



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών



Διπλωματική Εργασία

**Καταλυτική μετατροπή αερίων ρύπων με τη χρήση αντιδραστήρα
ατμοσφαιρικού πλάσματος (DBD) σαν πηγή ενέργειας**

Αντώνης Μακρής

AM: 05116054

Επιβλέπων:

Καθ. Δρ. Χρήστος Αργυρούσης

Αθήνα 2021



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών



Διπλωματική Εργασία

**Καταλυτική μετατροπή αερίων ρύπων με τη χρήση αντιδραστήρα
ατμοσφαιρικού πλάσματος (DBD) σαν πηγή ενέργειας**

Αντώνης Μακρής

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Καθ. Δρ. Χρήστος Αργυρούσης

Αν. Καθ. Δρ. Αντώνης Καραντώνης

Καθ. Δρ. Κωνσταντίνος Κορδάτος

Αθήνα 2021

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων υλικών (LIMT) της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, του οποίου το προσωπικό θέλω να ευχαριστήσω για τη στήριξη και τη βοήθειά του.

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε είχε κατασκευασθεί από το Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών. Μικρές βελτιώσεις πραγματοποιήθηκαν στα τμήματα εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα. Τα νέα αυτά τμήματα παρασκευάστηκαν από τον Δρ. Παύλο Πανδή με τη χρήση του τρισδιάστατου εκτυπωτή Crealty CR20-Pro. Επιπλέον ο καταλύτης CeO_2 που χρησιμοποιήθηκε παρασκευάστηκε από την Δρ. Γεωργία Σουρκούνη στο Clausthal University of Technology στη Γερμανία.

Για την εκπόνηση της εργασίας θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή, κύριο Χρήστο Αργυρούση για την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω τη διπλωματική μου εργασία σε ένα θέμα καινοτόμο και ενδιαφέρον και για όλη την καθοδήγηση κατά τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας μου.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Ανόργανων Υλικών, Δρ. Παύλο Πανδή, για τις πολύτιμες συμβουλές και την γενικότερα έξοχη συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας μου.

Επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ πρέπει και θέλω να πω στον συμφοιτητή μου Έκτορα Αυλωνίτη, με τον οποίο συνεργαστήκαμε στενά τόσο στην πειραματική διαδικασία όσο και στη έρευνα πάνω στο αντικείμενο και καταφέραμε να φέρουμε εις πέρας ο καθένας τα δικά του πειράματα και εργασίες.

Οφείλω επίσης να πω ένα ευχαριστώ στους καθηγητές της σχολής μου, για το επικοινωνιακό περιβάλλον που μου προσέφεραν τόσα χρόνια.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους φίλους μου για τη στήριξη και τη βοήθεια καθ' όλη της διάρκειας των σπουδών μου.

Περίληψη

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η πειραματική μελέτη της καταλυτική υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) σε αντιδραστήρα εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος.

Αρχικά μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά του πλάσματος, το οποίο στην παρούσα μέθοδο παράχθηκε με την εφαρμογή υψηλής τάσης εναλλασσόμενου ρεύματος στα αντιδρώντα αέρια. Στη συνέχεια αντιδραστήρας που είχε κατασκευασθεί στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών, μελετήθηκε και βελτιώθηκε. Η μελέτη των ροών έγινε μέσω ρευστομηχανικών προσομοιώσεων με τη χρήση του προγράμματος COMSOL MULTIPHYSICS. Η βελτίωση του αντιδραστήρα αφορούσε κυρίως τα τμήματα εισόδου και εξόδου. Τα νέα τμήματα εισόδου εξόδου κατασκευάσθηκαν με τρισδιάστατη εκτύπωση από υλικό PETG.

Με την ολοκλήρωση της μελέτης του αντιδραστήρα και των λοιπών συστημάτων, επόμενο βήμα ήταν η διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων. Η τροφοδοσία ενέργειας για την παραγωγή πλάσματος πραγματοποιήθηκε μέσω μιας γεννήτρια υψηλής τάσης, με εύρος παραγόμενης τάσης από 0-20 kV και τα προϊόντα της αντίδρασης χαρακτηρίστηκαν μέσω αέριας χρωματογραφίας.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν τόσο με όσο και χωρίς την χρήση καταλύτη, σε διάφορες εφαρμοζόμενες τάσεις. Σκοπός των πειραμάτων ήταν να ερευνηθεί η επίδραση της εφαρμοζόμενης τάσης και του καταλυτικού συστήματος, στην υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Οι καταλύτες που εξετάσθηκαν ήταν σωματίδια διοξειδίου του δημητρίου (CeO_2), σωματίδια διοξειδίου του δημητρίου (CeO_2) εμβαπτισμένα σε νιτρικό χαλκό ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), σωματίδια διοξειδίου του δημητρίου (CeO_2) αναμειγμένα με σκόνη χαλκού (Cu) και σωματίδια οξειδίου του δημητρίου (CeO_2) στα οποία έγινε προσθήκη 10% νικελίου (Ni).

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η αύξηση της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού, οδηγεί σε μεγαλύτερη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα καθώς και σε μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς το μεθάνιο. Επιπλέον από τη σύγκριση των καταλυτών φάνηκε ότι το οξείδιο του δημητρίου ευνόησε ελαφρώς της αντιδράσεις. Αναφορικά με το ενεργό μέταλλο η χρήση του χαλκού δεν βελτίωσε τα αποτελέσματα, ενώ το νικέλιο έδωσε καλύτερες εκλεκτικότητες ως προς το μεθάνιο στα 5 και 10 kV.

Λέξεις-Κλειδιά: Αντιδραστήρας εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος, Καταλυτική υδρογόνωση διοξειδίου του άνθρακα, Σφαιρίδια καταλυτών, Εμπλουτισμένο δημητριο, Ετερογενής κατάλυση

Abstract

The aim of this thesis was the experimental study of carbon dioxide (CO_2) hydrogenation in a dielectric barrier discharge reactor (DBD).

At first plasma characteristics were studied. In this particular experiment plasma was produced by the application of high alternate voltage (AC). Then the reactor, which was built by the Laboratory of Inorganic Materials (LIMT), was studied and improved. The reactor flow analysis involved CFD simulations that were carried out in COMSOL MULTIPHYSICS program. Improvements were made for the inlet and outlet parts of the reactor, and the new parts were produced by 3D-printing method from PETG material.

The next step was the experimental part. In our experiments the power supply was a high voltage generator with output of 0-20kV and the product evaluation was carried out with gas chromatography.

Experiments were carried out with and without catalyst in different applied voltages. Our purpose was to evaluate the effects of the applied voltage and catalytic system, on the carbon dioxide (CO_2) hydrogenation. The catalysts that we used were cerium oxide beads (CeO_2), cerium oxide beads immersed in copper nitrate ($\text{CeO}_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), cerium oxide beads mixed with 10% copper powder ($\text{CeO}_2+\text{Cu}(\text{powder})$) and cerium oxide beads with 10% Nickel.

The results indicate that by raising the applied voltage, higher carbon dioxide (CO_2) conversion and methane (CH_4) selectivity can be achieved. Moreover, the catalyst comparison showed that cerium oxide beads (CeO_2) benefit the reactions slightly. In respect of the active metal, copper (Cu) did not achieve any better results, but nickel (Ni) reached higher methane selectivity at 5 and 10kV.

Keywords: Dielectric barrier discharge reactor, CO_2 hydrogenation catalysis, Catalytic beads, Doped ceria oxide, Heterogeneous catalysis

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	14
1.1 Το Φαινόμενο του Θερμοκηπίου	14
1.2 Διοξείδιο του Άνθρακα.....	15
1.3 Μείωση επιπέδων CO ₂	16
2. Θεωρητικό Μέρος	18
2.1 Πλάσμα.....	18
2.2 Ηλεκτρικές Εκκενώσεις.....	21
2.3 Είδη Πλάσματος	24
2.4 Αντιδραστήρες μη θερμικού Πλάσματος	25
2.4.1 Ο αντιδραστήρας DBD.....	25
2.4.2 Ο ρόλος του διηλεκτρικού φράγματος	26
2.5 Ανάλυση αντιδράσεων υδρογόνωσης.	28
2.6 Κατάλυση.....	30
2.6.1 Ο ρόλος του καταλύτη.....	30
2.6.2 Χαρακτηριστικά και δομή του καταλύτη	31
2.6.3 Συνέργεια πλάσμα και καταλύτη	32
3. Πειραματικό μέρος.....	34
3.1 Πειραματική Διάταξη	34
3.2 Οργανολογία	35
3.3 Κατασκευή του αντιδραστήρα	37
3.4 Παρασκευή καταλυτών	41
3.5 Πειραματική διαδικασία	43
3.5.1 Υδρογόνωση CO ₂ χωρίς καταλύτη.....	45
3.5.2 Υδρογόνωση CO ₂ με καταλύτη CeO ₂	45
3.5.3 Υδρογόνωσης CO με καταλύτη CeO ₂ / Cu(NO ₃) ₂	45
3.5.4 Υδρογόνωσης CO ₂ με καταλύτη CeO ₂ + Cu powder.....	46
3.5.5 Υδρογόνωσης CO ₂ με καταλύτη CeO ₂ +10%Ni	46
3.6 Βαθμονόμηση GC	46
3.7 Υπολογισμοί αντιδράσεων	47
4. Υπολογιστικό Μέρος.....	48
4.1 Είδη ροής.....	48
4.2 Προσδιορισμός είδους ροής	51
4.3 Υπολογιστική προσομοίωση	56
4.3.1 Εξισώσεις ορμής και Συνέχειας.....	57

4.3.2	Μέθοδος και δεδομένα επίλυσης.....	57
4.3.3	Διαμόρφωση ροής κα κατανομή ταχυτήτων	58
5.	Αποτελέσματα.....	63
5.1	Αποτελέσματα υδρογόνωσης CO ₂ χωρίς καταλύτη.....	63
5.2	Αποτελέσματα υδρογόνωσης με καταλύτη CeO ₂	67
5.3	Αποτελέσματα υδρογόνωσης με καταλύτη CeO ₂ /Cu(NO ₃) ₂	71
5.4	Αποτελέσματα υδρογόνωσης με καταλύτη CeO ₂ +10% Cu powder	75
5.5	Αποτελέσματα υδρογόνωσης με καταλύτη CeO ₂ +10% Ni	79
5.6	Σύγκριση και σχολιασμός αποτελεσμάτων	82
5.6.1.	Σύγκριση καταναλισκόμενης ισχύος.....	82
5.6.2.	Σύγκριση μετατροπής CO ₂	85
5.6.4.	Σύγκριση Αποδόσεων Προϊόντων	92
6.	Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία.....	96
7.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	97

Κατάλογος Εικόνων

1. Εικόνα 1. ΠΑΓΚΟΣΜΙΕΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ.....	15
2. Εικόνα 2. ΜΟΡΙΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	15
3. Εικόνα 3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΙΩΣΗΣ ΕΚΠΟΜΠΩΝ CO ₂	16
4. Εικόνα 4. GLOW DISCHARGE ΕΚΚΕΝΩΣΗ ΜΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ DBD ΣΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟ ΑΕΡΑ	20
5. Εικόνα 5. ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΕΚΚΕΝΩΣΗΣ	22
6. Εικόνα 6. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΕΚΚΕΝΩΣΗΣ	22
7. Εικόνα 7. ΓΡΑΦΙΜΑ BREAKDOWN VOLTAGE ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ pd	24
8. Εικόνα 8. ΤΥΠΙΚΕΣ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΙΣ DBD ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ	27
9. Εικόνα 9. ΜΟΝΟΠΑΤΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ CO ₂	28
10. Εικόνα 10. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΣΤΗΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ	30
11. Εικόνα 11. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ.....	34
12. Εικόνα 12. ΑΕΡΙΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ.....	35
13. Εικόνα 13. ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΝΕΡΟΥ	35
14. Εικόνα 14. ΤΡΟΦΟΔΙΣΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	36
15. Εικόνα 15. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΙ ΜΕΤΡΗΤΕΣ ΡΟΗΣ ΜΑΖΑΣ	36
16. Εικόνα 16. ΨΗΦΙΑΚΟ ΘΕΡΜΟΜΕΤΡΟ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ	36
17. Εικόνα 17. ΔΙΑΤΑΞΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ.....	37
18. Εικόνα 18. ΜΕΡΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ	37
19. Εικόνα 19. ΤΟΜΗ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ	38
20. Εικόνα 20. ΠΛΑΓΙΑ ΤΟΜΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ.....	38
21. Εικόνα 21. 3D ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΣΧΕΔΙΟ 1 ΕΙΣΟΔΟΣ/ ΕΞΟΔΟΣ	38
22. Εικόνα 22. ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΣΧΕΔΙΟ 1 ΕΙΣΟΔΟΣ/ΕΞΟΔΟΣ	39
23. Εικόνα 23. 3D ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΣΧΕΔΙΟ 2 ΕΙΣΟΔΟΣ/ ΕΞΟΔΟΣ	39
24. Εικόνα 24. ΤΟΜΗ 3D ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ ΣΧΕΔΙΟ 2 ΕΙΣΟΔΟΣ/ ΕΞΟΔΟΣ	39
25. Εικόνα 25. ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΣΧΕΔΙΟ 2 ΕΙΣΟΔΟΣ/ ΕΞΟΔΟΣ	40
26. Εικόνα 26. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ CeO ₂	41
27. Εικόνα 27. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ CeO ₂ /Cu(NO ₃) ₂	41
28. Εικόνα 28. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ CeO ₂ +Cu(powder)	42
29. Εικόνα 29. Καταλυτικά σωματίδια CeO ₂ +10%Ni.....	42
30. Εικόνα 30. ΚΛΙΝΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ.....	43
31. Εικόνα 31. ΚΕΝΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ.....	45
32. Εικόνα 32. ΡΟΗ ΡΕΥΣΤΟΥ ΠΑΝΩ ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΣΤΕΡΕΟΥ ΣΩΜΑΤΟΣ α) ΓΙΑ ΑΤΡΙΒΗ ΡΟΗ & β)ΓΙΑ ΙΞΩΔΗ ΡΟΗ.....	48

33. Εικόνα 33. ΡΟΗ ΣΕ ΚΥΛΙΝΔΡΟ α) ΓΙΑ ΣΤΡΩΤΗ ΡΟΗ & β) ΓΙΑ ΤΥΡΒΩΔΗ ΡΟΗ	49
34. Εικόνα 34. 3D ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ COMSOL.....	56
35. Εικόνα 35. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΡΟΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ ΣΤΑ 20ml/min	58
36. Εικόνα 36. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΡΟΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ ΣΤΑ 40ml/min	59
37. Εικόνα 37. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΡΟΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ ΣΤΑ 60ml/min	60
38. Εικόνα 38. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΡΟΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ ΣΤΑ 80ml/min	61
39. Εικόνα 39. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΡΟΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ ΣΤΑ 100ml/min	62
40. Εικόνα 40. ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ $\text{CeO}_2+10\%\text{Ni}$	91

Κατάλογος Πινάκων

1. Πίνακας 1. ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ.....	38
2. Πίνακας 2. ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΣΧΕΔΙΟ 1 ΕΙΣΟΔΟΣ/ΕΞΟΔΟΣ	39
3. Πίνακας 3. ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΣΧΕΔΙΟ 2 ΕΙΣΟΔΟΣ/ ΕΞΟΔΟΣ	40
4. Πίνακας 4. ΚΡΙΣΙΜΕΣ ΤΙΜΕΣ REYNOLD	50
5. Πίνακας 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΡΙΘΜΟΥ REYNOLDS ΣΤΟ ΚΥΡΙΟ ΟΓΚΟ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ.....	53
6. Πίνακας 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΡΙΘΜΟΥ REYNOLDS ΣΤΑ PORTS ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ	54
7. Πίνακας 7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΡΙΘΜΟΥ MACH ΣΤΟΝ ΚΥΡΙΟ ΟΓΚΟ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ	55
8. Πίνακας 8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΡΙΘΜΟΥ MACH ΣΤΑ PORTS ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ	55
9. Πίνακας 9. ΤΙΜΕΣ ΜΑΖΙΚΗΣ ΠΑΡΟΧΗΣ.....	57

Κατάλογος Διαγραμμάτων

1. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 1. ΙΣΧΥΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΧΩΡΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	63
2. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 2. ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ CO ₂ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΧΩΡΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ.....	64
3. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 3. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CH ₄ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΧΩΡΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	64
4. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 4. ΑΠΟΔΟΣΗ CH ₄ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΧΩΡΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ.....	65
5. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 5. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΧΩΡΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ.....	65
6. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 6. ΑΠΟΔΟΣΗ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΧΩΡΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ.....	66
7. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 7. ΙΣΧΥΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂	67
8. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 8. ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ CO ₂ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂	68
9. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 9. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CH ₄ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂	68
10. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 10. ΑΠΟΔΟΣΗ CH ₄ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂	69
11. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 11. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂	69
12. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 12. ΑΠΟΔΟΣΗ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂	70
13. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 13. ΙΣΧΥΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂ /Cu(NO ₃) ₂	71
14. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 14. ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ CO ₂ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΕ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂ /Cu(NO ₃) ₂	72
15. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 15. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CH ₄ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂ /Cu(NO ₃) ₂	72
16. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 16. ΑΠΟΔΟΣΗ CH ₄ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂ /Cu(NO ₃) ₂	73
17. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 17. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15 kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂ /Cu(NO ₃) ₂	73
18. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 18. ΑΠΟΔΟΣΗ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15 kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂ /Cu(NO ₃) ₂	74
19. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 19. ΙΣΧΥΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ CeO ₂ +Cu(powder).....	75

20. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 20. ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ CO ₂ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂ +Cu powder	76
21. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 21. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CH ₄ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΕ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂ +Cu powder	76
22. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 22. ΑΠΟΔΟΣΗ CH ₄ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΕ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂ +Cu powder	77
23. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 23. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΕ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂ +Cu powder	77
24. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 24. ΑΠΟΔΟΣΗ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΕ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂ +Cu powder	78
25. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 25. ΙΣΧΥΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ CeO ₂ +10%Ni	79
26. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 26. ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ CO ₂ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂ +10%Ni	79
27. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 27. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CH ₄ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΕ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂ +10%Ni	80
28. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 28. ΑΠΟΔΟΣΗ CH ₄ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΕ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂ +10%Ni	80
29. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 29. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΕ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂ +10%Ni	81
30. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 30. ΑΠΟΔΟΣΗ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΕ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO ₂ +10%Ni	81
31. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 31. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΙΣΧΥΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5kV	82
32. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 32. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΙΣΧΥΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 10kV	83
33. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 33. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΙΣΧΥΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 15kV	83
34. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 34. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ CO ₂ ΣΤΑ 5kV	85
35. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 35. ΣΥΓΚΡΙΣΗΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ CO ₂ ΣΤΑ 10kV	86
36. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 36. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ CO ₂ ΣΤΑ 15kV	87
37. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 37. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ CH ₄ ΣΤΑ 5kV	88
38. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 38. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ CO ΣΤΑ 5kV	88
39. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 39. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ CH ₄ ΣΤΑ 10kV	89
40. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 40. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ CO ΣΤΑ 10kV	89
41. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 41. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ CH ₄ ΣΤΑ 15kV	90
42. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 42. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ CO ΣΤΑ 15kV	90
43. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 43. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ CH ₄ ΣΤΑ 5kV	92
44. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 44. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ CO ΣΤΑ 5kV	92
45. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 45. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ CH ₄ ΣΤΑ 10kV	93
46. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 46. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ CO ΣΤΑ 10 kV	93

47. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 47. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ CH ₄ ΣΤΑ 15kV	94
48. ΔΙΑΓΡΑΜΑ 48. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ CO ΣΤΑ 15kV	94

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Το Φαινόμενο του Θερμοκηπίου

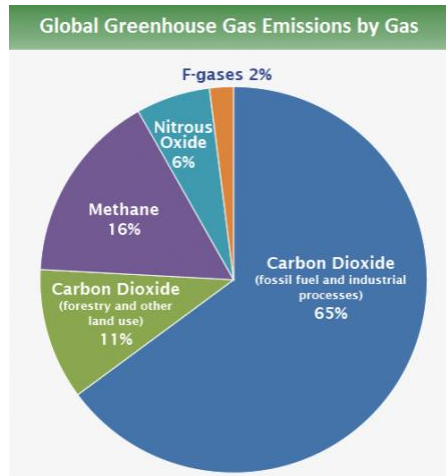
Το «φαινόμενου του θερμοκηπίου» πρωτοεμφανίστηκε τον 18^ο αιώνα στην προσπάθεια των ανθρώπων να περιγράψουν φυσικές λειτουργίες που συνέβαιναν στην ατμόσφαιρα. Όπως αργότερα κατανοήθηκε το φαινόμενο αυτό ήταν απαραίτητο για την ύπαρξη και τη διατήρηση της ζωής στη Γη. Το φαινόμενο βασίζεται στην ικανότητα ορισμένων αερίων (CO₂, CH₄, υδρατμοί, κ.α.) να «επιτρέπουν» την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία (η οποία εκπέμπεται ως ορατό φως από τον ήλιο) και να «εμποδίζουν» την εξερχόμενη-εκπεμπόμενη από τη Γη ακτινοβολία (υπέρυθρη ακτινοβολία). Η ικανότητα αυτή οφείλεται στο ότι τα μόρια των CO₂, H₂O, CH₄, N₂O κ.α. συνδέονται με χαλαρό τρόπο ώστε να μπορούν να ταλαντώνονται με την απορρόφηση της θερμότητας. Αντίθετα το οξυγόνο και το άζωτο (κύρια συστατικά της ατμόσφαιρας) συνδέονται πολύ ισχυρά μεταξύ τους και έτσι δεν συνεισφέρουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Περίπου το 30% του ορατού φωτός που φτάνει στη ατμόσφαιρα ανακλάται πίσω στο διάστημα από τα νέφη, το χιόνι, τις θαλάσσιες επιφάνειες και τα ατμοσφαιρικά αερολύματα. Ένα μεγάλο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας φτάνει στη Γη. Σχεδόν το 51% απορροφάται από την επιφάνεια της Γης και τους ωκεανούς. Η ενέργεια που τελικά απορροφάται από την Γη επανεκπέμπεται ως θερμική-υπέρυθρη ακτινοβολία (λόγω της θερμοκρασίας της Γης). Τα αέρια του θερμοκηπίου απορροφούν αυτή την εκπεμπόμενη ακτινοβολία παγιδεύοντας έτσι τη θερμική ενέργεια στο σύστημα επιφάνεια-ατμόσφαιρα και τελικά την επανεκπέμπουν προς όλες τις κατευθύνσεις με τελικό αποτέλεσμα μεγαλύτερο μέρος να της ενέργειας να απορροφάται από τη Γη.

Ωστόσο η σημαντική αύξηση των παραπάνω αερίων και κυρίως του CO₂, λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας οδήγησαν στην επιβάρυνση του φαινομένου και στην υπερθέρμανση της επιφάνειας της Γης. [1]

1.2 Διοξείδιο του Άνθρακα

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ο κυριότερος συντελεστής του φαινομένου του θερμοκηπίου.



Εικόνα 1. ΠΑΓΚΟΣΜΙΕΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ

Το διοξείδιο του άνθρακα αποτελείται από δύο άτομα οξυγόνου ενωμένα με ομοιοπολικό δεσμό με ένα άτομο άνθρακα. Ο δεσμός μεταξύ των ατόμων του μορίου είναι πολύ ισχυρός, γεγονός το οποίο εξηγεί την σταθερότητα του μορίου. Ωστόσο μεταξύ των μορίων εμφανίζονται αμελητέες ελκτικές δυνάμεις και για αυτό είναι σε αέρια κατάσταση. Τέλος σε συνήθεις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι βαρύτερο από τον αέρα (πυκνότητα περίπου 1,5 φορές μεγαλύτερη από του αέρα) και για αυτό συσσωρεύεται κυρίως στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας.

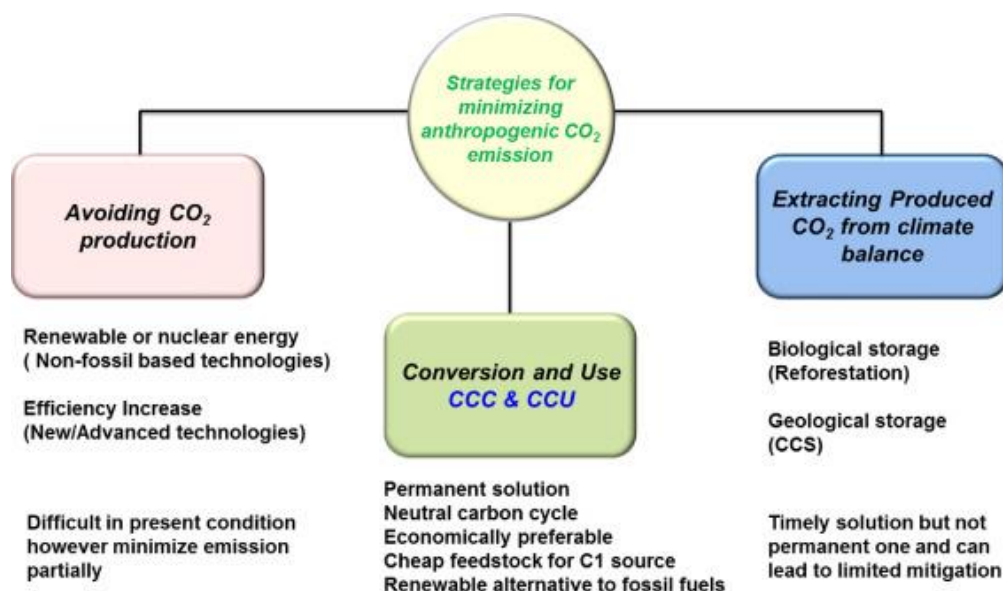


Εικόνα 2. ΜΟΡΙΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Κύρια πηγή εκπομπών είναι η βιομηχανική δραστηριότητα και ιδίως ότι σχετίζεται με καύση ορυκτών καυσίμων. Επίσης σημαντικές εκπομπές οφείλονται στη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και στις μεταφορές. Η εκτιμώμενη αύξηση των επιπέδων του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα σε σχέση με την προ-βιομηχανική εποχή είναι 35%.

1.3 Μείωση επιπέδων CO₂

Η συμφωνία των Παρισίων (2015) έθεσε τους άξονες για να επιτευχθούν οι μηδενικές εκπομπές. Οι τρεις τρόποι: είναι ελάττωση των εκπομπών, δέσμευση και αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα (CCS) και δέσμευση και ανακύκλωσή του ως προς χρήσιμα χημικά και καύσιμα (CCC και CCU).



Εικόνα 3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΙΩΣΗΣ ΕΚΠΟΜΠΩΝ CO₂

Η μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα στηρίζεται στην πιο αποδοτική και ορθολογική χρήση της ενέργειας. Τέτοια μέτρα βασίζονται σε αλλαγές στον τρόπο ζωής, όπως στροφή προς καθαρότερα καύσιμα, πιο αποδοτικές μηχανές κ.α.. Ωστόσο για να αλλάξει η υπάρχουσα κατάσταση δεν γίνεται να βασιστούμε μόνο στη μείωση των εκπομπών.

Οι τεχνολογίες δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα επιτρέπουν την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα από βιομηχανικά και άλλα αέρια ρεύματα τα οποία μέχρι τώρα απορρίπτονται στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον μία νέα δυνατότητα είναι να δεσμευθεί διοξείδιο του άνθρακα απευθείας από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Έτσι τα καθαρά ρεύματα CO₂ μπορούν να αποθηκευτούν στο έδαφος ή να χρησιμοποιηθούν σε βιομηχανίες όπως πετρελαϊκές (κατά την εξόρυξη), τροφίμων (ανθρακικό, υπερκρίσιμη εκχύλιση) κ.α. Το κύριο μειονέκτημα των παραπάνω διεργασιών είναι τα μεγάλα ποσά ενέργειας και το γενικότερο κόστος των διαχωρισμών. Μεγάλο πλεονέκτημα των τεχνολογιών μετατροπής και χρήσης (CCC και CCU) είναι το γεγονός ότι το διοξείδιο του μετατρέπεται σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, παράγοντας κέρδος, το οποίο ευνοεί τη βιωσιμότητα τέτοιων έργων. Ωστόσο και σε αυτή την περίπτωση δεν λείπουν οι δυσκολίες. Για να είναι ορθολογικά σωστή μια τέτοια διεργασία, θα πρέπει η ενέργεια που θα τροφοδοτείται στις διεργασίες μετατροπής να είναι από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. [2-4]

Μεγάλη έρευνα εξελίσσεται στο κομμάτι της μετατροπής του CO₂ σε πράσινα καύσιμα (e-fuels), καθώς μπορούν να μειώσουν την ανάγκη για ορυκτά καύσιμα. Αν και το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να αντικαταστήσει τις παραδοσιακές πετροχημικές πρώτες ύλες για την παραγωγή χημικών και καυσίμων η μετατροπή του απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας (συμβατικά μέσω θερμότητας) δεδομένου ότι το μόριο του CO₂ είναι θερμοδυναμικά ιδιαίτερα σταθερό (λόγω του ομοιοπολικού δεσμού). Επίσης απαιτούνται καταλύτες υψηλής εκλεκτικότητας ώστε να παραχθούν τα επιθυμητά προϊόντα. Έτσι το αυξανόμενο κόστος που οι συμβατικές μέθοδοι όπως η θερμική κατάλυση επιβάλλουν για την πραγμάτωση μίας τέτοιας διεργασίας, έχουν στρέψει την επιστημονική κοινότητα στην αναζήτηση νέων προχωρημένων και αειφόρων μεθόδων. Μία τέτοια μέθοδος είναι και η κατάλυση με πλάσμα. Το θεωρητικό υπόβαθρο θα παρουσιαστεί στο επόμενο κεφάλαιο.

Κεφάλαιο 2

Θεωρητικό Μέρος

2.1 Πλάσμα

Ο όρος πλάσμα (plasma) καταγράφηκε πρώτη φορά το 1929 από τους Tonks και Langmuir στην προσπάθειά τους να περιγράψουν το ιονισμένο αέριο μιας ηλεκτρικής εκκένωσης. Ο όρος αυτός χρησιμοποιείται συχνά για την περιγραφή κάθε αερίου το οποίο είναι μερικώς ή ολικά ιονισμένο. [5]

Ωστόσο κάθε ιονισμένο αέριο δεν είναι πλάσμα. Σήμερα έχει καθιερωθεί ο χαρακτηρισμός του πλάσματος ως η τέταρτη κατάσταση της ύλης δίπλα στα αέρια, υγρά και στερεά. Το πλάσμα περιέχει ηλεκτρόνια, ιόντα, μόρια, φωτόνια, χημικές ρίζες και γενικότερα ενεργειακά διεγερμένα στοιχεία. Τα παραπάνω είναι και ο λόγος που διαφοροποιείται πλήρως από τα αέρια. [6-9]

Ποιοτικός ορισμός : πλάσμα είναι το αέριο που περιέχει φορτισμένα αλλά και ουδέτερα σωματίδια και παρουσιάζει ιδιότητες συλλογικής συμπεριφοράς και αμφιουδετερότητας.

Συλλογική συμπεριφορά

«Συλλογική» συμπεριφορά εμφανίζεται όταν στις αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων οι δυνάμεις μεγάλης εμβέλειας (ηλεκτρομαγνητικές) υπερισχύουν των δυνάμεων μικρής εμβέλειας. Στα συνηθισμένα αέρια κάτι τέτοιο δεν ισχύει, αφού επειδή είναι ουδέτερα δεν υπάρχουν ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις και θεωρώντας ότι οι δυνάμεις βαρύτητας διαδραματίζουν μικρό ρόλο, η κίνηση των σωματιδίων μπορεί να θεωρηθεί ως αποτέλεσμα μόνο των μεταξύ τους συγκρούσεων. Αντίθετα στο πλάσμα η κίνηση των φορτισμένων σωματιδίων δημιουργεί ηλεκτρικά πεδία και ρεύματα τα οποία με τη σειρά τους δημιουργούν ηλεκτρομαγνητικά πεδία. Αυτά τα ηλεκτρομαγνητικά πεδία επιδρούν στην κίνηση των σωματιδίων που βρίσκονται σε κάποια απόσταση από αυτά. Έτσι οι μεγάλης εμβέλειας δυνάμεις Coulomb είναι η κύρια επιρροή στην κίνηση των σωματιδίων.

Αμφιουδετερότητα

Η αμφιουδετερότητα (Quasi-neutrality) εκφράζει την συνθήκη ότι οι πυκνότητες των αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων (n_e), ηλεκτρονίων (στις περισσότερες μορφές πλάσμα) και θετικά φορτισμένων σωματιδίων (n_i) πρέπει να είναι ίσες. [10]

$$n_e \approx n_i$$

Γενικά Κριτήρια ύπαρξης πλάσματος

- 1) Ποσοτικός ορισμός (1) : πλάσμα είναι ένα ιονισμένο αέριο όταν οι διαστάσεις του L είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από το μήκος Debye ($L \gg \lambda_D$).
- 2) Ποσοτικός ορισμός (2) : πλάσμα είναι ένα ιονισμένο αέριο όταν οι διαστάσεις του $L_0 \gg 1$, όπου L_0 η παράμετρος πλάσματος $L_0 = 4/3 \cdot \pi \cdot n_0 \cdot \lambda_D^3$. Απαιτήση μέσα σε μια σφαίρα Debye να υπάρχουν πολλά σωματίδια. Εκφράζει και την απαίτηση η δυναμική ενέργεια μεταξύ δύο αντίθετων φορτισμένων σωματιδίων να είναι πολύ μικρότερη της κινητικής τους ενέργειας ώστε να μην δύναται επανασύνδεση.
- 3) Αν τα φορτισμένα σωματίδια συγκρούονται τόσο συχνά με τα ουδέτερα άτομα, ώστε η κίνηση να υπακούει περισσότερο σε υδροδυναμικές παρά σε ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις δεν στέκει ο ορισμός πλάσμα. Θα πρέπει $\omega \cdot \tau > 1$, όπου ω η συχνότητα ταλαντώσεων στο πλάσμα και τ ο μέσος χρόνος συγκρούσεων με ουδέτερα άτομα. Δηλαδή συχνότητα πλάσματος μεγαλύτερη από τη συχνότητα συγκρούσεων. (Συχνά αμελητέα συνθήκη λόγω του ότι τέτοια φαινόμενα εξελίσσονται σε πολύ μικρούς χρόνους).

Πλάσμα στη φύση

Είναι γνωστό από την αστροφυσική ότι το 99% της ύλης στο σύμπαν βρίσκεται στη μορφή πλάσματος. Τέτοια παραδείγματα είναι οι αστέρες, ο ηλιακός άνεμος, το ηλιακό στέμμα κ.α. Στην επιφάνεια της Γης το πλάσμα σπανίζει κυρίως λόγω των πολύ χαμηλών θερμοκρασιών (~300K). Απομακρυνόμενοι ωστόσο από την επιφάνεια της Γης συναντάται η ιονόσφαιρα, μαγνητόσφαιρα και ο ηλιακός άνεμος που αποτελούνται από πλάσμα (σημαντική η επίδραση της υπέρυθρης ακτινοβολίας του Ηλίου). Η πιο κοινή και γνωστή μορφή πλάσματος στον άνθρωπο είναι ο κεραυνός και το βορειοπολικό σέλας (αποτέλεσμα του βομβαρδισμού των ανώτερων ατμοσφαιρικών στρωμάτων από φορτισμένα σωματίδια του Ηλίου ~ ηλιακός άνεμος). [5]

Σήμερα το πλάσμα χρησιμοποιείται σε διάφορες τεχνολογίες (σωλήνες φθορισμού, πυρηνική σύντηξη, αέρια πυραύλων κ.α.)

Δημιουργία Πλάσματος

Καθώς θερμαίνεται ένα υλικό ξεκινά τη μετάβαση από τη στερεά φάση στην υγρή και στην αέρια. Από μια θερμοκρασία και πάνω τα άτομα ή μόρια στο αέριο αρχίζουν να ιονίζονται.

Καθώς αυξάνει η θερμοκρασία το ποσοστό ιονισμού στο αέριο αυξάνεται. Στο ιονισμένο πλέον αέριο περιέχονται ουδέτερα σωματίδια, ιόντα (κυρίως θετικά) και ηλεκτρόνια.

Για ένα αέριο σε θερμοδυναμική ισορροπία η εξίσωση Saha δίνει το αναμενόμενο ποσοστό ιονισμού (α).

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n}, \text{ (Σχέση 2.1.1)}$$

$$\frac{n_i}{n_n} = 2,41 \times 10^{21} \times \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_i} \times \exp\left(\frac{-E_i}{k_B \times T}\right), \text{ (Σχέση 2.1.2)}$$

Όπως παρατηρείται από την παραπάνω σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας ο βαθμός ιονισμού αυξάνεται σημαντικά, ιδιαίτερα όταν το $k_B \times T$ γίνει ίδια τάξης μεγέθους με την ενέργεια ιονισμού E_i .

Ωστόσο όπως είναι γνωστό το πλάσμα μπορεί να υπάρχει και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Γενικές προϋποθέσεις είναι η ύπαρξη ενός μηχανισμού ιονισμού και μικρή πυκνότητα ώστε ο ρυθμός αποιονισμού να είναι χαμηλός.

Εργαστηριακός σχηματισμός πλάσματος

Η δημιουργία πλάσματος βασίζεται στην ύπαρξη ενός μηχανισμού ιονισμού ο οποίος θα επιτυγχάνει:

$$\text{Ρυθμός ιονισμού} \geq \text{Ρυθμός επανασύνδεσης}$$

Τέτοιες μέθοδοι παραγωγής πλάσματος είναι:

- Με εφαρμογή ηλεκτρικών πεδίων / ηλεκτρικές εκκενώσεις
- Με θερμικό ιονισμό (θερμοκρασία αερίου = θερμοκρασία ιονισμού)
- Με ηλεκτρομαγνητικά κύματα
- Με βομβαρδισμό από ουδέτερα σωματίδια

Η πιο συχνά εφαρμοζόμενη μέθοδος είναι η παραγωγή πλάσματος με ηλεκτρικές εκκενώσεις. [5]



Εικόνα 4. GLOW DISCHARGE ΕΚΚΕΝΩΣΗ ΜΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ DBD ΣΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟ ΑΕΡΑ

2.2 Ηλεκτρικές Εκκενώσεις

Ως ηλεκτρική εκκένωση ορίζεται η απελευθέρωση και μεταφορά ηλεκτρισμού σε ένα ηλεκτρικό πεδίο μέσα από κάποιο μέσο, όπως ένα αέριο. Στην φύση έχουν παρατηρηθεί διάφορα είδη ηλεκτρικών εκκενώσεων σύμφωνα με την Αμερικανική Ένωση Γεωφυσικής (American Geophysical Union, 1986).

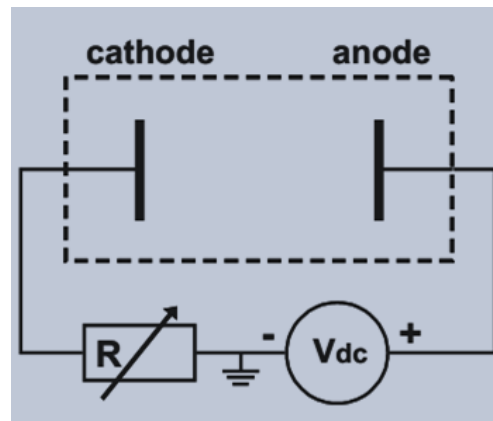
Κάποια από τα πιο χαρακτηριστικά είδη ηλεκτρικών εκκενώσεων παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω.

- Ατμοσφαιρική εκκένωση (Αστραπή/Κεραυνός). Η συγκεκριμένη ηλεκτρική εκκένωση μπορεί να δημιουργηθεί ανάμεσα σε δύο διαφορετικά νέφη ή μεταξύ νέφους και εδάφους όπου και χαρακτηρίζεται ως κεραυνός. Για να δημιουργηθεί θα πρέπει η συσσώρευση στατικού ηλεκτρισμού να υπερνικά την αντίσταση του αέρα. Κατά μέσο όρο πάνω από 40 αστραπές ανά δευτερόλεπτο χτυπούν τη Γη.
- Εκκενώσεις Corona. Δημιουργούνται από ηλεκτρικές εκκενώσεις οι οποίες ιονίζουν την γύρω ατμόσφαιρα και παράγουν ένα φωτεινό πλάσμα. Σε αντίθεση με τις αστραπές οι οποίες έχουν πολύ μικρό χρόνο ζωής, οι συγκεκριμένες εκκενώσεις έχουν μεγαλύτερους χρόνους ζωής και μπορούν να δημιουργηθούν πάνω από μεγάλες επιφάνειες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα έχει παρατηρηθεί στις μύτες των αεροσκαφών σε συνθήκες καταιγίδας.
- Ηφαιστειακή Εκκένωση. Η συγκεκριμένη εκκένωση είναι εμφανής κατά τις περισσότερες ηφαιστειακές εκρήξεις. Είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο το οποίο δεν είναι πλήρως κατανοητό. Η πιο πιθανή εξήγηση είναι ότι οφείλεται στον στατικό ηλεκτρισμό των σωματιδίων της στάχτης λόγω της τριβής και την ιονισμένη φύση των αέριων που εκλύονται κατά την έκρηξη (υψηλές θερμοκρασίες).

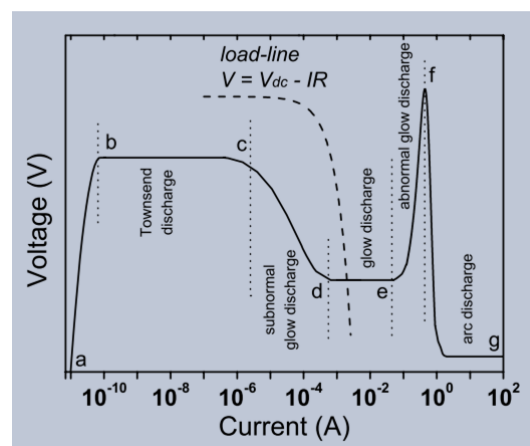
Μηχανισμός ηλεκτρικής εκκένωσης

Όταν εφαρμόζεται ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο σε ένα αέριο (το οποίο όπως προαναφέρθηκε σε χαμηλές θερμοκρασίες θα έχει ένα πολύ μικρό ποσοστό ιονισμού) τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα επιταχύνονται αποκτώντας έτσι μεγάλες ταχύτητες. Αυτά τα φορτισμένα σωματίδια συγκρούονται με άτομα ή μόρια με αποτέλεσμα να απελευθερώνουν τροχιακά ηλεκτρόνια. Τα νέα φορτισμένα σωματίδια ακολουθούν την ίδια λογική ιονίζοντας και άλλα άτομα ή μόρια. [5, 11]

Παρακάτω παρουσιάζεται το πιο απλό παράδειγμα όπου σε κλειστό δοχείο γεμάτο με αέριο σε χαμηλή πίεση και στο οποίο εσωτερικά υπάρχουν δυο μεταλλικές πλάκες (ηλεκτρόδια) εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο συνεχούς ρεύματος.



Εικόνα 5. ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΕΚΚΕΝΩΣΗΣ



Εικόνα 6. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΕΚΚΕΝΩΣΗΣ

Μη αυτοσυντηρούμενη εκκένωση (a-b): Παρατηρείται όταν εφαρμόζοντας μικρή διαφορά δυναμικού, παράγεται ρεύμα πολύ μικρής έντασης (συχνά $<10^{-10}\text{A}$). Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην ύπαρξη ηλεκτρονίων, λόγω εξωτερικών παραγόντων. Τέτοιοι εξωτερικοί παράγοντες είναι οι κοσμικές ακτίνες, γενικότερα UV ακτινοβολία κ.α. Επειδή η εφαρμοζόμενη τάση είναι μικρή το ποσοστό ιονισμού είναι αρκετά μικρό. Τα ηλεκτρόνια οδεύουν προς την άνοδο, δημιουργώντας κατά την κίνηση τους αυτό το μικρό ρεύμα που αναφέρθηκε παραπάνω. Ακριβώς επειδή η είναι αναγκαία η εξωτερική «πηγή» ιονισμού, μια τέτοια εκκένωση δεν μπορεί να συντηρηθεί, οπότε και καλείται «μη αυτοσυντηρούμενη». [11], [12]

Εκκένωση Townsend (b-c): Ξεκινώντας από χαμηλή τάση και συνεχώς αυξάνοντάς την, περνάμε από την μη αυτοσυντηρούμενη εκκένωση στην αυτοσυντηρούμενη. Αυτή η κατάσταση θα πραγματοποιηθεί όταν η εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού θα είναι αρκετά υψηλή, ώστε το ηλεκτρικό πεδίο ($E=V/d$) να γίνει τόσο ισχυρό που θα αναγκάσει τα ηλεκτρόνια να συγκρούονται με τα ουδέτερα άτομα, δημιουργώντας έτσι και άλλα ηλεκτρόνια που θα ακολουθήσουν την ίδια πορεία

(avalanche of ionization). Παράλληλα στην κάθοδο συγκρούσεις μεταξύ ιόντων θα δημιουργούν επίσης ηλεκτρόνια. Η τιμή της τάσης που πρέπει να εφαρμοστεί για την επίτευξη της συγκεκριμένης κατάστασης, ονομάζεται *breakdown voltage*. Στο συγκεκριμένο είδος εκκένωσης δεν παρατηρούνται εκπομπές φωτός, για αυτό καλείται και ως σκοτεινή εκκένωση (*dark discharge*). [11], [12]

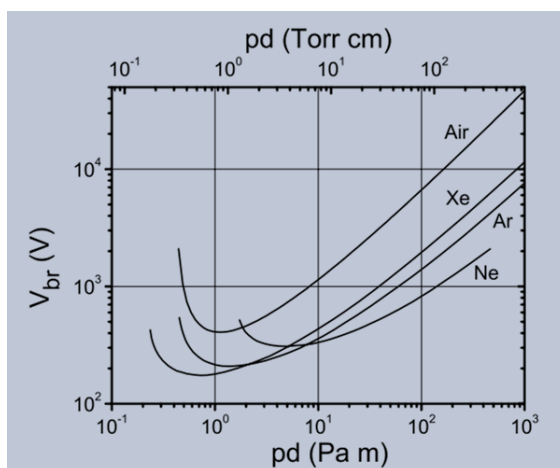
Subnormal glow discharge (c-d): Περαιτέρω αύξηση στην διαφορά δυναμικού θα οδηγήσει σε «χωρικά φαινόμενα φορτίου» (*space charge effects*) στον χώρο εκκένωσης. Αυτά τα χωρικά φαινόμενα θα προκύψουν λόγω της διαφορετικής «ευκινησίας» των ηλεκτρονίων και των ιόντων, που θα οδηγήσει στη συσσώρευση ιόντων στην κάθοδο. Αυτή η συσσώρευση θα δημιουργήσει το λεγόμενο *cathode fall* τμήμα. Στο σημείο της καθόδου θα «συγκεντρωθεί» η διαφορά δυναμικού, οπότε ευνοείται ο πολλαπλασιασμός των ηλεκτρονίων στο συγκεκριμένο τμήμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η απαιτούμενη διαφορά δυναμικού για την αυτοσυντηρούμενη εκκένωση να είναι μικρότερη. Αυτή η κατάσταση είναι χαρακτηρίζεται συχνά από αστάθεια και εύκολη μετάβαση σε φωτεινή εκκένωση (*Glow Discharge*). [11], [12]

Glow discharge (d-e): Εφόσον η ένταση του ρεύματος έχει αυξηθεί, ο σχηματισμός του *cathode fall* τμήματος έχει ολοκληρωθεί και η απαιτούμενη διαφορά δυναμικού για να συντηρεί την εκκένωση είναι η ελάχιστη. Περαιτέρω αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος θα οδηγήσει σε μεγαλύτερη «διασπορά» της εκκένωσης κρατώντας την πυκνότητα ρεύματος σταθερή. Το τμήμα του *glow discharge* ολοκληρώνεται όταν η εκκένωση έχει καλύψει πλήρως της επιφάνειες των ηλεκτροδίων και το ρεύμα συνεχίσει να αυξάνεται. [11], [12]

Abnormal glow discharge (e-f): Αφού όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι επιφάνειες των ηλεκτροδίων «καλυφθούν» πλήρως από την εκκένωση και η ένταση του ρεύματος συνεχίσει να αυξάνεται, ενισχύεται το κομμάτι της καθόδου οπότε και η διαφορά δυναμικού αυξάνεται ακαριαία. [11]

Arc discharge (f-g): Σε ακόμη μεγαλύτερες εντάσεις ρεύματος, η διαφορά δυναμικού μειώνεται και το σύστημα μεταβαίνει σε *arc discharge*. Στη συγκεκριμένη κατάσταση τα φαινόμενα που παίρνουν μέρος είναι διαφορετικά. Ο λόγος που η απαιτούμενη διαφορά δυναμικού για να διατηρήσει το *arc discharge* είναι τόσο χαμηλή είναι, οι συγκρούσεις των ιόντων. Αυτές οι συγκρούσεις θερμαίνουν τη κάθοδο σε τέτοιο βαθμό, όπου η θερμική εκπομπή ηλεκτρονίων είναι πιο σημαντική από τις δευτερεύουσες εκπομπές, μειώνοντας έτσι το *cathode fall* κομμάτι. [11], [12]

Όπως προαναφέρθηκε, για την δημιουργία πλάσμα μέσω συντηρούμενων εκκενώσεων, η απαιτούμενη διαφορά δυναμικού ονομάζεται «*breakdown voltage*» (V_b). Η τάση αυτή εξαρτάται από τον τύπο του αερίου την πίεση και την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων. Αυτή η σχέση εξετάστηκε από τον Paschen το 1889. Παρακάτω παρουσιάζεται ένα διάγραμμα του *breakdown voltage* συναρτήσει του pd για συνήθη αέρια.



Εικόνα 7. ΓΡΑΦΙΜΑ BREAKDOWN VOLTAGE ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ pd

2.3 Είδη Πλάσματος

Κύρια κριτήρια για την κατηγοριοποίηση των ειδών πλάσματος είναι η θερμοκρασία και η ηλεκτρονική πυκνότητα .[13]

Το πλάσμα χωρίζεται σε δύο κατηγορίες

1. Non thermal plasma. Το λεγόμενο μη θερμικό πλάσμα (NTP) χαρακτηρίζει συστήματα όπου η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων είναι αρκετά μεγαλύτερη της θερμοκρασίας του κυρίου μέρους του αερίου (ιόντων, ουδέτερων σωματιδίων). Για αυτόν τον λόγο δεν υφίσταται θερμοδυναμική/θερμική ισορροπία.
2. Thermal plasma (hot). Αντίθετα στο καυτό πλάσμα, τα ηλεκτρόνια και το υπόλοιπο μέρος του αερίου έχουν ίδια θερμοκρασία με αποτέλεσμα το πλάσμα να βρίσκεται σε θερμική ισορροπία. Όπως είναι αναμενόμενο η ηλεκτρονική πυκνότητα και το ποσοστό ιονισμού είναι μεγαλύτερα.

Συχνά το non-thermal plasma μπορεί να χωριστεί σε δυο κατηγορίες cold και warm. Η διάκριση όπως είναι προφανής αναφέρεται ξανά στη θερμοκρασία, με το «κρύο» πλάσμα να αναφέρεται σε τεχνικές όπου η θερμοκρασία του αερίου δεν ξεπερνά τη θερμοκρασία περιβάλλοντος ενώ το «ζεστό» να επιτυγχάνει υψηλότερες θερμοκρασίες. [6, 14, 15]

2.4 Αντιδραστήρες μη θερμικού Πλάσματος

Οι αντιδραστήρες πλάσματος δεν είναι συνηθισμένες ηλεκτρικές συσκευές. Τα μακροσκοπικά τους χαρακτηριστικά είναι μη γραμμικά και συχνά απαιτείται υψηλή τάση, η οποία μπορεί να είναι είτε συνεχής (DC) είτε εναλλασσόμενη (AC) είτε παλμική (pulsed). [16]

Οι αντιδραστήρες μη θερμικού πλάσματος (NTP reactors) μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε διάφορες κατηγορίες. Τα πιο κοινά κριτήρια κατηγοριοποίησης είναι :

- η πηγή ισχύος (DC, AC, pulsed, radiofrequency, microwaves)
- τύπος ηλεκτρικής εκκένωσης
- η ύπαρξη διηλεκτρικού φράγματος
- η ύπαρξη καταλύτη
- η γεωμετρία
- επίπεδο εφαρμοζόμενης τάσης

κάποια παραδείγματα τυπικών NTP αντιδραστήρων είναι : dielectric barrier discharge (DBD), gliding arc (GAD), corona discharge. [17]

2.4.1 Ο αντιδραστήρας DBD

Πρώτη φορά, το 1857 ο Werner von Siemens, χρησιμοποίησε αντιδραστήρα πλάσμα DBD για την παραγωγή όζοντος. Σήμερα οι αντιδραστήρες εκκενώσεων διηλεκτρικού φράγματος (DBD's) έχουν πληθώρα εφαρμογών από την παραγωγή όζοντος, την κατεργασία επιφανειών, την βιολογική αποστείρωση μέχρι και τα καταλυτικά συστήματα αντιδράσεων. Οι αντιδραστήρες DBD στηρίζουν τη λειτουργία τους στην ύπαρξη δύο ηλεκτροδίων τα οποία είναι επικαλυμμένα με κάποιο μονωτικό υλικό. Ως μονωτικά υλικά χρησιμοποιούνται γυαλί Pyrex, Quartz, πολυμερή όπως το Teflon (PTFE) και κεραμικά όπως το οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3). Εντός του αντιδραστήρα ρέει το διηλεκτρικό αέριο μέσο. Με την εφαρμογή υψηλής τάσης, είτε εναλλασσόμενου είτε συνεχούς ρεύματος πραγματοποιείται η παραγωγή του ψυχρού ή κρύου πλάσματος, ενός ενεργού μέσου το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην επιθυμητή διεργασία.

Οι αντιδραστήρες DBD είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνολογία για την παραγωγή non-thermal πλάσμα, ιδίως για διεργασίες μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα. [18]

Ο αντιδραστήρας DBD λειτουργεί σε χαμηλές πιέσεις (συνήθως ατμοσφαιρική) και σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, παράγοντας ωστόσο ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας της τάξης 1-10 eV. Μέσω λοιπόν του ιονισμού (συγκρούσεις ηλεκτρονίων κτλ.) δημιουργεί ενεργά στοιχεία είτε αυτά είναι ρίζες, είτε ιόντα, άτομα και μόρια διευκολύνοντας τις χημικές αντιδράσεις. Σε έρευνες που έχουν διεξαχθεί, έχει αποδειχθεί ότι αντιδραστήρας DBD μπορεί να προάγει τις αντιδράσεις υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα ακόμη και σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. [19]

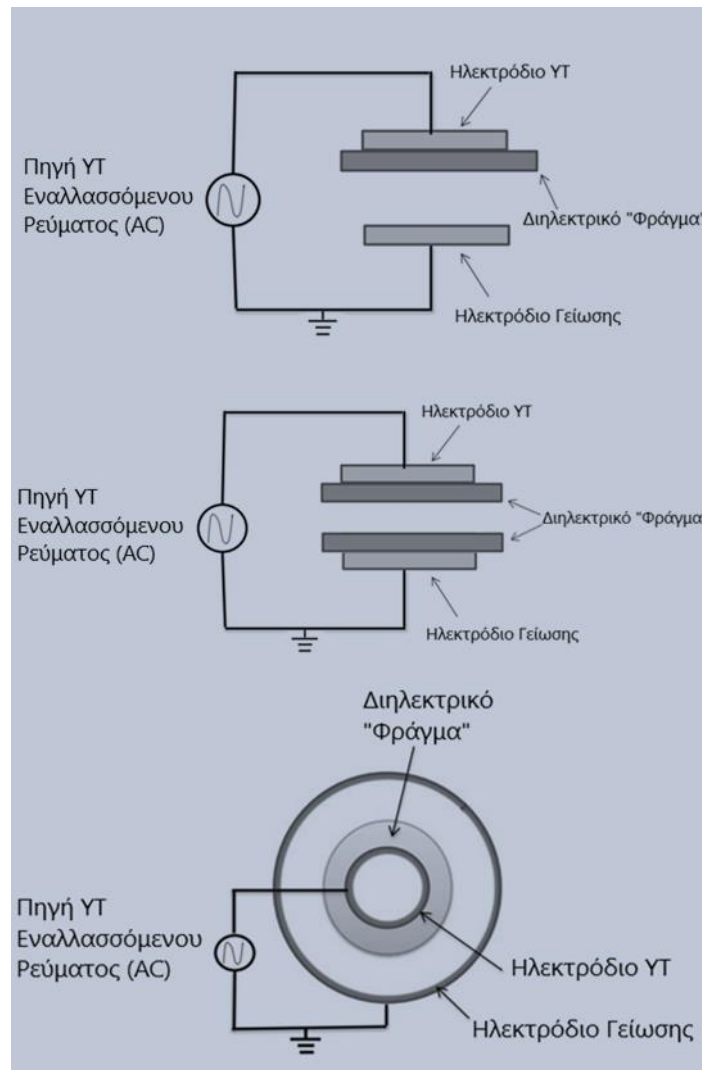
Βιβλιογραφικά έχει καταγραφεί ότι τα πλεονεκτήματα του DBD έναντι των άλλων μεθόδων παραγωγής μη θερμικού πλάσματος, είναι η απλοϊκή λειτουργία, η ικανότητα λειτουργίας σε χαμηλές πιέσεις, η παραγωγή ενός σταθερού ομογενοποιημένου -μεγάλου όγκου ψυχρού πλάσματος και η επιτυχημένη χρήση του ως καταλυτικό σύστημα. [20]

Επιπλέον ο συγκεκριμένος αντιδραστήρας μπορεί να κατασκευαστεί σε μεγαλύτερη κλίμακα και τέλος ξεχωρίζει ως προς το χαμηλό κόστος σε σχέση με τους υπόλοιπους NTP αντιδραστήρες. [21-23]

2.4.2 Ο ρόλος του διηλεκτρικού φράγματος

Για την αποφυγή δημιουργίας ηλεκτρικού τόξου και κατ' επέκταση της αύξησης της θερμοκρασίας, λόγω της εφαρμογής υψηλής τάσης, χρησιμοποιείτε είτε παλμική παροχή ισχύος (nanosecond pulse power supply), είτε κάποιο μονωτικό υλικό (διηλεκτρικό). Το μονωτικό υλικό δρα ως ένα ισχυρό διηλεκτρικό περιορίζοντας το ρεύμα «εκφόρτωσης» (discharge current), αποτρέποντας έτσι την μετάβαση σε ηλεκτρικό τόξο. [24]

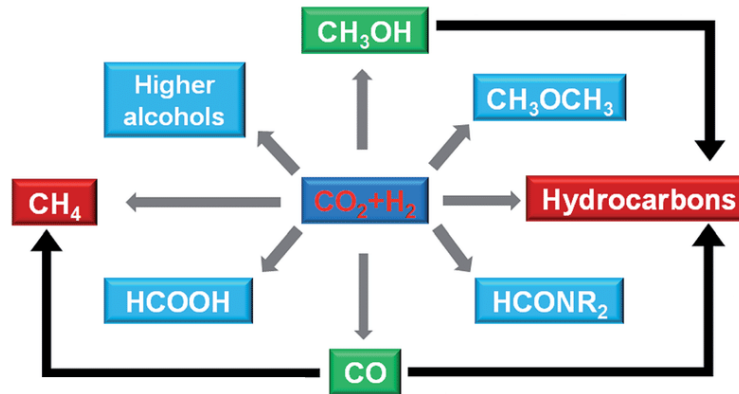
Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες από τις τυπικές διαμορφώσεις ενός αντιδραστήρα DBD. Οι διαμορφώσεις διαφοροποιούνται ως προς τη γεωμετρία και την ύπαρξη διηλεκτρικού υλικού.



Εικόνα 8. ΤΥΠΙΚΕΣ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΙΣ DBD ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

2.5 Ανάλυση αντιδράσεων υδρογόνωσης.

Οι διεργασίες υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα, μπορούν να οδηγήσουν σε πληθώρα προϊόντων, τα οποία εξαρτώνται από τις αντιδράσεις που παίρνουν μέρος.

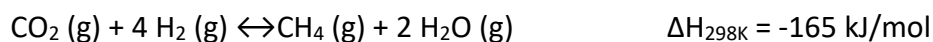


Εικόνα 9. ΜΟΝΟΠΑΤΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ CO₂

Τα πιο συνηθισμένα προϊόντα ιδίως σε διεργασίες καταλυτικών αντιδράσεων σε πλάσμα είναι το μονοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο. Ωστόσο μπορούν να παρατηρηθούν τόσο οξυγονούχα προϊόντα όπως αλκοόλες (κυρίως μεθανόλη) και καρβοξυλικά οξέα αλλά και υδρογονάνθρακες μεγαλύτερου μοριακού βάρους (C₂₊). [9],[25], [26], [27], [28]

Οι κύριες αντιδράσεις υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στις οποίες εστιάζεται και η παρούσα εργασία είναι οι εξής:

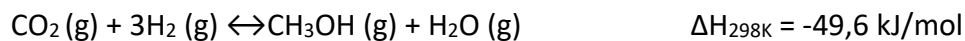
1. Αντίδραση υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα προς μεθάνιο



2. Αντίδραση reversed water gas shift



3. Αντίδραση υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα προς μεθανόλη.



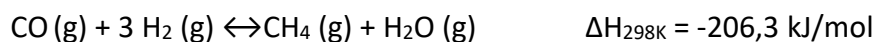
Αναφορικά με την αντίδραση μεθανοποίησης δύο είναι οι επικρατέστερες θεωρίες για τα στάδια που λαμβάνουν μέρος. Είτε το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) θα διασπαστεί πρώτα σε μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και έπειτα το μονοξείδιο (CO) θα υδρογονωθεί προς μεθάνιο (CH₄). Είτε το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) θα υδρογονωθεί απευθείας προς μεθάνιο (CH₄).

Η αντίδραση υδρογόνωσης του μονοξειδίου (CO) απαιτεί δυο στάδια όταν η πρώτη ύλη είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂).

Αντίδραση reversed water gas shift



Αντίδραση υδρογόνωσης του μονοξειδίου του άνθρακα προ μεθάνιο



Τόσο η αντίδραση μεθανοποίησης (στο σύνολό της) όσο και η αντίδραση προς μεθανόλη είναι εξώθερμες αντιδράσεις. Βάσει λοιπόν της αρχή του Le Chatelier, αύξηση στη θερμοκρασία της αντίδρασης θα οδηγήσει τη αντίδραση προς τα αριστερά μειώνοντας την μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα. [29]

Αντίθετα η αντίδραση Reversed Water gas shift είναι ενδόθερμη, οπότε αύξηση στη θερμοκρασία θα οδηγήσει την αντίδραση προς τα δεξιά, οδηγώντας σε αυξημένη παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα (CO).

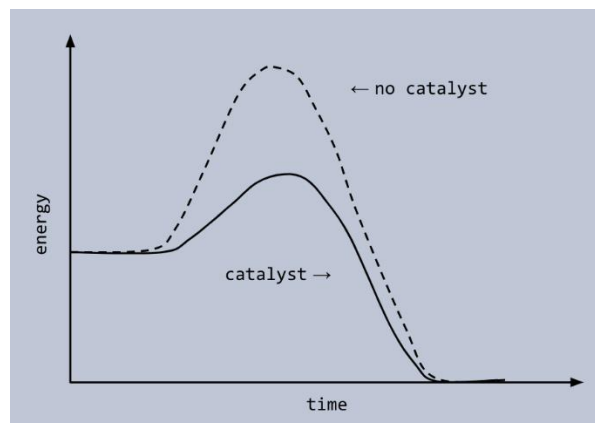
Την μετατροπή, επίσης μπορεί να επηρεάσει η αναλογία υδρογόνου (H₂) και διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στην τροφοδοσία. Τόσο θερμοδυναμικές μελέτες όσο και πειραματικά δεδομένα έχουν προσδιορίσει την αναλογία H₂/CO₂ που απαιτείται για τη βελτίωση της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα και την αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς το μεθάνιο. Συγκεκριμένα μελέτες έχουν δείξει ότι με την αύξηση της αναλογίας από 1:1 σε 4:1 τόσο η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) όσο και η εκλεκτικότητα του μεθανίου (CH₄) αυξήθηκαν. [30]

Αν και η αντίδραση μεθανοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα ευνοείται θερμοδυναμικά ($\Delta G_{298\text{K}} = -131 \text{ kJ/mol}$), λόγω των κινητικών περιορισμών δεν πραγματοποιείται χωρίς υψηλές θερμοκρασίες και χρήση καταλύτη. Το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα είναι ένα αρκετά σταθερό μόριο, οπότε με τις συμβατικές μεθόδους απαιτείται υψηλή ενέργεια για τη διάσπασή του. Με νέες μεθόδους όπως η πλάσμα κατάλυση, η ενέργεια αυτή μειώνεται. Ωστόσο η χρήση καταλύτη κρίνεται ακόμη απαραίτητη, καθώς μπορεί να μειώσει περαιτέρω την απαίτηση σε ενέργεια αλλά και να οδηγήσει στα επιθυμητά προϊόντα. [31]

2.6 Κατάλυση

2.6.1 Ο ρόλος του καταλύτη

Ως καταλύτης ορίζεται η ουσία η οποία μεταβάλλει τον ρυθμό μίας αντίδρασης χωρίς να καταναλώνεται ή να αλλοιώνεται. Ο καταλύτης επιταχύνει το σχηματισμό ενός χημικού είδους χωρίς όμως να επηρεάζει την ισορροπία της αντίδρασης. Η δράση του οφείλεται στην ικανότητα του να συμμετέχει στο μηχανισμό της αντίδρασης ή πιο σωστά στο να προσφέρει ένα διαφορετικό μηχανισμό. Σκοπός λοιπόν του καταλύτη είναι να μειώσει την απαιτούμενη ενέργεια για την διάσπαση των δεσμών των αντιδρώντων στοιχείων, η οποία καλείται ενέργεια ενεργοποίησης (Εα). Με αυτόν τον τρόπο μεγαλύτερος αριθμός μορίων μπορεί να ξεπεράσει το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης και να οδηγήσει σε περισσότερες ενεργές συγκρούσεις, αυξάνοντας τον ρυθμό της αντίδρασης. [32], [33], [34]



Εικόνα 10. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΣΤΗΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ

Τα κύρια είδη της κατάλυσης είναι δύο και διαφοροποιούνται ως προς τη φυσική κατάσταση του καταλύτη και των αντιδρώντων. Στην ομογενή κατάλυση, ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση, ενώ στην ετερογενή κατάλυση ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις. Κλασσικά ετερογενή καταλυτικά συστήματα έχουν τον καταλύτη στην στερεά φάση και τα αντιδρώντα σε υγρή ή αέρια φάση.

Επιπλέον ένα είδος κατάλυσης είναι η αυτοκατάλυση, στην οποία ένα από τα προϊόντα της αντίδρασης δρα ως καταλύτης στην ίδια την αντίδραση παραγωγής του, με αποτέλεσμα αυτή να επιταχύνεται στην διάρκεια της πορείας της.

2.6.2 Χαρακτηριστικά και δομή του καταλύτη

Τα κύρια χαρακτηριστικά ενός καταλύτη είναι η επιφάνεια, η εκλεκτικότητα, η ενεργότητα και ο χρόνος ζωής. [32], [34]

Επιφάνεια: Επειδή οι καταλυτικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην δι-επιφάνεια του ρευστού με το στερεό, απαιτείται συχνά μεγάλη επιφάνεια για την επίτευξη υψηλών ρυθμών αντίδρασης. Αυτή η επιφάνεια της περισσότερες φορές επιτυγχάνεται με τη δημιουργία ενός πορώδους καταλύτη. Η ύπαρξη ωστόσο πορώδους δομής επηρεάζει γενικότερα τη δράση του καταλύτη. Οι πόροι ανάλογα με το μέγεθός τους μπορούν να επιτρέπουν την είσοδο ορισμένων μόνο μορίων ή και να ελέγχουν τους χρόνους παραμονής διαφόρων μορίων επηρεάζοντας με αυτόν τον τρόπο την **εκλεκτικότητα**. Μεγάλη επιφάνεια μπορεί επίσης να επιτευχθεί με τη χρήση ενός υποστρώματος υψηλής ειδικής επιφάνειας (συνήθως πορώδους δομής), πάνω στην οποία θα εναποτεθεί ομοιόμορφα ο καταλύτης (ενεργό συστατικό).

Εκλεκτικότητα: Ορίζεται η ικανότητα ενός καταλύτη να επιταχύνει επιλεκτικά την παραγωγή ενός συγκεκριμένου προϊόντος.

Ενεργότητα: Ίσως το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό ενός καταλύτη. Εκφράζεται συνήθως σε moles παραγόμενου προϊόντος ανά μονάδα μάζας καταλύτη. Η λειτουργία των ενεργών κέντρων του στερεού καταλύτη, είναι να δεσμεύσουν τα αντιδρώντα και να αλληλοεπιδράσουν με αυτά οδηγώντας σε διάσπαση των δεσμών. Η δέσμευση των αντιδρώντων γίνεται με φυσική προσρόφηση και χημειορόφηση. Η φυσική προσρόφηση δεν επηρεάζει σημαντικά τον ρυθμό της χημικής αντίδρασης, καθώς εξαρτάται από ελκτικές δυνάμεις τύπου Van den Waals και μειώνεται γρήγορα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίθετα η χημειορόφηση επηρεάζει σημαντικά τον ρυθμό της χημικής αντίδρασης, αφού στηρίζεται σε ισχυρές δυνάμεις σθένους (όμοιες δυνάμεις με τις δυνάμεις που αναπτύσσονται στους χημικούς δεσμούς). Για τη βέλτιστη ενεργότητα η ρόφηση των αντιδρώντων από τα ενεργά κέντρα του καταλύτη πρέπει να είναι ισχυρή ώστε να είναι η επιτυχής η ενεργοποίηση τους αλλά όχι τόσο που να μην επιτρέπει την εκρόφηση του προϊόντος ή να καταληφθεί οριστικά από το αντιδρών.

Χρόνος ζωής : Ορίζεται ως η εξασθένιση της ενεργότητας του καταλύτη με την πάροδο του χρόνου. Η λεγόμενη και ως απενεργοποίηση του καταλύτη συμβαίνει λόγω φαινομένων θερμικής γήρανσης, δηλητηρίασης (κατάληψη ενεργού κέντρου) και ρύπανσης ή εναπόθεσης άνθρακα.

Για να επιτευχθούν τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά, τα σύγχρονα καταλυτικά συστήματα έχουν ιδιαίτερη δομή. Συνήθως αποτελούνται συνήθως από δύο στοιχεία, τον φορέα (ή υπόστρωμα) και το ενεργό μέταλλο.

Το **Ενεργό μέταλλο** είναι εκείνο που θα καταλύσει τις αντιδράσεις, ενώ ο **Φορέας** είναι μια λιγότερο ενεργή ουσία σε σχέση με το ενεργό συστατικό που χρησιμοποιείται κυρίως για την αύξηση της ειδικής επιφάνειας και της βελτίωσης της μηχανικής αντοχής του καταλύτη. Συχνά ως φορείς χρησιμοποιούνται οξειδία όπως

το οξείδιο του αργιλίου Al_2O_3 , το οξείδιο του δημητρίου CeO_2 , το οξείδιο του πυριτίου SiO_2 κ.α.

Πολλοί φορείς πέρα από την συνεισφορά στην ειδική επιφάνεια, μπορούν να αλληλοεπιδράσουν με την ενεργή φάση (μεταβολή διασποράς ενεργού φάσης, μεταφορά ηλεκτρονίων, δημιουργία χημικών δεσμών) επηρεάζοντας τις φυσικοχημικές ιδιότητές της.

Πέρα από την αύξηση της ειδική επιφάνειας, άλλα πλεονεκτήματα της ευεργετικής δράσης του υποστρώματος είναι η μείωση της ευαισθησίας σε δηλητηρίαση και η καλύτερη διαχείριση της θερμότητας (υψηλότερη θερμοχωρητικότητα, υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα) ώστε να αποφευχθούν πυρο-συσσωματώσεις λόγω τοπικών καυτών σημείων.

Η κατάλληλη επιλογή και των δύο στοιχείων είναι απαραίτητη τόσο για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος αλλά και για τη μείωση του κόστους και της απαιτούμενης ενέργειας.

2.6.3 Συνέργεια πλάσμα και καταλύτη

Η εφαρμογή καταλύτη σε πλάσμα προάγει ένα συνεργατικό φαινόμενο το οποίο έχει καλύτερα αποτελέσματα από ότι θα είχε το κάθε φαινόμενο μόνο του. Ωστόσο η ενέργεια αυτή είναι ένα αρκετά πολύπλοκο φαινόμενο, κυρίως λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ πλάσμα και καταλύτη. Ο καταλύτης μπορεί να επηρεάσει τις ηλεκτρικές εκκενώσεις (επηρεάζοντας την κατανομή ηλεκτρονίων) και έτσι να μεταβάλλει το παραγόμενο πλάσμα. Επίσης μπορεί να παρατηρηθεί και τροποποίηση στη δομή του καταλύτη λόγω του πλάσματος (υπάρχουν και συγκεκριμένοι τρόποι επεξεργασίας καταλυτών σε πλάσμα για βελτίωση τους). [35]

Τα τελευταία χρόνια τα καταλυτικά συστήματα DBD χρησιμοποιούν καταλύτες Ni, Cu, Fe σε υποστρώματα διαφόρων οξειδίων (Al, Ce, Zr, Ti).

Καταλύτης Διοξείδιο του δημητρίου (CeO_2)

Το δημητρίο (Ce) συγκαταλέγεται στα στοιχεία των σπάνιων γαιών και συγκεκριμένα της πρώτης υποομάδας. Από την οξείδωση του δημητρίου (Ce) μπορεί να σχηματιστεί είτε CeO_2 είτε Ce_2O_3 καθώς το δημητρίο μπορεί να βρίσκεται και σε κατάσταση Ce(III) και σε κατάσταση Ce(IV). Το διοξείδιο του δημητρίου (CeO_2), χρησιμοποιείτε συχνά σε καταλυτικά συστήματα. [36]

Η ικανότητα του να διαθέτει κενές θέσεις οξυγόνου, αποθηκεύοντας (και απελευθερώνοντας) οξυγόνο, μετατρέποντας το Ce από Ce^{+4} σε Ce^{+3} (και αντίστροφα για την απελευθέρωση), το καθιστά πολύ χρήσιμο σε καταλυτικές διεργασίες. [37]

Τα οξειδο-αναγωγικά χαρακτηριστικά των οξειδίων του δημητρίου, βελτιώνουν την διασπορά των ενεργών κέντρων, ενώ ταυτόχρονα μειώνουν την

υποβάθμιση από απόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη μέσω διαδικασιών οξειδωσης του άνθρακα. Η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ του οξειδίου και του ενεργού μετάλλου, μπορεί να βελτιώσει την σταθερότητα και τις μηχανικές αντοχές του αλλά και την αντοχή στη πυρο-συσσωμάτωση. Επιπλέον η υψηλή βασικότητα του οξειδίου του δημητρίου, βελτιώνει την προσρόφηση και ενεργοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα. Ευνοεί έτσι την παραγωγή και μονοξειδίου του άνθρακα (CO), το οποίο ευνοεί την μεθανοποίηση του. [38]

Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι η προσθήκη σπάνιων γαιών, κυρίως δημητρίου (Ce) και λανθανίου (La) προωθεί τις διηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών και δημιουργεί σημεία για την ρόφηση και ενεργοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). [39], [40], [41]

Καταλύτες Χαλκού (Cu)

Οι καταλύτες χαλκού (Cu) έχουν χρησιμοποιηθεί σε καταλυτικά συστήματα υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα. Ωστόσο επειδή μπορούν να προωθήσουν την WGS αντίδραση συχνά παρουσιάζουν χαμηλές μετατροπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Βέβαια το χαμηλότερο κόστος του χαλκού σε σχέση με άλλους καταλύτες όπως το νικέλιο, είναι και ο λόγος για τον οποίο ακόμη μελετάται. [30], [41, 42]

Καταλύτες Νικελίου (Ni)

Το νικέλιο (Ni) είναι το πιο σύνηθες ενεργό μέταλλο που χρησιμοποιείται σε πλάσμα-καταλυτικά συστήματα. Οι καταλύτες νικελίου έχει παρατηρηθεί ότι παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα και υψηλές μηχανικές αντοχές. [43]

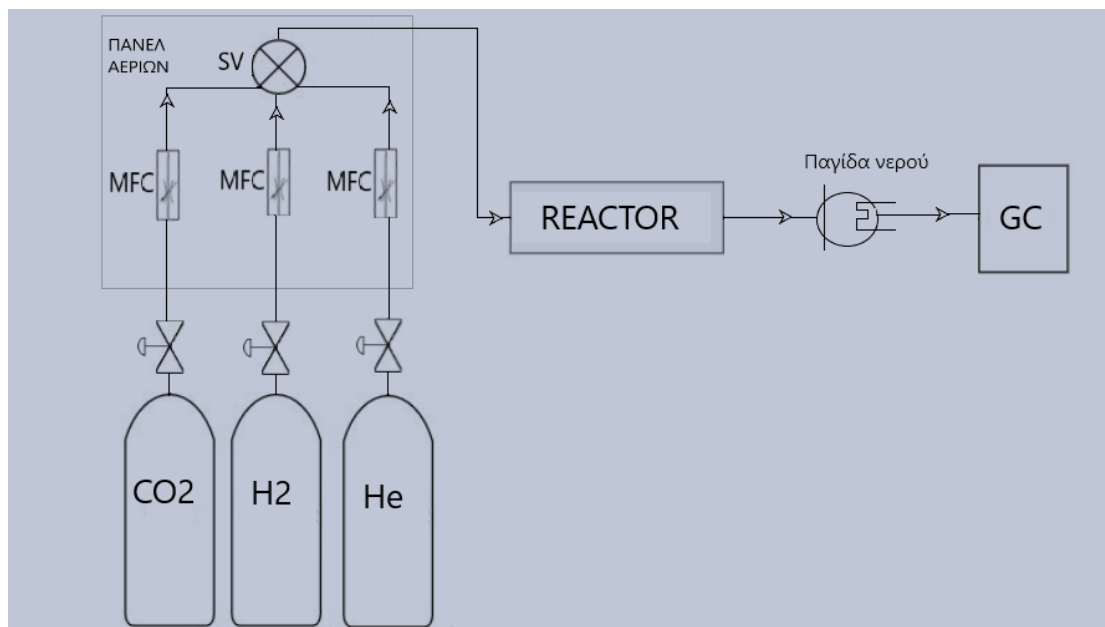
Κεφάλαιο 3

Πειραματικό μέρος

3.1 Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τις δεξαμενές-μπουκάλες των αερίων (CO_2 , He κ.α.), τον πίνακα αερίων ο οποίος περιλαμβάνει τους μετρητές ροής μάζας, τον αντιδραστήρα με το σύστημα παροχής ηλεκτρικής ενέργειας, την παγία νερού (η οποία αποτελείται από τον ψυκτήρα με το δοχείο προσροφητικού υλικού), τον αέριο χρωματογράφο και τον ηλεκτρονικό υπολογιστή από τον οποίο ελέγχονται οι παροχές των αερίων καθώς και η λειτουργία του χρωματογράφου.

Παρακάτω παρουσιάζεται το ροδιάγραμμα της όλης διάταξης.



Εικόνα 11. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ

3.2 Οργανολογία

Συνοπτικά περιγράφονται τα επιμέρους στοιχεία-όργανα της πειραματικής διάταξης. Ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε για την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση των αντιδρώντων και προϊόντων της διεργασίας ήταν ο BRUKER SCION 436 GC. Ο συγκεκριμένος χρωματογράφος παρουσιάζεται στην εικόνα 11. Ο χειρισμός του χρωματογράφου έγινε με τη χρήση Η/Υ μέσω του προγράμματος COMPASS CDS.



Εικόνα 12. ΑΕΡΙΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ

Στην εικόνα 12 παρουσιάζεται η διάταξη δέσμευσης νερού (water trap), που αποτελείται από τον ψυκτήρα ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την ψύξη των προϊόντων της διεργασίας καθώς επίσης και το δοχείο με την αλούμινα, στο οποίο γινόταν η κατακράτηση του παραγόμενου νερού. Ο ψυκτήρας είναι ο JULABO F12-MA 4,5L.



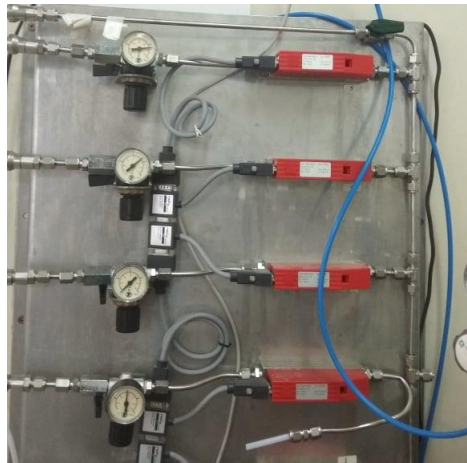
Εικόνα 13. ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΝΕΡΟΥ

Παρακάτω στην εικόνα 13 παρουσιάζεται το τροφοδοτικό υψηλής τάσης, το οποίο παρέχει το ρεύμα για την παραγωγή του πλάσματος. Το μηχάνημα αυτό είναι το JOY-IT DPS.



Εικόνα 14. ΤΡΟΦΟΔΙΣΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Ένα ακόμη σημαντικό στοιχείο στην οργανολογία ήταν οι μετρητές ροής μάζας. Στην εικόνα 14 λοιπόν, παρουσιάζεται ο πίνακας όπου ήταν τοποθετημένοι οι ηλεκτρονικοί μετρητές ροής μάζας. Ο χειρισμός των μετρητών έγινε από τον Η/Υ με τη χρήση του προγράμματος GET RED-Y.



Εικόνα 15. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΙ ΜΕΤΡΗΤΕΣ ΡΟΗΣ ΜΑΖΑΣ

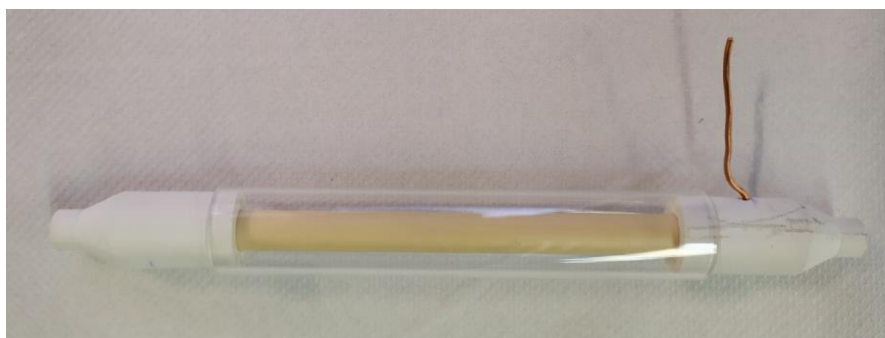
Για την καταγραφή των θερμοκρασιών του αντιδραστήρα, χρησιμοποιήθηκε ψηφιακό θερμόμετρο υπέρυθρου.



Εικόνα 16. ΨΗΦΙΑΚΟ ΘΕΡΜΟΜΕΤΡΟ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

3.3 Κατασκευή του αντιδραστήρα

Ο αντιδραστήρας που μελετάται είναι συνεχούς ροής κυλινδρικού σχήματος (continuous plug flow reactor). Αποτελείται από δύο ομοαξονικούς κυλίνδρους, ανάμεσα στους οποίους σχηματίζεται μια δακτυλιοειδής περιοχή στην οποία ρέουν τα αντιδρώντα της αντίδρασης. Ο εξωτερικός κύλινδρος αποτελείται από χαλαζία ενώ ο εσωτερικός κύλινδρος αποτελείται από το κεραμικό υλικό το οποίο καλύπτει το εσωτερικό ηλεκτρόδιο. Το εσωτερικό ηλεκτρόδιο συνδέεται με το σύστημα παροχής ενέργειας μέσω του σύρματος χαλκού το οποίο προεξέχει από το ακριανό μέρος του αντιδραστήρα. Για την τοποθέτηση του σύρματος οπή μικρής διαμέτρου ανοίγεται στη μια θύρα (στην προκείμενη περίπτωση στην μεριά της εισόδου), καθώς δεν είναι εύκολο να σχηματιστεί με τρισδιάστατη εκτύπωση εξαρχής. Μέρος της εξωτερικής επιφάνεια του εξωτερικού κυλίνδρου θα καλυφθεί με μεταλλικό εύκαμπτο υλικό το οποίο θα αποτελέσει το άλλο ηλεκτρόδιο της διάταξης. Η είσοδος και η έξοδος του ρευστού γίνεται από τις ακριανές πλευρές του αντιδραστήρα μέσω ειδικά διαμορφωμένων τμημάτων. Τα συγκεκριμένα τμήματα όπως και θα παρουσιασθεί παρακάτω, αναβαθμίστηκαν για να καλύπτουν καλύτερα τις ανάγκες της διάταξης. Τα τμήματα αυτά τυπώθηκαν με τρισδιάστατη εκτύπωση χρησιμοποιώντας υλικά (PETG) ανθεκτικά σε υπεριώδη ακτινοβολία.



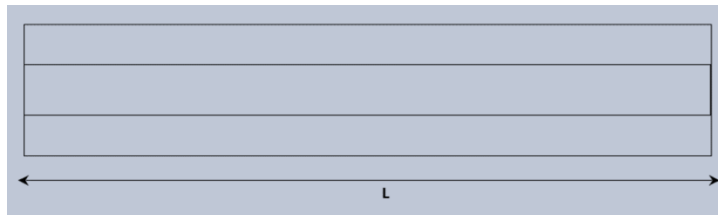
Εικόνα 17. ΔΙΑΤΑΞΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Στην παρακάτω φωτογραφία παρουσιάζονται αναλυτικά τα μέρη από τα οποία αποτελείται ο αντιδραστήρας.

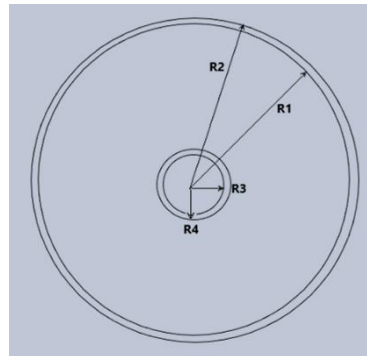


Εικόνα 18. ΜΕΡΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Παρακάτω παρουσιάζεται η γεωμετρία του κυρίου μέρους του αντιδραστήρα.



Εικόνα 19. ΤΟΜΗ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ



Εικόνα 20. ΠΛΑΓΙΑ ΤΟΜΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

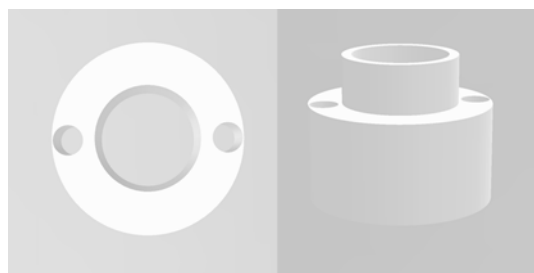
Οι ακριβείς διαστάσεις του αντιδραστήρα είναι:

Πίνακας 1. ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

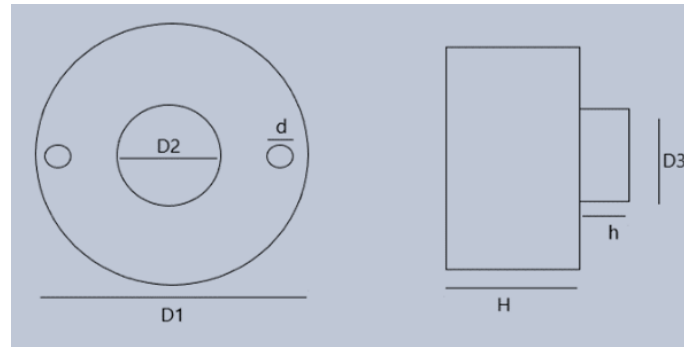
L	12 cm
R1	0,95 cm
R2	1 cm
R3	0,4 cm
R4	0,5 cm

Παρακάτω παρουσιάζονται τα ακριανά μέρη του αντιδραστήρα τα οποία αποτελούν και την είσοδο και έξοδο του ρευστού από τον αντιδραστήρα.

Το πρώτο σχέδιο για τις εισόδους-εξόδους του αντιδραστήρα ήταν το εξής.



Εικόνα 21. 3D ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΣΧΕΔΙΟ 1 ΕΙΣΟΔΟΣ/ ΕΞΟΔΟΣ



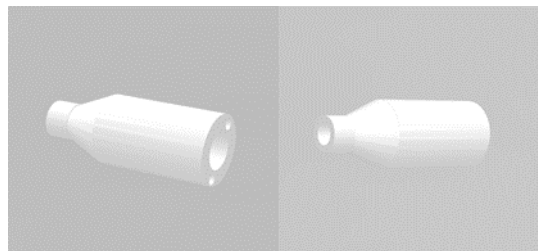
Εικόνα 22. ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΣΧΕΔΙΟ 1 ΕΙΣΟΔΟΣ/ΕΞΟΔΟΣ

Οι ακριβείς διαστάσεις του είναι:

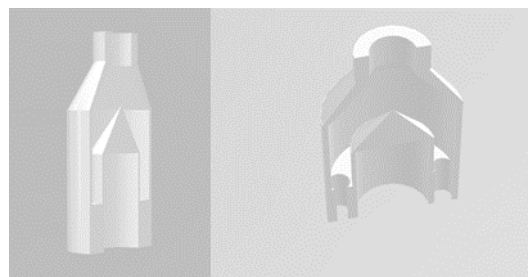
Πίνακας 2. ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΣΧΕΔΙΟ 1 ΕΙΣΟΔΟΣ/ΕΞΟΔΟΣ

D1	1,9 cm
D2	0,8 cm
D3	1 cm
d	0,3 cm
H	1 cm
h	0,5 cm

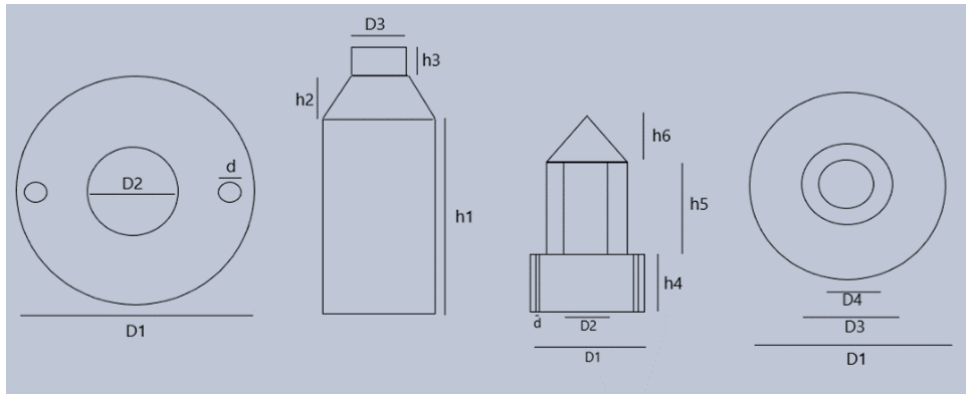
Κατά την στεγανοποίηση του αντιδραστήρα αντιμετωπίστηκαν μεγάλα προβλήματα τα οποία οφείλονταν στο παραπάνω μέρος. Για να αυξηθεί η ευκολία στεγανοποίησης του αντιδραστήρα επανασχεδιάσθηκαν η είσοδος και έξοδος του αντιδραστήρα. Η τρισδιάστατη γεωμετρία του νέου σχεδίου παρουσιάζεται παρακάτω.



Εικόνα 23. 3D ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΣΧΕΔΙΟ 2 ΕΙΣΟΔΟΣ/ ΕΞΟΔΟΣ



Εικόνα 24. ΤΟΜΗ 3D ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ ΣΧΕΔΙΟ 2 ΕΙΣΟΔΟΣ/ ΕΞΟΔΟΣ



Εικόνα 25. ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΣΧΕΔΙΟ 2 ΕΙΣΟΔΟΣ/ ΕΞΟΔΟΣ

Οι κύριες διαστάσεις του είναι:

Πίνακας 3. ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΣΧΕΔΙΟ 2 ΕΙΣΟΔΟΣ/ ΕΞΟΔΟΣ

D1	1,9 cm
D2	0,8 cm
D3	0,6 cm
D4	0,5 cm
d	0,3 cm
h1	2,9 cm
h2	1,0 cm
h3	0,6 cm
h4	1,0 cm
h5	1,0 cm
h6	0,9 cm

3.4 Παρασκευή καταλυτών

Παρακάτω περιγράφονται συνοπτικά οι μεθοδολογίες για την Παρασκευή των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της εργασίας.

Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τέσσερις. Ένας καταλύτης CeO_2 , δύο καταλύτες CuO/CeO_2 και ένας καταλύτης NiO/CeO_2 .

Ο καταλύτης CeO_2 παρασκευάστηκε στη μορφή των σφαιρικών καταλυτικών σωματιδίων από την Δρ. Γεωργία Σουρκούνη στο Clausthal Univeristy στη Γερμανία, με τη μέθοδο «inverse micelle phase».



Εικόνα 26. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ CeO_2

Οι δύο καταλύτες CuO/CeO_2 , παρασκευάστηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών. Και στους δύο καταλύτες, σαν υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκαν τα σφαιρικά σωματίδια CeO_2 που αναφέρονται παραπάνω. Στον ένα καταλύτη, ως πρώτη ύλη του χαλκού (ενεργό μέταλλο) χρησιμοποιήθηκε 0,2M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (εμποτισμός με νιτρικό χαλκό), ενώ στον άλλον χρησιμοποιήθηκε σκόνη χαλκού (ανάμιξη με 10% σκόνης χαλκού). Για την διάκριση των δύο καταλυτών, ο καταλύτης με πρώτη ύλη ενεργού το 0,2M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ θα συμβολίζεται με **$\text{CeO}_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$** και ο καταλύτης με πρώτη ύλη ενεργού μετάλλου τη σκόνη χαλκού θα συμβολίζεται με **$\text{CeO}_2+\text{Cu}(\text{powder})$** .



Εικόνα 27. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ $\text{CeO}_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$



Εικόνα 28. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ CeO_2+Cu (powder)

Ο καταλύτης NiO/CeO_2 παρασκευάσθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών και αποτέλεσε μέρος της δικής μου εργασίας. Η μέθοδος παρασκευής ήταν ο υγρός εμποτισμός (wet impregnation) $Ni(NO_3)_2$ σε σφαιρίδια CeO_2 . Έπειτα ψήθηκαν στους $700\text{ }^\circ\text{C}$. Η τελική περιεκτικότητα του νικελίου στον καταλύτη ήταν 10%, για αυτό από εδώ και στο εξής θα συμβολίζεται **$CeO_2+10\%Ni$** .



Εικόνα 29. Καταλυτικά σωματίδια $CeO_2+10\%Ni$

3.5 Πειραματική διαδικασία

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) χωρίς και με τη χρήση καταλύτη με εφαρμοζόμενη τάση 5, 10 και 15 kV.

Το τροφοδοτικό ενέργειας λειτούργησε με κύκλο λειτουργίας 82% και συχνότητα λειτουργίας 2,82 kHz. Η συγκεκριμένη συχνότητα μας επέτρεψε να έχουμε δημιουργία ομοιόμορφου μη θερμικού πλάσματος (τύπου ομίχλης), χωρίς σπινθήρες.

Για τα πειράματα, χρησιμοποιήθηκαν συγκεκριμένες παροχές αντιδρώντων με σκοπό την λειτουργία σε συγκεκριμένο εύρος GHSV, ικανοποιώντας ταυτόχρονα και τους περιορισμούς της πειραματικής διάταξης (mass flow controller). Βιβλιογραφικά συνήθη καταλυτικά συστήματα παρουσιάζουν GSHV μεταξύ των 10000-40000 h^{-1} .

Η ογκομετρική παροχή που επιλέχθηκε ήταν 70ml/min. Η αναλογία των αντιδρώντων που επιλέχθηκε ήταν $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:4$ για τους λόγους που αναφέρονται στο κεφάλαιο των αντιδράσεων.

Για την αποφυγή σπατάλης πρώτων αλλά και για να έχουμε γρήγορες αντιδράσεις (μεγάλες μετατροπές) σε σχέση με τα ποσά ενέργειας που τροφοδοτούμε στο σύστημα, επιλέχθηκε συγκέντρωση τροφοδοσίας CO_2 ίση με 15000 ppm (κατ' όγκο), οπότε προέκυψε ότι η απαιτούμενη συγκέντρωση τροφοδοσίας υδρογόνου είναι 60000 ppm (κατ' όγκο). Το αέριο μίγμα ολοκληρώνει ποσότητα αδρανούς αερίου ηλίου (He). Οπότε οι απαιτούμενες παροχές είναι 1,05 ml/min CO_2 , 4.20 ml/min H_2 και 64,75 ml/min He .

Στα πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκε καταλύτης, τα σφαιρικά καταλυτικά σωματίδια υποστηρίζονταν με πορώδη κλίνη χαλαζία (quartz wool). Η προσθήκη των καταλυτικών σωματιδίων έγινε με τέτοιο τρόπο στον αντιδραστήρα, ώστε να δημιουργηθεί μια ομοιόμορφη κλίνη μικρού πάχους, όπως φαίνεται στην εικόνα 25.



Εικόνα 30. ΚΛΙΝΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Υπολογισμός Ταχύτητας Χώρου Χρόνου Αντιδραστήρα (Gas Hour Space Velocity)

Για ένα καταλυτικό σύστημα ο υπολογισμός του GHSV γίνεται σύμφωνα με την παρακάτω σχέση.

$$\text{GHSV (h}^{-1}\text{)} = \frac{Q}{V_{\text{cat}}} , \text{ (σχέση 3.3.1)}$$

Όπου V_{cat} ο όγκος της καταλυτικής φάσης και Q η ογκομετρική παροχή:

$$V_{\text{cat}} = N \times V_p , \text{ (σχέση 3.3.2)}$$

Όπου V_p ο όγκος ενός καταλυτικού σωματιδίου:

$$V_p = \frac{4}{3} \times \pi \times r_p^3 , \text{ (σχέση 3.3.3)}$$

Όπου N ο αριθμός των καταλυτικών σωματιδίων:

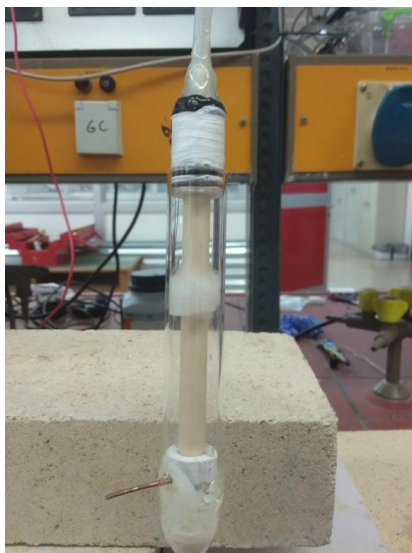
$$N = \frac{M_{\text{cat}}}{m_p} , \text{ (σχέση 3.3.4)}$$

Και M_{cat} η συνολική μάζα της καταλυτικής φάσης, ενώ με m_p συμβολίζεται η μάζα ενός καταλυτικού σωματιδίου.

Σε κάθε πείραμα προστέθηκε η ίδια ποσότητα καταλύτη (M_{cat}) η οποία ήταν ίση με **0,47g**.

3.5.1 Υδρογόνωση CO₂ χωρίς καταλύτη

Στα αρχικά πειράματα υδρογόνωσης στον αντιδραστήρα δεν χρησιμοποιούταν κάποιος καταλύτης. Στον αντιδραστήρα υπήρχε μόνο το quartz wool πάνω στο οποίο θα στηριζόταν ο καταλύτης στα επόμενα πειράματα.



Εικόνα 31. ΚΕΝΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

3.5.2 Υδρογόνωση CO₂ με καταλύτη CeO₂

Ο πρώτος καταλύτης που εξετάσθηκε είναι το διοξείδιο του δημητρίου CeO₂.

Τα καταλυτικά σωματίδια του συγκεκριμένου καταλύτη ήταν περίπου σφαιρικά διαμέτρου $d_p = 1,7 \text{ mm}$ και μάζας $m_p = 0,0075 \text{ g}$.

Σύμφωνα με τις σχέσεις 3.3.1 έως 3.3.4 το GHSV ήταν 26054 h^{-1} .

3.5.3 Υδρογόνωσης CO₂ με καταλύτη CeO₂/ Cu(NO₃)₂

Ο δεύτερος καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο CuO/CeO₂ (και στη παρούσα εργασία θα συμβολίζεται με CeO₂/Cu(NO₃)₂ για να τον διακρίνουμε από την πρώτη ύλη του ενεργού μετάλλου).

Τα καταλυτικά σωματίδια του συγκεκριμένου καταλύτη ήταν περίπου σφαιρικά διαμέτρου $d_p = 1,7 \text{ mm}$ και μάζας $m_p = 0,0075 \text{ g}$.

Σύμφωνα με τις σχέσεις 3.3.1 έως 3.3.4 το GHSV ήταν 36074 h^{-1} .

3.5.4 Υδρογόνωσης CO₂ με καταλύτη CeO₂ + Cu powder

Ο τρίτος καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο CuO/CeO₂ (ο οποίος θα συμβολίζεται με CeO₂+Cu(powder), για να τον διακρίνουμε και αυτόν από την πρώτη ύλη του ενεργού μετάλλου).

Τα καταλυτικά σωματίδια του συγκεκριμένου καταλύτη ήταν περίπου σφαιρικά διαμέτρου $d_p= 1,7$ mm και μάζας $m_p= 0,0073$ g.

Σύμφωνα με τις σχέσεις 3.3.1 έως 3.3.4 το GHSV ήταν 25359 h⁻¹.

3.5.5 Υδρογόνωσης CO₂ με καταλύτη CeO₂ +10%Ni

Ο τελευταίος καταλύτης που εξετάσθηκε ήταν ο NiO/CeO₂ (στην συγκεκριμένη εργασία θα συμβολίζεται ως CeO₂+10%Ni).

Τα καταλυτικά σωματίδια του συγκεκριμένου καταλύτη ήταν περίπου σφαιρικά διαμέτρου $d_p= 1,7$ mm και μάζας $m_p= 0,0082$ g.

Σύμφωνα με τις σχέσεις 3.3.1 έως 3.3.4 το GHSV ήταν 28833 h⁻¹.

3.6 Βαθμονόμηση GC

Απαραίτητο στάδιο για την ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων είναι η βαθμονόμηση του συστήματος του αέριου χρωματογράφου για το κάθε χημικό στοιχείο.

Το αποτέλεσμα του χρωματογράφου για κάθε μέτρηση είναι η καμπύλη σήματος σε σχέση με τον χρόνο. Στον άξονα των τεταγμένων αναγράφεται το σήμα σε μονάδες $\mu V/min$, ενώ ο άξονας των τετμημένων αναπαριστά τον χρόνο σε min. Η ολοκλήρωση της κάθε κορυφής μας δίνει την ποσότητα του κάθε στοιχείου. Είναι απαραίτητο λοιπόν η λαμβανόμενη επιφάνεια (area) που δίνει ως αποτέλεσμα ο χρωματογράφος να συσχετιστεί με την συγκέντρωση. Για κάθε χημικό στοιχείο (αναφερόμενοι στις ουσίες οι οποίες είναι αντιδρώντα ή προϊόντα στη διεργασία μας), εισάγεται γνωστή συγκέντρωση και λαμβάνεται η επιφάνεια. Αυτές οι τιμές συσχετίζονται μέσω γραμμικής παλινδρόμησης, δίνοντας μια γραμμική σχέση ανάμεσα στο area και την συγκέντρωση της χημικής ουσίας. Σε όλες τις καμπύλες επιτευχθήκαν υψηλά ποσοστά προσαρμογής ($R^2 > 98\%$).

3.7 Υπολογισμοί αντιδράσεων

Για την ποσοτικοποίηση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω σχέσεις.

Ποσοστό μετατροπής CO₂

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\text{CO}_2^{\text{in}} - \text{CO}_2^{\text{out}}}{\text{CO}_2^{\text{in}}} \times 100, \text{ (σχέση 3.5.1)}$$

Όπου CO₂ⁱⁿ η συγκέντρωση του CO₂ που εισάγεται στον αντιδραστήρα, και CO₂^{out} η συγκέντρωση του CO₂ που ανιχνεύεται στην έξοδο του αντιδραστήρα σε κάθε μέτρηση.

Εκλεκτικότητα προϊόντος

$$S_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}^{\text{out}}}{\text{CO}^{\text{in}} + \text{CH}_4^{\text{out}}} \times 100, \text{ (σχέση 3.5.2)}$$

Με S_{CO} συμβολίζεται η εκλεκτικότητα των αντιδράσεων ως προς το μονοξείδιο του άνθρακα. Όπου CO^{out} και CH₄^{out} αναφέρεται στη συγκέντρωση του CO και CH₄ αντίστοιχα που ανιχνεύεται στην έξοδο του αντιδραστήρα.

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{\text{CH}_4^{\text{out}}}{\text{CO}^{\text{in}} + \text{CH}_4^{\text{out}}} \times 100, \text{ (σχέση 3.5.3)}$$

Με S_{CH₄} συμβολίζεται η εκλεκτικότητα των αντιδράσεων ως προς το μονοξείδιο του άνθρακα. Όπου CO^{out} και CH₄^{out} αναφέρεται στη συγκέντρωση του CO και CH₄ αντίστοιχα που ανιχνεύεται στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Απόδοση προϊόντος

$$Y_{\text{CH}_4} = \frac{X_{\text{CO}_2} \times S_{\text{CH}_4}}{100}, \text{ (σχέση 3.5.4)}$$

Με Y_{CH₄} συμβολίζεται η απόδοση των αντιδράσεων ως προς το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Όπου X_{CO₂} όπως εξηγείται παραπάνω είναι η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) και S_{CH₄} η εκλεκτικότητα του μεθανίου (CH₄).

$$Y_{\text{CO}} = \frac{X_{\text{CO}_2} \times S_{\text{CO}}}{100}, \text{ (σχέση 3.5.5)}$$

Με Y_{CO} συμβολίζεται η απόδοση των αντιδράσεων ως προς το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Όπου X_{CO₂} όπως εξηγείται παραπάνω είναι η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) και S_{CO} η εκλεκτικότητα του μονοξειδίου του άνθρακα (CO).

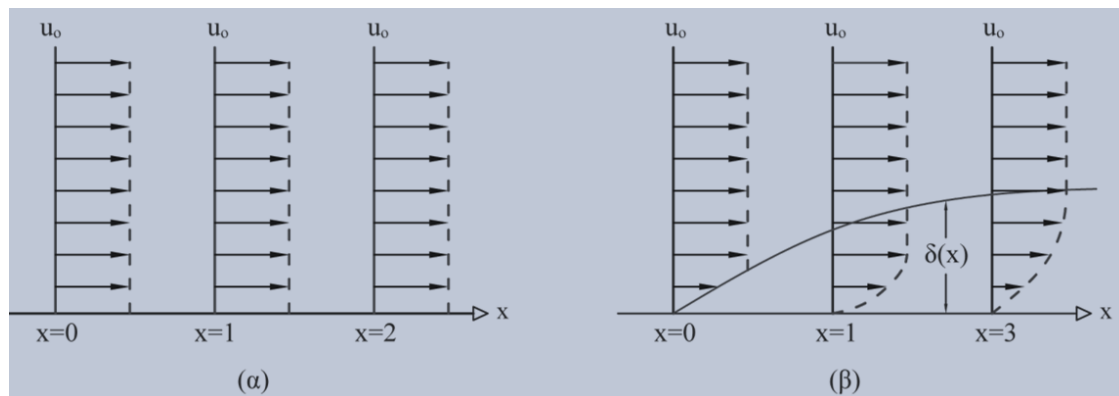
Κεφάλαιο 4

Υπολογιστικό Μέρος

4.1 Είδη ροής

Το είδος της ροής είναι ένας σημαντικό παράγοντας για την παραγωγή και διατήρηση ομοιόμορφου πλάσματος. Τα κριτήρια για την κατηγοριοποίηση του είδους της ροής είναι η γεωμετρία της ροής, η φύση του ρευστού, η συνθήκη μόνιμης κατάστασης κ.α. Στην φύση όπου τα ρευστά δεν είναι ιδανικά (άτριβη ροή) συναντάμε την ιξώδη ροή. [44, 45]

Ιξώδης ροή όπως αναφέρεται συχνά είναι η ροή των πραγματικών ρευστών. Σημαντική διαφορά της ιξώδης ροής είναι ότι η παρουσία στερεής επιφάνειας επηρεάζει σημαντικά την ροή. Με τον όρο «συνθήκη μη ολίσθησης» περιγράφεται αυτή η διαφορά. Στα σημεία επαφής του ρευστού με την στερεή επιφάνεια, τα μόρια του ρευστού αποκτούν την ταχύτητα της στερεής επιφάνειας, με αποτέλεσμα σε αυτό το σημείο η σχετική ταχύτητα του ρευστού ως προς τη στερεή επιφάνεια να είναι μηδέν. Αυτή η συνθήκη οφείλεται μόνο στην φύση του ρευστού. [44, 45]

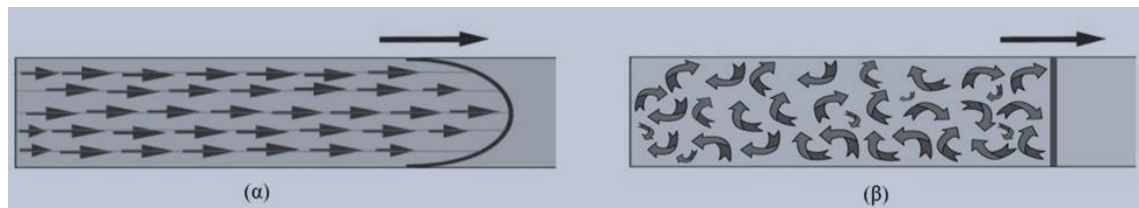


Εικόνα 32. ΡΟΗ ΡΕΥΣΤΟΥ ΠΑΝΩ ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΣΤΕΡΕΟΥ ΣΩΜΑΤΟΣ α) ΓΙΑ ΑΤΡΙΒΗ ΡΟΗ & β) ΓΙΑ ΙΞΩΔΗ ΡΟΗ

Τα κύρια είδη ροής είναι στρωτή και τυρβώδης και πρώτη φορά καταγράφηκαν από τον Hagen το 1839. [45]

Στρωτή ροή είναι η ιξώδης ροή κατά την οποία τα μακροσκοπικά σωματίδια του ρευστού κινούνται ομαλώς και κατά στρώματα με ομοιόμορφη κατανομή της ταχύτητας σε όλο το μήκος του στρώματος. Επακόλουθα κατά τη στρωτή ροή παρατηρείται κίνηση μόνο κατά τη διεύθυνση της ροής. Συμπερασματικά γειτονικά στρώματα του ρευστού δεν ανταλλάσσουν μάζα μεταξύ τους μακροσκοπικά (δεν παρατηρείται ανάμειξη). Αλληλεπίδραση υπάρχει σε μοριακό επίπεδο λόγω της θερμικής κίνησης των μορίων. [44, 45]

Τυρβώδης ροή είναι η ιξώδης ροή κατά την οποία τα σωματίδια του ρευστού κινούνται σε ακανόνιστες τροχιές προς όλες τις κατευθύνσεις και οποιαδήποτε κίνηση χαρακτηρίζεται από τυχαιότητα. Τώρα τα στρώματα επικοινωνούν και μακροσκοπικά καθώς συμβαίνει ανάμιξη μεταξύ των σωματιδίων του ρευστού. Η αναλυτική περιγραφή της τυρβώδης ροής είναι δύσκολή, εξαιτίας της μεγάλης διακύμανσης των ιδιοτήτων του ρευστού σε σχέση με τον χρόνο. [44, 45]



Εικόνα 33. ΡΟΗ ΣΕ ΚΥΛΙΝΔΡΟ α) ΓΙΑ ΣΤΡΩΤΗ ΡΟΗ & β) ΓΙΑ ΤΥΡΒΩΔΗ ΡΟΗ

Αριθμός Reynolds

Για τον προσδιορισμό του είδους ροής υπολογίζεται ο αριθμός Reynolds. Ο Osborne Reynolds το 1833 ασχολήθηκε σε βάθος με την μελέτη των ρευστών σε αγωγούς κυκλικής διατομής. Με την συσκευή Reynolds κατάφερε να μελετήσει πλήρως τα δύο είδη ιξώδης ροής, καταλήγοντας έτσι στην βασική παράμετρος-κριτήριο χαρακτηρισμού της ροής, τον αριθμό Reynolds (Re). [45]

Η σχέση που υπολογίζει τον αριθμό Reynolds για αγωγούς κυκλικής διατομής δίνεται παρακάτω.

$$Re = \frac{u \times d}{\nu} , \text{ σχέση (4.1.1)}$$

Για δακτυλιοειδή κυλινδρικό αντιδραστήρα η σχέση μετασχηματίζεται σε [46]:

$$Re = \frac{u \times d \times (1-k)}{\nu} , \text{ σχέση (4.1.2)}$$

Όπου,

u η ταχύτητα του ρευστού στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (m/s)

d η εσωτερική διάμετρος του αντιδραστήρα (m)

ν το κινηματικό ιξώδες του ρευστού (m²/s)

k ο συντελεστής που εξαρτάται από τη γεωμετρία του αντιδραστήρα

και k δίνεται από τη σχέση:

$$k = \frac{R_4}{R_1}, \text{ σχέση (4.1.3)}$$

Όπου,

R_4 η εξωτερική ακτίνα του κεραμικού

R_1 η εσωτερική ακτίνα του γυαλιού

Πίνακας 4. ΚΡΙΣΙΜΕΣ ΤΙΜΕΣ REYNOLD

Reynolds Number	$Re < 2100$	$2100 < Re < 4000$	$Re > 4000$
Είδος Ροής	Στρωτή	Ενδιάμεση	Τυρβώδης

Κατά την ενδιάμεση κατάσταση η ροή είναι ασταθής, δηλαδή μπορεί να είναι στρωτή αλλά με μικρές διαταραχές να μεταπίπτει σε τυρβώδη ροή. Μπορεί να περιέχει τμήματα στρωτής και τυρβώδης ροής.

Συμπιεστότητα

Στην συμπίεστη ροή σε αντίθεση με την ασυμπίεστη ροή, οι μεταβολές της πυκνότητας σε όλη την έκταση του πεδίου ροής δεν μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες. Για υψηλές ταχύτητες ρευστών, η πίεση άρα και η πυκνότητα του ρευστού μεταβάλλεται σημαντικά. Για τον χαρακτηρισμό της ροής ως συμπίεστη ή ασυμπίεστη χρησιμοποιείται ο αριθμός Mach (M).

Ο αριθμός Mach (M) ορίζεται από την εξής σχέση:

$$M = \frac{u}{a}, \text{ σχέση (4.1.4)}$$

Όπου,

u η τοπική ταχύτητα του ρευστού

a η ταχύτητα του ήχου στον αέρα

για να είναι ασυμπίεστη μια ροή πρέπει $M \leq 0,3$.

4.2 Προσδιορισμός είδους ροής

- Υπολογισμός Re

Το ρευστό για το οποίο έγινε η ανάλυση είναι μίγμα ηλίου (He), υδρογόνου (H₂) και διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Το CO₂ βρίσκεται στο μίγμα σε συγκέντρωση 15000ppm (15000 ml αν 1000000 ml μίγματος), ενώ το H₂ σε συγκέντρωση 60000ppm. *αναφερόμενοι στη μονάδα του χρόνου sec.

Παρακάτω παρουσιάζεται αναλυτικά ο υπολογισμός του αριθμού Reynolds:

Για τον υπολογισμό ίδιες ταχύτητας του αντιδραστήρα χρησιμοποιείται η σχέση ίδιες παροχής ίδιες προκύπτει από την εξίσωση συνέχειας.

$$Q = u \times A \text{ , σχέση (4.2.1)}$$

Όπου A η επιφάνεια του αντιδραστήρα στην οποία ρέει το ρευστό.

$$A = \pi \times (R1^2 - R4^2) \text{ , σχέση (4.2.2)}$$

$$A = 2,05 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

Ο υπολογισμός του κινηματικού ιξώδους του αέριου μίγματος βασίστηκε σε ημι-εμπειρικές εξισώσεις προσδιορισμού του δυναμικού ιξώδους (η) του μίγματος που έχουν προκύψει από την κινητική θεωρία των αέριων και από προσεγγίσεις ιδανικού αέριου. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά οι σχέσεις οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \text{ , (σχέση 4.2.3)}$$

$$\eta = \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i}{1 + \frac{113,65 \times \eta_i \times T}{x_i \times M_i} \sum_{j=1, i \neq j}^n \frac{x_j}{D_{ij}}} \text{ , (σχέση 4.2.4)}$$

$$\eta_i = \frac{1}{3} \times \frac{M_i}{NA \times \sigma} \times \left(\frac{8 \times R \times T}{\pi \times M_i} \right)^{0,5} \text{ , (σχέση 4.2.5)}$$

$$D_{ij} = \frac{1}{3} \times \frac{R}{NA} \times \left(\frac{8R}{\pi} \right)^{0,5} \times \frac{\sqrt{M_{ij}}}{P \times d_{ij}^2} \text{ , (σχέση 4.2.6)}$$

$$M_{ij} = \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \text{ , (σχέση 4.2.7)}$$

$$d_{ij} = \frac{d_i + d_j}{2} \text{ , (σχέση 4.2.8)}$$

$$\rho, \text{mixture} = \frac{P \times M_n}{R \times T}, \text{ (σχέση 4.2.9)}$$

$$M_n = \sum_{i=1}^n x_i \times M_i, \text{ (σχέση 4.2.10)}$$

Για τον υπολογισμό των γραμμομοριακών κλασμάτων x_i , x_j απαιτείται ο προσδιορισμός των πυκνοτήτων των καθαρών συστατικών ίδιες θερμοκρασίες. Ο υπολογισμός πραγματοποιείται και πάλι με την υπόθεση ιδανικού αερίου.

$$\rho, \text{He} = 1,80 \text{ Kg/m}^3$$

$$\rho, \text{CO}_2 = 0,164 \text{ Kg/m}^3$$

$$\rho, \text{H}_2 = 0,081 \text{ Kg/m}^3$$

Άρα σύμφωνα με την αναλογία 15000 ml CO₂ και 60000 ml H₂ ανά 1000000 ml μίγματος, θα υπάρχουν 15000ml CO₂ ανά 925000 ml He.

Έχοντας γνωστούς τους όγκους και την πυκνότητα την αντίστοιχη μάζα, υπολογίζεται η αντίστοιχη μάζα:

$$m, \text{He} = 0,15 \text{ Kg}$$

$$m, \text{CO}_2 = 0,03 \text{ Kg}$$

$$m, \text{H}_2 = 0,005 \text{ Kg}$$

Και χρησιμοποιώντας τα μοριακά βάρη ($n=m/M_r$):

$$n, \text{He} = 37,81 \text{ moles}$$

$$n, \text{CO}_2 = 0,61 \text{ moles}$$

$$n, \text{H}_2 = 2,43 \text{ moles}$$

$$n, \text{mixture} = 40,86 \text{ moles}$$

Οπότε

$$x, \text{He} = \frac{n, \text{He}}{n, \text{mixture}} = 0,926$$

$$x, \text{CO}_2 = \frac{n, \text{CO}_2}{n, \text{mixture}} = 0,015$$

$$x, \text{H}_2 = \frac{n, \text{H}_2}{n, \text{mixture}} = 0,059$$

Τελικά,

$$M_n = 4,48 \text{ g/mol}$$

Με γνωστό το μέσο μοριακό βάρος υπολογίζεται η πυκνότητα του αέριου μίγματος:

$$\rho, \text{ mixture} = 0,183 \text{ Kg/m}^3$$

επιπλέον υπολογίζονται τα δυναμικά ιξώδη των καθαρών αερίων:

$$\eta, \text{ He} = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

$$\eta, \text{ CO}_2 = 1,77 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

$$\eta, \text{ H}_2 = 7,28 \cdot 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Καθώς και ο συντελεστής αμοιβαίας διάχυσης:

$$D_{12} = 0,811 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{13} = 1,020 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{23} = 1,554 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Έτσι το δυναμικό ιξώδες υπολογίζεται :

$$\eta, \text{ mixture} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Οπότε το κινηματικό ιξώδες είναι:

$$\nu, \text{ mixture} = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

Ο συντελεστής «γεωμετρίας» του αντιδραστήρα (k) σύμφωνα με τη σχέση 4.1.3:

$$k = 0,53$$

Οι παροχές (Q) που εξετάστηκαν στις προσομοιώσεις ήταν 20, 40, 60, 80, 100 ml/min.

Οπότε ο αριθμός Reynolds σύμφωνα με τη σχέση 4.1.2 και 4.2.1 στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα:

Πίνακας 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΡΙΘΜΟΥ REYNOLDS ΣΤΟ ΚΥΡΙΟ ΟΓΚΟ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Q (ml/min)	u (m/s)	Re
20	0,0016	0,18
40	0,0033	0,37
60	0,0049	0,55
80	0,0065	0,73
100	0,0081	0,91

Όμοια μεθοδολογία ακολουθήθηκε και στον προσδιορισμό του αριθμού Reynolds στις εισόδους και εξόδους του αντιδραστήρα. Η είσοδος και η έξοδος του αντιδραστήρα σε κάθε περίπτωση είναι πανομοιότυπες. Ο προσδιορισμός του αριθμού Reynolds γίνεται στους δύο μικρούς κυλίνδρους που σχηματίζουν οι γεωμετρίες των ports. Το ρευστό ρέει μέσα από αυτούς τους δύο κυλίνδρους (άρα η παροχή θεωρείται ότι χωρίζεται ισόποσα σε δύο μέρη) διαμέτρου $d=0,3 \text{ cm}$ ($r=0,15 \text{ cm}$) στο κύριο όγκο του αντιδραστήρα.

Το κινηματικό ιξώδες θεωρείται πως έχει την ίδια τιμή, αφού σε όλο τον όγκο του αντιδραστήρα έχει θεωρηθεί πως η πίεση και η θερμοκρασία είναι κοινή.

Οπότε,

$$A = \pi \times (r^2) \text{ , (σχέση 4.2.3)}$$

$$A = 7,07 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$$

Και σύμφωνα με τις σχέσεις 4.1.1 και 4.2.1:

Πίνακας 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΡΙΘΜΟΥ REYNOLDS ΣΤΑ PORTS ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

$Q'=Q/2$ (ml/min)	u (m/s)	Re
10	0,0236	0,88
20	0,0472	1,77
30	0,0707	2,65
40	0,0943	3,54
50	0,1179	4,42

Όπως παρατηρείται όλες οι τιμές του αριθμού Reynolds είναι πολύ μικρότερες από τη τιμή 2100, άρα η ροή θα είναι στρωτή σε όλα τα σημεία του αντιδραστήρα.

Έρευνες πάνω στην επίδραση που έχει ο αριθμός Reynolds και άρα το είδος της ροή σε πλάσμα jet, έχουν δείξει ότι η στρωτή ροή ευνοεί την παραγωγή ομοιόμορφου και μεγάλου μήκους πλάσμα και μάλιστα αύξηση της ογκομετρικής παροχής οδηγεί σε μεγαλύτερο πλάσμα ενώ αντίθετα στη τυρβώδη ροή το πλάσμα είναι ασταθές και μπορεί να «απενεργοποιηθεί». [47]

- Υπολογισμός M

Σύμφωνα με την σχέση 4.1.4 τόσο για τις εισόδους όσο και για τις εξόδους ο αριθμός Mach υπολογίστηκε αρκετά μικρότερος από 0,3.

Για τον κύριο όγκο του ρευστού:

Πίνακας 7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΡΙΘΜΟΥ MACH ΣΤΟΝ ΚΥΡΙΟ ΟΓΚΟ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Q (ml/min)	M
20	$4,7 \cdot 10^{-6}$
40	$9,5 \cdot 10^{-6}$
60	$1,4 \cdot 10^{-5}$
80	$1,9 \cdot 10^{-5}$
100	$2,4 \cdot 10^{-5}$

Για τις εισόδους και εξόδους:

Πίνακας 8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΡΙΘΜΟΥ MACH ΣΤΑ PORTS ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

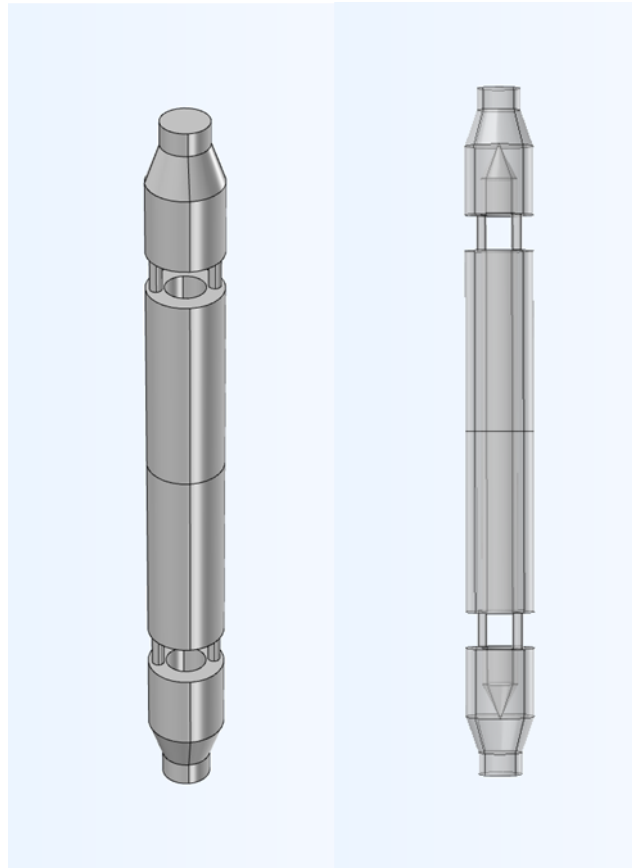
Q'=Q/2 (ml/min)	M
10	$6,9 \cdot 10^{-5}$
20	$1,4 \cdot 10^{-4}$
30	$2,1 \cdot 10^{-4}$
40	$2,7 \cdot 10^{-4}$
50	$3,4 \cdot 10^{-4}$

Όπως παρατηρείται όλες οι τιμές του αριθμού Mach είναι πολύ μικρότερες από τη τιμή 0,3 άρα η ροή θα είναι ασυμπίεστη.

4.3 Υπολογιστική προσομοίωση

Το σύστημα θα μελετηθεί σε μόνιμη κατάσταση. Η ροή όπως προσδιορίστηκε παραπάνω θα είναι στρωτή και ασυμπίεστη.

Παρακάτω παρουσιάζεται η γεωμετρία του «κενού» χώρου στον οποίο ρέει το ρευστό. Οι απαραίτητες διαστάσεις αναφέρονται παραπάνω. Αναφέρεται στο τελικό σχέδιο τμημάτων εισόδου και εξόδου.



Εικόνα 34. 3D ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ COMSOL

4.3.1 Εξισώσεις ορμής και Συνέχειας

Εξίσωση συνέχειας για μόνιμη κατάσταση :

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \text{ (σχέση 4.3.1.1)}$$

Εξίσωση διατήρησης της ορμής:

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mathbf{K}] + \mathbf{F} + \rho\mathbf{g}, \text{ (σχέση 4.3.1.2)}$$

Όπου ρ η πυκνότητα του ρευστού, \mathbf{u} το διάνυσμα της ταχύτητας, \mathbf{I} ο μοναδιαίος ταυστής, \mathbf{K} αντικατοπτρίζει τον όρο που περιέχει τη διατμητική τάση, \mathbf{F} η δύναμη, p η πίεση και \mathbf{g} η επιτάχυνση της βαρύτητας. [48]

Το πλέγμα mesh το οποίο επιλέχθηκε για την προσομοίωση ήταν το coarse.

4.3.2 Μέθοδος και δεδομένα επίλυσης

Οι παραπάνω εξισώσεις θα επιλυθούν αριθμητικά στο υπολογιστικό πρόγραμμα COMSOL MULTIPHYSICS. Η επίλυση τους βασίζεται στη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων. [48]

Τα δεδομένα εισόδου πέραν της γεωμετρίας είναι οι συνθήκες που επικρατούν στη διάταξη είναι ίδιες με του περιβάλλοντος ($T=298$ K, $P=1$ atm) και η μαζική παροχή σε kg/s. Οι παροχές που θα χρησιμοποιηθούν στην προσομοίωση όπως αναφέρθηκε παραπάνω είναι 20-100 ml/min.

Για τον υπολογισμό της χρησιμοποιείται η σχέση των ιδανικών αερίων (σχέση 4.2.9), μια προσέγγιση που για χαμηλές πιέσεις και θερμοκρασίες και για περίπου σφαιρικά μόρια είναι πλήρως ικανοποιητική.

$$m = \frac{\rho}{Q}, \text{ (σχέση 4.3.2.1)}$$

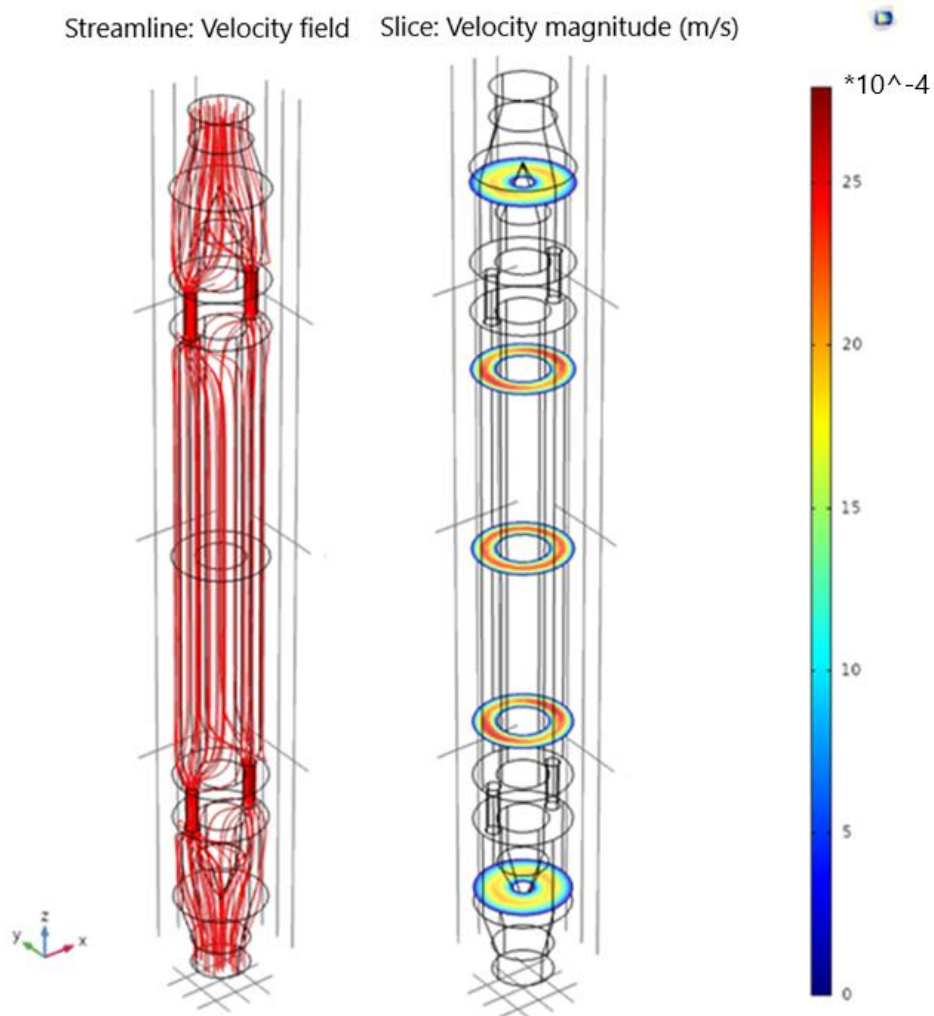
Όπου η πυκνότητα υπολογίζεται από τη σχέση 4.2.9.

Πίνακας 9. ΤΙΜΕΣ ΜΑΖΙΚΗΣ ΠΑΡΟΧΗΣ

Q (ml/min)	M (Kg/s)
20	$6,11 \cdot 10^{-8}$
40	$1,22 \cdot 10^{-7}$
60	$1,83 \cdot 10^{-7}$
80	$2,44 \cdot 10^{-7}$
100	$3,05 \cdot 10^{-7}$

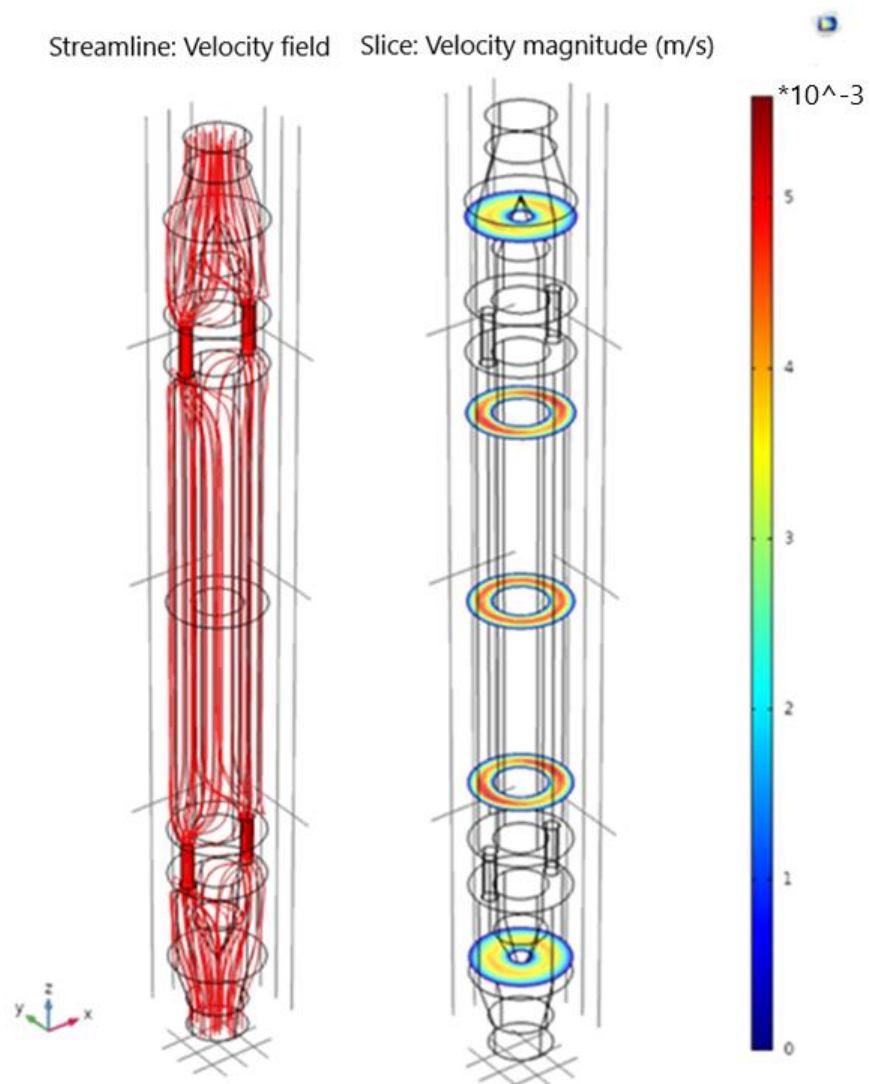
4.3.3 Διαμόρφωση ροής κα κατανομή ταχυτήτων

- 20 ml/min



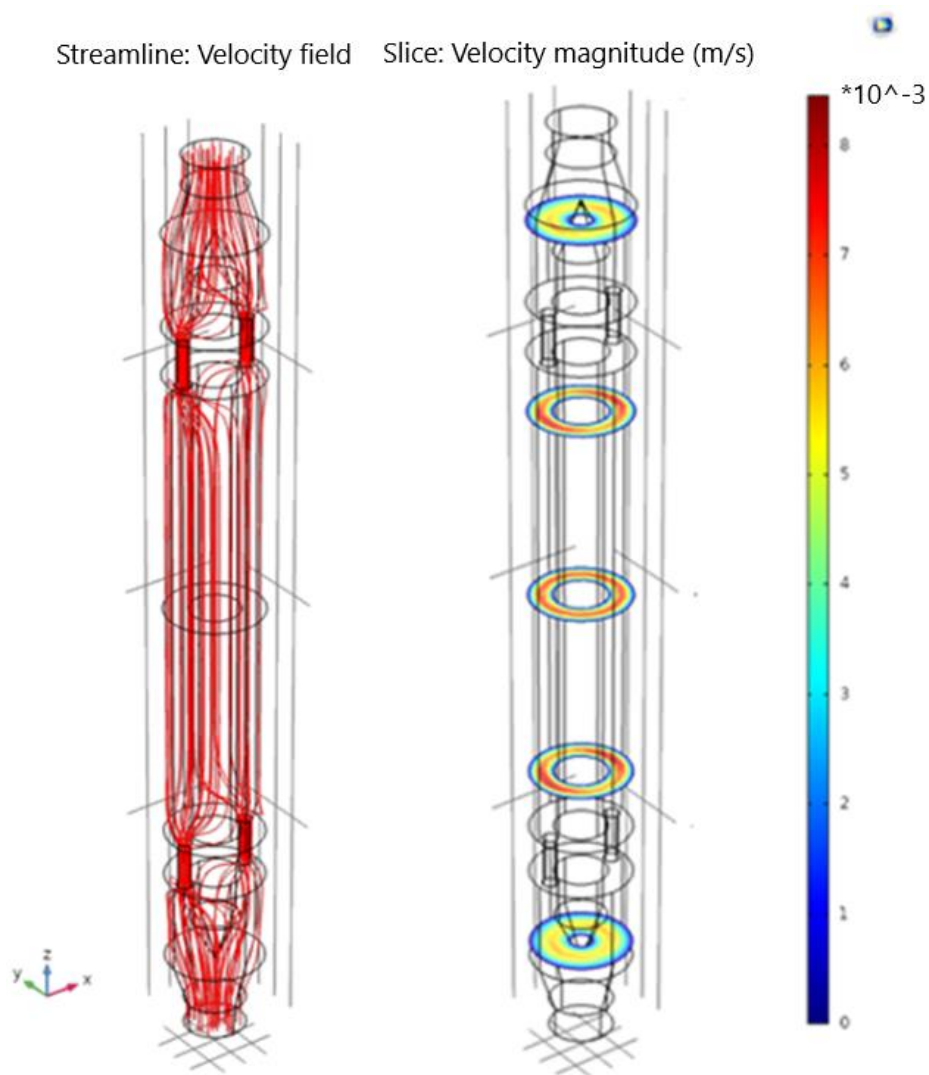
Εικόνα 35. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΡΟΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ ΣΤΑ 20ml/min

- 40 ml/min



Εικόνα 36. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΡΟΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ ΣΤΑ 40ml/min

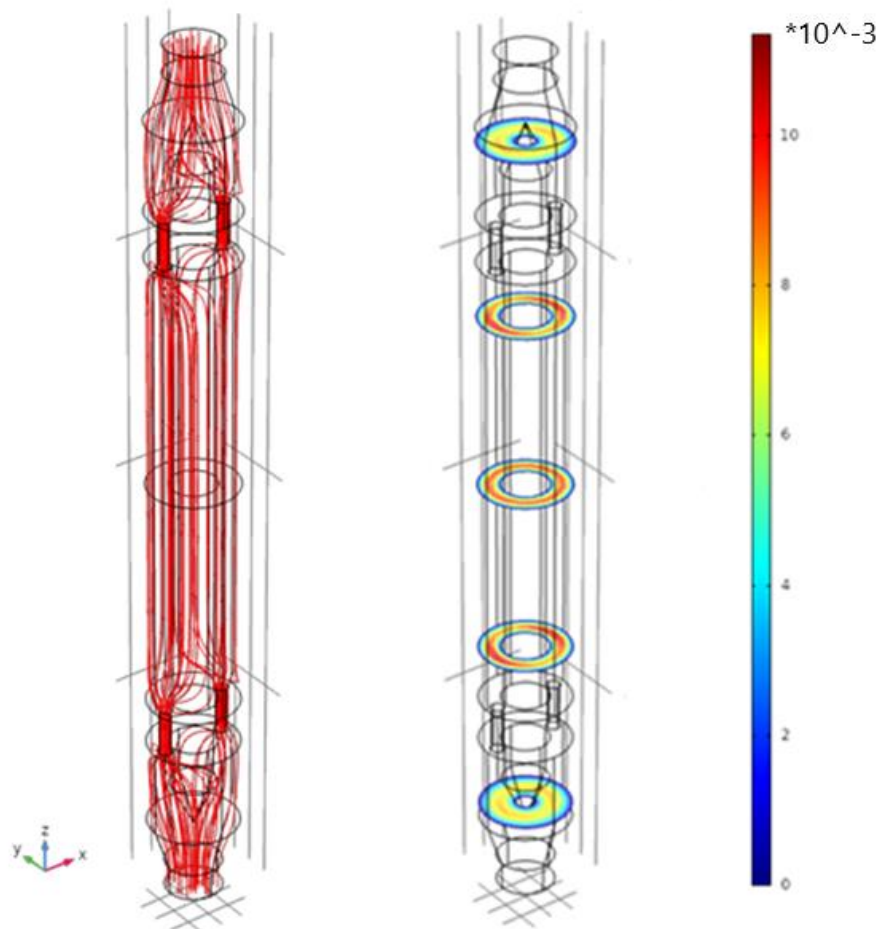
- 60 ml/min



Εικόνα 37. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΡΟΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ ΣΤΑ 60ml/min

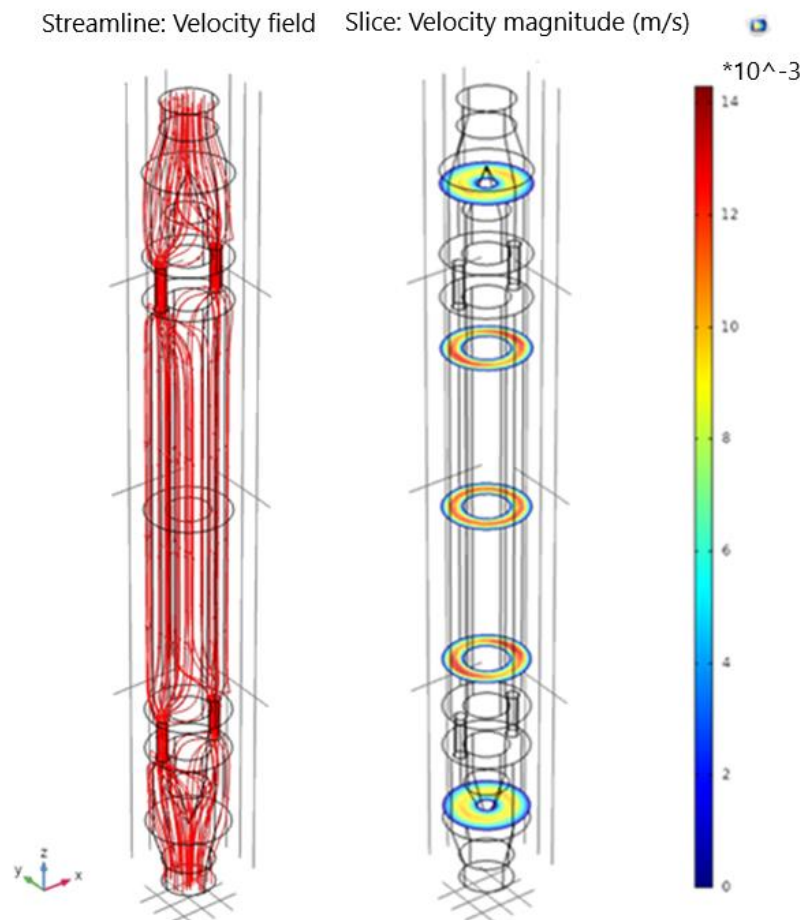
- 80 ml/min

Streamline: Velocity field Slice: Velocity magnitude (m/s)



Εικόνα 38. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΡΟΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ ΣΤΑ 80ml/min

- 100 ml/min



Εικόνα 39. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΡΟΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ ΣΤΑ 100ml/min

Όπως παρατηρείται από όλες τις παραπάνω αποτελέσματα των ροϊκών γραμμών, η ροή εντός του αντιδραστήρα είναι ομοιόμορφη και δίνει την εντύπωση εμβολικής ροής (σχεδόν μηδενική ανάμιξη). Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο καθώς η ροή όπως και υπολογίστηκε είναι στρωτή για παροχές από 20-100 ml/min. Βέβαια όπως φαίνεται υπάρχουν σημεία όπου συγκλίνουν και αποκλίνουν οι ροϊκές γραμμές, όπου και πιθανώς θα συμβαίνει κάποια ανάμιξη.

Παράλληλα από τα αποτελέσματα της υπολογιστικής μελέτης, προέκυψαν και οι κατανομές των ταχυτήτων. Εφόσον η ροή είναι στρωτή είναι λογικό στα τοιχώματα του αντιδραστήρα η τιμή της ταχύτητας να μηδενίζεται. Μεταξύ όμως των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα παρατηρείται κατανομή ταχυτήτων σύμφωνα με τη θεωρία. Οι υψηλότερες τιμές του μέτρου της ταχύτητας εμφανίζονται σε σημεία όπου η διάμετρος είναι μικρότερη, καθώς για να ικανοποιηθεί το ισοζύγιο μάζας και κατ'επέκταση η ογκομετρική παροχή, θα πρέπει σε μικρότερες διατομές η ταχύτητα να είναι μεγαλύτερη. Μάλιστα η μέγιστη ταχύτητα βρίσκεται στις μικρές διατομές εντός των τμημάτων εισόδου και εξόδου οι οποίες ωστόσο δεν φαίνονται παραπάνω, καθώς θα έδιναν την εντύπωση μηδενικής ταχύτητας στον υπόλοιπο χώρο του αντιδραστήρα λόγω της σχετικής τους διαφοράς.

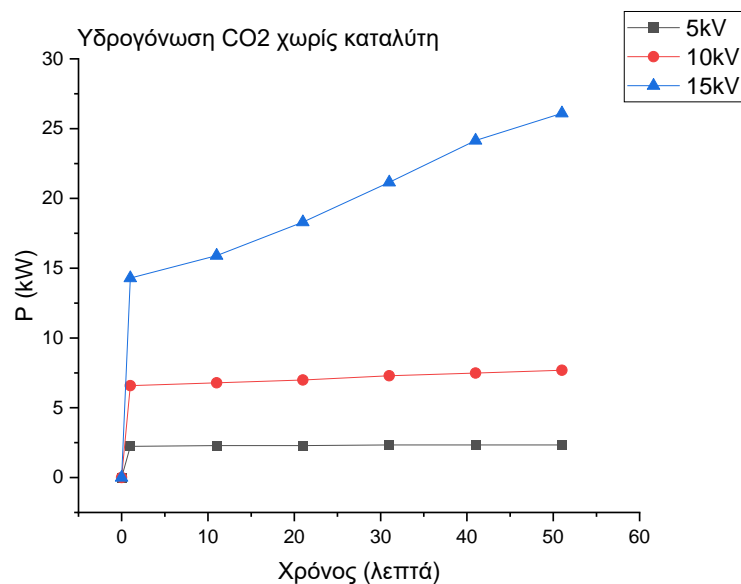
Κεφάλαιο 5

Αποτελέσματα

5.1 Αποτελέσματα υδρογόνωσης CO₂ χωρίς καταλύτη

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των διάφορων μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τα πειράματα υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) χωρίς καταλύτη. Οι διάφορες αυτές μετρήσεις θα παρουσιαστούν συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της διάταξης. Δηλαδή στον χρόνο μηδέν ενεργοποιείται το τροφοδοτικό υψηλής τάσης και η λειτουργία του αέριου χρωματογράφου.

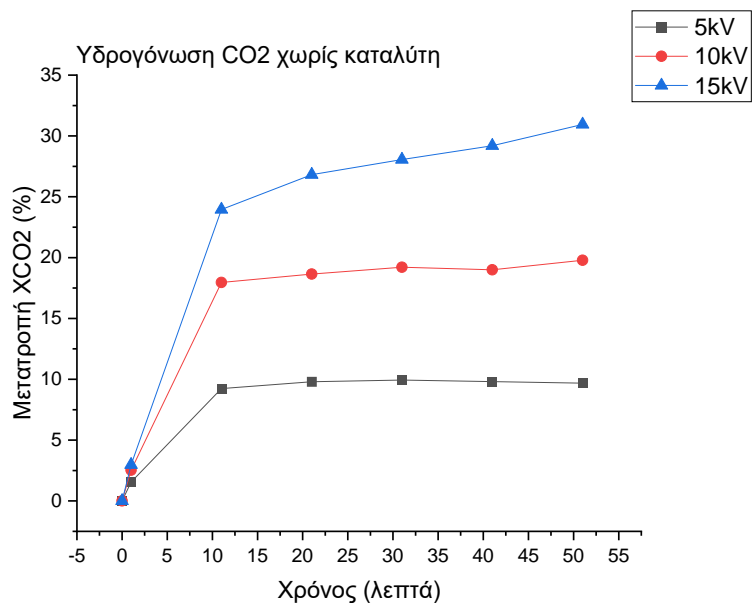
Στο πρώτο διάγραμμα παρουσιάζεται η ισχύς που καταναλώνει ο αντιδραστήρας P(kW) για τις τρεις εφαρμοζόμενες διαφορές δυναμικού 5, 10 και 15kV.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1. ΙΣΧΥΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΧΩΡΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

Όπως παρατηρείται σε υψηλότερη τάση το σύστημα καταναλώνει μεγαλύτερη ισχύ.

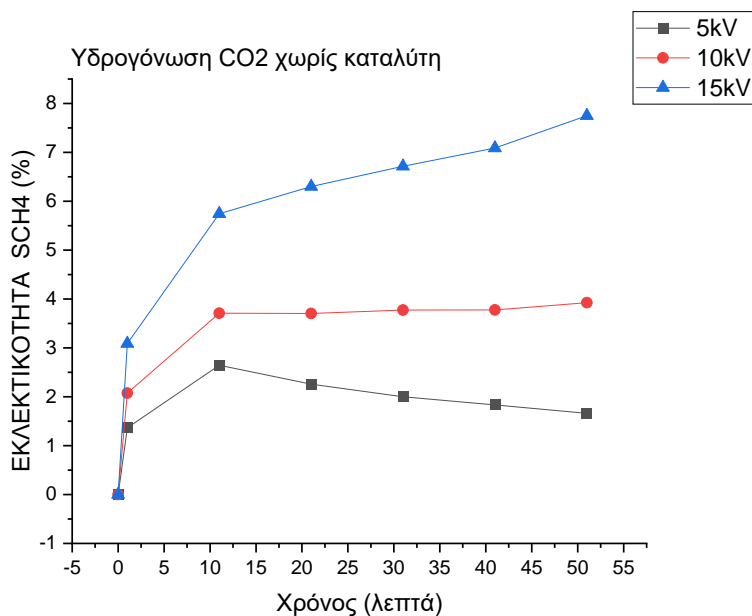
Στο διάγραμμα 2 παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες μετατροπές του διοξειδίου του άνθρακα XCO_2 (%).



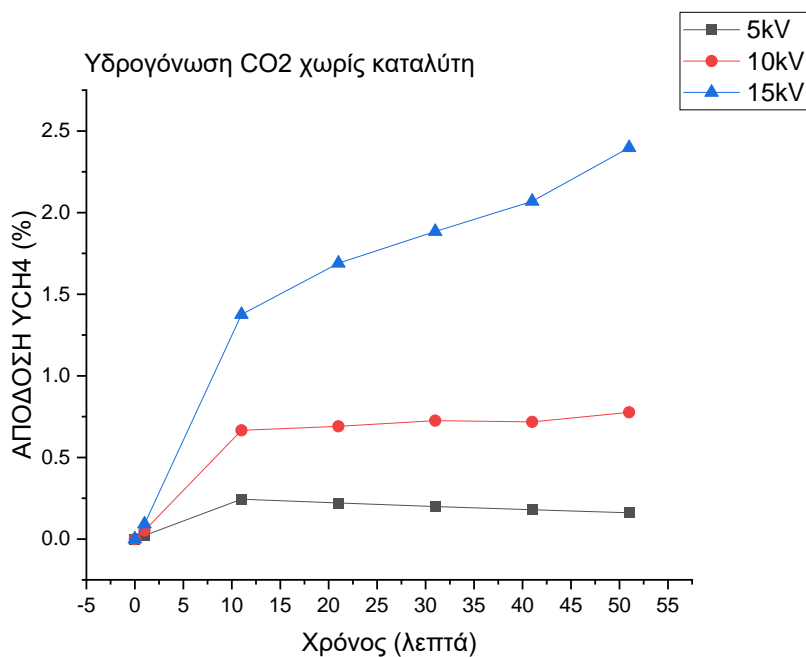
ΔΙΑΓΡΑΜΑ 2. ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ CO₂ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΧΩΡΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

Σε μεγαλύτερη τάση η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνεται.

Στα διαγράμματα 3 και 4 παρουσιάζονται η εκλεκτικότητα και η απόδοση ως προς το μεθάνιο (CH_4).



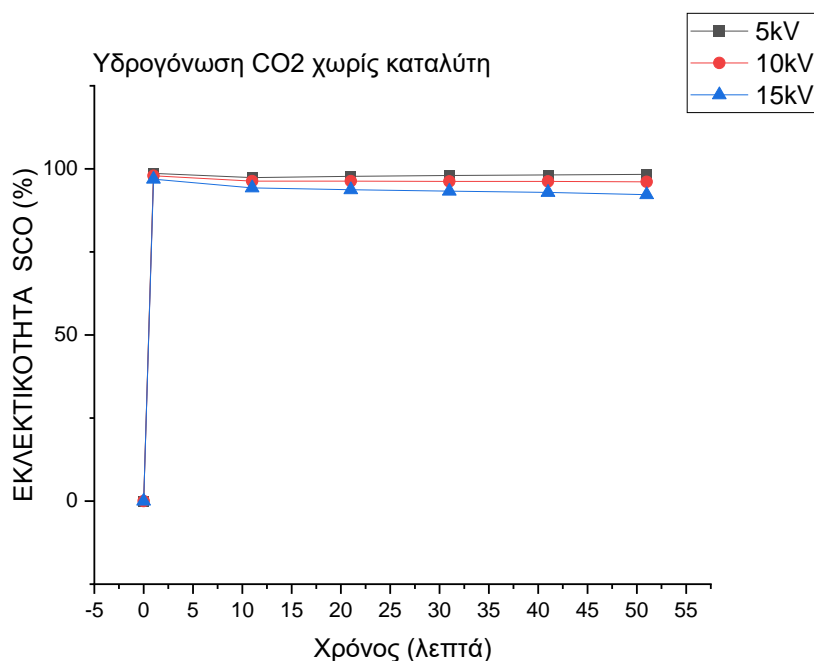
ΔΙΑΓΡΑΜΑ 3. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CH₄ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΧΩΡΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ



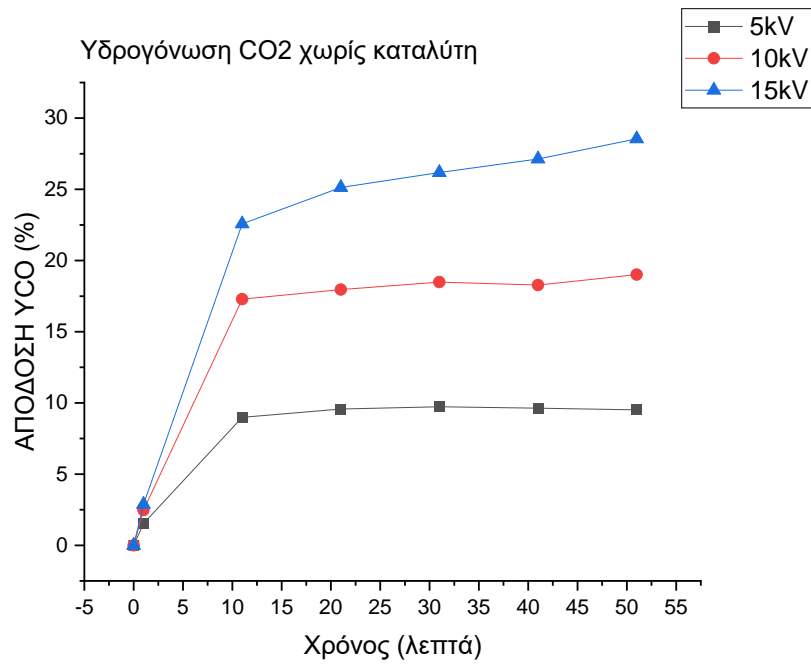
ΔΙΑΓΡΑΜΑ 4. ΑΠΟΔΟΣΗ CH₄ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΧΩΡΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

Παρατηρείται πως σε υψηλότερες τάσεις η παραγωγή μεθανίου (CH₄) ευνοείται, οδηγώντας σε μεγαλύτερη εκλεκτικότητα και απόδοση ως προς το μεθάνιο.

Στα διαγράμματα 5 και 6 παρουσιάζονται η εκλεκτικότητα και η απόδοση ως προς το μονοξείδιο του άνθρακα (CO).



ΔΙΑΓΡΑΜΑ 5. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΧΩΡΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ



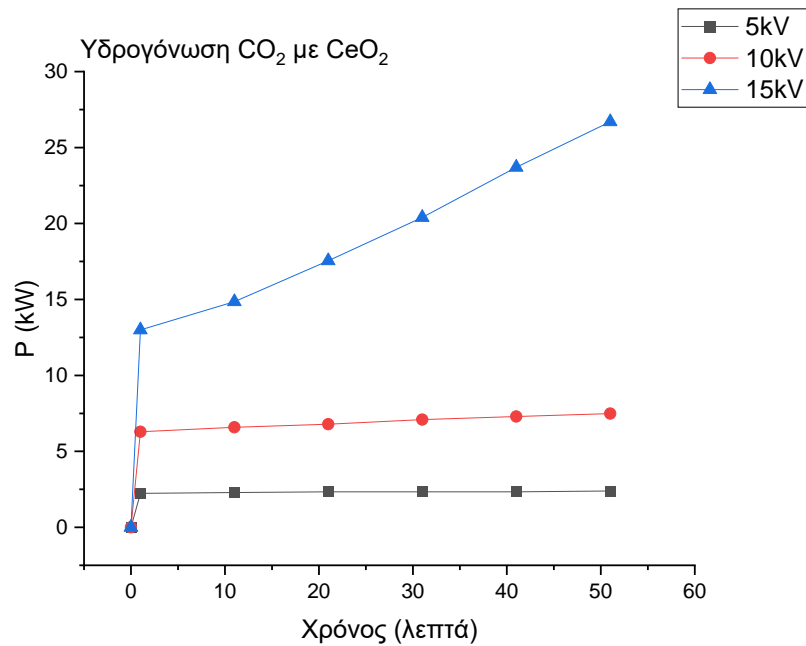
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6. ΑΠΟΔΟΣΗ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΧΩΡΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

Σύμφωνα με το διάγραμμα 5 η εκλεκτικότητα του μονοξειδίου (CO) μειώνεται όσο η τάση αυξάνεται, γεγονός που ικανοποιείται από την αύξηση στην εκλεκτικότητα του μεθανίου (CH₄). Με βάση το διάγραμμα 6 η απόδοση του μονοξειδίου (CO) αυξάνεται με την αύξηση της τάσης, φυσικά λόγω της αύξησης της μετατροπής.

5.2 Αποτελέσματα υδρογόνωσης με καταλύτη CeO_2

Σε αυτό το σημείο θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα πειράματα υδρογόνωσης με τον καταλύτη σέτου οξειδίου του δημητρίου CeO_2 . Και εδώ τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της διάταξης.

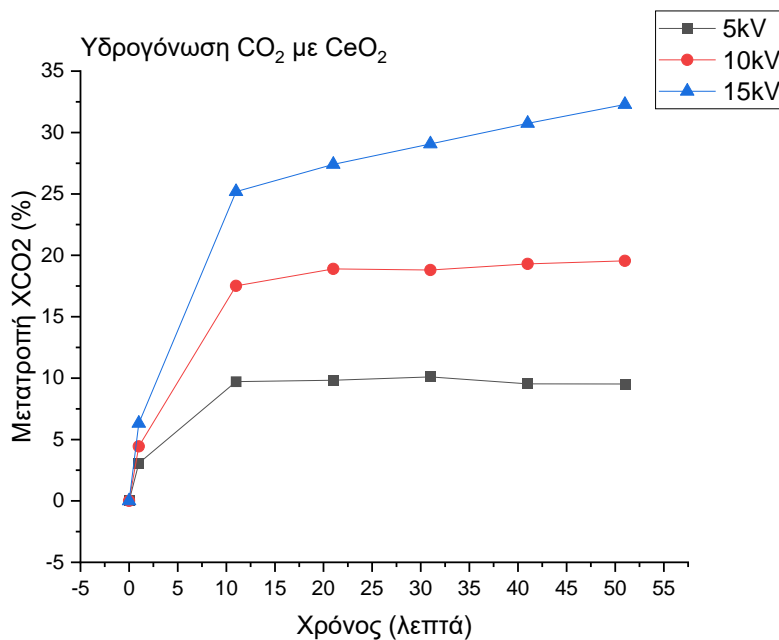
Στο διάγραμμα 7 παρουσιάζεται η ισχύς που καταναλώνει ο αντιδραστήρας, για τις εφαρμοζόμενες τάσεις των 5, 10 και 15kV.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7. ΙΣΧΥΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO_2

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, η αύξηση της επιβαλλόμενης τάσης, αυξάνει την ισχύ.

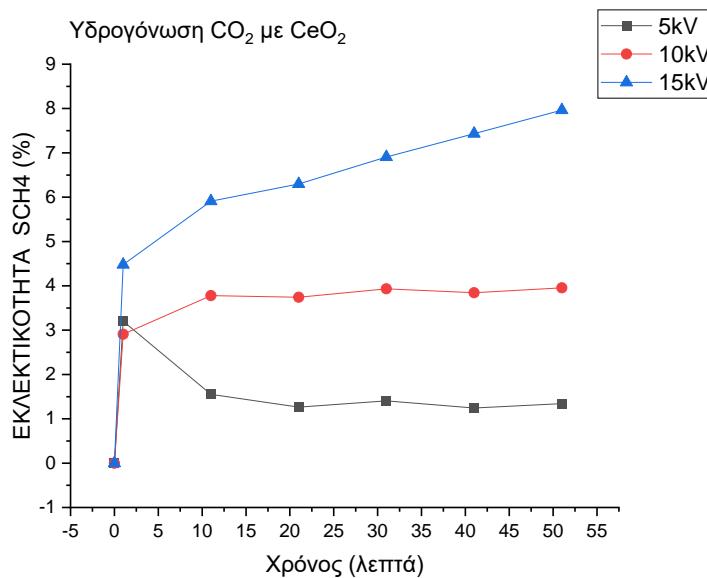
Στο διάγραμμα 8, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετατροπής, για τις εφαρμοζόμενες τάσεις που εξετάστηκαν.



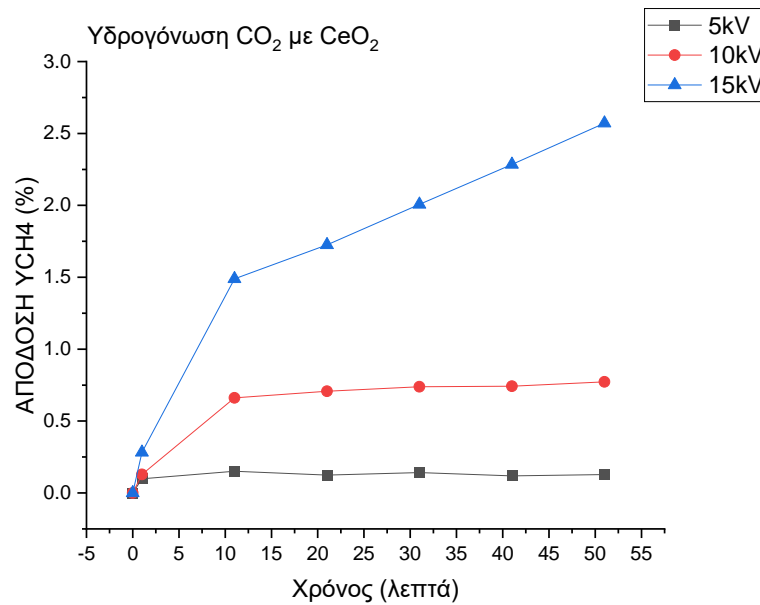
ΔΙΑΓΡΑΜΑ 8. ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ CO₂ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO₂

Όπως φαίνεται με την χρήση του συγκεκριμένου καταλύτη, οι μεγαλύτερες τάσεις αυξάνουν τη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂).

Στα διαγράμματα 9 και 10 παρουσιάζεται η εκλεκτικότητα και η απόδοση των αντιδράσεων ως προς το μεθάνιο (CH₄).



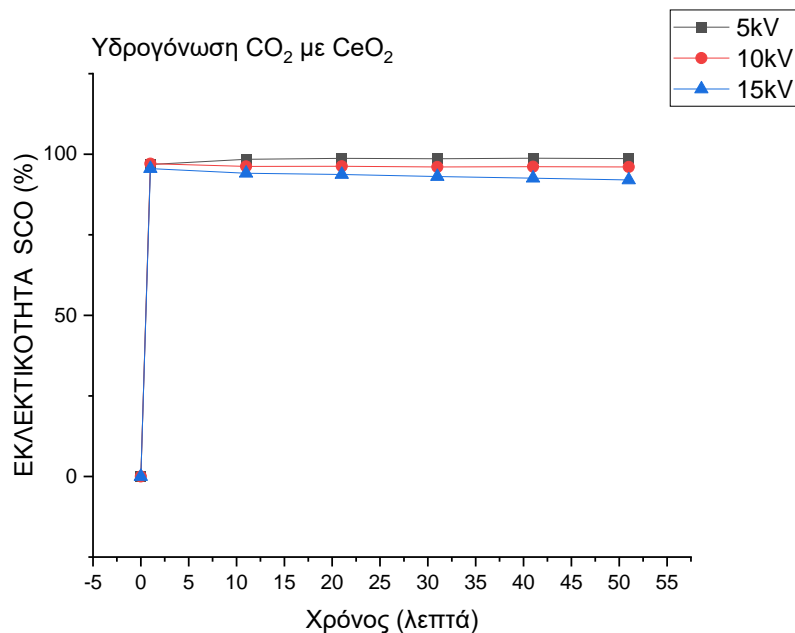
ΔΙΑΓΡΑΜΑ 9. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CH₄ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO₂



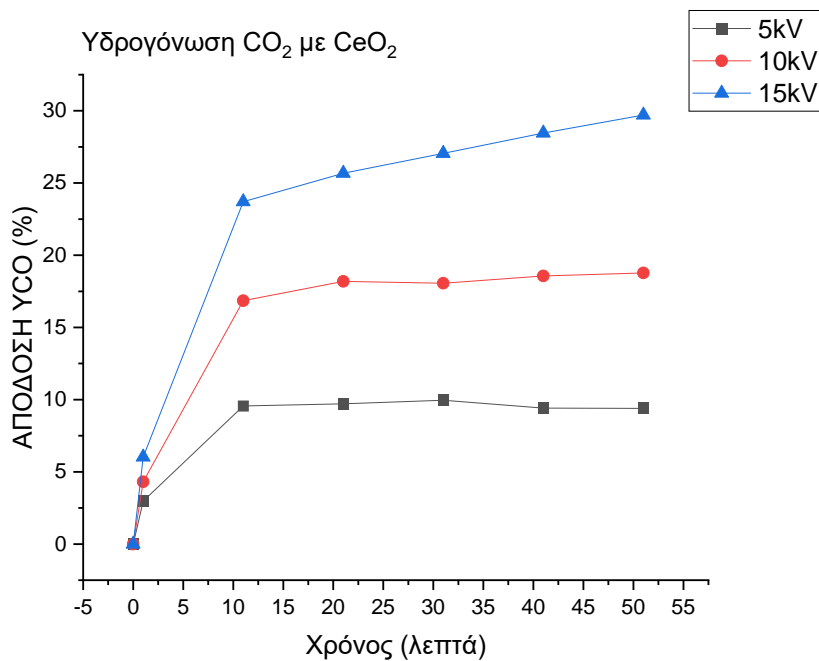
ΔΙΑΓΡΑΜΑ 10. ΑΠΟΔΟΣΗ CH₄ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO₂

Βάσει των αποτελεσμάτων, η παραγωγή του μεθανίου (CH₄) ευνοείται σε υψηλές τάσεις.

Στα διαγράμματα 11 και 12 παρακάτω, απεικονίζονται τα αποτελέσματα εκλεκτικότητας και απόδοσης ως προς το διοξείδιο του άνθρακα (CO).



ΔΙΑΓΡΑΜΑ 11. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO₂



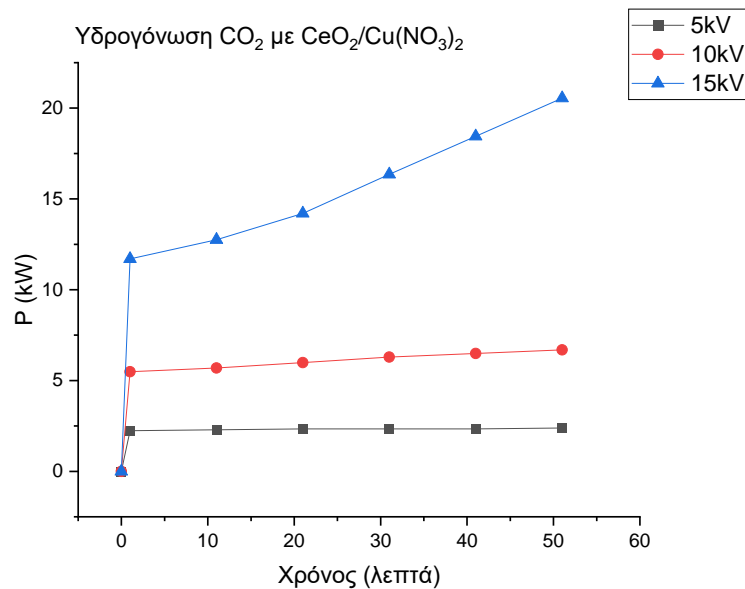
ΔΙΑΓΡΑΜΑ 12. ΑΠΟΔΟΣΗ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO₂

Η εκλεκτικότητα του μειώνεται ελαφρώς με την αύξηση της τάσης. Η απόδοση του αυξάνεται με την αύξηση της τάσης, λόγω και της μεγαλύτερης μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂).

5.3 Αποτελέσματα υδρογόνωσης με καταλύτη $\text{CeO}_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων, συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της διάταξης για την περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης με τον χαλκό $\text{CeO}_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

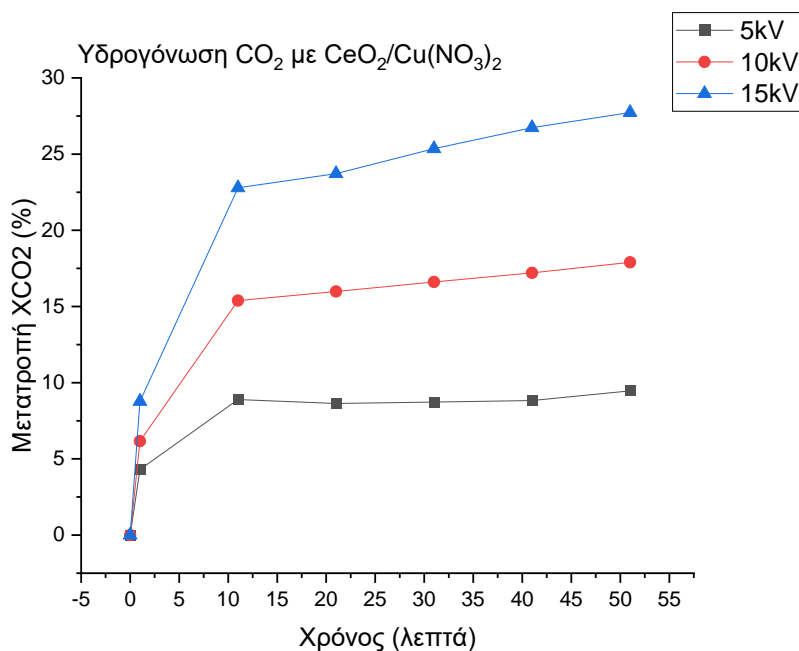
Στο διάγραμμα 13 παρουσιάζεται η ισχύς του αντιδραστήρα στις διάφορες εφαρμοζόμενες τάσεις.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 13. ΙΣΧΥΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ $\text{CeO}_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Όμοια και με τα προηγούμενα πειράματα, μεγαλύτερη ισχύς παρατηρείται σε μεγαλύτερες διαφορές δυναμικού.

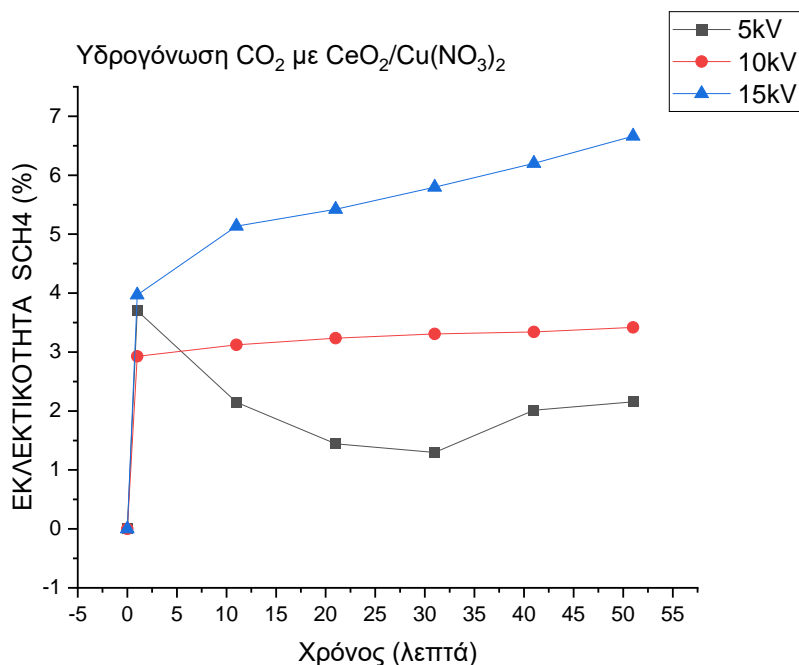
Στο διάγραμμα 14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) στα 5,10 και 15kV, για τον ίδιο καταλύτη.



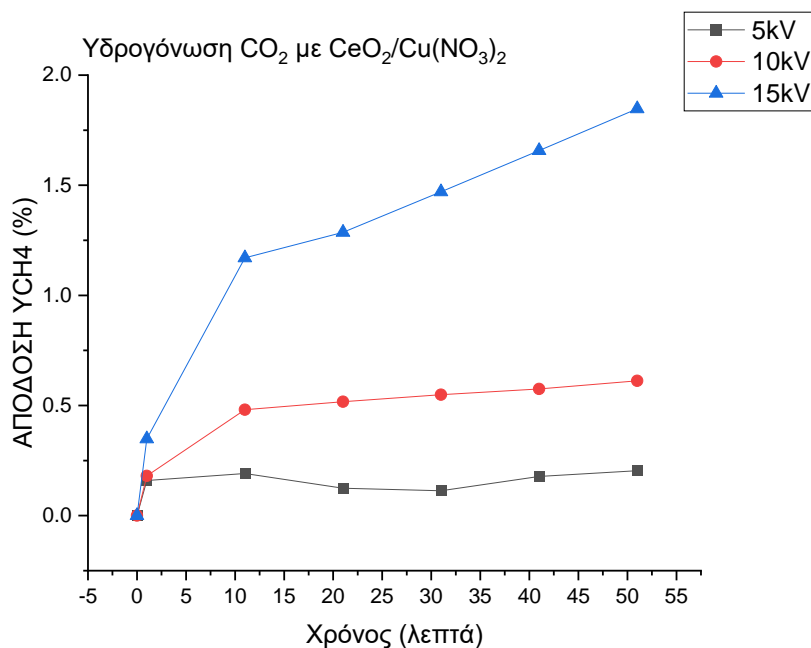
ΔΙΑΓΡΑΜΑ 14. ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ CO₂ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΕ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO₂/Cu(NO₃)₂

Όπως ήταν αναμενόμενο σε υψηλότερες τάσεις η μετατροπή CO₂ αυξήθηκε.

Στα διαγράμματα 15 και 16 παρουσιάζονται η εκλεκτικότητα και η απόδοση αντίστοιχα ως προς το μεθάνιο (CH₄) συναρτήσει του χρόνου για την κάθε τάση που επιβλήθηκε στο σύστημα.



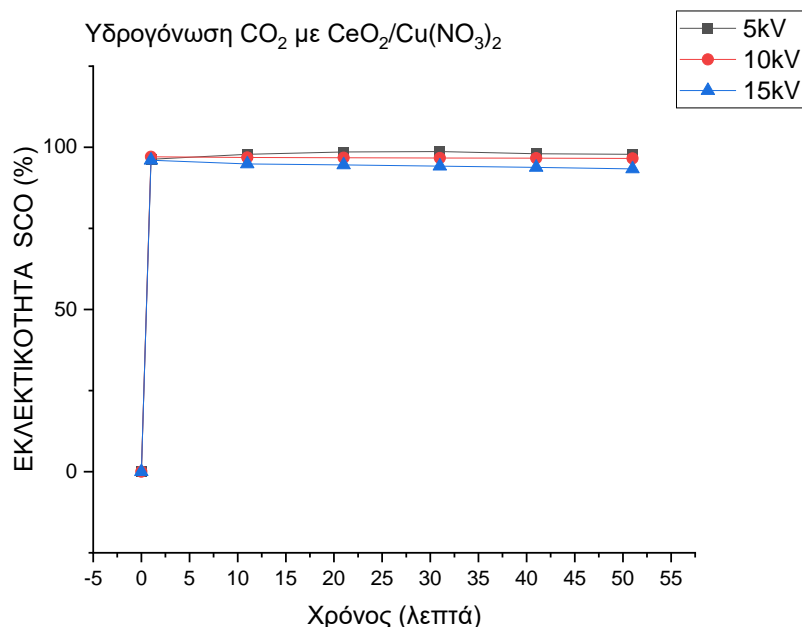
ΔΙΑΓΡΑΜΑ 15. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CH₄ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO₂/Cu(NO₃)₂



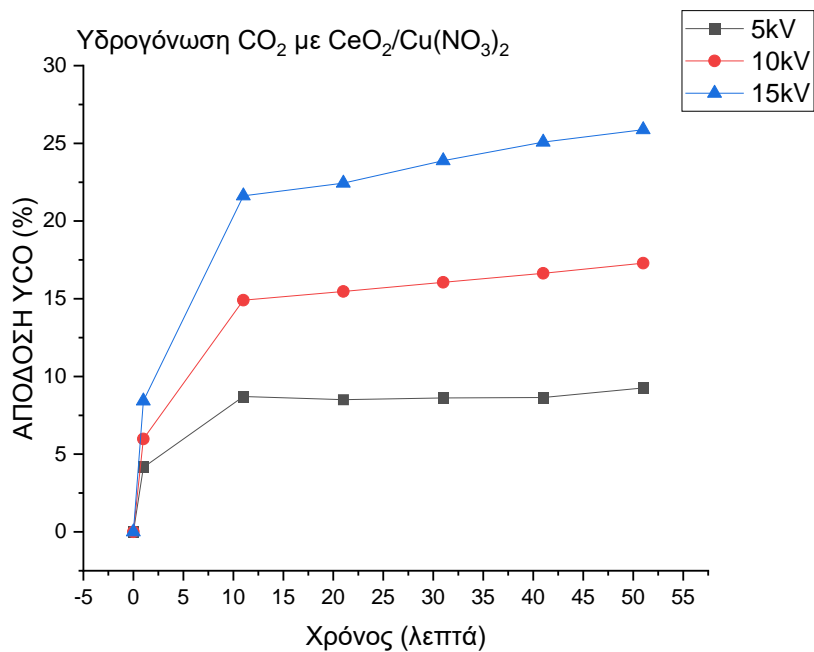
ΔΙΑΓΡΑΜΑ 16. ΑΠΟΔΟΣΗ CH_4 ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ $CeO_2/Cu(NO_3)_2$

Τα αποτελέσματα ήταν ανάλογα με τα προηγούμενα πειράματα, καθώς με μεγαλύτερη διαφορά δυναμικού επιτεύχθηκε μεγαλύτερη εκλεκτικότητα και απόδοση ως προς το μεθάνιο.

Στα διαγράμματα 17 και 18 παρουσιάζεται η εκλεκτικότητα και η απόδοση ως προς το μονοξείδιο του άνθρακα (CO).



ΔΙΑΓΡΑΜΑ 17. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15 kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ $CeO_2/Cu(NO_3)_2$



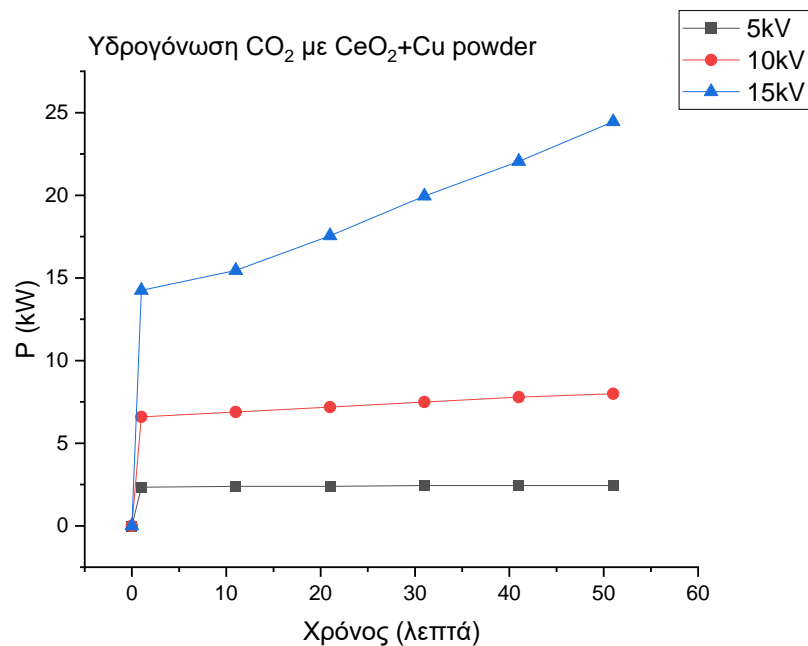
ΔΙΑΓΡΑΜΑ 18. ΑΠΟΔΟΣΗ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15 kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO₂/Cu(NO₃)₂

Στις μεγαλύτερες τάσεις, η εκλεκτικότητα του CO παρουσιάζει μικρή μείωση, ενώ η απόδοση του αυξάνεται.

5.4 Αποτελέσματα υδρογόνωσης με καταλύτη $\text{CeO}_2 + 10\% \text{Cu powder}$

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα πειράματα καταλυτικής υδρογόνωσης με τον δεύτερο καταλύτη χαλκού $\text{CeO}_2 + \text{Cu}(\text{powder})$. Στον άξονα των τετμημένων βρίσκεται ο χρόνος λειτουργίας της διάταξης.

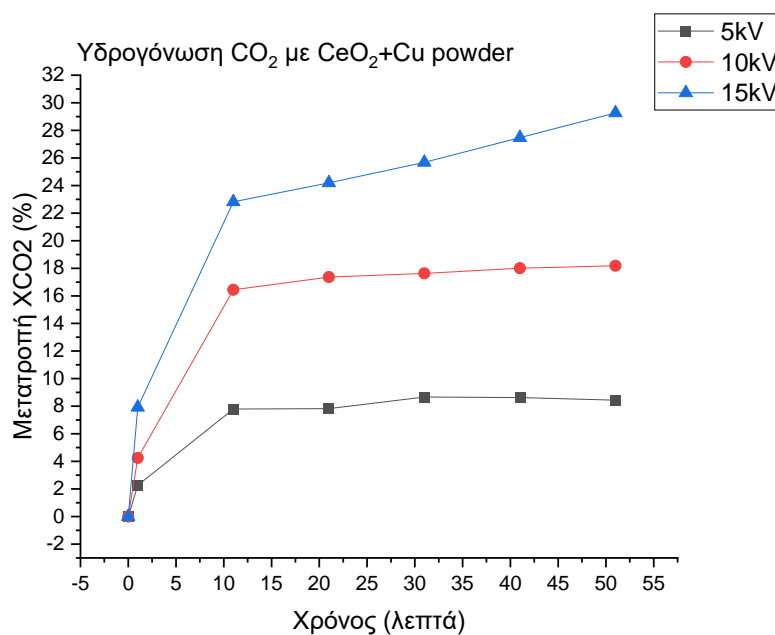
Στο διάγραμμα 19 φαίνεται η καταναλισκόμενη ισχύς στα 5, 10 και 15kV εφαρμοζόμενης τάσης.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 19. ΙΣΧΥΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ $\text{CeO}_2 + \text{Cu}(\text{powder})$

Μεγαλύτερες τάσεις επιφέρουν μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας στον αντιδραστήρα.

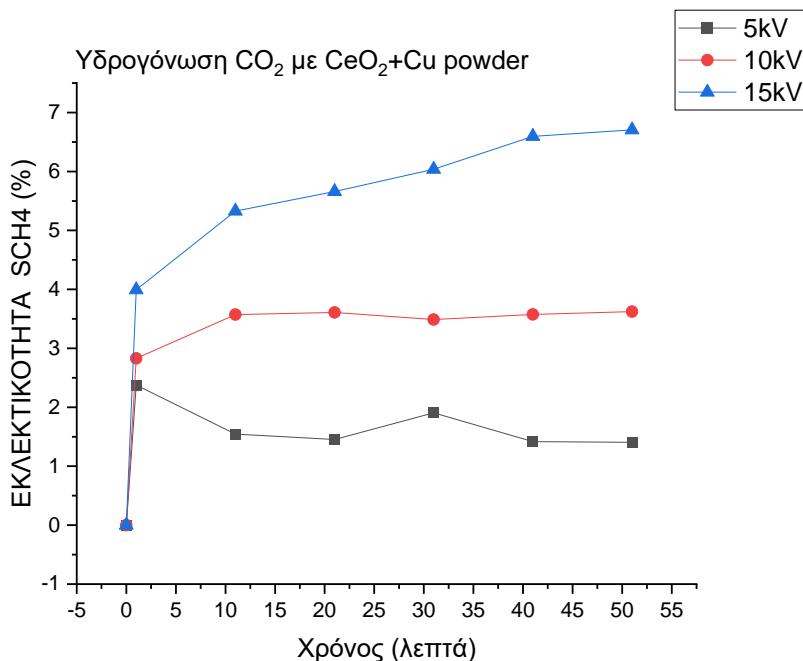
Στο διάγραμμα 20 παρουσιάζεται η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα.



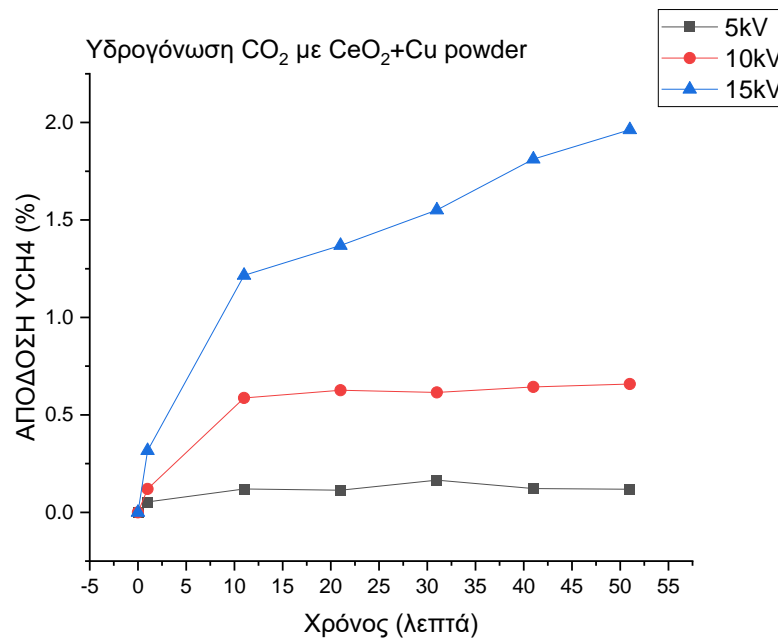
ΔΙΑΓΡΑΜΑ 20. ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ CO₂ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO₂+Cu powder

Σε μεγαλύτερες τάσεις επιτυγχάνεται μεγαλύτερη μετατροπή του CO₂.

Στο διάγραμμα 21 παρουσιάζεται η εκλεκτικότητα ως προς το μεθάνιο και στο διάγραμμα 22 η απόδοση ως προς το μεθάνιο.



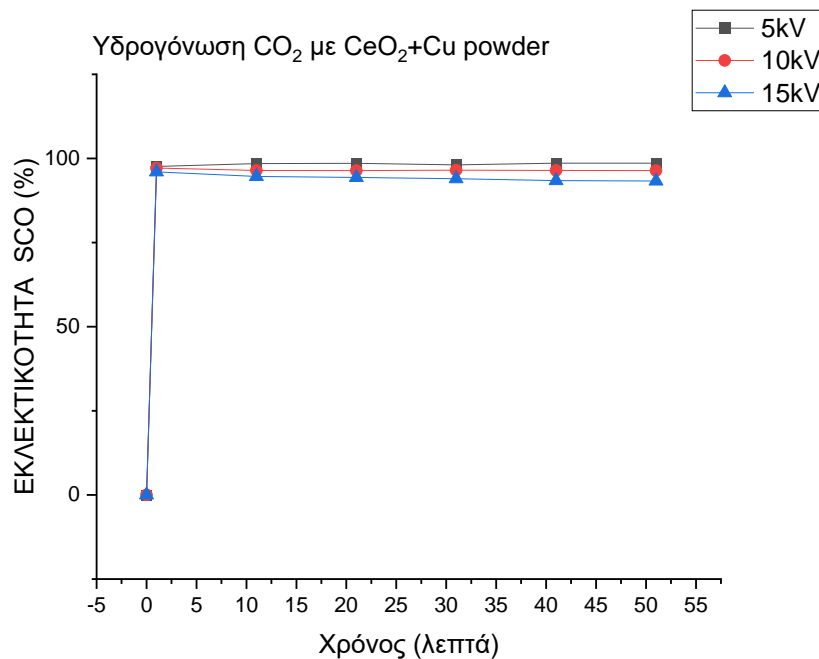
ΔΙΑΓΡΑΜΑ 21. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CH₄ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΕ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO₂+Cu powder



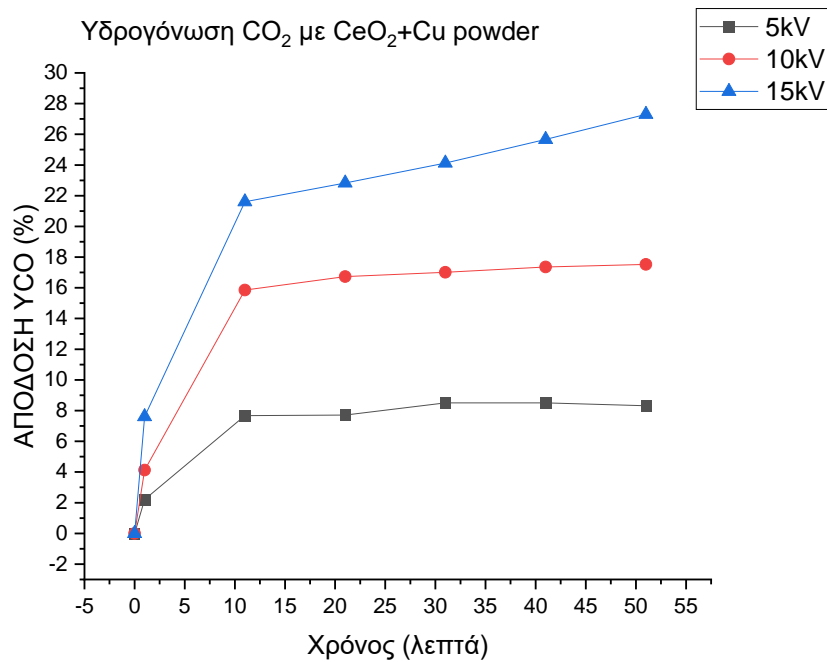
ΔΙΑΓΡΑΜΑ 22. ΑΠΟΔΟΣΗ CH₄ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΕ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO₂+Cu powder

Σε υψηλότερες διαφορές δυναμικού, η εκλεκτικότητα του μεθανίου (CH₄) είναι μεγαλύτερη.

Στο διάγραμμα 23 και διάγραμμα 24 παρουσιάζεται η εκλεκτικότητα και η απόδοση αντίστοιχα ως προς το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) συναρτήσει του χρόνου.



ΔΙΑΓΡΑΜΑ 23. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΕ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO₂+Cu powder



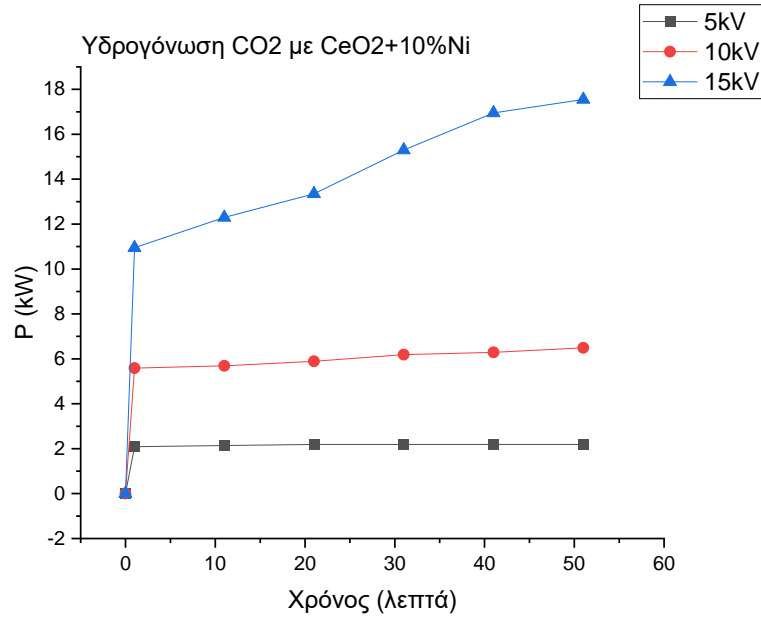
ΔΙΑΓΡΑΜΑ 24. ΑΠΟΔΟΣΗ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΕ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO₂+Cu powder

Σε υψηλότερες διαφορές δυναμικού, η εκλεκτικότητα του μονοξειδίου είναι μικρότερη.

5.5 Αποτελέσματα υδρογόνωσης με καταλύτη $\text{CeO}_2 + 10\% \text{Ni}$

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα πειράματα καταλυτικής υδρογόνωσης με τον καταλύτη με νικέλιο $\text{CeO}_2 + 10\% \text{Ni}$.

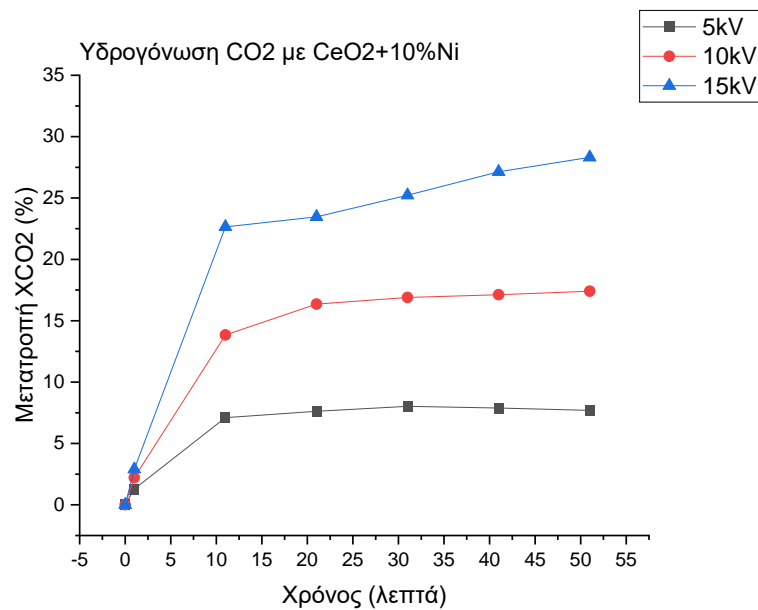
Στο διάγραμμα 25 παρουσιάζεται η καταναλισκόμενη ισχύς για τις τάσεις 5, 10 και 15kV.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 25. ΙΣΧΥΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ $\text{CeO}_2 + 10\% \text{Ni}$

Σε μεγαλύτερες εφαρμοζόμενες τάσεις η ισχύς είναι μεγαλύτερη.

Στο διάγραμμα 26 παρουσιάζεται η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα.

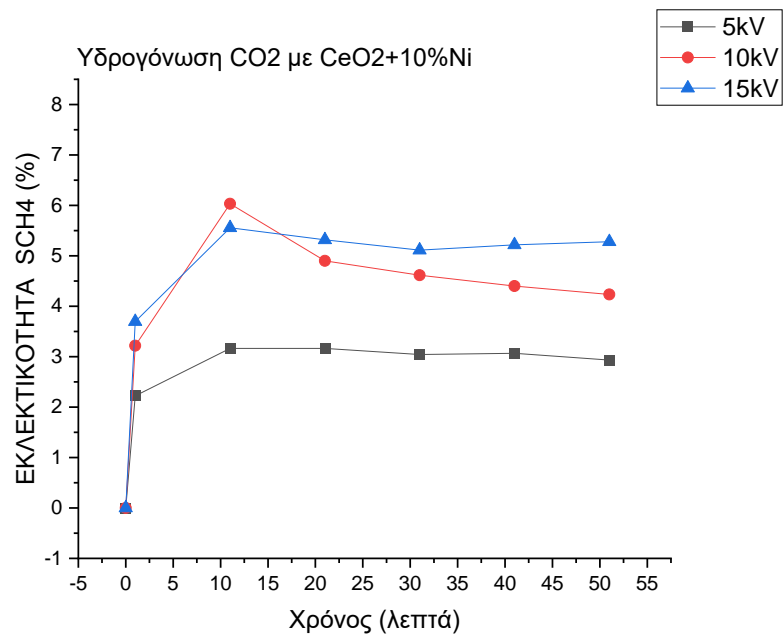


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 26. ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ CO_2 ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ $\text{CeO}_2 + 10\% \text{Ni}$

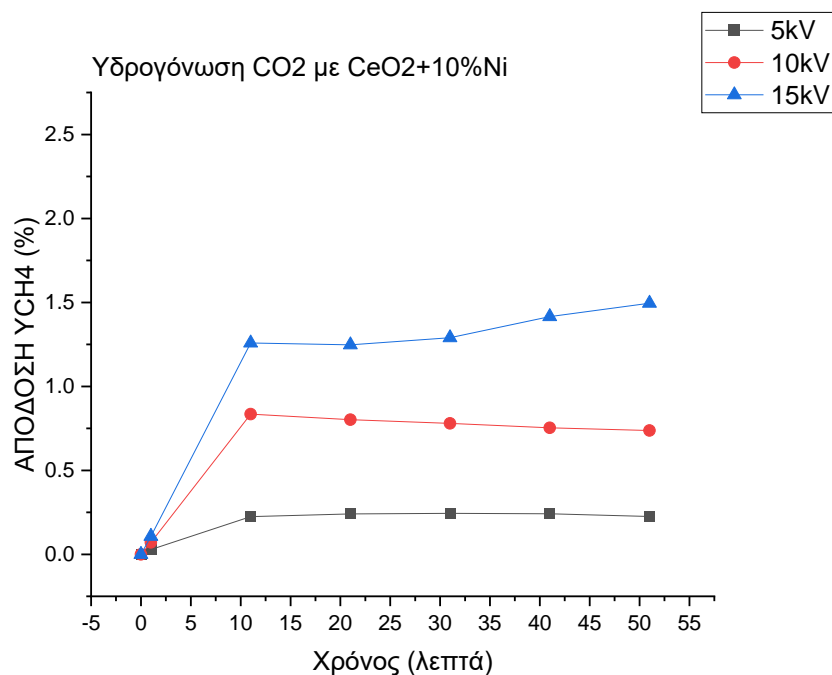
Σε μεγαλύτερες τάσεις επιτυγχάνεται μεγαλύτερη μετατροπή.

Αποτελέσματα

Στα διαγράμματα 27 και 28 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εκλεκτικότητας και απόδοσης ως προς το μεθάνιο συναρτήσει του χρόνου. Σε μεγαλύτερα δυναμικά επιτυγχάνονται καλύτερα αποτελέσματα.



ΔΙΑΓΡΑΜΑ 27. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CH₄ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΕ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO₂+10%Ni

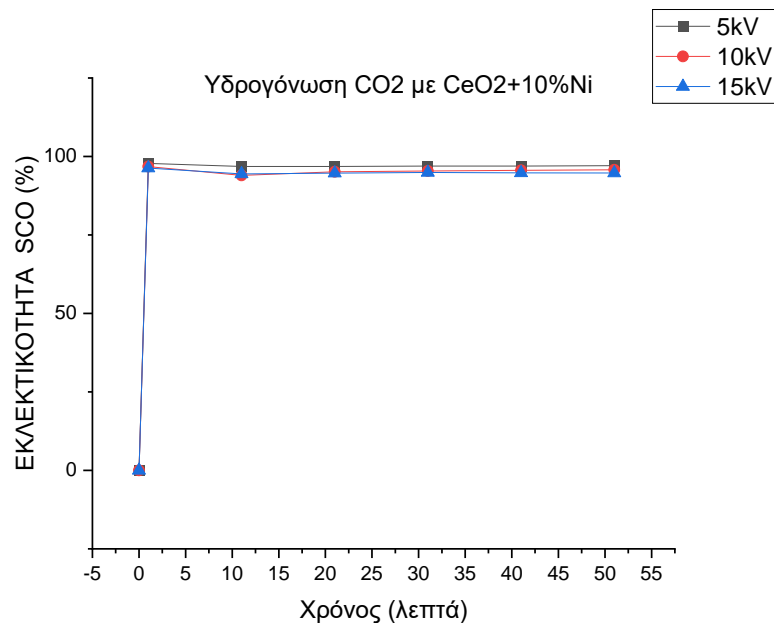


ΔΙΑΓΡΑΜΑ 28. ΑΠΟΔΟΣΗ CH₄ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΕ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO₂+10%Ni

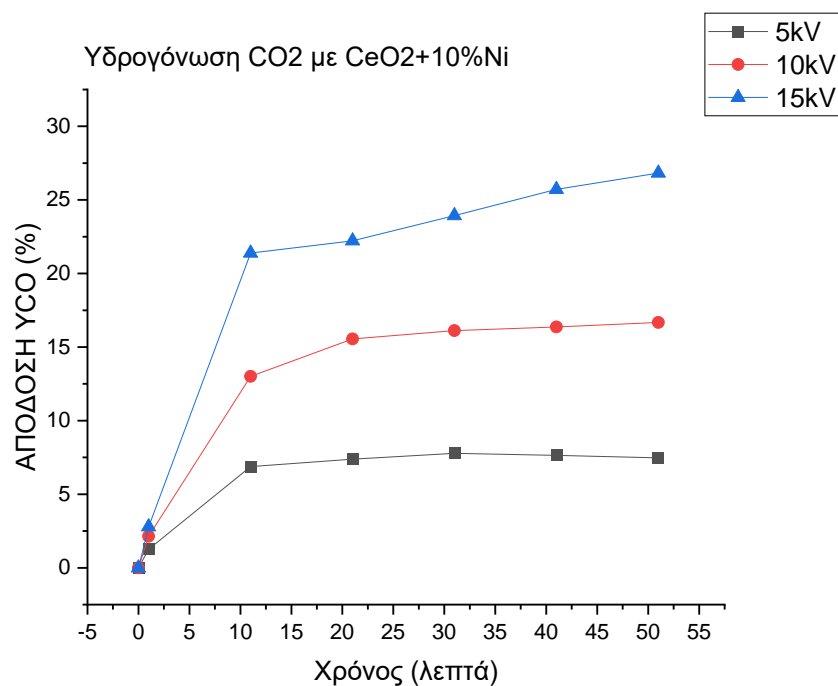
Σε μεγαλύτερα δυναμικά επιτυγχάνονται καλύτερα αποτελέσματα.

Αποτελέσματα

Αντίστοιχα στα διαγράμματα 29 και 30 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εκλεκτικότητας και απόδοσης ως προς το μονοξείδιο. Σε μεγαλύτερα δυναμικά τα μεν η απόδοση αυξάνεται αλλά η εκλεκτικότητα μειώνεται.



ΔΙΑΓΡΑΜΑ 29. ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΕ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO₂+10%Ni



ΔΙΑΓΡΑΜΑ 30. ΑΠΟΔΟΣΗ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΕ 5, 10 ΚΑΙ 15kV ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CeO₂+10%Ni

Στα υψηλότερα δυναμικά η εκλεκτικότητα ως προς το μεθάνιο μειώνεται, η απόδοση όμως αυξάνεται.

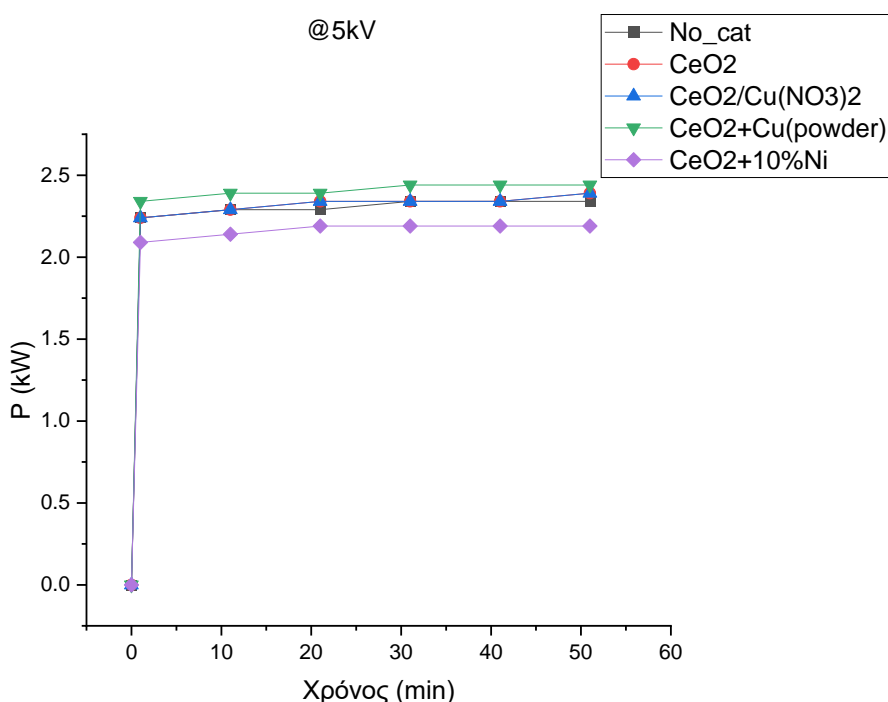
5.6 Σύγκριση και σχολιασμός αποτελεσμάτων

Παρακάτω παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξάχθηκαν για να αξιολογηθεί η δράση του κάθε συστήματος. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων γίνεται για κάθε εφαρμοζόμενη τάση ξεχωριστά.

5.6.1. Σύγκριση καταναλισκόμενης ισχύος

Σε κάθε πείραμα η ισχύς που καταναλώνει ο αντιδραστήρας μεταβλήθηκε λόγω της εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου, την ύπαρξη ή όχι καταλύτη και της θερμοκρασίας. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για κάθε περίπτωση.

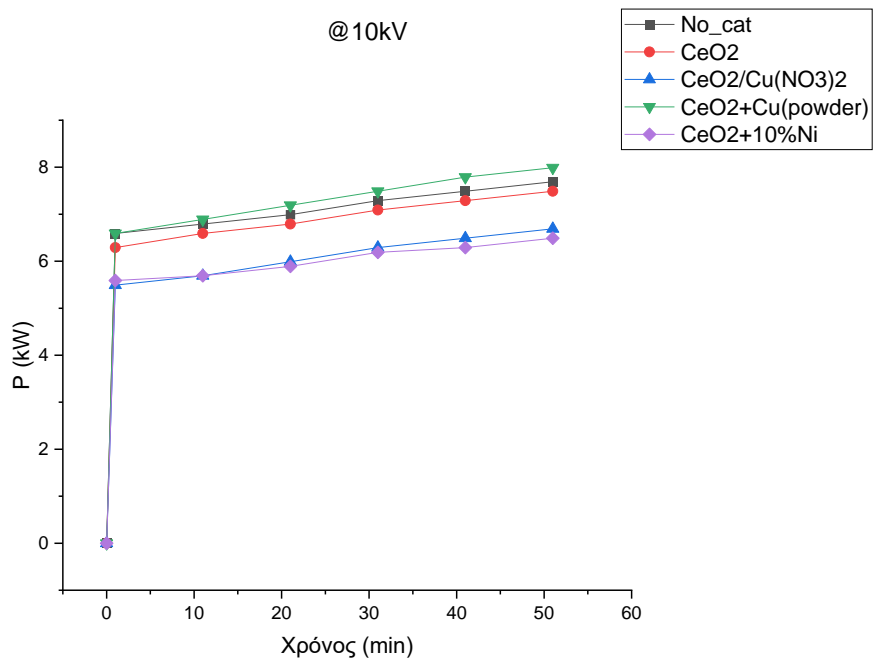
Στο διάγραμμα 31 παρουσιάζεται η περίπτωση των 5kV.



ΔΙΑΓΡΑΜΑ 31. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΙΣΧΥΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 5kV

Η υψηλότερη ισχύς στην τάση των 5kV παρατηρήθηκε στην περίπτωση όπου ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε το $\text{CeO}_2+\text{Cu}(\text{powder})$. Με εξαίρεση τον καταλύτη $\text{CeO}_2+10\%\text{Ni}$ όπου παρατηρήθηκε η χαμηλότερη ισχύς τα υπόλοιπα συστήματα είχαν την ίδια περίπου συμπεριφορά.

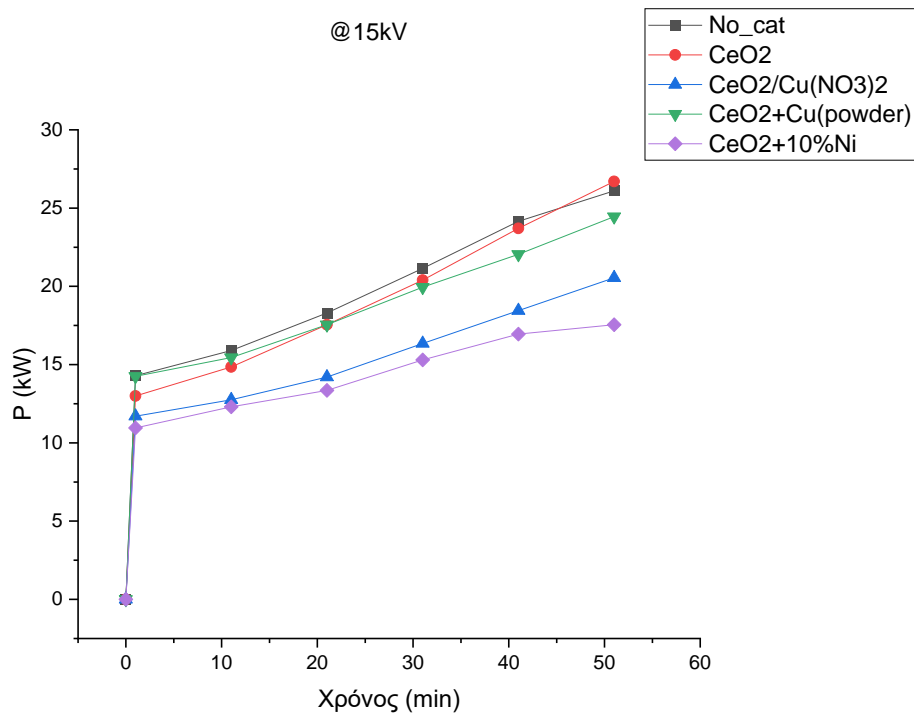
Στο διάγραμμα 32 παρουσιάζεται η περίπτωση των 10kV.



ΔΙΑΓΡΑΜΑ 32. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΙΣΧΥΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 10kV

Στα 10kV παρατηρήθηκε ότι οι καταλύτες $\text{CeO}_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ και $\text{CeO}_2+10\%\text{Ni}$ είχαν τη χαμηλότερη κατανάλωση ισχύος, ενώ τα υπόλοιπα συστήματα είχαν υψηλότερες τιμές, με τον καταλύτη $\text{CeO}_2+\text{Cu}(\text{powder})$ να φτάνει την υψηλότερη.

Στο διάγραμμα 33 παρουσιάζεται η περίπτωση των 15kV.



ΔΙΑΓΡΑΜΑ 33. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΙΣΧΥΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΑ 15kV

Όμοια συμπεριφορά με την περίπτωση των 10kV παρατηρήθηκε και στα 15kV με τον καταλύτη $\text{CeO}_2+10\%\text{Ni}$ να έχει την χαμηλότερη κατανάλωση ισχύος. Ωστόσο, στην συγκεκριμένη περίπτωση το σύστημα κενού αντιδραστήρα και το σύστημα με καταλύτη CeO_2 είχαν τις υψηλότερες τιμές.

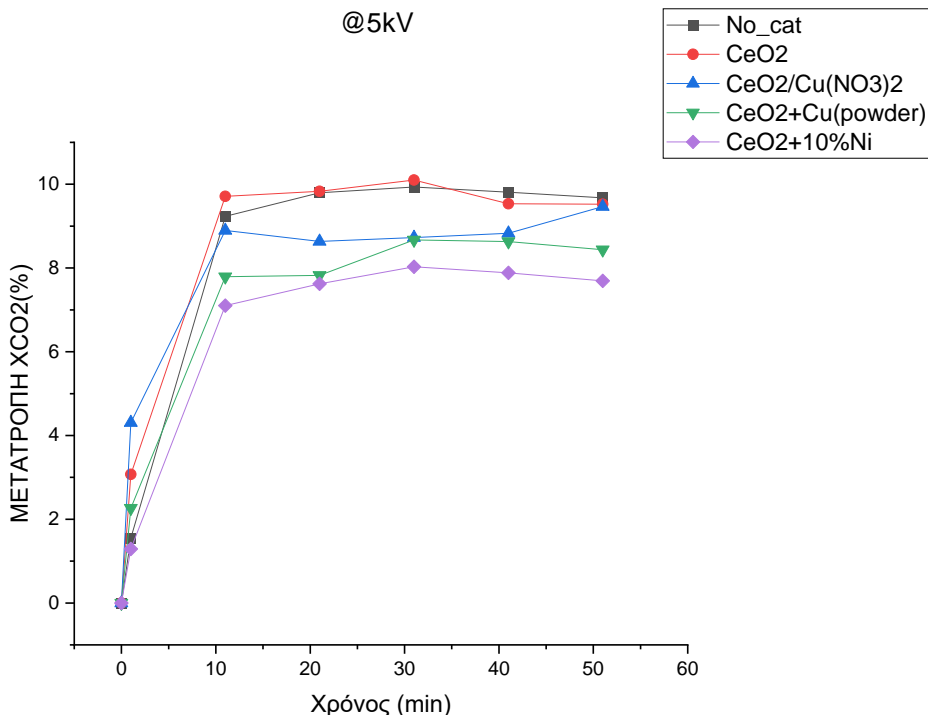
Αν και σε όλα τα συστήματα εφαρμόστηκαν οι ίδιες ακριβώς διαφορές δυναμικού, η ισχύς που επιτεύχθηκε και καταναλώθηκε ήταν διαφορετική. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται τόσο στη διαφορετική διηλεκτρική συμπεριφορά του κάθε καταλύτη όσο και στην εξέλιξη των αντιδράσεων και της θερμοκρασίας. Αναφορικά, τα συστήματα είχαν παραπλήσιες θερμοκρασίες με μικρές κυρίως διαφορές, με εξαίρεση την περίπτωση των 15kV όπου το σύστημα με τον καταλύτη CeO_2 έφτασε σε υψηλότερη θερμοκρασία από τα άλλα συστήματα κατά 5-10 °C. Ωστόσο δεν παρουσιάζονται δεδομένα θερμοκρασίας, καθώς η μέτρηση της δεν ήταν απόλυτα ακριβής, λόγω του ανθρώπινου σφάλματος στο χειρισμό του θερμομέτρου.

Όπως φάνηκε από όλα τα παραπάνω γραφήματα, η αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης, όπως ήταν αναμενόμενο, αύξησε την ισχύ που κατανάλωνε το εκάστοτε σύστημα.

5.6.2. Σύγκριση μετατροπής CO₂

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), για κάθε περίπτωση εφαρμοζόμενης τάσης.

Στο διάγραμμα 34 παρουσιάζεται η περίπτωση των 5kV.



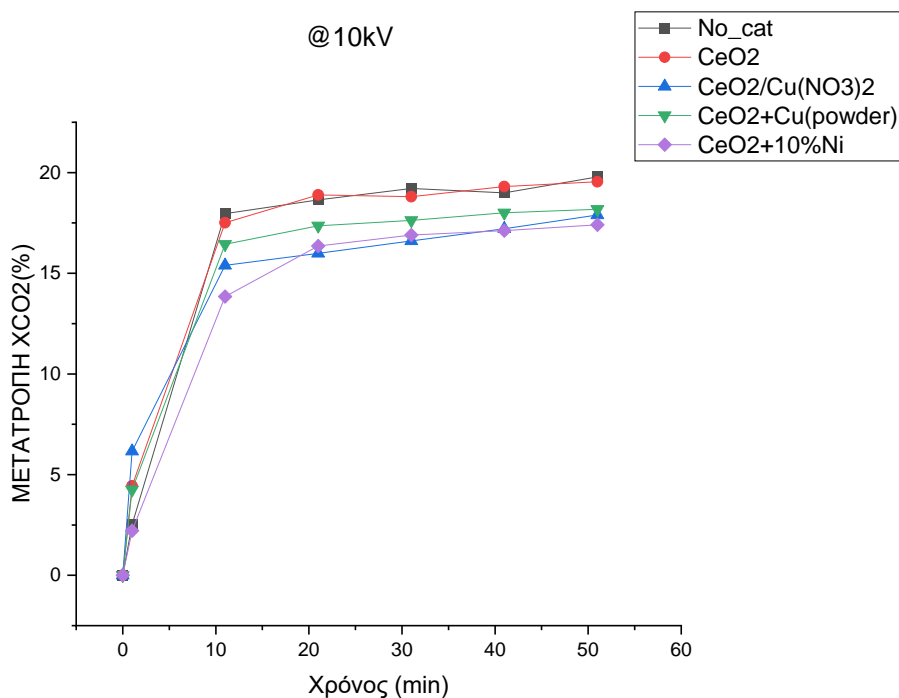
ΔΙΑΓΡΑΜΑ 34. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ CO₂ ΣΤΑ 5kV

Παρατηρείται πως η μεγαλύτερη μετατροπή, τάξης 10% περίπου επιτεύχθηκε με τον κενό αντιδραστήρα και με τον καταλύτη CeO₂. Παρά το γεγονός ότι με τον καταλύτη CeO₂+Cu(powder) καταναλώθηκε υψηλότερη ισχύς η μετατροπή του ήταν συγκριτικά χαμηλή. Ο καταλύτης με το νικέλιο, που όπως παρουσιάστηκε παραπάνω κατανάλωσε τη χαμηλότερη ισχύ, έδωσε και χαμηλότερη μετατροπή.

Ο καταλύτης CeO₂/Cu(NO₃)₂ στις πρώτες μετρήσεις έδωσε καλά αποτελέσματα, συγκρίσιμα μάλιστα με τα δύο καλύτερα συστήματα, ωστόσο στη συνέχεια το σύστημα παρουσίασε μία μικρή πτώση και ανέκαμψε στη τελευταία μέτρηση. Στην πρώτη μέτρηση, λίγο μετά την έναρξη λειτουργίας του πλάσματος σημειώθηκε μεγαλύτερη μετατροπή από τα υπόλοιπα συστήματα. Βέβαια οι αποκλίσεις που προκύπτουν τόσο από τη λειτουργία του μηχανήματος, όσο και από την μέθοδο ανάλυσης των προϊόντων μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την πρώτη μέτρηση.

Οι καταλύτες στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν φάνηκε να ευνοούν περισσότερο τη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με τον κενό αντιδραστήρα.

Στο διάγραμμα 35 παρουσιάζεται η περίπτωση των 10kV.



ΔΙΑΓΡΑΜΑ 35. ΣΥΓΚΡΙΣΗΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ CO₂ ΣΤΑ 10kV

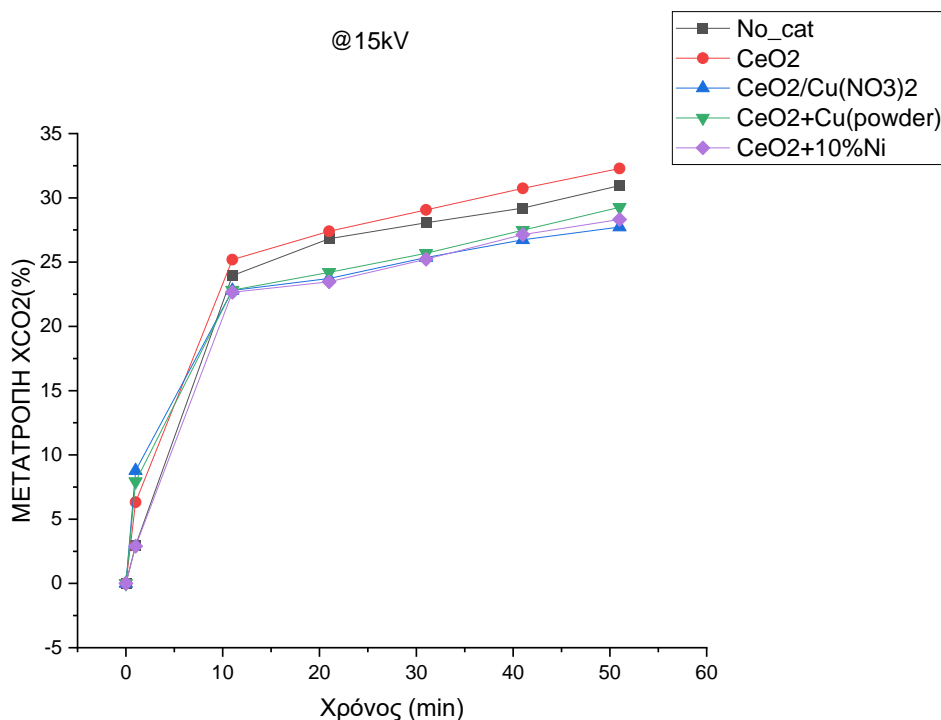
Όμοια με τα 5kV τις μεγαλύτερες μετατροπές, πέτυχε το σύστημα του κενού αντιδραστήρα και το σύστημα με τον καταλύτη CeO₂. Και εδώ, στην πρώτη μέτρηση ο καταλύτης CeO₂/Cu(NO₃)₂ πέτυχε την υψηλότερη μετατροπή.

Και εδώ το σύστημα με τον καταλύτη CeO₂+Cu(powder) πέτυχε τις πιο χαμηλές μετατροπές σε σχέση με την καταναλισκόμενη ισχύ του, η οποία ήταν υψηλότερη των υπόλοιπων συστημάτων.

Από την άλλη μεριά, ο καταλύτης με το νικέλιο μπορεί να μην οδήγησε σε υψηλές μετατροπές, ωστόσο φαίνεται πως υπάρχει μια περιοχή όπου επιτυγχάνει μεγαλύτερες μετατροπές από τα υπόλοιπα συστήματα σε σχέση με την ισχύ που κατανάλωσε.

Τέλος με βάση την λίγο χαμηλότερη κατανάλωση ισχύος του συστήματος CeO₂ σε σχέση με τον κενό αντιδραστήρα, φαίνεται πως ο καταλύτης CeO₂ ευνόησε τις αντιδράσεις και πέτυχε πιο αποδοτικά την ίδια μετατροπή σε σχέση με το σύστημα του κενού αντιδραστήρα.

Στο διάγραμμα 36 παρουσιάζεται η περίπτωση των 15kV.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 36. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ CO₂ ΣΤΑ 15kV

Στην συγκεκριμένη περίπτωση το σύστημα με τον καταλύτη CeO₂ σημείωσε μετατροπή άνω του 30%. Και οι δυο καταλύτες με τον χαλκό στην πρώτη μέτρηση έδωσαν ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα.

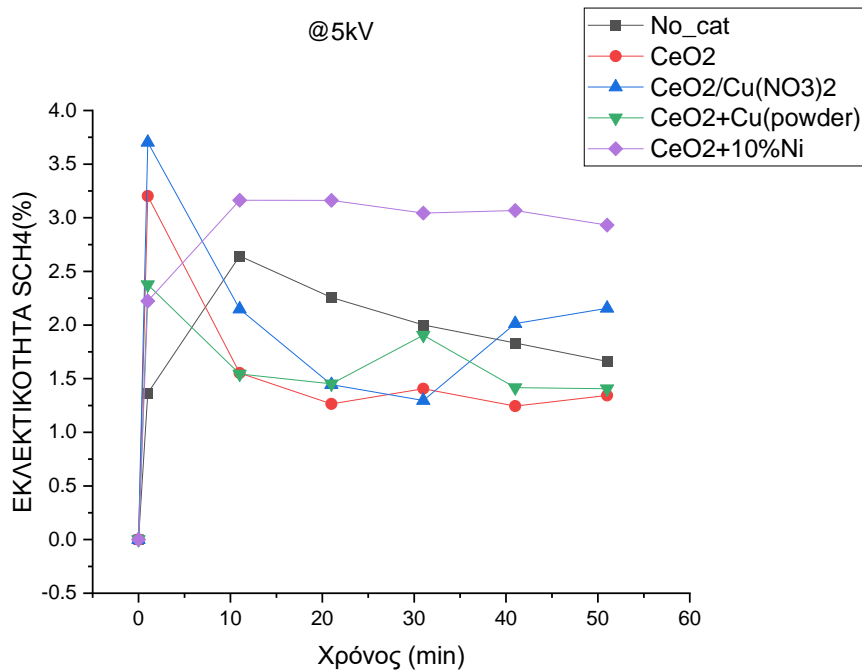
φαίνεται πως ο καταλύτης με το νικέλιο CeO₂+10%Ni και ο καταλύτης CeO₂/Cu(NO₃)₂ είναι αποδοτικοί καθώς με χαμηλά ποσά ενέργειας πετυχαίνουν σημαντικές αποδόσεις.

Συμπερασματικά, φαίνεται πως σε κάθε σύστημα η αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης οδήγησε σε μεγαλύτερες μετατροπές. Ο σκέτος καταλύτης CeO₂, επιτάχυνε τις αντιδράσεις και αύξησε την μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα περισσότερο από τα άλλα συστήματα.

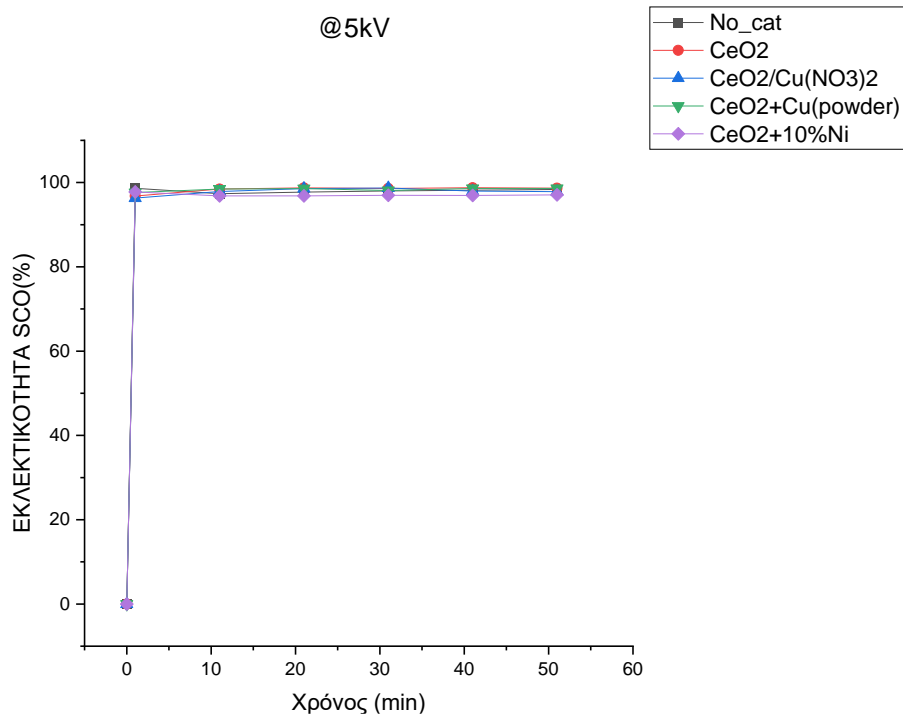
5.6.3. Σύγκριση Εκλεκτικότητας Προϊόντων

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εκλεκτικότητας των αντιδράσεων ως προς τα προϊόντα μεθάνιο (CH_4) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO), για κάθε περίπτωση εφαρμοζόμενης τάσης.

Στα διαγράμματα 37 και 38 παρουσιάζεται η περίπτωση των 5kV.



ΔΙΑΓΡΑΜΑ 37. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ CH_4 ΣΤΑ 5kV



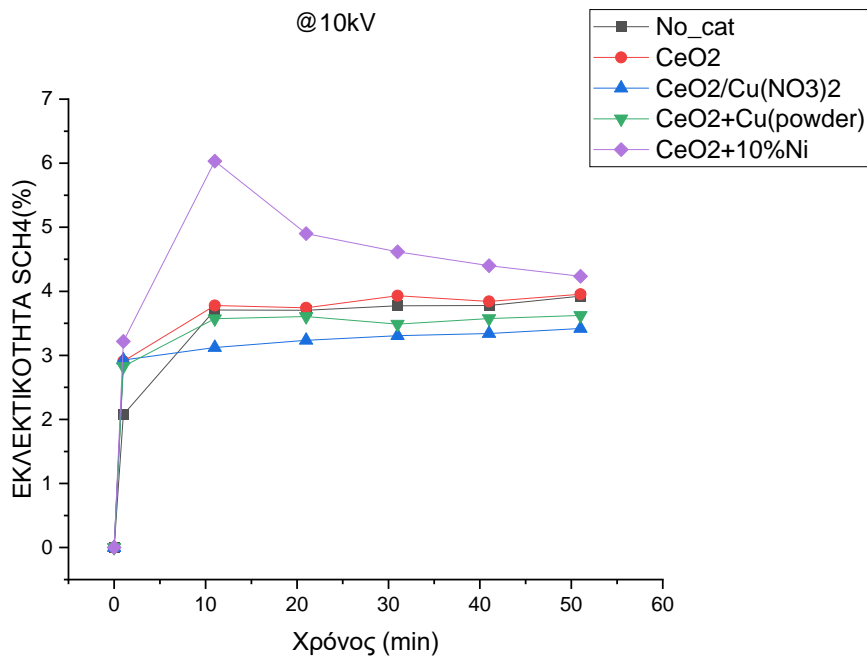
ΔΙΑΓΡΑΜΑ 38. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ CO ΣΤΑ 5kV

Αποτελέσματα

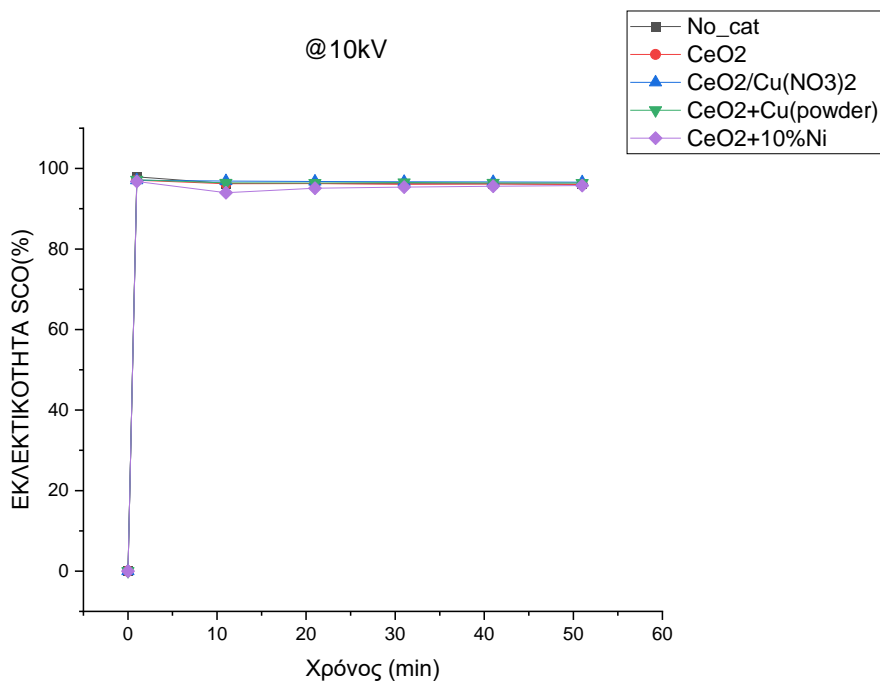
Η χρήση του καταλύτη $\text{CeO}_2+10\%\text{Ni}$ πέτυχε σταθερά την υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς το μεθάνιο και την μικρότερη ως προς το μονοξείδιο του άνθρακα.

Στην πρώτη μέτρηση όλοι οι καταλύτες έδωσαν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς το μεθάνιο σε σχέση με τον κενό αντιδραστήρα. Ο καταλύτης $\text{CeO}_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ήταν εκείνος που έφτασε την υψηλότερη τιμή στην πρώτη μέτρηση.

Στα διαγράμματα 39 και 40 παρουσιάζεται η περίπτωση των 10kV.



ΔΙΑΓΡΑΜΑ 39. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ CH4 ΣΤΑ 10kV

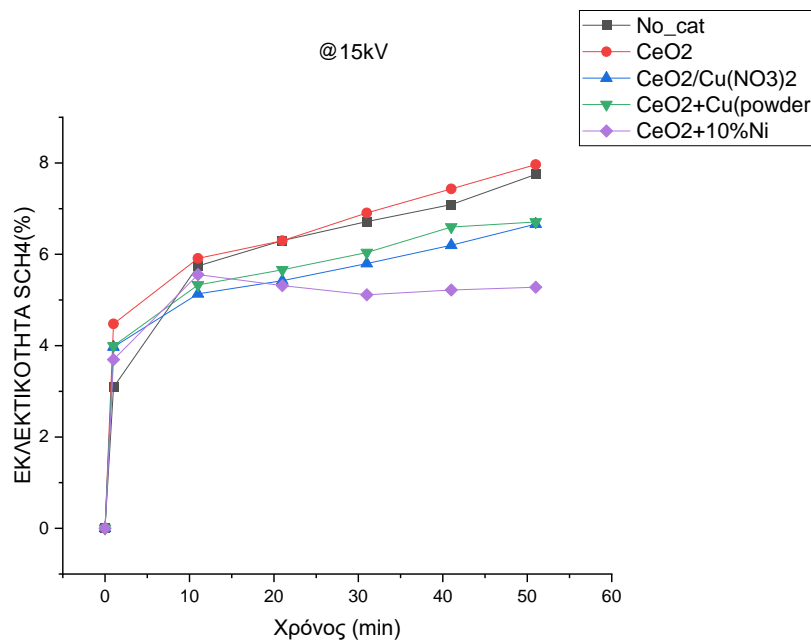


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 40. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ CO ΣΤΑ 10kV

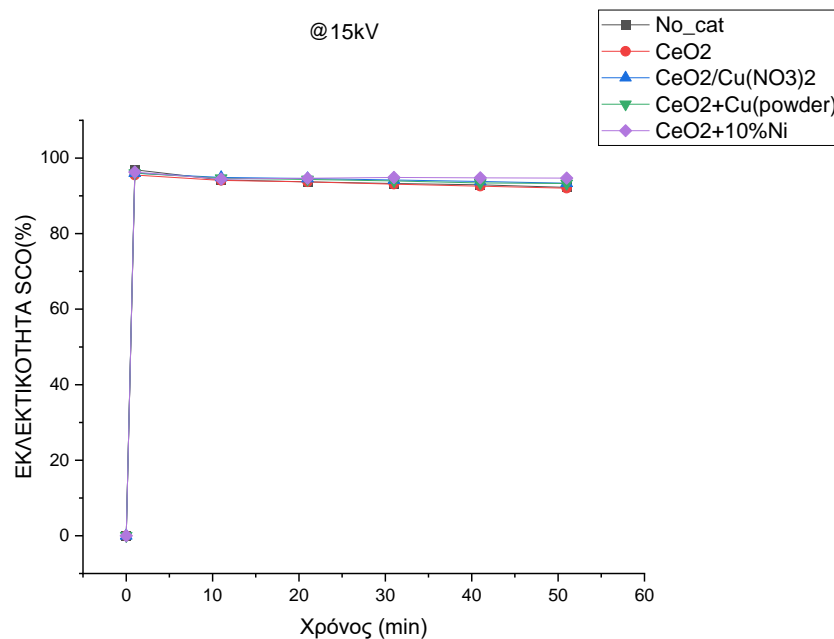
Όπως και στα 5kV η χρήση του καταλύτη $\text{CeO}_2+10\%\text{Ni}$ πέτυχε σταθερά την υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς το μεθάνιο και την μικρότερη ως προς το μονοξείδιο του άνθρακα.

Και πάλι όλα τα συστήματα με καταλύτη στην πρώτη μέτρηση έδωσαν μεγαλύτερες τιμές εκλεκτικότητας ως προς το μεθάνιο, σε σχέση με τον κενό αντιδραστήρα. Στις υπόλοιπες μετρήσεις όπου τα συστήματα φαίνονται να σταθεροποιούνται, οι καταλύτες με τον χαλκό δεν ευνόησαν την εκλεκτικότητα ως προς το μεθάνιο.

Στα διαγράμματα 41 και 42 παρουσιάζεται η περίπτωση των 15kV.



ΔΙΑΓΡΑΜΑ 41. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ CH4 ΣΤΑ 15kV



ΔΙΑΓΡΑΜΑ 42. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ CO ΣΤΑ 15kV

Αποτελέσματα

Στα 15kV ο καταλύτης CeO_2 από την πρώτη μέτρηση και σταθερά για τις υπόλοιπες, ευνόησε περισσότερο την εκλεκτικότητα του μεθανίου, σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες. Αξιοσημείωτο ήταν πως η συμπεριφορά του καταλύτη με το νικέλιο, ήταν τελείως διαφορετική με τα προηγούμενα πειράματα. Στις πρώτες δύο μετρήσεις φαινόταν να έχει πολύ καλά αποτελέσματα, ειδικά σε σχέση με την μικρή κατανάλωση ισχύος, αλλά το σύστημα έφτασε σε χαμηλότερες τιμές από ότι τα υπόλοιπα. Σε αυτό πιθανώς να οφείλεται κάποια υποβάθμιση του καταλύτη, καθώς τα πειράματα των 15kV εκτελούνταν κατά σειρά αφού είχαν ήδη γίνει τα πειράματα των 5 και 10 kV. Στο τέλος των πειραμάτων του συγκεκριμένου καταλύτη παρατηρήθηκε αλλοίωση και αποχρωματισμός των σωματιδίων, αφήνοντας ίχνη σκούρου χρώματος πάνω στο κεραμικό, όπως φαίνεται στη παρακάτω εικόνα.



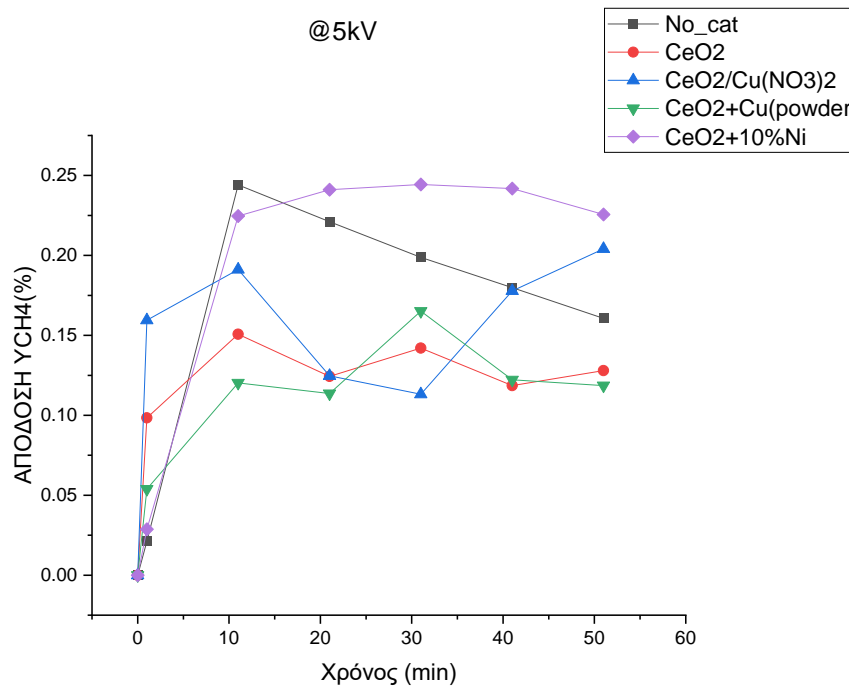
Εικόνα 40. ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ $\text{CeO}_2+10\%Ni$

Συμπερασματικά φαίνεται πως για κάθε σύστημα η επιβολή μεγαλύτερης διαφοράς δυναμικού, οδήγησε σε υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς το μεθάνιο και μικρότερη ως προς το μονοξείδιο του άνθρακα. Ο καταλύτης $\text{CeO}_2+10\%Ni$ παρουσίασε πολύ καλή συμπεριφορά ως προς την εκλεκτικότητα του μεθανίου, στις τάσεις των 5 και 10 kV. Στην τάση των 15kV ο καταλύτης σκέτου οξειδίου του δημητρίου CeO_2 έδωσε την υψηλότερη εκλεκτικότητα.

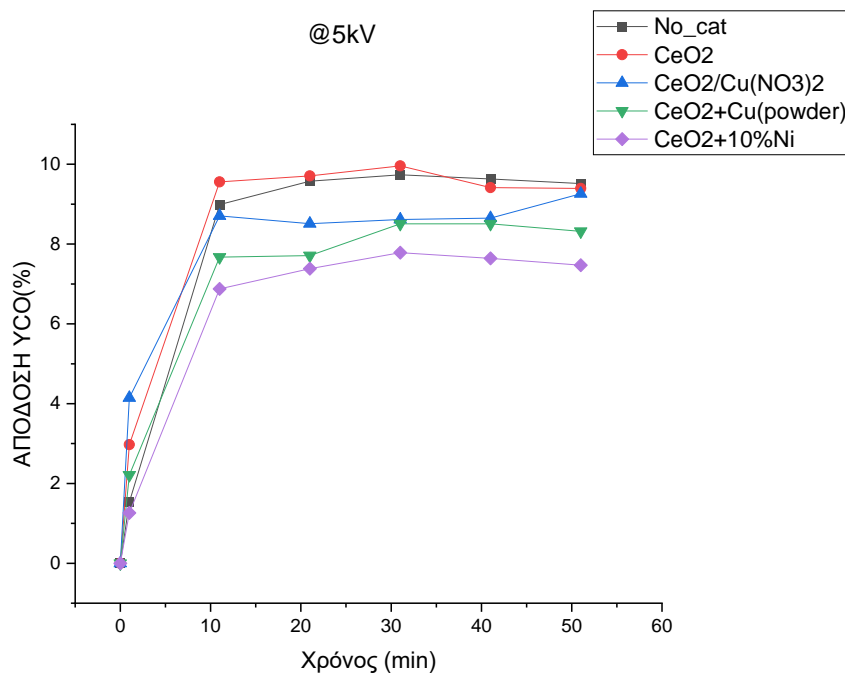
5.6.4. Σύγκριση Αποδόσεων Προϊόντων

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αποδόσεων των αντιδράσεων ως προς τα προϊόντα μεθάνιο (CH_4) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO), για κάθε περίπτωση εφαρμοζόμενης τάσης.

Στα διαγράμματα 43 και 44 παρουσιάζονται η απόδοση των αντιδράσεων ως προς το μεθάνιο και το μονοξείδιο του άνθρακα αντίστοιχα για την περίπτωση των 5kV.



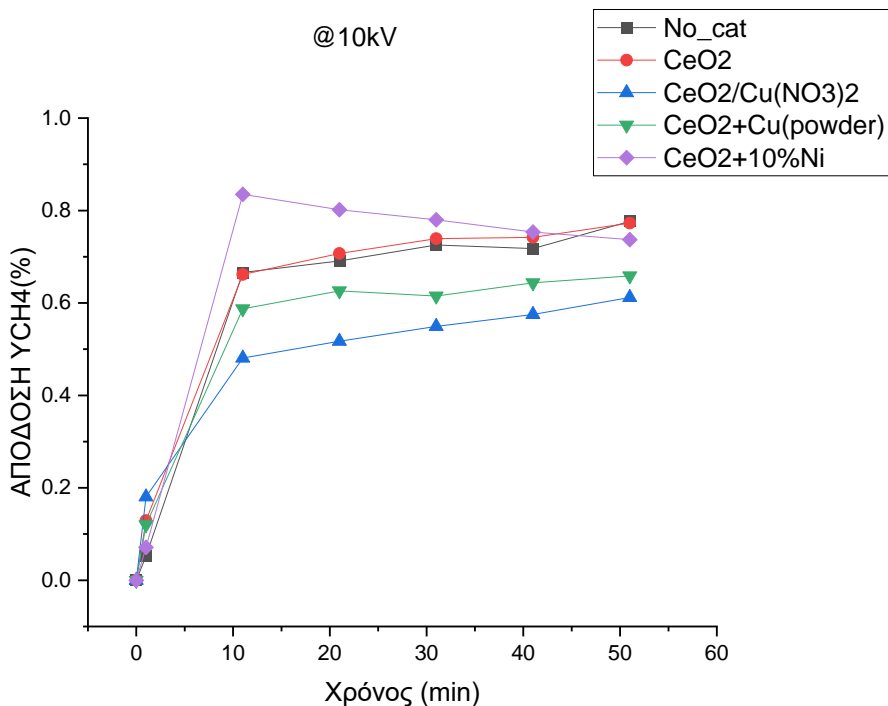
ΔΙΑΓΡΑΜΑ 43. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ CH_4 ΣΤΑ 5kV



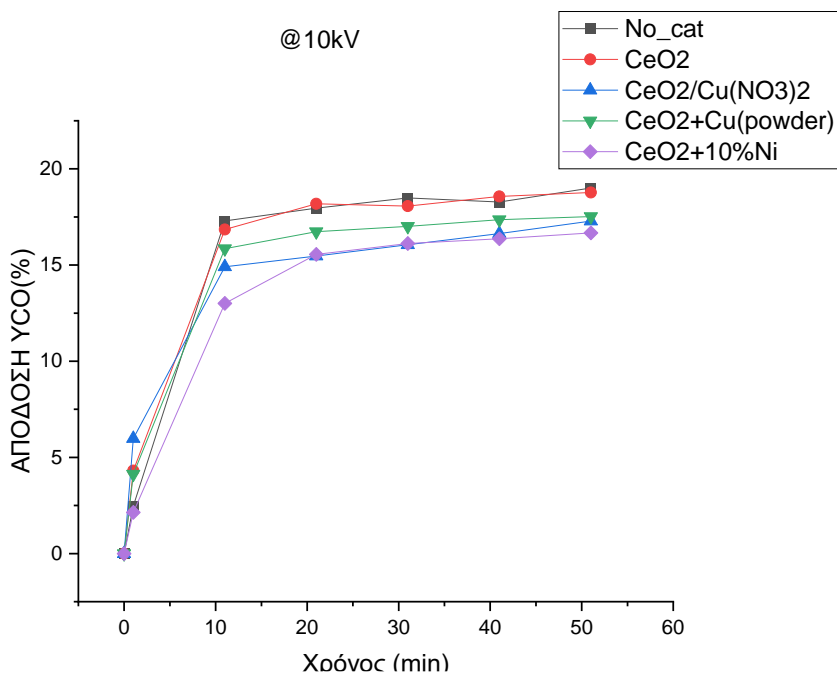
ΔΙΑΓΡΑΜΑ 44. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ CO ΣΤΑ 5kV

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 43, ο καταλύτης με το νικέλιο δίνει μεγαλύτερη απόδοση ως προς το μεθάνιο, σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες. Αυτό οφείλεται στην μεγάλη εκλεκτικότητα ως προς το μεθάνιο. Αντίθετα ο σκέτος καταλύτης CeO_2 δίνει την μεγαλύτερη απόδοση ως προς το μονοξείδιο του άνθρακα.

Στα διαγράμματα 45 και 46 παρουσιάζεται η περίπτωση των 10kV.



ΔΙΑΓΡΑΜΑ 45. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ CH4 ΣΤΑ 10kV

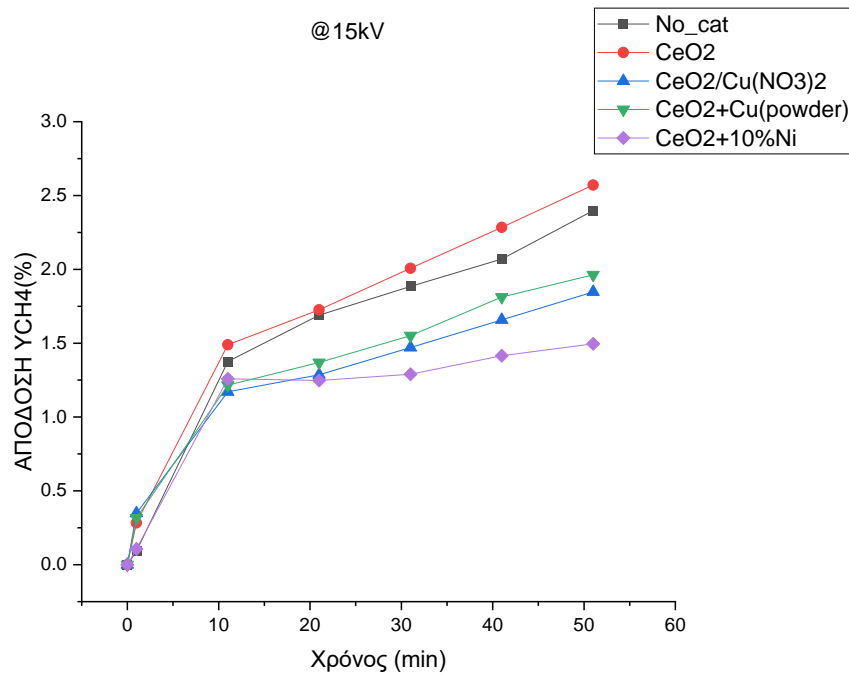


ΔΙΑΓΡΑΜΑ 46. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ CO ΣΤΑ 10 kV

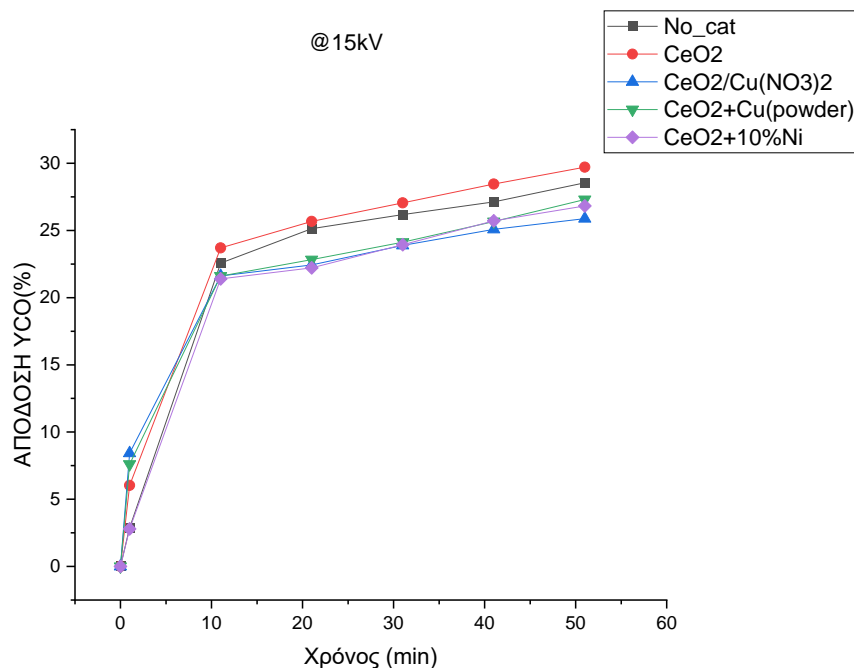
Αποτελέσματα

Όμοια με την περίπτωση των 5kV ο καταλύτης νικελίου δίνει την μεγαλύτερη απόδοση ως προς το μεθάνιο. Ωστόσο στην τελευταία μέτρηση στη μία ώρα ο κενός αντιδραστήρας και ο καταλύτης CeO_2 πετυχαίνουν μεγαλύτερη απόδοση μεθανίου. Λόγω της μεγάλης μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα, τα δύο αυτά συστήματα εμφανίζουν και την μεγαλύτερη απόδοση ως προς το διοξείδιο του άνθρακα, ενώ ο καταλύτης νικελίου παρουσιάζει την μικρότερη.

Στα διαγράμματα 47 και 48 παρουσιάζεται η περίπτωση των 15kV.



ΔΙΑΓΡΑΜΑ 47. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ CH_4 ΣΤΑ 15kV



ΔΙΑΓΡΑΜΑ 48. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ CO ΣΤΑ 15kV

Αποτελέσματα

Ξεκάθαρα η υψηλή μετατροπή και εκλεκτικότητα ως προς το μεθάνιο, που επιτυγχάνεται στα 15kV με τον καταλύτη CeO_2 , οδηγεί στα καλύτερα αποτελέσματα απόδοσης των δύο προϊόντων.

Συνοψίζοντας, η αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης όλων των συστημάτων. Οι αποδόσεις ως προς το μονοξείδιο του άνθρακα ήταν υψηλότερες με την χρήση του καταλύτη CeO_2 , σχεδόν σε όλα τα πειράματα. Εξ ίσου καλά αποτελέσματα έδωσε και η μη χρήση καταλύτη.

Αναφορικά με την απόδοση ως προς το μεθάνιο, στις χαμηλές τάσεις ο καταλύτης $\text{CeO}_2+10\%\text{Ni}$ έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα και μάλιστα με μικρή κατανάλωση ισχύος, ενώ στην τάση των 15kV τα καλύτερα αποτελέσματα έδωσε ο καταλύτης CeO_2 .

Κεφάλαιο 6

Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα σε αντιδραστήρα διηλεκτρικής εκκένωσης. Τόσο η δράση μόνο του πλάσματος όσο και η συνέργεια πλάσματος και καταλύτη εξετάσθηκε σε διάφορες εφαρμοζόμενες τάσεις.

Όπως φάνηκε και από τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης εργασίας, η πλάσμα κατάλυση είναι ένα σύνθετο φαινόμενο, η δράση του οποίου θέλει αρκετή μελέτη και έρευνα. Ωστόσο τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα της χρήσης πλάσματος σαν πηγή ενέργειας οδηγούν σε σκέψεις για νέες εφαρμογές και βελτιώσεις.

Σημαντικό βήμα για το μέλλον είναι να γίνει περαιτέρω βελτίωση της παρούσας διάταξης, ιδίως ως προς την παραγωγή του πλάσματος και την ανάλυση των προϊόντων. Η ανάλυση με φασματομετρία μάζας, θα βελτιώσει την ακρίβεια σύγκλισης των ισοζυγίων μάζας και θα επιτρέπει την καταγραφή σε πραγματικό χρόνο.

Σίγουρα περισσότεροι καταλύτες θα πρέπει να εξετασθούν καθώς τα αποτελέσματα που βιβλιογραφικά φαίνεται να έχει αυτή η μέθοδος δεν ικανοποιήθηκαν με τους συγκεκριμένους καταλύτες. Μεγαλύτερη ποσότητα καταλύτη και διαφορετική τοποθέτησή τους μέσα στο πλάσμα κρίνεται, μπορούν να βελτιώσουν την απόδοση. Έπειτα μπορούν να μεταβληθούν παράμετροι όπως ο λόγος υδρογόνου προς διοξείδιο του άνθρακα και η ογκομετρική παροχή των αντιδρώντων. Τέτοιες μελέτες θα μας δώσουν πληροφορία και για την επίδραση των φαινομένων μεταφοράς μάζας (διάχυση). Σε επόμενο στάδιο μπορεί να ερευνηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στο πλάσμα- καταλυτικό σύστημα. Βιβλιογραφικά για παράδειγμα η αδιαβατική λειτουργία ενός τέτοιου αντιδραστήρα έχει δώσει αρκετά καλά αποτελέσματα.

Αναφορικά με την υπολογιστική μελέτη, το πρόγραμμα COMSOL MULTIPHYSICS δίνει την δυνατότητα προσομοίωσης διάχυσης και προσομοίωσης πλάσματος. Σίγουρα η πλήρη μοντελοποίηση του συστήματός μας, μπορεί να δώσει τις απαραίτητες πληροφορίες για την καλύτερη κατανόηση των φυσικών και χημικών διεργασιών που λαμβάνουν μέρος σε ένα τόσο πολύπλοκο φαινόμενο. Επίσης θα μπορούσε να γίνει ενεργειακή ανάλυση του συστήματος ώστε να παρουσιαστούν τα οφέλη που έχει συγκριτικά με άλλα καταλυτικά συστήματα.

Τέλος, πολύ σημαντικό είναι να διερευνηθούν άλλες πιθανές εφαρμογές, όπως η διάσπαση ψυκτικών ρευστών, αμμωνίας (NH_3), διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και άλλα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Houghton, J., *Global Warming the Complete Briefing*. 2004, Cambridge University Press: Cambridge University.
2. Zhang, C., et al., Direct conversion of carbon dioxide to liquid fuels and synthetic natural gas using renewable power: Techno-economic analysis. *Journal of CO2 Utilization*, 2019
3. Gulzar, A., et al., Carbon dioxide utilization: A paradigm shift with CO2 economy. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2020. **3**.
4. Bahri, S., A.M. Venezia, and S. Upadhyayula, Utilization of greenhouse gas carbon dioxide for cleaner Fischer-Tropsch diesel production. *Journal of Cleaner Production*, 2019
5. ΒΛΑΧΟΣ, Λ., ΦΥΣΙΚΗ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ Η ΤΕΤΑΡΤΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΥΛΗΣ. 2000: ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ.
6. Wang, Z., et al., Catalyst Preparation with Plasmas: How Does It Work? *ACS Catalysis*, 2018. **8**(3)
7. Holzer, F., F.D. Kopinke, and U. Roland, Influence of Ferroelectric Materials and Catalysts on the Performance of Non-Thermal Plasma (NTP) for the Removal of Air Pollutants. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2005. **25**(6)
8. Thevenet, F., et al., Plasma–catalyst coupling for volatile organic compound removal and indoor air treatment: a review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014. **47**(22).
9. Lan, L., A. Wang, and Y. Wang, CO2 hydrogenation to lower hydrocarbons over ZSM-5-supported catalysts in a dielectric-barrier discharge plasma reactor. *Catalysis Communications*, 2019. **130**.
10. Frank-Kamenetskii, D.A., *Plasma: The fourth state of matter in Plasma: The fourth state of matter 1972*, Palgrave: London.
11. Wagenaars, E., *Plasma breakdown of low-pressure gas discharges*. 2006.
12. Brok, W., *Modelling of transient phenomena in gas discharges*. 2005.
13. Mehmood, F., T. Kamal, and U. Ashraf, 2018.
14. Li, K., et al., Warm plasma catalytic reforming of biogas in a heat-insulated reactor: Dramatic energy efficiency and catalyst auto-reduction. *Chemical Engineering Journal*, 2016. **288**
15. Zhang, H., et al., Plasma activation of methane for hydrogen production in a N2 rotating gliding arc warm plasma: A chemical kinetics study. *Chemical Engineering Journal*, 2018. **345**
16. Stryczewska, H.D., *Supply Systems of Non-Thermal Plasma Reactors. Construction Review with Examples of Applications*. *Applied Sciences*, 2020. **10**(9).

17. Russo, M., et al., Non-Thermal Plasma Coupled with Catalyst for the Degradation of Water Pollutants: A Review. *Catalysts*, 2020. **10**(12).
18. Biset-Peiró, M., et al., Adiabatic plasma-catalytic reactor configuration: Energy efficiency enhancement by plasma and thermal synergies on CO₂ methanation. *Chemical Engineering Journal*, 2020. **393**.
19. Men, Y.-L., et al., Highly dispersed Pt-based catalysts for selective CO₂ hydrogenation to methanol at atmospheric pressure. *Chemical Engineering Science*, 2019. **200**
20. Zhang, H., et al., Non-thermal plasma technology for organic contaminated soil remediation: A review. *Chemical Engineering Journal*, 2017. **313**
21. Puliyalil, H., et al., A review of plasma-assisted catalytic conversion of gaseous carbon dioxide and methane into value-added platform chemicals and fuels. *RSC Advances*, 2018. **8**(48)
22. Amouroux, J. and S. Cavadias, Electrocatalytic reduction of carbon dioxide under plasma DBD process. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017. **50**(46).
23. Bogaerts, A., et al., Plasma-based conversion of CO₂: current status and future challenges. *Faraday Discuss*, 2015. **183**
24. Fridman, A., *PLASMA CHEMISTRY*. 2008: Cambridge University Press.
25. Lan, L., A. Wang, and Y. Wang, CO₂ hydrogenation to lower hydrocarbons over ZSM-5-supported catalysts in a dielectric-barrier discharge plasma reactor. *Catalysis Communications*, 2019. **130**
26. Rui, N., et al., Highly active Ni/CeO₂ catalyst for CO₂ methanation: Preparation and characterization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021. **282**
27. Zhu, X., et al., Enhanced effect of plasma on catalytic reduction of CO₂ to CO with hydrogen over Au/CeO₂ at low temperature. *Journal of Energy Chemistry*, 2017. **26**(3)
28. Ghosh, S., et al., Experimental and kinetic modeling studies of methanol synthesis from CO₂ hydrogenation using In₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 2021. **416**
29. Rönsch, S., et al., Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel*, 2016. **166**
30. Zeng, Y. and X. Tu, Plasma-Catalytic CO₂ Hydrogenation at Low Temperatures. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2016. **44**(4)
31. Scibioh, M.A. and B. Viswanathan, Heterogeneous Hydrogenation of CO₂, in Carbon Dioxide to Chemicals and Fuels. 2018
32. Fogler, H.S., *ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ*. 2018: ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ.
33. Atkins, P., *ΑΤΚΙΝΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ*. 2020: ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΡΗΤΗΣ.
34. Σ.Α. ΠΟΛΥΜΕΝΗΣ, Δ.Δ., *ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ III Βασικές Αρχές ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ*. 2003, Αθήνα.

-
35. Li, J., et al., A Review of Recent Advances of Dielectric Barrier Discharge Plasma in Catalysis. *Nanomaterials (Basel)*, 2019. **9**(10).
 36. Montini, T., et al., Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. *Chem Rev*, 2016. **116**(10)
 37. Trovarelli, A., Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. *Catalysis Reviews*, 1996. **38**(4)
 38. Siakavelas, G.I., et al., Highly selective and stable nickel catalysts supported on ceria promoted with Sm₂O₃, Pr₂O₃ and MgO for the CO₂ methanation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021. **282**.
 39. Bacariza, M.C., et al., DBD plasma-assisted CO₂ methanation using zeolite-based catalysts: Structure composition-reactivity approach and effect of Ce as promoter. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018. **26**
 40. Bian, L., et al., Enhanced low-temperature CO₂ methanation activity on plasma-prepared Ni-based catalyst. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015. **27**
 41. Guo, J., et al., Synthesis of oxygen vacancies enriched Cu/ZnO/CeO₂ for CO₂ hydrogenation to methanol. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2021.
 42. Ray, D., et al., Ni and Cu oxide supported γ -Al₂O₃ packed DBD plasma reactor for CO₂ activation. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021. **44**.
 43. Qin, Y., et al., Status of CO₂ conversion using microwave plasma. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018. **28**
 44. Φλυτζάνης, Ν., Εισαγωγή στη μηχανική των ρευστών. 2015.
 45. ΠΑΠΑΪΩΑΝΝΟΥ, Α.Θ., ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ ΤΟΜΟΣ 1 Β' ΕΚΔΟΣΗ. 2002.
 46. Παπαγκίκας, Π., Μοντελοποίηση δακτυλιοειδούς φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα. Μελέτη της διαμόρφωσης της ροής και επίδραση στη μετατροπή αέριων ρύπων., in *Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων*. 2019, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
 47. Jin, D.J., H.S. Uhm, and G. Cho, Influence of the gas-flow Reynolds number on a plasma column in a glass tube. *Physics of Plasmas*, 2013. **20**(8).
 48. modeling_guide-COMSOL.