016-2020, εκτίμηση) (12)

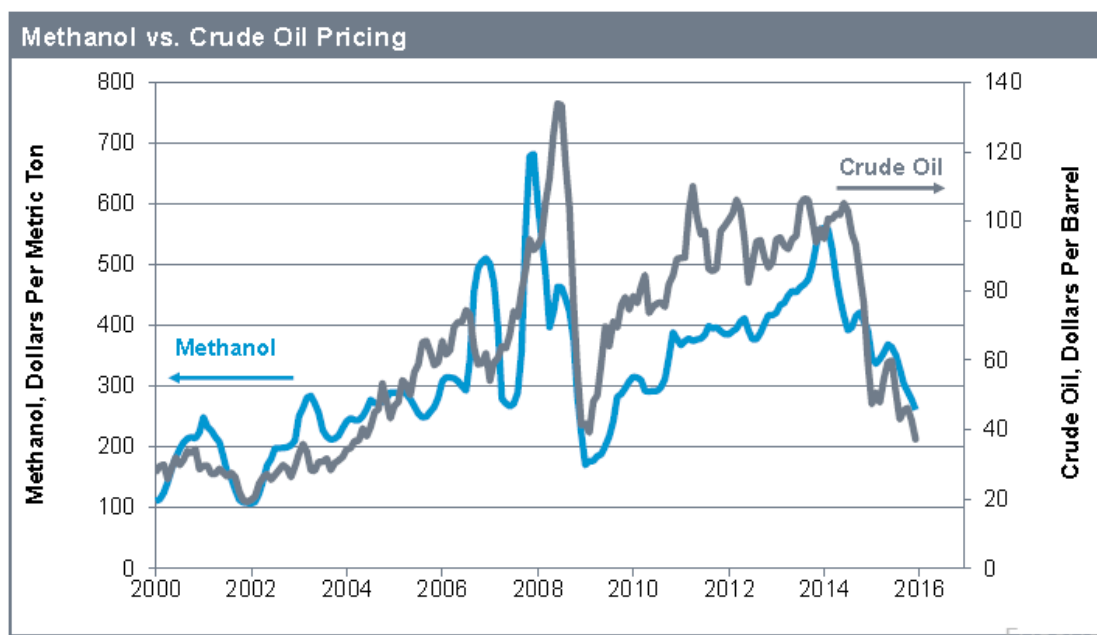
* Όπου WTI, αργό πετρέλαιο δυτικού Τέξας και Brent, αργό πετρέλαιο Βόρειας θάλασσας.



Γράφημα 13: Τιμή μεθανόλης από το 2010 έως το 2020 σε δολάρια ανά μετρικό τόνο για τις 3 περιοχές με την μεγαλύτερη παραγωγή (12)

Συγκρίνοντας την διακύμανση στην τιμή του πετρελαίου και της μεθανόλης από το 2010 και ύστερα, παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά. Αν και τα δύο είδη υπέστην μεγάλη μείωση τιμής το 2016 και στην συνέχεια παρουσίασαν σταδιακή αύξηση, μελετώντας τις καμπύλες φαίνεται πως η αύξηση στην τιμή του πετρελαίου ήταν μεγαλύτερη της αύξησης στην μεθανόλη. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι προς το παρόν υφίσταται αύξηση της ζήτησης

ενέργειας και μείωση/ στασιμότητα της παραγωγής. Αντίθετα, η παραγωγή της μεθανόλης αυξάνεται με τα χρόνια.



Γράφημα 14: Σύγκριση τιμής μεθανόλης και πετρελαίου από το 2000 έως το 2020 σε δολάρια (12)

Ιδιότητες

Η μεθανόλη είναι ένα πολικό υγρό σε θερμοκρασία δωματίου με τον τύπο CH_3OH (συντάσσεται συχνά συντομευμένη με MeOH). Είναι μία άχρωμη, πτητική, εύφλεκτη και δηλητηριώδης ουσία. Παράγεται από την καταστροφική απόσταξη του ξύλου και συντίθεται κυρίως από διοξείδιο/μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο.

Πρόκειται για μια χημική ουσία που βρίσκεται εκ φύσεως στο περιβάλλον και πιο συγκεκριμένα :

- i. Μικρές ποσότητες μεθανόλης ανιχνεύονται σε φυσιολογικά, υγιή άτομα, σύμφωνα με μια μελέτη που έδειξε ότι τα άτομα κατά την εκπνοή παράγαν κατά μέσο όρο 4.5 ppm μεθανόλης. Αυτή η μέση τιμή ενδογενής μεθανόλης στους ανθρώπους μπορεί να προέλθει από τον μεταβολισμό της πηκτίνης που βρίσκεται στα φρούτα. Για αναφορά, ένα κιλό μήλων παράγει μέχρι και 1,4 g μεθανόλης.
- ii. Παράγεται με φυσικό τρόπο στον αναερόβιο μεταβολισμό πολλών βακτηρίων και είναι συνήθως παρούσα σε μικρές ποσότητες στην ατμόσφαιρα, αν και με το πέρασμα του χρόνου οξειδώνεται από τον αέρα κάτω από ηλιακή ακτινοβολία σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό.
- iii. Βρίσκεται επίσης σε άφθονες ποσότητες στις περιοχές που σχηματίζονται αστέρες στο διάστημα, ανιχνεύεται μέσω των φασματικών γραμμών εκπομπής της και χρησιμοποιείται στην αστρονομία ως ένδειξη αυτών των περιοχών. (13) Το 2006, οι αστρονόμοι χρησιμοποιώντας τη σειρά MERLIN των ραδιοτηλεσκοπίων στο παρατηρητήριο Jodrell Bank, ανακάλυψαν ένα μεγάλο σύννεφο μεθανόλης στο διάστημα, σε απόσταση 463 εκατομμυρίων χιλιομέτρων, ενώ το 2016 ανίχνευσαν

μεθυλική αλκοόλη γύρω από το νεαρό αστέρι TWHydrae χρησιμοποιώντας το ασύρματο τηλεσκόπιο ALMA. (14)

Τοξικότητα

Η μεθανόλη έχει χαμηλή οξεία τοξικότητα στους ανθρώπους, αλλά είναι επικίνδυνη μέσω δύο μηχανισμών:

- i. Μπορεί να απορροφηθεί από το δέρμα, να καταναλωθεί ή να εισπνευσθεί, και να καταστείλει το κεντρικό νευρικό σύστημα με τον ίδιο τρόπο όπως η αιθανόλη.
- ii. Μέσω της διαδικασίας του μεταβολισμού στο ήπαρ, η μεθανόλη μετατρέπεται, με την βοήθεια του ενζύμου αλκοολική αφυδρογονάση, σε φορμικό οξύ μέσω φορμαλδεΐδης. Το φορμικό οξύ αναστέλλει την μιτοχονδριακή κυτοχρωμική οξειδάση, προκαλώντας, μεταξύ άλλων, υποξία(έλλειψη επαρκούς οξυγόνου)και μεταβολική οξέωση(μείωση στο pH του σώματος)σε κυτταρικό επίπεδο.

Γενικότερα, λιγότερα από 10 ml/min μπορούν να προκαλέσουν μόνιμη τύφλωση εάν έρθουν σε επαφή με το οπτικό νεύρο και η κατάποση 30 ml/min μπορεί να είναι θανατηφόρα, αν και η τυπική θανατηφόρος δόση είναι 100-125 ml/min (4 floz). Ωστόσο, οι τοξικές επιδράσεις χρειάζονται αρκετές ώρες για να εκδηλωθούν. Αναλυτικότερα, γίνεται λόγος για:

- i. Τα αρχικά συμπτώματα
 - a. κατάθλιψη του κεντρικού νευρικού συστήματος, κεφαλαλγία, ζάλη,
 - b. ναυτία,
 - c. έλλειψη συντονισμού, σύγχυση και
 - d. σε επαρκώς μεγάλες δόσεις, απώλεια αισθήσεων και θάνατο.

Τα αρχικά συμπτώματα έκθεσης στην μεθανόλη είναι συνήθως λιγότερο σοβαρά από τα συμπτώματα που προκύπτουν από την κατάποση παρόμοιας ποσότητας αιθανόλης.

- ii. Δεύτερο σύνολο συμπτωμάτων σε 10 έως και 30 ώρες μετά την αρχική έκθεση
 - a. θόλωμα ή πλήρης απώλεια όραση και
 - b. οξέωση.

Αυτά τα συμπτώματα είναι το αποτέλεσμα της συσσώρευσης τοξικών επιπέδων φορμικού οξέος στην κυκλοφορία του αίματος και μπορεί να οδηγήσουν σε θάνατο λόγω αναπνευστικής ανεπάρκειας.

Βέβαια, τα υπάρχοντα αντίδοτα- αιθανόλη ή fomepizole- συχνά εμποδίζουν την οποιαδήποτε μόνιμη βλάβη.

Σημειώνεται, ότι τα παράγωγα εστέρα της μεθανόλης δεν μοιράζονται την ίδια τοξικότητα. (13)

Παραγωγή

Η μεθανόλη μπορεί να παραχθεί αποτελεσματικά από ένα ευρύ φάσμα πηγών, συμπεριλαμβανομένων των διαθέσιμων ορυκτών καυσίμων (άνθρακας, πετρέλαιο, σχιστόλιθος, άμμος πίσσας, κλπ.) με βελτιωμένες μεθόδους, αλλά και από γεωργικά προϊόντα, αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, ξύλο και ποικίλη βιομάζα. Σημαντικότερα, μπορεί επίσης να παραχθεί με τη νέα μέθοδο της χημικής ανακύκλωσης του διοξειδίου του άνθρακα. Αρχικά, αυτό θα επιτυγχάνεται από καυσαέρια πλούσια σε CO₂ από εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα και άλλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις, όπως του αλουμινίου, σίδηρου, μεταλλουργικών ορυκτών, κλπ. αλλά και από μεγάλες φυσικές πηγές CO₂ όπως είναι οι διεργασίες που συσχετίζονται με το φυσικό αέριο ή το ζεστό νερό γεωθερμίας και ατμού. (2) Περαιτέρω, εξετάζεται η αναγωγή του CO₂ και η οξείδωση του νερού σε μια κυψέλη καυσίμου, παράγοντας οξυγόνο ως παραπροϊόν. Η ύπαρξη απαλλαγμένης από άνθρακα παραγωγής υδρογόνου αποτελεί σημαντικό στοιχείο στην επίτευξη της μείωσης των εκπομπών του CO₂. Για αυτό, μελετάται επί του παρόντος η ηλιακή ενέργεια ως πηγή ενέργειας της αναγωγής του CO₂ με το H₂O σε ένα συμπαγές φωτοηλεκτροχημικό κελί, η ηλεκτρόλυση αλκαλικής ή ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) μεμβράνης ή η ηλεκτρόλυση ατμού μέσω ενός στερεού ηλεκτρολυτικού στοιχείου οξειδίου (SOEC).

Η μαζική παραγωγή της μεθανόλης, εκμεταλλεύοντας τα CCU ήδη αριθμεί εφαρμογές. Η Ισλανδία και η Ιαπωνία έχουν διάφορα εργοστάσια που συνδυάζουν CO₂ και ανανεώσιμο H₂. Η Διεθνής Ανακύκλωση του Άνθρακα (CRI) ξεκίνησε τη λειτουργία του πρώτου εμπορικού εργοστασίου επίδειξης στην Ισλανδία το 2011, σκοπός του οποίου είναι η βελτίωση της οικονομίας των μεγαλύτερων εγκαταστάσεων και η απόκτηση ειδικών γνώσεων. Η χωρητικότητά του είναι περίπου 5 MtMeOH / έτος.

Επιπλέον, η CRI έχει μια πιλοτική μονάδα που λειτουργεί από το 2007 και συμμετέχει σε ένα έργο H₂O₂, στόχος του οποίου είναι η χρήση περίσσειας και διαλείπουσας ανανεώσιμης ενέργειας για την παραγωγή χημικών ουσιών και καυσίμων από το διοξείδιο του άνθρακα από σταθμούς παραγωγής άνθρακα. (7)

Χρήση

Χημικές ενώσεις

Η μεθανόλη αποτελεί βασικό συστατικό εκατοντάδων χημικών ουσιών που αποτελούν αναπόσπαστα μέρη της καθημερινής ζωής, καθώς πρόκειται για ένα πολύ ευπροσάρμοστο δομικό στοιχείο, για αυτό και χρησιμοποιείται παγκοσμίως από το 1800. Κατά κύριο λόγο, γίνεται αναφορά στην χρήση της μεθανόλης για παραγωγή

- i. Φορμαλδεΐδης, μέσω καταλυτικής οξείδωσης και αφυδρογόνωσης της μεθανόλης χρησιμοποιώντας είτε καταλύτη αργύρου είτε καταλύτη οξειδίου του μετάλλου. Πρόκειται για μία άχρωμη, εύφλεκτη, αρωματική

- ουσία η οποία επεξεργάζεται περαιτέρω για να σχηματίσει ρητίνες, κόλλες και διάφορα πλαστικά. Αποτελεί το 1/3 της παγκόσμιας κατανάλωσης μεθανόλης, κάνοντας χρήση περίπου 10 εκ. μετρικούς τόνους ΜΟΗ. (15)
- ii. Πολυεστέρων: Η παραγωγή πολυμερών όπως ο πολυεστέρας τερελένιο χρησιμοποιεί μεθανόλη ως αρχική πρώτη ύλη, με δύο τρόπους.
 - a. Η παραγωγή διμεθυλεστέρα του βενζολο-1,4-δικαρβοξυλικού οξέος (τερεφθαλικό οξύ).
 - b. Η παραγωγή αιθανοϊκού οξέως (οξικό οξύ), μεγάλο μέρος του οποίου χρησιμοποιείται ως διαλύτης στην οξείδωση του 1,4-διμεθυλοβενζολίου (p-ξυλόλιο) σε υγρή φάση, οδηγώντας στην παραγωγή του βενζολο-1,4-δικαρβοξυλικού οξέος. (15)
 - iii. Πολυ(μεθυλ 2-μεθυλπροπενοϊκού): Χρησιμοποιείται υπό εμπορικές ονομασίες όπως Lucite, Perspex και Altoglass. Η μεθανόλη χρησιμοποιείται για την παραγωγή του μονομερούς, του μεθυλεστέρα του 2-μεθυλοπροπενοϊκού οξέος. (11)
 - iv. Ολεφινών. Αν και έχει μόλις τέσσερα χρόνια εμπορικής ύπαρξης, πρόκειται για τον έκτο σημαντικότερο τομέα κατανάλωσης μεθανόλης καθώς η παραγωγή ενός τόνου ολεφινών, απαιτεί τρεις μεθανόλης. Οι ολεφίνες - αιθυλένιο και προπυλένιο - αποτελούν τη ραχοκοκαλιά της βιομηχανίας πλαστικών και παράγονται συνήθως από την ατμοπυρόλυση υδρογονανθράκων όπως το αιθάνιο και η νάφθα. Σε περιοχές που δεν έχουν πρόσβαση σε χαμηλού κόστους αιθάνιο ή νάφθα, όπως στην Κίνα, χρησιμοποιείται ευρέως ως πρώτη ύλη η μεθανόλη. (15)

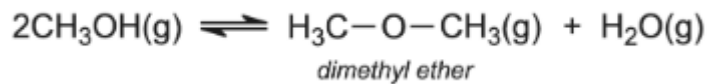
Ενέργεια

Με τα χρόνια, η μεθανόλη χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο σε πολλές καινοτόμες εφαρμογές για την κάλυψη της αυξανόμενης ζήτησης ενέργειας. Πρόκειται για μια επιλογή καθαρής ενέργειας που μπορεί να παραχθεί από φυσικό αέριο, άνθρακα και αρκετούς ανανεώσιμους πόρους όπως η βιομάζα, το αέριο που παράγεται από την υγειονομική ταφή, ή τις εκπομπές εργοστασίων και βιομηχανιών. Οι κύριες εφαρμογές στην χρήση της προς παραγωγή ενέργειας περιλαμβάνουν :

- i. Καύσιμα αυτοκινούμενων: Πλέον, είναι εφικτή η χρήση της μεθανόλης ως καθαρό καύσιμο μεταφοράς σε υπάρχοντα αυτοκίνητα, φορτηγά και λεωφορεία. Τα τελευταία χρόνια, 470.000 ταξί, φορτηγά και λεωφορεία στην Κίνα έχουν μετατραπεί ώστε να λειτουργούν με καύσιμα υψηλής περιεκτικότητας σε μεθανόλη όπως, η καθαρή μεθανόλη(M100) και τοM85, ένα μείγμα 85% μεθανόλης και 15% βενζίνης. Ακόμη, μεγάλο μέρος του ποσοστού των επιβατικών αυτοκινήτων στην Κίνα τροφοδοτείται με M15 - ένα μίγμα 15% μεθανόλης και 85% βενζίνης. Επίσης, πολλές κατηγορίες αγώνων χρησιμοποιούν τη μεθανόλη ως κύρια πηγή καυσίμου συμπεριλαμβανομένων
 - a) των αγώνων ταχύτητας- Όλα τα οχήματα στο Indianapolis 500 χρησιμοποιούν μεθανόλη (15)
 - b) και ανώμαλου δρόμου- Όπου χρησιμοποιείται ένα μείγμα μεθανόλης με βενζίνη και οξείδιο του αζώτου καθώς αποδίδει περισσότερη ενέργεια από τη βενζίνη και το οξείδιο του αζώτου (13)

Έτσι, τα καύσιμα μεθανόλης καταλαμβάνουν περίπου το 10% της συνολικής ζήτησης καυσίμου παγκοσμίως. (15)

- ii. Ναυτιλιακά καύσιμα: Επί του παρόντος, πρόκειται για μια αναπτυσσόμενη τεχνολογία, με αυξανόμενο ενδιαφέρον λόγω των διεθνών κανονισμών-καθώς δεν περιέχει θείο και έχει χαμηλές εκπομπές καυσαερίων-και του μικρότερου κόστους σε σχέση με άλλα καύσιμα- καθώς είναι τρεις έως και τέσσερις φορές φθηνότερη από άλλα θαλάσσια καύσιμα απόσταξης, ενώ έχει υψηλότερη βαθμολογία στον διεθνή δείκτη σχεδιασμού ενεργειακής απόδοσης (EEDI) του διεθνούς οργανισμού MaritimeOrganization (IMO) από το LNG ή το diesel.
- iii. DME(διμεθυλαιθέρας και bioDME) : Ένας τρόπος παραγωγής τους είναι μέσω της μεθόδου MobilMTG (μεθανόλη σε βενζίνη)- που αναπτύχθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1970 και τη δεκαετία του 1980 κατασκευάστηκε σχετική εγκατάσταση στη Νέα Ζηλανδία στο Motunui. (13)Η μεθανόλη, περνώντας την σε ατμώδη φάση πάνω από αλούμινα σε περίπου 600 K, μετατρέπεται σε αλκάνια και αρωματικούς υδρογονάνθρακες κατάλληλους για τη βενζίνη (υδρογονάνθρακες με 5 έως 8 άτομα άνθρακα). Το μίγμα ισορροπίας που παράγεται περιέχει μεθανόλη κατά 25%, διμεθυλαιθέρα (DME) και ατμό: (15)



Αυτό το μείγμα αερίων διαβιβάζεται έπειτα πάνω από ένα στρώμα ζεόλιθου σε μορφή οξέος, HZSM-5 και θερμαίνεται σε περίπου 650 K, ώστε να παραχθεί το μίγμα υδρογονανθράκων (με 5-10 άτομα άνθρακα) για χρήση ως βενζίνη. Επιπρόσθετα, το DME αν και είναι αέριο σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, μπορεί να υγροποιηθεί εύκολα υπό πίεση και θεωρείται ότι είναι ένα ελκυστικό εναλλακτικό καύσιμο στο πετρέλαιο diesel. Στην προκειμένη περίπτωση όμως, είναι αναγκαίος ο σχεδιασμός ενός κινητήρα ανάφλεξης με συμπίεση με σύστημα καυσίμου ειδικά σχεδιασμένο για να λειτουργεί με DME. Έχουν ήδη παρουσιαστεί σχετικά σχέδια κινητήρων DME σε Ευρώπη και ΗΠΑ, μεταξύ των οποίων και μία στην οποία ένας έγινε χρήση 10 οχημάτων για 750.000 μίλια. Στα πλεονεκτήματα του DME συγκαταλέγεται η μη ανάγκη χρήσης φίλτρων για την συγκράτηση εκπεμπόμενων σωματιδίων και όπως και με τα συμβατικά οχήματα ντίζελ, οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NOx) μπορούν να μειωθούν με τον συνήθη τρόπο με ένα διάλυμα ουρίας. Επίσης, το DME μπορεί να αναμειχτεί με υγρό πετρελαϊκό αέριο (LPG) ως καύσιμο για χρήση σε σπίτια, αν και προς το παρόν η κύρια χρήση του είναι ως προωθητικό αερολύματος. (11)

- iv. Biodiesel: Στη διαδικασία παραγωγής καυσίμου biodiesel, η μεθανόλη χρησιμοποιείται ως βασικό συστατικό σε μια διαδικασία που ονομάζεται διεστεροποίηση - η μεθανόλη χρησιμοποιείται για τη μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε έλαια όπως φυτικά έλαια, ζωικά λίπη ή ανακυκλωμένα γράσα σε αλκυλεστέρες λιπαρών οξέων (biodiesel) και το παραπροϊόν, τη γλυκερίνη.
- v. Κυψέλη καυσίμου: Η μεθανόλη χρησιμοποιείται ως βασικό συστατικό στην ανάπτυξη διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου³, όπως οι κυψέλες

³Το υδρογόνο θα μπορούσε να καεί σε έναν κινητήρα με παρόμοιο τρόπο με τη βενζίνη-το αέριο καίγεται στον αέρα απελευθερώνοντας ενέργεια. Αν και αυτή η τεχνική έχει πλεονέκτημα έναντι της

καυσίμου μεγάλης κλίμακας για τροφοδότηση κινητήρων οχημάτων ή παροχή εφεδρικής ισχύος σε απομακρυσμένο εξοπλισμό, οι φορητές κυψέλες καυσίμου για ηλεκτρονικά είδη ή προσωπική χρήση. Με χημικό τύπο CH_3OH , η μεθανόλη έχει περισσότερα άτομα υδρογόνου σε κάθε γαλόνι από οποιοδήποτε άλλο υγρό που είναι σταθερό σε κανονικές συνθήκες, καθιστώντας την ιδανικό φορέα υδρογόνου.⁴

- vi. Ηλεκτρισμός: Σε περιόδους μεγάλης ζήτησης ηλεκτρικού ρεύματος όπως οι ζεστές μέρες του καλοκαιριού, οι στροβιλοκινητήρες χρησιμοποιούνται συχνά ως "γεννήτριες αιχμής" για την ενίσχυση της χωρητικότητας του ηλεκτρικού δικτύου. Η μεθανόλη έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα βιώσιμο υποκατάστατο του πετρελαίου ως καύσιμο για αυτές τις εφεδρικές γεννήτριες.
- vii. Λέβητες / Φούρνοι: Σε πολλές αναπτυσσόμενες χώρες, η χρήση βιομάζας, ξύλου κ.λπ. για το μαγείρεμα δημιουργεί σημαντική ατμοσφαιρική ρύπανση και αποτελεί κίνδυνο για την υγεία. Ο περιορισμένος αγωγός φυσικού αερίου και η διαθεσιμότητα υγροποιημένου αερίου πετρελαίου (LPG) / προπανίου για μαγείρεμα στην Κίνα δημιούργησαν επίσης υψηλή ζήτηση για καθαρή καύση και ασφαλείς και προσιτές πηγές ενέργειας. Η ευρεία διαθεσιμότητα των μαγειρικών καυστήρων που τροφοδοτούνται με μεθανόλη στην Κίνα - που κυμαίνονται από μίνι hotspots έως βιομηχανικές σόμπες - έχει μεταμορφώσει τις βιομηχανίες τροφίμων της χώρας.

χρήσης ενός υδρογονάνθρακα, καθώς δεν σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα, δεν αποτρέπει όμως τον σχηματισμό επιβλαβών οξειδίων του αζώτου, αφού άζωτο και οξυγόνο αντιδρούν στον κινητήρα σε μεγάλες θερμοκρασίες. Ωστόσο, σε μια κυψέλη καυσίμου, το υδρογόνο αντιδρά με το οξυγόνο χωρίς καύση. Η ενέργεια που απελευθερώνεται χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία χρησιμοποιείται για την κίνηση ενός ηλεκτροκινητήρα. Τα τελευταία χρόνια, έχει γίνει σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξη αποδοτικών κυψελών, όπου περίπου το ήμισυ της ενέργειας από την αντίδραση μεταξύ υδρογόνου και οξυγόνου για την παραγωγή νερού απελευθερώνεται ως ηλεκτρικό δυναμικό. Μία τέτοια κυψέλη καυσίμου είναι η κυψέλη PEM (μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων ή μεμβράνη πολυμερούς ηλεκτρολύτη) και πρόκειται για ένα σύστημα φιλικό προς το περιβάλλον, η εφαρμογή του οποίου όμως παρουσιάζει δυσκολίες. Ιδιαίτερα, στη δημιουργία, μεταφορά και κατανομή του υδρογόνου. Ορισμένες από αυτές τις δυσκολίες παρεμποδίζονται όταν τα κελιά χρησιμοποιούνται για την τροφοδοσία οχημάτων μεταφοράς εντός μιας επιχείρησης που είναι αρκετά μεγάλη ώστε να παράγει, να αποθηκεύει και να διανέμει το δικό της υδρογόνο στα δικά της οχήματα που λειτουργούν στην περιοχή και εκπέμπουν μόνο νερό.

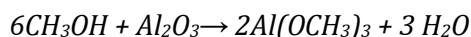
Μία λύση στο παραπάνω πρόβλημα, είναι η μετατροπή ενός υγρού καυσίμου σε υδρογόνο, επί τόπου στο αυτοκίνητο, όπως για παράδειγμα, η μετατροπή της μεθανόλης σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα μέσω αναμόρφωσης. (11)

⁴Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 13600, ένας φορέας ενέργειας είναι είτε μία ουσία είτε ένα φαινόμενο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μηχανικής ενέργειας ή θερμότητας ή για την εκκίνηση χημικών ή φυσικών διεργασιών. Είναι οποιοδήποτε σύστημα ή ουσία που περιέχει ενέργεια που μπορεί να μετατραπεί σε χρησιμοποιήσιμη ενέργεια αργότερα ή σε κάποιο άλλο σύστημα, όπως για παράδειγμα, σε μια συσκευή ή ένα όχημα. Οι φορείς ενέργειας μπορούν να είναι ελατήρια, ηλεκτρικές στήλες, πυκνωτές, πεπιεσμένος αέρας, νερό φράγματος, υδρογόνο, πετρέλαιο, άνθρακα, ξύλο και φυσικό αέριο. (https://en.wikipedia.org/wiki/Energy_carrier)

(15)Περισσότεροι από 3 MMT μεθανόλης καταναλώνονται ετησίως στους φούρνους στις οικίες, στα εστιατόρια και στις εμπορικές κουζίνες. (15)

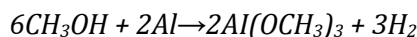
Προς το παρόν, η μεθανόλη χρησιμοποιείται για την καύση κινητήρων εσωτερικής καύσης σε περιορισμένη βάση, κυρίως επειδή δεν είναι τόσο εύφλεκτη όσο η βενζίνη και παράγει μόλις το ένα όγδοο της θερμότητας. (13)

Ακόμη, ένα από τα μειονεκτήματα της είναι η διαβρωτικότητα της σε επαφή με μερικά μέταλλα, συμπεριλαμβανομένου του αλουμινίου. Αν και είναι ένα ασθενές οξύ, προσβάλλει την επικάλυψη οξειδίου που συνήθως προστατεύει το αλουμίνιο από τη διάβρωση:



Τα προκύπτοντα άλατα μεθοξειδίου είναι διαλυτά στην μεθανόλη, με αποτέλεσμα να αποκαλύπτεται μια καθαρή επιφάνεια αλουμινίου, η οποία εύκολα οξειδώνεται από κάποιο διαλυμένο οξυγόνο.

Επίσης η μεθανόλη μπορεί να δράσει ως οξειδωτικό:



Αυτή η αμφίδρομη διαδικασία τροφοδοτεί αποτελεσματικά τη διάβρωση μέχρις ότου είτε το μέταλλο καταναλωθεί είτε η συγκέντρωση της μεθανόλης να είναι αμελητέα. Το μειονέκτημα της διαβρωτικότητας της μεθανόλης όμως, έχει αντιμετωπιστεί με τη χρήση υλικών συμβατών με αυτή και προσθέτων καυσίμων που χρησιμεύουν ως αναστολείς διάβρωσης. Για αυτό και η Ευρωπαϊκή Οδηγία για την Ποιότητα Καυσίμων επιτρέπει την χρήση βενζίνης αναμειγνυόμενη με έως και 3% μεθανόλη και ίση ποσότητα συνδιαλύτη. (13)

Επεξεργασία αποβλήτων

Η μεθανόλη διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στη μείωση των εκροών που καταστρέφουν το περιβάλλον και απορρίπτονται από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων σε όλο τον κόσμο. Μέσω μιας διαδικασίας γνωστής ως «απονίτρωση», οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού μετατρέπουν την περίσσεια νιτρικών αλάτων σε αέριο άζωτο, το οποίο στη συνέχεια εξαερίζεται στην ατμόσφαιρα, αποτρέποντας έτσι την πρόκληση πιθανής ανθοφορίας στις λεκάνες απορροής και την παρεμπόδιση του οξυγόνου και το ηλιακού φωτός στη θαλάσσια ζωή κάτω από την επιφάνεια. Η μεθανόλη είναι η πιο κοινή οργανική ένωση που χρησιμοποιείται στην απονίτρωση, επιταχύνοντας τη δραστηριότητα των αναερόβιων βακτηριδίων που διασπούν τα επιβλαβή νιτρικά άλατα.

Ήδη σχεδόν 200 εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στις Ηνωμένες Πολιτείες χρησιμοποιούν τη μεθανόλη στη διαδικασία απονιτροποίησης. (15)

Χρησιμοποιείται επίσης ως διαλύτης, σαν αντιψυκτικό σε σωληνώσεις, υγρό απορρυπαντικό παρμπρίζ και ως παράγοντας μετουσίωσης στην ηλεκτροφόρηση πηκτής πολυακρυλαμιδίου. Στις αρχές της δεκαετίας του 1900, η μεθανόλη χρησιμοποιήθηκε ως αντιψυκτικό αυτοκινήτων και κατά τον Β Παγκόσμιο Πόλεμο, χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο σε αρκετά γερμανικά στρατιωτικά σχέδια πυραύλων, είτε μόνης της με το όνομα M-Stoff είτε σε μείγμα με το όνομα C-Stoff. (13)

Θεωρία Αντίδρασης

Χημική Ανάλυση

Ετερογενής Κατάλυση

Η καταλυτική υδρογόνωση του CO₂ αποτελεί μορφή ετερογενούς κατάλυσης, στην οποία γίνεται χρήση καταλύτη σε διαφορετική φάση από τα αντιδρώντα. Τυπικό παράδειγμα αποτελεί η χρήση στερεού καταλύτη με υγρά ή αέρια αντιδραστήρια. (16) Σύμφωνα με τη θεωρία της επιφανειακής προσρόφησης, η ετερογενής κατάλυση έχει πέντε στάδια:

Στάδιο 1: Διάχυση του αντιδραστηρίου στην επιφάνεια: Ο ρυθμός με τον οποίο τα αντιδραστήρια διαχέονται στην επιφάνεια επηρεάζεται από τον όγκο τους και από το πάχος του οριακού στρώματος.

Στάδιο 2: Προσρόφηση αντιδραστηρίων: Οι δεσμοί σχηματίζονται καθώς το αντιδραστήριο προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη. Η ικανότητα ενός ατόμου ή μορίου να κολλήσει στην επιφάνεια είναι γνωστή ως συντελεστής κόλλησης και αποτελεί την αναλογία ή το ποσοστό των μορίων που προσκολλούνται στην επιφάνεια.

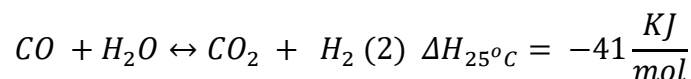
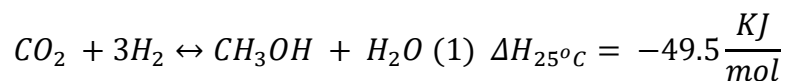
Στάδιο 3: Αντίδραση: Οι δεσμοί σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων και των μορίων στην επιφάνεια.

Στάδιο 4: Απορρόφηση προϊόντων: Οι δεσμοί σπάνε καθώς το προϊόν απορροφάται από την επιφάνεια.

Στάδιο 5: Διάχυση του προϊόντος μακριά από την επιφάνεια: Τα προϊόντα στη συνέχεια εκροφούνται από την επιφάνεια του καταλύτη. (17)

Παραγωγή μεθανόλης

Η σύνθεση της μεθανόλης λαμβάνει χώρα από την καταλυτική υδρογόνωση του CO₂ σε ένα ανταγωνιστικό σύστημα κατά το οποίο, παράγεται επίσης μονοξείδιο του άνθρακα από την αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης ύδατος-αερίου (RWGS). Οι δύο κύριες αντιδράσεις του συστήματος είναι:



Η υδρογόνωση του CO₂ σε μεθανόλη είναι βραδεία και βάση των δικών μας αποτελεσμάτων αλλά και σύμφωνα με άλλες μελέτες φτάνει σε μόνιμες συνθήκες σε 2 με 4

ώρες (4), (18) Θερμοδυναμικώς ευνοείται από την χαμηλή θερμοκρασία και τις υψηλές πιέσεις. Αντιθέτως, η παραγωγή του CO είναι ταχεία και απαιτεί μεγάλες θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις. Το παραπάνω σύστημα ανταποκρίνεται ιδιαίτερα κατά την χρήση καταλύτη Cu. Το ZnO και το Al₂O₃ χρησιμοποιούνται ευρέως σε συνδυασμό με τον χαλκό, οι μελέτες όμως για την εύρεση καταλληλότερου συνδυασμού συνεχίζονται καθώς το εύρος θερμοκρασιών βέλτιστης λειτουργίας του καταλύτη και της αντίδρασης παραγωγής μεθανόλης δεν ταυτίζονται, με αποτέλεσμα η αντίδραση να λαμβάνει χώρα σε όχι ιδιαίτερα ευνοϊκές συνθήκες. (δεςΓράφημα 27,Γράφημα 31)

Καταλύτες

Η εύρεση του κατάλληλου καταλύτη για την παραγωγή μεθανόλης έχει αποτελέσει και συνεχίζει ακόμη να αποτελεί, θέμα πολλών ερευνών καθώς επηρεάζει άμεσα την παραγωγή του προϊόντος. Συνήθως ένας τυπικός καταλύτης αποτελείται από τον ενισχυτή (πιθανώς Cu, Pd, Zn ή Cr) και το υπόστρωμα(Al, Zr). Τα στοιχεία Cu, Zn, Cr και Pd χρησιμοποιούνται συνήθως για την ελαχιστοποίηση του σχηματισμού παραπροϊόντων (δηλαδή των υδρογονανθράκων) και μεγιστοποίηση της απόδοσης και εκλεκτικότητας της μεθανόλης. Η Al μπορεί να αυξήσει περαιτέρω τη δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα του καταλύτη, ενώ η Zr και ο Zn ενισχύουν τη διασπορά χαλκού και την καταλυτική δραστηριότητα. Τα στοιχεία απαντώνται στον καταλύτη συχνά υπό μορφή οξειδίων.

Η πιο διαδεδομένη επιλογή καταλύτη υπήρξε από την αρχή, ο καταλύτης Cu / ZnO καθώς διακρίνεται για την υψηλή δραστηριότητα και την επιλεκτικότητα του. (10)

Συγκεκριμένα για τον καταλύτη που χρησιμοποιείται σε αυτή την μελέτη (CuO / ZnO / Al₂O₃) έχουν προκύψει τα παρακάτω:

- i. Το CO και το CO₂ πιθανώς προσροφούνται σε διαφορετικές θέσεις πάνω στον Cu.
 - I. Συγκεκριμένα, αναφέρεται ότι το CO προσροφάται στο οξείδιο του χαλκού(CuO,Cu⁺) ενώ το CO₂ στην μεταλλική επιφάνεια(Cu⁰). (19), (20), (21)
 - II. Άλλες μελέτες, αποκλείουν την προσρόφηση του CO₂ στην μεταλλική επιφάνεια και προτείνουν την προσρόφηση στον οξειδωμένο χαλκό καθώς δεν βρήκαν συσχέτιση μεταξύ της δραστηριότητας και της μεταλλικής επιφάνειας. (21), (22)
 - III. Προσρόφηση του CO επί της μεταλλικής επιφάνειας. (23)
- ii. Το CO₂ προσροφάται πάνω στο ZnO.
 - I. Μελετητές υποστηρίζουν ότι η ενεργή επιφάνεια της αντίδρασης είναι το ZnO- δίνοντας βέβαια βάση και στην παραγωγή μέσω οξειδίου του χαλκού. (24)

- II. Άλλοι βρήκαν ότι η προσρόφηση λαμβάνει χώρα τόσο στον ψευδάργυρο, όσο και στον χαλκό. Όμως στην περίπτωση του χαλκού υπολόγισαν ότι η ενέργεια ενεργοποίησης ήταν $-28 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ενώ για το οξείδιο του ψευδαργύρου $-38 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ως εκ τούτου, στην περίπτωση που η μεθανόλη σχηματιζόταν με παράλληλες οδούς τόσο στο οξείδιο του ψευδαργύρου όσο και στον χαλκό, θα προτιμούταν η πορεία του χαλκού καθώς είναι η κατώτερη ενεργειακή οδός. (22)

Συγκριτικά, αναφέρεται ότι το CO_2 προσροφάται με ισχυρούς δεσμούς επί του ZnO , με τέσσερα διαφορετικά είδη δεσμών των οποίων οι ενέργειες είναι 26,28, 34 και 37 kcal/mol. Οι πρώτοι δύο δεσμοί πιστεύεται ότι είναι καρβοξυλικού τύπου ενώ οι τελευταίοι δύο ανθρακικά (carbonate). Αντίθετα, στο οξείδιο του χαλκού ή τον χαλκό, το CO_2 δημιουργεί ασθενείς δεσμούς. (22), (25)

- III. Κατόπιν πειραμάτων, έχει βρεθεί ότι το CO_2 προσροφάται με ισχυρούς δεσμούς στο Al_2O_3 , παράγοντας formates μεγάλης σταθερότητας που στις συνήθεις θερμοκρασίες δεν αποκοδομούνται ή συμμετέχουν περαιτέρω στην αλυσίδα των αντιδράσεων. (25)

Ενισχυτής

Το σίγουρο είναι, ότι η ερευνητική κοινότητα συμφωνεί στις ευεργετικές ιδιότητες του συνδυασμού του χαλκού με τον ψευδάργυρο. Συγκεκριμένα, οι Herman και συν. βρήκαν ότι ο συνδυασμένος καταλύτης είχε 3 φορές μεγαλύτερη δραστηριότητα τόσο από τον καταλύτη χαλκού όσο και από του ψευδαργύρου. (21) Έτσι, διαμορφώθηκε η έννοια της συνέργειας μεταξύ των δύο ενώσεων. Οι Burgh και συν. συνόψισαν τις σχετικές υποθέσεις σε έξι κατηγορίες ως εξής:

(α) τον σχηματισμό ιόντων Cu^+ στο ZnO , (β) ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ Cu και ZnO , (γ) επίδραση τύπου Schottky Junction στη διεπαφή Cu / ZnO , (δ) τον σχηματισμό ζεύγους Cu / Zn , (ε) συγκεκριμένη αντίδραση στη διεπαφή Cu / ZnO , (στ) σταθεροποίηση του Cu σε μια μορφολογικώς ενεργή μορφή μέσω του ZnO .

Άλλοι ερευνητές συσχέτισαν την συνέργεια μεταξύ του CuO και του ZnO με τρία διαφορετικά φαινόμενα: α) η μορφολογία των σωματιδίων χαλκού μπορεί να αλλοιωθεί μέσω της επίδρασης της υγρασίας ή μη του συστήματος Cu / ZnO , β) η μετανάστευση των ειδών ZnO_x στην επιφάνεια των σωματιδίων Cu σχετίζεται με τη δημιουργία μιας ενεργής θέσης, όπως το επιφανειακό κράμα Cu-Zn , αυξάνοντας τη δραστηριότητα της επιφάνειας Cu^5 και γ) το ZnO αποτελεί πηγή αποθήκευσης υδρογόνου. (26), (27)

Επίσης, το οξείδιο του ψευδαργύρου συνδράμει στην διασπορά των κρυστάλλων χαλκού, αυξάνοντας έτσι την μεταλλική επιφάνεια του (28), (21) και στον έλεγχο της δομής του

⁵ Το ZnO_x μεταναστεύει στα σωματίδια του Cu , δημιουργώντας μια επικάλυψη ZnO όπου σχηματίζεται οξειδωμένο Cu , το οποίο αποδίδεται στα ενεργά κέντρα του Cu . (25)

απορροφημένου CO₂ επί του χαλκού (27) μειώνοντας την αναπόφευκτη συσσώρευση σωματιδίων Cu, που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια μιας μακροχρόνιας λειτουργίας και περιορίζοντας την δηλητηρίαση των σωματιδίων Cu από τις ακαθαρσίες του αέριου τροφοδοσίας. (21)

- iii. Το H₂ και το H₂O υπάρχει συμφωνία απόψεων ότι απορροφώνται επί του ZnO. (20)

Υπόστρωμα

Η γ-αλούμινα (γ-Al₂O₃) που χρησιμοποιείται ευρέως καθώς προσδίδει υψηλή δραστηριότητα στον καταλύτη, μέσω της υψηλής διασποράς CuO πάνω στην επιφάνεια της .

Σχηματίζοντας, αργιλικό ψευδάργυρο προλαμβάνει τη συσσωμάτωση των ενεργών κέντρων, επιταχύνει την προσρόφηση και ενεργοποίηση του CO₂ και σταθεροποιεί την εξαιρετικά διεσπαρμένη δομή του Cu / ZnO. Οι Chen και συν. ανέφεραν ότι η πρόσμιξη με ιόντα τρισθενούς μετάλλου όπως τα Al³⁺, Sc³⁺ και Cr³⁺ θα μπορούσε επίσης να ενισχύσει τον σχηματισμό μονοσθενών κατιονικών ελαττωμάτων στην επιφάνεια κρυστάλλου του ZnO, γεγονός που μπορεί να επιταχύνει τον εμπλουτισμό και τη σταθεροποίηση του Cu⁺ κατά τη διάρκεια της αναγωγής και της αντίδρασης.

Τέλος, πρόκειται για έναν εύκολα κατασκευασμένο καταλύτη μέσω της διαδικασίας εμποτισμού. (27), (21)

Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του καταλύτη

- i. Η καταλυτική δραστηριότητα (στην περίπτωση που οι μεταλλικές επιφάνειες Cu θεωρούνται ως το ενεργό κέντρο της αντίδρασης) είναι ανάλογη προς την επιφάνεια του μεταλλικού Cu που παράγεται κατά την προκατεργασία του καταλύτη με την διαδικασία της αναγωγής. (25) Αναλυτικότερα, έχει βρεθεί ότι η καταλυτική δραστηριότητα αυξάνεται με την αύξηση της επιφανείας μεταλλικού χαλκού έως ότου φθάσει στο μέγιστο (80%), όταν αυτό ξεπεραστεί η δραστηριότητα μειώνεται σημαντικά. (29)
- ii. Αναφορικά με την αναλογία ανάμεσα CuO: ZnO, θεωρείται (π.χ. Xu και συν.) ότι όταν το CuO: ZnO είναι σε γραμμομοριακή αναλογία 50:50 (wt.%), παρουσιάζεται η υψηλότερη απόδοση και εκλεκτικότητα προς μεθανόλη. (28) Πάνω σε αυτό, άλλα και την προσθήκη υποστρώματος δούλεψαν και οι Tagawa και συν. και κατέληξαν στα παρακάτω.

Πίνακας 2: Πειραματική διερεύνηση αναλογίας Cu/Zn/Al₂O₃ από τους Tagawa και συν. (30)

Catalyst	Component ^a				W/F ^b (g min ml ⁻¹)	T _{max} (°C)	P _{MeOH} ^c (Torr)	P _{MeOH} ^c P _{CO}
	Cu	Zn	Cr	Al				
A00	-	-	-	100	0.0034	-300 ^d	nil	-
A07	-	-	12	88	0.0081	-300 ^d	nil	-
A06	-	100	-	-	0.0048	310	0.05	0.019
A05	-	13	-	87	0.0039	300	0.15	0.072
A02	-	12	6	82	0.0034	290	0.18	0.096
A04	3	-	6	91	0.0034	270	0.08	0.025
A03	3	13	-	84	0.0036	222	0.18	0.080
A01	1	6	3	90	0.0034	240	0.13	0.032
A13	30	-	-	70	0.0035	260	0.12	0.021
A09	32	33	35	-	0.0034	220	0.15	0.021
A13	30	-	-	70	0.0109	240	0.15	0.020
A09	32	33	35	-	0.0136	195	0.20	0.035
A08	30	70	-	-	0.0123	210	0.40	0.16
G-66A ^e	42	47	-	11	0.0111	190	0.44	0.23

Όπου φαίνεται ότι η μέγιστη εκλεκτικότητα προς μεθανόλη παρατηρήθηκε για CuO: ZnO σχεδόν 1:1 και CuO:Al₂O₃ 4:1. (30)

Πίνακας 3: Πειραματική διερεύνηση αναλογίας Cu/Zn και θερμοκρασίας πυράκτωσης από τους Gesmanee και συν. (27)

Samples	Calcined Temp. (°C) ^a	BET surface area (m ² g ⁻¹) ^a	CO ₂ conv. (%) ^b	MeOH Selectivity (%) ^b	STY _{MeOH} (gkg _{Cat} ⁻¹ h ⁻¹) ^b
CZ-11-300	300	159.5	0.192	22.54	16.36
CZ-11-400	400	150.2	0.148	9.00	5.52
CZ-11-500	500	148.5	0.031	7.35	0.92
CZ-11-600	600	142.4	-	-	-
CZ-21-300	300	154.7	0.015	8.01	0.49
CZ-21-400	400	165.1	0.001	0.18	0.0006
CZ-21-500	500	152.2	0	-	-
CZ-21-600	600	145.8	-	-	-
CZ-12-300	300	163.9	0.031	7.45	0.94
CZ-12-400	400	159.0	0.005	0.19	0.0035
CZ-12-500	500	153.4	-	-	-
CZ-12-600	600	143.2	-	-	-

^a Tested by N₂ adsorption-desorption at -196 °C.

^b Catalytic reaction conditions: H₂/CO₂ molar ratio 3, GHSV 500 h⁻¹, 5 g catalysts, hydrogenation temperature 250°C and pressure 40 atm.

Πιο πρόσφατα, οι Gesmanee και συν. έτρεξαν την ίδια σειρά πειραμάτων σε καταλύτη CuO/ZnO/Al₂O₃ αλλάζοντας κάθε φορά μόνο την αναλογία Cu/Zn. Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, η αναλογία 1:1 επέφερε τα καλύτερα αποτελέσματα υπό οποιαδήποτε θερμοκρασία. (27)

Βέβαια, έχουν γίνει αρκετές μελέτες χρησιμοποιώντας αναλογία CuO: ZnO 1.5:1 ή 2:1. (31), (32), (19), όπως η μελέτη των E. Choi και συν. που κατέληξε στην αναλογία CuO: ZnO: Al₂O₃=40:30:30%.

- iii. Στην ίδια μελέτη, αναδείχθηκε η ανασχετική λειτουργία του Al₂O₃ αν χρησιμοποιηθεί σε ποσοστά άνω του 30% καθώς μειώνονται υπερβολικά τα διαθέσιμα κέντρα Cu. (29)

- iv. Το μικρό μέγεθος σωματιδίων του καταλύτη μπορεί να μειώσει την αντίσταση διάχυσης των μορίων αντιδρώντων που εισέρχονται στον πόρο του καταλύτη όπως και τα φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας. (21)
- v. Μια μικρή παραλλαγή στη διαδικασία παρασκευής μπορεί να προκαλέσει εμφανείς μεταβολές στη δομή της επιφάνειας και να προκαλέσει διαφορετική συμπεριφορά του καταλύτη κατά την αντίδραση. Για παράδειγμα,
- Οι Li και Inui μελέτησαν την επίδραση των παραμέτρων καθίζησης. Η τιμή pH καθίζησης παίζει σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της σύνθεσης των ιζημάτων. Η κατακρήμνιση σε pH = 7 είχε σαν αποτέλεσμα μια ισόμορφη ουσία Cu- και Zn-μαλαχίτη. Μετά την πυράκτωση, υπήρξε αλληλοδιασπορά του CuO με το ZnO.
 - Οι καταλύτες Cu-ZnO-Al₂O₃ μπορούν να παρασκευαστούν με συν-καταβύθιση, ξήρανση υπερκρίσιμου ρευστού, ξήρανση με ψύξη υπό κενό και αποσύνθεση οργανικού συμπλόκου. Ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με συγκαταβύθιση οξαλικού πηκτώματος έδειξε υψηλότερο εμβαδόν επιφάνειας κατά BET και μικρότερο μέγεθος σωματιδίων από εκείνες των άλλων μεθόδων, καθώς και την υψηλότερη δραστηριότητα και εκλεκτικότητα μεθανόλης. Η αιθανόλη βρέθηκε ότι είναι καλύτερος διαλύτης από το νερό για συν-καθίζηση οξαλικού. (28)
 - Οι περισσότεροι καταλύτες με βάση το χαλκό πρέπει να ενεργοποιηθούν μέσω αναγωγής ώστε να μετατραπεί το οξείδιο του χαλκού σε μεταλλικό χαλκό. Οι συνθήκες της αναγωγής (Sengupta και συν., Stacey και Chinchin) επηρεάζουν τη δραστηριότητα και τη σταθερότητα των καταλυτών οξειδίου του χαλκού / ψευδαργύρου. Συγκεκριμένα, η αναγωγή είτε με υδρογόνο είτε με μονοξείδιο του άνθρακα παρουσία ατμού παράγει μια μικρότερη μεταλλική επιφάνεια απ' ό,τι η αναγωγή απουσία ατμού. Στη αναγωγή του τριμερούς συστήματος CuO / ZnO / Al₂O₃ παρατηρήθηκαν τρία διαφορετικά στάδια αναγωγής: Πρώτον υπάρχει μία περίοδος επαγωγής, δεύτερον ένα στάδιο που διαρκεί εωσότου μειωθεί το 50% του CuO και όπου διαπιστώνεται η παρουσία του Cu₂O και τρίτον η τελική αναγωγή του συνολικού υλικού σε μεταλλικό χαλκό. Η παρουσία διοξειδίου του άνθρακα, ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις, στο αέριο μίγμα αναγωγής σταθεροποιεί το Cu₂O, καθυστερώντας την αναγωγή συμφωνία με τους Herman και συν. Η πλειονότητα των ερευνητών ανάγει τον καταλύτη για 3-6 ώρες, με 5-10% H₂ σε μίγμα H₂/He στους 523-573K. (18), (20)(1-S2-1049, (33), (34) Αναφέρεται βέβαια ότι στην βιομηχανία η αναγωγή κρατάει περισσότερο και από 120 ώρες με βήμα αύξησης θερμοκρασίας 1K την ώρα μέχρι τους 623K κάνοντας χρήση μίγματος H₂/He με 1% H₂. (24)
 - Οι Guo και συν. (2011) διαπίστωσαν ότι η διασπορά του Cu μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης, καθώς υφίσταται μετασηματισμός φάσης του ZrO₂ από τετραγωνικό σε μονοκλινικό. Η υψηλότερη δραστηριότητα επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας καταλύτη, ο οποίος υποβλήθηκε σε πυράκτωση στους 400 ° C. Η σχέση της θερμοκρασίας πυράκτωσης με την δραστηριότητα του καταλύτη φαίνεται και στο παραπάνω γράφημα (δες Πίνακας 3: Πειραματική διερεύνηση αναλογίας

Cu/Zn και θερμοκρασίας πυράκτωσης από τους Gesmanee και συν. όπου η μεγαλύτερη μετατροπή CO₂, εκλεκτικότητα και απόδοση προς μεθανόλη προέκυψε για 300°C. (10)

- e. Προ πυράκτωσης, ο καταλύτης συνήθως πλένεται με νερό. Μελέτες έδειξαν ότι η αντικατάσταση του νερού με αιθανόλη και ακόμη σημαντικότερα η απουσία πλυσίματος ευνοεί αρκετά τις ιδιότητες του καταλύτη. (26)

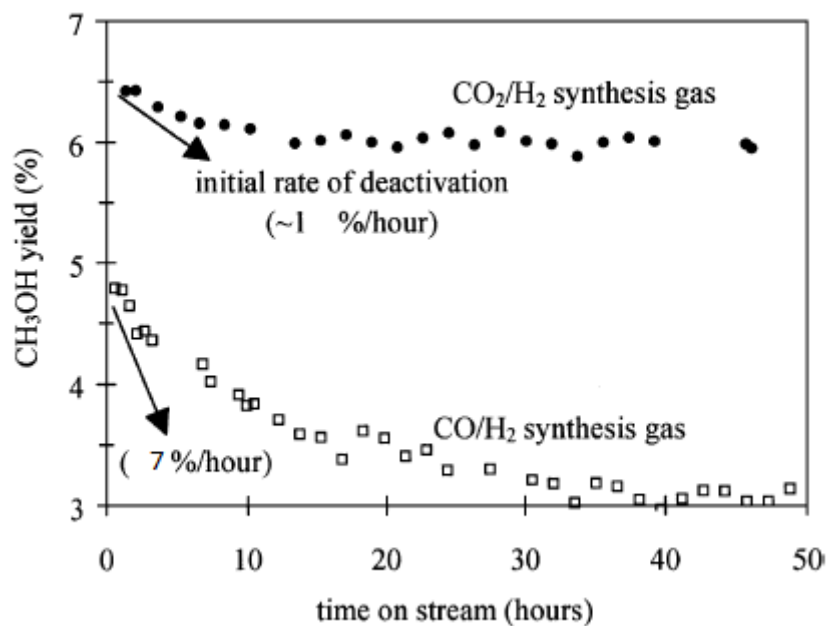
Πίνακας 4: Επίδραση ουσίας πλυσίματος-απουσίας πλυσίματος του καταλύτη

Catalyst	Molar ratio Cu : Zn : Al	Post-treatment and drying condition	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	r _p (nm)	S _{Cu} (m ² g cat ⁻¹)	d _{Cu} (nm)
CZA01	60 : 30 : 10	Air flowing, dried at 383 K overnight	63.58	14.52	36.1	10.70
CZA02	60 : 30 : 10	Ethanol washed, dried at 383 K overnight	54.54	13.95	36.8	10.41
CZA03	60 : 30 : 10	Water washed, dried at 383 K overnight	33.88	11.24	11.88	31.90
CZA04	60 : 30 : 10	Dried at 298 K under vacuum condition	47.41	13.87	12.46	30.42

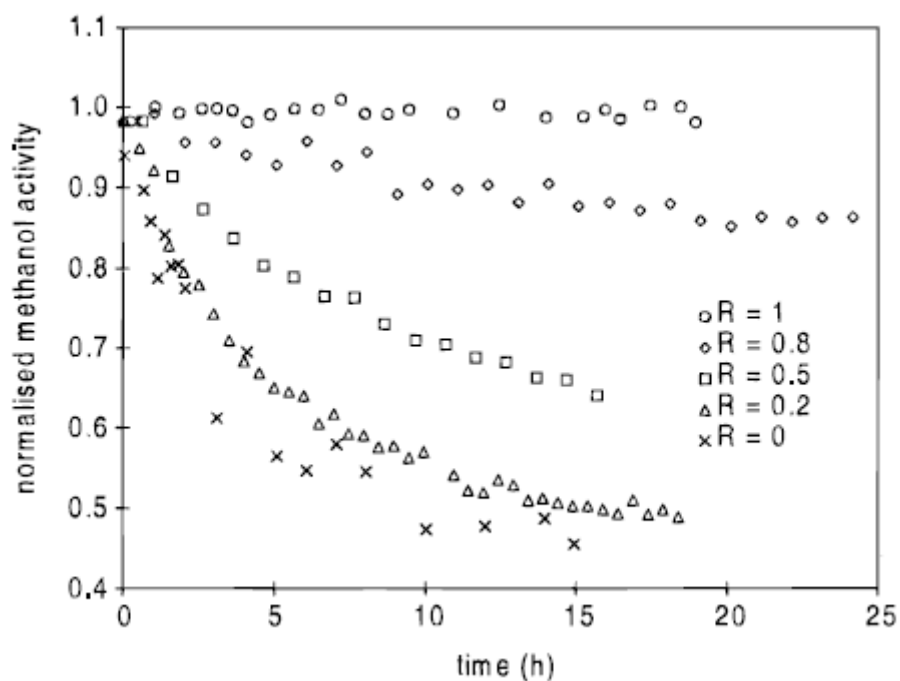
- vi. Γενικά οι ενώσεις θείου όπως το υδρόθειο και το θειοφαίνιο είναι ικανές να δηλητηριάσουν καταλύτες με βάση το χαλκό. Όμως, οι καταλύτες CuO/ZnO που έχουν παρασκευαστεί σωστά μπορούν να διατηρήσουν ένα μεγάλο ποσοστό της δραστηρότητας τους παρουσία ενώσεων θείου- καθώς το απορροφάνε ως θειούχο ψευδάργυρο. Ορισμένες εργασίες, μάλιστα, επιβεβαιώνουν ότι οι καταλύτες συνθέσεως μεθανόλης CuO / ZnO / Al₂O₃, διατηρούν ένα μεγάλο ποσοστό της δραστηρότητας τους ακόμη και όταν έχουν πάρει μεγάλες ποσότητες θείου. Για παράδειγμα, η ύπαρξη θείου κατά 2% στον καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα 80% δραστηρότητας, ενώ η ύπαρξη 12% οδηγεί την δραστηρότητα στο 25%. (35)

Σταθερότητα καταλύτη

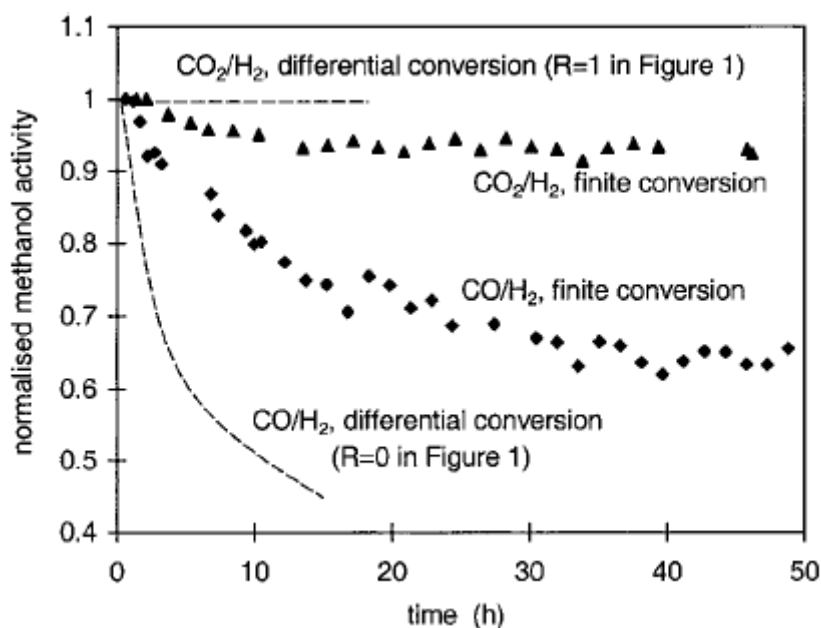
Η δραστηρότητα του καταλύτη εξαρτάται από το αέριο ρεύμα που περνάει. Συγκεκριμένα, κάτω από συνθήκες CO₂/H₂ 1:4 βρέθηκε ότι η αποδραστικοποίηση του ήταν 1% την ώρα, ενώ σε συνθήκες CO/H₂ 1:4 έφτανε το 7%. (33)



Γράφημα 15: Σταθερότητα καταλύτη ανάλογα με το αέριο σύνθεσης (33) (35)



Γράφημα 16: Αποδραστηκοποίηση του καταλύτη Cu/Zn/Al για διάφορες τιμές αναρροής (R) σε διαφορετικές συνθήκες (36)



Γράφημα 17: Αποδραστικοποίηση του Cu/Zn/Al ανα αέριο και συνθήκες αντίδρασης (36)

Ακόμη, η δραστηριότητα εξαρτάται από τις συνθήκες στις οποίες δουλεύει ο καταλύτης, καθώς στην περίπτωση όπου το νερό (προϊόν RWGS) παραμένει στον αντιδραστήρα υφίσταται ανάσχεση της αντίδρασης. (36)

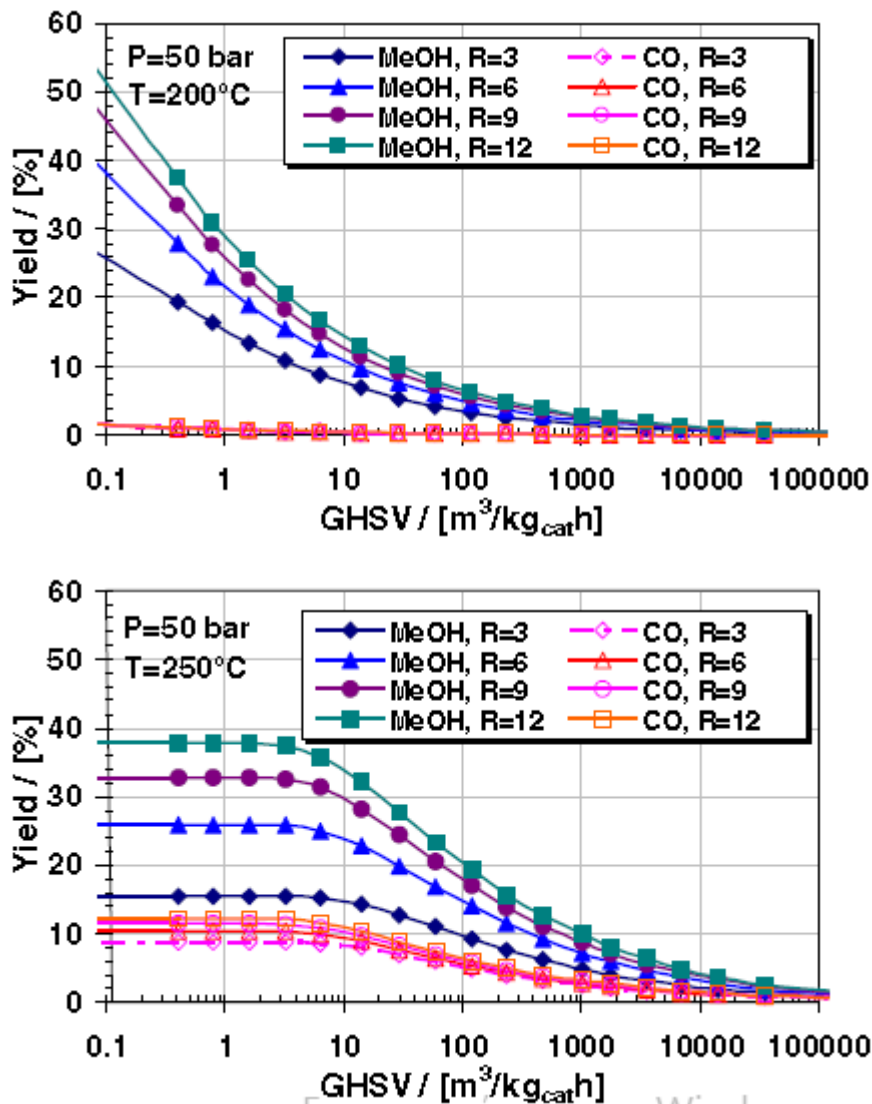
Χρόνος Χώρου

Αρκετές μελέτες έχουν γίνει πάνω στην επίδραση του χρόνου χώρου⁶ στο σύστημα. Κατόπιν σύγκρισης, γίνεται φανερό ότι το αποτέλεσμα της επίδρασης εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες.

- i. Σύσταση αέριας παροχής: Όταν υπάρχει CO στην παροχή σε συνδυασμό με CO₂, η μείωση του χρόνου χώρου επιφέρει αύξηση της εκλεκτικότητας του συστήματος προς μεθανόλη και της μετατροπής του CO₂. (29), (35)(δες Γράφημα 21: Επίδραση space velocity στην απόδοση της αντίδρασης παραγωγής μεθανόλης για μίγμα CO, CO₂ αντιδρώντων, για P=20bar Γράφημα 21)
- ii. Θερμοκρασία. Σε μικρές θερμοκρασίες, όπου η παρουσία του CO είναι μικρή, η σχετική αύξηση του χρόνου χώρου αυξάνει την εκλεκτικότητα του συστήματος προς μεθανόλη. Σε μεσαίες θερμοκρασίες, όπου παρατηρείται η μέγιστη τιμή της μεθανόλης και αρχίζει η έντονη παραγωγή του CO, χρειάζεται μεγάλη αύξηση του

⁶ Ο χρόνος χώρου στις μελέτες αναφέρεται ως space time, αντίθετο του οποίου είναι το space velocity (SV)-βλέπε διάγραμμα-.

χρόνου χώρου για να επιτευχθεί αύξηση της εκλεκτικότητας. (37)

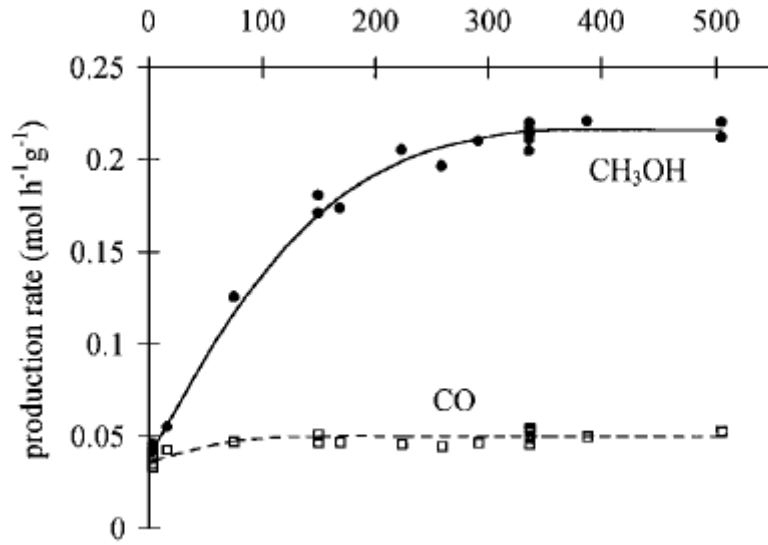


Γράφημα 18: Επίδραση του αντίστροφου του χρόνου χώρου στην παραγωγή μεθανόλη και CO σε διαφορετικές αναλογίες (R) CO₂:H₂, σε πίεση 50barγια θερμοκρασίες 200 και 250°C (37)

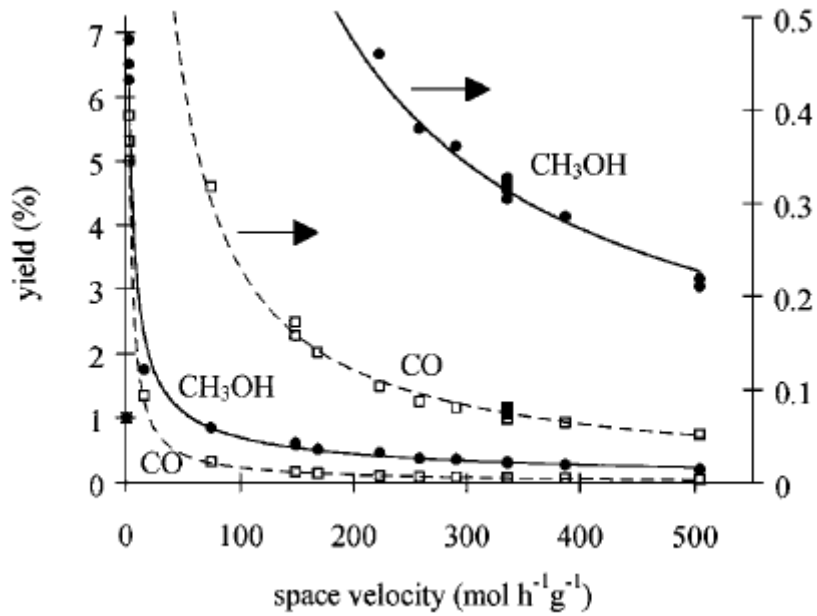
Σε μεγάλες θερμοκρασίες, όταν το σύστημα δουλεύει σε μεγάλους χρόνους χώρου, η μείωση της εκλεκτικότητας προς μεθανόλη(που φυσικά εμφανίζεται με την αύξηση της θερμοκρασίας) περιορίζεται σχετικά.⁷ (29)

Σε συμφωνία με τα παραπάνω έρχεται και η μελέτη των M.Sahibzada (33) που ερευνά και το είδος των συνθηκών σε σχέση με τον χώρο χρόνου και καταλήγει στο ότι η αύξηση του είναι ωφέλιμη στην απόδοση της αντίδρασης σύνθεσης μεθανόλης μόνο υπό διαφορετικές συνθήκες αλλά ταυτόχρονα μειώνει τον ρυθμό της αντίδρασης.

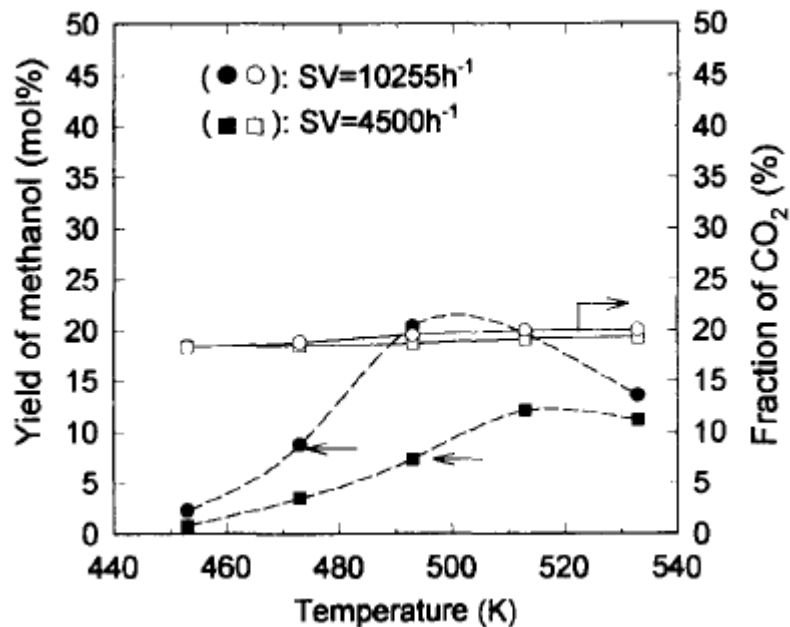
⁷ Οι σχολιασμοί έχουν γίνει κατόπιν αντίστροφης μελέτης των διαγραμμάτων, όπου απεικονίζεται η space velocity.



Γράφημα 19: Επίδραση space velocity στον ρυθμό των αντιδράσεων, για T=250°C και P=45bar (33)



Γράφημα 20: Επίδραση space velocity στην απόδοση των αντιδράσεων, για T=250°C και P=45bar (33)



Γράφημα 21: Επίδραση space velocity στην απόδοση της αντίδρασης παραγωγής μεθανόλης για μίγμα CO,CO₂ αντιδρώντων, για P=20bar (29)

Προβλήματα Καταλύτη

- Η κρυστάλλωση των σωματιδίων Cu από το νάτριο⁸ που παραμένει στον καταλύτη (όπως το νιτρικό νάτριο) παρεμποδίζει την απόκτηση ενός σταθερού συν-καταβυθισμένου καταλύτη Cu / ZnO.
- Το νερό που παράγεται κατά τη διάρκεια της υδρογόνωσης του CO₂ αναστέλλει την ταχύτητα της μεθανόλης.
- Η σχετική κρυστάλλωση του ZnO σε μακροχρόνια λειτουργία οδηγεί σε σημαντική απενεργοποίηση του καταλύτη. (19)
- Η κυριότερη αιτία απενεργοποίησης των καταλυτών χαλκού είναι η σύντηξη των κρυστάλλων χαλκού με αποτέλεσμα την απώλεια επιφάνειας.

Λοιποί καταλύτες

Πλην του «παραδοσιακού καταλύτη» πολλές μελέτες έγιναν στην βελτίωση του και κυριότερα, στην εύρεση αποδοτικότερων. Αναλυτικότερα:

Οι Zhang και συν. το 2007, μελέτησαν την προσθήκη του V (Cu-V / γ-Al₂O₃) και διαπίστωσαν υψηλότερη αποτελεσματικότητα από εκείνη του Cu / γ-Al₂O₃.

Το 2004, οι Lachowska και Skrzypek είχαν μελετήσει το στοιχείο Zr και Mn και είχαν καταλήξει στο ότι

- Ο καταλύτης CuO/ZnO/ZrO₂ ήταν δραστικότερος του CuO / ZnO / Al₂O₃.
- Η προσθήκη του Mn στον CuO / ZnO / ZrO₂, ακόμη και σε χαμηλή συγκέντρωση (2% κ.β.), οδήγησε σε αυξημένους ρυθμούς παραγωγής μεθανόλης. (10)

⁸Χρήση διαλύματος Na₂CO₃ ως βασικό παράγοντα καθίζησης. (31)

Στα επόμενα χρόνια οι έρευνες συνεχιστήκαν και ελήφθησαν τα παρακάτω:

Για την Zr

Οι Zhang και συν. (2006) διερεύνησαν την επίδραση της προσθήκης Zr σε CuO / γ -Al₂O₃ καταλύτη χρησιμοποιώντας τεχνική εμποτισμού. Λόγω της ενισχυμένης διασποράς του CuO που προέκυψε, βελτιώθηκε τόσο η καταλυτική δραστηριότητα όσο και η εκλεκτικότητα προς την μεθανόλη.

Οι YangeTal. (2006) βρήκαν ότι η παρουσία του ZrO₂ οδήγησε σε υψηλότερη διασπορά χαλκού από εκείνη του CuO / ZnO. Τόσο η μετατροπή του CO₂, όσο και η απόδοση της μεθανόλης, χρησιμοποιώντας καταλύτη Zr-CuO / ZnO ήταν σημαντικά υψηλότερες από αυτές που ελήφθησαν χρησιμοποιώντας καταλύτη CuO / ZnO.

Οι Arena και συν. (2007) χρησιμοποίησαν μια νέα διαδρομή σύνθεσης βασισμένη στο αντίστροφη συν-καθίζηση υπό ακτινοβολία υπερήχων για την παρασκευή καταλυτών CuO / ZnO / ZrO₂. Η μέθοδος αυτή παρείχε σημαντική βελτίωση στη συνολική έκθεση στην επιφάνεια, στην διασπορά και την επιφάνεια της ενεργού μεταλλικής φάσης. Το ZnO είχε ισχυρή προωθητική επίδραση. Η διερευνηθείσα αντίδραση θεωρήθηκε δομικά ευαίσθητη, λόγω του γεγονότος ότι το TOF άλλαξε αισθητά με τη διασπορά του μετάλλου. Η δραστηριότητα του CuO / ZnO / ZrO₂ συγκρίθηκε με εκείνη του συμβατικού καταλύτη μεθανόλης (δηλ. CuO / ZnO / Al₂O₃) σε εύρος θερμοκρασίας 160-260 ° C και πίεσης 1-3MPa. Εξαιτίας της ισχυρότερης συγγένειας με το νερό, η απόδοση του καταλύτη με βάση το Al₂O₃ ήταν μικρότερη από του ZrO₂.

Οι An και συν. (2007) μελέτησαν μια σειρά καταλυτών Cu/Zn/Al/Zr, με διαφορετικές ποσότητες Zr και βρήκαν ότι η προσθήκη 5% Zr, η απόδοση της μεθανόλης ήταν 80% υψηλότερη από εκείνη ενός εμπορικού καταλύτη.

Οι Melian-Cabreraetal. (2002a) μελέτησαν την επίδραση του Pd σχετικά με την απόδοση ενός καταλύτη CuO / ZnO / Al₂O₃. Όταν χρησιμοποιήθηκαν καταλύτες που περιείχαν 4 και 10wt% Pd σε P = 4MPa και W / F = 0,042 kg h / m³ σε εύρος θερμοκρασιών 160-200 °C, βρέθηκαν υψηλότερες τιμές απόδοσης μεθανόλης συγκριτικά με τον καταλύτη χωρίς Pd. Διαπιστώθηκε ότι ο Pd βελτιώνει τη δυνατότητα αναγωγής του CuO, γεγονός που αποδόθηκε σε ένα μηχανισμό διαρροής υδρογόνου.

Για το Mn

Οι Sloczynski και συν. (2003) μελέτησε την επίδραση της προσθήκης ενισχυτή Mg και Mn επί της καταλυτικής δραστηριότητας και των προσροφητικών ιδιοτήτων του CuO / ZnO / ZrO₂. Με την προσθήκη αυτών των υποκινητών, ενισχύθηκε η διασπορά Cu, τα επιφανειακά στρώματα εξαντλήθηκαν από Cu και εμπλουτίστηκαν σε Zn και Zr. Ως αποτέλεσμα, βρέθηκε συσχέτιση μεταξύ των προσροφητικών ιδιοτήτων και της καταλυτικής δραστηριότητας. Πιο συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι :



Επίσης το 2001 οι Toyir και συν. μελέτησαν την επίδραση της παρουσίας του Ga₂O₃ ως προαγωγού παρατηρώντας, τελικώς υψηλή δραστικότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα καταλύτη. Συνεχίζοντας την μελέτη τους, παρασκεύασαν καταλύτες CuO / Ga₂O₃ / SiO₂ με τη μέθοδο εμποτισμού, που ήταν εξαιρετικά επιλεκτικοί και σταθεροί στη θερμοκρασία 250-270 °C. Η χρήση του υδρόφοβου SiO₂ ενίσχυσε την δραστικότητα, τη εκλεκτικότητα και τη σταθερότητα του καταλύτη, ενώ η τροποποίηση των ιδιοτήτων των σωματιδίων Cu αποδόθηκε στην παρουσία πολύ μικρών σωματιδίων Ga₂O₃ στην επιφάνεια.

Ενώ το 2004 οι Saito και Murata, συνδυάζοντας τα παραπάνω, διαπίστωσαν ότι πολυκαταλύτες όπως ο Cu / ZnO / ZrO₂ / Al₂O₃ και ο Cu / ZnO / ZrO₂ / Al₂O₃ / Ga₂O₃ ήταν ιδιαίτερα δραστικοί στην σύνθεση μεθανόλης από CO₂ και H₂.

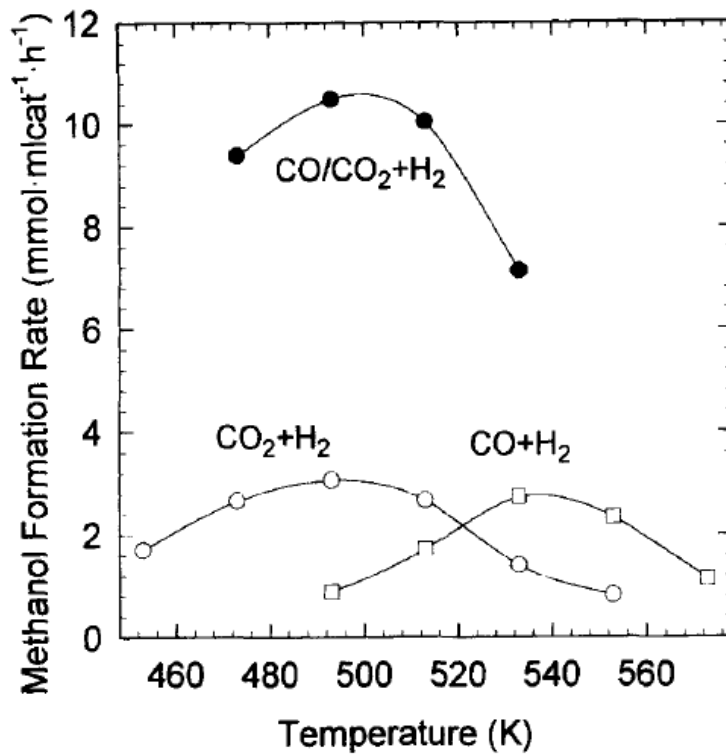
Επίσης, έχουν καταγραφεί μελέτες που χρησιμοποιούν άλλους καταλύτες με βάση το CuO / ZnO, όπως ο καταλύτης των Melian-Cabrera και συν. (2002b) που έχει Pd ως ενισχυτή και παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας τεχνική διαδοχικής καθίζησης. Ως αποτέλεσμα της ενσωμάτωσης Pd, η απόδοση της μεθανόλης ήταν σημαντικά υψηλότερη. Το Pd έχει υψηλή αποτελεσματικότητα στην υδρογόνωση του CO₂ σε μεθανόλη (Ma και συν., 2009), αν και σύμφωνα με τους Shen και συν. (2001) η απόδοση και η εκλεκτικότητα τους εξαρτάται από το χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα και σύμφωνα με τους Kim και συν. (2003) από την μέθοδο παρασκευής του καταλύτη.

Οι Liang και συν. (2009) ανέπτυξαν καταλύτες Pd / ZnO υποστηριζόμενους από νανοσωληνές άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs), οι οποίοι υπέδειξαν εξαιρετική απόδοση στην υδρογόνωση του CO₂ σε μεθανόλη. Χρησιμοποιώντας Pd / ZnO σε πίεση 0,1 MPa, οι Iwasa και συν. (2004) ανέφεραν υψηλότερη TOF και εκλεκτικότητα μεθανόλης από τον Cu / ZnO. Ενώ από το 2000 οι Bonivardi και συν. είχαν διαπιστώσει ότι η προσθήκη Ga σε Pd / SiO₂ είχε ως αποτέλεσμα αυξημένη καταλυτική απόδοση. Για παράδειγμα, οι τιμές TOF χρησιμοποιώντας Pd / SiO₂ και Ga₂O₃-προωθούμενο Pd / SiO₂ σε T = 250 ° C και P = 3MPa ήταν 0,0017 και 0,45 l / s, αντίστοιχα. (10)

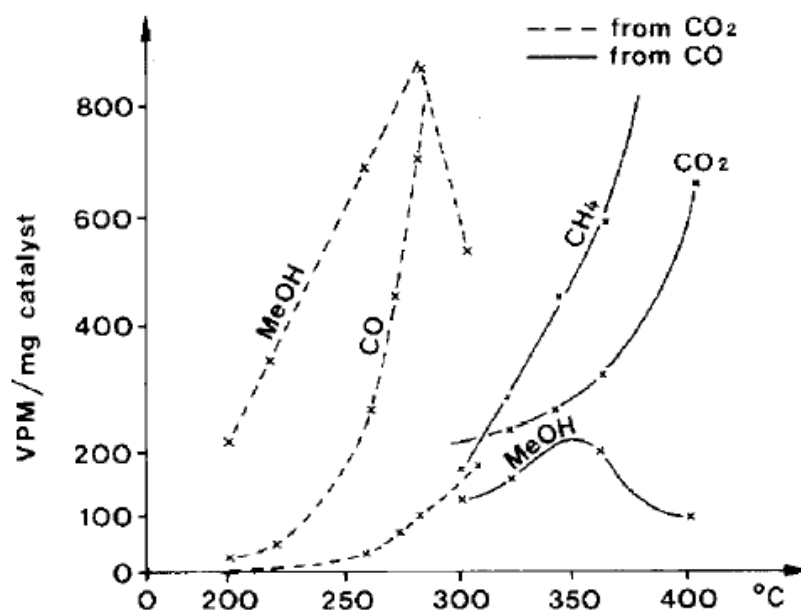
CO₂ ή CO

Αν και τα τελευταία χρόνια έχει εδραιωθεί το CO₂ ως η πηγή του άνθρακα για την παραγωγή της μεθανόλης υπάρχουν ακόμη ορισμένα στοιχεία που κλίνουν προς τη χρήση CO, μονομερώς ή ως τμήμα μίγματος.

- i. Η αντίδραση παραγωγής μεθανόλης μέσω CO είναι θερμοδυναμικώς περισσότερο ευνοημένη από αυτή του CO₂ (στους 200 °C η απόδοση προς μεθανόλη, μέσω CO₂ είναι λίγο μικρότερη του 40%, ενώ μέσω CO είναι μεγαλύτερη του 80%). (10)
- ii. Η παρουσία CO₂ στο μίγμα CO/CO₂/H₂ ωφελεί την παραγωγή μεθανόλης αν βρίσκεται σε ποσοστό μέχρι 40% σύμφωνα με τους Hye-WonLim και συν. Η παρουσία του CO₂ επιδρά ευνοϊκά γιατί περιορίζει την αντίδραση WGS αλλά ταυτόχρονα επιδρά σχετικά ανασχετικά καθώς μετατρέπεται σε μικρότερα ποσοστά του CO, με αποτέλεσμα να υποβαθμίζει την συνολική μετατροπή του μίγματος. (20)



Γράφημα 22: Ρυθμός παραγωγής μεθανόλης σε διάφορες συστάσεις αντιδρώντων(παρουσία-απουσία CO₂) σε P=20bar (29)



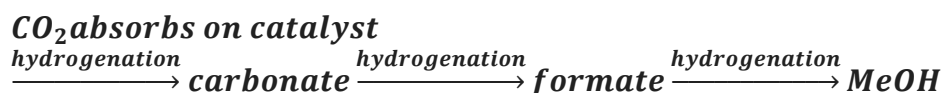
Γράφημα 23: Παραγωγή προϊόντων ανάλογα με το κύριο αντιδραστήριο σε P=27bar (35)

- iii. Η παραγωγή της μεθανόλης ταυτόχρονα μέσω της υδρογόνωσης CO₂, συμβαίνει και λόγω της απορρόφησης CO σε καταλύτη όπου έχει ήδη απορροφηθεί H₂. (5)

Πορεία Αντίδρασης

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει δημοφιλής η παρακάτω θεωρία επί του μηχανισμού του συστήματος αντιδράσεων.

Εξίσωση 1: Γενική θεωρία πρόρρησης CO₂



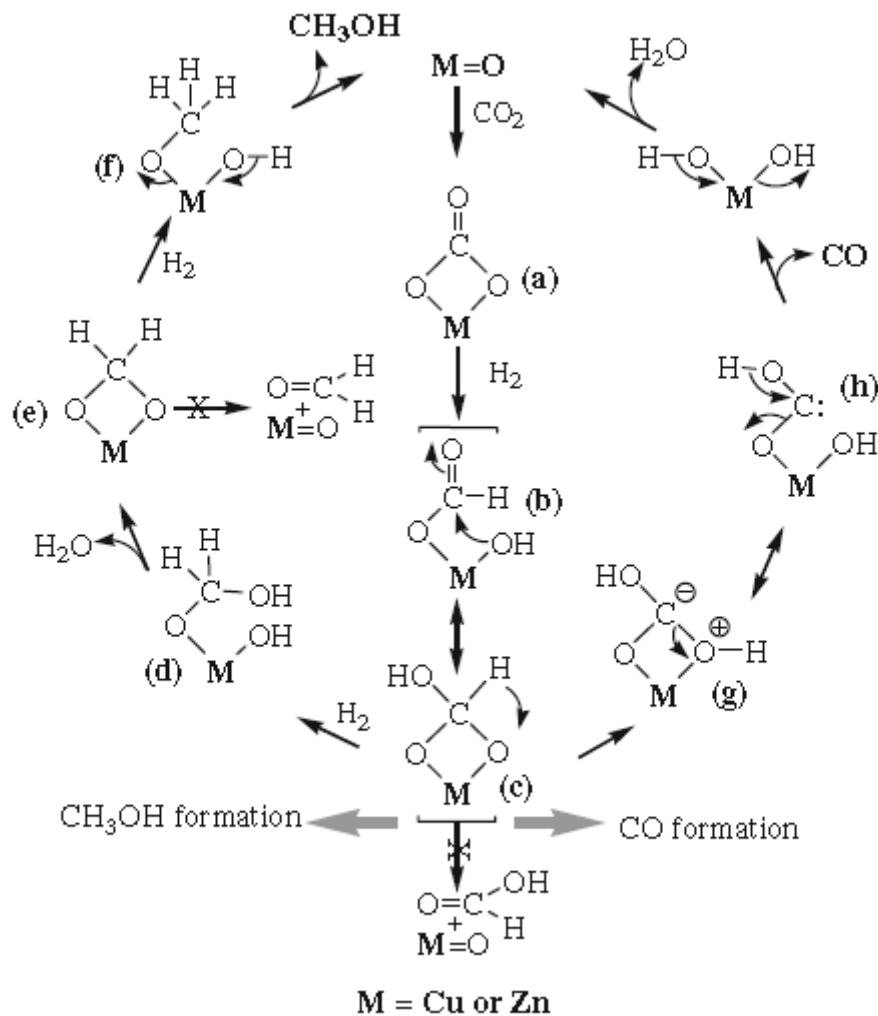
Υπάρχουν βέβαια κάποιες διαφοροποιήσεις ως προς ποία ακριβώς είναι τα ενδιάμεσα βήματα. Για παράδειγμα, οι Hye-Won Lim και συν. πρότειναν τον παρακάτω μηχανισμό

Εξίσωση 2: Θεωρία πρόρρησης σύμφωνα με τους Hye-Won Lim και συν. (20)

adsorption		$\text{H}_2 + 2s_2 \rightleftharpoons 2\text{H} \cdot s_2$ $\text{CO} + s_1 \rightleftharpoons \text{CO} \cdot s_1$ $\text{CO}_2 + s_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 \cdot s_3$ $\text{H}_2\text{O} + s_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \cdot s_2$
surface reaction	elementary steps	
(A) CO hydrogenation reaction ¹³	Step 1:	$\text{CO} \cdot s_1 + \text{H} \cdot s_2 \rightleftharpoons \text{HCO} \cdot s_1 + s_2$
	Step 2:	$\text{HCO} \cdot s_1 + \text{H} \cdot s_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO} \cdot s_1 + s_2$
	Step 3:	$\text{H}_2\text{CO} \cdot s_1 + \text{H} \cdot s_2 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{CO} \cdot s_1 + s_2$
	Step 4:	$\text{H}_3\text{CO} \cdot s_1 + \text{H} \cdot s_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + s_1 + s_2$
(B) water-gas shift reaction ^{12,16}	Step 1:	$\text{CO}_2 \cdot s_3 + \text{H} \cdot s_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_2 \cdot s_3 + s_2$
	Step 2:	$\text{HCO}_2 \cdot s_3 + \text{H} \cdot s_2 \rightleftharpoons \text{CO} \cdot s_3 + \text{H}_2\text{O} \cdot s_2$
(C) CO ₂ hydrogenation reaction ^{14,15}	Step 1:	$\text{CO}_2 \cdot s_3 + \text{H} \cdot s_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_2 \cdot s_3 + s_2$
	Step 2:	$\text{HCO}_2 \cdot s_3 + \text{H} \cdot s_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_2 \cdot s_3 + s_2$
	Step 3:	$\text{H}_2\text{CO}_2 \cdot s_3 + \text{H} \cdot s_2 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{CO}_2 \cdot s_3 + s_2$
	Step 4:	$\text{H}_3\text{CO}_2 \cdot s_3 + \text{H} \cdot s_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO} \cdot s_3 + \text{H}_2\text{O} \cdot s_2$
	Step 5:	$\text{H}_2\text{CO} \cdot s_3 + \text{H} \cdot s_2 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{CO} \cdot s_3 + s_2$
	Step 6:	$\text{H}_3\text{CO} \cdot s_3 + \text{H} \cdot s_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + s_3 + s_2$

,όπου s₁ οξειδωμένος χαλκός, s₂ οξείδιο του ψευδαργύρου και s₃ μεταλλικός χαλκός.

Ενώ, οι Sahki και συν. πρότειναν αυτόν



Όπως φαίνεται, τα βασικά βήματα του μηχανισμού είναι τα ίδια αλλά διαφοροποιούνται ορισμένα από τα ενδιάμεσα προϊόντα.

Θεωρία Χρωματογραφίας

Ο όρος "χρωματογραφία" προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις χρώμα και γραφή και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Mikhail Semenovich Tswett το 1903. Ορίζεται ως: "Μια φυσική μέθοδος διαχωρισμού, κατά την οποία τα συστατικά που πρόκειται να διαχωριστούν κατανέμονται μεταξύ δύο φάσεων, μία ακίνητη και μια κινητή που κινείται σε μια συγκεκριμένη κατεύθυνση."

Οι πρώτες εφαρμογές της περιλαμβάνουν τεχνικές όπως την χρωματογραφία στήλης και χαρτιού, χωρίς την χρήση κάποιου οργάνου και έχοντας ως βάση τον διαχωρισμό χρωματισμένων συστατικών σε ένα μείγμα. Αν και αυτές οι τεχνικές εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται, πλέον υπάρχει μεγαλύτερη έμφαση στις τεχνικές οργάνου όπως η αέρια

χρωματογραφία, η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) και η χρωματογραφία υπερκρίσιμου υγρού (SFC).

Είναι εμφανές ότι υπάρχουν πολλοί τύποι χρωματογραφικών μεθόδων, σε όλους όμως υπάρχουν αρκετοί κοινοί παράμετροι:

- Όλα τα χρωματογραφικά συστήματα έχουν κινητή και στατική φάση.
- Ανεξάρτητα από τον τύπο της χρωματογραφίας, τα δείγματα διαλύονται στην κινητή φάση, η οποία διέρχεται από τη στατική φάση.
- Ο διαχωρισμός είναι δυνατός επειδή οι διαφορετικές ενώσεις έχουν διαφορετική συγγένεια με την κινητή και την στατική φάση, η οποία καθορίζει την κατανομή τους μεταξύ των δύο φάσεων και την προκύπτουσα συμπεριφορά τους στο σύστημα

Αναλυτικότερα, ο διαχωρισμός των ενώσεων βασίζεται στην διαφορετική σταθερά κατανομής (K_c) της κάθε ένωσης. Η σταθερά κατανομής, που ονομάζεται επίσης συντελεστής κατανομής, ορίζεται για δεδομένη χημική ένωση σε ένα συγκεκριμένο χρωματογραφικό σύστημα. Είναι η αναλογία της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας στη στατική φάση προς τη συγκέντρωσή της στην κινητή φάση, όπως φαίνεται στην Εξίσωση 4.

Εξίσωση 4: Σταθερά/Συντελεστής κατανομής

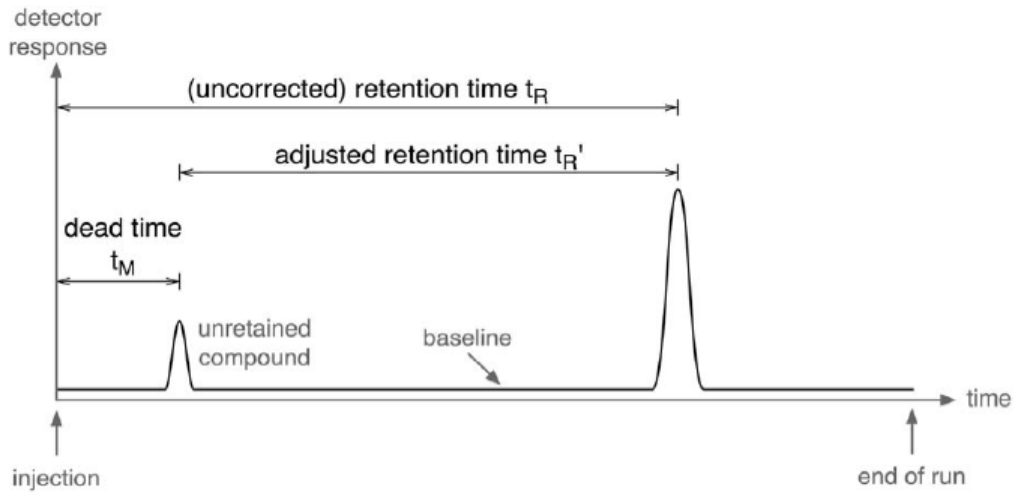
$$K_c = \frac{c_s}{c_m}$$

όπου c_s είναι η συγκέντρωση στην στατική φάση και c_m είναι η συγκέντρωσή στην κινητή φάση.

Η σταθερά χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη σχετική κατακράτηση ενός συγκεκριμένου στοιχείου, ένα συγκεκριμένο χρωματογραφικό σύστημα που είναι σε ισορροπία. Όταν η τιμή της είναι μεγαλύτερη από την μονάδα, υποδεικνύει μεγαλύτερη συγκέντρωση του στοιχείου στην στατική φάση από ό,τι στην κινητή. Στην πράξη, όσο υψηλότερη είναι η K_c , τόσο πιο αργά μια ένωση κινείται μέσω του χρωματογραφικού συστήματος ενώ όσο χαμηλότερη είναι η K_c , τόσο πιο γρήγορα κινείται η ένωση.

Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά στη σταθερά κατανομής μεταξύ δύο ειδών, τόσο πιο εύκολα μπορούν να διαχωριστούν. Εάν δύο είδη έχουν πολύ παρόμοιες τιμές K_c , καθώς η K_c είναι ανάλογη του εκάστοτε συστήματος, χρησιμοποιώντας διαφορετικές χρωματογραφικές συνθήκες είναι δυνατή η απόκτηση τροποποιημένων τιμών που διαφέρουν. Η κίνηση των ειδών στο σύστημα μετράται με τον χρόνο κατακράτησης (T_R) ή τον μη διορθωμένο χρόνο κατακράτησης, ο οποίος είναι ένα μέτρο του χρόνου από την έγχυση του δείγματος στο σύστημα έως τη στιγμή που εκλύεται από τη στήλη και ανιχνεύεται. Είναι επίσης δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ο προσαρμοσμένος χρόνος

συγκρατήσεως (T_R'), ο οποίος υπολογίζεται με αφαίρεση του χρόνου συγκρατήσεως μιας μη διατηρημένης ενώσεως (T_M) από τον χρόνο συγκράτησης T_R



Γράφημα 24:Τυπική καμπύλη χρωματογράφου

Μια μη δεσμευμένη ένωση είναι ένας αναλύτης που, θεωρητικά, δεν παραμένει καθόλου στη στατική φάση. Ως εκ τούτου η τιμή της K_c της πλησιάζει το μηδέν και ο αναλύτης ταξιδεύει μέσω του χρωματογραφικού συστήματος σχεδόν με την ταχύτητα της κινητής φάσης, αντιπροσωπεύοντας το συντομότερο χρονικό διάστημα που χρειάζεται κάθε αναλύτης για να περάσει από το σύστημα, γνωστό και ως 'νεκρός χρόνος'. Όπως και οι τιμές της K_c , έτσι και οι χρόνοι κατακράτησης δεν είναι μοναδικοί καθώς διάφορες ενώσεις μπορεί να έχουν τον ίδιο χρόνο συγκράτησης και οι τιμές του αλλάζουν από σύστημα σε σύστημα.

Παρόλα αυτά, μπορεί να παράσχει κάποιες πληροφορίες σχετικά με ένα άγνωστο υλικό που βασίζεται στο συγκεκριμένο χρωματογραφικό σύστημα. Αναλυτικότερα, μέσω της αφθονίας μιας καταγραμμένης κορυφής μετράται η ποσότητα της παρούσας ένωσης. Η αφθονία αντιπροσωπεύεται είτε από το ύψος της κορυφής, είτε το εμβαδόν της κορυφής, ανάλογα με τον τύπο των ανιχνευτών. Αν και το εμβαδόν των κορυφών είναι η μόνη ακριβής μέτρηση για ανιχνευτές ευαίσθητους στη μάζα, εξακολουθεί να είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί το ύψος κορυφής ως καλή προσέγγιση, ειδικά όταν η κορυφή είναι στενή και έχει το κατάλληλο σχήμα. Για να επιτευχθεί πραγματική ποσοτική εκτίμηση, πρέπει να αναπτυχθεί μια καμπύλη βαθμονόμησης βασισμένη στην ανάλυση γνωστών ποσοτήτων αυτής της ένωσης, καθώς και να περιλαμβάνεται ένα εσωτερικό πρότυπο στα μίγματα βαθμονόμησης και στο προς έλεγχο δείγμα.

Αέρια Χρωματογραφία

Η αέρια χρωματογραφία είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει το σύνολο των τεχνικών αναλυτικού διαχωρισμού των πτητικών ουσιών που βρίσκονται στην αέρια φάση, βάση κυρίως των διαφορών στο σημείο βρασμού / τάσης ατμών και της πολικότητας τους. Στην αέρια χρωματογραφία, τα συστατικά ενός δείγματος διαλύονται σε ένα διαλύτη και εξατμίζονται προκειμένου να διαχωριστούν οι αναλυμένοι παράγοντες, διαχωρίζοντας έτσι το δείγμα μεταξύ δύο φάσεων: μίας στατικής και μίας κινητής. Η κινητή φάση είναι ένα χημικά αδρανές αέριο που χρησιμεύει για τη μεταφορά των μορίων της αναλυμένης ουσίας μέσω της θερμαινόμενης στήλης. Η αέρια χρωματογραφία είναι μια από τις λίγες μορφές χρωματογραφίας στις οποίες, η κινητή φάση δεν αλληλεπιδρά με τον αναλύτη. Η στατική φάση είναι είτε ένας στερεός προσροφητής, οπότε πρόκειται για χρωματογραφία αερίου-στερεού (GSC), είτε ένα υγρό σε ένα αδρανές υπόστρωμα, οπότε πρόκειται για χρωματογραφία αερίου-υγρού (GLC), η οποία και χρησιμοποιείται συχνότερα. Ωστόσο, η μέθοδος του GSC, έχει περιορισμένη εφαρμογή στο εργαστήριο και χρησιμοποιείται σπάνια καθώς παρουσιάζει κορυφές με ουρά (δυσχερής ανάλυση) και προκαλεί ημιμόνιμη συγκράτηση των πολικών ενώσεων μέσα στη στήλη. Για αυτό το λόγο, όποια αναφορά γίνει στην αέρια χρωματογραφία στην συνέχεια, θα αναφέρεται στην χρωματογραφία αερίου-υγρού.

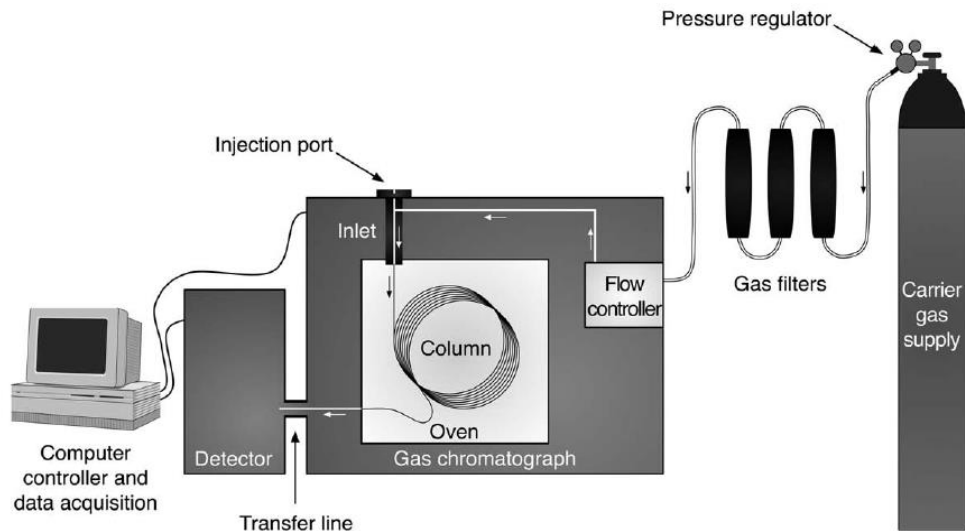
Η GLC αναπτύχθηκε το 1952, όταν οι A. T. James και Archer Martin δημοσίευσαν ένα άρθρο, προτείνοντας τη χρήση του GC για το διαχωρισμό των πτητικών λιπαρών οξέων αν και το 1941, ο Martin και ο Richard Synge, είχαν σχολιάσει την δυνατότητα χρήσης αερίου ως κινητή φάση σε σχετική δημοσίευσή τους, ενώ το 1947 η Erika Cremer σε συνεργασία με τον Fritz Prior ανέπτυξαν την GSC. (38)

Η βασική δομή του αερίου χρωματογράφου GC, είναι αρκετά απλή και αν και βελτιώνεται συνεχώς δεν έχει αλλάξει αισθητά ανά τα χρόνια. Ένας τυπικός αέριος χρωματογράφος αποτελείται από μια θύρα έγχυσης, μια στήλη, εξοπλισμό ελέγχου ροής φέροντος αερίου, φούρνους και θερμοαντήρες για τη διατήρηση της θερμοκρασίας της θυρίδας έγχυσης και της στήλης, έναν ολοκληρωτή, καταγραφικό πίνακα και έναν ανιχνευτή.

Η διαδικασία ξεκινάει με την εισαγωγή ενός δείγματος μέσω μιας θυρίδας έγχυσης στην είσοδο (που ονομάζεται επίσης εγχυτήρας) όπου και εξατμίζεται. Το φέρον αέριο, το οποίο είναι η κινητή φάση, συχνά ήλιο ή άζωτο, περνάει μέσω της εισόδου, και σαρώνει το δείγμα πάνω σε στήλη, η οποία είναι είτε γεμάτη με σίλικα, επικαλυμμένη με την υγρή στατική φάση, είτε πρόκειται τριχοειδή σωλήνα, στον οποίο η στατική φάση ή θα επικαλύψει τα τοιχώματα ή θα δημιουργήσει ένα στρώμα προσρόφησης. Η στήλη ανίχνευσης περικλείεται εντός φούρνου ελεγχόμενης θερμοκρασίας. (36), (39)

Τα παραπάνω αναπαρίστανται στην παρακάτω εικόνα και αναλύονται περαιτέρω στην συνέχεια.

Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός λαμβάνει χώρα καθώς το μείγμα διέρχεται διαμέσου της στήλης. Όταν τα διαχωρισμένα συστατικά του δείγματος εξέρχονται από τη στήλη, εισέρχονται σε έναν ανιχνευτή, ο οποίος παρέχει ένα ηλεκτρονικό σήμα ανάλογο με την ποσότητα των εκλυόμενων αναλυτών

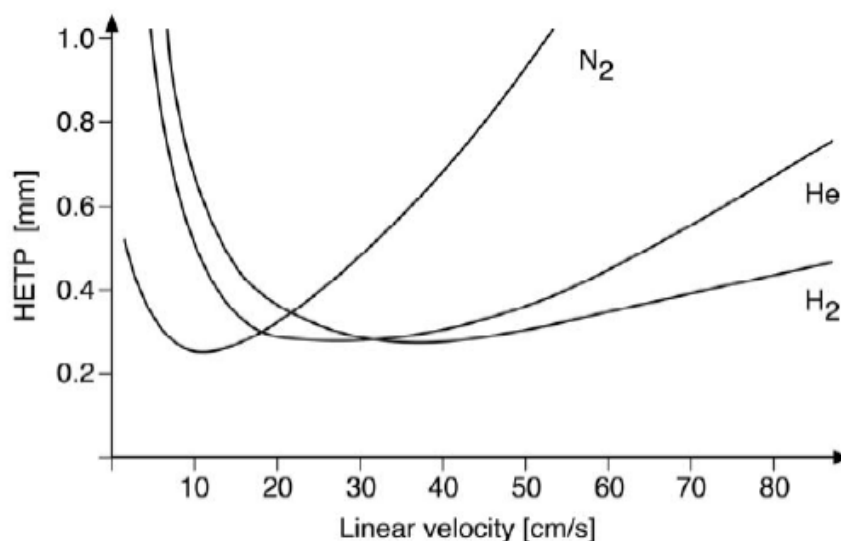


Εικόνα 1: Τυπική διάταξη αέριου χρωματογράφου

Φέρον αέριο

Η κινητή φάση σε ένα σύστημα αέριας χρωματογραφίας αναφέρεται ως φέρον αέριο. Το φέρον αέριο είναι αδρανές και δεν αλληλεπιδρά με τους αναλύτες, σε αντίθεση με τα άλλα χρωματογραφικά συστήματα στα οποία η κινητή φάση μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στον διαχωρισμό με βάση τις χημικές της ιδιότητες.

Η επιλογή του αερίου γίνεται με βάση τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ανιχνευτή, την αποτελεσματικότητα και τη διαθεσιμότητά του. Τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα φέροντα αέρια για τριχοειδή αέρια χρωματογραφία είναι το ήλιο (He), το υδρογόνο (H₂) και το άζωτο (N₂). Η αποτελεσματικότητα ενός χρωματογραφικού συστήματος για ένα δεδομένο φέρον αέριο ποικίλλει ανάλογα με τον ρυθμό ροής (σε ml/min / λεπτό), αλλιώς εκφραζόμενος ως μέση γραμμική ταχύτητα (σε cm / sec). Δηλαδή, ένα φέρον αέριο μπορεί να μην είναι πάντα πιο αποτελεσματικό από το άλλο, αλλά μπορεί να είναι πιο αποτελεσματικό για ένα δεδομένο εύρος μέσων γραμμικών ταχυτήτων. Ένας χρήσιμος τρόπος σύγκρισης της εκάστοτε αποτελεσματικότητας των διαφόρων φερόντων αερίων είναι το διάγραμμα van Deemter.



Εικόνα 2: Παράδειγμα διαγράμματος van Deemter που συγκρίνει την απόδοση σε όρους HETP τριών φερόντων αερίων

*Όπου HETP, ύψος που ισοδυναμεί σε μια θεωρητική πλάκα στήλης- αναλύεται παρακάτω.

Από το παραπάνω διάγραμμα, εύκολα διευκρινίζονται οι διαφορές στην αποδοτικότητα του κάθε αερίου.

- Αν και το άζωτο προσφέρει συνήθως την καλύτερη ανάλυση, το κάνει με πολύ αργή γραμμική ταχύτητα (περίπου 12 cm / sec), γεγονός που οδηγεί σε εξαιρετικά μεγάλους χρόνους ανάλυσης. Επίσης, το εύρος για το οποίο η ανάλυση είναι στο μέγιστο είναι πολύ σύντομο και μια μικρή απόκλιση προς οποιαδήποτε κατεύθυνση μειώνει γρήγορα την αποτελεσματικότητα του συστήματος.
- Το υδρογόνο προσφέρει επίσης πολύ καλή απόδοση και σε πολύ υψηλότερη γραμμική ταχύτητα (περίπου 37 cm / sec). Η υψηλή ανάλυση του εκτείνεται σε πολύ μεγαλύτερο εύρος από περίπου 30 έως 50 cm / sec. Ένα ακόμη μεγάλο πλεονέκτημα του υδρογόνου, είναι η δυνατότητα παραγωγής του εντός του εργαστηρίου, ενώ αντίθετα τα δύο κύρια μειονεκτήματα στη χρήση του είναι η επικινδυνότητά του, καθώς πρόκειται για εύφλεκτο αέριο και η πιθανή ανάγκη χρήσης μιας ισχυρότερης αντλία κενού για το φασματοόμετρο μάζας λόγω του πολύ υψηλότερου όγκου αερίου προς άντληση από το σύστημα.
- Τέλος, το ήλιο προσφέρει αρκετά ευρύ φάσμα, που κυμαίνεται από περίπου 20 cm / sec έως 40 cm / sec, στο οποίο η ποιότητα της ανάλυσης είναι παρόμοια με αυτή του υδρογόνου. Οι περισσότεροι επιστήμονες που πραγματοποιούν ανάλυση πυροκροτημάτων χρησιμοποιούν το ήλιο ως φέρον αέριο. Αν και δεν προσφέρει την καλύτερη ανάλυση, είναι σχετικά φθηνό και επιτρέπει στο σύστημα να λειτουργεί με καλή ταχύτητα (συνήθως στην περιοχή των 30 cm / sec), έχοντας ως αποτέλεσμα ένα αποδεκτό χρόνο ανάλυσης.

Άλλοι κρίσιμοι παράγοντες για την επιλογή ενός φέροντος αερίου είναι :

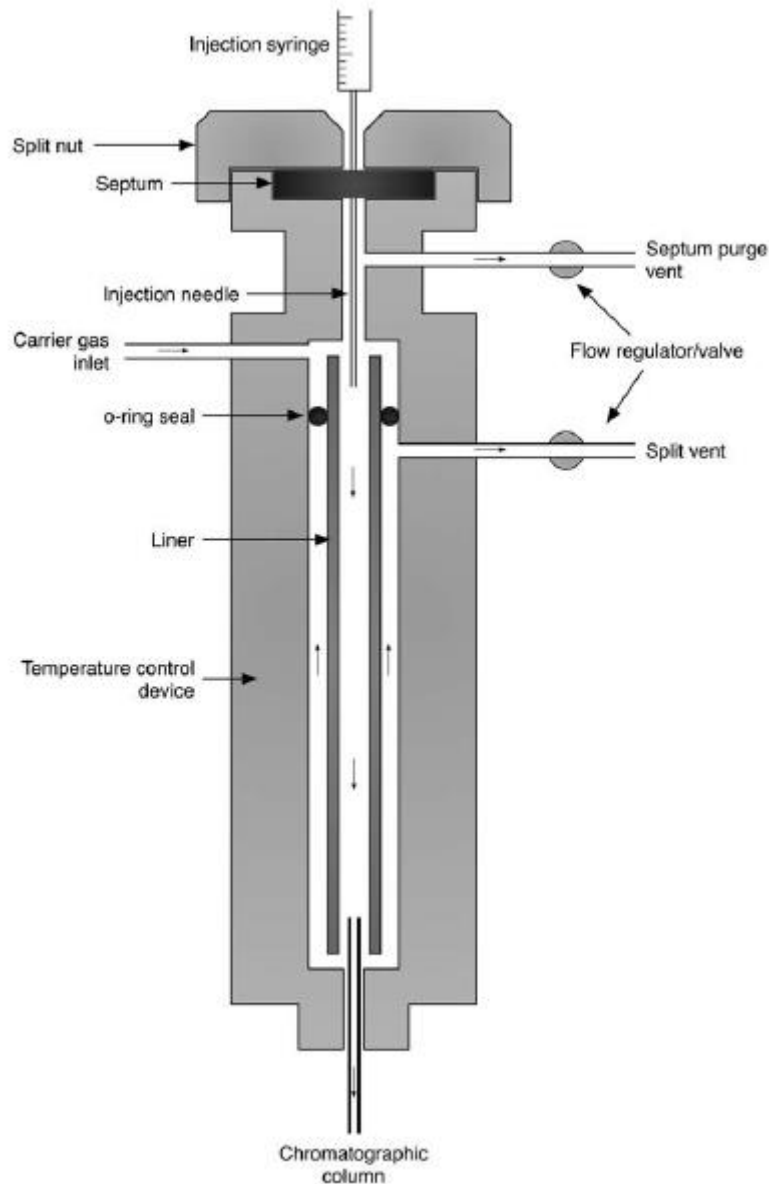
- Ο τύπος του ανιχνευτή που χρησιμοποιείται. Όταν χρησιμοποιείται ένας ανιχνευτής ιονισμού φωτός, το ήλιο και το άζωτο είναι κατάλληλα ενώ το υδρογόνο όχι.
- Η καθαρότητά του αερίου. Η ύπαρξη νερού ή οξυγόνου είναι ιδιαίτερα επιβλαβής. Η παρουσία τους σε ένα φέρον αέριο μπορεί να υποβαθμίσει ακριβείς χρωματογραφικές στήλες, καθώς και να παρουσιάσει ψευδώς υψηλό υπόβαθρο και λανθασμένες κορυφές. Οι μολυσματικές ουσίες μπορούν να απομακρυνθούν και η καθαρότητα του αερίου να αυξηθεί αρκετά εύκολα χρησιμοποιώντας καθαριστές αερίων ή φίλτρα.

Εγχυτήρας (είσοδος)

Στην περίπτωση της αέριας και υγρής χρωματογραφίας, τα δείγματα μπορούν να εισαχθούν απευθείας στην είσοδο μέσω σύριγγας, ωστόσο τα στερεά δείγματα πρέπει πρώτα να διαλυθούν σε κατάλληλο διαλύτη για να εγχυθούν ως υγρό διάλυμα. Προκειμένου να διασφαλιστεί μια καλή έγχυση, "το δείγμα-σε ποσότητα μερικών μικρολίτρων- πρέπει να εισάγεται στιγμιαία σαν " βύσμα "πάνω στη στήλη." Στην είσοδο, περιλαμβάνεται θάλαμος εξάτμισης που συνήθως θερμαίνεται σε 50 ° C πάνω από το χαμηλότερο σημείο ζέσεως του δείγματος.

Διάφραγμα εισόδου

Στην κορυφή της θυρίδας του εγχυτήρα υπάρχει ένα διάφραγμα που χρησιμοποιείται για τη σφράγιση της εισόδου και τη διατήρηση της πίεσης της κεφαλής του αερίου φορέα, η οποία είναι απαραίτητη για τον καθορισμό της ροής στη στήλη. Τα διαφράγματα τυπικά κατασκευάζονται από ανθεκτική στη θερμότητα, ικανή αυτοσφραγίσεως μετά ένεσης με σύριγγα, πολυμερική σιλικόνη. Τα διαφράγματα είναι μίας χρήσεως και έχουν περιορισμένη διάρκεια ζωής, επομένως πρέπει να αλλάζουν συχνά ανάλογα με την συχνότητα χρήσης. Όταν ένα διάφραγμα δεν είναι πλέον αποτελεσματικό, μπορεί να προκύψουν πολλά προβλήματα, όπως διαρροές, αποσύνθεση, απώλεια δειγμάτων, αλλαγή στην αναλογία διαχωρισμού, λανθασμένες κορυφές και υποβάθμιση στήλης. Υπάρχουν πολλά διαφορετικά είδη διαφραγμάτων.



Εικόνα 3Τυπική διαμόρφωση ενός εγχυτή

Επένδυση εισόδου

Το δεύτερο σημαντικότερο μέρος της εισόδου είναι η επένδυση, η οποία αποτελεί το κεντρικό τμήμα του συστήματος εισόδου, στο οποίο το δείγμα εξατμίζεται και εισάγεται στην αέρια φάση. Στην πραγματικότητα, μια επένδυση είναι απλά ένας γυάλινος σωλήνας μεταξύ του διαφράγματος και της στήλης όπου λαμβάνει χώρα στιγμιαία εξάτμιση. Και πάλι, υπάρχουν πολλά είδη επενδύσεων διαθέσιμα στην αγορά, καθένα από τα οποία έχει μια συγκεκριμένη εφαρμογή. Κατά την επιλογή μιας επένδυσης, πέραν των χαρακτηριστικών του οργάνου, πρέπει να ληφθούν υπόψη οι ακόλουθες τρεις παράμετροι: ο όγκος, η προ-επεξεργασία και η σχεδίαση του διαφράγματος.

Αυτόματοι δειγματολήπτες

Η εισαγωγή ενός δείγματος σε ένα αέριο χρωματογράφο μπορεί να γίνει με το χέρι, μέσω μιας χειροκίνητης σύριγγας ή μέσω μιας αυτοματοποιημένης συσκευής, που ονομάζεται αυτόματος δειγματολήπτης. Η χρήση ενός αυτόματου δειγματολήπτη προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα, όπως:

- Επιτρέπει στο όργανο να λειτουργεί συνεχώς χωρίς παρέμβαση του χειριστή, με αποτέλεσμα την υψηλότερη απόδοση και αποτελεσματικότητα.
- Επιπλέον, έχουν μεγαλύτερη ακρίβεια, επιτυγχάνοντας μεγαλύτερη αναπαραγωγιμότητα μέτρησης.

Στήλη

Η στήλη αποτελεί το κυριότερο μέρος του αέριου χρωματογράφου. Στην αρχή, χρησιμοποιούνταν αποκλειστικά στήλες πλήρωσης-στήλες πληρωμένες με αδρανές στερεό υπόστρωμα, επικαλυμμένο με υγρή στατική φάση. Το 1958, ο Golay εφεύρε την ανοικτή σωληνοειδή (Open Tubular-OT) στήλη - πιο συχνά αναφερόμενη ως τριχοειδής στήλη - η οποία χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά πλέον στα συστήματα αέριας χρωματογραφίας καθώς υπερτερεί της στήλης πληρώσεως σημαντικά.

Οι ανοικτές σωληνοειδείς στήλες έρχονται σε δύο βασικές μορφές:

- ανοικτή σωληνοειδή στήλη (WCOT) με τοίχωμα
- ανοικτή σωληνοειδή στήλη (SCOT) με υποστήριξη.

Οι στήλες WCOT είναι τριχοειδείς σωλήνες που κατά μήκος των τοιχωμάτων έχουν μία λεπτή στρώση στατική φάσεως. Στις στήλες SCOT, τα τοιχώματα της στήλης αρχικά επικαλύπτονται με ένα λεπτό στρώμα (περίπου 30 μικρομέτρων πάχους) απορροφητικού στερεού, στο οποίο στην συνέχεια επικάθεται η στατική υγρή φάση. Ενώ οι στήλες SCOT έχουν μεγαλύτερη χωρητικότητα στατικής φάσης από το WCOT, οι στήλες WCOT έχουν μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα.

Οι περισσότερες σύγχρονες στήλες WCOT είναι κατασκευασμένες από γυαλί, αλλά έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης ανοξείδωτος χάλυβας T316, αλουμίνιο, χαλκός και πλαστικά, το καθένα με τις δικές του χρήσεις.

Οι στήλες πληρώσεως είναι κατασκευασμένες από γυάλινο ή μεταλλικό σωλήνα ο οποίος είναι πυκνά συσκευασμένος με ένα στερεό στήριγμα. Λόγω της δυσκολίας συσκευασίας της σωληνώσεως ομοιόμορφα, αυτοί οι τύποι στηλών έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από τις ανοικτές σωληνοειδείς στήλες και έχουν περιορισμένο εύρος μήκους. Ως αποτέλεσμα, οι συσσωρευμένες στήλες επιτυγχάνουν μόνο περίπου το 50% της αποτελεσματικότητας μιας στήλης WCOT.

Πίνακας 5: Ιδιότητες στηλών αέριας χρωματογραφίας

	Type of Column			
	FSWC	WCOT	SCOT	Packed
Length	10 to 1000 m	10 to 1000 m	10 to 100 m	1 to 6 m
Inner Diameter	0.1 to 0.3 mm	0.25 to 0.75 mm	0.5 mm	2 to 4 mm
Efficiency (plates/m)	2000 to 4000	1000 to 4000	600 to 1200	500 to 1000
Sample Size	10 to 75 ng	10 to 1000 ng	10 to 1000 ng	10 to 10 ⁶ ng
Pressure	Low	Low	Low	High
Speed	Fast	Fast	Fast	Slow
Inertness	Best	Good	Fair	Poor

Αποτελεσματικότητα στήλης

Η αποτελεσματικότητα μιας στήλης μετράται από τον αριθμό των θεωρητικών πλακών (N) ή συχνότερα από το ύψος που ισοδυναμεί σε μια θεωρητική πλάκα (**HETP** ή **H**). Όσο υψηλότερη είναι η τιμή της πλάκας **N**, τόσο μικρότερη είναι η τιμή του πλάτους της κορυφής (**W**) και τόσο μεγαλύτερη είναι η αποτελεσματικότητα της στήλης.

Η απόδοση είναι επομένως ένα μέτρο της διεύρυνσης της κορυφής · ένα αποτελεσματικό σύστημα θα έχει ως αποτέλεσμα στενές κορυφές, ενώ μια λιγότερο αποτελεσματική στήλη θα συμβάλει στη διεύρυνση της ζώνης. Το ύψος που ισοδυναμεί με μια θεωρητική πλάκα (**HETP**) μπορεί να υπολογιστεί όταν είναι γνωστά τόσο το **N** όσο και το μήκος της στήλης (**L**):

Εξίσωση 5: Ύψος κορυφής χρωματογράφου

$$HETP = \frac{L}{N}$$

Είναι εμφανές λοιπόν, ότι όσο χαμηλότερο είναι το **HETP**- ή αλλιώς όταν το **N** μεγιστοποιείται- , τόσο καλύτερη είναι η ανάλυση και ο διαχωρισμός των ενώσεων, άρα η απόδοση βελτιστοποιείται.

Ανιχνευτές

Ο ρόλος ενός ανιχνευτή GC είναι να παράγει ένα μετρήσιμο ηλεκτρονικό σήμα ως απόκριση για τις ενώσεις που εκλύονται από τη στήλη. Υπάρχει μια ποικιλία διαθέσιμων ανιχνευτών · μερικοί ανιχνευτές είναι ευαίσθητοι μόνο σε συγκεκριμένους τύπους χημικών ενώσεων, ενώ άλλοι θεωρούνται "καθολικοί", επειδή είναι σε θέση να ανιχνεύουν σχεδόν τα πάντα. Ακόμη, διαφέρουν τα όριά ανίχνευσης τους. Κατά γενικό κανόνα, όσο πιο επιλεκτικός είναι ένας ανιχνευτής, τόσο μεγαλύτερη είναι η ευαισθησία του. Παρακάτω παρατίθενται ορισμένοι τύποι ανιχνευτών και οι ιδιότητες τους.

Πίνακας 6: Ανιχνευτές αέριας χρωματογραφίας και οι ιδιότητες του

Detector	Selectivity	Sensitivity	Linear (dynamic) range	Concentration or mass sensitive
Flame ionization detector (FID)	Most organic compounds	10–100pg	10 ⁷	Mass
Electron-capture detector (ECD)	Halides, nitrates, nitriles, peroxides, anhydrides, organometallics	50fg	10 ⁶	Concentration
Thermal conductivity detector (TCD)	Universal	1 ng	10 ⁷	Concentration
Flame photometric detector (FPD)	S, P, Sn, B, As, Ge, Se, Cr	100 pg	10 ⁸	Mass
Nitrogen-phosphorus detector (NPD)	N, P	10pg	10 ⁶	Mass
Photo-ionization detector (PID)	Aromatics, ketones, esters, aldehydes, amines, heterocyclics, organosulphurs, some organometallics	2 pg	10 ⁷	Concentration
Mass spectrometer (MS)	Universal Selective*	1 ng (scan) 1 pg (SIM)	10 ⁸ 10 ⁹	Mass

Από αυτούς ξεχωρίζουμε τον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) και τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD), οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα αυτής της εργασίας.

Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID)

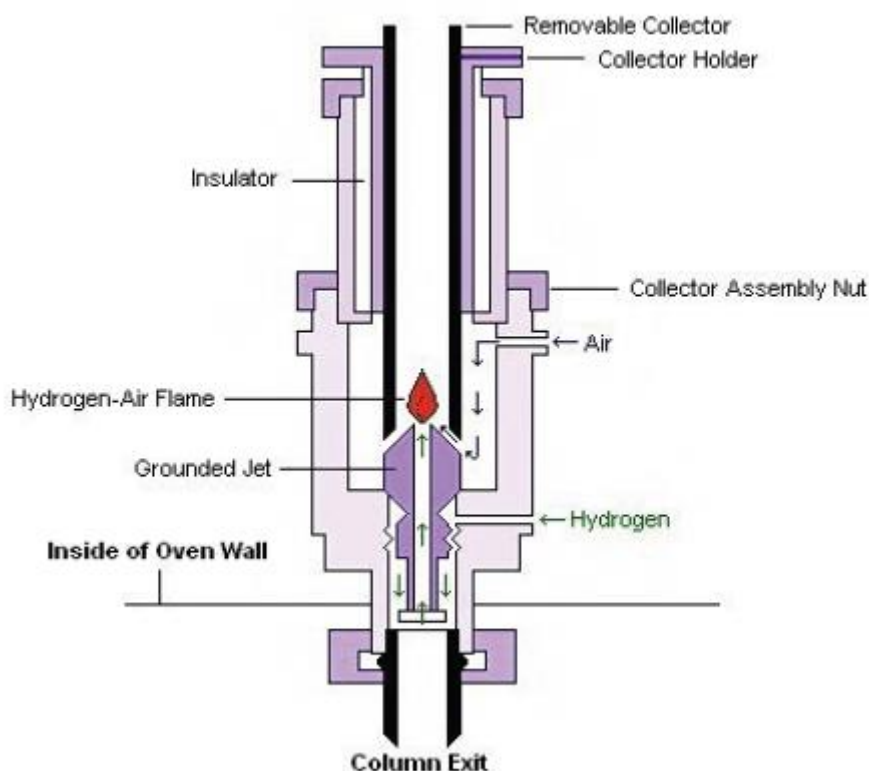
Ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας αναπτύχθηκε το 1958 σχεδόν ταυτόχρονα στην Αυστραλία και τη Νότια Αφρική και ιστορικά ήταν ο πιο δημοφιλής ανιχνευτής GC για μια ευρεία ποικιλία εφαρμογών, (39)καθώς δεν επηρεάζεται από το ρυθμό ροής, τα μη εύφλεκτα αέρια και το νερό. Αυτές οι ιδιότητες χαρίζουν στον FID υψηλή ευαισθησία και χαμηλό θόρυβο. Σε γενικές γραμμές, πρόκειται για μια αξιόπιστη, εύκολη στη χρήση μονάδα. (38)

Ο FID ανταποκρίνεται σε ενώσεις που περιέχουν κυρίως άνθρακα και υδρογόνο, αν και μπορεί να ανιχνεύσει επίσης και ορισμένες ενώσεις που περιέχουν μόνο άνθρακα. Η λειτουργία του εξαρτάται από τη μετατροπή των ενώσεων που εκλύονται της στήλης. Αναλυτικότερα, όταν ενώσεις εκλύονται από την στήλη, εισέρχονται στον FID όπου καίγονται από μια φλόγα τροφοδοτούμενη με υδρογόνο. Κατά την καύση τους σχηματίζονται ιόντα, τα οποία εισέρχονται σε έναν συλλέκτη. Αυτός ο συλλέκτης αποτελείται από δύο πλάκες στις οποίες εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού. Καθώς τα ιόντα διαπερνούν το χώρο μεταξύ των δύο πλακών, δημιουργείται και εντοπίζεται ροή ρεύματος. Όταν δεν εκλύεται τίποτα από τη στήλη, δεν σχηματίζονται ιόντα και επομένως ούτε και ρεύμα, αν και μικρές ακαθαρσίες στο φέρον αέριο μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα ρεύμα πολύ χαμηλής έντασης. Επειδή το ρεύμα που παράγεται από τον FID

βασίζεται σε μια διαδικασία καύσης, υπάρχουν δύο σημαντικοί παράγοντες για την ορθή χρήση του.

- Καθώς, η αντίδραση καύσης παράγει υδατμούς, η θερμοκρασία του FID πρέπει να ρυθμιστεί αρκετά ώστε να μην υπάρχουν συμπύκνωσης. Η συνήθης θερμοκρασία λειτουργίας είναι κοντά στους 250 ° C , με ελάχιστη δυνατή τους 125 ° C.
- Επιπρόσθετα, το σήμα πρέπει να ανάλογο με την ποσότητα του ανιχνευμένου άνθρακα (περίπου 0,015 C / g), ώστε ένα μεγάλο μόριο να παράγει μεγαλύτερο σήμα από ένα μικρό. (39)

Πέρα από αυτά, σημαντικό μειονέκτημα της τεχνικής, είναι ότι χρησιμοποιεί εύφλεκτο αέριο και καταστρέφει το δείγμα κατά την ανάλυση. (38)



Εικόνα 4: Τυπικός σχεδιασμός FIDανιχνευτή

Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD)

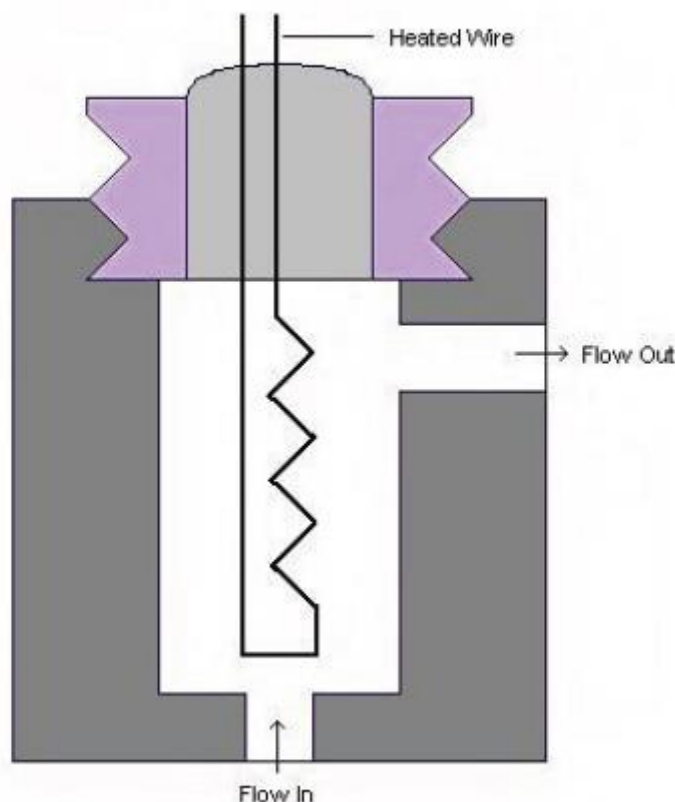
Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας ήταν από τους πρώτους ανιχνευτές που αναπτύχθηκαν για χρήση με αέρια χρωματογραφία. Η λειτουργία του TCD βασίζεται στην μέτρηση της μεταβολής της θερμικής αγωγιμότητας του φέροντος αερίου που προκαλείται από την παρουσία του δείγματος, το οποίο έχει διαφορετική θερμική αγωγιμότητα από το φέρον αέριο.

Δομικά, πρόκειται για μια αρκετά απλή συσκευή που αποτελείται από

- μια ηλεκτρικά θερμαινόμενη πηγή η οποία διατηρείται σε σταθερή ισχύ. Η πηγή είναι συνήθως ένα λεπτό σύρμα κατασκευασμένο από πλατίνα ή χρυσό, η αντίσταση μέσα στο οποίο εξαρτάται από τη θερμοκρασία, η οποία εξαρτάται από τη θερμική αγωγιμότητα του αερίου.
- (συνήθως) δύο ανιχνευτές, ένας από τους οποίους χρησιμοποιείται ως αναφορά για το φέρον αέριο, ενώ ο άλλος ο οποίος παρακολουθεί τη θερμική αγωγιμότητα του φέροντος αερίου και του δείγματος. Φέροντα αέρια όπως το ήλιο και το υδρογόνο έχουν πολύ υψηλές θερμικές αγωγιμότητες, με αποτέλεσμα να ανιχνεύεται εύκολα η προσθήκη ακόμη και μικρής ποσότητας δείγματος.

Τα πλεονεκτήματα του TCD είναι η ευκολία και η απλότητα χρήσης, η ευρεία εφαρμογή της συσκευής για ανόργανες και οργανικές ενώσεις και η ικανότητα της αναλυμένης ουσίας να συλλέγεται μετά το διαχωρισμό και την ανίχνευση-σε αντίθεση με τον FID. Αντίθετα, το μεγαλύτερο μειονέκτημα του είναι η χαμηλή ευαισθησία του σε σχέση με άλλες μεθόδους ανίχνευσης, καθώς και η έντονη εξάρτηση του από τον ρυθμό ροής και τη συγκέντρωση.

(38)



Εικόνα 5: Κελί ανίχνευσης θερμικής αγωγιμότητας TCD (38)

Θεωρία υπέρυθρης φασματοσκοπίας(IR)

Από το 1905, όταν ο Coblentz έλαβε το πρώτο IRφάσμα, η φασματοσκοπία δόνησης έχει γίνει ένα σημαντικό αναλυτικό εργαλείο στην έρευνα. Μέχρι το 1940, είχε αποκτηθεί ένα μεγάλο σύνολο γνώσεων σχετικά με την φασματοσκοπία IR. Τρία προγράμματα μεγάλης σημασίας κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου παρείχαν την ώθηση να ξεκινήσει η κατασκευή οργάνων IR: το πρόγραμμα συνθετικού καουτσούκ-σε μεγάλο βαθμό ένα πρόγραμμα των ΗΠΑ-η παραγωγή καυσίμων των αεροσκαφών-κυρίως ένα σχέδιο του Ηνωμένου Βασιλείου-και το πρόγραμμα παραγωγής της πενικιλίνης-μια κοινή προσπάθεια ΗΠΑ-Ηνωμένου Βασιλείου. Το 1943, εισήχθη μια νέα τεχνική για στερεά δείγματα με το Nujol ως παράγοντα συσκότισης και 9 χρόνια αργότερα το KBr χρησιμοποιήθηκε για στερεούς δίσκους. Το 1954, παρουσιάστηκε η ανάλυση των δειγμάτων σε μια μήτρα υγρού αργού. Τέλος, η εξασθενημένη ολική ανάκλαση (ATR)αναπτύχθηκε ανεξάρτητα από τους Fahrenfort και Harrick μεταξύ του 1959 και του 1960. Ήταν ιδιαίτερα χρήσιμη για παχύ ή ισχυρά απορροφητικά δείγματα και επιφανειακές μελέτες.

Στη δεκαετία του 1960, ξεκίνησε η εποχή του IR -μετασχηματισμού Fourier (FT-IR). Ο μετασχηματισμός ήταν δυνατός λόγω της εφαρμογής ενός "νέου" οπτικού στοιχείου (το συμβολόμετρο Michelson), της ανάπτυξης και της μικρογράφησης των λέιζερ, της εισαγωγής του αλγορίθμου για γρήγορους μετασχηματισμούς Fourier(FFT), της ανάπτυξης μικροϋπολογιστών και του πυροηλεκτρικού βολόμετρου θειικής τριγλυκίνης (TGS).

Η υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR) είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για την απόκτηση ενός υπέρυθρου φάσματος απορρόφησης ή εκπομπής ενός στερεού, υγρού ή αερίου. Ένα φασματόμετρο FTIR συλλέγει συγχρόνως δεδομένα υψηλής ανάλυσης σε φασματικό εύρος σε ένα ευρύ φασματικό εύρος. Αυτό προσδίδει ένα σημαντικό πλεονέκτημα έναντι ενός φασματόμετρου διασποράς, το οποίο μετρά την ένταση σε ένα στενό εύρος μηκών κύματος κάθε φορά.

Ο όρος φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourierπροέρχεται από το γεγονός ότι απαιτείται μετασχηματισμός Fourier για τη μετατροπή των πρώιμων δεδομένων στο πραγματικό φάσμα.

Το IR ήταν ίσως η πρώτη δονητική τεχνική που εφαρμόστηκε στην ανάλυση των προσροφημένων ουσιών σε καλά καθορισμένες επιφάνειες. Ο Terenin και ο Kasparov (1940) προσπάθησαν πρώτοι να χρησιμοποιήσουν το IR σε μελέτες προσρόφησης. Αναλυτικότερα, μελέτησαν το φάσμα απορρόφησης της απορροφημένης αμμωνίας σε σφαιρίδια πυριτίας-silica aerogel που περιέχουν διασπαρμένο σίδηρο-μελέτη που συνεχίστηκε από τον Terenin και τους συνεργάτες του μετά τον Δεύτερο Παγκόσμιο πόλεμο. Επιπλέον, το μονοξείδιο του άνθρακα, χημικώς απορροφημένο επί των μετάλλων και των οξειδίων των μετάλλων που υποστηρίζονται επί πυριτίας ή σκόνης αλουμίνας, έχει αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένων μελετών από τους Eischens και συν.

Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές περιλαμβάνουν την απορρόφηση μέσω μετάδοσης, την διάχυτη ανάκλαση, το ATR, την κατοπτρική ανάκλαση και την φωτοακουστική φασματοσκοπία.

Λειτουργία

Κατά την ανάλυση FT-IR, το υπέρυθρο φως από την πηγή φωτός περνά μέσω ενός Michelsonσυμβολόμετρου κατά μήκος της οπτικής διαδρομής.

Το συμβολόμετρο Michelson περιλαμβάνει έναν διαχωριστή δέσμης και κινούμενο και σταθερό κάτοπτρο. Η δέσμη φωτός που χωρίζεται στα δύο από τον διαχωριστή δέσμης αντανακλάται από το κινούμενο και σταθερό κάτοπτρο, προτού ενωθεί ξανά από τον διαχωριστή δέσμης.

Καθώς το κινούμενο κάτοπτρο εκτελεί παλινδρομικές κινήσεις, η διαφορά οπτικής διαδρομής στο σταθερό κάτοπτρο αλλάζει έτσι ώστε η διαφορά φάσης να αλλάζει με το χρόνο. Οι δέσμες φωτός ενώνονται ξανά στο συμβολόμετρο Michelson προς παραγωγή φωτός παρεμβολής. Η ένταση του οποίου καταγράφεται σε ένα φάσμα απορρόφησης με τη διαφορά οπτικής διαδρομής να καταγράφεται στον οριζόντιο του άξονα.

Κατά την λειτουργία του υπέρυθρου φασματογράφου είναι απαραίτητη η ταυτόχρονη λειτουργία ενός λουτρού νερού συνδεδεμένου με το όργανο προς διατήρηση της εσωτερικής θερμοκρασίας στο εξωτερικό του κελιού και αποφυγή υπερθέρμανσης. (40)

Μέθοδοι χαρακτηρισμού καταλύτη

Περίθλαση ακτινών X (XRD)

Ο Max von Laue, το 1912, ανακάλυψε ότι οι κρυσταλλικές ουσίες δρουν ως τρισδιάστατα πλέγματα περίθλασης για μήκη κύματος ακτινών X που είναι παρόμοια με την απόσταση των επιπέδων σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Η περίθλαση ακτινών X είναι τώρα μια κοινή τεχνική για τη μελέτη κρυσταλλικών δομών και ατομικής απόστασης.

Η περίθλαση ακτινών X σε σκόνη (XRD) είναι μια τεχνική ταχείας ανάλυσης που χρησιμοποιείται κυρίως για την αναγνώριση φάσης ενός κρυσταλλικού υλικού και μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις διαστάσεις των κυψελών.

Λειτουργία

Το υλικό που αναλύεται πρέπει να είναι λεπτά αλεσμένο, ομογενοποιημένο.

Όλες οι μέθοδοι περίθλασης βασίζονται στη δημιουργία ακτινών X σε έναν σωλήνα καθοδικής ακτινοβολίας ακτινών X.

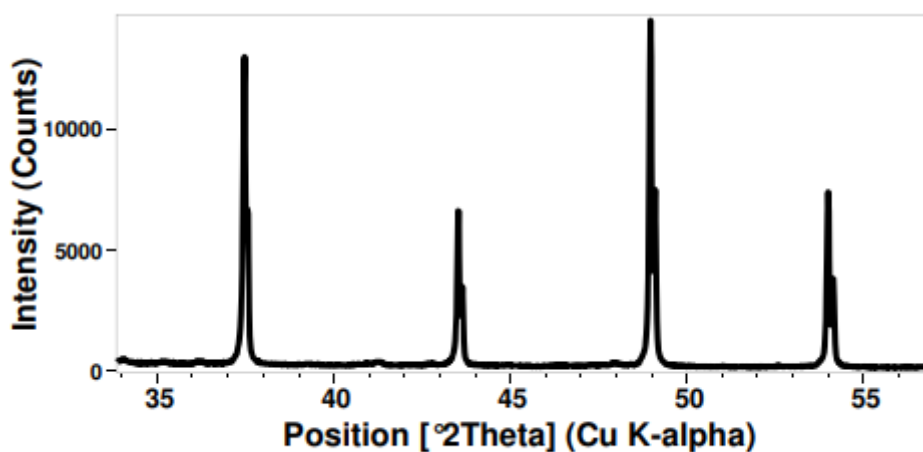
Αυτές οι ακτίνες X κατευθύνονται στο δείγμα και όταν προσπίπτουν σε αυτό παράγονται διαθλώμενες ακτίνες, οι οποίες συλλέγονται και σύμφωνα με τον νόμο του Bragg, η γωνία

διαθλάσεως τους και η απόσταση του πλέγματος(χαρακτηριστικό του κάθε δείγματος) συσχετίζονται με το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ($n\lambda = 2d\sin \theta$).

Η μετατροπή των κορυφών διάθλασης σε αποστάσεις d επιτρέπει την ταυτοποίηση του ορυκτού επειδή κάθε ορυκτό έχει ένα σύνολο μοναδικών αποστάσεων d . (41)

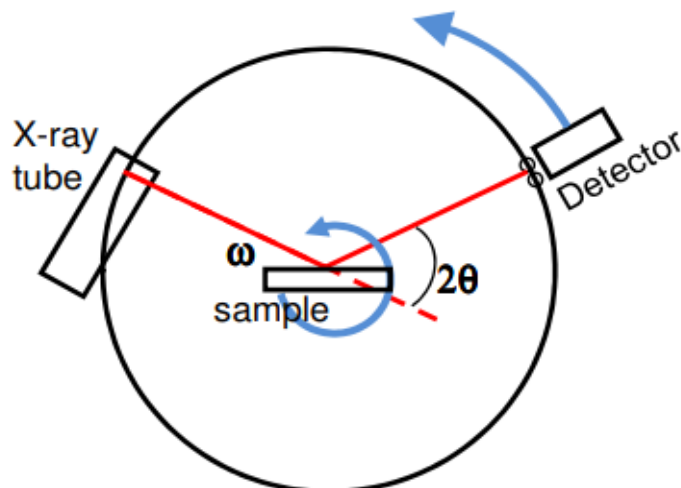
Συγκεκριμένα, τα βήματα είναι :

- Ο ανιχνευτής κινείται σε ένα κύκλο γύρω το δείγμα
- Η θέση του ανιχνευτή καταγράφεται ως η γωνία 2θ (2θ)
- Ο ανιχνευτής καταγράφει τον αριθμό των ακτινών X που παρατηρούνται σε κάθε γωνία 2θ
- Η ένταση των ακτινών X συνήθως καταγράφεται ως "μέτρηση(counts)" ή ως "μέτρηση ανά δευτερόλεπτο" .



Γράφημα 25: Τυπικό γράφημα ανάλυσης XRD (42)

Για να παραμείνει εστιασμένη η δέσμη ακτινών X, το δείγμα περιστρέφεται. Σε μερικά όργανα, μπορεί να περιστραφεί ο σωλήνας των ακτινών αντί για το δείγμα. (42)



Γράφημα 26: Κίνηση κατόπτρου ή δείγματος κατά την ανάλυση (42)

Εφαρμογή

Η διάθλαση ακτινών Χ σε σκόνη χρησιμοποιείται ευρύτερα για την ταυτοποίηση άγνωστων κρυσταλλικών υλικών (π.χ. ανόργανα συστατικά, ανόργανες ενώσεις). Ο προσδιορισμός άγνωστων στερεών είναι κρίσιμος για τις μελέτες της γεωλογίας, της επιστήμης του περιβάλλοντος, της επιστήμης των υλικών, της μηχανικής και της βιολογίας.

Άλλες εφαρμογές περιλαμβάνουν:

- Χαρακτηρισμός των κρυσταλλικών υλικών
- Ταυτοποίηση των λεπτόκοκκων ορυκτών όπως άργιλος και άργιλος μεικτής στρώσης που είναι δύσκολο να προσδιοριστεί οπτικά
- Προσδιορισμός των διαστάσεων των κυψελών των κυττάρων
- Μέτρηση της καθαρότητας του δείγματος.

Η μέθοδος XRD μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιπλέον για μία πληθώρα εφαρμογών, αν συνδυαστεί με εξειδικευμένες τεχνικές όπως:

- Προσδιορισμός κρυσταλλικών δομών χρησιμοποιώντας την διόρθωση του Rietveld
- Καθορισμός ποσοτήτων ορυκτών (ποσοτική ανάλυση)
- Χαρακτηρισμός δειγμάτων λεπτών φιλμ
- Υφαντικές μετρήσεις, όπως ο προσανατολισμός των κόκκων, σε ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα (41)

Η ανάλυση Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Το 1938, ο Stephen Brunauer, ο Paul Hugh Emmett και ο Edward Teller δημοσίευσαν το πρώτο άρθρο σχετικά με τη θεωρία BET στο Journal of the American Chemical Society. Μέσω αυτής προσπάθησαν να εξηγήσουν τη φυσική προσρόφηση μορίων αερίου σε μια στερεή επιφάνεια.

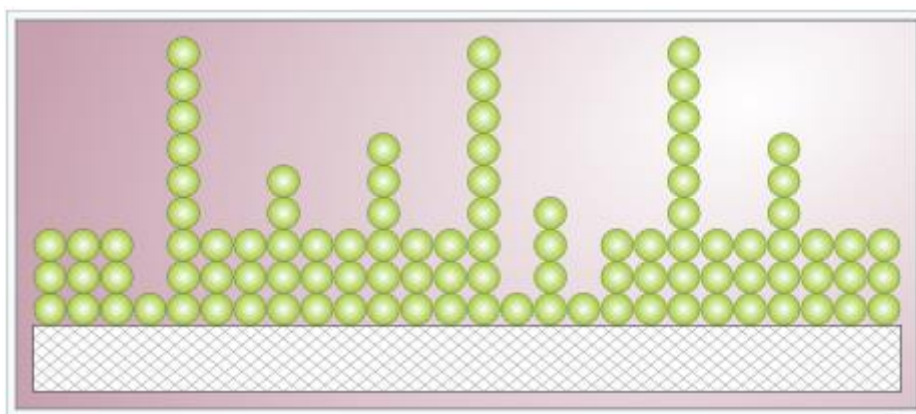
Μέσω αυτής προσπάθησαν να εξηγήσουν τη φυσική προσρόφηση μορίων αερίου σε μια στερεή επιφάνεια.

Σήμερα χρησιμεύει ως βάση για μια σημαντική τεχνική ανάλυσης για τη μέτρηση του συγκεκριμένου εμβαδόν επιφάνειας των υλικών.

Λειτουργία

Η ανάλυση γίνεται συνάρτηση της σχετικής πίεσης χρησιμοποιώντας έναν πλήρως αυτοματοποιημένο αναλυτή και περιλαμβάνει εκτιμήσεις της εξωτερικής περιοχής και της επιφάνειας των πόρων για τον προσδιορισμό του συνολικού εμβαδού επιφάνειας σε m^2/g . (43)

Η μέτρηση γίνεται μέσω πολλαπλών στρώσεων προσρόφησης του χρησιμοποιημένου αερίου ανίχνευσης –το οποίο πρέπει να μην αντιδρά χημικά με τις επιφάνειες των υλικών- και καθώς προσροφάται, υπολογίζει το συγκεκριμένο εμβαδόν της επιφάνειας.



Εικόνα 6: BET μοντέλο πολυστρωματικής προσρόφησης, της τυχαίας, δηλαδή, κατανεμημένης κάλυψης περιοχών από ένα, δύο, τρία, κτλ., μορίων προσρόφησης. (44)

Καθώς το συνηθέστερο αέριο ανίχνευσης είναι το άζωτο (N_2), η ανάλυση διεξάγεται συχνότερα στη θερμοκρασία βρασμού του (77 K). Περαιτέρω προσροφητικά ανιχνεύσεως χρησιμοποιούνται επίσης, αν και με μικρότερη συχνότητα, επιτρέποντας τη μέτρηση της συγκεκριμένης επιφάνειας σε διαφορετικές θερμοκρασίες και κλίμακες μέτρησης. Αυτά περιλαμβάνουν αργό, διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

Το συγκεκριμένο εμβαδόν επιφάνειας είναι μια ιδιότητα εξαρτώμενη από την κλίμακα, χωρίς συγκεκριμένη πραγματική τιμή. Επομένως οι ποσότητες που προσδιορίζονται μέσω της θεωρίας BET εξαρτώνται από το χρησιμοποιούμενο απορροφητικό μόριο και την διατομή απορρόφησής του.

Η θεωρία είναι μια επέκταση της θεωρίας Langmuir, η οποία είναι μια θεωρία μοριακής προσρόφησης μονοστιβάδας, σε θεωρία πολλαπλής στιβάδας προσρόφησης με τις ακόλουθες υποθέσεις:

- Τα μόρια αερίου προσροφούν φυσικά σε ένα στερεό σε στρώματα απείρως.

- Τα μόρια αερίου αλληλεπιδρούν μόνο με γειτονικές στρώσεις.
- Η θεωρία Langmuir μπορεί να εφαρμοστεί σε κάθε στρώμα. (44)

Εφαρμογή

- Μελέτες τεχνητών οστικών υλικών.
- Καταλύτες.
- Φιλτράρισμα σωματιδίων και αερίων.
- Τεχνολογία κυψελών καυσίμου.
- Απορροφητικές ουσίες.
- Μελέτες πυροσυσσωμάτωσης.
- Μελέτες ζεόλιθων και αντιδραστικότητας υλικών μεταξύ άλλων. (43)

Θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA)

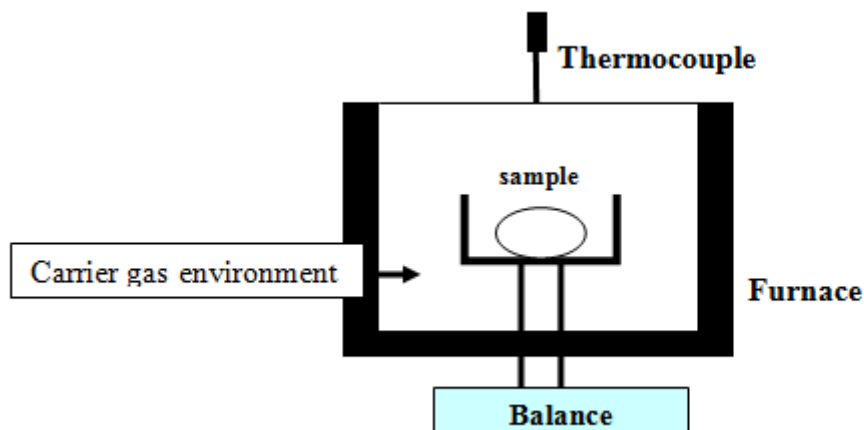
Είναι μια μέθοδος θερμικής ανάλυσης στην οποία η μάζα ενός δείγματος μετράται με την πάροδο του χρόνου καθώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία.

Αυτή η μέτρηση παρέχει πληροφορίες σχετικά με φυσικά φαινόμενα, όπως μεταβάσεις φάσεων, απορρόφηση και εκρόφηση, καθώς και χημικά φαινόμενα όπως χημικές απορροφήσεις, θερμική αποσύνθεση και αντιδράσεις στερεού αερίου (π.χ., οξείδωση ή αναγωγή).

Λειτουργία

Η ανάλυση (TGA) διεξάγεται σε έναν θερμοζυγό ο οποίος μετράει συνεχώς τη μάζα ενώ η θερμοκρασία ενός δείγματος αλλάζει με την πάροδο του χρόνου. Η μάζα, η θερμοκρασία και ο χρόνος στη θερμοβαρυτική ανάλυση θεωρούνται μετρήσεις βάσης, ενώ μπορούν να ληφθούν πολλά πρόσθετα μέτρα από αυτές τις τρεις βασικές μετρήσεις.

Ένας τυπικός θερμοζυγός αποτελείται από ένα ζυγό ακριβείας με μια λεκάνη δείγματος τοποθετημένη μέσα σε ένα φούρνο με προγραμματιζόμενη θερμοκρασία ελέγχου. Η θερμοκρασία αυξάνεται με σταθερό ρυθμό (ή για ορισμένες εφαρμογές η θερμοκρασία ελέγχεται για μια σταθερή απώλεια μάζας) για να προκαλέσει θερμική αντίδραση. Η θερμική αντίδραση μπορεί να λάβει χώρα σε διάφορες ατμόσφαιρες, όπως: ατμοσφαιρικός αέρας, κενό αέριο, αδρανές αέριο, οξειδωτικά / αναγωγικά αέρια, διαβρωτικά αέρια, ατμοί υγρών ή «ατμόσφαιρα που παράγεται από το δείγμα». καθώς και σε μια ποικιλία πιέσεων όπως: υψηλό κενό, υψηλή πίεση, σταθερή πίεση ή ελεγχόμενη πίεση. (45)



Εικόνα 7: Στοιχειώδης διαγραμματική αναπαράσταση θερμοζυγού.

Τα δεδομένα που συλλέγονται από μια θερμική αντίδραση συγκεντρώνονται σε μια γραφική παράσταση μάζας ή ποσοστού αρχικής μάζας στον άξονα y έναντι της θερμοκρασίας ή του χρόνου στον άξονα x . Αυτό το διάγραμμα, το οποίο συχνά εξομαλύνεται, αναφέρεται ως καμπύλη TGA.

Εφαρμογή

Η μέθοδος TGA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό υλικών μέσω ανάλυσης χαρακτηριστικών μοτίβων αποσύνθεσης. Είναι μια ιδιαίτερα χρήσιμη τεχνική για τη μελέτη πολυμερών, όπως θερμοπλαστικών, θερμοσκληρυντικών, ελαστομερών, σύνθετων υλικών, πλαστικών μεμβρανών, ινών, επικαλύψεων, χρωμάτων και καυσίμων. Ακόμη, βρίσκει εφαρμογή στην μελέτη:

- Της θερμικής σταθερότητας ενός υλικού.
- Και αναγνώριση του υπολείμματος μιας αντίδρασης οξειδωσης ή καύσης.
- Κινητικής ορισμένων αντιδράσεων(π.χ. αντιδράσεις καύσεως).

Όπως και σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους, όπως την υπέρυθρη φασματοσκοπία(FT-IR) ή την φασματοσκοπία μάζας. (46)

Θερμοδυναμική Μελέτη

Πριν την διεξαγωγή των πειραμάτων μελετήθηκε θερμοδυναμικώς η συμπεριφορά του συστήματος ώστε να προσεγγιστούν οι βέλτιστες συνθήκες διεξαγωγής- συσχέτιση θερμοκρασίας/πίεσης με την απόδοση, ισορροπία συστήματος, υγροποίηση μεθανόλης.

Η βάση των υπολογισμών έγκειται στον νόμο του Kirchhoff όπου η πρότυπη ενθαλπία μίας αντίδρασης σε οποιαδήποτε θερμοκρασία είναι ίση με την πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης σε συγκεκριμένη θερμοκρασία συν την ολοκληρωμένη μορφή της θερμοχωρητικότητας των προϊόντων και αντιδρώντων συναρτήσει των δύο θερμοκρασιών.

Εξίσωση 6: Νόμος του Kirchhoff περί ενθαλπιών

$$\Delta H_{R,T}^{\circ} = \Delta H_{R,T_0}^{\circ} + \int_{T_0}^T v_i C_{p_i}^{\circ} dT \frac{J}{mol}$$

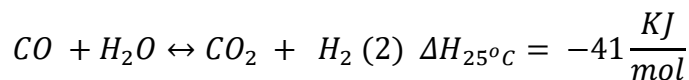
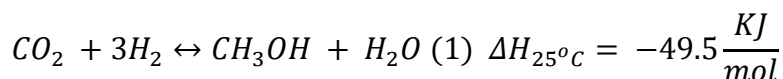
, όπου $\Delta H_{R,T}^{\circ}$ η πρότυπη ενθαλπία μίας αντίδρασης σε οποιαδήποτε θερμοκρασία (T), $\Delta H_{R,T_0}^{\circ}$ πρότυπη ενθαλπία μίας αντίδρασης σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (T_0), v_i ο στοιχειομετρικός συντελεστής των αντιδραστηρίων και των προϊόντων και $C_{p_i}^{\circ}$ η πρότυπη θερμοχωρητικότητα των ενώσεων που εμπλέκονται στην αντίδραση.

Συνήθως, όπου T_0 γίνεται γενική χρήση της πρότυπης θερμοκρασίας $T=25^{\circ}C$ ή $298.15K$ άρα η Εξίσωση 6 γίνεται :

Εξίσωση 7: Νόμος του Kirchhoff περί ενθαλπιών για $T_0=298K$

$$\Delta H_{R,T}^{\circ} = \Delta H_{R,298K}^{\circ} + \int_{298K}^T v_i C_{p_i}^{\circ} dT \frac{J}{mol}$$

Οι στοιχειομετρικοί συντελεστές των αντιδραστηρίων και προϊόντων βάση των αντιδράσεων



είναι:

Πίνακας 7: Στοιχειομετρικοί συντελεστές των αντιδράσεων

	Αντ. προς MeOH	RWGS
	ν_1	ν_2
CO ₂	-1	-1
H ₂	-3	-1
MeOH	1	0
CO	0	1
H ₂ O	1	1

Καθώς η θερμοχωρητικότητα είναι μέγεθος εξαρτώμενο από την θερμοκρασία έχουν προκύψει πολυωνυμιακές σχέσεις για τον υπολογισμό του σε κάθε θερμοκρασία. Η πιο απλή έχει την μορφή

Εξίσωση 8: Συνάρτηση Cp 3 σταθερών (47)

$$Cp^o = a + bT + cT^2 \frac{J}{mol * K}$$

, όπου a, b, c σταθερές

, ενώ υπάρχουν εξισώσεις με μέχρι και 5 σταθερές

Εξίσωση 9: Συνάρτηση Cp 5 σταθερών (48)

$$Cp^o = a + bT + cT^2 + dT^3 + \frac{e}{T^2} \frac{J}{mol * K}$$

Κατόπιν, μελετών για τις συνθήκες της παρούσας εργασίας απεδείχθη ότι οι παραπάνω σχέσεις καταλήγουν σε αποτελέσματα με μη αξιοσημείωτες διαφοροποιήσεις, οπότε γίνεται χρήση της πιο απλοποιημένης σχέσης (Εξίσωση 8)

Οι σταθερές παίρνουν διαφορετικές τιμές ανάλογα με την σχέση στην οποία χρησιμοποιούνται. Στην προκειμένη, οι τιμές τους είναι οι εξής :

Πίνακας 8: Τιμές σταθερών συνάρτησης Cp (47)

	a $\left(\frac{J}{K * mol}\right)$	b*10 ³ $\left(\frac{J}{K * mol}\right)$	c*10 ⁵ $\left(\frac{J}{K * mol}\right)$	state
CO ₂	27.095	11.274	12.488	g
CO	32.524	-32.533	9.827	g

H2	23.969	30.604	-6.418	g
MeOH	39.192	-58.082	35.010	g
H2O	36.540	-34.802	11.681	g

Η πρότυπη ενθαλπία στους 298K ($\Delta H_{R,298K}^{\circ}$) – και πρότυπη πίεση 1bar- γίνεται μέσω του νόμου του Hess:

Η θερμότητα οποιασδήποτε αντίδρασης ΔH° για μια συγκεκριμένη

αντίδραση είναι ίση με το άθροισμα των θερμοτήτων της αντίδρασης για οποιαδήποτε ομάδα αντιδράσεων που συνολικά είναι ισοδύναμες με τη συνολική αντίδραση.

Εξίσωση 10: Νόμος του Hess για ενθαλπία (49)

$$\Delta H_{R,298K}^{\circ} = \sum_{Pr} \nu_i \Delta H_{f,298K}^{\circ} - \sum_{Re} \nu_i \Delta H_{f,298K}^{\circ}$$

Οι τιμές των ενθαλπιών σχηματισμού των ενώσεων δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 9: Πρότυπες ενθαλπίες για τα ενδιαφερόμενα αέρια (48), (50)

	state	$\Delta H_{R,298K}^{\circ} \frac{KJ}{mol}$
CO₂	g	-393.51
H₂	g	0
MeOH	g	-200.94
CO	g	-110.53
H₂O	g	-241.81

Οπότε, για την κάθε αντίδραση υπολογίζεται η $\Delta H_{R,298K}^{\circ}$

Αντίδραση 1:

$$\Delta H_{R1,298K}^{\circ} = -53.33 \frac{KJ}{mol}$$

Αντίδραση 2:

$$\Delta H_{R2,298K}^{\circ} = -41.14 \frac{KJ}{mol}$$

Συνδυάζοντας τον νόμο του Kirchoff με την Εξίσωση 8 για την θερμοχωρητικότητα προκύπτει η παρακάτω σχέση για την κάθε αντίδραση

Εξίσωση 11: Συνάρτηση ΔH για το σύστημα μας

$$\Delta H_{Ri,T}^{\circ} = \Delta H_{Ri,298K}^{\circ} + ai(T - 298) + bi(T - 298)^2 + ci(T - 298)^3$$

Ακόμη, γίνεται χρήση της εξίσωσης Van'THoff

Εξίσωση 12: Εξίσωση Van'T Hoff

$$\Delta H_{Ri,T}^{\circ} = -RT^2 + d \frac{\Delta G_{R,T}^{\circ}}{RT} \frac{KJ}{mol}$$

Προς υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, για την οποία στους 298K βάση του νόμου του Hess ισχύει :

Εξίσωση 13: Νόμος του Hess για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs

$$\Delta G_{Ri,298K}^{\circ} = \sum_{Pr} v_i \Delta G_{fi,298K}^{\circ} - \sum_{Re} v_i \Delta G_{fi,298K}^{\circ}$$

Πίνακας 10: Πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs για τα ενδιαφερόμενα αέρια (48), (50)

	state	$\Delta G_{R,298K}^{\circ} \frac{KJ}{mol}$
CO ₂	g	-394.4
H ₂	g	0
Methyl alcohol	g	-166.4
CO	g	-137.23
H ₂ O	g	-228.582

Οπότε, για την κάθε αντίδραση υπολογίζεται η $\Delta G_{R,298K}^{\circ}$

Αντίδραση 1:

$$\Delta G_{R1,298K}^{\circ} = 3.8 \frac{KJ}{mol}$$

Αντίδραση 2:

$$\Delta G_{R2,298K}^{\circ} = 28.6 \frac{KJ}{mol}$$

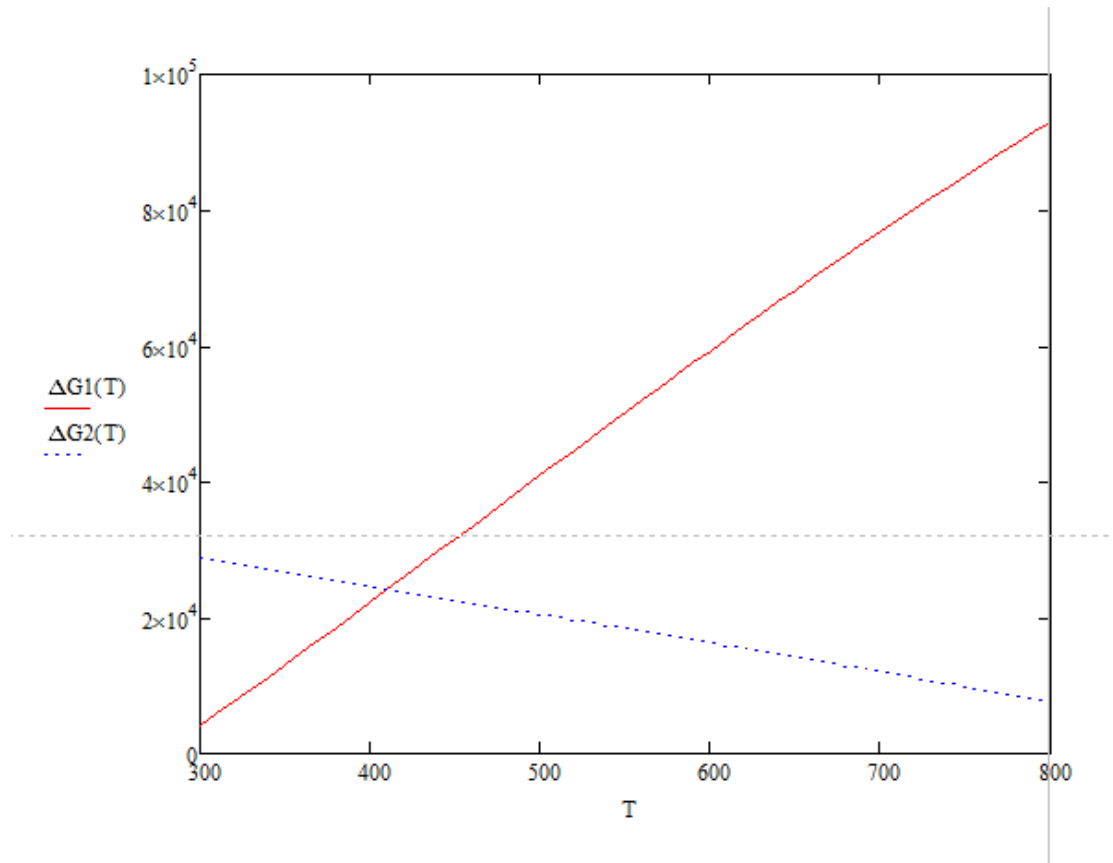
Έτσι, συνδυάζοντας τα παραπάνω, προκύπτει η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για οποιαδήποτε θερμοκρασία για την κάθε αντίδραση.

Εξίσωση 14: Συνάρτηση της ΔG από την θερμοκρασία για την αντίδραση 1

$$\Delta G_{R1,T}^0 = -38319.6 + 23.27 * T * \ln T + 97.985 * 10^{-3} * T^2 - 8.9095 * T^3 10^{-5} - 12.786 * T$$

Εξίσωση 15: Συνάρτηση της ΔG από την θερμοκρασία για την αντίδραση 2

$$\Delta G_{R2,T}^0 = 39293.46 - 18 * T * \ln T + 54.607 * 10^{-3} * T^2 + 2.573 * T^3 10^{-5} - 53.347 * T$$



Γράφημα 27: Ελεύθερη ενέργεια Gibbs των δύο αντιδράσεων

Μέχρι τους 400K η $\Delta G_{R1,T}^0$ είναι μικρότερη της $\Delta G_{R2,T}^0$ με αποτέλεσμα να ευνοείται περισσότερο η αντίδραση παραγωγής μεθανόλης. Αντίθετα, μετά τους 400K η $\Delta G_{R1,T}^0$ αυξάνεται αρκετά, ενώ η $\Delta G_{R2,T}^0$ παρουσιάζει μικρή μείωση. Ως αποτέλεσμα, μόλις στους 500K η ΔG_{R1}^0 γίνεται διπλάσια της ΔG_{R2}^0 , ενώ στην συνέχεια το ενεργειακό χάσμα αυξάνεται τόσο πολύ που η σύνθεση CO υπερτερεί υπερβολικά της σύνθεσης μεθανόλης.

Και μέσω της σχέσης

Εξίσωση 16: Συνάρτηση της σταθεράς ισορροπίας από την ΔG

$$-RT \ln K_p = \Delta G_{R,T}^0$$

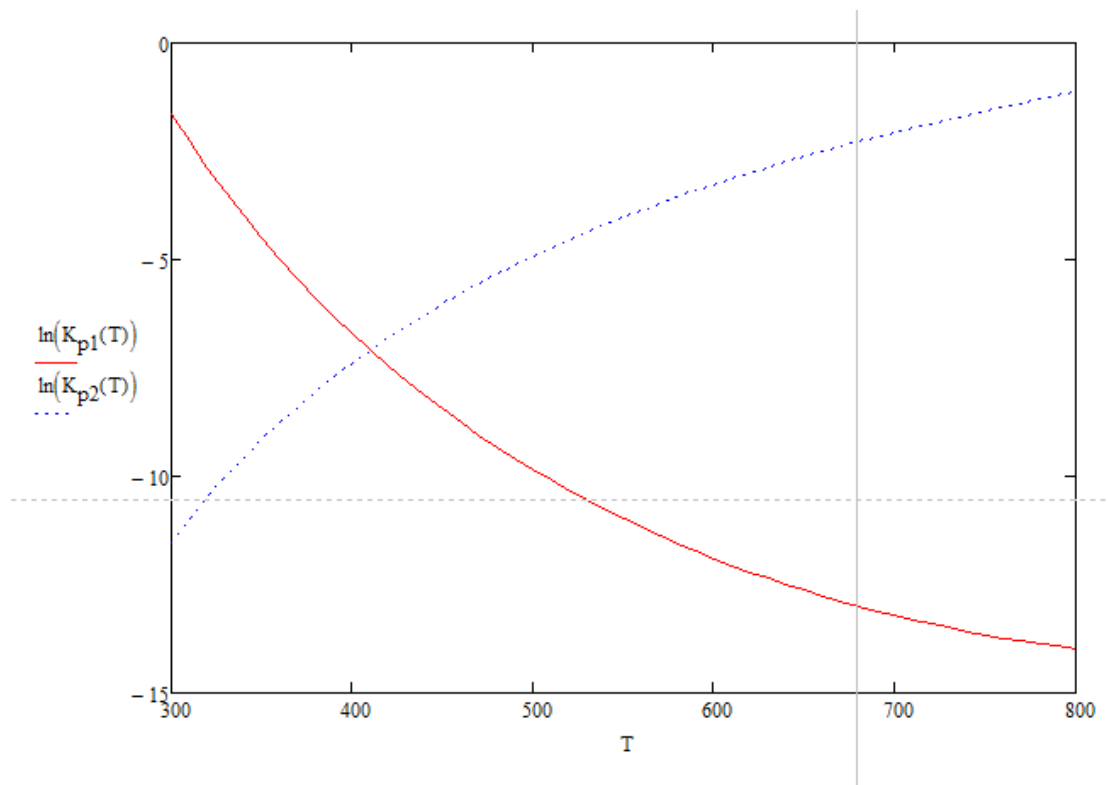
, υπολογίζεται η σταθερά ισορροπίας της κάθε αντίδρασης.

Εξίσωση 17: Συνάρτηση της σταθεράς ισορροπίας για την αντίδραση 1

$$K_{P1,T}^O = \exp\left(-\frac{(-38319.6 + 23.27 * T * \ln T + 97.985 * 10^{-3} * T^2 - 8.9095 * T^3 * 10^{-5} - 12.786 * T)}{R * T}\right)$$

Εξίσωση 18: Συνάρτηση της σταθεράς ισορροπίας για την αντίδραση 2

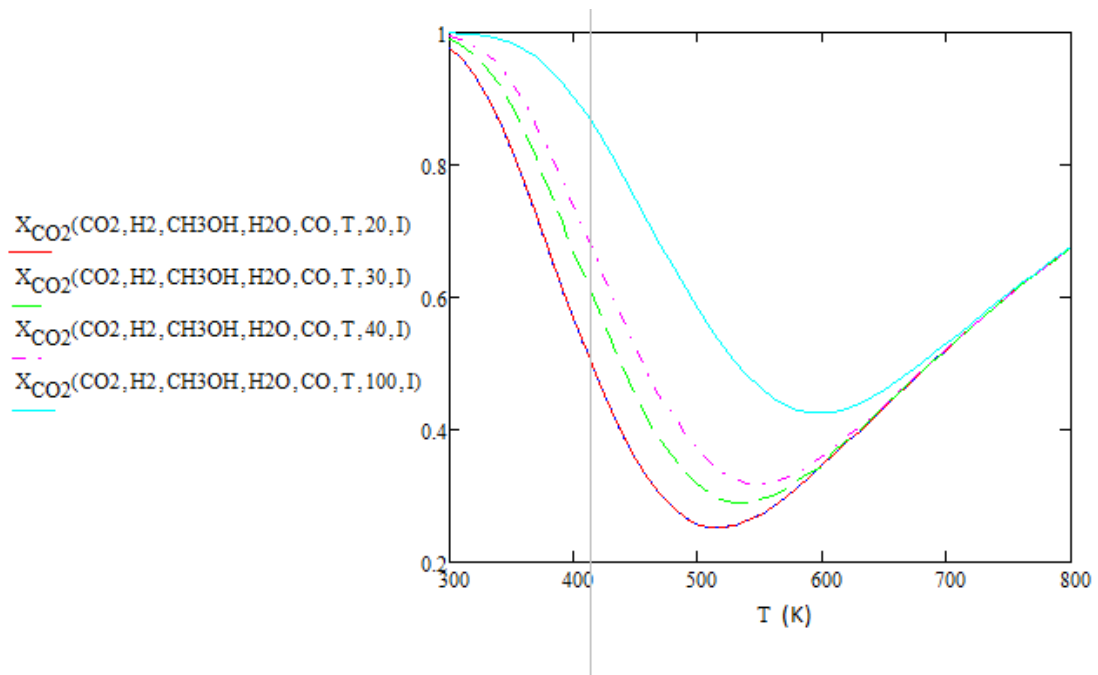
$$K_{P2,T}^O = \exp\left(-\frac{(39293.46 - 18 * T * \ln T + 54.607 * 10^{-3} * T^2 + 2.573 * T^3 * 10^{-5} - 53.347 * T)}{R * T}\right)$$



Γράφημα 28: Σταθερά ισορροπίας των δύο αντιδράσεων

Παρόμοια συμπεριφορά, φυσικά, παρουσιάζουν και οι σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων. Το σύστημα θερμοδυναμικώς, λίγο μετά τους 400K τείνει προς την σύνθεση του CO.

Βάσει της σταθεράς ισορροπίας υπολογίστηκαν στην συνέχεια, ο βαθμός μετατροπής του CO₂, τα μοριακά κλάσματα(mf_{p,i}) των αερίων, η εκλεκτικότητα του συστήματος προς κάθε προϊόν και η συσχέτιση αυτών με τις συνθήκες της αντίδρασης- θερμοκρασία, πίεση, αναλογία σύστασης αερίων αντιδρώντων CO₂:H₂ και παρουσία αδρανών στην αέρια παροχή.

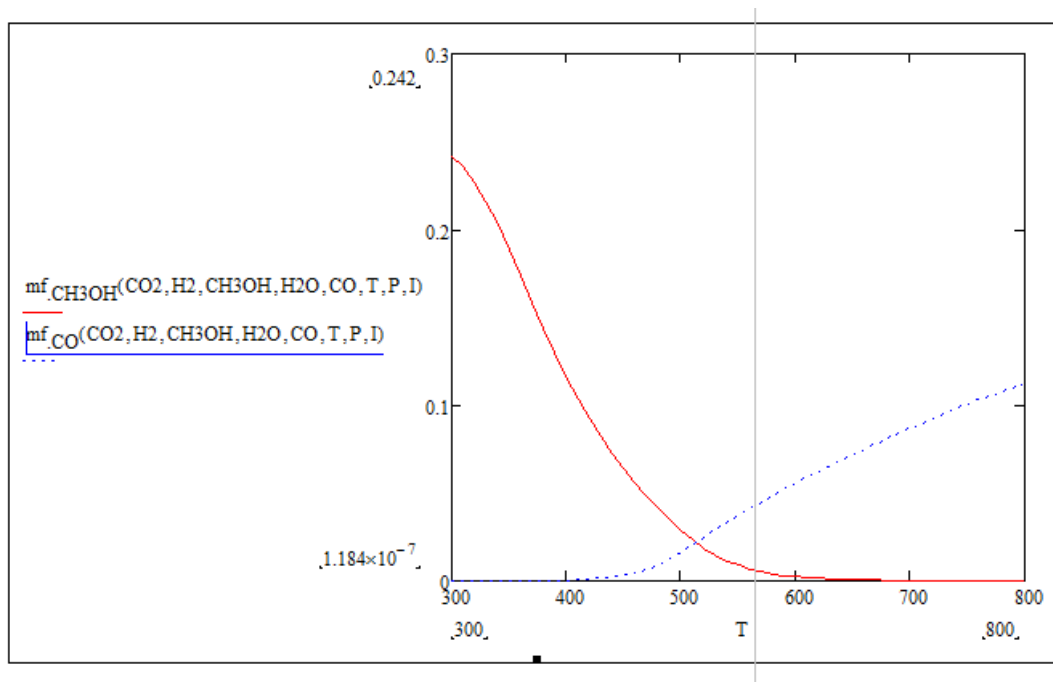


Γράφημα 29: Συσχέτιση της μετατροπής του CO₂ με την θερμοκρασία και την πίεση

Το παραπάνω διάγραμμα απεικονίζει το σύνολο της μετατροπής του CO₂. Το κοίλο που παρουσιάζει στους 500K οφείλεται στην έντονη μείωση που υφίσταται η παραγωγή της μεθανόλης θερμοδυναμικώς και την σταδιακή αύξηση που υφίσταται η παραγωγή του CO. Έχοντας επίγνωση ότι το πρώτο τμήμα των καμπυλών αντιστοιχεί στην παραγωγή μεθανόλης φαίνεται η αναλογική συσχέτιση με τη αύξηση της πίεσης και η αντιστρόφως ανάλογη σχέση της με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίστοιχα, η αύξηση της πίεσης φαίνεται να έχει ουδέτερη ή αρνητική επίδραση στο CO- περαιτέρω ανάλυση ύστερα-, ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας το ευνοεί αρκετά.

Η αντίθετη πορεία που ακολουθείται από τις δύο αντιδράσεις, φαίνεται ευκρινέστερα και από τα παρακάτω συγκριτικά διαγράμματα.

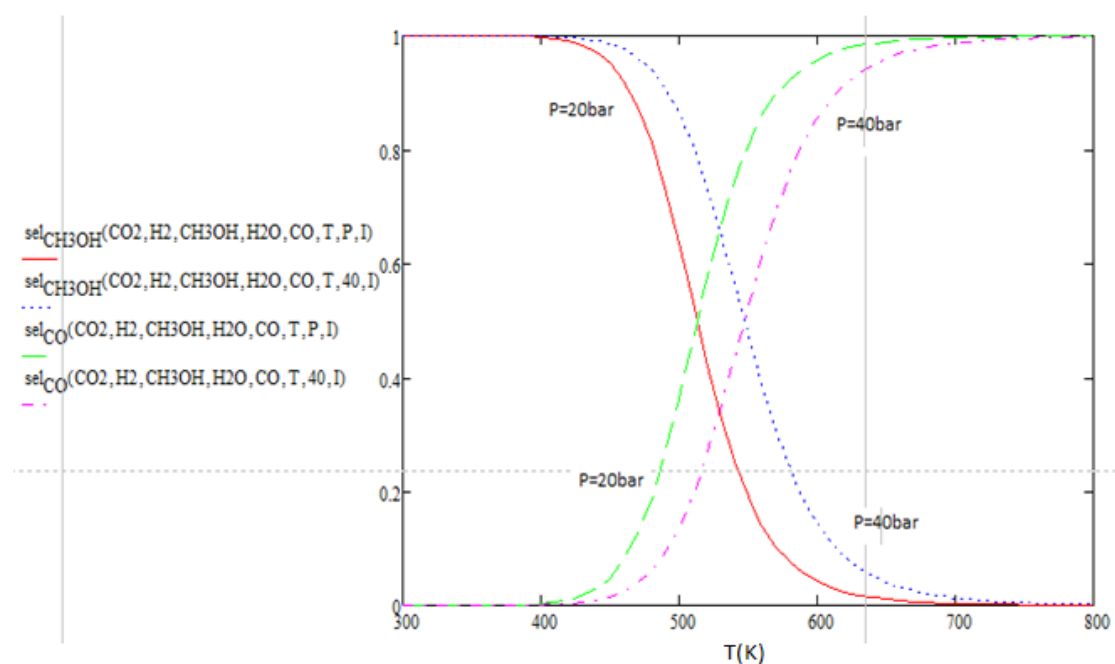
Μελέτη παραγωγής προϊόντων



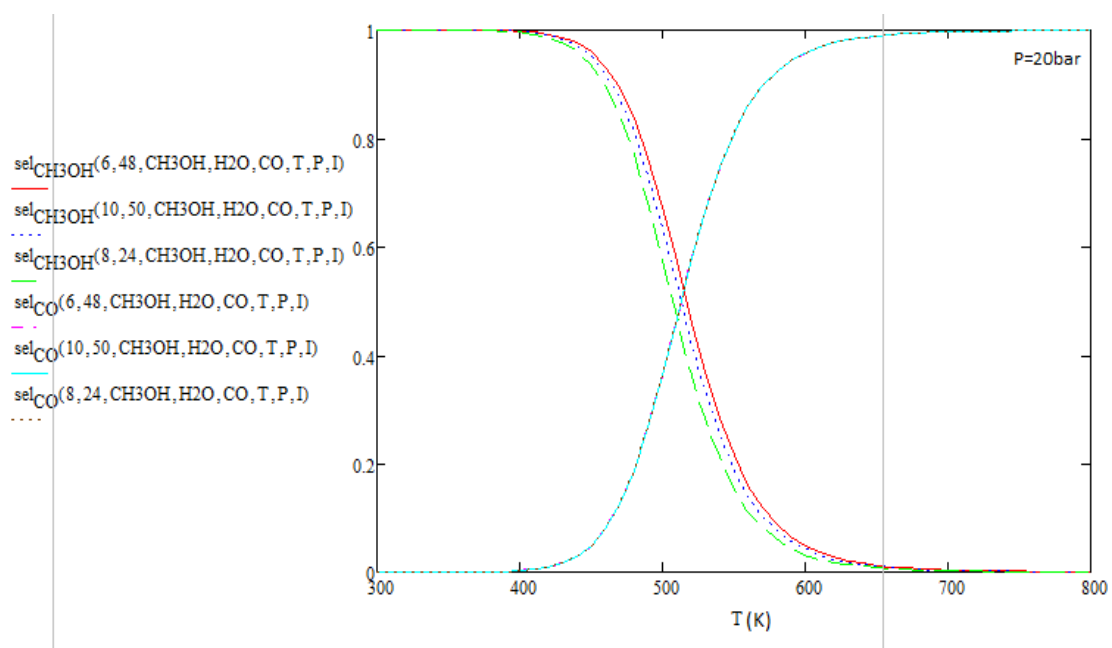
Γράφημα 30: Γραμμομοριακά κλάσματα προϊόντων των δυο αντιδράσεων

Παρατηρούμε ότι, η παραγωγή του CO ξεκινάει στους $400\text{-}450\text{K}$. Σε αυτό το θερμοκρασιακό τμήμα η παραγωγή της μεθανόλης έχει ήδη αρχίσει να περιορίζεται και κοντά στους 600K γίνεται μηδενική.

Μελέτη εκλεκτικότητας



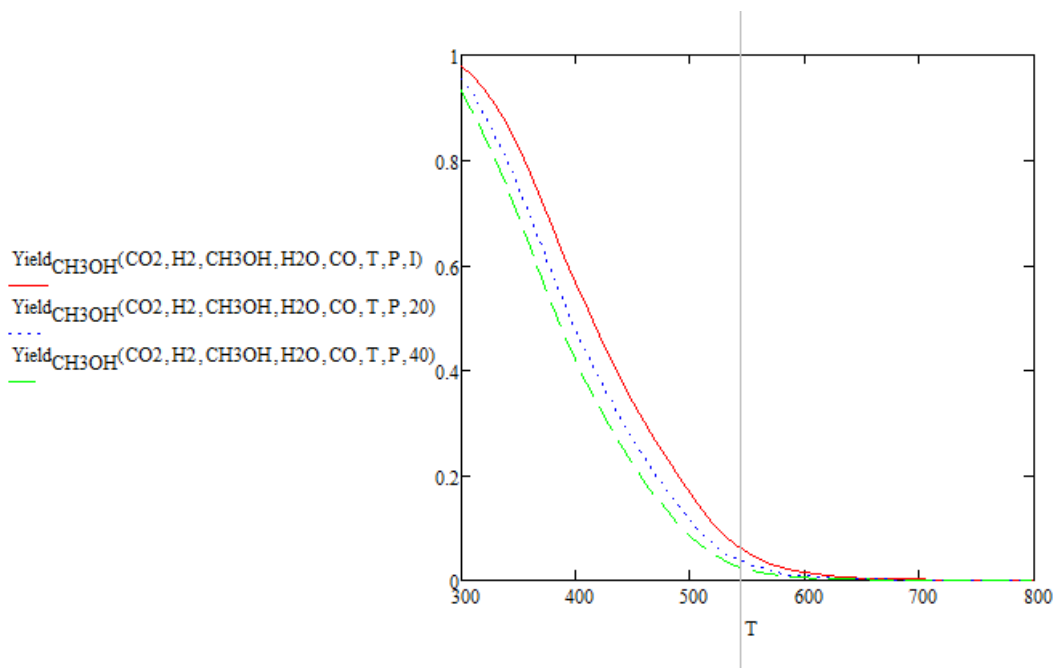
Γράφημα 31: Συσχέτιση της εκλεκτικότητας προς MeOH ή CO με την θερμοκρασία και την πίεση



Γράφημα 32: Συσχέτιση της εκλεκτικότητας προς MeOH ή CO με την σύσταση των αερίων αντιδρώντων, την θερμοκρασία και την πίεση

Συγκρίνοντας τις εκλεκτικότητες του συστήματος προς την κάθε ένωση, επιβεβαιώνεται η προαναφερθείσα αντίθετα πορεία των αντιδράσεων και η ευνοϊκή επίδραση της αύξησης πίεσης στην παραγωγή της μεθανόλης, ενώ φαίνεται η ανασχετική της επίδραση στην παραγωγή του CO. Ακόμα, μελετώντας τις αναλογίες στην σύσταση των CO₂:H₂ φαίνεται ότι η περίσσεια H₂ αυξάνει την εκλεκτικότητα του συστήματος προς τη μεθανόλη.

Μελέτη επίδρασης αδρανών αερίων



Γράφημα 33: Επίδραση αδρανών αερίων στην τροφοδοσία

Διαπιστώθηκε ότι η παρουσία αδρανών αερίων στην τροφοδοσία των αέριων αντιδρώντων επιδρά ανασχετικά στην απόδοση της αντίδρασης.

Μελέτη υγροποίησης μεθανόλης

Η διεξαγωγή των πειραμάτων γίνεται υπό αέριες συνθήκες- τόσο η αντίδραση στον αντιδραστήρα όσο και η ανάλυση του ρεύματος εξόδου που περιέχει τα προϊόντα.

Όμως, οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που υφίστανται εντός του αντιδραστήρα είναι αρκετά αυξημένες συγκριτικά με την ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα να υπάρχει πιθανότητα οι αέριες ενώσεις να μεταβούν στην υγρή φάση κατά την έξοδο τους από τον αντιδραστήρα. Όποτε βάση του σύνηθες μοριακού κλάσματος μεθανόλης και νερού που παραγόταν –βάση των συνηθών που επικρατούσαν εντός του αντιδραστήρα, κατά κύριο λόγο- βρέθηκε το σημείο υγροποίησης της μεθανόλης στους 295.184K και του νερού στους 326.13 K στο 1bar. Φαίνεται λοιπόν, πως αν και η μεθανόλη δεν προλαβαίνει να υγροποιηθεί ιδιαίτερα στις ατμοσφαιρικές συνθήκες (1 bar, 298K), σημαντικό μέρος του νερού μεταβαίνει στην υγρή φάση με αποτέλεσμα να έρχεται σε επαφή με τους ατμούς της μεθανόλης, προκαλώντας εναπόθεση της στο σύστημα σωλήνωσης. Ως αποτέλεσμα, σημαντικό ποσοστό της μεθανόλης δεν καταγράφεται στην μετέπειτα ανάλυση, ενώ η

παρουσία νερού επηρεάζει αρνητικά τον καταλύτη και μειώνει την απόδοση του συστήματος.

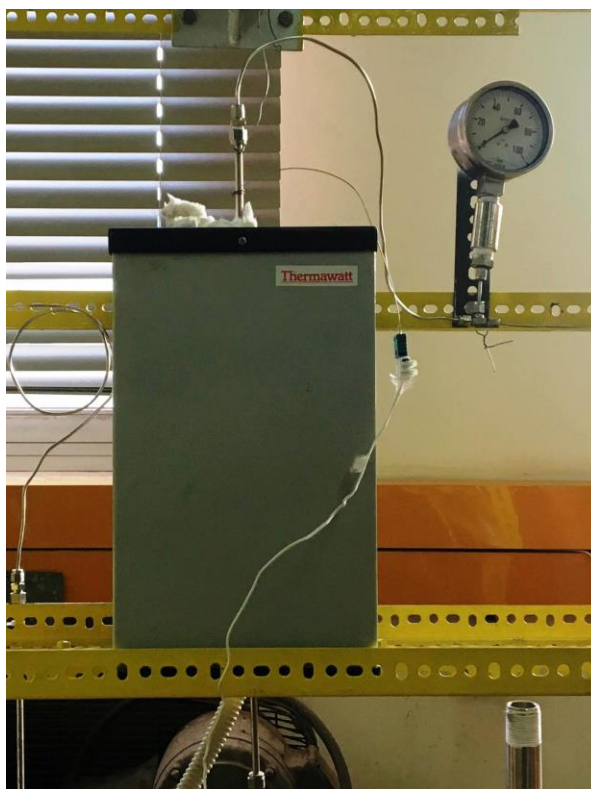
Προς αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων προστέθηκε μεγάλη ποσότητα αέριου He στην έξοδο του αντιδραστήρα. Με αυτόν τον τρόπο, μειώθηκε αισθητά το μοριακό κλάσμα του νερού και ως συνέπεια η ποσότητα της μεθανόλης που κατακρατούσε.

Πειραματικό Μέρος

Πειραματική Διάταξη

Η αντίδραση διεξήχθη σε έναν Plug Flow/Εμβολικής Ροής αντιδραστήρα. Η ρύθμιση των παροχών των αντιδρώντων αερίων γινόταν μέσω ρυθμιστών ροής μάζας πριν την είσοδο στον αντιδραστήρα ενώ η ρύθμιση της πίεσης του συστήματος έλαβε χώρα στην έξοδο του αντιδραστήρα. Η καταγραφή της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε μέσω δύο θερμοστοιχείων τοποθετημένων στα άκρα της καταλυτικής κλίνης. Η ανάλυση του αέριου ρεύματος εξόδου του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε σε δύο αέριους χρωματογράφους με ανιχνευτές TCD και FID αντίστοιχα. Στα πλαίσια αναζήτησης του μηχανισμού της αντίδρασης, η αντίδραση πραγματοποιήθηκε και σε κελί – αντιδραστήρα υψηλής πίεσης με δυνατότητα ανάλυσης σε FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) για την εύρεση των ενδιάμεσων. Αναλυτικότερα,

- i. Αντιδραστήρας. Είχε εσωτερική διάμετρο 4 mm και εξωτερική 6 mm, και στο εσωτερικό του οποίου υπήρχε καταλυτική κλίνη. Για τη σταθεροποίηση της καταλυτικής κλίνης στο μέσο του αντιδραστήρα χρησιμοποιείται σήτα και υαλοβάμβακας. Στα άκρα της καταλυτικής κλίνης, υπήρχαν δυο θερμοστοιχεία για την καταγραφή της θερμοκρασίας. Η έξοδος του αντιδραστήρα οδηγείται σε διαχωριστή για το διαχωρισμό της υγρής από την αέρια φάση. Η υγρή φάση λαμβάνεται μέσω βάνας.



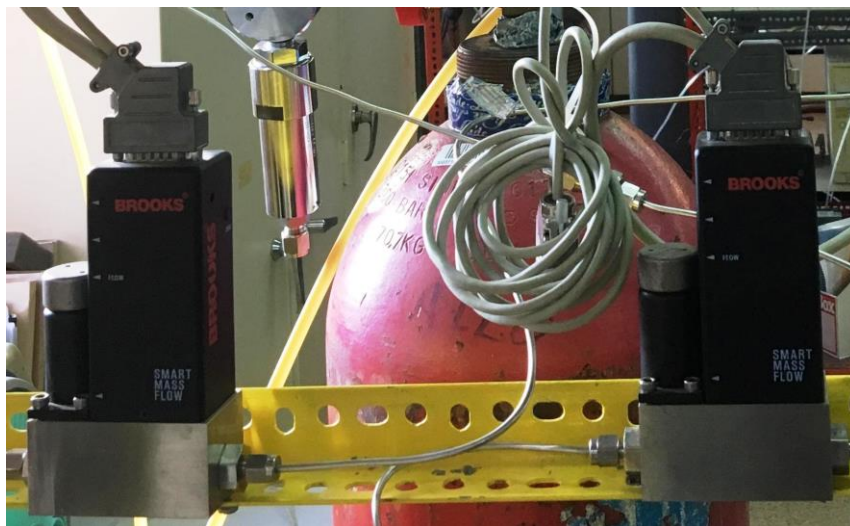
Εικόνα 8: Αντιδραστήρας πειράματος

- a. Συζευγμένο σύστημα αντιδραστήρα. Η θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ελεγχόταν μέσω φούρνου. Η τροφοδοσία των αερίων αντιδρώντων γινόταν από φιάλες είτε καθαρών αερίων είτε μείγματος αερίων. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω φιάλες, Στοιχεία φιαλών
1. Φιάλη He
 2. Φιάλη H₂
 3. Φιάλη CO₂
 4. Φιάλη μίγματος 5.5% CO₂, 26.7% H₂, 67.8% He



Εικόνα 9: Φιάλες αέριων αντιδρώντων πειράματος

- b. Στοιχεία ρυθμιστών ροής
- ii. Η ρύθμιση της ροής των αντιδρώντων και προϊόντων έγινε μέσω ρυθμιστών ροής μάζας Brooks. Το σύστημα των ρυθμιστών ελεγχόταν μέσω προγράμματος σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.



Εικόνα 10: Ρυθμιστές ροής Brooks

- iii. Σύστημα χρωματογράφων. Περιλάμβανε δυο αέριους χρωματογράφους GC:
 - a. GC-2014:FlamelonizationDetector(ΑνιχνευτήςιοντισμούΦλόγας, FID)



Εικόνα 11: FID αέριος χρωματογράφος

- b. GC-2010: Thermal Conductivity Detector (Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας, TCD)



Εικόνα 12: TCD αέριος χρωματογράφος

Τα χαρακτηριστικά των δύο αέριων χρωματογράφων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα

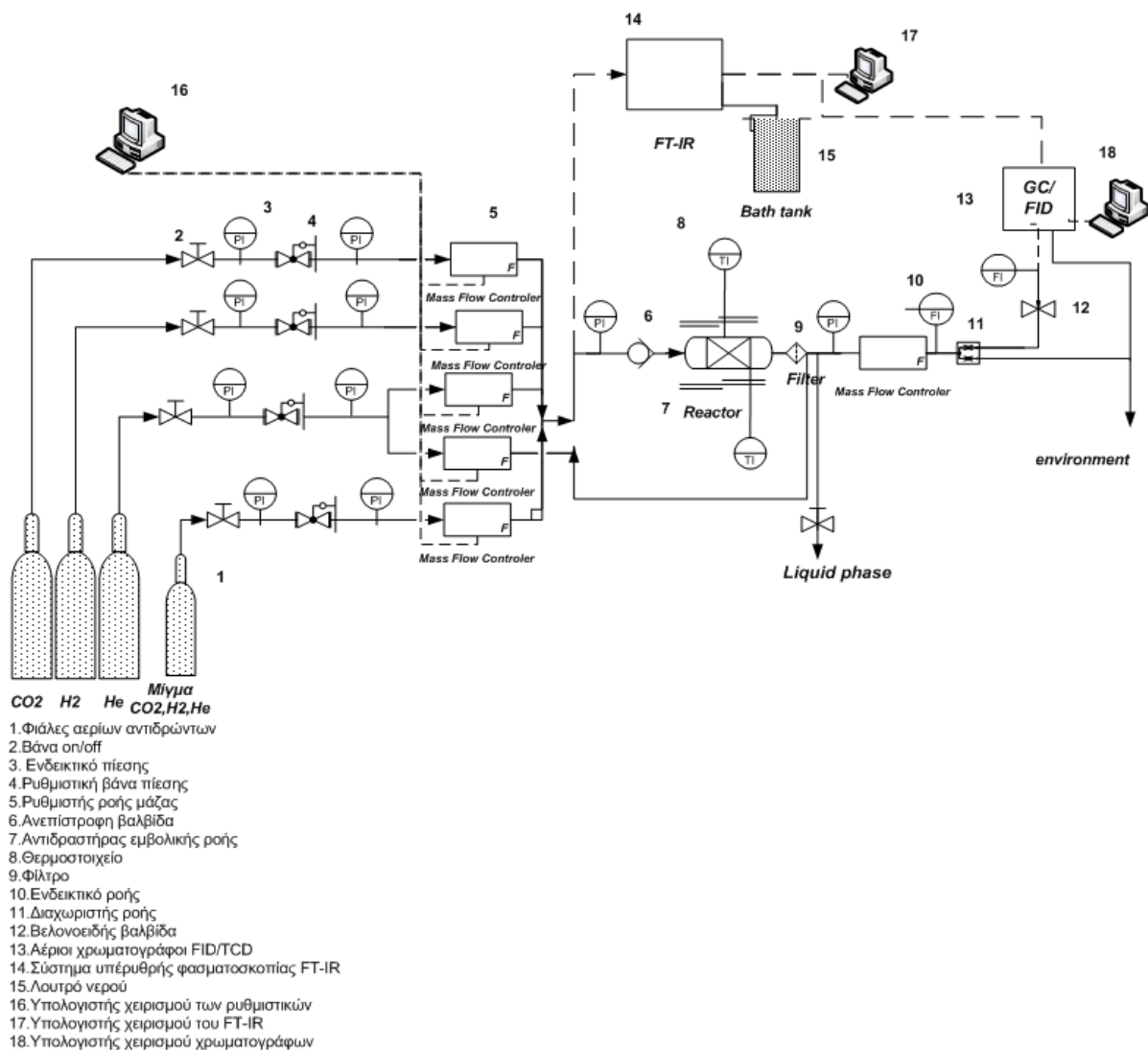
Πίνακας 11: Χαρακτηριστικά αέριων χρωματογράφων

	GC-2014(FID)	GC-2010 (TCD)
Column	HP-PLOT Q	CARBOXEN 1010 PLOT
Carrier Gas	He	He
Detector T (°C)	250	230
Column Flow (mL/min)	1.36	2.49
Split Ratio	50	50

iv. Σύστημα ανάλυσης Fourier Transform Infrared Spectroscopy 6700



Εικόνα 13: Σύστημα FT-IR



Εικόνα 14: Πειραματική Διάταξη

Πειραματική Διαδικασία

Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε εμπορικός καταλύτης Cu/Zn/Al₂O₃ 0.281g.

Υδρογόνωση καταλύτη

Πριν χρησιμοποιηθεί ο φρέσκος καταλύτης υπέστη διαδικασία αναγωγής (υδρογόνωση). Συγκεκριμένα, ξεκινώντας από θερμοκρασία περιβάλλοντος πέρασε μίγμα αντιδρώντων και σταδιακά αυξήθηκε η θερμοκρασία μέχρι τους 320°C⁹, όπου και παρέμεινε για 2 ώρες.

Μέρος Πρώτο

Σε κάθε θερμοκρασία λαμβάνονταν μετρήσεις μέχρι την απόκτηση μόνιμης κατάστασης (4 με 5 επαναλήψεις), συνολικής διάρκειας κατά μέσο όρο 1ώρας.

⁹ Στις σειρές πειραμάτων Α-Δ όπου χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος καταλύτης, η υδρογόνωση έλαβε χώρα μέχρι τους 380°C.

Α' Σειρά Πειραμάτων: «Θερμοκρασιακή σάρωση συστήματος σε σταθερή πίεση(P=40bar) με καταλύτη μεγάλης κοκκομετρίας»

Η κλίνη του αντιδραστήρα πακτώθηκε με καταλύτη κοκκομετρίας $1.250\text{mm}<d<2\text{mm}$ και πέρασε μίγμα αερίων αντιδρώντων σύστασης 5.5% CO₂, 26.7% H₂, 67.8% He, συνολικής ογκομετρικής παροχής 60ml/min. Διεξήχθη θερμοκρασιακή σάρωση(100-340°C)της αντίδρασης με βήμα 10 ή 20°C, σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, σε πίεση 40bar.

Β' Σειρά Πειραμάτων: «Θερμοκρασιακή σάρωση συστήματος σε σταθερή πίεση(P= 40bar) με καταλύτη μικρής κοκκομετρίας»

Η κλίνη του αντιδραστήρα πακτώθηκε με καταλύτη κοκκομετρίας $0.315\text{mm}<d<0.400\text{mm}$ και πέρασε το ίδιο μίγμα αερίων αντιδρώντων 5.5% CO₂, 26.7% H₂, 67.8% He, συνολικής ογκομετρικής παροχής 60ml/min. Διεξήχθη θερμοκρασιακή σάρωση(150-360°C)της αντίδρασης με βήμα 10°C, σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, σε πίεση 40bar.

Στις επόμενες σειρές πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε καταλύτης κοκκομετρίας $0.315\text{mm}<d<0.400\text{mm}$.

Γ' Σειρά Πειραμάτων: «Θερμοκρασιακή σάρωση συστήματος σε σταθερή πίεση(P=20bar) με αναλογία ογκομετρικής παροχής αντιδρώντων 1:5»

Στον αντιδραστήρα πέρασαν δύο ρεύματα αντιδρώντων, το ένα ογκομετρικής παροχής 10ml/min CO₂ και το δεύτερο 50ml/min H₂, διατηρώντας την συνολική ογκομετρική παροχή ποσοτικά ίδια. Διεξήχθη θερμοκρασιακή σάρωση(100-320°C)της αντίδρασης με βήμα 20°C, σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, σε πίεση 20bar.

Δ' Σειρά Πειραμάτων: «Θερμοκρασιακή σάρωση συστήματος σε σταθερή πίεση(P=20bar) με αναλογία ογκομετρικής παροχής αντιδρώντων 1:5 και ρεύμα αραίωσης»

Στον αντιδραστήρα πέρασαν δύο ρεύματα αντιδρώντων, το ένα ογκομετρικής παροχής 10ml/min CO₂ και το δεύτερο 50ml/min H₂ και ένα ρεύμα He ογκομετρικής παροχής 220ml/min ενώθηκε με την έξοδο του αντιδραστήρα, για αποφυγή συμπυκνώσεων. Διεξήχθη θερμοκρασιακή σάρωση(205-310°C)της αντίδρασης με βήμα 10 ή 20°C, σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, σε πίεση 20bar.

Ε' Σειρά Πειραμάτων: «Μελέτη επίδρασης αύξησης χρόνου χώρου σε σταθερή πίεση (P=20bar) και θερμοκρασία(T= 225oC)»

Στον αντιδραστήρα πέρασαν δύο ρεύματα αντιδρώντων, CO₂ και H₂ και ένα ρεύμα He ογκομετρικής παροχής 220ml /min ενώθηκε με την έξοδο του αντιδραστήρα, για αποφυγή συμπυκνώσεων. Διεξήχθη σάρωση παροχών, διατηρώντας σταθερή την αναλογία μεταξύ των αντιδρώντων σε 1:5 (CO₂:H₂), μελετώντας τις παροχές :

Πίνακας 12: Δεδομένα ογκομετρικής παροχής ε' πειράματος

CO ₂	10ml/min	8ml/min	6ml/min	4ml/min
-----------------	----------	---------	---------	---------

H ₂	50ml/min	40ml/min	30ml/min	20ml/min
----------------	----------	----------	----------	----------

σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, σε πίεση 20bar και θερμοκρασία 225°C. Ακόμη, ο αντιδραστήρας είχε πακτωθεί με φρέσκο καταλύτη.

Z' Σειρά Πειραμάτων: «Μελέτη επίδρασης διαφορετικών αναλογιών των ογκομετρικών παροχών των αέριων αντιδρώντων σε σταθερή πίεση (P=20bar) και θερμοκρασία (T= 205oC), με μεταβλητό χρόνο χώρου»

Στον αντιδραστήρα πέρασαν δύο ρεύματα αντιδρώντων, CO₂ και H₂ και ένα ρεύμα He ογκομετρικής παροχής 220ml/ min ενώθηκε με την έξοδο του αντιδραστήρα, για αποφυγή συμπυκνώσεων. Διεξήχθη σάρωση παροχών, μεταβάλλοντας την αναλογία μεταξύ των αντιδρώντων (CO₂:H₂) :

Πίνακας 13: Δεδομένα ογκομετρικής παροχής ζ' πειράματος

CO ₂	6ml/min	6ml/min	6ml/min	10ml/min	6ml/min	6ml/min
H ₂	60ml/min	48ml/min	36ml/min	50ml/min	24ml/min	18ml/min
CO ₂ :H ₂	1:10	1:8	1:6	1:5	1:4	1:3

σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, σε πίεση 20bar και θερμοκρασία 205°C.

H' Σειρά Πειραμάτων: «Μελέτη επίδρασης μείωσης ογκομετρικής παροχής αντιδρώντων (διαφορετικές αναλογίες) σε σταθερή πίεση (P=20bar) και θερμοκρασία (T= 205oC), σε σταθερό χρόνο χώρου »

Στον αντιδραστήρα πέρασαν δύο ρεύματα αντιδρώντων, CO₂ και H₂ και ένα ρεύμα He ογκομετρικής παροχής 220ml/ min ενώθηκε με την έξοδο του αντιδραστήρα, για αποφυγή συμπυκνώσεων. Διεξήχθη σάρωση παροχών, διατηρώντας σταθερό το χρόνο χώρου- με συμπλήρωση του απαιτούμενου ποσού με He- και μεταβάλλοντας την παροχή αρχικά του CO₂ και στην συνέχεια του H₂, κρατώντας σταθερή κάθε φορά την παροχή του δεύτερου αντιδρώντος.

Πίνακας 14: Δεδομένα ογκομετρικής παροχής η1' πειράματος

CO ₂	30ml/min	20ml/min	15ml/min	5ml/min
H ₂	90ml/min	90ml/min	90ml/min	90ml/min

Πίνακας 15: Δεδομένα ογκομετρικής παροχής η2' πειράματος

CO ₂	30ml/min	30ml/min	30ml/min	30ml/min	30ml/min
-----------------	----------	----------	----------	----------	----------

H ₂	90ml/min	60ml/min	30ml/min	20ml/min	12ml/min
----------------	----------	----------	----------	----------	----------

σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, σε πίεση 20bar και θερμοκρασία 205°C.

Θ' Σειρά Πειραμάτων: «Θερμοκρασιακή σάρωση συστήματος και μελέτη επίδρασης πίεσης σε ογκομετρική παροχή αντιδρώντων αναλογίας 1:8 »

Στον αντιδραστήρα πέρασαν δύο ρεύματα αντιδρώντων, το ένα ογκομετρικής παροχής 8 ml/min CO₂ και το δεύτερο 46 ml/min H₂, αλλάζοντας την αναλογία μεταξύ των ρευμάτων σε 1:8 και ένα ρεύμα He ογκομετρικής παροχής 220ml/min ενώθηκε με την έξοδο του αντιδραστήρα, για αποφυγή συμπυκνώσεων. Διεξήχθη θερμοκρασιακή σάρωση (205-300°C) της αντίδρασης με βήμα 10 ή 20°C, σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, σε πίεση 10 και 20bar.

Σε όλα τα παραπάνω πειράματα, στην συνέχεια, ακολούθησε η εξής διαδικασία.

- i. Μετά την εισαγωγή των αερίων στον αντιδραστήρα, υπήρξε αναμονή μισής ώρας για επίτευξη σταθεροποίησης του συστήματος.
- ii. Λαμβάνονταν 4-5 μετρήσεις στην κάθε κατάσταση μέσω του συστήματος των αέριων χρωματογράφων. Αναλυτικότερα, δείγμα του αερίου προϊόντος απευθείας από την έξοδο του χρωματογράφου περνούσε στον χρωματογράφο FID και στην συνέχεια στον TCD.
- iii. Εκεί καταγράφονταν οι χαρακτηριστικές κορυφές των ενώσεων και μέσω των αντίστοιχων εξισώσεων, λαμβανόταν η ποσοτική μέτρηση της κάθε ένωσης.

Μέρος Δεύτερο

Διεξήχθη ακόμη, μια σειρά πειραμάτων μέσω του συστήματος υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FT-IR). Συγκεκριμένα, ποσότητα του καταλύτη τοποθετήθηκε στο κελί του FT-IR- η ακριβής ποσότητα είναι άγνωστη λόγω της φύσεως του κελιού και του συστήματος συμπίεσης του καταλύτη σε αυτό-, από όπου και πέρασαν τα αέρια αντιδραστήρια. Η έξοδος συνδέθηκε με τους χρωματογράφους για ποιοτική επιβεβαίωση των αερίων προϊόντων. Απευθείας από το κελί, λαμβανόταν το οπτικό σήμα που έδινε μια σειρά κορυφών χαρακτηριστικές της κάθε ένωσης. Επρόκειτο περισσότερο για μια ποιοτική μέτρηση αν και το ύψος ορισμένων κορυφών αποτελούσε ποσοτική ένδειξη.

Έλαβαν χώρα δύο θερμοκρασιακές σαρώσεις (25,150-360°C), σε πίεση 10 και 20bar με παροχή αερίων 9ml/min CO₂ και 46ml/min H₂.

Αποτελέσματα

Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Όλα τα πειράματα έλαβαν χώρα σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης.

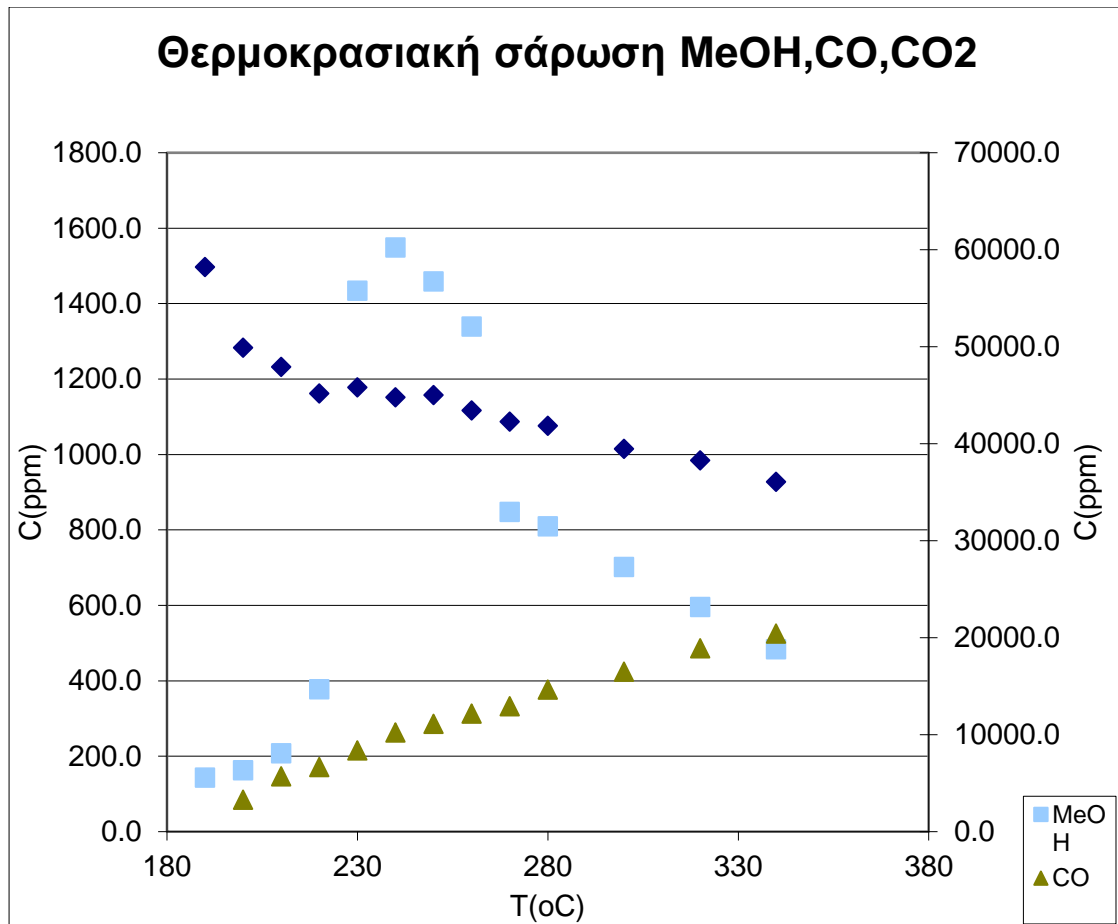
Μέρος Πρώτο

Α' Σειρά Πειραμάτων: «Θερμοκρασιακή σάρωση συστήματος σε σταθερή πίεση(P=40bar) με καταλύτη μεγάλης κοκκομετρίας»

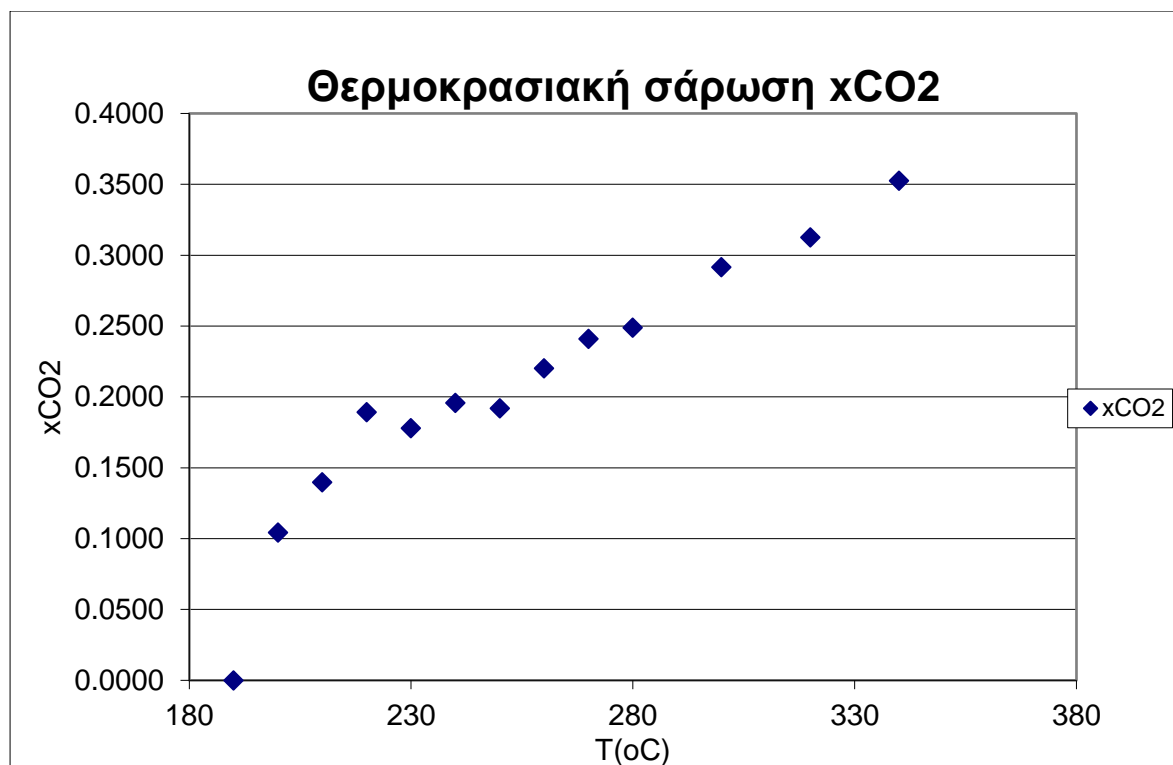
- Καταλύτης κοκκομετρίας 1.250mm<d<2mm
- Μίγμα αερίων αντιδρώντων σύστασης 5.5% CO₂, 26.7% H₂, 67.8% He, συνολικής ογκομετρικής παροχής 60ml/min.
- Πίεση 40bar.

Πίνακας 16: Αποτελέσματα α' πειράματος

T°C	MeOH (ppm)	CO (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₃ H ₈ (ppm)	CO ₂ (ppm)	ΔCO ₂ (ppm)	xCO ₂
99	102,9	0,0	0,0	0,0	37508,0	18089,3	0,0000
115	95,6	0,0	0,0	0,0	56585,2	-987,9	0,0000
135	73,5	0,0	0,0	0,0	54898,9	698,4	0,0146
151	104,0	0,0	0,0	0,0	41444,1	14153,1	0,0081
180	96,8	0,0	0,0	0,0	54339,6	1257,7	0,0246
190	143,6	0,0	0,0	0,0	58202,9	-2605,6	0,0000
200	163,2	3278,8	0,0	0,0	49898,3	5699,0	0,1043
210	207,7	5696,4	0,0	0,0	47931,0	7666,2	0,1397
220	377,4	6661,0	0,0	0,0	45164,2	10433,1	0,1893
230	1434,0	8393,9	1,6	1,9	45793,1	9804,2	0,1780
240	1548,4	10216,4	3,0	0,0	44798,5	10798,8	0,1959
250	1458,7	11121,0	4,9	0,0	45013,2	10584,1	0,1920
260	1338,9	12160,3	6,8	0,0	43444,7	12152,6	0,2202
270	847,8	12943,6	12,0	0,0	42291,0	13306,3	0,2409
280	809,8	14649,7	17,2	0,0	41843,5	13753,8	0,2489
300	701,7	16481,8	33,1	1,3	39468,7	16128,6	0,2916
320	595,2	18912,8	61,6	3,6	38293,6	17303,7	0,3126
340	484,0	20412,5	98,5	4,9	36067,7	19529,6	0,3526



Γράφημα 34: Θερμοκρασιακή σάρωση MeOH,CO,CO₂ πείραμα



Γράφημα 35: Θερμοκρασιακή σάρωση xCO₂ α' πείραμα

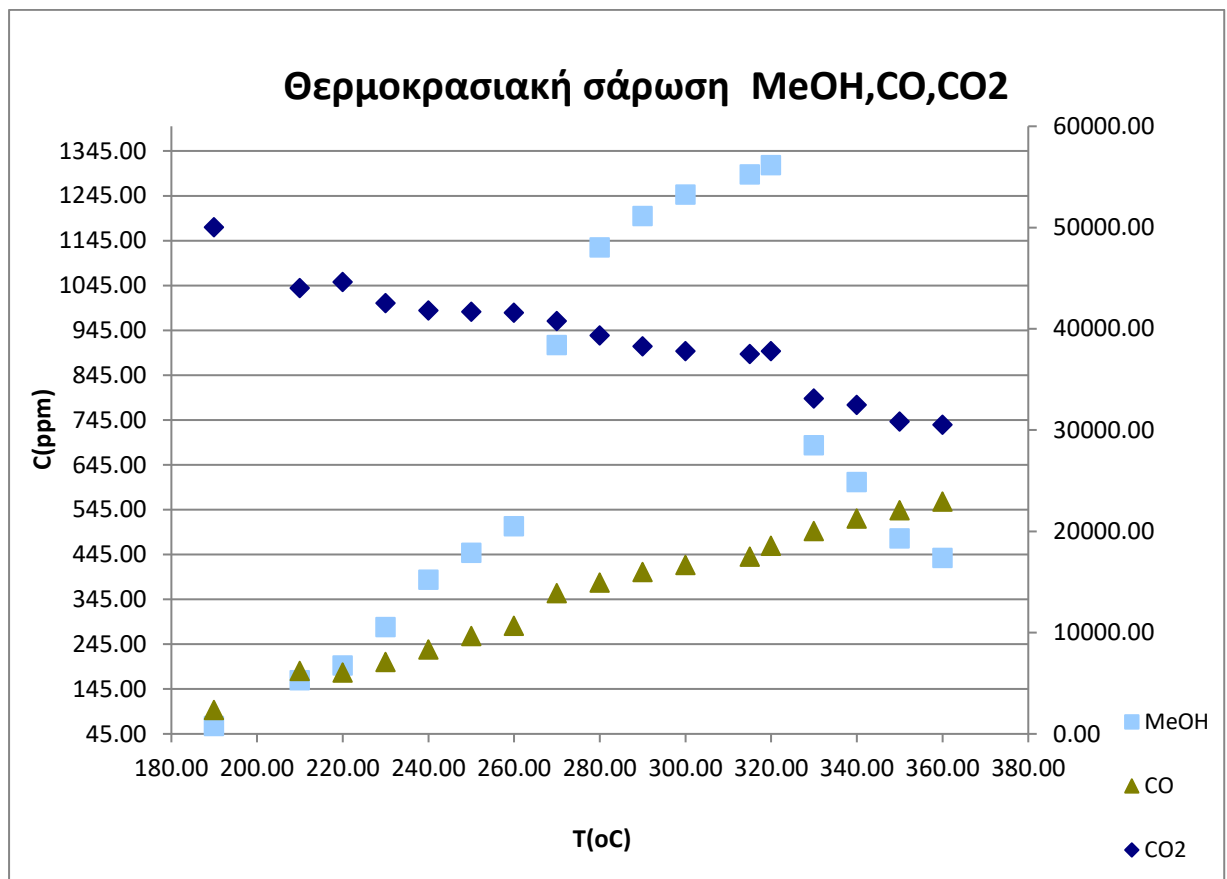
Β' Σειρά Πειραμάτων: «Θερμοκρασιακή σάρωση συστήματος σε σταθερή πίεση (P= 40bar) με καταλύτη μικρής κοκκομετρίας»

- Καταλύτης κοκκομετρίας $0.315\text{mm} < d < 0.400\text{mm}$
- Μίγμα αερίων αντιδρώντων σύστασης 5.5% CO₂, 26.7% H₂, 67.8% He, συνολικής ογκομετρικής παροχής 60ml/min.
- Πίεση 40bar.

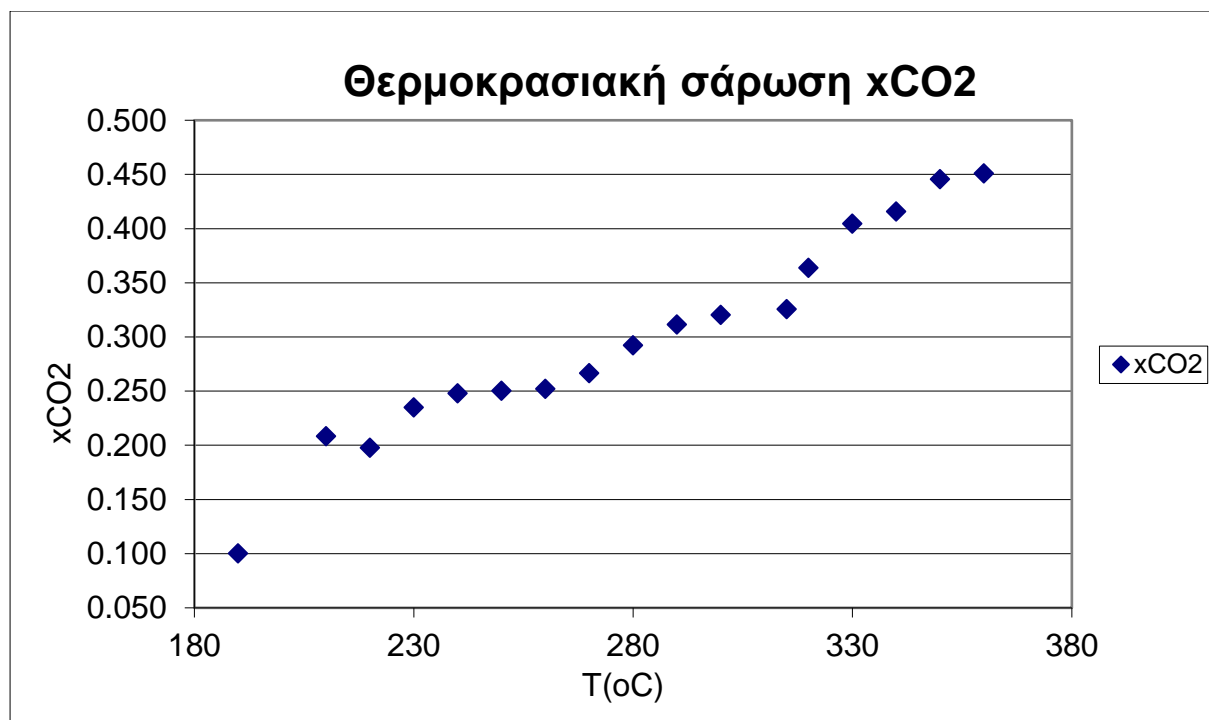
Πίνακας 17: Αποτελέσματα β' πειράματος

T°C	MeOH (ppm)	CO (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₃ H ₈ (ppm)	CO ₂ (ppm)	ΔCO ₂ (ppm)	xCO ₂
150	106,97	0,00	0,00	0,00	52958,83	2638,4	0,047
160	104,24	0,00	0,00	0,00	52617,75	2979,5	0,054
170	87,74	345,39	0,00	0,00	51729,71	3867,6	0,070
180	65,73	917,67	0,00	0,00	49949,25	5648,0	0,102
190	62,11	2359,37	0,00	0,00	50016,64	5580,6	0,100
210	164,74	6224,61	0,34	0,00	44012,11	11585,2	0,208
220	197,68	6063,98	0,78	0,00	44608,42	10988,9	0,198
230	283,23	7104,46	1,46	0,00	42537,48	13059,8	0,235
240	388,90	8319,14	3,17	0,00	41817,21	13780,1	0,248
250	448,95	9653,80	4,68	0,00	41679,57	13917,7	0,250

260	508,25	10652,30	7,60	0,00	41577,81	14019,5	0,252
270	912,06	13892,72	23,61	0,00	40773,59	14823,7	0,267
280	1129,74	14922,63	32,21	0,00	39337,17	16260,1	0,292
290	1199,35	15970,12	43,42	0,00	38272,18	17325,1	0,312
300	1247,70	16677,87	55,97	0,00	37792,28	17805,0	0,320
315	1292,48	17480,90	62,97	0,00	37496,45	18100,8	0,326
320	1313,35	18562,33	90,86	1,41	37792,28	17805,0	0,364
330	688,80	20028,90	150,09	3,46	33096,80	22500,5	0,405
340	606,76	21264,26	192,02	3,77	32478,44	23118,8	0,416
350	480,84	22085,31	234,19	5,48	30827,13	24770,1	0,446
360	437,30	22944,62	290,37	7,24	30525,82	25071,5	0,451



Γράφημα 36: Θερμοκρασιακή σάρωση MeOH,CO,CO₂β' πείραμα



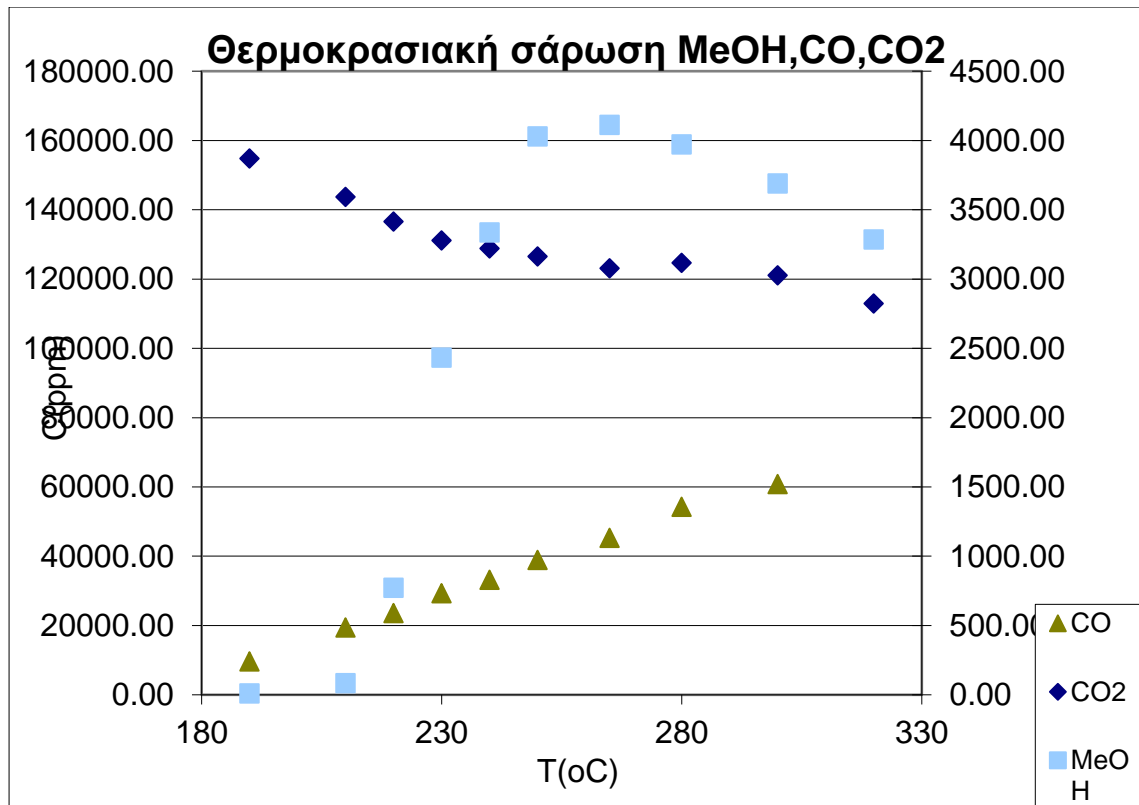
Γράφημα 37: Θερμοκρασιακή σάρωση xCO₂ β' πείραμα

Γ' Σειρά Πειραμάτων: «Θερμοκρασιακή σάρωση συστήματος σε σταθερή πίεση (P=20bar) με αναλογία ογκομετρικής παροχής αντιδρώντων 1:5»

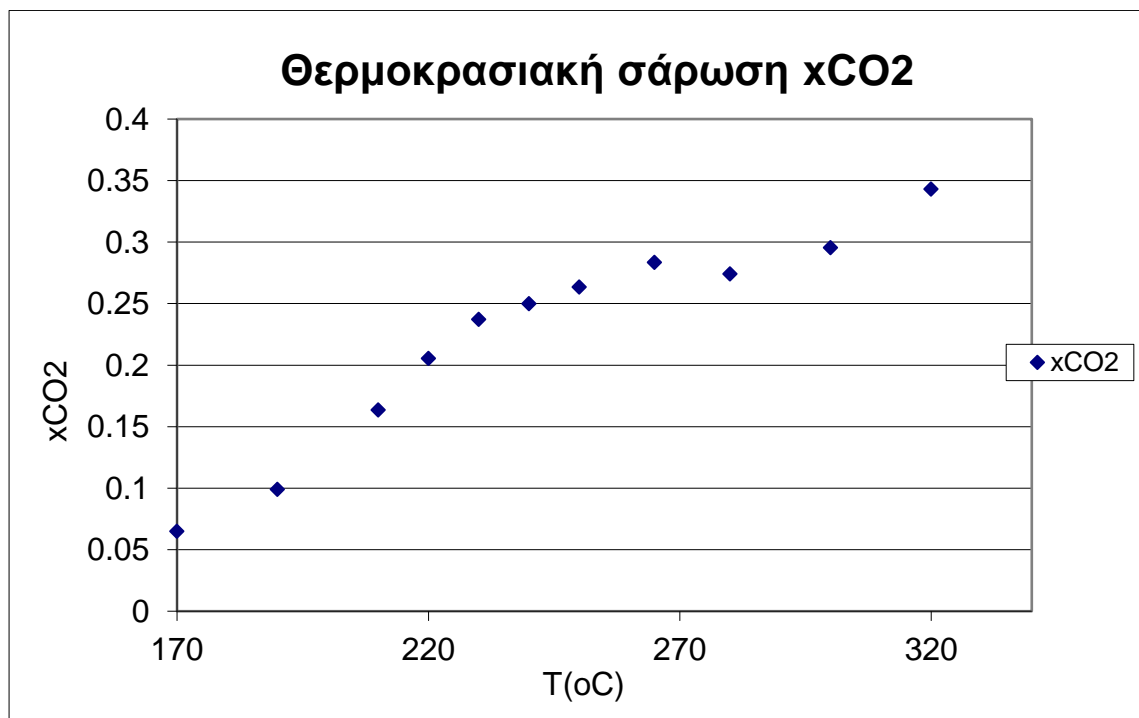
- Δύο ρεύματα αντιδρώντων, το ένα ογκομετρικής παροχής 10ml/min CO₂ και το δεύτερο 50ml/min H₂.
- Πίεση 20bar.

Πίνακας 18: Αποτελέσματα γ' πειράματος

T°C	MeOH (ppm)	CO (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₃ H ₈ (ppm)	CO ₂ (ppm)	ΔCO ₂ (ppm)	xCO ₂
102	0	0	3	0	168633,0	3186,7	0,02
115	0	0	0	0	167285,3	4534,4	0,03
130	0	0	0	0	161076,1	10743,6	0,06
150	0,00	0,00	0,00	0,00	162589,8	9229,9	0,05
170	0,00	0,00	0,00	0,00	160671,3	11148,4	0,06
190	9,82	0,00	0,80	0,00	154829,2	16990,5	0,10
210	84,51	9657,82	3,85	0,00	143733,9	28085,8	0,16
220	772,44	19456,18	6,32	0,00	136556,8	35262,94	0,21
230	2432,87	23619,32	11,01	0,00	131102,0	40717,71	0,24
240	3336,28	29366,49	18,30	0,00	128876,7	42943,01	0,25
250	4028,27	33168,16	30,63	0,00	126555,5	45264,18	0,26
265	4112,11	38902,23	54,55	0,00	123143,6	48676,09	0,28
280	3971,14	45334,82	89,70	0,00	124724,1	47095,59	0,27
300	3690,22	54301,86	173,41	7,33	121078,8	52018,01	0,30
320	3286,74	60858,91	284,69	10,92	112902,7	58917,01	0,34



Γράφημα 38: Θερμοκρασιακή σάρωση MeOH,CO,CO₂' πείραμα



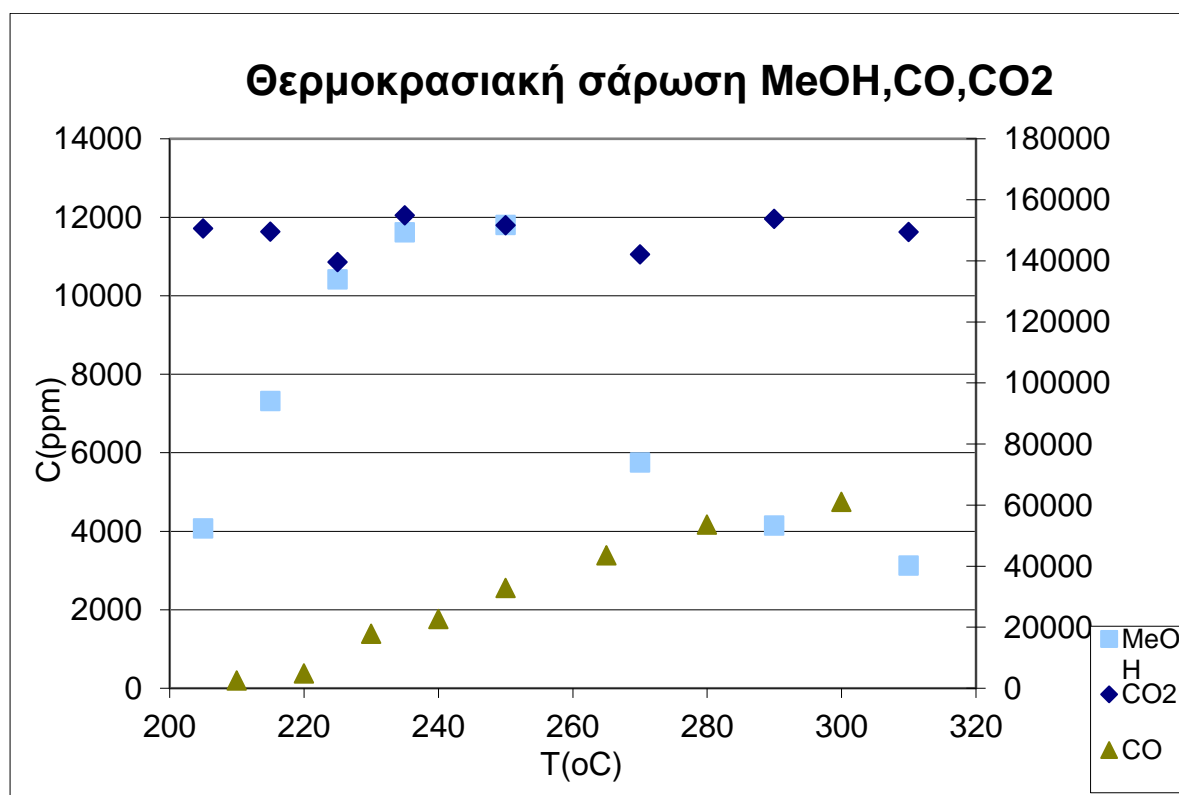
Γράφημα 39: Θερμοκρασιακή σάρωση xCO₂' πείραμα

Δ' Σειρά Πειραμάτων: «Θερμοκρασιακή σάρωση συστήματος σε σταθερή πίεση (P= 20bar) με αναλογία ογκομετρικής παροχής αντιδρώντων 1:5 και ρεύμα αραίωσης»

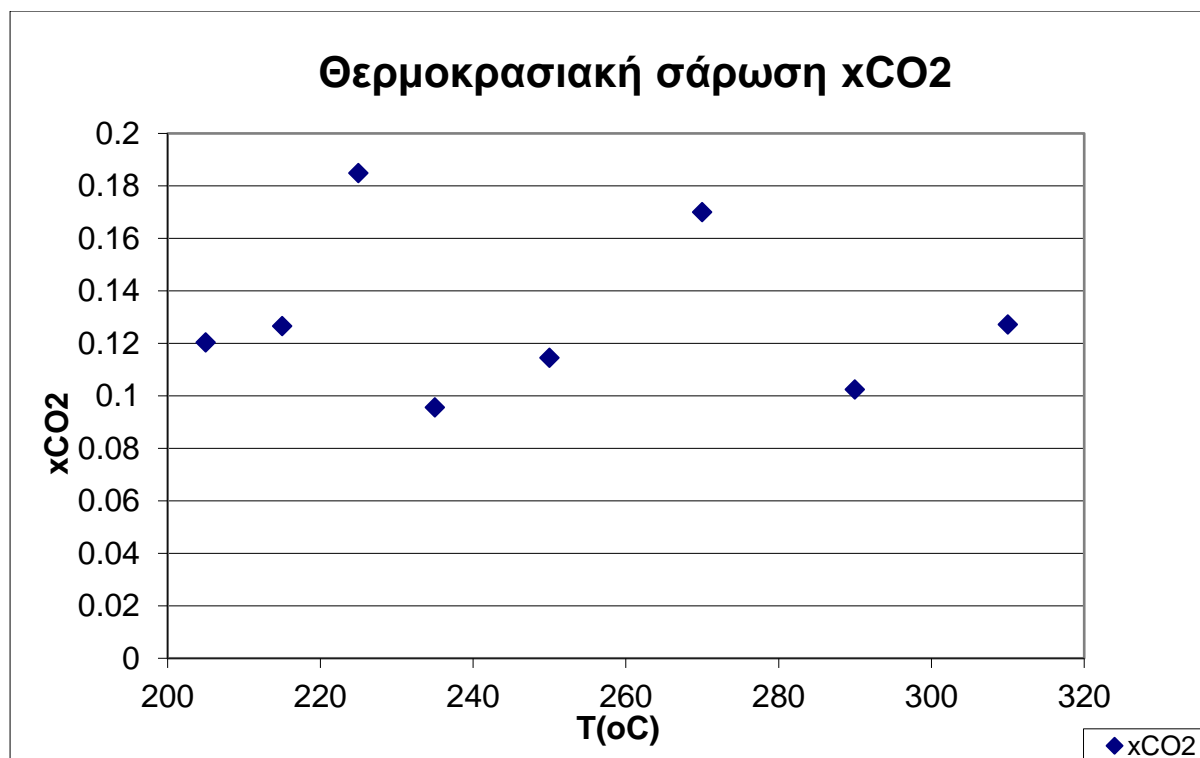
- Δύο ρεύματα αντιδρώντων, το ένα ογκομετρικής παροχής 10ml/min CO₂ και το δεύτερο 50ml/min H₂ και ένα ρεύμα He ογκομετρικής παροχής 220ml/min ενώθηκε με την έξοδο του αντιδραστήρα
- Πίεση 20bar.

Πίνακας 19: Αποτελέσματα δ' πειράματος

T°C	MeOH (ppm)	CO (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₃ H ₈ (ppm)	CO ₂ (ppm)	ΔCO ₂ (ppm)	xCO ₂
205	4066,5	2517,8	0,0	0	150645	20607	0,120
215	7320,4	4877,1	0,0	0	149576	21676	0,127
225	10413,2	17846,7	0,0	0	139583	16836	0,185
235	11612,5	22657,9	13,1	0	154886	22259	0,096
250	11805,2	32800,5	17,8	0	151640	19613	0,115
270	5747,3	43515,0	50,9	0	142130	29122	0,170
290	4140,0	53615,2	100,0	0	153703	27553	0,102
310	3127,7	61004,6	160,3	0	149464	21788	0,127



Γράφημα 40: Θερμοκρασιακή σάρωση MeOH, CO, CO₂ δ' πείραμα



Γράφημα 41: Θερμοκρασιακή σάρωση xCO₂ δ' πείραμα

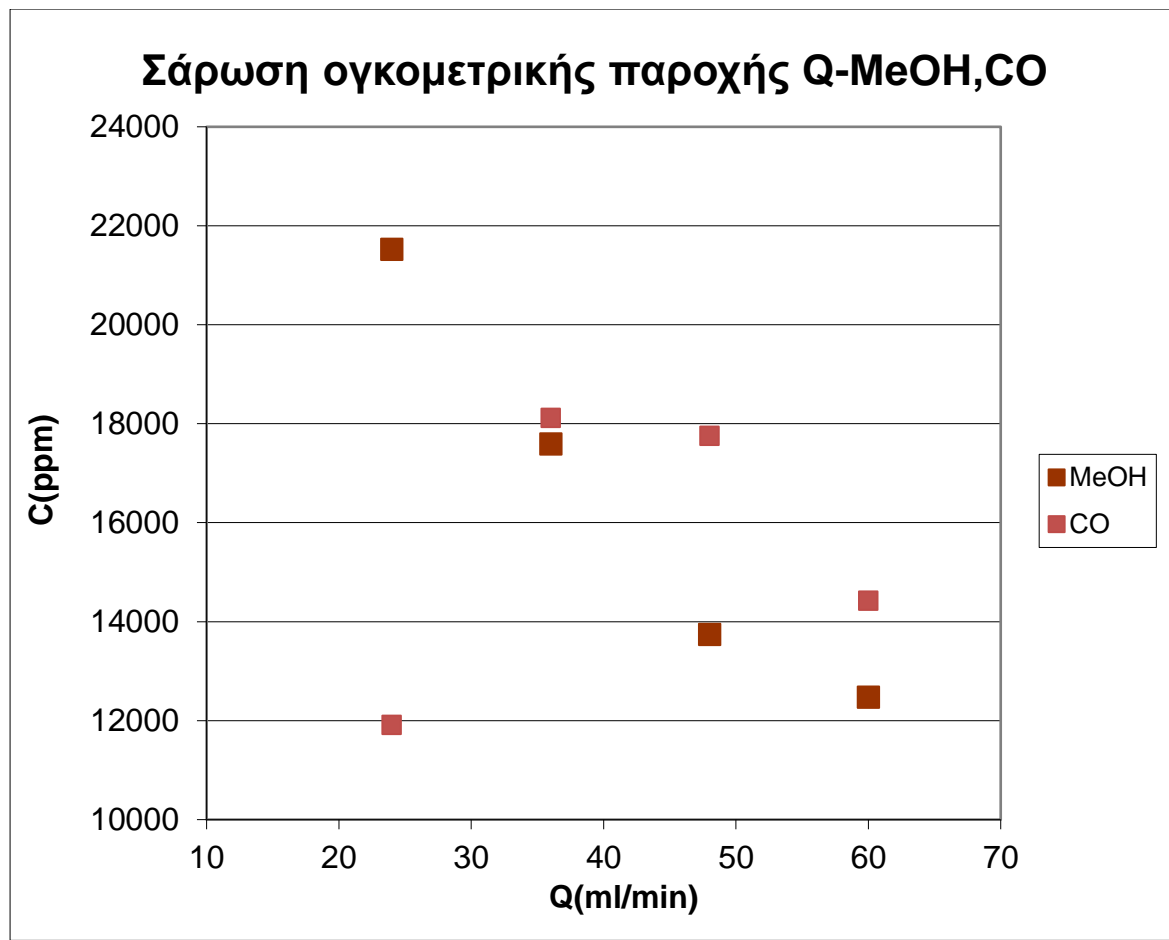
Ε' Σειρά Πειραμάτων: «Μελέτη επίδρασης αύξησης χρόνου χώρου σε σταθερή πίεση (P=20bar) και θερμοκρασία(T= 225°C)»

- Θερμοκρασία, T= 225°C.
- Πίεση, P=20bar.

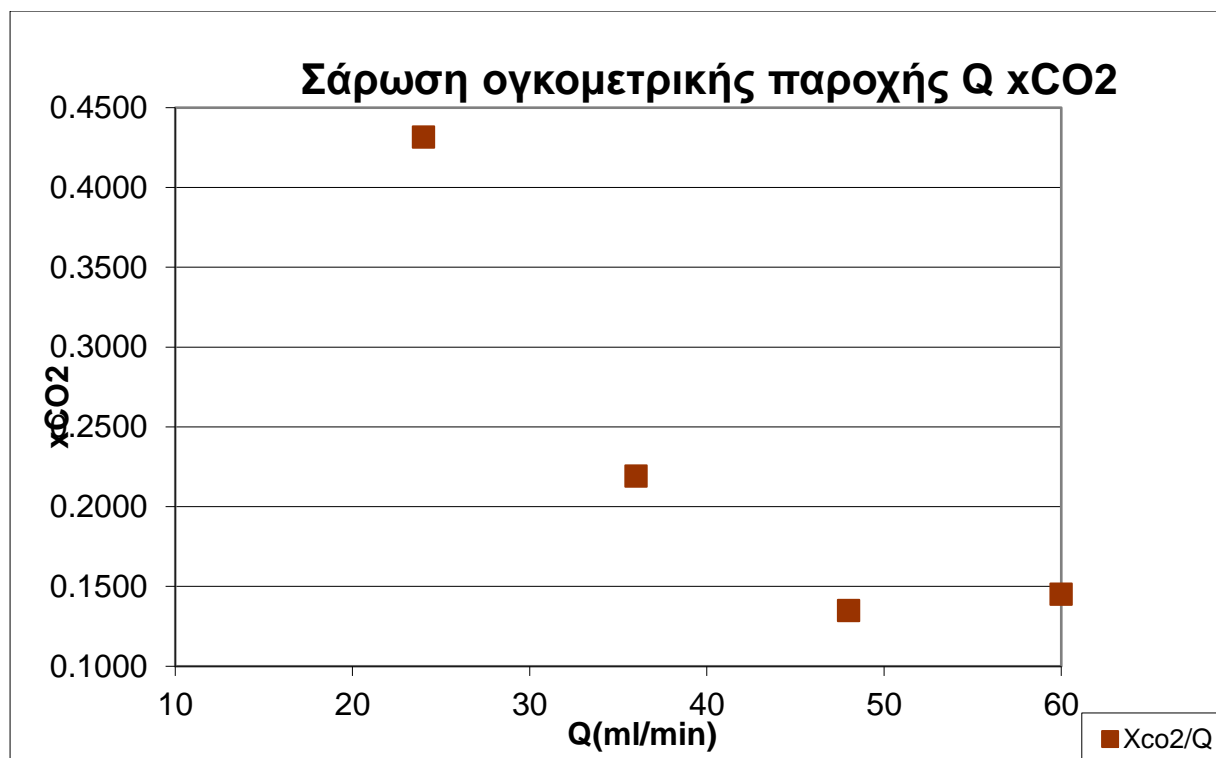
CO ₂	10ml/min	8ml/min	6ml/min	4ml/min
H ₂	50ml/min	40ml/min	30ml/min	20ml/min

Πίνακας 20: Αποτελέσματα ε' πειράματος

Q _{CO₂/H₂} (ml/min)	MeOH (ppm)	CO (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₃ H ₈ (ppm)	CO ₂ (ppm)	ΔCO ₂ (ppm)	xCO ₂
10\50	12476,2	14423,0	0,0	0,0	146378,1	24874,0	0,145
8\40	13747,7	17758,2	0,0	0,0	155213,3	23132,9	0,135
6\30	17596,0	18120,1	0,0	0,0	133696,7	37555,5	0,219
4\20	21529,5	11914,8	0,0	0,0	97318,3	73933,9	0,432



Γράφημα 42: Παραγωγή MeOH,CO με σάρωση παροχών ε' πείραμα



Γράφημα 43: xCO₂ με σάρωση ογκομετρικών παροχών ε' πείραμα

Κατά την μελέτη της επίδρασης της **αύξησης του χρόνου χώρου** στο σύστημα παρατηρήθηκε σταδιακή **αύξηση της παραγόμενης μεθανόλης**. Αν και παρατηρήθηκε ταυτόχρονα μικρή μείωση του ρυθμού αντίδρασης (σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που καταγράφονται στο Γράφημα 19 και Γράφημα 20), επί το πλείστον υπήρξε αύξηση της εκλεκτικότητας του συστήματος προς την μεθανόλη και της μετατροπής του CO₂. Μοναδική εξαίρεση αποτελούσε η αύξηση του χρόνου χώρου κατά 20% όπου αν και η ποσότητα της παραγόμενης μεθανόλης αυξήθηκε, τόσο η μετατροπή του CO₂, όσο και η εκλεκτικότητα προς μεθανόλη μειώθηκαν ελαφρώς. Καθώς το σύστημα είναι διττό, γίνεται φανερό ότι οι παράγοντες που το επηρεάζουν παρουσιάζουν μεταβαλλόμενη συμπεριφορά που δεν ακολουθεί ευθεία πορεία. Στην συγκεκριμένη μεταβολή, προέκυψε πλην της αύξησης της μεθανόλης, σχετικά έντονη αύξηση και του CO γεγονός που απέφερε ένα ουδέτερο αν όχι αρνητικό αποτέλεσμα. Για να μπορέσει να χαρακτηριστεί λοιπόν, ένας παράγοντας θετικός ή ανασχετικός, πρέπει να ληφθεί υπόψη το σύνολο του συστήματος και οι συνθήκες του, όπως φάνηκε και από τις προηγούμενες έρευνες. (δες 45)

Z' Σειρά Πειραμάτων: «Μελέτη επίδρασης διαφορετικών αναλογιών των ογκομετρικών παροχών των αέριων αντιδρώντων σε σταθερή πίεση (P=20bar) και θερμοκρασία (T= 205°C), σε μεταβλητό χρόνο χώρου»

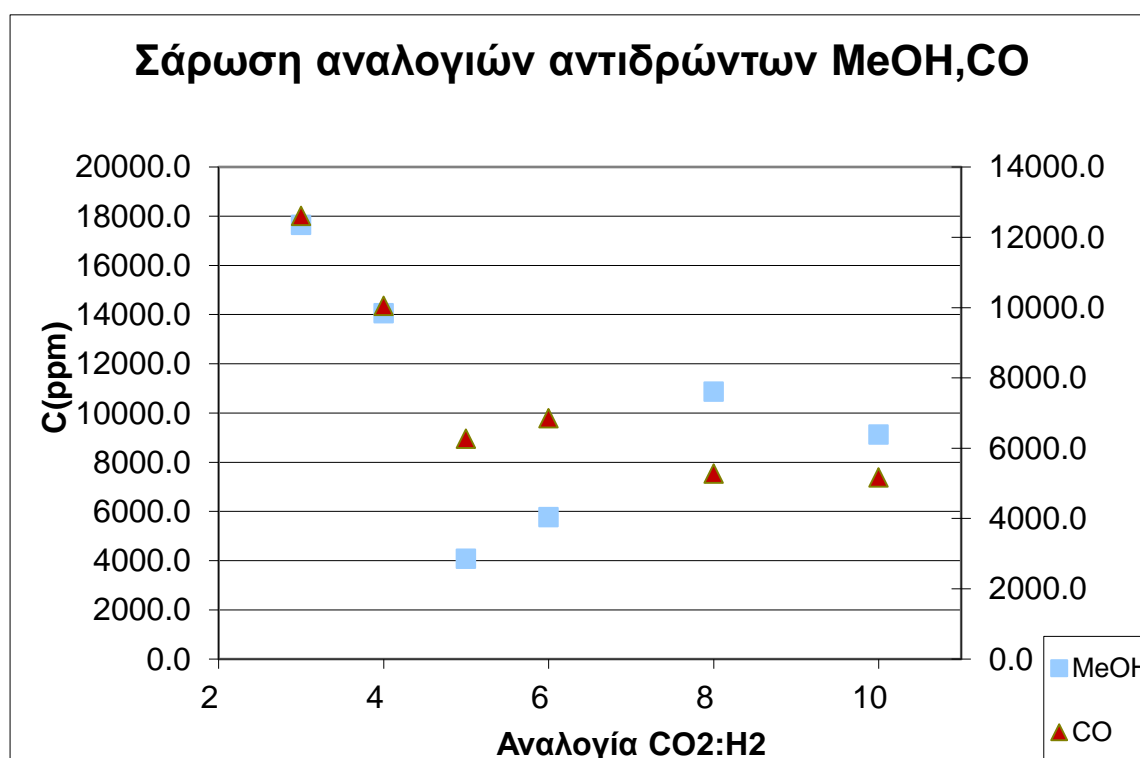
- Θερμοκρασία 205°C.
- Πίεση 20bar

CO ₂	6ml/min	6ml/min	6ml/min	10ml/min	6ml/min	6ml/min
H ₂	60ml/min	48ml/min	36ml/min	50ml/min	24ml/min	18ml/min

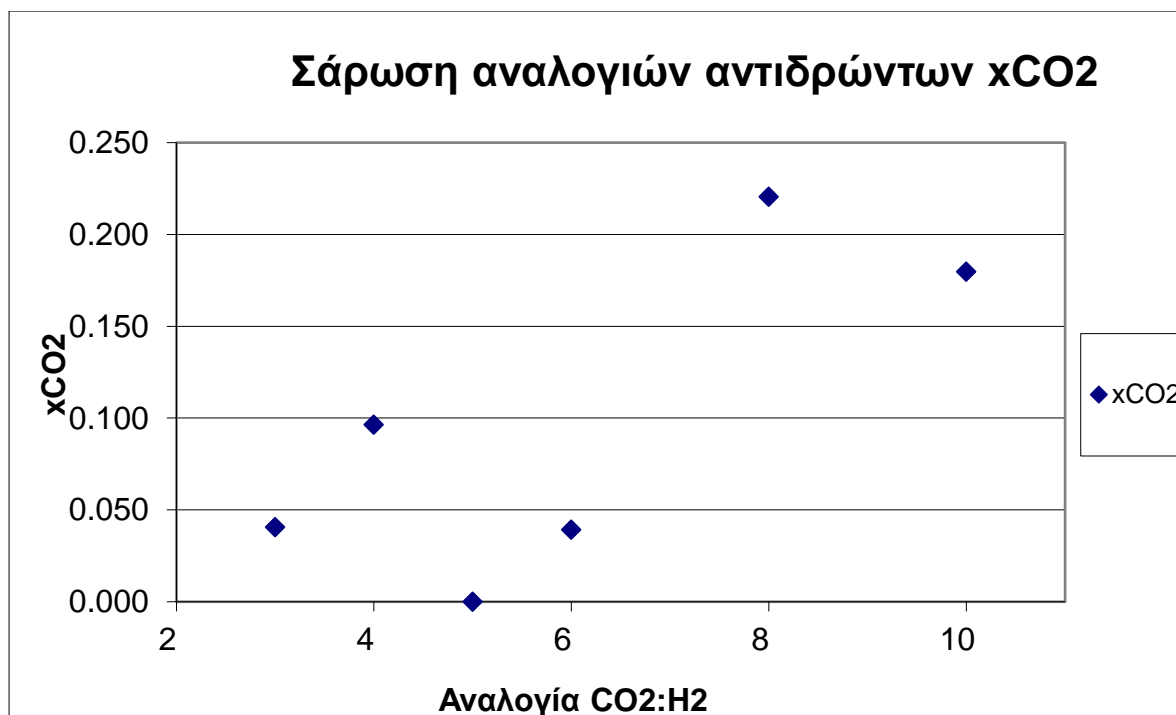
CO ₂ :H ₂	1:10	1:8	1:6	1:5	1:4	1:3
---------------------------------	------	-----	-----	-----	-----	-----

Πίνακας 21: Αποτελέσματα ζ' πειράματος

Q _{CO₂/H₂} (ml/min)	MeOH (ppm)	CO (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₃ H ₈ (ppm)	CO ₂ (ppm)	ΔCO ₂ (ppm)	χCO ₂	Αναλογία CO ₂ /H ₂
10\50	4084,7	6269,4	0,0	0,0	196631,1	25378,9	-0,137	1:5
6\60	9124,0	5171,3	0,0	0,0	88369,1	19362,8	0,180	1:10
6\48	10868,9	5275,7	0,0	0,0	90374,4	25566,0	0,221	1:8
6\36	5770,9	6856,6	0,0	0,0	140788,1	5758,4	0,039	1:6
6\24	14060,8	10054,0	0,0	0,0	175676,5	18740,5	0,096	1:4
6\18	17646,3	12609,5	0,0	0,0	230796,1	9263,0	0,041	1:3



Γράφημα 44: MeOH,CO με σάρωση αναλογιών CO₂:H₂ ζ' πείραμα



Γράφημα 45: xCO₂ με σάρωση αναλογιών CO₂:H₂ ζ' πείραμα

Μελετώντας τις αναλογίες των ογκομετρικών παροχών των αερίων, οι **δوو ελάχιστοι ρυθμοί παραγωγής μεθανόλης** παρατηρήθηκαν στην αναλογία 1:5 και 1:6, στις οποίες το σύστημα λειτουργεί σε σχετικά μικρό και μεσαίο, αντίστοιχα, χρόνο χώρου. Στην πρώτη επίσης, καταγράφηκε ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής CO, ενώ στην δεύτερη παρατηρείται η μικρότερη μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα και είναι πιθανό ότι παρόμοια συμπεριφορά θα επιδείκνυε και η αναλογία 1:5.¹⁰ Τα καλύτερα αποτελέσματα, ελήφθη στις αναλογίες 1:10 και 1:8 όπου το σύστημα λειτουργούσε σε ακόμα μικρότερους χρόνους χώρου από τις παραπάνω αναλογίες, γεγονός που υποδεικνύει ότι ανάμεσα στους δύο παράγοντες (χρόνος χώρου-αναλογία CO₂:H₂), η επίδραση της αναλογίας είναι σημαντικότερη.

Η' Σειρά Πειραμάτων: «Μελέτη επίδρασης μείωσης ογκομετρικής παροχής αντιδρώντων (διαφορετικές αναλογίες) σε σταθερή πίεση (P=20bar) και θερμοκρασία (T= 205°C), σε σταθερό χρόνο χώρου»

- Θερμοκρασία 205°C.
- Πίεση 20bar

i.

CO ₂	30ml/min	20ml/min	15ml/min	5ml/min
H ₂	90ml/min	90ml/min	90ml/min	90ml/min

¹⁰ Στην αναλογία 1:5, με χρήση 10ml/min CO₂ και 50ml/min H₂, συχνά παρουσιαζόντουσαν θέματα στην ρύθμιση της παροχής του CO₂, με αποτέλεσμα η μέτρηση του(και με την σειρά η μέτρηση της μετατροπής του) να μην είναι έμπιστη.

CO ₂ : H ₂	0.33:1	0.22:1	0.167:1	0.056:1
----------------------------------	--------	--------	---------	---------

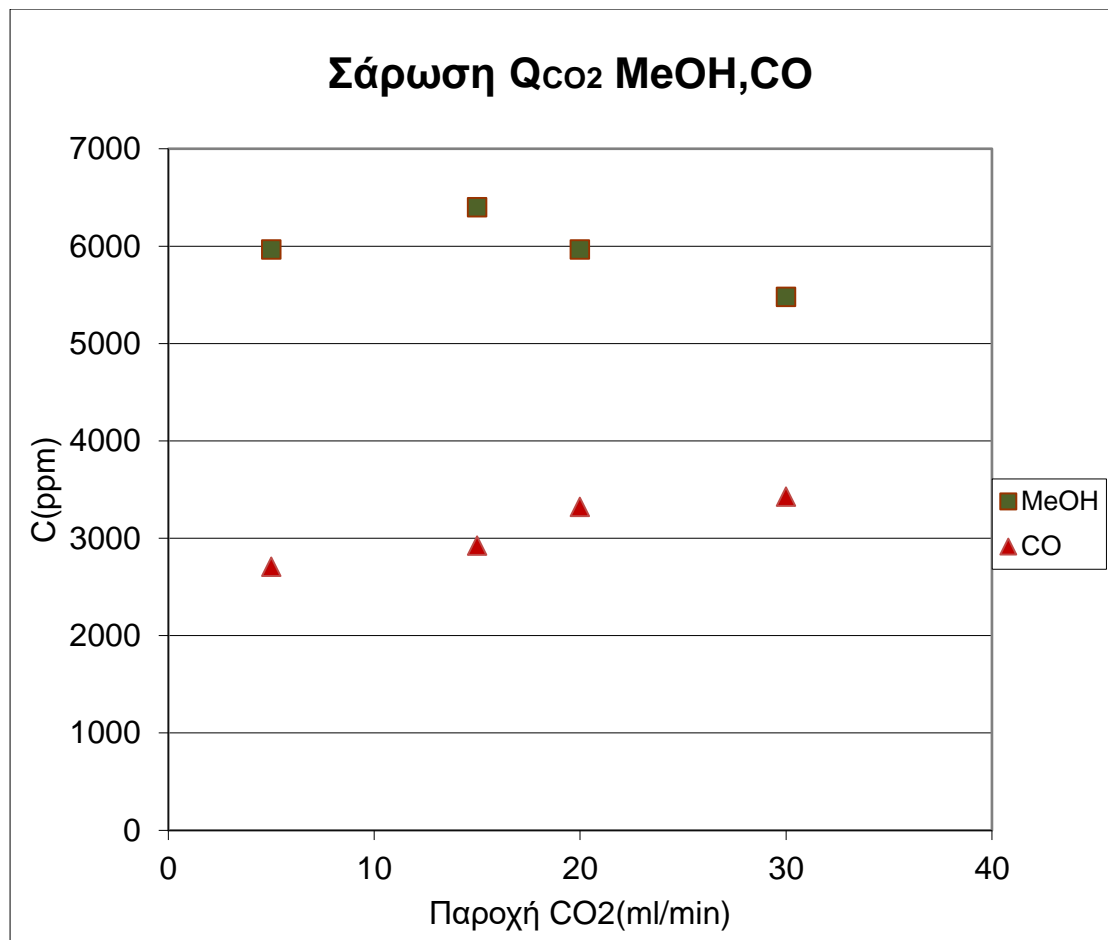
ii.

CO ₂	30ml/min	30ml/min	30ml/min	30ml/min	30ml/min
H ₂	90ml/min	60ml/min	30ml/min	20ml/min	12ml/min
CO ₂ : H ₂	1:3	1:2	1:1	1:0.67	1:0.4

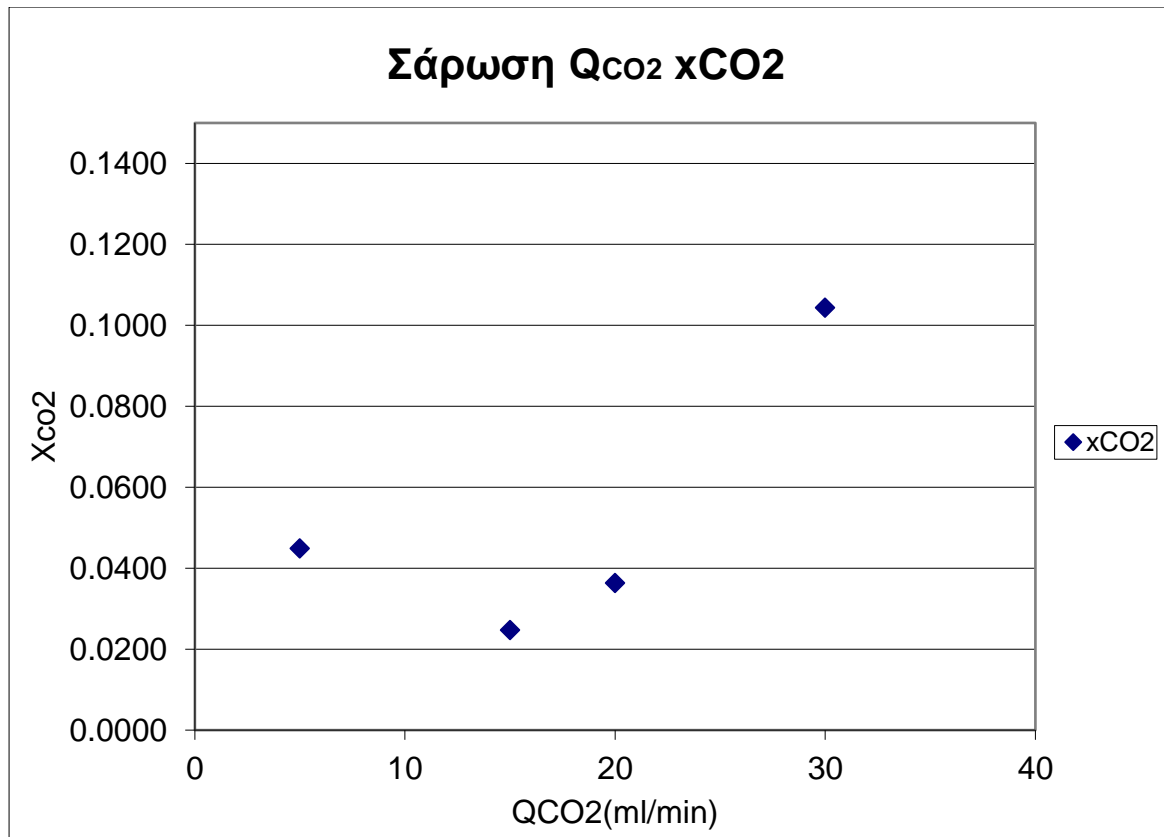
i.

Πίνακας 22: Αποτελέσματα η1' πειράματος

Q _{CO₂/H₂} (ml/min)	MeOH (ppm)	CO (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₃ H ₈ (ppm)	CO ₂ (ppm)	ΔCO ₂ (ppm)	xCO ₂
30\90	5478,4	3427,5	0,0	0,0	271271,0	31611,8	0,1044
20\90	5964,8	3322,9	0,0		174700,4	11022,4	0,0364
15\90	6398,0	2924,5	0,0		122593,4	7492,9	0,0247
5\90	5965,9	2709,1	0,0		22249,7	13602,0	0,0449



Γράφημα 46: MeOH,CO με σάρωση ογκομετρικής παροχής CO₂ η1' πείραμα

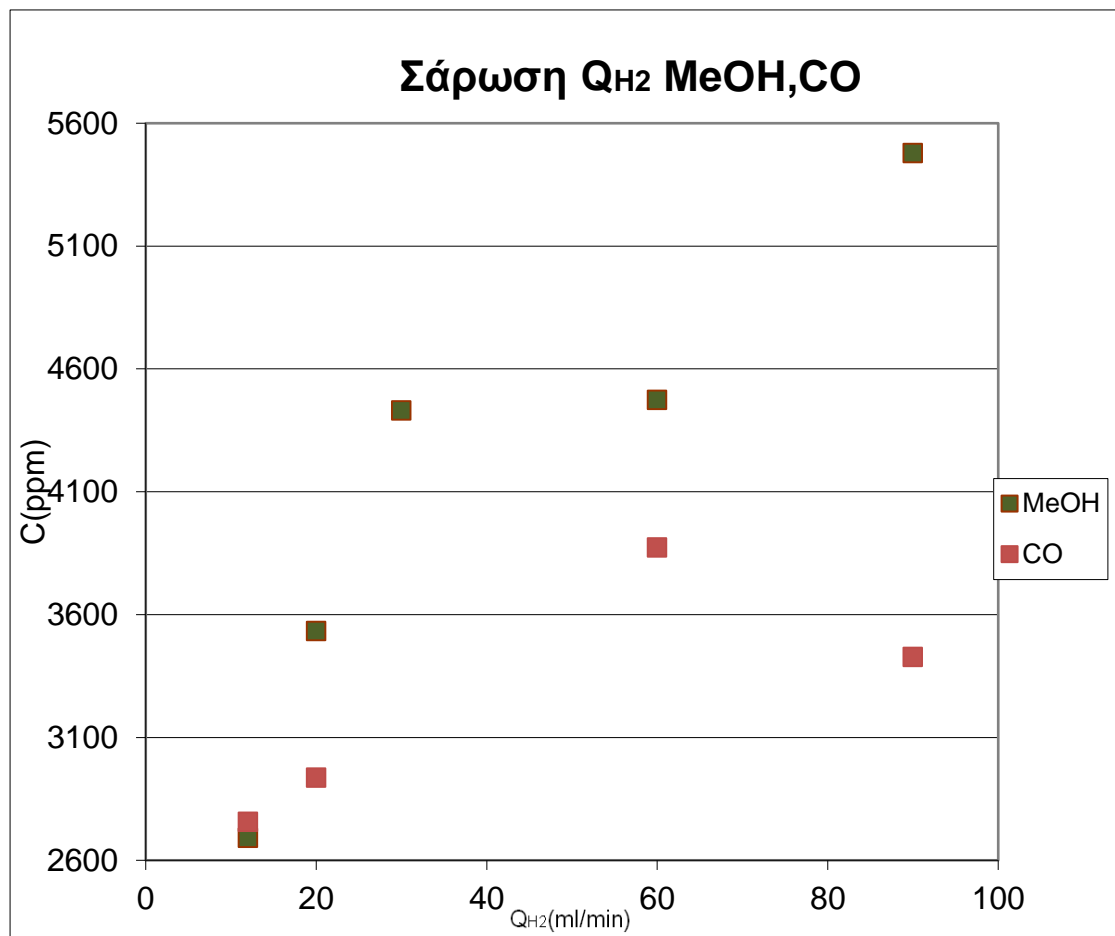


Γράφημα 47: x_{CO_2} με σάρωση ογκομετρικής παροχής CO_2 η1' πείραμα

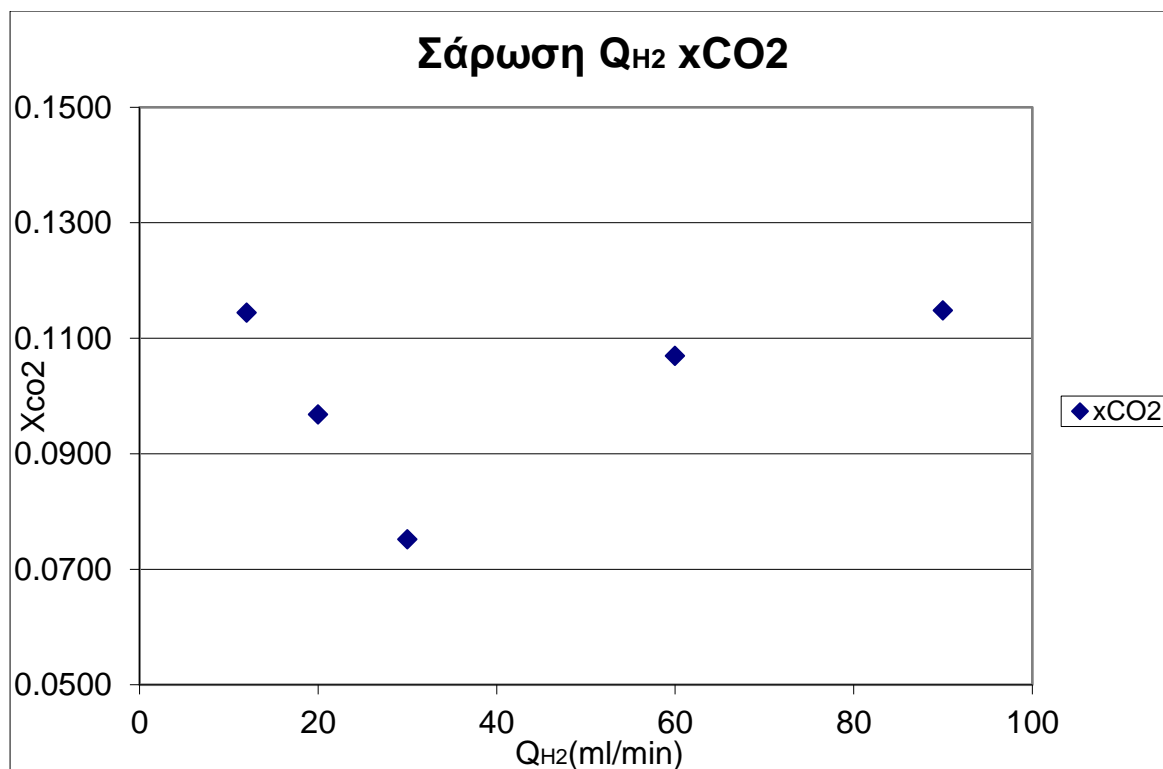
ii.

Πίνακας 23: Αποτελέσματα η2' πειράματος

Q_{CO_2/H_2} (ml/min)	MeOH (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	ΔCO_2 (ppm)	x_{CO_2}
30\90	5478,4	3427,5	268102,3	34780,5	0,115
30\60	4474,1	3873,6	270490,9	32391,9	0,107
30\30	4430,7	2473,7	280105,0	22777,8	0,075
30\20	3532,9	2936,8	273554,4	29328,4	0,097
30\12	2691,3	2756,4	268223,6	34659,2	0,114



Γράφημα 48: MeOH, CO με σάρωση ογκομετρικής παροχής H_2 η2' πείραμα



Γράφημα 49: x_{CO_2} με σάρωση ογκομετρικής παροχής H_2 η2' πείραμα

Τελικώς, παρατηρούμε ότι στην πρώτη περίπτωση όπου μειώθηκε η παροχή του CO_2 δεν προέκυψαν αισθητές διαφορές στα προϊόντα ($MeOH$ και CO). Αντιθέτως, η αντίστοιχη μείωση στο H_2 επέφερε πτώση έως και 50% στην παραγόμενη $MeOH$, ενώ στο CO η μείωση ήταν επί το πλείστον μη αξιοσημείωτη πλην της περίπτωσης ίσης ογκομετρικής παροχής H_2 και CO_2 , στην οποία παρατηρείται έντονη μείωση τόσο στο CO , όσο και στην μετατροπή του CO_2 (ελάχιστες τιμές και στις δύο περιπτώσεις). Αν και η αντίδραση παραγωγής του μονοξειδίου του άνθρακα είναι στοιχειομετρικά 1:1 ($CO_2 : H_2$), είναι πιθανό να ανταποκρίνεται καλύτερα σε μεγαλύτερες ή μικρότερες αναλογίες. Από την άλλη η 1:3 αντίδραση μεθανόλης επέδειξε έντονη μείωση όταν η παροχή έπεσε κάτω από το 1:1, επιδεικνύοντας έτσι ισχυρή αλληλεπίδραση με την παρουσία υδρογόνου.

Ακόμη, αν μελετήσουμε το σύστημα ως προς την αύξηση της περίσσειας H_2 στην πρώτη περίπτωση, παρατηρείται η σταδιακή αύξηση τόσο της εκλεκτικότητας όσο και του ρυθμού της σύνθεσης μεθανόλης εωσότου η περίσσεια H_2 φτάσει το ποσοστό 0.056:1 όπου παρατηρείται μείωση στην παραγωγή όλων των προϊόντων.

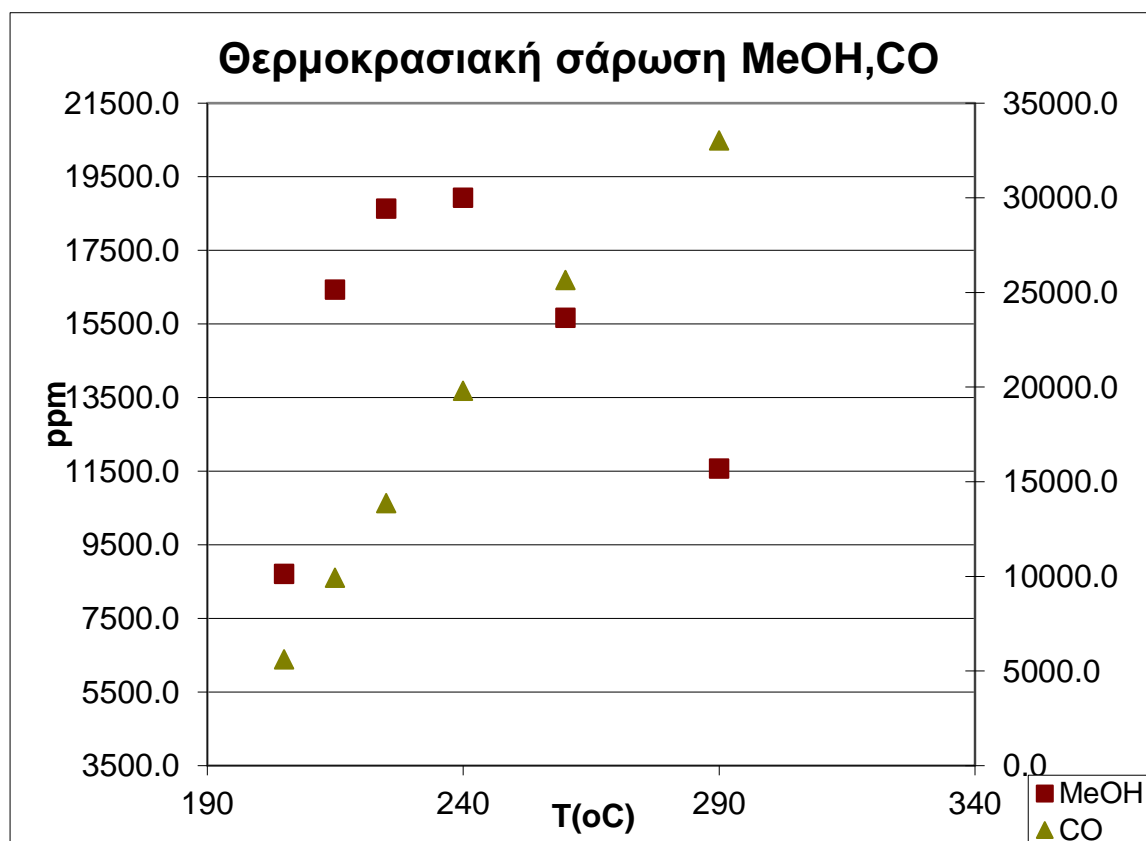
Θ' Σειρά Πειραμάτων: «Θερμοκρασιακή σάρωση συστήματος και μελέτη επίδρασης πίεσης σε ογκομετρική παροχή αντιδρώντων αναλογίας 1:8»

- Δύο ρεύματα αντιδρώντων, το ένα ογκομετρικής παροχής 8ml/min CO_2 και το δεύτερο 46ml/min H_2 , και ένα ρεύμα He ογκομετρικής παροχής 220ml/min ενώθηκε με την έξοδο του αντιδραστήρα
- Πίεση 10bar και 20bar.

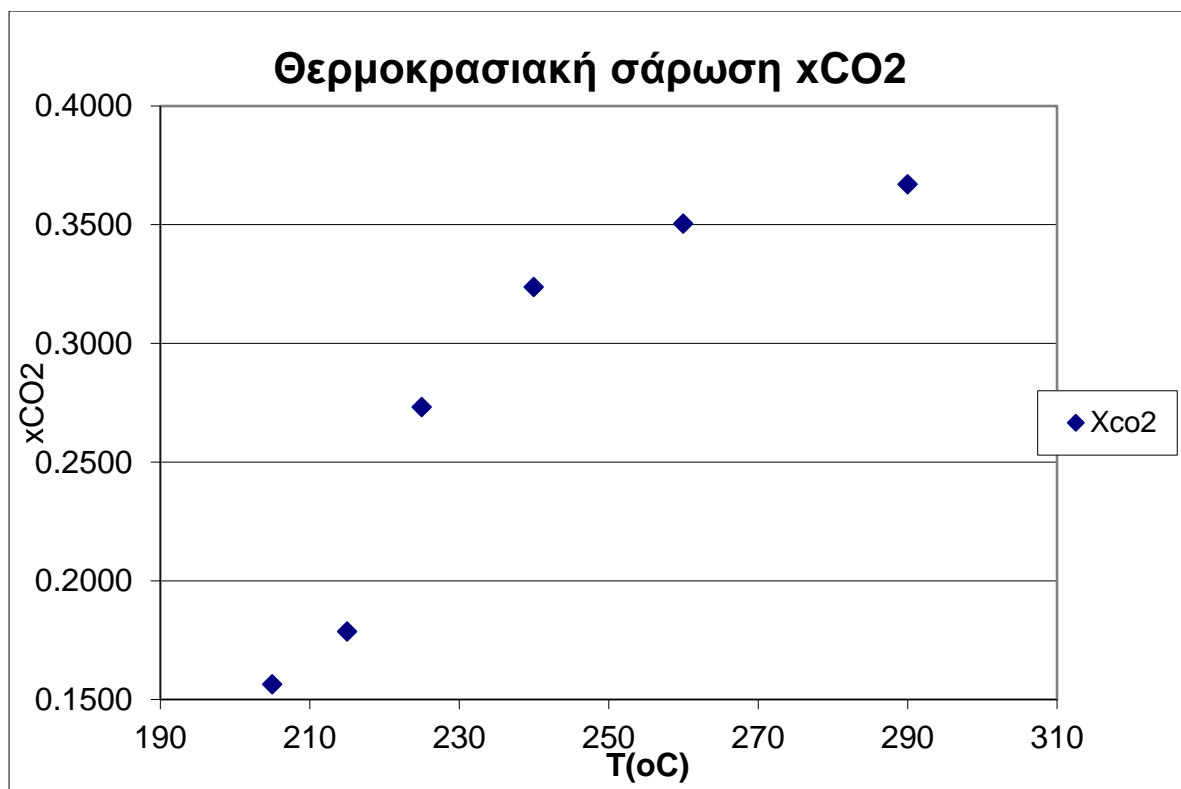
Πίνακας 24: Αποτελέσματα θ1' πειράματος

$Q_{ολ}$ (ml/min)	$T^{\circ}C$	$MeOH$ (ppm)	CO (ppm)	CH_4 (ppm)	C_3H_8 (ppm)	CO_2 (ppm)	ΔCO_2 (ppm)	x_{CO_2}
----------------------	--------------	-----------------	---------------	-----------------	-------------------	-----------------	------------------------	------------

54	205	8711,6	5619,2	0,0	0,0	97413,6	18137,5	0,16
	215	16433,5	9932,3	0,0	0,0	94063,0	20714,5	0,18
	225	18631,4	13862,3	0,0	0,0	79816,5	31672,0	0,27
	240	18926,8	19803,7	0,0	0,0	72201,5	37528,9	0,32
	260	15671,2	25652,2	0,0	0,0	68172,1	40628,0	0,35
	290	11573,0	33031,8	0,0	0,0	65671,5	42551,3	0,37



Γράφημα 50: Θερμοκρασιακή σάρωση MeOH,CO με αναλογία CO₂:H₂ 1:8 θ1' πείραμα

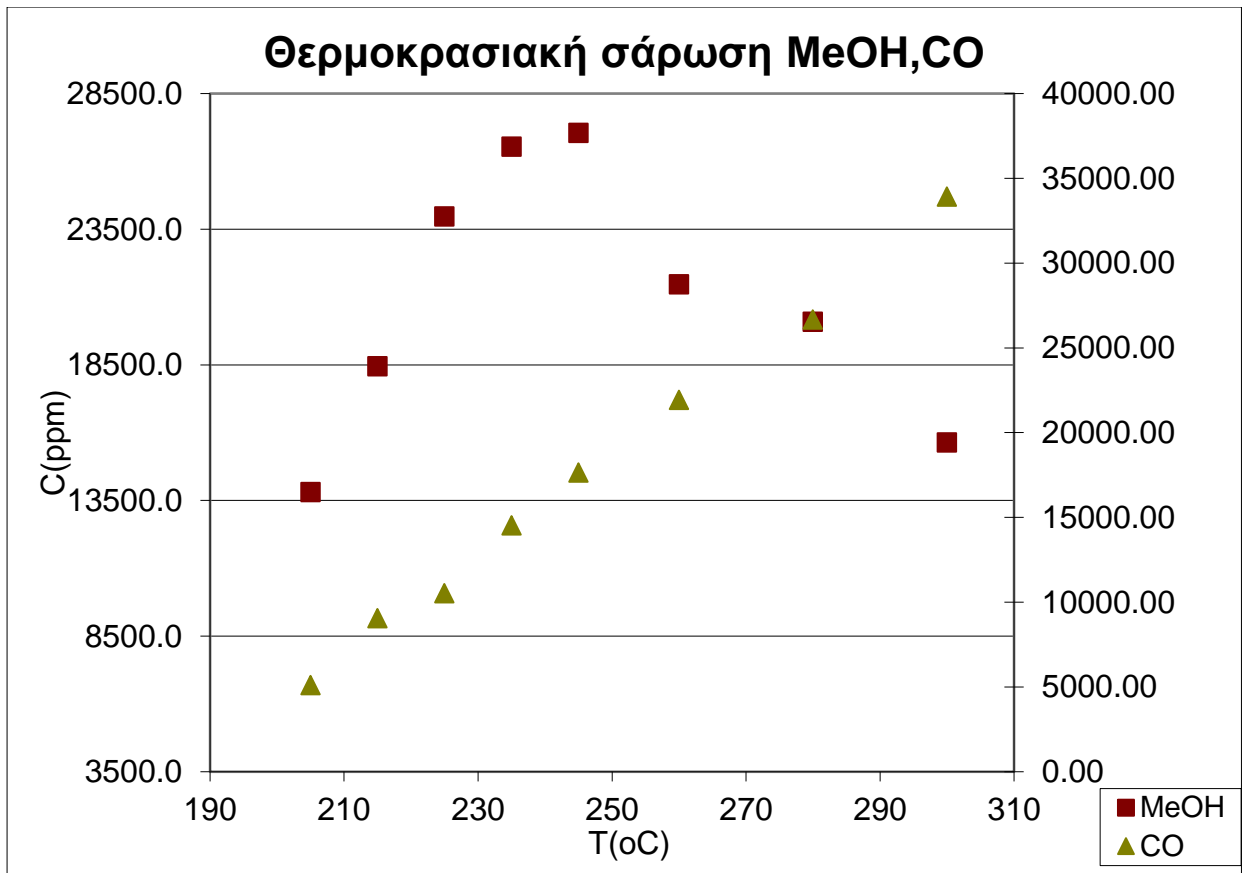


Γράφημα 51: Θερμοκρασιακή σάρωση xCO₂ με αναλογία CO₂:H₂ 1:8 θ1' πείραμα

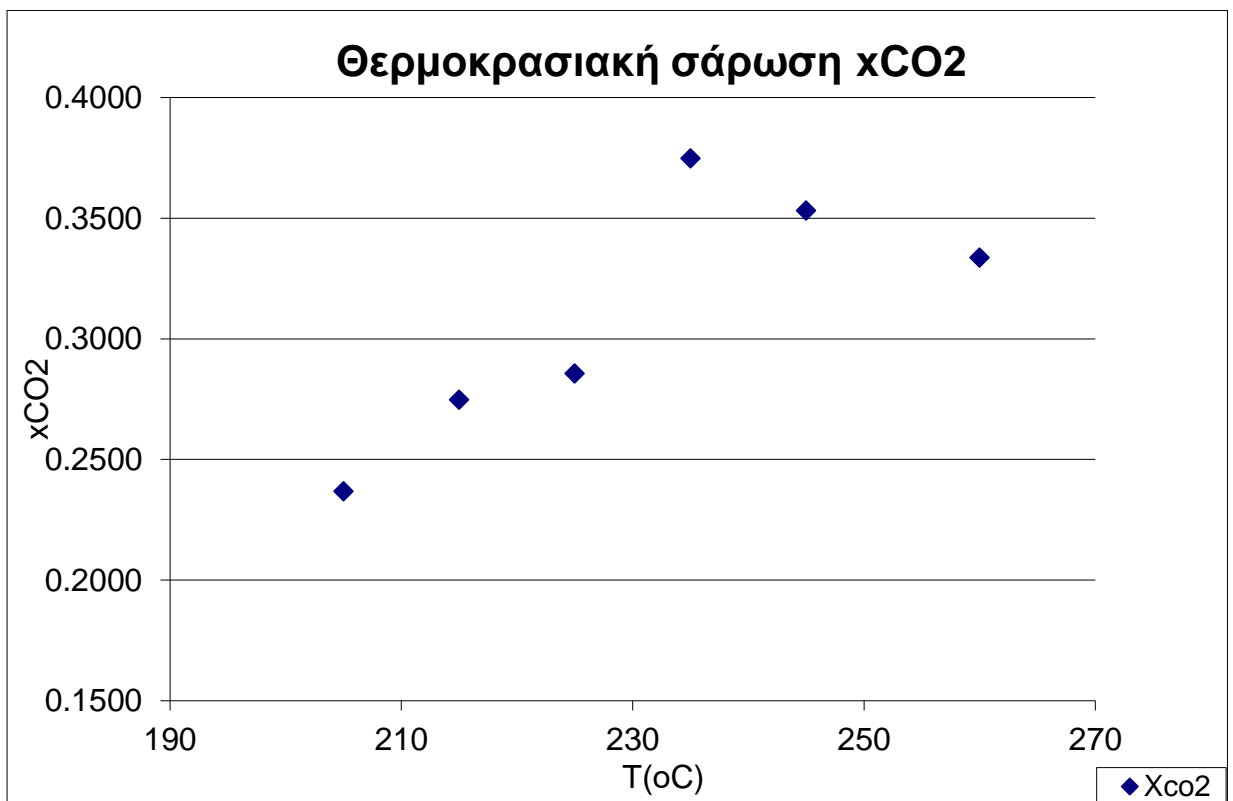
➤ Πίεση 20bar.

Πίνακας 25: Αποτελέσματα θ2' πειράματος

T°C	MeOH (ppm)	CO (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₃ H ₈ (ppm)	CO ₂ (ppm)	ΔCO ₂ (ppm)	xCO ₂
205	13809,1	5111,3	0,0	0,0	85296,3	27457,2	0,24
215	18446,6	9058,0	0,0	0,0	71807,0	37832,3	0,27
225	23976,4	10525,2	0,0	0,0	77944,6	33111,6	0,29
235	26542,7	14532,8	6,5	0,0	64499,5	43452,7	0,37
245	27050,3	17647,9	12,3	0,0	67753,6	40949,9	0,35
260	21467,4	21928,3	15,8	0,0	70701,7	38682,4	0,33
280	20084,0	26668,1	46,2	0,0	62712,5	44827,1	0,39
300	15644,8	33920,0	117,1	0,0	59799,3	47067,8	0,41



Γράφημα 52: Θερμοκρασιακή σάρωση MeOH,CO με αναλογία CO₂:H₂ 1:8 θ2' πείραμα



Γράφημα 53: xCO₂ με αναλογία CO₂:H₂ 1:8 θ2' πείραμα

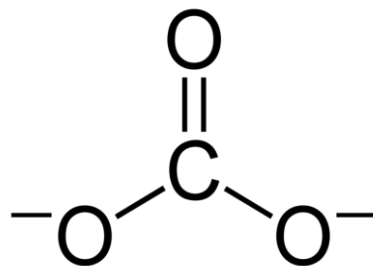
Μέρος Δεύτερο¹¹

- Δύο θερμοκρασιακές σαρώσεις (25,150-360°C).
- Πίεση 10 και 20bar.
- Ογκομετρική παροχή αερίων 9ml/min CO₂ και 46ml/min H₂.

Παρατηρήθηκαν οι βασικοί τύποι ενδιάμεσων:

❖ Carbonate/ καρβονύλιο

Ονομασία κατά IUPAC : ανθρακικό άλας(carbonate) ή τριοξειδοανθρακικός εστέρας
Πρόκειται είτε για άλας του ανθρακικού οξέος (H₂CO₃), που χαρακτηρίζεται από την παρουσία του ανθρακικού ιόντος, ενός πολυατομικού ιόντος με τον τύπο CO₃²⁻, είτε για ανθρακικό εστέρα, μια οργανική ένωση που περιέχει την ανθρακική ομάδα C (= O) (O⁻)₂. Αποτελεί το απλούστερο ανιόν οξοανθράκων και έχει χημικό τύπο: CO₃²⁻

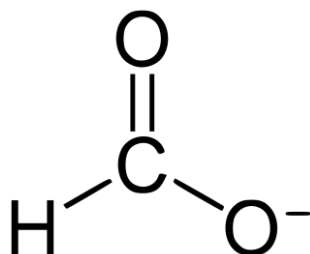


Εικόνα 15: Μοριακή δομή carbonate (51)

❖ Formate/ μυρμηκικό ενδιάμεσο

Ονομασία κατά IUPAC: μεθανοϊκός εστέρας

Πρόκειται για το ανιόν που προέρχεται από την αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος και αποτελεί το απλούστερο καρβοξυλικό ανιόν. Μπορεί να βρεθεί σε μορφή άλατος, εστέρα ή μυρμηκικού οξέος. Ο τύπος του παριστάνεται με διάφορους ισοδύναμους τρόπους: HCOO⁻ ή CHOO⁻ ή HCO₂⁻.



Εικόνα 16: Μοριακή δομή formate (52)

¹¹ Σε αυτό το τμήμα όπου αναφέρεται η συντόμευση MOH, σημαίνει μεθοξύλιο(methoxy)-το ενδιάμεσο της υδρογόνωσης CO₂ προς μεθανόλη.

Κυμματαριθμοί

Πίνακας 26: Κυμματαριθμοί απορροφημένων ειδών σε 10bar

<i>P(bar)</i>	25°C		150°C	
10	Είδος	Κυμματαριθμός (cm ⁻¹)	Είδος	Κυμματαριθμός (cm ⁻¹)
	MOH	-	MOH	1033,66
	CO2	2304.52- 2379.73,673.04- 684.6	CO2	2300.66- 2379.73,647.96- 684.6
		,3598.52-3727.73		,3596.59-3727.73
	CO	-	CO	-
	Carbonate	1440,56	Carbonate	-
	Formate	-	Formate	1587,13

<i>P(bar)</i>	200°C		250°C	
10	Είδος	Κυμματαριθμός (cm ⁻¹)	Είδος	Κυμματαριθμός (cm ⁻¹)
	MOH	1006.6, 2962.13*	MOH	1031.73, 2977.55
	CO2	2302.59- 2379.73,655.679- 682.67 ,3596.59-3729.66	CO2	2302.59-2379.73, 651.82-688.46 , 3600.45- 3729.66
	CO	-	CO	2107.81, 2175.31
	Carbonate	1330,64	Carbonate	1442,49
	Formate	1583,27	Formate	1585,2

<i>P(bar)</i>	300°C		360°C	
10	Είδος	Κυμματαριθμός (cm ⁻¹)	Είδος	Κυμματαριθμός (cm ⁻¹)
	MOH	1006.6, 2962.13*	MOH	1031.73, 2977.55
	CO2	2302.59- 2379.73,655.679- 682.67 ,3596.59-3729.66	CO2	2302.59-2379.73, 651.82-688.46 , 3600.45- 3729.66
	CO	-	CO	2107.81, 2175.31
	Carbonate	1330,64	Carbonate	1442,49
	Formate	1583,27	Formate	1585,2

Πίνακας 27: Κυμματαριθμοί απορροφημένων ειδών σε 20bar

<i>P(bar)</i>	25°C	
20	Είδος	Κυμματαριθμός (cm ⁻¹)
	MOH	1004.73,1056.8
	CO2	2271.73-2379.73, 644.11-684.608 ,3598.52-3729.66
	CO	-
	Carbonate	1442,49
	Formate	-
	H2O	3349.75-3519.45

<i>P(bar)</i>	200°C		250°C	
20	Είδος	Κυμματαριθμός (cm ⁻¹)	Είδος	Κυμματαριθμός (cm ⁻¹)
	MOH	1054.87.6, 2965.98*	MOH	1031.73, 2973.7*
	CO2	2292.95- 2381.66,655.679- 682.67 3592.73-3729.66,	CO2	2294.88-2381.66, 653.75-677.45 ,3596.59-3727.73
	CO	-	CO	2173.38, 2113.6
	Formate/Carb	1610,27	Carbonate	1540,85
	Carbonate	1328,71	Formate	
	Formate	-	H2O	-
	H2O	3292.82-3423.03		

<i>P(bar)</i>	300°C		360°C	
20	Είδος	Κυμματαριθμός (cm ⁻¹)	Είδος	Κυμματαριθμός (cm ⁻¹)
	MOH	1060.66,1031.73	MOH	1002.8-1060.66
	CO2	2292.95-2381.66, 651.82-676.89	CO2	2294.88- 2381.66,655.68- 680.75
	CO	,3598.52-3729.66 2109.74, 2177.24	CO	, 3590.81- 3731.58 2107.81, 2179.17
	Carbonate	-	Carbonate	1523,49
	Formate	1361.5, 2981.41*, 1585.2	Formate	3014,19
	H2O	3424,96	H2O	3166,54

Απορρόφηση

Πίνακας 28: Ένταση απορρόφησης απορροφημένων ειδών σε 10bar

<i>P(bar)</i>	25°C		150°C	
10	Είδος	Απορρόφηση (a.u)	Είδος	Απορρόφηση (a.u)
	ΜΟΗ	-	ΜΟΗ	0,0811009
	CO2	1,31061	CO2	1,30771
		1,05129		1,21218
		0,628458		0,562041
	CO	-	CO	-
	CarbonaTe	0,0953661	CarbonaTe	-
	FormaTe	-	FormaTe	0,055182
H2O	0,1626	H2O	-	

<i>P(bar)</i>	200°C		250°C	
10	Είδος	Απορρόφηση (a.u)	Είδος	Απορρόφηση (a.u)
	ΜΟΗ	0,0822363	ΜΟΗ	0,087022
	CO2	1,12595	CO2	0,925076
		1,22456		1,20594
		0,497937		0,307028
	CO	-	CO	0,0246501 0,0381278
	CarbonaTe	-	CarbonaTe	0,0647722
	FormaTe	0,0581834	FormaTe	0,0316645
H2O	-	H2O	0,022004	

<i>P(bar)</i>	300°C		360°C	
10	Είδος	Απορρόφηση (a.u)	Είδος	Απορρόφηση (a.u)
	ΜΟΗ	0,0844627	ΜΟΗ	0,0551433
	CO2	0,701065	CO2	0,587122
		1,22395		1,27567
		0,236724		0,233024
CO	0,157918 0,202595	CO	0,243271 0,314631	
CarbonaTe	-	CarbonaTe	-	

	FormaTe	0,0571568 0,0388834 0,0557684	FormaTe	0,030592 -
	H2O	-	H2O	

Πίνακας 29: Ένταση απορρόφησης απορροφημένων ειδών σε 20bar

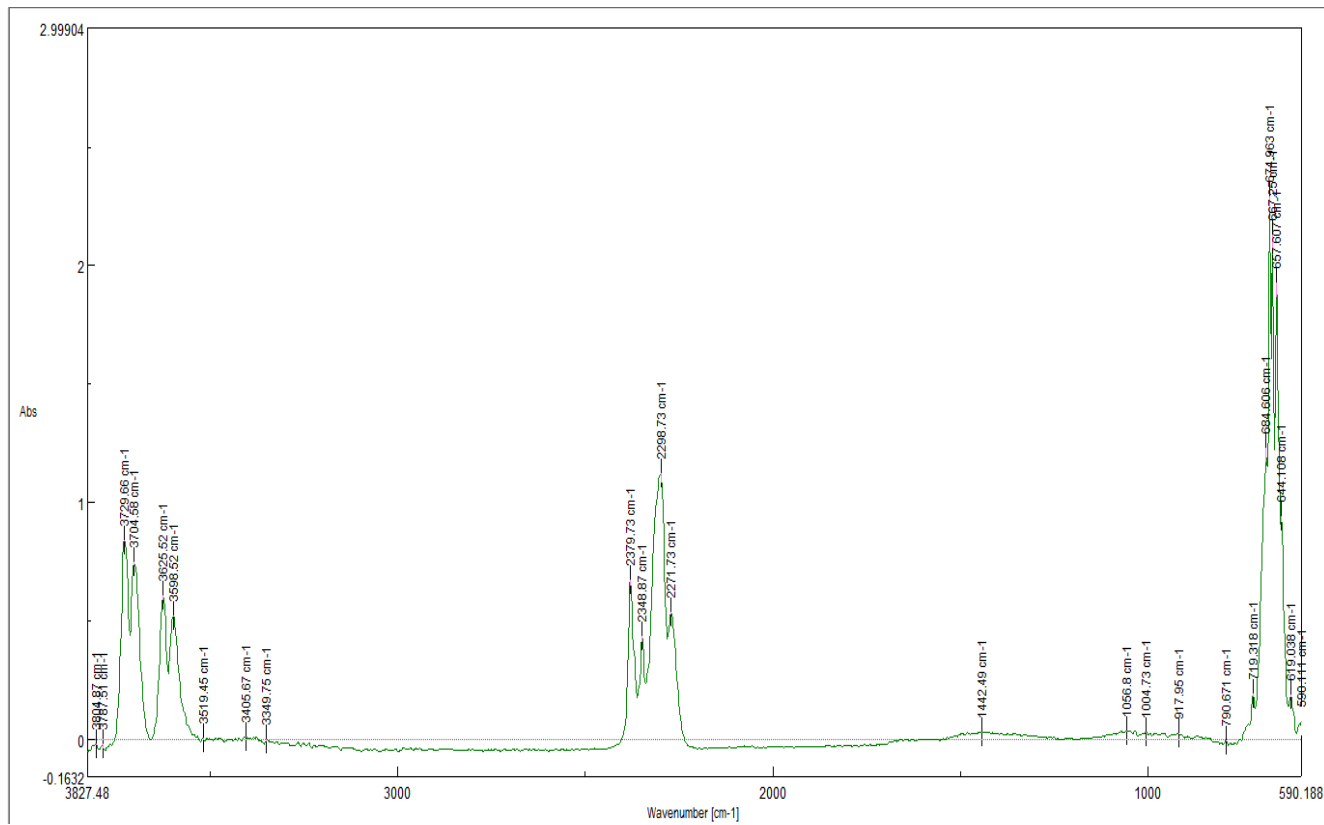
<i>P(bar)</i>	25°C	
20	Είδος	Απορρόφηση (a.u)
	MOH	0,0311031
		2,2844
		1,1182
	CO2	0,831546
	CO	-
	Carbonate	0,0263104
	Formate	-
	H2O	3349.75-3519.45

<i>P(bar)</i>	200°C		250°C	
20	Είδος	Απορρόφηση (a.u)	Είδος	Απορρόφηση (a.u)
	MOH	0,0375289	MOH	0,108102
		1,64179		1,19426
		1,33074		1,32022
		0,78548		0,59591
	CO	-	CO	0,0964094 0,0770777
	Formate/Carb	0,0270346	Carbonate	0,0678707
	Carbonate	-	Formate	-
	Formate	-	H2O	-
	H2O	0,00935698		-

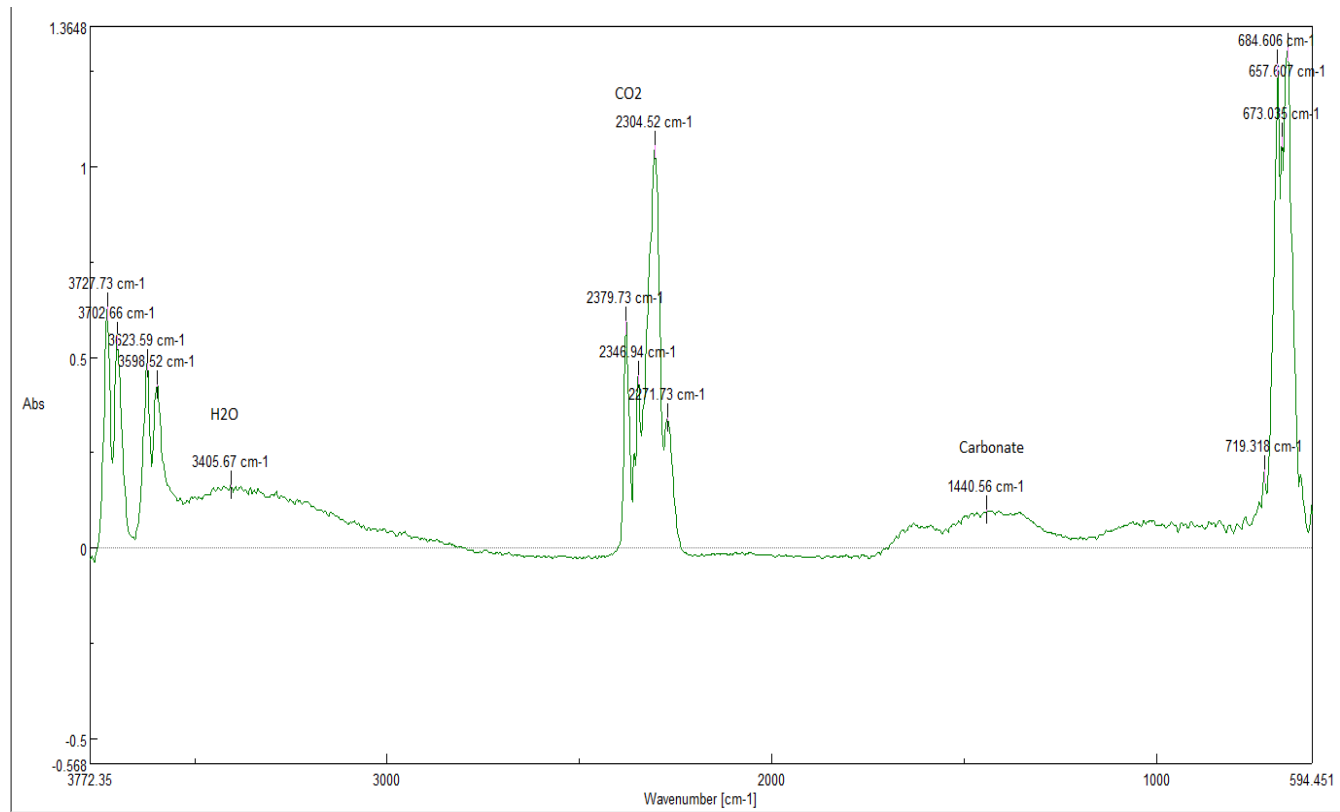
<i>P(bar)</i>	300°C		360°C	
20	Είδος	Απορρόφηση (a.u)	Είδος	Απορρόφηση (a.u)
	MOH	0,103159	MOH	0,0441451
		1,114340		1,199330
		1,291580		1,307800
		0,425346		0,349193
	CO	0,310061 0,233061	CO	0,58275 0,438732
	Carbonate	-	Carbonate	1523,49
	Formate	0,046753	Formate	0,034425

		0,0314725		
		0,0435583		
	H2O	0,0183373	H2O	-

T=25°C

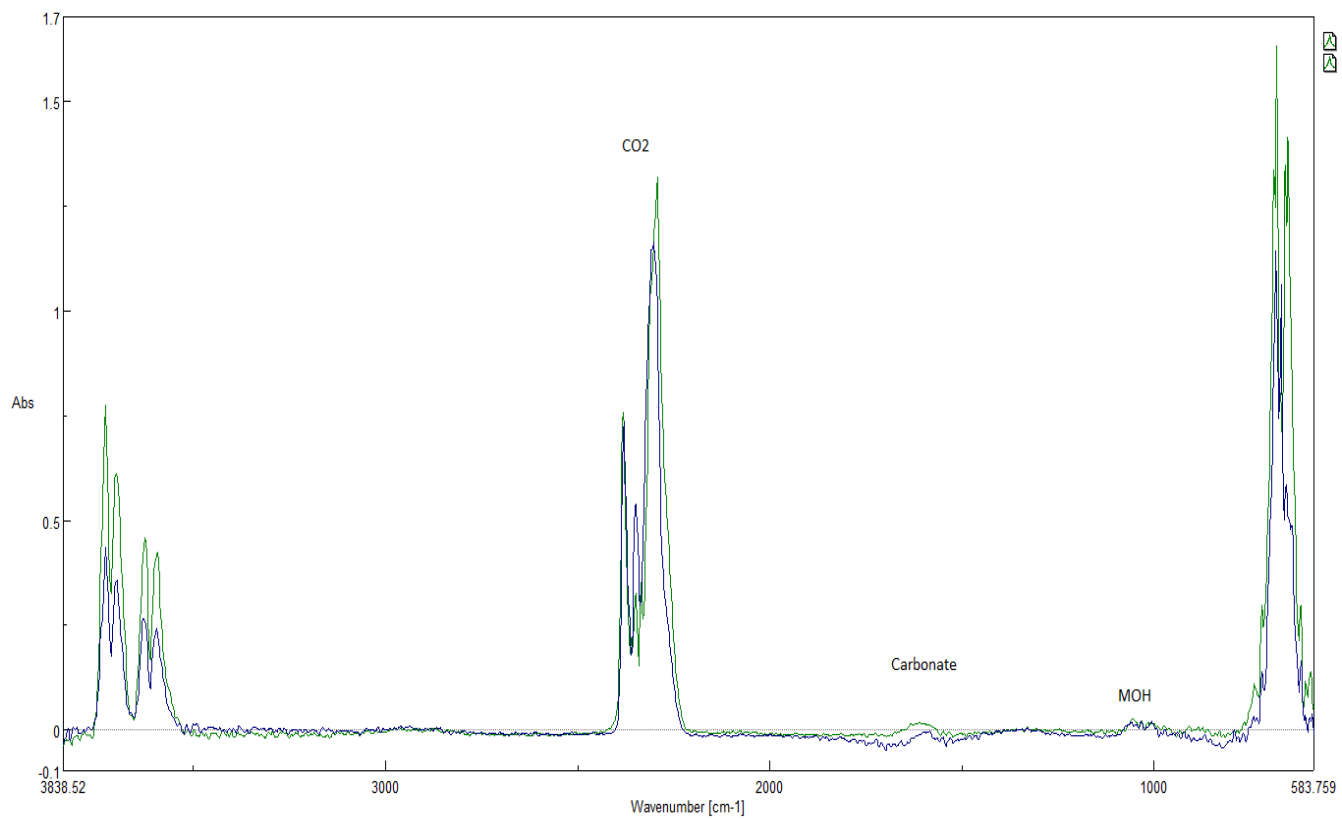


Γράφημα 54: Κυματάριθοι για T=25°C σε P=20bar



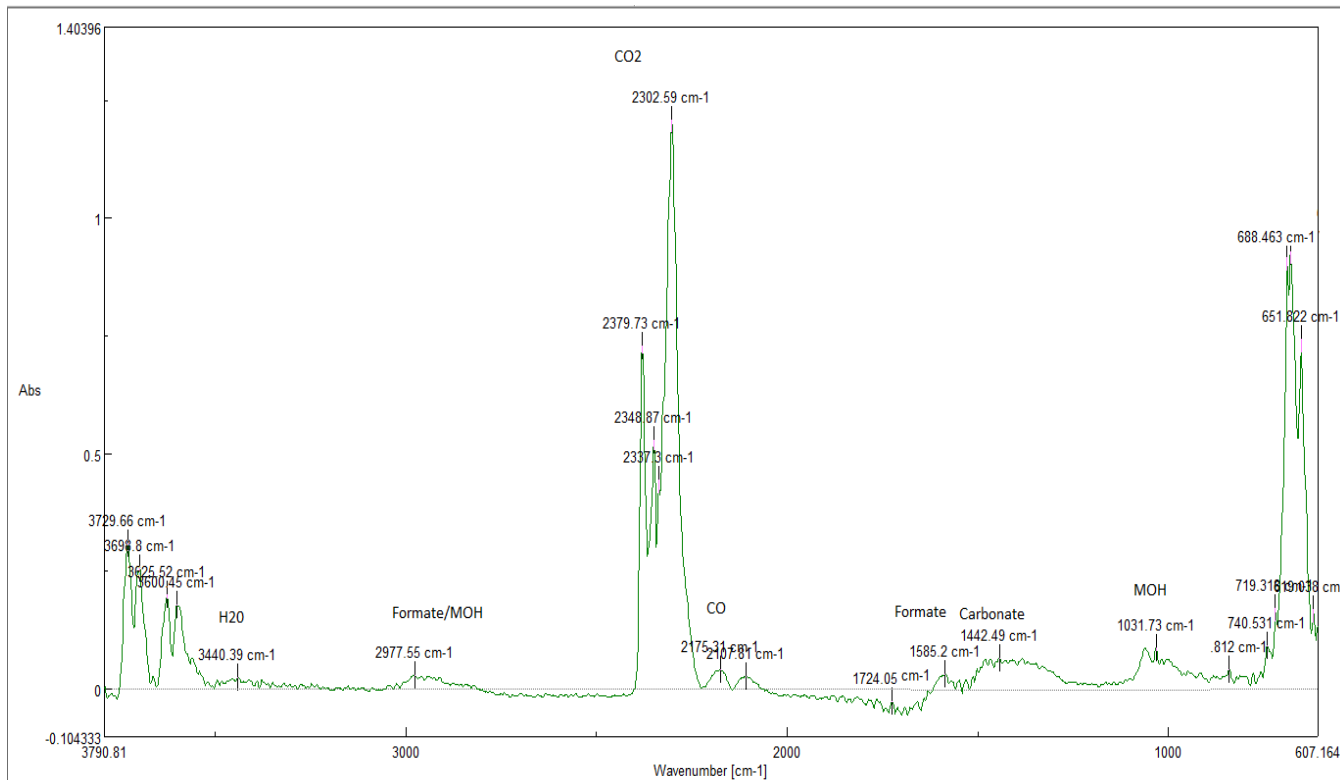
Γράφημα 55: Κυμματαριθμοί για T=25°C σε P=10bar

T=200°C

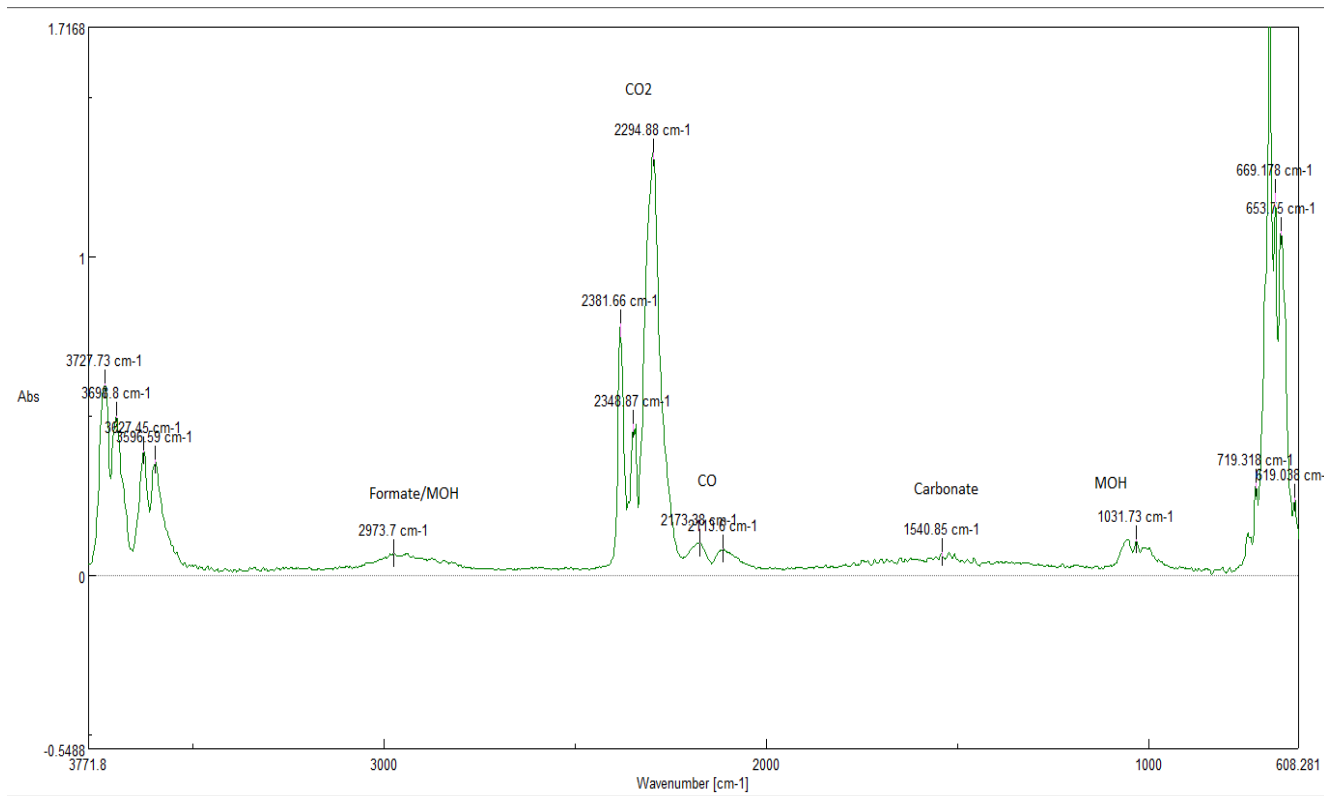


Γράφημα 56: Κυμματαριθμοί σε P=10(Μπλέ) και P=20bar(Πράσινο), για T=200°C

T=250°C

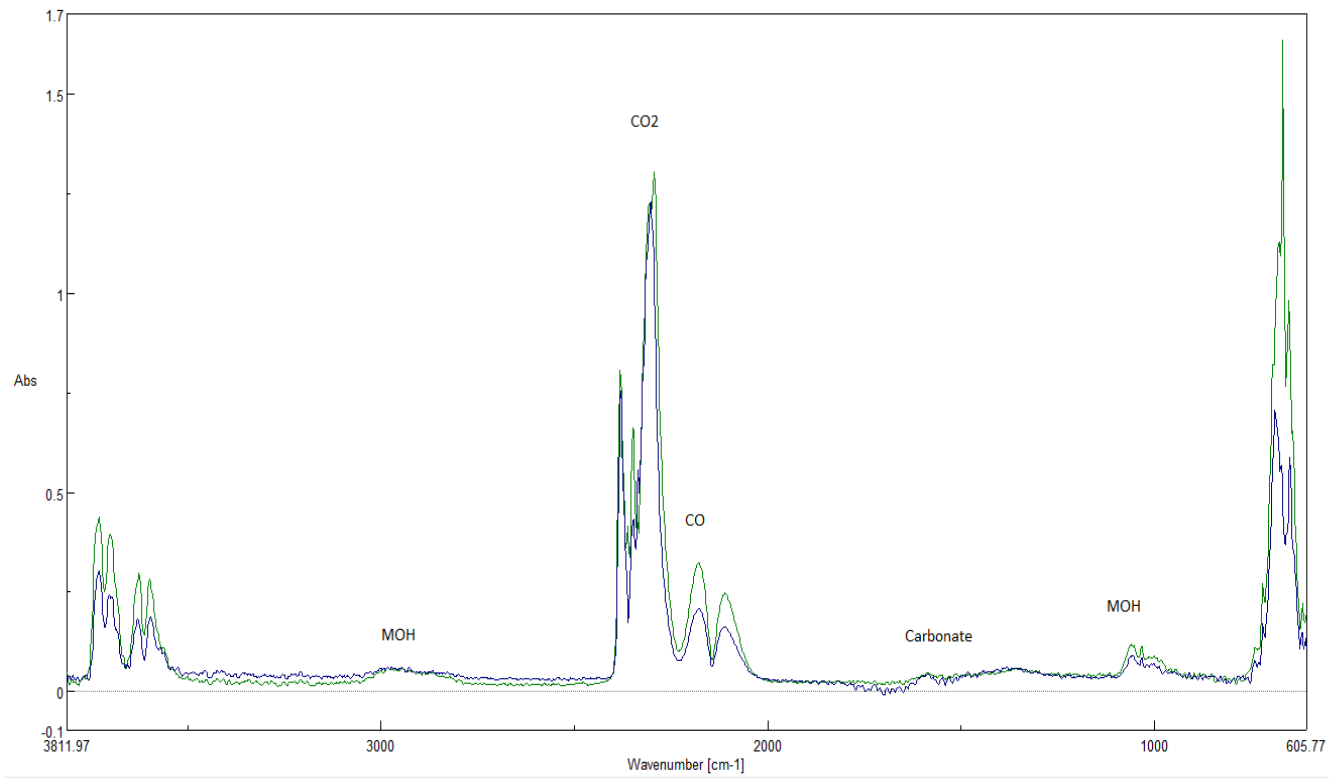


Γράφημα 57: Κυμματαριθμοί σε P=10βαργια T=250°C



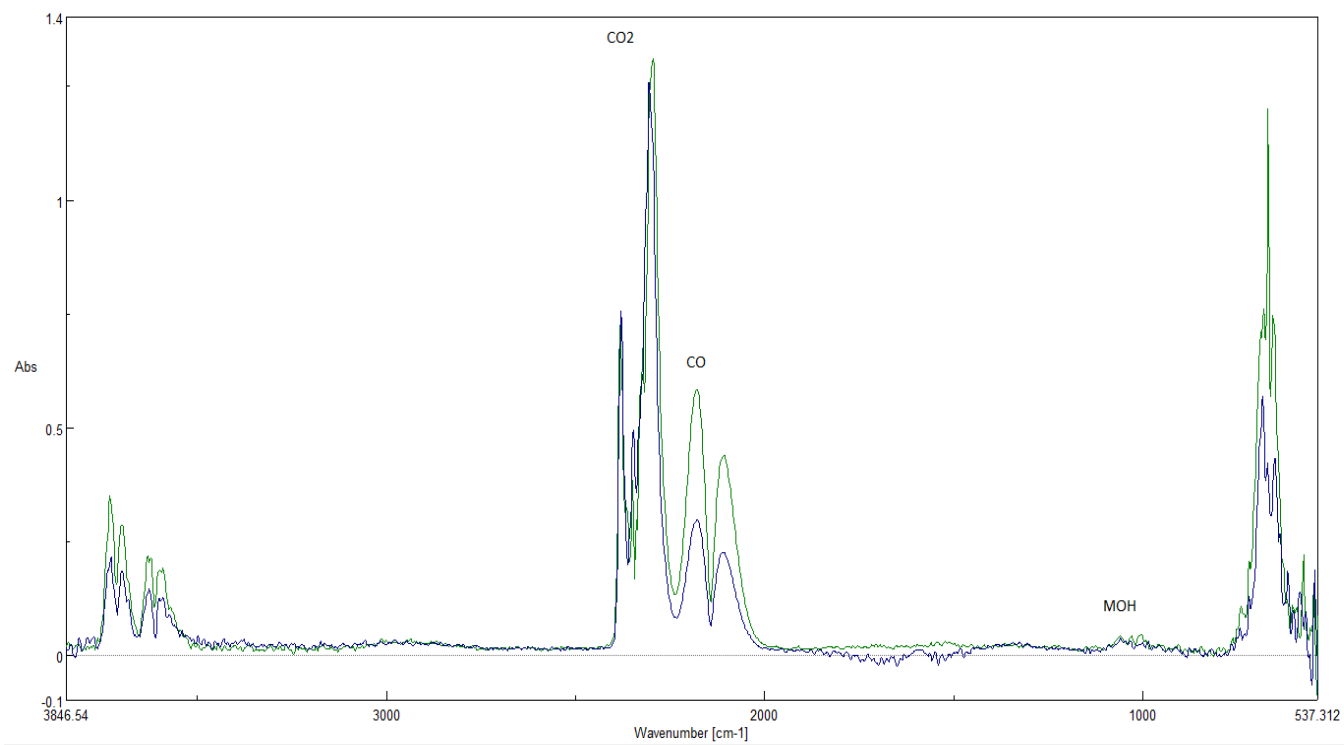
Γράφημα 58: Κυμματαριθμοί σε P=20barγια T=250°C

T=300°C



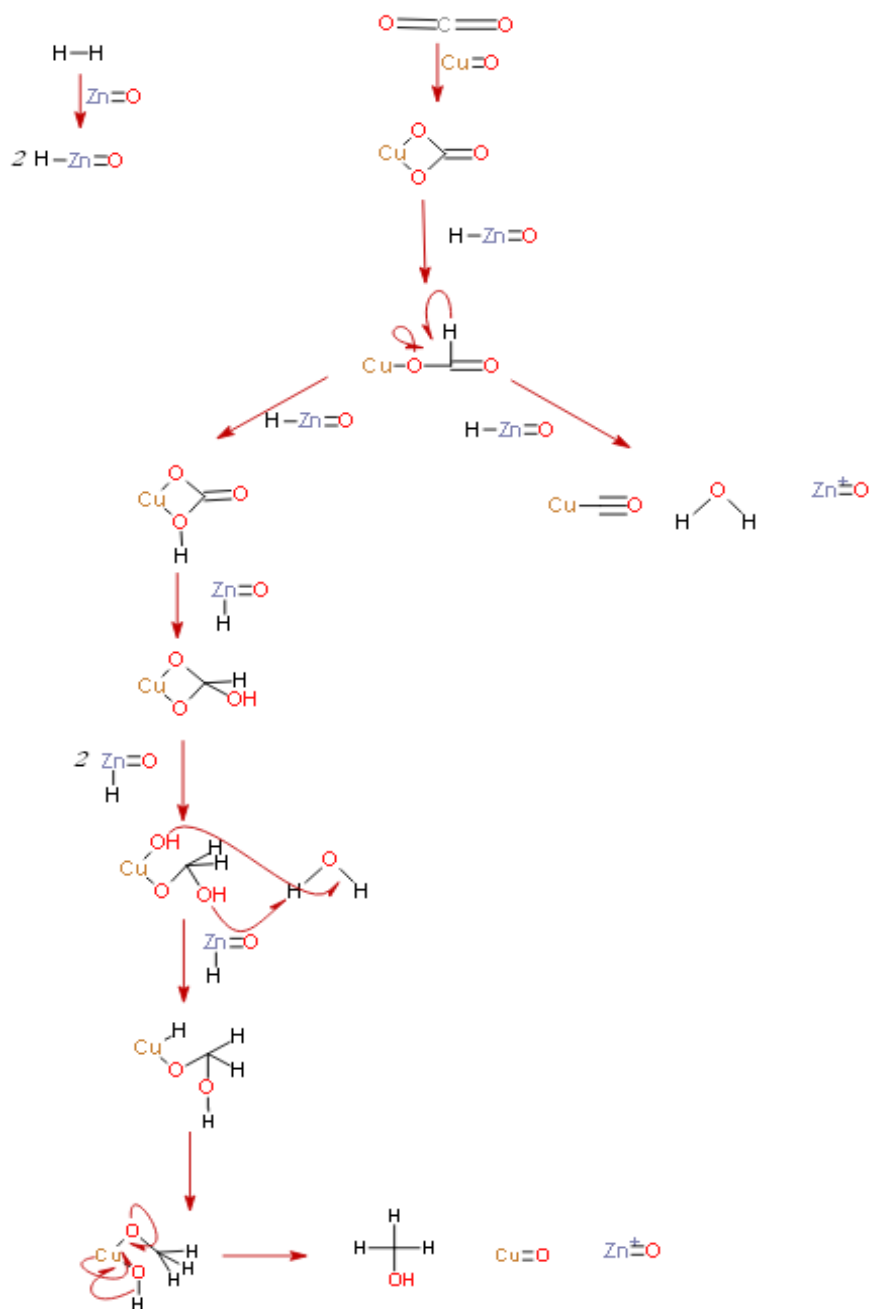
Γράφημα 59: Κυμματαριθμοί σε P=10(Μπλέ) και P=20bar(Πράσινο), για T=300oC

T=360oC



Γράφημα 60: Κυμματαριθμοί σε P=10(Μπλε) και P=20bar(Πράσινο) για T=360oC

Μελετώντας τις παραπάνω καμπύλες κυμματαριθμού και απορρόφησης των ενώσεων και αντιστοιχώντας τους καταγεγραμμένους κυμματαριθμούς των απορροφημένων ενώσεων με τη βιβλιογραφία, καταλήξαμε στον εξής μηχανισμό. Το CO_2 απορροφάται με αδύναμους δεσμούς στην επιφάνεια του μεταλλικού χαλκού αλλά και στην επιφάνεια που δεν είχε αναχθεί μέσω της προεργασίας και παρέμεινε ως CuO και σε ακόμη μεγαλύτερο βαθμό στο υπόστρωμα (Al_2O_3), το απορροφημένο CO_2 σε επαφή με την στρώση του ZnO επί του μεταλλικού χαλκού παίρνει την μορφή του carbonate ($1442.49, 1328.71\text{cm}^{-1}$), η πολύ γρήγορη υδρογόνωση αυτού παράγει το formate στον μεταλλικό Cu (2981cm^{-1}). Στο υπόστρωμα -και τον ενισχυτή- παρατηρείται έντονη παρουσία formate ($1380, 1585\text{cm}^{-1}$), αυτές οι ενώσεις όμως είναι αρκετά σταθερές και καθώς είναι εμφανείς μέχρι και τους 360°C (εκεί έλαβε πέρας το πείραμα) φαίνεται ότι δεν λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση. Η περαιτέρω υδρογόνωση των formate χαλκού οδηγεί στην παραγωγή των methoxy (στα 1030cm^{-1}). Παρατηρείται ακόμη, παρουσία μεθυλομάδων και στον Zn (1060cm^{-1}). Τέλος, υπό ορισμένες συνθήκες τα καρβονύλια, βάση της RWGS, μετατρέπονται σε CO ($2109.74, 2177.24\text{cm}^{-1}$) και παρατηρούνται ιδιαίτερα στον οξειδωμένο χαλκό. Το υδρογόνο που είναι απαραίτητο για την πορεία των αντιδράσεων και το υποπροϊόν αυτών, το νερό φαίνεται να απορροφούνται στο οξείδιο του ψευδαργύρου.



Εικόνα 17: Υπόθεση πορείας αντίδρασης

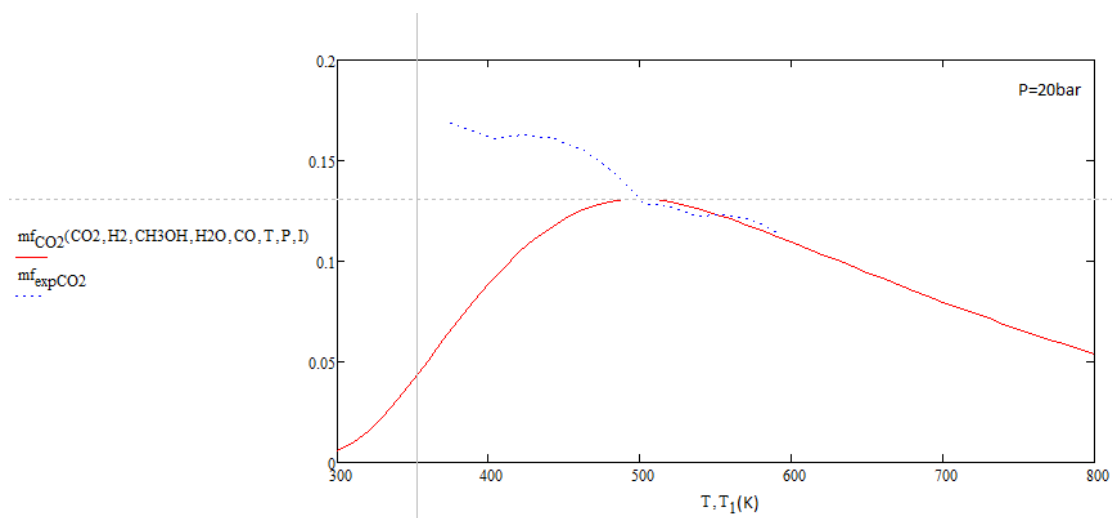
Παρουσίαση συγκριτικών αποτελεσμάτων

Σύγκριση θερμοδυναμικών-πειραματικών αποτελεσμάτων

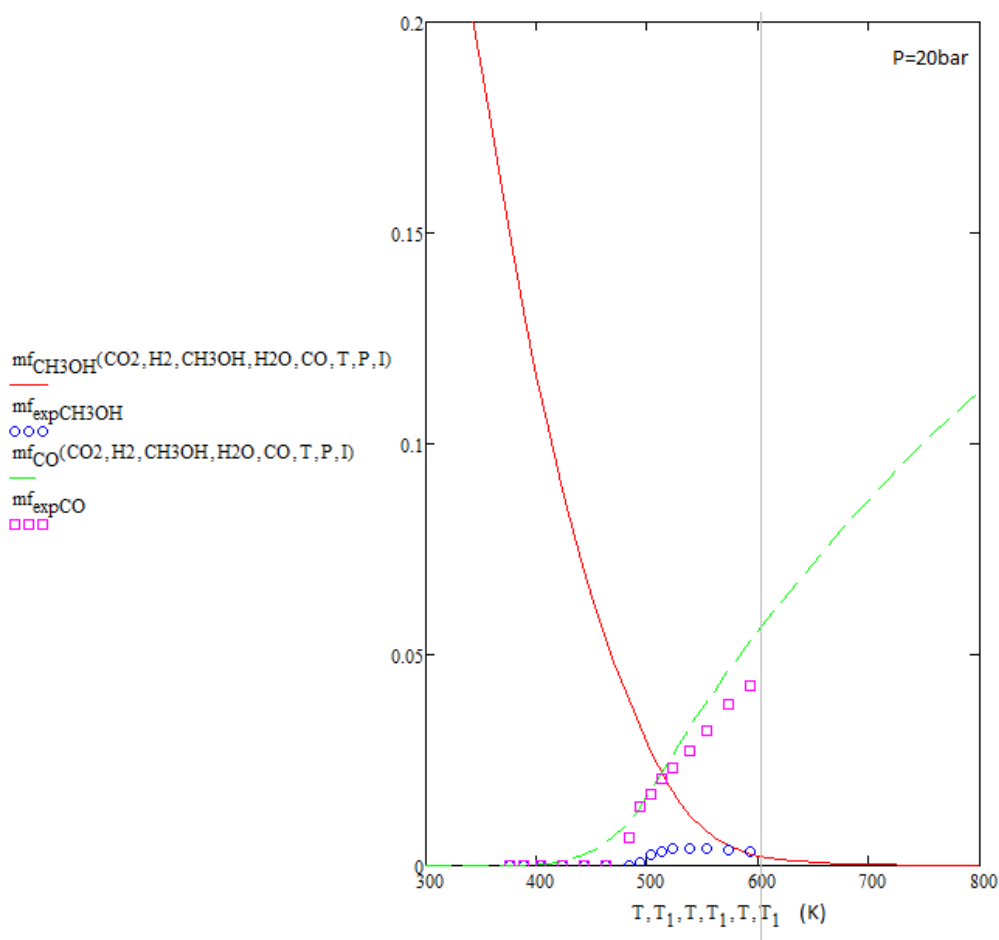
Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα της «γ' σειράς πειραμάτων: Θερμοκρασιακή σάρωση συστήματος σε σταθερή πίεση ($P=20\text{bar}$) και αναλογία ογκομετρικών παροχών αντιδρώντων 1:5» και τις θερμοδυναμικές τιμές των γραμμομοριακών κλασμάτων των ενώσεων, προέκυψαν τα παρακάτω διαγράμματα.

Συνθήκες μελέτης-πειραμάτων:

- P=20bar
- Αναλογία σύστασης αέριων αντιδρώντων CO₂:H₂ 1:5



Γράφημα 61: Σύγκριση θεωρητικών-πειραματικών αποτελεσμάτων για CO₂

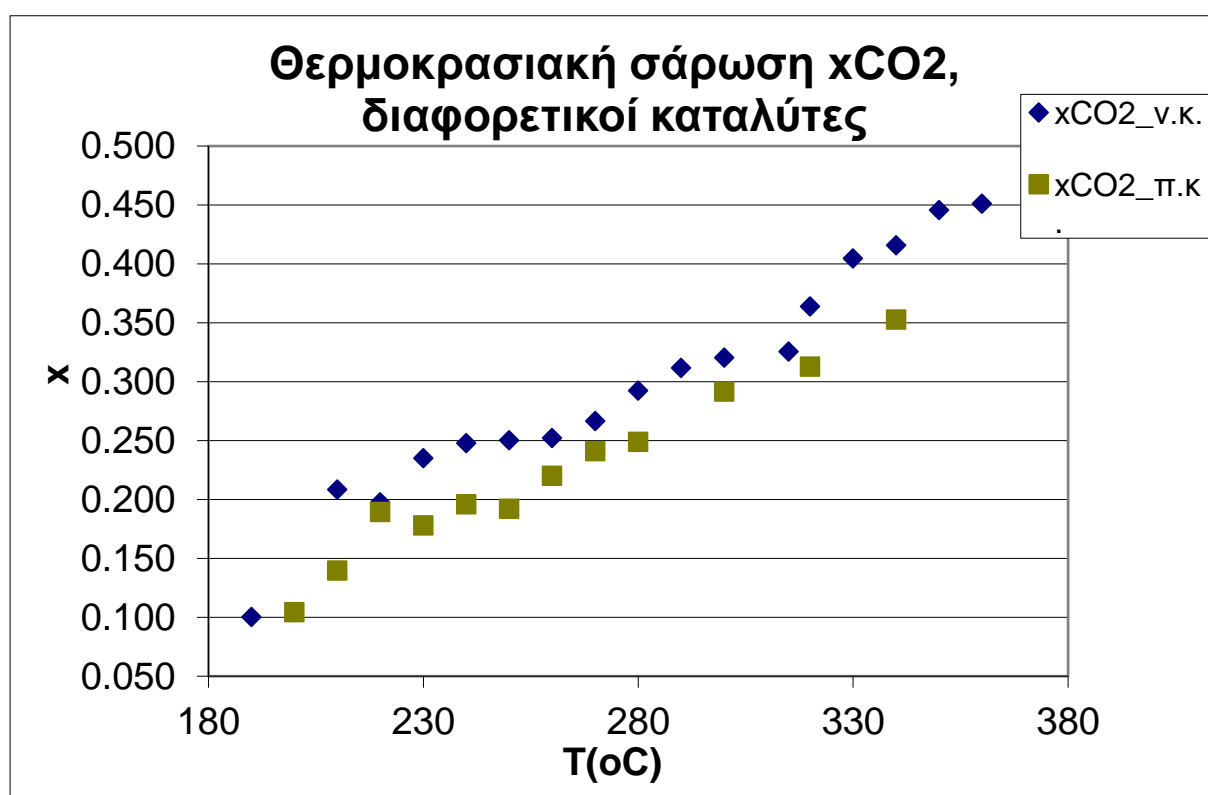


Γράφημα 62: Σύγκριση θεωρητικών-πειραματικών αποτελεσμάτων για MeOH,CO

Για μια ακόμη φορά φαίνεται η συσχέτιση των προϊόντων με την θερμοκρασία και την πίεση μέσω τόσο των θερμοδυναμικών μεγεθών, όσο και των πειραματικών. Ακόμη, προέκυψε ικανοποιητική ταύτιση του θεωρητικού μοντέλου με τα πειραματικά δεδομένα, γεγονός που ενισχύει τα παρακάτω μας συμπεράσματα.

Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων σειρών α'/β'

Ο λεπτόκοκκος καταλύτης (0.4-0.315mm) της β' σειράς πειραμάτων οδήγησε το σύστημα σε μεγαλύτερες -έως και 25% -μετατροπές CO₂. Αυτό, έγκειται στο γεγονός ότι η μικρότερη κοκκομετρία απότρεπε σε μεγαλύτερο βαθμό την ύπαρξη φαινόμενων μεταφοράς θερμότητας με αποτέλεσμα να υπάρχει ισοθερμοκρασιακή κατανομή σε όλες τις περιοχές του καταλύτη.



Γράφημα 63: Σύγκριση καταλυτών διαφορετικής κοκκομετρίας

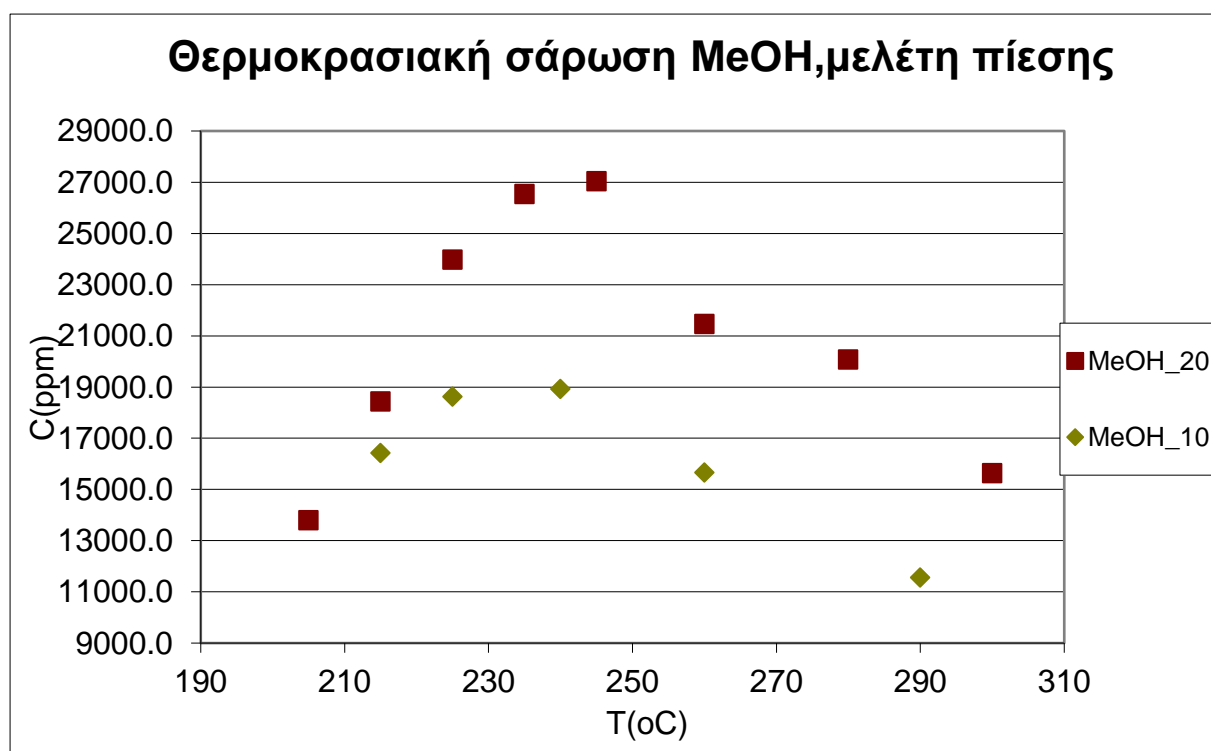
Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων σειρών θ₁'/θ₂'

Κατά την θερμοκρασιακή σάρωση του συστήματος στα 10 και 20 bar και με αναλογία παροχών εισόδου 1:8, έγινε φανερή η προώθηση της αντίδρασης παραγωγής μεθανόλης στην υψηλότερη πίεση με έως και 1.5 φορά μεγαλύτερη παραγόμενη ποσότητα μεθανόλης. Ταυτόχρονα παρατηρήθηκε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιακών τιμών στο οποίο συνεχίζεται η ανοδική πορεία παραγωγής της μεθανόλης καθώς υστερεί η παραγωγή του

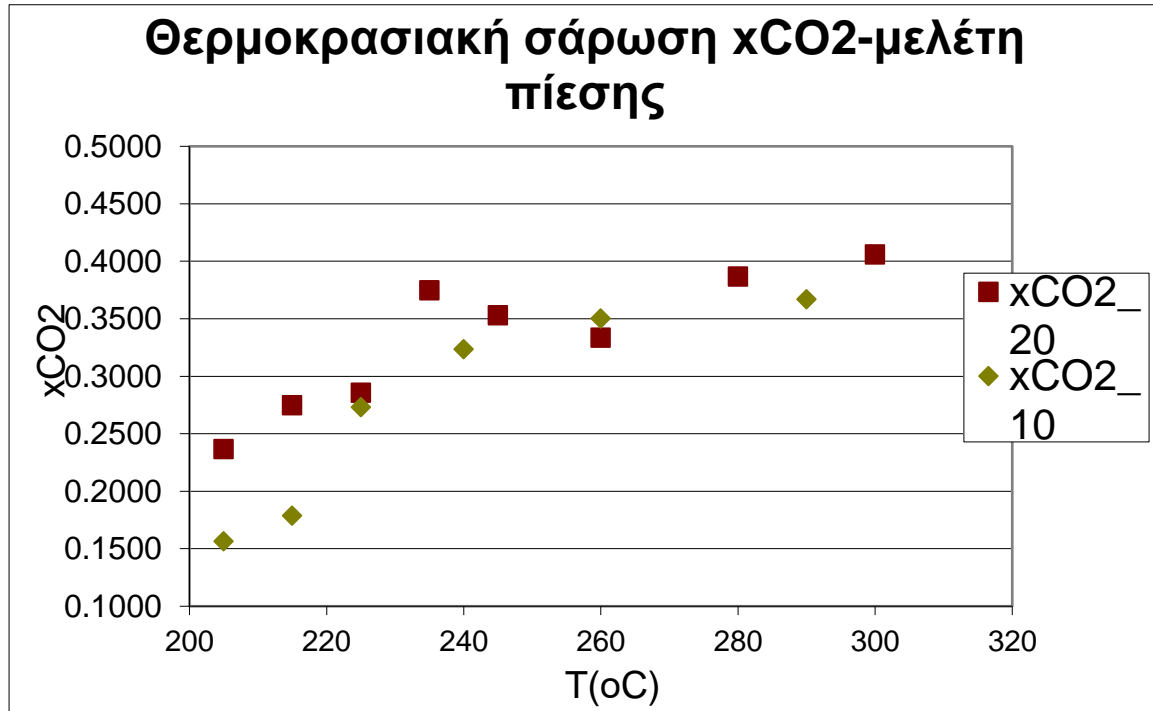
CO. Αντίθετα στην χαμηλότερη πίεση, η μείωση στην παραγωγή της MOH επήλθε ταχύτατα και μεγάλες ποσότητες CO σχηματίστηκαν άμεσα.

Πίνακας 30: Σύγκριση πιέσεων

	T°C	MeOH (ppm)	CO (ppm)	xCO ₂
P=10bar	225	18631.4	13862.3	0.27
	240	18926.8	19803.7	0.32
	260	15671.2	25652.2	0.35
P=20bar	225	23976.4	10525.2	0.29
	245	27050.3	17647.9	0.35
	260	21467.4	21928.3	0.33

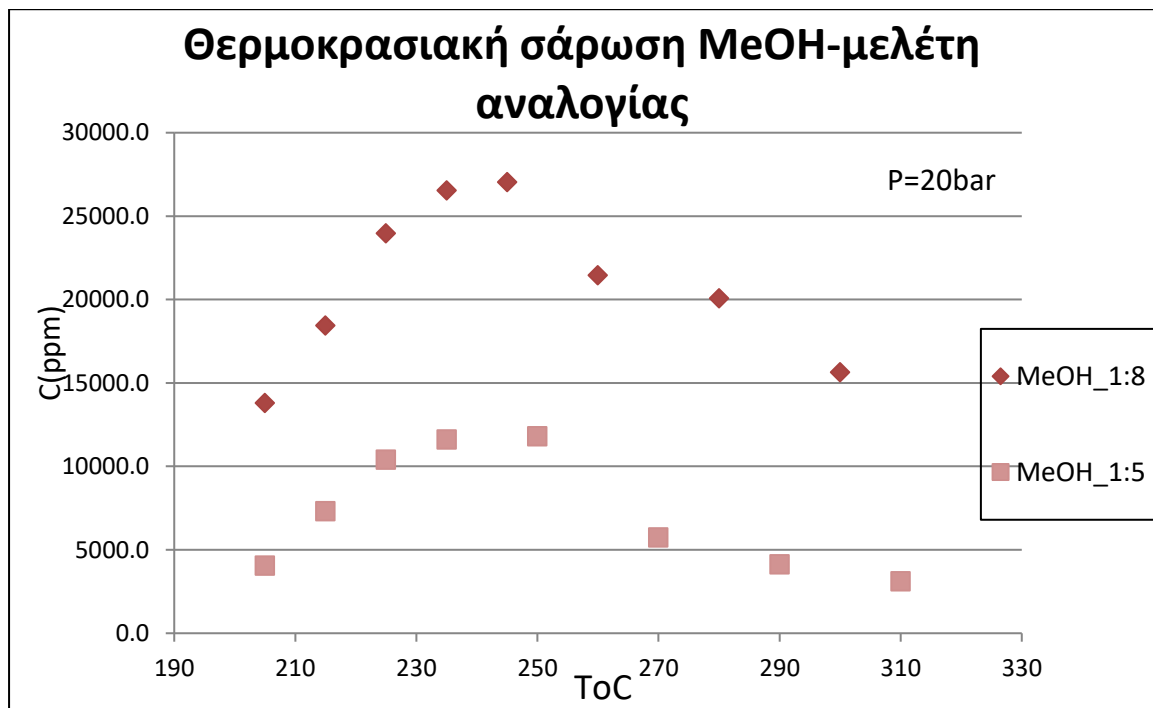


Γράφημα 64: Μελέτη πίεσης θ' σειρά πειράματος, MeOH

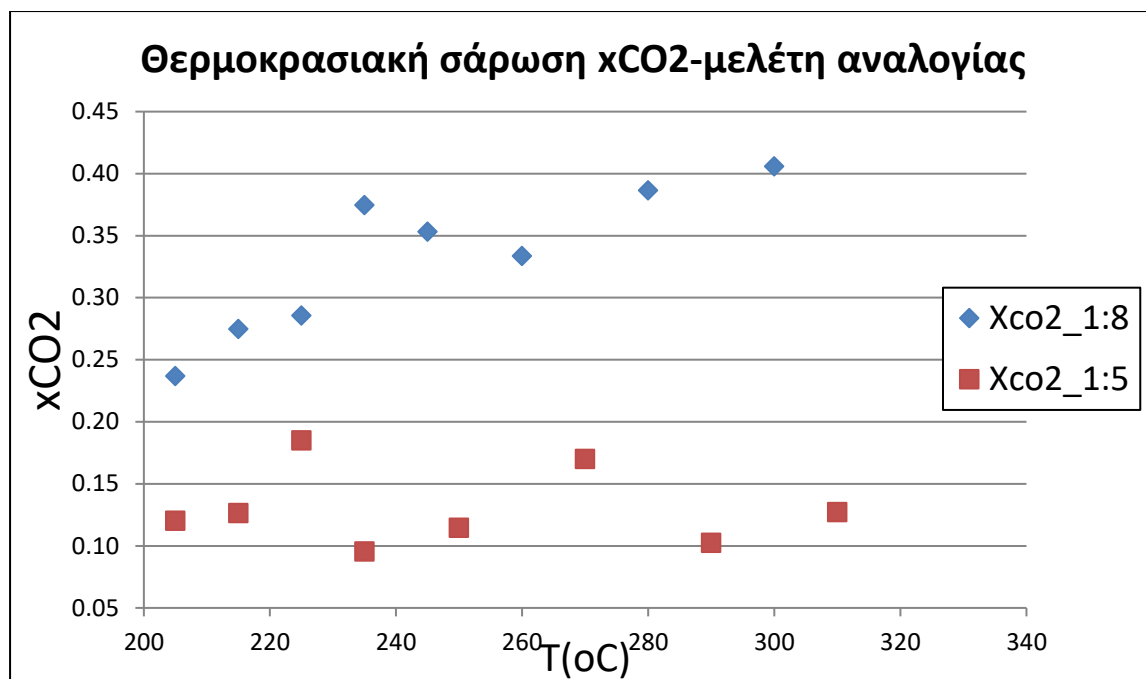


Γράφημα 65: Μελέτη πίεσης θ' σειρά πειράματος, xCO_2

Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων σειρών θ₂'/δ'



Γράφημα 66: Σύγκριση θερμοκρασιακής σάρωσης αναλογιών 1:5-1:8 MeOH, πειράματα δ/θ₂.

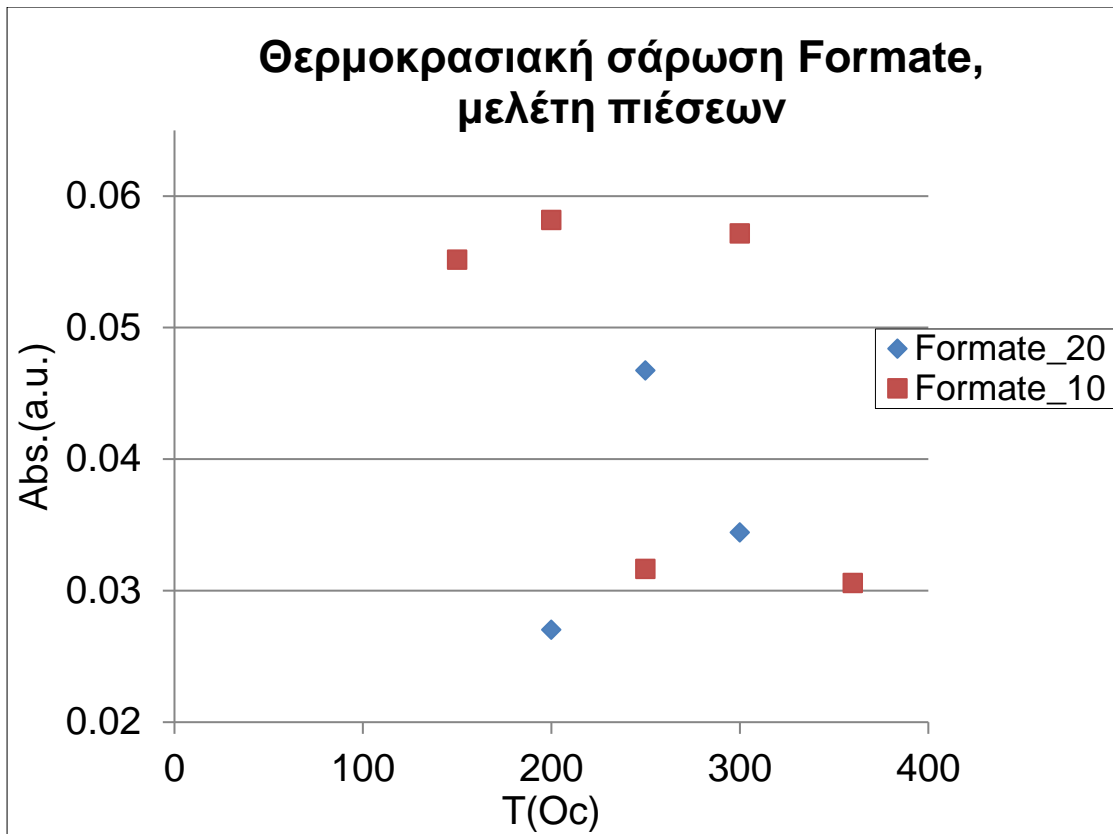


Γράφημα 67: Σύγκριση θερμοκρασιακής σάρωσης αναλογιών 1:5, 1:8 xCO₂, πειράματα δ/θ2.

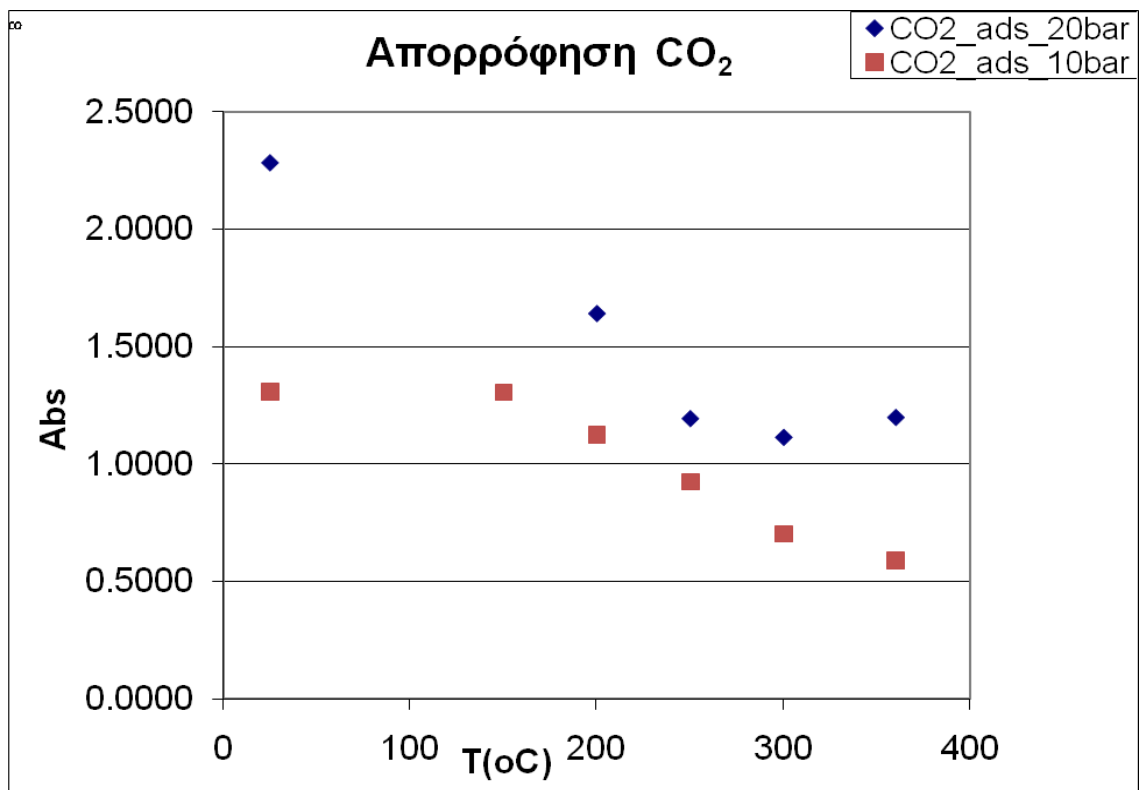
Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων FT-IR(μέρος δεύτερο πειραμάτων)

Συγκρίνοντας την απόκριση του συστήματος στα 10 και 20 bar, παρατηρήθηκε ότι

- ❖ Το CO₂ απορροφάται πιο γρήγορα και περισσότερο στην υψηλή πίεση.
- ❖ Στην χαμηλή πίεση το formate έχει εντονότερη παρουσία, γεγονός που δείχνει ότι δεν υδρογονώθηκε προς μεθανόλη.



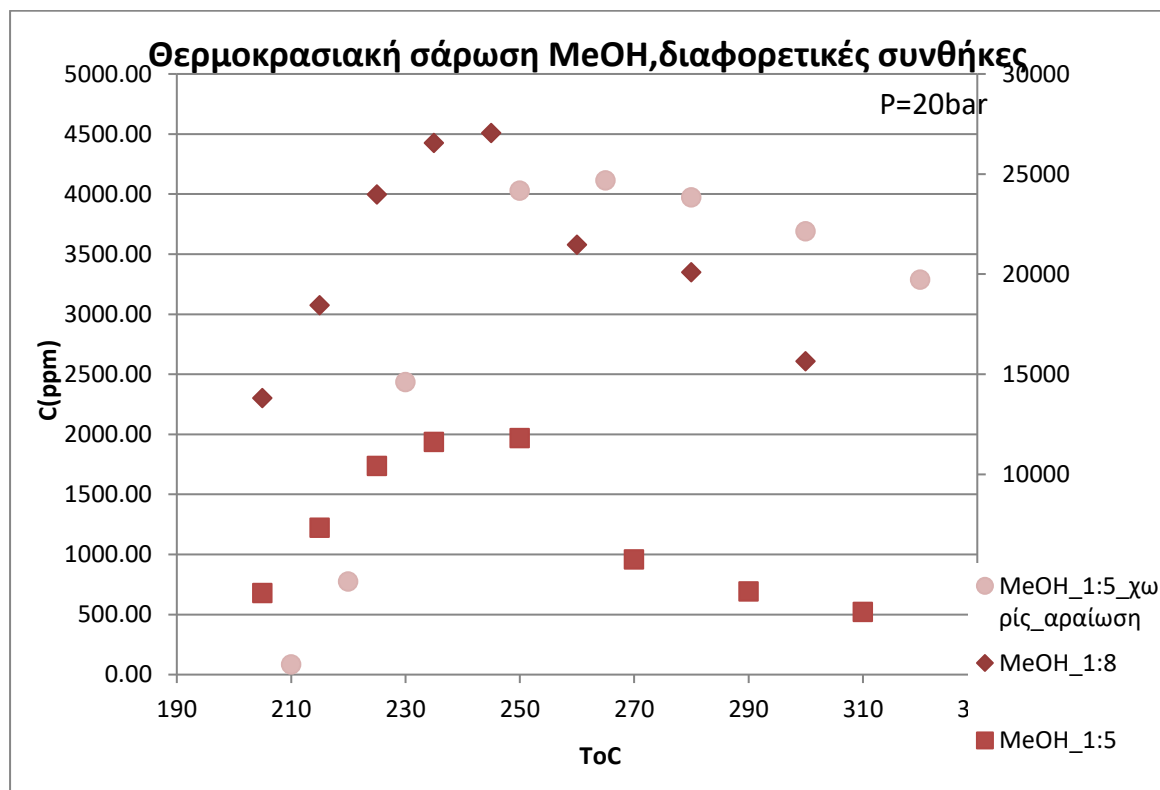
Γράφημα 68: Απορρόφηση formate για 10 και 20 bar



Γράφημα 69: Σύγκριση πιέσεων σε σχέση με την απορρόφηση CO₂

Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων μεθανόλης σε διάφορες συνθήκες

Συγκρίνοντας την παραγωγή της μεθανόλης υπό διάφορες συνθήκες, γίνεται φανερό ότι πρόκειται για μια ευαίσθητη αντίδραση που μεταβάλλεται αρκετά ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται. Σε όλες τις περιπτώσεις όμως, η γενική εικόνα- μία καμπάνα με αρχή στους 200°C και πέρας στους 300°C- παραμένει η ίδια.



Γράφημα 70: Θερμοκρασιακή σάρωση μεθανόλης για διαφορετικές συνθήκες

Κινητική Μελέτη

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα των πειραμάτων Δ', Ε', Θ', Η₂' και Ζ' υπολογίστηκαν :

i. Ο ρυθμός της αντίδρασης.

Με χρήση δεδομένων των πειραμάτων Δ', Ε', Θ', Η₂' και Ζ' και μέσω της σχέσης

Εξίσωση 19: Ρυθμός αντίδρασης παραγωγής μεθανόλης

$$r_{MeOH} = \frac{m_{fMeOH} Q_{ολικό}}{m_{cat}} \frac{\mu mol}{min \cdot gr}$$

Πίνακας 31: Υπολογισμός του ρυθμού παραγωγής MeOH για τα πειράματα δ', ε', θ' και ζ'

Δ'		Ε'		Θ'	
Τ°C	Ρυθμός αντίδρασης προς MeOH(μmol/min*gr)	Q(ml/min)	Ρυθμός Αντίδρασης προς MeOH (μmol/min*gr)	Αναλογία CO ₂ :H ₂	Ρυθμός αντίδρασης προς MeOH (μmol/min*gr)
205	35,53	60	109,02	1:5	35,69
215	63,97	48	96,10	1:10	87,7
225	90,99	36	92,25	1:8	85,48
235	101,47	24	75,25	1:6	35,3
250	103,15			1:4	61,43
270	50,22			1:3	61,69
290	36,18				
310	27,33				

H ₂ '		Z'			
		P=10bar		P=20bar	
Αναλογία CO ₂ :H ₂	Ρυθμός αντίδρασης προς MeOH (μmol/min*gr)	Τ°C	Ρυθμός αντίδρασης προς MeOH (μmol/min*gr)	T (oC)	Ρυθμός αντίδρασης προς MeOH (μmol/min*gr)
0.33:1	95.42	205	68,51	205	108,6
0.22:1	104.24	215	129,24	215	145,07
0.167:1	111.81	225	146,52	225	188,56
0.056:1	104.26	240	148,85	235	208,74
		260	123,24	245	212,73
		290	91,01	260	168,83
				280	157,95
				300	123,03

Παρόμοια, υπολογίστηκε για συγκριτικούς λόγους και ο ρυθμός σύνθεσης CO.

Εξίσωση 20: Ρυθμός αντίδρασης παραγωγής CO.

$$r_{CO} = \frac{m_{fCO} Q_{ολικό}}{m_{cat}} \frac{\mu mol}{min \cdot gr}$$

Πίνακας 32: Ρυθμός αντίδρασης παραγωγής CO

Τ°C	Ρυθμός αντίδρασης προς CO (μmol/min*gr)	Q(ml/min)	Ρυθμός Αντίδρασης προς CO (μmol/min*gr)	Αναλογία CO ₂ :H ₂	Ρυθμός αντίδρασης προς CO (μmol/min*gr)
205	22,00	60	126,029	1:5	54,783
215	42,62	48	124,137	1:10	49,706
225	155,95	36	95,001	1:8	41,490
235	197,99	24	41,645	1:6	41,939
250	286,61			1:4	43,926
270	380,24			1:3	44,073
290	468,49				
310	533,06				

H ₂ '		Z'			
		P=10bar		P=20bar	
Αναλογία CO ₂ :H ₂	Ρυθμός αντίδρασης προς CO (μmol/min*gr)	T°C	Ρυθμός αντίδρασης προς CO (μmol/min*gr)	T (oC)	Ρυθμός αντίδρασης προς CO (μmol/min*gr)
0.33:1	59.9	205	44,19	205	40,20
0.22:1	58.07	215	78,11	215	71,23
0.167:1	51.11	225	109,02	225	82,77
0.056:1	47.34	240	155,74	235	114,29
		260	201,74	245	138,79
		290	259,77	260	172,45
				280	209,72
				300	266,76

ii. **Η ενέργεια ενεργοποίησης του συστήματος.**

Με χρήση δεδομένων των πειραμάτων Δ' και Ζ' και μέσω της σχέσης

Εξίσωση 21: Ενέργεια ενεργοποίησης

$$E_a = R T^2 \left(d \frac{\ln k}{dT} \right) \frac{Kcal}{mol}$$

$$\Delta': E_a = 22.27 \frac{Kcal}{mol}$$

$$Z': E_a = 13.05 \frac{Kcal}{mol} \text{ σε } 20bar$$

$$E_a = 18.06 \frac{Kcal}{mol} \text{ σε } 10bar$$

iii. **Η εκλεκτικότητα του συστήματος προς μεθανόλη.**

Με χρήση δεδομένων των πειραμάτων Δ', Ε', Θ', Η₂' και Ζ' και μέσω της σχέσης

Εξίσωση 22: Εκλεκτικότητα προς μεθανόλη

$$\frac{\Gamma_{MeOH}}{\Gamma_{MeOH} + \Gamma_{CO}}$$

Πίνακας 33: Υπολογισμός εκλεκτικότητας MeOH για τα πειράματα δ', ε', θ' και ζ'

Δ'		Ε'		Θ'	
T°C	Εκλεκτικότητα προς MeOH	Q(ml/min/min)	Εκλεκτικότητα προς MeOH	Αναλογία CO ₂ :H ₂	Εκλεκτικότητα προς MeOH
205	0,618	60	0,464	1:5	0,395
215	0,602	48	0,436	1:10	0,638
225	0,369	36	0,497	1:8	0,673
235	0,339	24	0,644	1:6	0,457
250	0,265			1:4	0,583
270	0,117			1:3	0,583
290	0,0717				
310	0,049				

H ₂ '		Z'			
		P=10bar		P=20bar	
Αναλογία CO ₂ :H ₂	Εκλεκτικότητα προς MeOH	T°C	Εκλεκτικότητα προς MeOH	T°C	Εκλεκτικότητα προς MeOH
0.33:1	0.62	205	0,608	205	0,73
0.22:1	0.64	215	0,623	215	0,671
0.167:1	0.69	225	0,573	225	0,695
0.056:1	0.69	240	0,489	235	0,646
		260	0,379	245	0,605
		290	0,259	260	0,495
				280	0,43
				300	0,316

Πίνακας 34: Χαρακτηριστικές τιμές θερμοκρασίας-εκλεκτικότητας MeOH

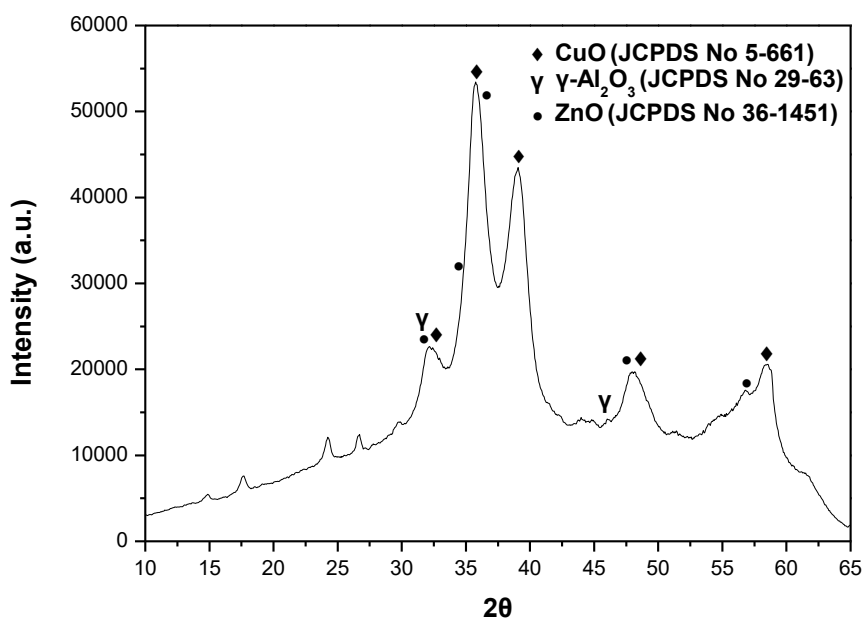
Παρατηρούμε λοιπόν, ότι σε κάθε περίπτωση η εκλεκτικότητα του συστήματος προς μεθανόλη βρέθηκε μέγιστη στις μικρότερες θερμοκρασίες, σε μεγάλη πίεση, στο μεγαλύτερο χρόνο χώρου και στη μεγάλη περίσσεια H₂. Αντίστοιχα, ο ρυθμός της αντίδρασης μεγιστοποιείται σε μεγάλη πίεση, μεγάλη περίσσεια H₂, αλλά και σε μικρούς χρόνους χώρου και μεσαίες θερμοκρασίες.

Χαρακτηρισμός Καταλύτη

Τα πειράματα εκτελέστηκαν μέσω εμπορικού καταλύτη Cu/ZnO/Al₂O₃, άγνωστης συγκέντρωσης και χαρακτηριστικών καθώς όμως τα χαρακτηριστικά του καταλύτη επηρεάζουν άμεσα την απόδοση της αντίδρασης κατά την διάρκεια της έρευνας διεξήχθησαν ορισμένες μετρήσεις επί του καταλύτη. Συγκεκριμένα :

- i. XRD ανάλυση
- ii. BET ανάλυση
- iii. TGA

- i. Κατά την XRD ανάλυση, αναγνωρίστηκαν οι ενώσεις CuO, ZnO και Al₂O₃



Γράφημα 71: Κορυφές XRD του καταλύτη

Παρατηρείται λοιπόν, έντονη παρουσία CuO, μεγάλη παρουσία ZnO και ελάχιστη παρουσία Al₂O₃.

Συγκρίνοντας τον καταλύτη μας με αυτούς της μελέτης των Gesmanee et al. Παρατηρούνται παρόμοιες καμπύλες με τον καταλύτη με αναλογία Cu/Zn 2:1 και πιθανότατα με αυτόν που πυρακτώθηκε στους 400°C.

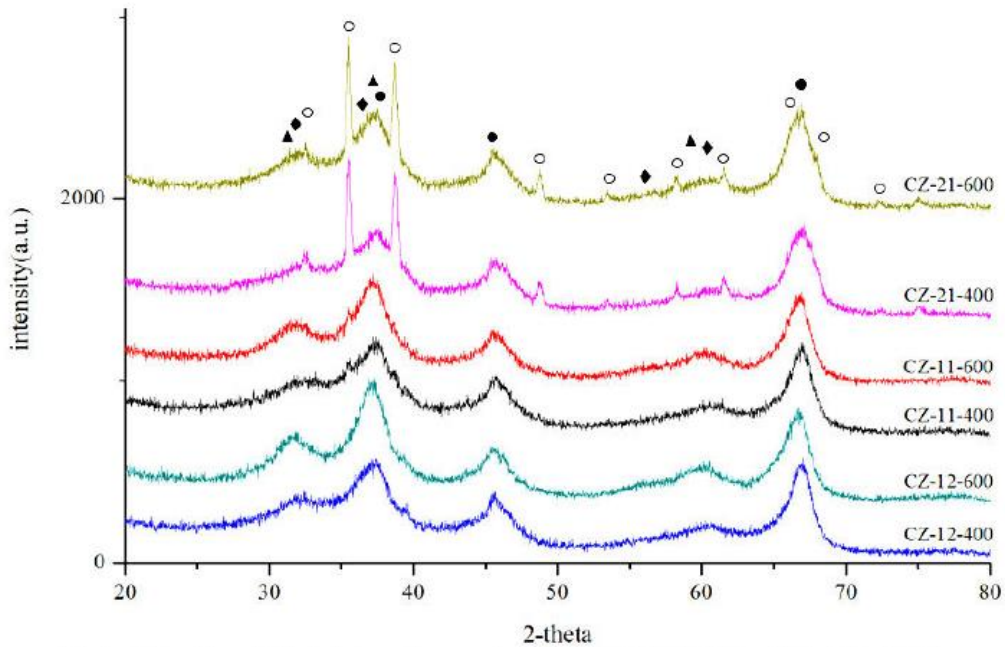
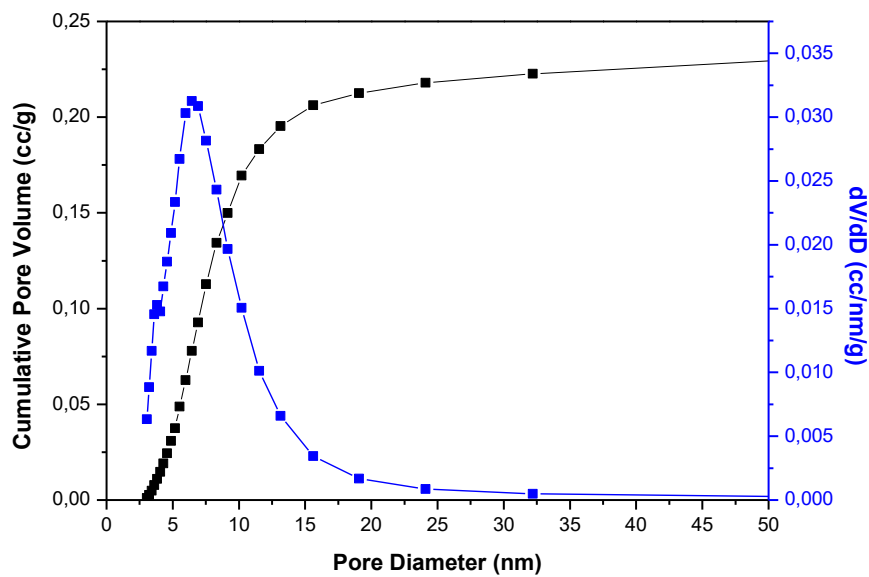


Fig. 1. XRD pattern of all catalysts on the support γ -Al₂O₃ (○ CuO, ◆ ZnO, ● γ -Al₂O₃, ▲ ZnAl₂O₄)

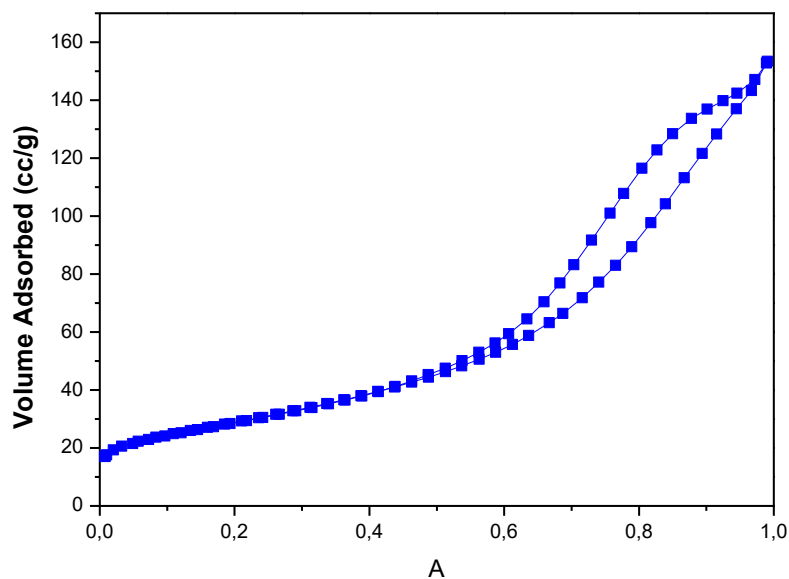
Γράφημα 72: Κορυφές XRD καταλυτών στο πείραμα των Gesmanee et al

- ii. Κατά την BET ανάλυση βρέθηκαν τα γεωμετρικά στοιχεία του καταλύτη.
Μέση διάμετρος πόρων: 8.48nm
Επιφάνεια: 121.357 m²/g



Γράφημα 73: Σάρωση καταλύτη με τη μέθοδο BET-συσχέτιση διαμέτρου/όγκου πόρων

Όγκος πόρων: 0.241cc/g



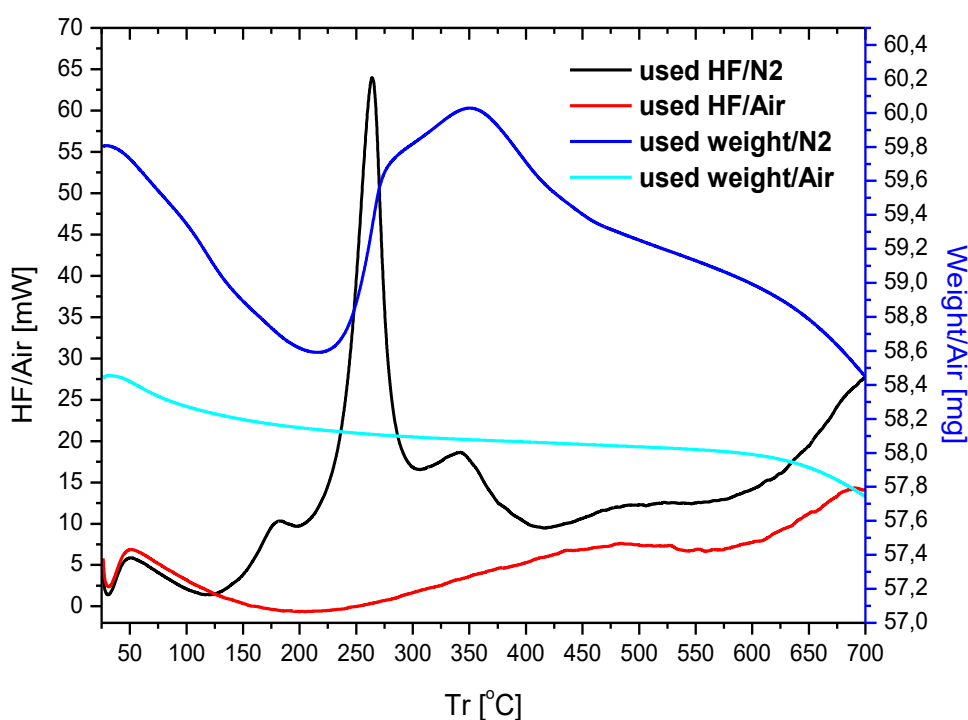
Γράφημα 74: : Ισόθερμη σάρωση καταλύτη με τη μέθοδο BET

Από το Γράφημα 73, προκύπτει ότι ο καταλύτης είναι μεσοπορώδης (διάμετρος πόρων 2-50nm). Η μικρότερη διάμετρος πόρου, επιτρέπει στον καταλύτη να έχει ευρύτερη επιφάνεια μεταξύ των πόρων. Όσο μεγαλύτερος είναι ο χώρος μεταξύ των πόρων, τόσο περισσότερο έρχονται σε επαφή με αυτόν τα αντιδραστήρια υπό μορφή αερίου, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ικανότητα ενεργοποίησης του καταλύτη. (32)Ακόμη, μελετώντας το Γράφημα 74 παρατηρούμε ότι η ισόθερμη

ρόφηση-εκρόφηση του καταλύτη αντιστοιχεί στον τύπο ισόθερμης 4, ο οποίος είναι συνηθισμένος για τους μεσοπορώδεις καταλύτες και η καμπή που παρουσιάζει συμπίπτει με την ολοκλήρωση της δημιουργίας της πρώτης μονοστοιβάδας. Ο βρόγχος υστέρησης που παρουσιάζει φαίνεται να είναι τύπου H5, ο οποίος συναντάται συνήθως σε πόρους τύπου μελανοδοχείο ή σφαιροειδείς κοιλότητες.

iii. Κατά την TGA ανάλυση, μελετήθηκε φρέσκος και χρησιμοποιημένος καταλύτης ώστε να βρεθεί η συμπεριφορά του έπειτα από χρήση και κάτω από ορισμένες συνθήκες αντίδρασης.

Συγκεκριμένα, μελετήθηκε ο χρησιμοποιημένος καταλύτης κάτω από παροχή N₂ και κάτω από παροχή Αέρα, μεταξύ 30 και 700°C, με βήμα 10°C ανά 1 λεπτό.



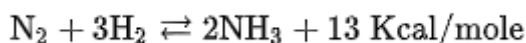
Γράφημα 75: TGA ανάλυση χρησιμοποιημένου καταλύτη σε περιβάλλον αζώτου και περιβάλλον αέρα

Κατά το πέρασμα παροχής αζώτου παρατηρήθηκαν:

- Μία εξώθερμη περιοχή μεταξύ των 210-290°C.
- Αύξηση της μάζας του δείγματος από τους 230-360°C.

Τα παραπάνω φαινόμενα πιθανώς εξηγούνται από την κατακράτηση του ροφημένου H₂ στον καταλύτη, το οποίο καθώς ήρθε σε επαφή με το αέριο άζωτο, οδηγήθηκε στην δημιουργία αμμωνίας (NH₃)

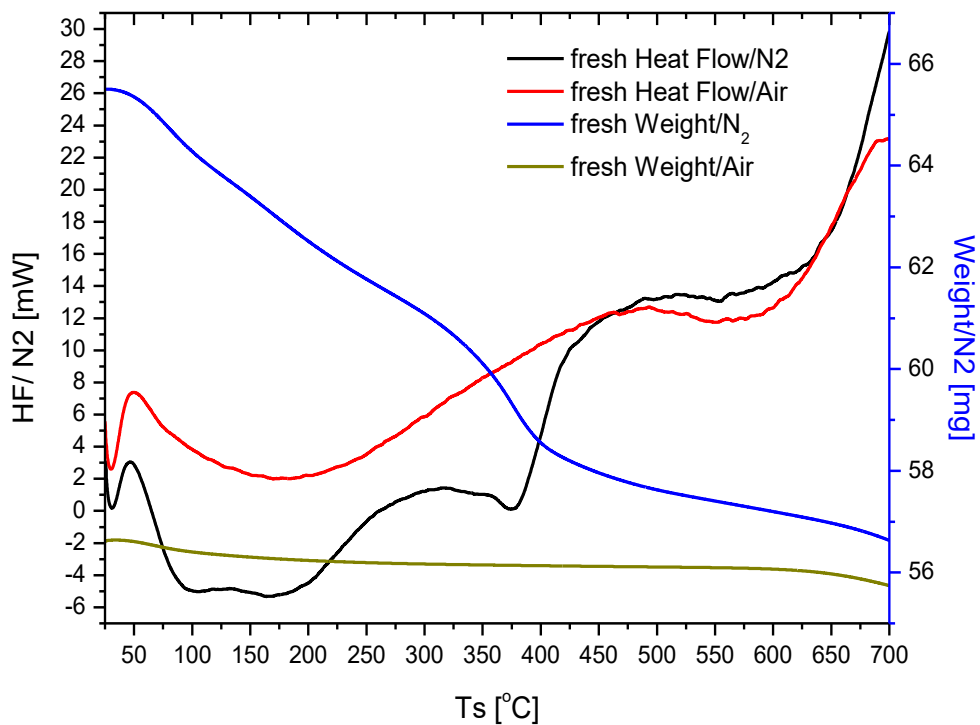
Εξίσωση 23: Αντίδραση παραγωγής αμμωνίας



(<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CE%BC%CE%BC%CF%89%CE%BD%CE%AF%CE%B1>)

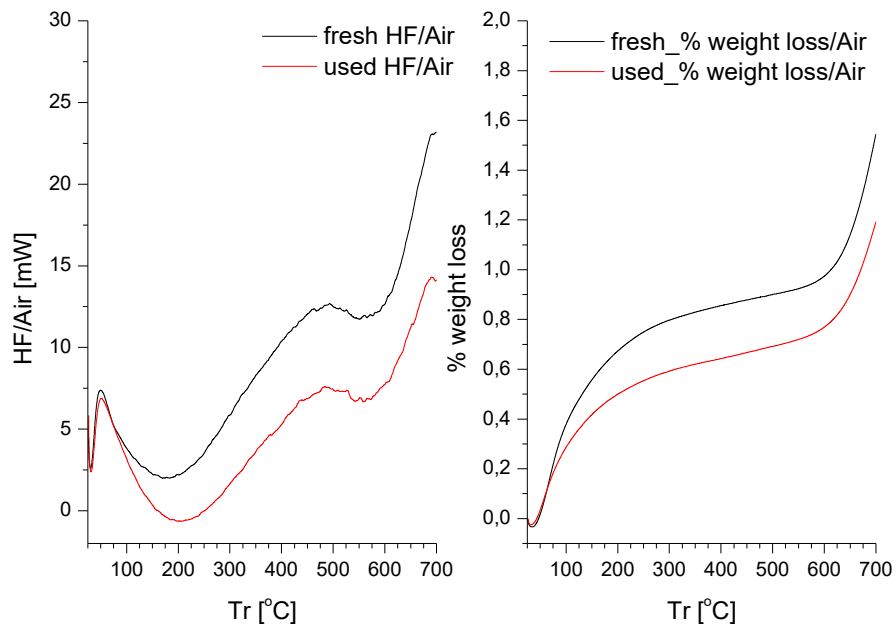
Κατά το πέρασμα παροχής αέρα δεν παρατηρήθηκε καμία αλλαγή στο δείγμα, γεγονός που οδήγησε στο συμπέρασμα ότι δεν υπήρχε εναπόθεση άνθρακα στον καταλύτη αφού δεν παρατηρείται καμία αντίδραση οξειδωσης.

Ακόμη, μελετήθηκε ο φρέσκος καταλύτης κάτω από παροχή N_2 και κάτω από παροχή Αέρα, από τους 50 έως τους 700°C με βήμα 10°C ανά λεπτό.



Γράφημα 76: TGA ανάλυση φρέσκου καταλύτη σε περιβάλλον άζωτο και περιβάλλον αέρα

Κατόπιν μελέτης του φρέσκου καταλύτη εδραιώνεται περαιτέρω η άποψη αντίδρασης του ροφημένου υδρογόνου με το άζωτο καθώς, στον μη χρησιμοποιημένο καταλύτη- ο οποίος δηλαδή δεν έχει υδρογόνο- δεν παρατηρούνται οι αντίστοιχες κορυφές.



Γράφημα 77: Σύγκριση χρησιμοποιημένοι και φρέσκου καταλύτη

Συγκρίνοντας τις καμπύλες απόκρισης του καταλύτη σε συνθήκες παροχής αέρα παρατηρείται όμοια συμπεριφορά στον φρέσκο και χρησιμοποιημένο καταλύτη και μη αξιοσημείωτες ποσοτικές διαφορές. Εύκολα λοιπόν φαίνεται, ότι η μορφολογία της επιφάνειας του καταλύτη δεν έχει τροποποιηθεί, άρα δεν επήλθε εναπόθεση άνθρακα.

Συμπεράσματα

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα.

➤ Παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή μεθανόλης

- ❖ Ο **καταλύτης**: Η χρήση λεπτόκοκκου (0.4-0.315mm) καταλύτη επιφέρει μεγαλύτερη(έως και 25%) μετατροπή του CO₂.
- ❖ Η **τροφοδοσία** των αέριων αντιδρώντων: Η παρουσία του αδρανούς αερίου –που βρίσκεται στο μίγμα των αερίων-υποβαθμίζει την παραγωγή για αυτό χρησιμοποιήθηκαν αέρια σε ξεχωριστές φιάλες.
- ❖ Η **συμπύκνωση του νερού**: Επέφερε μείωση της παραγωγής μεθανόλης. Ως αποτέλεσμα **Error! Bookmark not defined.** έγινε προσθήκη παροχής He πριν την έξοδο για να μειωθεί το μοριακό κλάσμα του νερού.
- ❖ Ο **χρόνος χώρου**: Η αύξηση του επέφερε σταδιακή αύξηση της παραγόμενης μεθανόλης –μέγιστο ποσοστό αύξησης κατά 72%- ,της εκλεκτικότητας του συστήματος προς αυτή και της μετατροπής του CO₂- έως και τριπλασιασμός της τιμής-αλλά ταυτόχρονα και μικρή μείωση του ρυθμού αντίδρασης.
- ❖ Η **αναλογία των ογκομετρικών παροχών CO₂:H₂**:
 1. Σε μη σταθερό χρόνο χώρου: Παρατηρώντας τις παραγόμενες ποσότητες μεθανόλης είναι πιθανό ότι η αντίδραση παραγωγής μεθανόλης λειτουργεί βέλτιστα για στοιχειομετρικές τιμές ή πολύ μεγάλη περίσσεια H₂, ενώ οι μεσαίες τιμές H₂ ωφελούν την παραγωγή του CO. Συγκεκριμένα, η **αναλογία 1:8** προσέφερε τα συνολικώς καλύτερα αποτελέσματα σε όλα τα πεδία- έχοντας ποσοστό εκλεκτικότητας προς μεθανόλη 73% και ρυθμό αντίδρασης $212.73 \frac{\mu\text{mol}}{\text{min}\cdot\text{gr}}$.
 2. Σε σταθερό χρόνο χώρου: Η αύξηση της περίσσειας H₂ αύξησε και την τάση του συστήματος προς την παραγωγή μεθανόλης. Συγκεκριμένα, στην αναλογία CO₂:H₂, 0.167:1 παρατηρήθηκε το μέγιστο ποσοστό εκλεκτικότητας προς μεθανόλη (68.6%) και ο μέγιστος ρυθμό αντίδρασης (111.81)- ενώ η υπερβολική αύξηση H₂ ήταν σχετικά ανασχετική τόσο για την σύνθεση μεθανόλης, όσο και του CO.
- ❖ Η **αναλογία των ογκομετρικών παροχών CO₂:H₂ και ο χρόνος χώρου**: Στο πρώτο πείραμα διαφορετικών αναλογιών, όπου υπήρχε και διαφοροποίηση του χρόνου χώρου παρατηρήθηκε εντονότερη η επίδραση της περίσσειας H₂ από αυτή του αυξημένου χρόνου χώρου. Για παράδειγμα, η 57% μείωση του χρ. χώρου με ταυτόχρονη 66% αύξηση της περίσσειας H₂ επέφερε 58% αύξηση στην παραγωγή μεθανόλης.
- ❖ Η **παροχή του H₂**: Η μείωση στην ογκομετρική παροχή H₂– σε συνθήκες σταθερού χρόνου χώρου-επέφερε πτώση έως και 50% στην παραγόμενη μεθανόλη, ενώ στο CO η μείωση ήταν επί το πλείστον μη αξιοσημείωτη. Ξεχωριστή περίπτωση αποτελεί αυτή της ίσης ογκομετρικής παροχής H₂ και CO₂. Υποθέεται λοιπόν, ότι αντίδραση παραγωγής του μονοξειδίου του άνθρακα πιθανώς ανταποκρίνεται καλύτερα σε αναλογίες διαφορετικές της στοιχειομετρικής αναλογίας-έως και 38% μεγαλύτερη παραγωγή από αυτή

στην στοιχειομετρική αναλογία. Η αντίδραση μεθανόλης επιδεικνύει ισχυρή ανάλογη αλληλεπίδραση με την παρουσία υδρογόνου.

- ❖ Η **πίεση**: Αυξάνοντας την πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση στην παραγωγή μεθανόλης (έως και αύξηση κατά 58%) και ταυτόχρονη καθυστέρηση της παραγωγής του CO₂ και της μείωσης της μεθανόλης-στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Ενώ αυξάνοντας την πίεση λειτουργίας του κελιού του FT-IR παρατηρήθηκε γρηγορότερη και μεγαλύτερη απορρόφηση του CO₂, αύξηση της έντασης απορρόφησης των μεθόξυ και μεγαλύτερη κλίση του συστήματος προς παραγωγή μεθανόλης.
- ❖ Η **θερμοκρασία**: Η αύξηση της θερμοκρασίας στο τμήμα T=200-250°C επιφέρει σημαντική αύξηση στην παραγόμενη μεθανόλη. Στην συνέχεια όμως, η περαιτέρω αύξηση επιφέρει σταδιακή μείωση που εντείνεται με την αύξηση. Έτσι, η παραγωγή της μεθανόλης διαγράφει μία χαρακτηριστική καμπάνα που φτάνει το μέγιστο στους 250°C. Στους 250°C ξεκινάει η παραγωγή του CO, το οποίο σε όλη την διάρκεια παραγωγής του (μέχρι τα όρια του πειράματος) ακολουθεί ανοδική, γραμμική πορεία. Η γενική συμπεριφορά του συστήματος των αντιδράσεων επαναλαμβάνεται ανεξαρτήτου συνθηκών.

* Ένας παράγοντας που δεν φάνηκε να έχει επίδραση στην παραγωγή κανενός εκ των προϊόντων ήταν η μείωση την παροχής του CO₂ σε σταθερό χρόνο χώρου

➤ **Κινητική μελέτη**

- ❖ Η **μέγιστη εκλεκτικότητα** του συστήματος προς μεθανόλη βρέθηκε ίση με 73% και γίνεται μέγιστη στις μικρότερες θερμοκρασίες, σε μεγάλη πίεση, στο μεγαλύτερο χρόνο χώρου και στη μεγάλη περίσσεια H₂.
- ❖ Ο **μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης** βρέθηκε ίσος με και $212.73 \frac{\mu\text{mol}}{\text{min}\cdot\text{gr}}$ και μεγιστοποιείται σε μεγάλη πίεση, μεγάλη περίσσεια H₂, αλλά και σε μικρούς χρόνους χώρου και μεσαίες θερμοκρασίες.
- ❖ Η **μέγιστη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης** βρέθηκε ίση με $22.27 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ και μεγιστοποιείται σε μεσαία περίσσεια H₂ και μικρές θερμοκρασίες.

➤ **Καταλύτης**

- ❖ Βρέθηκε ότι πρόκειται για μεσοπορώδες υλικό, με πόρους τύπου μελανοδοχείο ή σφαιροειδείς κοιλότητες, ο οποίος αν και παρουσίασε σταδιακή, πολύ μικρή αποδραστικοποίηση δεν έδειξε δείγματα εναπόθεσης άνθρακα μετά από πολύωρη χρήση.

➤ **(Πιθανός) Μηχανισμός διεξαγωγής του συστήματος των αντιδράσεων**

- ❖ Μέσω της διεξαγωγή των πειραμάτων στο σύστημα υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FT-IR), προτείνεται περιληπτικά η παρακάτω πορεία:

Η αρχή των αντιδράσεων γίνεται με την προσρόφηση του CO₂ στα ενεργά κέντρα του καταλύτη- κατά κύριο λόγο τον μεταλλικό χαλκό. Η υδρογόνωση του προσροφημένου CO₂ ή αλλιώς carbonate, οδηγεί στην δημιουργία

formate, ενώ η περαιτέρω υδρογόνωση αυτού παράγει την μεθανόλη. Κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες το carbonate οδηγείται στην δημιουργία CO.

Προτάσεις μελλοντικών μελετών

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα δικά μας πειράματα αλλά και από όσα έχουν γίνει από άλλους ερευνητές είναι φανερό ότι υπάρχουν πολλές παράμετροι που μπορούν να εξεταστούν.

- Κατασκευή καταλύτη και όχι χρήση εμπορικού ώστε να υπάρχει έλεγχος πάνω στις ποσότητες των ενώσεων που χρησιμοποιούνται και την διαδικασία κατασκευής του- θερμοκρασία πυράκτωσης, ένωση πλυσίματος ή και απουσία πλυσίματος.
- Εισαγωγή CO στο ρεύμα αντιδρώντων για επίτευξη μεγαλύτερων μετατροπών σε μικρότερη θερμοκρασία. (δες Γράφημα 22) Στο συγκεκριμένο όμως, απαιτείται προσοχή καθώς βάση μελετών η χρήση CO αυξάνει τον απαιτούμενο χρόνο που το σύστημα χρειάζεται για να φτάσει σε μόνιμες συνθήκες σε τουλάχιστον 10 ώρες και η αποδραστικοποίηση του καταλύτη είναι ισχυρότερη.
- Έναρξη μετρήσεων στις 4-5ώρες μετά από κάθε αλλαγή στις συνθήκες προς επίτευξη πλήρως μόνιμων συνθηκών (για χρήση CO₂).
- Χρήση διαφορετικού καταλύτη. Είτε προσθήκη Mn ή Zr σε καταλύτη CuO/ZnO/Al₂O₃, είτε χρήση εξολοκλήρου διαφορετικού καταλύτη.
- Αναλυτική έρευνα μεγάλων πιέσεων.
- Αναλυτική έρευνα- θερμοκρασιακή σάρωση διάφορων αναλογιών.
- Διεξαγωγή πειραμάτων BET, XRD και TGA πριν και μετά από κάθε χρήση καταλύτη.
- Προσθήκη ουρίας, αλκοόλης ή αμίνης στο ρεύμα αντιδρώντων προς μεγαλύτερη απόδοση.

Βιβλιογραφία

1. **Wilkinson, S.K., και συν.** Understanding the generation of methanol synthesis and water gas shift. *Journal of Catalysis*. Γενάρης 2016, σσ. 208-220.
2. **Olah, George A., Goepfert, Alain και Prakash, G. K. Surya.** Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and DimethylEther: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons. *JOC Perspective*. 2009, Τόμ. 74, 2.
3. **Sun, Qi, και συν.** A Novel Process for the Preparation of Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ Ultrafine Catalyst: Structure, Surface Properties, and Activity for Methanol Synthesis from CO₂CH₂. *JOURNAL OF CATALYSIS*. 1997, Τόμ. 167, σσ. 92-105.
4. **Sahki, Rachid, και συν.** Effect of pressure on the mechanisms of the CO₂/H₂ reaction on a CO-precipitated CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Reac Kinet Mech Cat*. Απρίλιος 2011, 103, σσ. 391-403.
5. **International Energy Agency.** *Key world energy statistics*. Γαλλία : s.n., 2018.
6. **European Commission.** *Energy Roadmap 2050*. Βρυξέλλες : s.n., 2011.
7. **Perez-Fortes, Mar, και συν.** Methanol synthesis using captured CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental assessment. *Applied Energy*. 2016, 161, σσ. 718-732.
8. **International Energy Agency.** *World Energy Balances: Overview*. Γαλλία : s.n., 2018.
9. **Centi, Gabriele και Perathoner, Siglinda.** Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catalysis Today*. Αύγουστος 2009, 148, σσ. 191-205.
10. **Jadhav, Suhans G., και συν.** Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies. *Chemical Engineering Research and Design*. 2014, 92, σσ. 2557-2567.
11. Essential chemical industry. [Ηλεκτρονικό]
<http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/methanol.html>.
12. **Marc, Alvarado.** *Methanol*. IHS : s.n., 2016.
13. The chem co. [Ηλεκτρονικό] <http://www.thechemco.com/chemical/methanol>.
14. Wikipedia. [Ηλεκτρονικό] <https://en.wikipedia.org/wiki/Methanol>.
15. Methanol. *Methanol Organization*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.methanol.org/>.
16. Chemguide. *Chemguide. Catalysis*. [Ηλεκτρονικό]
<https://www.chemguide.co.uk/physical/catalysis/introduction.html>.
17. LibreTexts. *LibreTexts.Heterogeneous Catalysis*. [Ηλεκτρονικό]
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Inorganic_Chemistry\)/Catalysis/Heterogeneous_catalysis](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Inorganic_Chemistry)/Catalysis/Heterogeneous_catalysis).

18. **Brown Bourzutschky, J. A., Homs, N. και Bell, A. T.** Hydrogenation of CO₂ and CO₂/CO Mixtures over Copper-Containing Catalysts. *JOURNAL OF CATALYSIS*. 1990, 124, σσ. 73-85.
19. **Toyir, Jamil, και συν.** Highly effective conversion of CO₂ to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promoter. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2001, 29, σσ. 207-215.
20. **Lim, Hye-Won, και συν.** Modeling of the Kinetics for Methanol Synthesis using Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ Catalyst: Influence of Carbon Dioxide during Hydrogenation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2009, 48, σσ. 10448-10455.
21. **Liu, Xin-Mei, και συν.** Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO₂. *Industrial and Engineering Chemical Research*. 2003, 42, σσ. 6518-6530.
22. **Waugh, K. C.** Methanol Synthesis. *Catalysis Today*. 1992, 15, σσ. 51-75.
23. **Vargas, M.A. Larrubia, και συν.** An IR study of methanol steam reforming over ex-hydrotalcite Cu–Zn–Al catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007, σσ. 188-197.
24. **Ostrovskii, Victor.** Mechanisms of methanol synthesis from hydrogen and carbon oxides at Cu–Zn-containing catalysts in the context of some fundamental problems of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*. 2002, 77, σσ. 141-160.
25. **Bando, Kyoko Kitamura, και συν.** In-situ FT-IR study on CO₂ hydrogenation over Cu catalysts supported on SiO₂, Al₂O₃, and TiO₂. *Applied Catalysis A: General*. 1997, 165, σσ. 391-409.
26. **Tursunov, Obid, Kustov, Leonid και Tilyabaev, Zaid.** Methanol synthesis from the catalytic hydrogenation of CO₂ over CuO–ZnO supported on aluminum and silicon oxides. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017, 78, σσ. 416-422.
27. **Gesmanee, Sumpan και Koo-amornpattana, Wanida.** Catalytic hydrogenation of CO₂ for methanol production in fixed-bed reactor using Cu-Zn supported on gamma-Al₂O₃. *Energy Procedia*. 2017, 138, σσ. 739-744.
28. **Ning, Wensheng, Shen, Hangyan και Liu, Huazhang.** Study of the effect of preparation method on CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*. 211, σσ. 153-157.
29. **Zhang, Yulong, και συν.** A high activity Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis: Preparation and catalytic properties. *Applied Catalysis A: General*. 1997, 158, σσ. 105-120.
30. **T.Tagawa, Pleizer, G. και Amenomiya, Y.** METHANOL SYNTHESIS FROM CO₂+H₂-I. CHARACTERIZATION OF CATALYSTS BY TPDa. *Applied Catalysis*. 1985, 18, σσ. 285-293.
31. **Schumann, Julia, και συν.** IR-Spectroscopic Study on the Interface of Cu-Based Methanol Synthesis Catalysts: Evidence for the Formation of a ZnO Overlayer. *Topics in Catalysis*. Αύγουστος 2017, 60, σσ. 1735-1743.

32. **Muharam, Yuswan και Fardiansyah, Ardha Bariq.** *Hydrogenation of Carbon Dioxide into Methanol on a Cu/Zn/Al₂O₃ Catalyst in a Fixed-bed Reactor.* s.l. : American Institute of Physics, 2018.
33. **Sahibzada, M., Metcalfe, I. S. και Chadwick, D.** Methanol Synthesis from CO/CO₂/H₂ over Cu/ZnO/Al₂O₃ at Differential and Finite Conversions. *JOURNAL OF CATALYSIS.* 1998, 174, σσ. 111-118.
34. **Li, Congming, Yuan, Xingdong και Fujimoto, Kaoru.** Development of highly stable catalyst for methanol synthesis from carbon dioxide. *Applied Catalysis A: General.* 2014, 469, σσ. 306-311.
35. **Chinchen, G.C. και P.J. Denny, J.R. Jennings, MS. Spencer and K.C. Waugh.** Synthesis of Methanol. Part1. Catalysts and Kinetics. *Applied Catalysis.* 1988, 36, σσ. 1-65.
36. **Sun, James T., Metcalfe, Ian S. και Sahibzada, Mortaza.** Deactivation of Cu/ZnO/Al₂O₃ Methanol Synthesis Catalyst by Sintering. *Industrial and Engineering Chemical Research.* 1999, 38, σσ. 3868-3872.
37. **Kiss, Anton A., και συν.** Novel efficient process for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation. *Chemical Engineering Journal.* 2016, 284, σσ. 260-269.
38. Wikipedia/Gas Chromatography. *Wikipedia.* [Ηλεκτρονικό]
https://en.wikipedia.org/wiki/Gas_chromatography.
39. **Stauffer, Eric, Dolan, Julia A. και Newman, Reta.** *Fire Debris Analysis.* 2008.
40. LibreTexts. *LibreTexts. Infrared Spectroscopy.* [Ηλεκτρονικό]
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy).
41. Integrating Research and Education. *Geochemical Instrumentation and Analysis. X-ray Powder Diffraction (XRD).* [Ηλεκτρονικό]
https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/Techniques/XRD.html.
42. MIT. Center for Materials Science and Engineering. *CMSE. X-ray Diffraction Shared Experimental Facility.* [Ηλεκτρονικό] <http://prism.mit.edu/xray/>.
43. Lucideon. Materials Testing and Commercialization. *Lucideon. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Surface Area Analysis and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) Pore Size and Volume Analysis.* [Ηλεκτρονικό] <https://www.lucideon.com/testing-characterization/techniques/bet-surface-area-analysis-bjh-pore-size-volume-analysis>.
44. WIKIPEDIA. *WIKIPEDIA. BET Theory.* [Ηλεκτρονικό]
https://en.wikipedia.org/wiki/BET_Theory.
45. NPTEL. *NPTEL. Module 2. Lecture 14.* [Ηλεκτρονικό]
<https://nptel.ac.in/courses/103103026/module2/lec14/4.html>.

46. WIKIPEDIA. *WIKIPEDIA.Thermogravimetric Analysis*. [Ηλεκτρονικό]
https://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetric_analysis.
47. **Akarmazyan, Siranush**. *Simultaneous Production of Methanol and Dimethylether from Synthesis Gas*. 2015.
48. NIST. *NIST.Gas phase Thermochemistry data*. [Ηλεκτρονικό]
<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Mask=1#Thermo-Gas>.
49. LibreTexts. *LibreTexts.Hess's Law*. [Ηλεκτρονικό]
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Thermodynamics/Thermodynamic_Cycles/Hess's_Law](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Thermodynamics/Thermodynamic_Cycles/Hess's_Law).
50. **D., Himmelblau και J., Riggs**. *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*. 7η Έκδοση. 2004.
51. WIKIPEDIA. *WIKIPEDIA.CARBONATE*. [Ηλεκτρονικό]
<https://en.wikipedia.org/wiki/Carbonate>.
52. WIKIPEDIA. *WIKIPEDIA.FORMATE*. [Ηλεκτρονικό] <https://en.wikipedia.org/wiki/Formate>.
53. **Wikipedia**. *ΟΟΣΑ*.