



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Σχεδιασμός αντιδραστήρα ατμοσφαιρικού πλάσματος και  
αξιοποίησή του για αποδόμηση αερίων ρύπων (Dielectric-barrier  
discharge (DBD) reactor design for degradation of gaseous pollutants)**

Έκτωρ – Ευάγγελος Αυλωνίτης

AM: 05116100

Επιβλέπων: Χρήστος Αργυρούσης, Καθηγητής ΕΜΠ

**ΑΘΗΝΑ 2021**



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Σχεδιασμός αντιδραστήρα ατμοσφαιρικού πλάσματος και  
αξιοποίησή του για αποδόμηση αερίων ρύπων (Dielectric-barrier  
discharge (DBD) reactor design for degradation of gaseous pollutants)**

Έκτωρ – Ευάγγελος Αυλωνίτης

AM: 05116100

### ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

*Χρήστος Αργυρούσης, Καθηγητής, Σχολής Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.*

*Αντώνης Καραντώνης, Αναπληρωτής Καθηγητής, Σχολής Χημικών Μηχανικών,  
Ε.Μ.Π.*

*Αικατερίνη Χαραλάμπους, Καθηγήτρια, Σχολής Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.*

**ΑΘΗΝΑ 2021**

---

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών (LIMT) της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή του ΕΜΠ, Χρήστου Αργυρούση.

Το σχέδιο του αντιδραστήρα προτάθηκε από το Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών – ΕΧΤΥ και μικρο-βελτιώσεις έγιναν κατά τη διάρκεια της διπλωματικής με ανατροφοδότηση αποτελεσμάτων με Υπολογισμούς Δυναμικής Ρευστών (computational fluid Dynamics – CFD) με βοήθεια του υπολογιστικού περιβάλλοντος του COMSOL Multiphysics. Η χρήση του τρισδιάστατου εκτυπωτή Creality CR20-Pro για την εκτύπωση/δημιουργία του πρωτοτύπου αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε από τον Δρ. Παύλο Πανδή με τη χρήση υλικού PETG. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε (οξειδίο του δημητρίου –  $\text{CeO}_2$  beads) παράχθηκε από τη Δρ. Γεωργία Σουρκούνη στο Clausthal University of Technology, Germany με τη μέθοδο inverse micelle phase.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω εγκάρδια τον κύριο Χρήστο Αργυρούση για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο ερευνητικό θέμα αλλά και για την καθοδήγησή του σε όλη τη διάρκεια παραμονής μου στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω τον Παύλο Πανδή, μεταδιδακτορικό του τμήματος Χημικών Μηχανικών στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών, που με την επίβλεψη του και τις γνώσεις του με βοήθησε πολύ σε όλα τα στάδια της εργασίας και στην επίλυση προβλημάτων και δυσκολιών που προκύπταν κατά καιρούς.

Άλλο ένα μεγάλο ευχαριστώ πρέπει να πω στον συμφοιτητή μου Αντώνη Μακρή για τις συζητήσεις και τις αναλύσεις που κάναμε πάνω στα θέματά μας καθώς και την πολύτιμη βοήθεια που προσέφερε στην διεξαγωγή των πειραμάτων καθημερινά και τη συγγραφή της εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την συμπαράσταση και βοήθεια καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

---

## Περίληψη

Ο στόχος της διπλωματικής εργασίας ήταν ο σχεδιασμός και αξιοποίηση ενός αντιδραστήρα εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος με σκοπό την υδρογόνωση διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ).

Έτσι σχεδιάσθηκαν διαφορετικά μοντέλα εξαέδρων αντιδραστήρων από το Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών και προσομοιώθηκαν στο πλαίσιο της τρέχουσας διπλωματικής. Στον καθένα μοντελοποιήθηκαν ροές και πιέσεις ανάλογα με τις πειραματικές παραμέτρους. Ο πιο κατάλληλος επιλέχθηκε και κατασκευάστηκε με τρισδιάστατη εκτύπωση με υλικό PETG. Ο αντιδραστήρας ολοκληρώθηκε με την προσθήκη ηλεκτροδίων και άλλων εξαρτημάτων τα οποία επικαλύφθηκαν με στρώσεις εποξειδικής κόλλας για να επιτευχθεί η μόνωσή (στεγάνωση) του.

Στη συνέχεια διεξάχθηκαν τα πειράματα υδρογόνωσης του  $\text{CO}_2$  με και χωρίς τη χρήση καταλύτη. Για την αντίδραση χρησιμοποιήθηκε μια γεννήτρια πλάσματος που παρείχε τάση έως 15 kV ώστε να δημιουργηθούν μέσα στον αντιδραστήρα συνθήκες πλάσματος. Τα προϊόντα χαρακτηρίστηκαν στη συνέχεια μέσω αέριας χρωματογραφίας.

Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οξειδίο του δημητρίου μόνο του ( $\text{CeO}_2$ ), εμβαπτισμένο σε νιτρικό χαλκό ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) και αναμειγμένο με σκόνη χαλκού (Cu-powder). Τέλος, συγκρίνοντας τους διαφορετικούς καταλύτες, καταλήξαμε ότι το οξειδίο του δημητρίου αναμειγμένο με 10% σκόνη χαλκού οδήγησε στην υψηλότερη μετατροπή του  $\text{CO}_2$ .

**Λέξεις-Κλειδιά:** Αντιδραστήρας εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος, Διοξείδιο του άνθρακα, Υδρογόνωση, Πλάσμα, Οξειδίο δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ),  $\text{CeO}_2\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-Cu}$ -σκόνη.

---

## Abstract

The aim of the thesis was to design and utilize a Dielectric-barrier discharge reactor for the hydrogenation of carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ).

Thus, different models of hexahedron reactors were designed by LIMT and simulated within the scope of current thesis. In each one flows, and pressures were modeled according to the experimental parameters. The most suitable one was selected, and 3D printed with PETG material. The reactor was finalized by the addition of electrodes and other components which were coated with epoxy adhesive to achieve its insulation.

Carbon dioxide hydrogenation experiments were then performed with and without the use of catalysts. A plasma generator which supplied voltage up to 15 kV was used for the creation of plasma conditions inside the reactor. The products were then characterized by gas chromatography.

The catalysts used were cerium oxide alone ( $\text{CeO}_2$ ), immersed in copper nitrate ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) and mixed with copper powder (Cu-powder). Finally, comparing the different catalysts, we concluded that cerium oxide mixed with 10% copper powder led to the highest  $\text{CO}_2$  conversion.

**Keywords:** Dielectric-barrier discharge (DBD), Carbon dioxide, Hydrogenation, Plasma, Cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ),  $\text{CeO}_2$ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CeO}_2$ -Cu-powder.

## Περιεχόμενα

<b>1</b>	<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>11</b>
1.1	Θεωρία πλάσματος .....	11
1.1.1	Τι είναι πλάσμα.....	11
1.1.2	Δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου.....	11
1.1.3	Δημιουργία πλάσματος / Ηλεκτρικές εκκενώσεις .....	13
1.1.4	Είδη πλάσματος .....	15
1.1.5	Αντιδραστήρας Εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος (Dielectric-Barrier Discharge – DBD) .....	16
1.2	Κατάλυση και αντιδράσεις.....	17
1.2.1	Κατάλυση .....	17
1.2.2	Οξείδιο δημητρίου (CeO <sub>2</sub> ) / Εμβάπτιση με χαλκό (Cu).....	19
1.2.3	Αντιδράσεις πλάσματος.....	20
1.3	Ροή ρευστών στο χώρο .....	20
1.3.1	Άτριβη και Ιξώδης ροή.....	20
1.3.2	Στρωτή και Τυρβώδης ροή .....	22
1.3.3	Ασυμπίεστη και Συμπιεστή ροή .....	23
<b>2</b>	<b>ΣΚΟΠΟΣ .....</b>	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>26</b>
3.1	Πειραματική Διάταξη .....	26
3.1.1	Οργανολογία.....	27
3.1.2	Γεωμετρία 1 <sup>ου</sup> αντιδραστήρα .....	31
3.1.3	Γεωμετρία 2 <sup>ου</sup> αντιδραστήρα .....	35
<b>4</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>37</b>
4.1	Υπολογισμοί COMSOL .....	37
4.1.1	Αριθμός Reynolds .....	37
4.1.2	Αριθμός Mach .....	37
4.1.3	Σύγκριση διαφορετικών γεωμετριών .....	39
4.2	Υπολογισμοί GC.....	44
4.2.1	1 <sup>εσ</sup> μετρήσεις: Υδρογόνωση του CO <sub>2</sub> χωρίς καταλύτη .....	46
4.2.2	2 <sup>εσ</sup> μετρήσεις: Υδρογόνωση του CO <sub>2</sub> με καταλύτη.....	51

---

4.2.3	Σχολιασμός αποτελεσμάτων – Σύγκριση πειραμάτων.....	67
5	<b>ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....</b>	<b>80</b>
6	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>81</b>

## Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1. Σχηματική απεικόνιση δύο κυλινδρικών ηλεκτροδίων του αντιδραστήρα [4].....	12
Εικόνα 2. Διάγραμμα τάσης - έντασης για ηλεκτρική εκκένωση με συνεχές ρεύμα [7].....	13
Εικόνα 3. Παρατήρηση glow discharge (μωβ απόχρωσης), μεταξύ δύο ηλεκτροδίων του αντιδραστήρα σε ατμοσφαιρικό αέρα [8].....	14
Εικόνα 4. Παρατήρηση glow discharge (μωβ απόχρωσης), μεταξύ όλων των ηλεκτροδίων (16) του αντιδραστήρα σε ατμοσφαιρικό αέρα [9].....	14
Εικόνα 5. Σχηματική απεικόνιση εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος [23] .....	16
Εικόνα 6. Μονοπάτια αντιδρώντων προς τα προϊόντα με και χωρίς καταλύτη – Μείωση ενέργειας ενεργοποίησης [27].....	18
Εικόνα 7. Κρυσταλλική δομή του $CeO_2$ [35] .....	19
Εικόνα 8. Ροή ιδανικού και πραγματικού ρευστού επάνω σε επίπεδη στερεή επιφάνεια [41].....	21
Εικόνα 9. Ανάπτυξη οριακού στρώματος πάνω σε στερεή επίπεδη επιφάνεια [42].....	22
Εικόνα 10. Στρατηγικές για την αντιμετώπιση των προκλήσεων του $CO_2$ [46].....	24
Εικόνα 11. Πειραματική Διάταξη.....	26
Εικόνα 12. Διάγραμμα Ροής – Πειραματική Διάταξη .....	26
Εικόνα 13. Αέριος χρωματογράφος.....	27
Εικόνα 14. Μηχάνημα τροφοδοσίας τάσης.....	28
Εικόνα 15. Σχηματική απεικόνιση σύνδεσης μηχανήματος JOY-IT και αντιδραστήρα.....	29
Εικόνα 16. Κυκλοφορητής ψύξης/ θέρμανσης.....	30
Εικόνα 17. Δοχείο με silica gel.....	30
Εικόνα 18. Σχηματική απεικόνιση σύνδεσης μηχανήματος JOY-IT, αντιδραστήρα και κυκλοφορητή ψύξης/ θέρμανσης .....	31
Εικόνα 19. STL αρχείο του αντιδραστήρα .....	31
Εικόνα 20. Γεωμετρία αρχείου αντιδραστήρα προς εκτύπωση .....	32
Εικόνα 21. Γεωμετρία εσωτερικού χώρου αντιδραστήρα που σχεδιάστηκε στο COMSOL .....	32
Εικόνα 22. Γεωμετρία κεραμικών σωλήνων.....	33
Εικόνα 23. Γεωμετρία θέσης οπής εξόδου .....	33
Εικόνα 24. Γυαλί μικροσκοπίου πριν την κοπή .....	34
Εικόνα 25. Αντιδραστήρας (τελική φάση).....	34
Εικόνα 26. Εξάρτημα ηλεκτρικής σύνδεσης των μετάλλων μέσα στον αντιδραστήρα .....	35
Εικόνα 27. Ανοιχτός αντιδραστήρας με κεραμικούς σωλήνες .....	35
Εικόνα 28. "Επάνω" μέρος αντιδραστήρα με φλάντζα .....	36
Εικόνα 29. Καταλύτες μέσα στον αντιδραστήρα.....	36
Εικόνα 30. 1 <sup>ο</sup> Μοντέλο αντιδραστήρα – Εσωτερικός χώρος .....	39
Εικόνα 31. 1 <sup>ο</sup> Μοντέλο Αντιδραστήρα – «Φέτες» στον άξονα z (70 ml/min).....	40
Εικόνα 32. 2 <sup>ο</sup> Μοντέλο αντιδραστήρα – Εσωτερικός χώρος .....	41
Εικόνα 33. 2 <sup>ο</sup> Μοντέλο Αντιδραστήρα – «Φέτες» στον άξονα z (70 ml/min).....	41
Εικόνα 34. 3 <sup>ο</sup> Μοντέλο αντιδραστήρα – Εσωτερικός χώρος .....	42
Εικόνα 35. 3 <sup>ο</sup> Μοντέλο Αντιδραστήρα – «Φέτες» στον άξονα z (70 ml/min).....	43
Εικόνα 36. 3 <sup>ο</sup> Μοντέλο Αντιδραστήρα – Βελάκια κατεύθυνσης ροής.....	44
Εικόνα 37. Διάγραμμα μεταβολών θερμοκρασιών ( $^{\circ}C$ ) και ισχύος (kW) σε συνάρτηση με το χρόνο σε διαφορετικές τάσεις.....	47
Εικόνα 38. Διάγραμμα μεταβολών $CO_2$ σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις .....	47
Εικόνα 39. Διάγραμμα συγκεντρώσεων μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε συνάρτηση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τάσεις .....	48
Εικόνα 40. Διάγραμμα συγκεντρώσεων μεθανίου ( $CH_4$ ) σε συνάρτηση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τάσεις.....	49
Εικόνα 41. Διάγραμμα απόδοσης CO σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις.....	49



Εικόνα 42. Διάγραμμα απόδοσης CH <sub>4</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις .....	50
Εικόνα 43. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CO σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις .....	50
Εικόνα 44. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CH <sub>4</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις .....	51
Εικόνα 45. CeO <sub>2</sub> beads.....	52
Εικόνα 46. Διάγραμμα μεταβολών θερμοκρασιών (°C) και ισχύος (kW) σε συνάρτηση με το χρόνο σε διαφορετικές τάσεις.....	53
Εικόνα 47. Διάγραμμα μετατροπών CO <sub>2</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις.....	53
Εικόνα 48. Διάγραμμα συγκέντρωσης μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε συνάρτηση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τάσεις.....	54
Εικόνα 49. Διάγραμμα συγκέντρωσης μεθανίου (CH <sub>4</sub> ) σε συνάρτηση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τάσεις.....	55
Εικόνα 50. Διάγραμμα απόδοσης CO σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις.....	55
Εικόνα 51. Διάγραμμα απόδοσης CH <sub>4</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις .....	56
Εικόνα 52. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CO σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις .....	56
Εικόνα 53. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CH <sub>4</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις .....	57
Εικόνα 54. CeO <sub>2</sub> beads in Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	57
Εικόνα 55. Διάγραμμα μεταβολών θερμοκρασιών (°C) και ισχύος (kW) σε συνάρτηση με το χρόνο σε διαφορετικές τάσεις.....	58
Εικόνα 56. Διάγραμμα μετατροπών CO <sub>2</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις.....	58
Εικόνα 57. Διάγραμμα συγκέντρωσης μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε συνάρτηση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τάσεις.....	59
Εικόνα 58. Διάγραμμα συγκέντρωσης μεθανίου (CH <sub>4</sub> ) σε συνάρτηση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τάσεις.....	60
Εικόνα 59. Διάγραμμα απόδοσης CO σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις.....	60
Εικόνα 60. Διάγραμμα απόδοσης CH <sub>4</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις .....	61
Εικόνα 61. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CO σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις .....	61
Εικόνα 62. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CH <sub>4</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις .....	62
Εικόνα 63. CeO <sub>2</sub> beads + 10% powder .....	62
Εικόνα 64. Διάγραμμα μεταβολών θερμοκρασιών (°C) και ισχύος (kW) σε συνάρτηση με το χρόνο σε διαφορετικές τάσεις.....	63
Εικόνα 65. Διάγραμμα μετατροπών CO <sub>2</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις.....	63
Εικόνα 66. Διάγραμμα συγκέντρωσης μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε συνάρτηση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τάσεις.....	64
Εικόνα 67. Διάγραμμα συγκέντρωσης μεθανίου (CH <sub>4</sub> ) σε συνάρτηση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τάσεις.....	65
Εικόνα 68. Διάγραμμα απόδοσης CO σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις.....	65
Εικόνα 69. Διάγραμμα απόδοσης CH <sub>4</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις .....	66
Εικόνα 70. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CO σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις .....	66
Εικόνα 71. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CH <sub>4</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις .....	67
Εικόνα 72. Διάγραμμα μεταβολής θερμοκρασίας αντιδραστήρα με ή χωρίς καταλύτη στα 5 kV.....	68
Εικόνα 73. Διάγραμμα μεταβολής θερμοκρασίας αντιδραστήρα με ή χωρίς καταλύτη στα 10 kV.....	68
Εικόνα 74. Διάγραμμα μεταβολής θερμοκρασίας αντιδραστήρα με ή χωρίς καταλύτη στα 15 kV.....	69
Εικόνα 75. Διάγραμμα μετατροπών CO <sub>2</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο με ή χωρίς καταλύτη για 5 kV ....	70
Εικόνα 76. Διάγραμμα μετατροπών CO <sub>2</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο με ή χωρίς καταλύτη για 10 kV ..	71
Εικόνα 77. Διάγραμμα μετατροπών CO <sub>2</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο με ή χωρίς καταλύτη για 15 kV ..	72
Εικόνα 78. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CH <sub>4</sub> με ή χωρίς καταλύτη στα 5 kV.....	74
Εικόνα 79. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CH <sub>4</sub> με ή χωρίς καταλύτη στα 10 kV.....	74
Εικόνα 80. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CH <sub>4</sub> με ή χωρίς καταλύτη στα 15 kV.....	75
Εικόνα 81. Διάγραμμα αποδόσεων CH <sub>4</sub> και CO με ή χωρίς καταλύτη στα 5 kV.....	77
Εικόνα 82. Διάγραμμα αποδόσεων CH <sub>4</sub> και CO με ή χωρίς καταλύτη στα 10 kV.....	77
Εικόνα 83. Διάγραμμα αποδόσεων CH <sub>4</sub> και CO με ή χωρίς καταλύτη στα 15 kV.....	78

---

## Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1. Ζύγισμα και μετρήσεις καταλυτών .....	51
Πίνακας 2. Θερμοκρασία αντιδραστήρα σε όλα τα πειράματα σε 5, 10 και 15 kV .....	69
Πίνακας 3. Μετατροπή CO <sub>2</sub> για όλα τα πειράματα σε 5, 10 και 15 kV .....	73
Πίνακας 4. Εκλεκτικότητα CH <sub>4</sub> και CO για όλα τα πειράματα σε 5, 10 και 15 kV.....	76
Πίνακας 5. Απόδοση CH <sub>4</sub> και CO για όλα τα πειράματα σε 5, 10 και 15 kV.....	78

## 1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1.1 Θεωρία πλάσματος

#### 1.1.1 Τι είναι πλάσμα

Ο όρος πλάσμα χρησιμοποιήθηκε πρώτα από τον Langmuir το 1923 για να προσδιορίσει την κατάσταση αερίων που εμφανίζονται σε πειράματα ηλεκτρικών εκκενώσεων. [1] Το πλάσμα χαρακτηρίζεται σαν η τέταρτη κατάσταση της ύλης. Είναι ένα αέριο που περιέχει φορτισμένα σωματίδια (θετικά ιόντα και ηλεκτρόνια) αλλά και ουδέτερα και που παρουσιάζει συγκεκριμένες ιδιότητες (συλλογικής συμπεριφοράς και αμφιουδετερότητας). [1]

Στα συνηθισμένα αέρια επειδή είναι ουδέτερα δεν υπάρχουν ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις και στο βαθμό που η δύναμη βαρύτητας είναι αμελητέα η κίνηση των σωματιδίων είναι αποτέλεσμα μόνο των συγκρούσεων μεταξύ τους. Αντίθετα στο πλάσμα η κίνηση των σωματιδίων δημιουργεί ηλεκτρικά πεδία και ρεύματα τα οποία με τη σειρά τους δημιουργούν ηλεκτρομαγνητικά πεδία. [1]

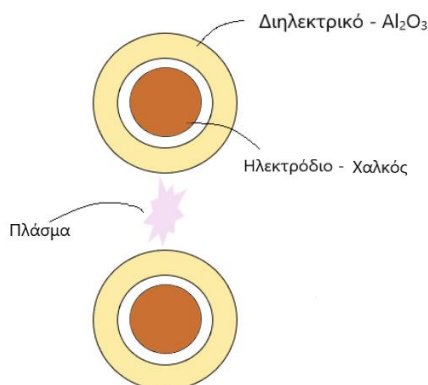
Στο πλάσμα οι μεγάλης εμβέλειας δυνάμεις Coulomb είναι οι κύριες δυνάμεις που προσδιορίζουν την κίνηση των σωματιδίων σε αντίθεση με τα συνηθισμένα αέρια όπου τα μόρια αντιδρούν μεταξύ τους κυρίως διαμέσου δυνάμεων μικρής εμβέλειας. [1]

Γνωρίζουμε από την αστροφυσική ότι τα περισσότερα συστήματα στο σύμπαν (άστρα, μεσοαστρική ύλη κτλ.), καθώς και τα υψηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας βρίσκονται σε μία κατάσταση ηλεκτρισμένων αερίων όπου τα άτομα είναι χωρισμένα σε θετικά φορτισμένα ιόντα και ηλεκτρόνια. Το 99% της ύλης στο σύμπαν βρίσκεται σε μορφή πλάσματος ενώ το 1% που μοιάζει με την κατάσταση της ύλης στη γη δεν είναι αυτής της μορφής. [1] Είναι επομένως ένα εξαιρετικά αντιδραστικό μείγμα, το οποίο το κάνει διαφορετικό από τα συμβατικά αέρια μίγματα.

#### 1.1.2 Δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου

Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος παραγωγής και διατήρησης πλάσματος χαμηλής θερμοκρασίας για τεχνολογική και τεχνική εφαρμογή είναι η ηλεκτρική διάσπαση ενός ουδέτερου αερίου μέσω ηλεκτρικών εκκενώσεων παρουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. [2]

Ένα ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να δημιουργηθεί κυρίως μέσω αποθήκευσης ηλεκτρικών φορτίων μεταξύ δύο ηλεκτροδίων που παράγουν κατανομές ηλεκτρικού δυναμικού  $V$ . Τα ηλεκτρικά φορτία πολώνονται μέσω ενός διηλεκτρικού (π.χ. οξείδιο του αλουμινίου), στο οποίο τα θετικά φορτία εντός του διηλεκτρικού μετατοπίζονται προς την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου και τα αρνητικά φορτία μετατοπίζονται προς την αντίθετη κατεύθυνση. Αυτός ο μικρός διαχωρισμός φορτίου ή πόλωση, μειώνει το ηλεκτρικό πεδίο εντός του διηλεκτρικού και περιορίζει την εμφάνιση σπινθήρων κατά την ηλεκτρική εκκένωση. [3]



Εικόνα 1. Σχηματική απεικόνιση δύο κυλινδρικών ηλεκτροδίων του αντιδραστήρα [4]

Κάθε όγκος ενός ουδέτερου αερίου περιέχει πάντα μερικά ηλεκτρόνια και ιόντα που σχηματίζονται, για παράδειγμα, ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης κοσμικών ακτινών ή ραδιενεργού ακτινοβολίας με το αέριο. Το ηλεκτρικό πεδίο επιταχύνει τα φορτία και μπορεί να δημιουργήσει νέα φορτισμένα σωματίδια όταν αυτά συγκρούονται με άτομα και μόρια στο αέριο ή με τις επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Τα ηλεκτρόνια ανακτούν το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειάς τους σε ελαστικές συγκρούσεις με άτομα και μόρια λόγω της μικρής τους μάζας και μεταφέρουν την ενέργειά τους κυρίως σε ανελαστικές συγκρούσεις. [2]

Για να δημιουργηθεί όμως ροή ηλεκτρονίων μεταξύ των ηλεκτροδίων πρέπει να αποδοθεί υψηλό ποσό ενέργειας για να διαπεράσουν το αέριο που συμπεριφέρεται ως μονωτής. Τα άτομα σε μονωτικά υλικά έχουν πολύ στενά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια, που αντιστέκονται πολύ στην ελεύθερη ροή ηλεκτρονίων. Ωστόσο, οι μονωτές δεν μπορούν να αντισταθούν σε μεγάλες διαφορές τάσης. Εάν εφαρμοστεί αρκετά υψηλή τάση, οποιοδήποτε μονωτικό υλικό τελικά θα υποκύψει στην ηλεκτρική «πίεση» και, στη συνέχεια, θα υπάρξει ροή ρεύματος. Ωστόσο, σε αντίθεση με την κατάσταση με αγωγούς όπου το ρεύμα βρίσκεται σε γραμμική αναλογία με την εφαρμοζόμενη τάση (δεδομένης σταθερής αντίστασης), το ρεύμα μέσω μονωτή είναι μη γραμμικό: για τάσεις κάτω από μία ορισμένη τιμή, ουσιαστικά δεν θα ρέει ρεύμα, αλλά εάν η εφαρμοζόμενη τάση υπερβαίνει αυτό το σημείο (γνωστή ως τάση διακοπής ή διηλεκτρική αντοχή), θα υπάρξει ορμή ρεύματος. [5]

Η διηλεκτρική αντοχή είναι η απαιτούμενη τάση για την πρόκληση διηλεκτρικής βλάβης (dielectric breakdown), δηλαδή, για την επιβολή ρεύματος μέσω ενός μονωτικού υλικού. Μετά τη διηλεκτρική βλάβη, το υλικό μπορεί να συμπεριφέρεται ή να μην λειτουργεί πλέον ως μονωτής, καθώς η μοριακή δομή έχει αλλάξει από την παραβίαση. [5]

Αυτή η μετάδοση ηλεκτρικής ενέργειας μέσω του αερίου που προκαλείται ονομάζεται ηλεκτρική εκκένωση.

### 1.1.3 Δημιουργία πλάσματος / Ηλεκτρικές εκκενώσεις

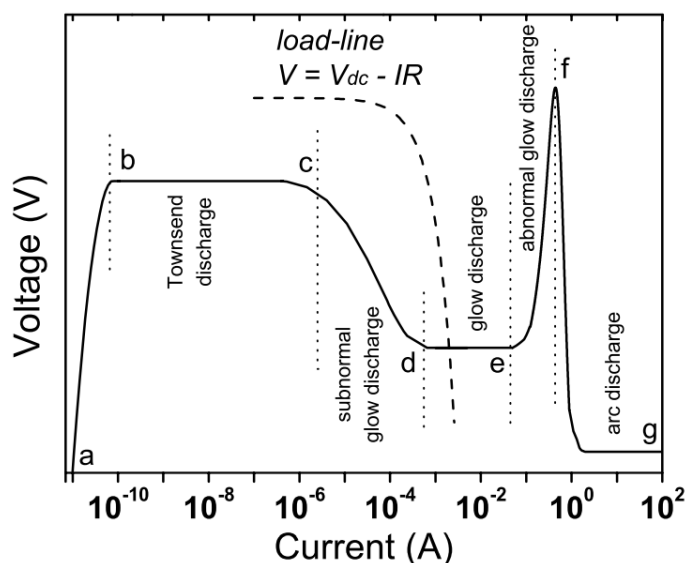
Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι οι ηλεκτρικές εκκενώσεις αερίου δημιουργούν το πλάσμα. [6] Τα σωματίδια του πλάσματος (ουδέτερα, θετικά και αρνητικά φορτισμένα) αλληλοεπιδρούν με διάφορους τρόπους μεταξύ τους, με περιβάλλοντα υλικά και τα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία που υπάρχουν κατά την εκκένωση. Αυτό το πλήθος σωματιδίων και αλληλεπιδράσεων καθιστά την ηλεκτρική εκκένωση αερίου ένα πολύπλοκο σύστημα που δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητό. [6]

Τα ελαφριά ηλεκτρόνια θερμαίνονται από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο και ενεργοποιούν τα μόρια αερίου με διέγερση, ιονισμό και διάσπαση, δημιουργώντας τους διάφορους τύπους ιόντων, ρίζες και διεγερμένα άτομα και μόρια και επιτρέποντας την εμφάνιση χημικών αντιδράσεων σε ήπιες συνθήκες (θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση).

Στη φύση, ηλεκτρικές εκκενώσεις παρατηρούνται από τους πρώιμους χρόνους με τους κεραυνούς, το βόρειο σέλας κλπ. Αφού ανακαλύφθηκε και έγινε κατανοητή η ηλεκτρική ενέργεια, καταφέραμε να εξηγήσουμε τα φαινόμενα αυτά. Πλέον, με τις μελέτες και τις παρατηρήσεις μπορούμε να δημιουργήσουμε μόνοι μας ηλεκτρικές εκκενώσεις. [6]

Ηλεκτρική εκκένωση αερίου μπορεί να δημιουργηθεί, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, κατευθύνοντας ηλεκτρική ενέργεια δια μέσω ενός αερίου και για να επιτευχθεί αυτό πρέπει πρώτα να δημιουργηθούν και να αποθηκευτούν ποσά ηλεκτρικού φορτίου μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. [6] Υπάρχουν πολλά είδη εκκενώσεων ανάλογα με την τάση που εφαρμόζεται στο κενό των ηλεκτροδίων και το ρεύμα που μπορεί να διατηρηθεί. [6]

Για ηλεκτρική εκκένωση συνεχούς ρεύματος παρουσιάζεται η παρακάτω Εικόνα 2 με τα χαρακτηριστικά τάσης-ρεύματος:

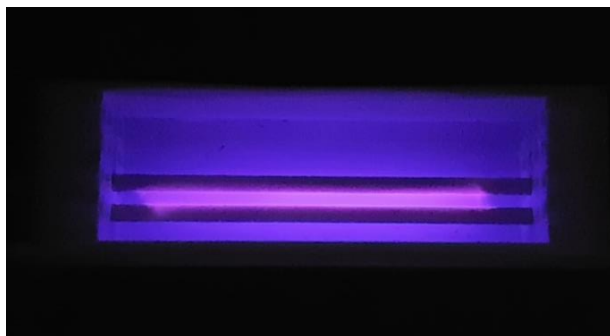


Εικόνα 2. Διάγραμμα τάσης - έντασης για ηλεκτρική εκκένωση με συνεχές ρεύμα [7]

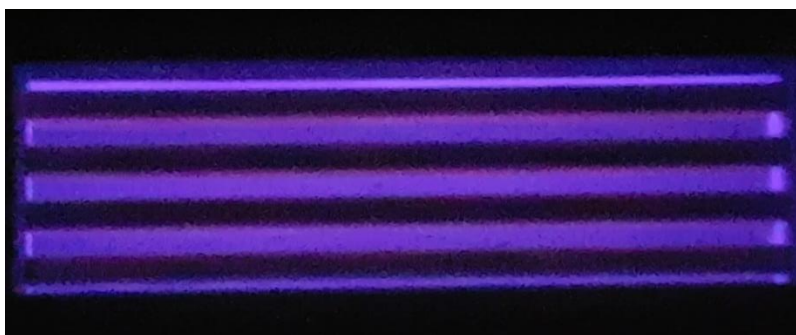
Το χαρακτηριστικό V – I διάγραμμα ισχύει για εκκενώσεις μεταξύ παράλληλων πλακών. Ωστόσο, οι βασικές αρχές των διαφορετικών τρόπων εκκένωσης, όπως οι περιοχές πτώσης καθόδου (cathode fall regions) και οι μεταβάσεις λάμψης σε τόξο (glow-to-arc), παρατηρούνται επίσης σε εκκενώσεις χαμηλής πίεσης με άλλες γεωμετρίες. [6]

Ξεκινώντας από τη μη αυτοσυντηρούμενη εκκένωση, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη τάση προκαλείται μετάβαση σε μια αυτοσυντηρούμενη ηλεκτρική εκκένωση. Η αυξανόμενη τάση έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερο ηλεκτρικό πεδίο μέσα στο κενό εκκένωσης. Το πεδίο γίνεται ψηλό αρκετά ώστε τα ηλεκτρόνια στο διάκενο να προκαλούν ιονισμό ουδέτερων ατόμων από τη σύγκρουση ηλεκτρονίων. [6]

Η τάση που σηματοδοτεί τη μετάβαση μεταξύ μιας μη αυτοσυντηρούμενης και μιας αυτοσυντηρούμενης εκκένωσης είναι η τάση διακοπής (breakdown voltage). Όταν η τάση οδηγήσει σε glow discharge στον αντιδραστήρα φαίνεται ένα έγχρωμο φως, ανάλογο με το αέριο.



Εικόνα 3. Παρατήρηση glow discharge (μωβ απόχρωσης), μεταξύ δύο ηλεκτροδίων του αντιδραστήρα σε ατμοσφαιρικό αέρα [8]



Εικόνα 4. Παρατήρηση glow discharge (μωβ απόχρωσης), μεταξύ όλων των ηλεκτροδίων (16) του αντιδραστήρα σε ατμοσφαιρικό αέρα [9]

Το πλάσμα και η στιγμή εμφάνισής του σε σχέση με τις τάσεις, το ρεύμα και την τάση διακοπής (breakdown voltage) διαφέρει αρκετά ανάλογα το σύστημα στο οποίο μελετιέται. [6] Ήδη το 1889, ο Paschen πραγματοποίησε πειράματα μελετώντας την ελάχιστη διαφορά δυναμικού που ήταν απαραίτητη για τη δημιουργία σπινθήρα μεταξύ δύο ηλεκτροδίων σε γυάλινο σωλήνα. Αυτός



## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

διαπίστωσε ότι αυτή η τάση διακοπής εξαρτάται από τον τύπο του αερίου, την πίεση στο σωλήνα,  $p$  και την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων,  $d$ .

Το φαινόμενο τάσης διακοπής (breakdown voltage) περιλαμβάνει θεμελιώδεις διαδικασίες όπως ιονισμό ατόμων από κρούση ηλεκτρονίων, φορτισμένα σωματίδια που κινούνται σε ηλεκτρικό πεδίο, πολλαπλασιασμός φορτίων σε «χιονοστιβάδες» ηλεκτρονίων και δευτερογενή παραγωγή ηλεκτρονίων στην κάθοδο από κρούση ιόντων. [6]

Για περιβάλλον χαμηλών πιέσεων η θεωρία Townsend περιγράφει καλύτερα τα φαινόμενα breakdown voltage, ενώ σε υψηλές πιέσεις κατάλληλοι είναι οι μηχανισμοί breakdown streamer και leader. Η βάση αυτής της θεωρίας streamer λαμβάνει υπόψιν τα εφέ χώρου φορτίου μίας μόνο «χιονοστιβάδας», τα οποία στη θεωρία Townsend τα έχουν παραμελήσει. [6]

Για πολλά είδη πλάσματος, για παράδειγμα λαμπτήρες εκκένωσης και πλάσματα χάραξης ραδιοσυχνοτήτων, η φάση διακοπής (breakdown phase) είναι μόνο μέρος της εκκίνησης του συστήματος. Μετά τη διάσπαση (breakdown) το πλάσμα σταθεροποιείται και χρησιμοποιείται για τον επιδιωκόμενο σκοπό. Για παροδικές εκκενώσεις, δεν υπάρχει σταθερή κατάσταση, επομένως, η φάση διάσπασης (breakdown) είναι μέρος της διάρκειας ζωής του πλάσματος. [6]

### 1.1.4 Είδη πλάσματος

Το πλάσμα μπορεί να χωριστεί σε ομάδες υψηλής θερμοκρασίας, θερμικής και μη θερμικής ανάλογα με τη θερμοκρασία και την πυκνότητα ηλεκτρονίων. Όλα τα σωματίδια (ηλεκτρόνια και βαριά σωματίδια) έχουν την ίδια θερμοκρασία στο πλάσμα υψηλής θερμοκρασίας και επομένως βρίσκονται σε θερμική ισορροπία, ενώ το θερμικό πλάσμα βρίσκεται σε οιονεί ισορροπία και μόνο μερικές περιοχές βρίσκονται σε πλήρη θερμική ισορροπία. Στις δύο αυτές ομάδες υπάρχει υψηλός βαθμός ιονισμού σωματιδίων και υψηλή πυκνότητα ηλεκτρονίων. Το μη θερμικό πλάσμα (non-thermal plasma) έχει σωματίδια που δεν βρίσκονται σε θερμική ισορροπία. Σε αυτήν την περίπτωση ο βαθμός ιονισμού των σωματιδίων είναι πολύ ασθενής και η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων είναι πολύ υψηλότερη από εκείνη των βαριών σωματιδίων. [10, 11]

Το πλάσμα υψηλής θερμοκρασίας μπορεί να φτάσει τους  $10^8$  K, όπως βρίσκεται στον ηλιακό πυρήνα. Το θερμικό πλάσμα μπορεί να φτάσει περίπου τους  $2 \cdot 10^4$  K και αυτό παρατηρείται σε κεραυνούς. Η θερμοκρασία του μη θερμικού πλάσματος κυμαίνεται από 300 έως 1000 K υπό τεχνητά δημιουργημένες συνθήκες, όπως στους σωλήνες φθορισμού. [2, 11]

Το μη θερμικό πλάσμα (non-thermal plasma – NTP) έχει τραβήξει πολλή προσοχή και έχει θεωρηθεί ως μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική για τη διάσπαση και την υδρογόνωση  $\text{CO}_2$  υπό ήπιες συνθήκες. [12]

Δεδομένου ότι το  $\text{CO}_2$  έχει υψηλή θερμοδυναμική σταθερότητα, μια μεγάλη ποσότητα ενέργειας απαιτείται για να ενεργοποιηθεί το αέριο. Για μια θερμική ενεργοποίηση (συνήθως θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1500 K [13]), πολλή ενέργεια χάνεται για τη θέρμανση ολόκληρου του αερίου. Αυτή η αναποτελεσματική μετατροπή  $\text{CO}_2$  μπορεί να αντιμετωπιστεί χρησιμοποιώντας μη θερμικό πλάσμα.

Η βασική του ιδέα είναι ότι οι συγκρούσεις υψηλών ενεργειακών ηλεκτρονίων και αερίων μορίων θα παράγουν εξαιρετικά δραστικά είδη σε θερμοκρασίες δωματίου, επειδή όταν αυτά συγκρούονται υπό NTP συνθήκες, εμφανίζεται ιονισμός και ηλεκτρονική, δονητική και περιστροφική διέγερση αυτών των μορίων. [14-16] Αυτά τα διεγερμένα είδη (ενεργά ηλεκτρόνια, ιόντα και ρίζες) είναι πολύ δραστικά και ευεργετικά για επιφανειακές αντιδράσεις, βελτιώνοντας έτσι τη μετατροπή της αντίδρασης σε ήπιες συνθήκες (θερμοκρασία δωματίου) σε σύγκριση με τις συμβατικές θερμικές διεργασίες. [17]

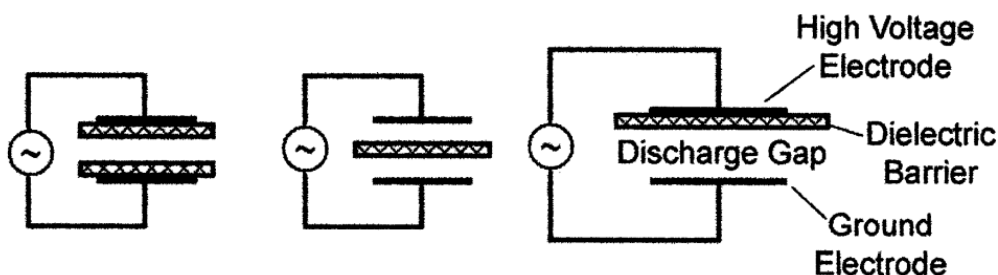
Συγκριτικά με τις ηλεκτρο- και φωτο-καταλυτικές διεργασίες, το πλάσμα έχει διάφορα πλεονεκτήματα. Το πλάσμα παράγεται από ηλεκτρική ενέργεια και μπορεί απλώς να ενεργοποιηθεί/ απενεργοποιηθεί, επιτρέποντας την αποθήκευση κυμαινόμενης ενέργειας. Επίσης, η αντίδραση συμβαίνει σχεδόν σε ολόκληρο τον όγκο του αντιδραστήρα (αν και κυρίως περιορίζεται στις εκκενώσεις), όπως και στη θερμική κατάλυση (δηλαδή, οι αντιδράσεις συμβαίνουν στον καταλύτη, αλλά καταλαμβάνει ένα σημαντικό κλάσμα του όγκου του αντιδραστήρα), ενώ για ηλεκτρο-και φωτο-καταλυτικές διεργασίες η αντίδραση βρίσκεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ακόμα, η τεχνολογία του πλάσματος είναι σχετικά χαμηλού κόστους σε σύγκριση με ηλεκτρο-και φωτο-καταλυτικές διαδρομές που απαιτούν πιο εξελιγμένες και δαπανηρές συσκευές και υλικά.

Διάφοροι τύποι πλάσματος έχουν χρησιμοποιηθεί στην υδρογόνωση CO<sub>2</sub>, όπως εκκένωση κορώνας, εκκένωση λάμπης, εκκένωση μικροκυμάτων, εκκένωση τόξου, εκκένωση ραδιοσυχνοτήτων και εκκένωση διηλεκτρικού φράγματος (DBD). [18]

Μεταξύ αυτών των αντιδραστήρων, οι DBD έχουν χρησιμοποιηθεί περισσότερο και έχουν διερευνηθεί ευρέως στη μετατροπή CO<sub>2</sub> λόγω της απλής λειτουργίας και του χαμηλού κόστους τους. [19-21]

### 1.1.5 Αντιδραστήρας Εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος (Dielectric-Barrier Discharge – DBD)

Όσον αφορά τη μετατροπή CO<sub>2</sub>, ο αντιδραστήρας DBD είναι η πιο γνωστή τεχνολογία παραγωγής μη θερμικού πλάσματος. [22] Η εκκένωση διηλεκτρικού φράγματος (Dielectric-Barrier Discharge) είναι η ηλεκτρική εκκένωση (discharge) μεταξύ δύο ηλεκτροδίων που διαχωρίζονται από ένα μονωτικό διηλεκτρικό φράγμα (dielectric barrier).



Εικόνα 5. Σχηματική απεικόνιση εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος [23]



Ο αντιδραστήρας DBD λειτουργεί γενικά σε ατμοσφαιρική πίεση και χαμηλές θερμοκρασίες και το τυπικό επίπεδο ενέργειας των ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας κυμαίνεται μεταξύ 1-10 eV. Δεδομένου ότι η διάσταση του CO<sub>2</sub> απαιτεί ενέργεια 5,5 eV, είναι επομένως δυνατή η μετατροπή του σε προϊόντα προστιθέμενης αξίας. [24, 25]

Ένας DBD δημιουργείται εφαρμόζοντας ένα ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, εκ των οποίων τουλάχιστον ένα καλύπτεται από ένα διηλεκτρικό φράγμα. Τα δύο ηλεκτρόδια μπορεί να είναι παράλληλες πλάκες, αλλά για μετατροπή CO<sub>2</sub>, μια κυλινδρική διαμόρφωση στην οποία τα δύο ηλεκτρόδια είναι ομόκεντροι κύλινδροι, είναι πιο κατάλληλη επειδή ελαχιστοποιεί την ποσότητα αερίου που παρακάμπει την περιοχή πλάσματος. Στο δικό μας πείραμα χρησιμοποιήθηκαν πολλοί παράλληλοι κύλινδροι, μεγιστοποιώντας τις περιοχές των ηλεκτρικών εκκενώσεων.

Δεδομένου ότι ο διαχωρισμός του CO<sub>2</sub> γίνεται κυρίως μέσω βομβαρδισμού ηλεκτρονίων οι βασικές παράμετροι πλάσματος και ιδιότητες μικροεκκενώσεων καθορίζουν τη συνολική αποτελεσματικότητα της διαδικασίας. Η μορφή του πλάσματος σε DBD αντιδραστήρες σε αέρια που περιέχουν CO<sub>2</sub> παρουσιάζει νηματοειδή μορφή, δηλαδή, το πλάσμα προχωρά μέσω παροδικών και λεπτών μεμονωμένων μικροεκκενώσεων (Micro Discharges-MDs). [26]

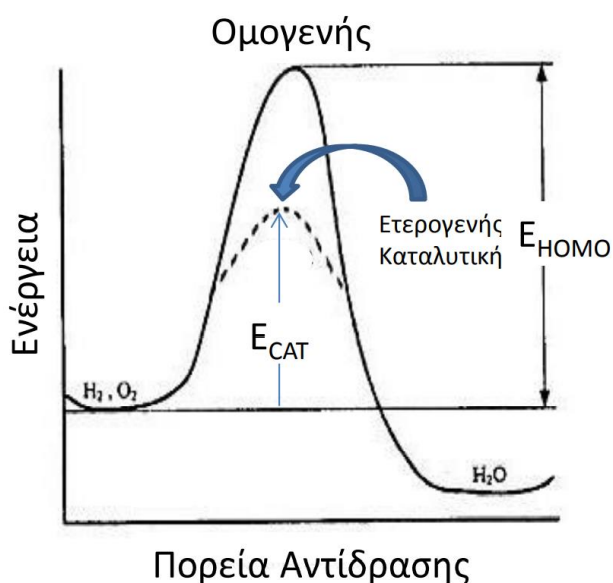
Ο απλός σχεδιασμός των DBDs επιτρέπει επίσης την εύκολη εφαρμογή καταλυτικών υλικών μέσα στο πλάσμα με σκοπό τον καλύτερο έλεγχο της επιλεκτικής παραγωγής ενώσεων προστιθέμενης αξίας.

Επομένως, εάν στόχος είναι η επιλεκτική παραγωγή συγκεκριμένων μορίων, το πλάσμα πρέπει να συνδυάζεται με καταλύτες και άλλα αντιδρώντα όπως π.χ. υδρογόνο ή νερό, αποδίδοντας τη λεγόμενη κατάλυση πλάσματος. Οι περισσότερες μελέτες για την κατάλυση πλάσματος συμπεριλαμβάνουν πράγματι αντιδραστήρες πλάσματος DBD σε διαμόρφωση συσκευασμένης κλίνης, όπου τα σφαιρίδια συσκευασίας (διαμέτρου μερικών χιλιοστών) τυπικά επικαλύπτονται από υλικά καταλύτη. [24]

## 1.2 Κατάλυση και αντιδράσεις

### 1.2.1 Κατάλυση

Κατάλυση είναι μια διεργασία κατά την οποία ένα υλικό-καταλύτης ενεργοποιείται και αλλάζει τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης, χωρίς ο ίδιος να καταναλώνεται και χωρίς να μεταβάλλεται το σημείο της χημικής ισορροπίας που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες. Η δράση των καταλυτών έχει ως στόχο τη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 6 παρακάτω. Ο καταλύτης ουσιαστικά πραγματοποιεί τον μηχανισμό της αντίδρασης μέσω διαφορετικών μεταβατικών καταστάσεων, που απαιτούν μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης για το σχηματισμό των προϊόντων.



Εικόνα 6. Μονοπάτια αντιδρώντων προς τα προϊόντα με και χωρίς καταλύτη – Μείωση ενέργειας ενεργοποίησης [27]

Δεδομένου ότι το  $\text{CO}_2$  είναι πολύ σταθερό μόριο, απαιτείται υψηλή θερμοκρασία στην καταλυτική διαδικασία. Η υψηλή ενεργειακή απαίτηση για ενεργοποίηση του  $\text{CO}_2$  υπήρξε μία από τις σημαντικότερες προκλήσεις στη μετατροπή και χρήση  $\text{CO}_2$ . [24, 28]

Είναι απαραίτητο να δημιουργηθούν πολύ ενεργά καταλυτικά συστήματα, για να επιτευχθεί υψηλό ποσοστό μετατροπής και επιλεκτικότητα. Ο καταλύτης αποτελείται από τον φορέα και την ενεργό φάση. Ο φορέας είναι υπεύθυνος για τη χημική σταθερότητα, τη θερμική αντίσταση και το εμβαδόν επιφάνειας των αντιδραστήριων, ενώ το ενεργό στοιχείο βελτιώνει την επιλεκτικότητα της προσρόφησης των αντιδρώντων και απλώνεται στην υψηλή επιφάνεια του υποστρώματος. Επομένως, τόσο ο φορέας όσο και η συγκέντρωση ενεργών στοιχείων μπορούν να βελτιστοποιηθούν για να λάβουμε την επιθυμητή μετατροπή και επιλεκτικότητα. [29, 30]

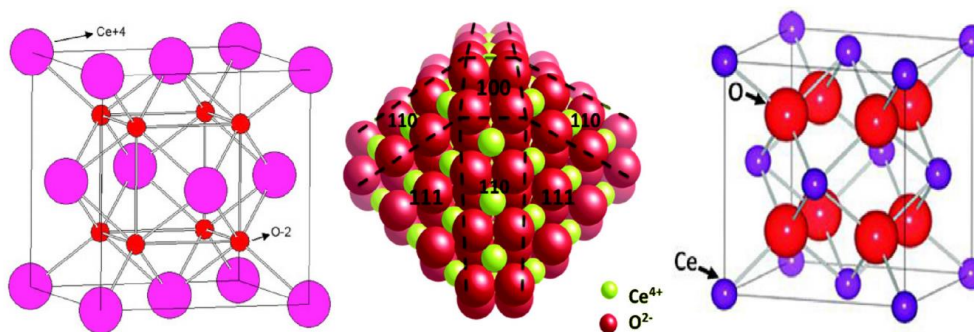
Πολλά ενεργά στοιχεία είναι συνήθως μέταλλα μετάβασης, όπως Rh, Ru, Pt, Co, Pd και Ni. Αυτά τα στοιχεία τείνουν να απορροφούν επιλεκτικά υδρογόνο. Υποστηρίζονται από πολλά οξείδια και πολύ πορώδη υλικά, όπως  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , MCM-41 ή ζεόλιθους. Άλλα παραδείγματα καταλυτών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φορείς είναι δομές διπλού υδροξειδίου με στρώσεις και καταλύτες διπλού μετάλλου (π.χ. κράμα Ni-Co). [30-32]

Η χημεία του επιλεγμένου καταλύτη στους αντιδραστήρες πλάσματος επηρεάζει την απόδοση και την ηλεκτρική εκκένωση στον αντιδραστήρα και καθορίζει το προϊόν. Οι καταλύτες και το πλάσμα έχουν συνεργική επίδραση που δείχνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα στην υδρογόνωση  $\text{CO}_2$  από ότι τα δύο ξεχωριστά.

### 1.2.2 Οξείδιο δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) / Εμβάπτιση με χαλκό (Cu)

Η προσθήκη σπάνιων γαιών, όπως το δημήτριο (Ce), προωθεί τις διηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών και προσθέτει σημεία για την πρόσδεση και ενεργοποίηση του  $\text{CO}_2$ . [33, 34]

Το δημήτριο είναι ένας από τους πιο πολλά υποσχόμενους φορείς καταλύτη. Το οξείδιο του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) μπορεί να δεχτεί υψηλή διασπορά μετάλλων και να μειώσει την εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη μέσω των διαδικασιών οξειδοαναγωγής. Επίσης, η ισχυρή αλληλεπίδραση με το μέταλλο μπορεί να βοηθήσει στη σταθερότητα των σωματιδίων του μετάλλου και να μειώσει την πιθανότητα σύντηξης. Η υψηλή βασικότητά του παρέχει περισσότερα είδη επιφανειακού οξυγόνου και περαιτέρω βελτίωση στη μεθανοποίηση CO. Ωστόσο, ένα μειονέκτημα αυτού του οξειδίου είναι η περιορισμένη θερμική σταθερότητα σε υψηλότερες θερμοκρασίες. [31]



Εικόνα 7. Κρυσταλλική δομή του  $\text{CeO}_2$  [35]

Η βέλτιστη σύνθεση του καταλύτη Ce διαφέρει όταν η μέθοδος ενεργοποίησης είναι το πλάσμα. Στην κατάλυση με πλάσμα, η άμεση μετάβαση του  $\text{CO}_2$  σε CO αυξάνει το ρυθμό μετατροπής του  $\text{CO}_2$  και της μεθανοποίησης CO. Επομένως, απαιτείται χαμηλότερη ποσότητα οξειδίου Ce όταν γίνεται χρήση πλάσματος. [36]

Παρόλο που ο χαλκός (Cu) δε χρησιμοποιείται συχνά ως ενεργό στοιχείο για μεθανοποίηση  $\text{CO}_2$ , παρουσιάζει αποτελέσματα με μικρές εκλεκτικότητες  $\text{CH}_4$ . Ο χαλκός είναι ενεργός στην αντίδραση water-gas shift, επομένως συμβάλλει στην παραγωγή  $\text{CO}_2$  και γι' αυτό μπορεί το  $\text{CO}_2$  να μην μετατρέπεται σε μεγάλο ποσοστό. [37]

Η παρουσία απομονωμένων ειδών Cu αντιδρούν κυρίως με  $\text{CeO}_2$  και βελτιώνουν την απόδοση των καταλυτών. Η ιδιότητα οξειδοαναγωγής των διαλυμάτων που παράγονται με την ενσωμάτωση άλλων μεταλλικών ιόντων στο  $\text{CeO}_2$  είναι ανώτερη από εκείνη του  $\text{CeO}_2$  μόνου του. [35]

Ο χαλκός μπορεί να επηρεάσει την απόδοση του φορέα  $\text{CeO}_2$  αφού το  $\text{CeO}_2$  εμβάπτιστεί σε νιτρικό χαλκό ή αναμειχτεί με σκόνη χαλκού. Αυτό θα μελετηθεί στη συνέχεια.

### 1.2.3 Αντιδράσεις πλάσματος

Στην καταλυτική υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> παρουσία πλάσματος, τα κύρια προϊόντα είναι συνήθως μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και μεθάνιο (CH<sub>4</sub>). Ωστόσο, παράγεται επίσης μια μικρή ποσότητα οξυγονούχων (π.χ. μεθανόλη) και κατώτερων υδρογονανθράκων (C<sub>2+</sub>), όπως C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, ανάλογα τις συνθήκες. [18]

Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την υδρογόνωση CO<sub>2</sub> είναι οι ακόλουθες:



Η αντίδραση (1), το CO<sub>2</sub> προς CH<sub>4</sub>, είναι η πιο κοινή οδός υδρογόνωσης λόγω του καθαρού ενεργειακού φορέα μεθανίου. Η αντίδραση είναι εξαιρετικά εξώθερμη, πράγμα που σημαίνει ότι η επιλεκτικότητα CH<sub>4</sub> αυξάνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις. Η υδρογόνωση CO<sub>2</sub> σε CO παρουσιάζεται με την ενδοθερμική αντίδραση (2) που ονομάζεται reverse water-gas shift. [38-40]

## 1.3 Ροή ρευστών στο χώρο

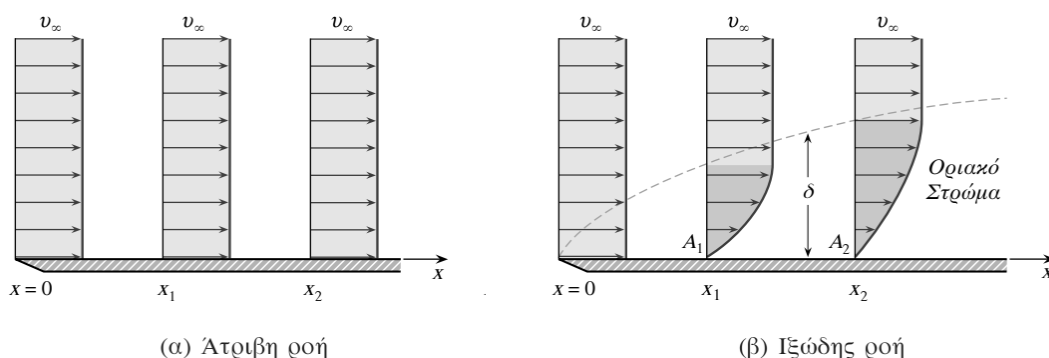
Η περιοχή του χώρου στην οποία κινείται το ρευστό ονομάζεται πεδίο ροής. Ένα πεδίο ροής είναι πλήρως καθορισμένο, όταν δίνονται οι τιμές των μεταβλητών του (ταχύτητα, πυκνότητα, πίεση, θερμοκρασία) σε κάθε σημείο (x, y, z) του πεδίου για κάθε χρονική στιγμή. Μια δεδομένη ροή ρευστού μπορεί να ταξινομηθεί σε διάφορες κατηγορίες ή είδη, ανάλογα με το κριτήριο που χρησιμοποιείται κάθε φορά για το χαρακτηρισμό της. [41]

### 1.3.1 Άτριβη και ιξώδης ροή

Άτριβη ονομάζεται η ροή των ιδανικών ρευστών, δηλαδή με ιξώδες μηδέν. Το χαρακτηριστικό της άτριβης ροής είναι ότι δεν επηρεάζεται από την παρουσία στερεών, επειδή στα σημεία επαφής των ιδανικών ρευστών με στερεά δεν αναπτύσσονται διατμητικές δυνάμεις. Τα ιδανικά ρευστά φαίνεται να ολισθαίνουν επάνω στην επιφάνεια του στερεού με το οποίο έρχονται σε επαφή.

Ιξώδης ονομάζεται η ροή των πραγματικών ρευστών. Αντίθετα προς την άτριβη ροή, η ιξώδης ροή επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία στερεού. [41]

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



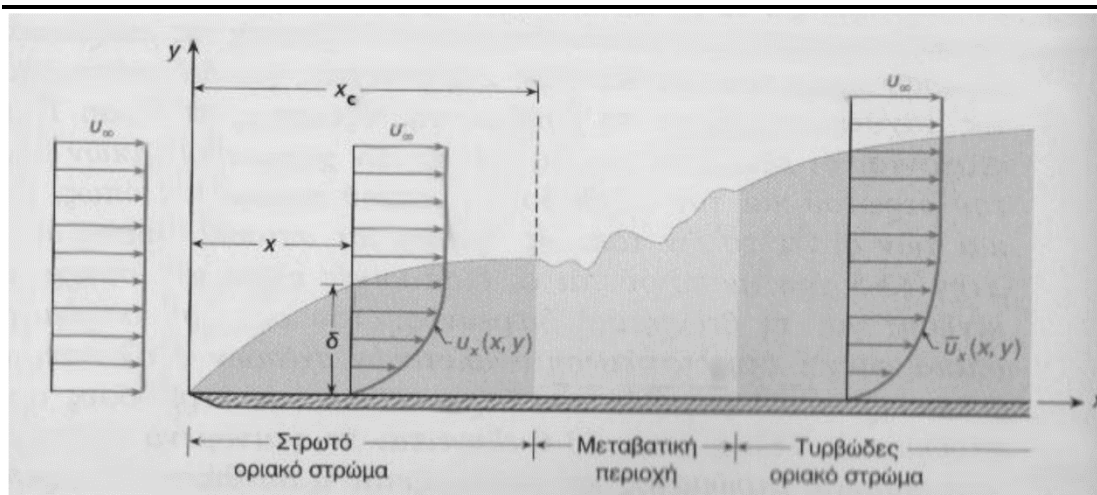
Εικόνα 8. Ροή ιδανικού και πραγματικού ρευστού επάνω σε επίπεδη στερεή επιφάνεια [41]

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 8, στην άτριβη ροή το ρευστό φτάνει στην αρχή της πλάκας με ομοιόμορφη ταχύτητα. Συγκρίνοντας τις τρεις κατανομές της ταχύτητας συμπεραίνεται ότι η ταχύτητα του ιδανικού ρευστού παραμένει σε όλο το μήκος της πλάκας. Αντίθετα, στην ιξώδη ροή παρατηρείται ότι η κατανομή της ταχύτητας παύει να είναι ομοιόμορφη. Στα σημεία επαφής του ρευστού με την πλάκα η ταχύτητα είναι μηδέν. Αυτή η παραδοχή αποτελεί βασική οριακή συνθήκη για την ανάλυση ιξώδους ροής για πραγματικά ρευστά, γνωστή ως συνθήκη μη ολίσθησης. Σύμφωνα με αυτό, τα πραγματικά ρευστά στα σημεία επαφής τους με τα στερεά αποκτούν την ταχύτητα του στερεού.

Η περιοχή του πεδίου ροής στην οποία συμβαίνει μεταβολή της ταχύτητας από μηδέν στην επιφάνεια της πλάκας μέχρι την ταχύτητα του αδιατάρακτου ρεύματος, ονομάζεται οριακό στρώμα. Η ανάπτυξη οριακού στρώματος συνεπάγεται την εμφάνιση ανομοιόμορφης κατανομής της ταχύτητας και συνακόλουθα την εμφάνιση διατμητικών τάσεων.

Το εύρος της περιοχής μεταβολής της ταχύτητας ονομάζεται πάχος,  $\delta$ , του οριακού στρώματος. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 9 το πάχος του οριακού στρώματος δε διατηρείται σταθερό αλλά αυξάνεται κατά τη φορά κίνησης του ρευστού. Ανάλογα με το είδος της ροής εντός του οριακού στρώματος αυτό διακρίνεται σε στρωτό και τυρβώδες. Το στρωτό οριακό στρώμα αναπτύσσεται μέχρι μια ορισμένη απόσταση από την αρχή της πλάκας, όπου η ροή είναι στρωτή. Πάνω από την απόσταση αυτή, η ροή είναι πλέον τυρβώδης, και το οριακό στρώμα χαρακτηρίζεται ως τυρβώδες οριακό στρώμα (ΟΣ). Στην περιοχή μεταξύ του στρωτού και του τυρβώδους ΟΣ, η ροή είναι ασταθής κατά διαστήματα. Η περιοχή αυτή ονομάζεται μεταβατική και η έκτασή της εξαρτάται από τις συνθήκες ροής. Υπό ορισμένες συνθήκες, η ανάπτυξη του τυρβώδους ΟΣ μπορεί να γίνει από την αρχή της πλάκας, χωρίς να προηγηθεί στρωτό ΟΣ. [41]





Εικόνα 9. Ανάπτυξη οριακού στρώματος πάνω σε στερεή επίπεδη επιφάνεια [42]

Η βασική παράμετρος που χαρακτηρίζει το είδος του οριακού στρώματος σε δεδομένη απόσταση από την αρχή της πλάκας είναι ο τοπικός αριθμός Reynolds.

### 1.3.2 Στρωτή και Τυρβώδης ροή

Ανάλογα με την κίνηση των σωματιδίων του ρευστού η ροή χαρακτηρίζεται ως στρωτή ή τυρβώδης. Στρωτή ονομάζεται η ιξώδης ροή κατά την οποία τα σωματίδια ρευστού κινούνται ομαλά και κατά στρώματα ή στιβάδες. Σε κάθε στρώμα η κατανομή της ταχύτητας είναι ομοιόμορφη σε όλη την έκταση της εγκάρσιας διατομής του στρώματος, συνεπώς, δεν υπάρχει συνιστώσα ταχύτητας κατά τη διεύθυνση την κάθετη προς τη φορά κίνησης του ρευστού. Άρα, στη στρωτή ροή δε συμβαίνει μακροσκοπική ανάμειξη των γειτονικών στρωμάτων ρευστού, δηλαδή ανταλλαγή μάζας με τη μορφή σωματιδίων. Η επικοινωνία μεταξύ των γειτονικών στρωμάτων ρευστών γίνεται μόνο σε μοριακό επίπεδο, λόγω της θερμικής κίνησης των μορίων. [41]

Τυρβώδης ονομάζεται η ιξώδης ροή κατά την οποία τα σωματίδια κινούνται σε ακανόνιστες τροχιές προς όλες τις κατευθύνσεις κατά εντελώς τυχαίο τρόπο. Η κίνηση των σωματιδίων του ρευστού μοιάζει σε μεγάλο βαθμό με τη θερμική κίνηση των μορίων. Έτσι, κατά την τυρβώδη ροή εκτός από μοριακή, συμβαίνει και μακροσκοπική ανάμειξη των γειτονικών στρωμάτων του ρευστού, η οποία είναι πολύ πιο έντονη από την πρώτη.

Το 1883 ο Reynolds χρησιμοποιώντας σωλήνες διαφορετικών διαμέτρων και νερό σε διάφορες θερμοκρασίες, κατάφερε να διασαφηνίσει πλήρως τα δύο είδη ιξώδους ροής και να παρουσιάσει μια αδιάστατη ομάδα γεωμετρικών και φυσικών μεταβλητών, η οποία και φέρει το όνομά του, ως κριτήριο που χαρακτηρίζει το είδος της ιξώδους ροής. [41]

Επομένως, για να επιλεγθεί το είδος ροής πρέπει να υπολογιστεί ο αριθμός Reynolds, ο οποίος θα υπολογιστεί παρακάτω στα αποτελέσματα (Αριθμός Reynolds).

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---

### 1.3.3 Ασυμπίεστη και Συμπιεστή ροή

Ασυμπίεστη ονομάζεται η ροή ρευστού (πραγματικού ή ιδανικού) κατά την οποία οι μεταβολές της πυκνότητας σε όλη την έκταση του πεδίου ροής είναι αμελητέες. Αντίθετα, αν αυτές οι μεταβολές είναι σημαντικές, η ροή χαρακτηρίζεται ως συμπιεστή. [41]

Για τον χαρακτηρισμό μιας ροής ως ασυμπίεστης ή συμπιεστής χρησιμοποιείται ως κριτήριο ο αριθμός Mach, ο οποίος θα υπολογιστεί παρακάτω στα αποτελέσματα (Αριθμός Mach).

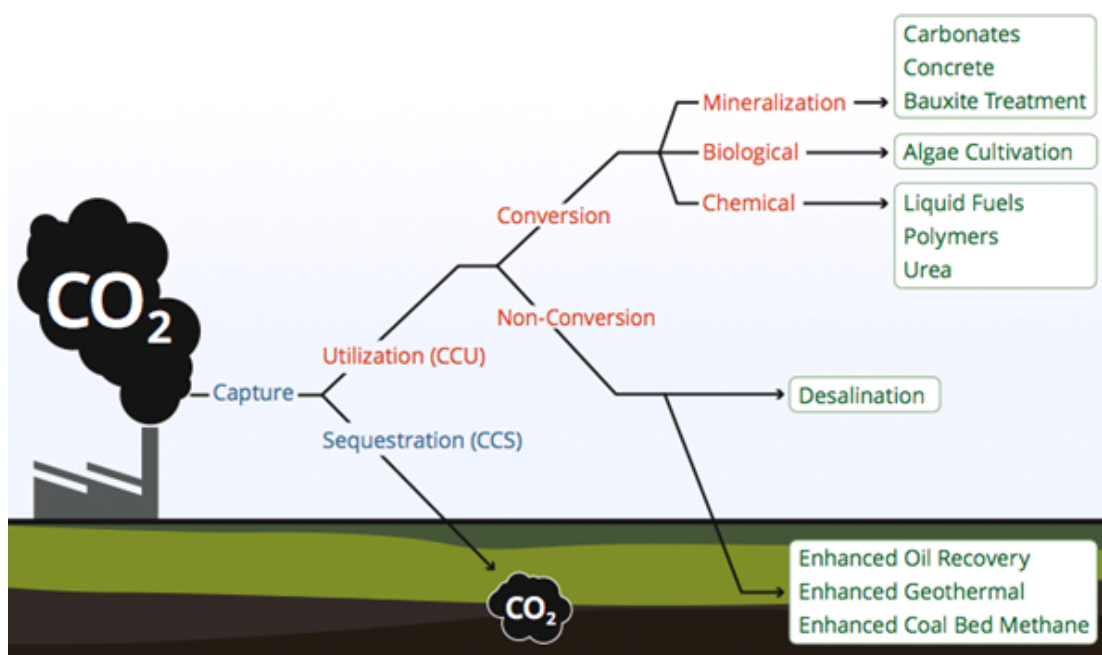
## 2 ΣΚΟΠΟΣ

Η αλλαγή του κλίματος, ο έλεγχος της περιβαλλοντικής ρύπανσης, η αποδοτική χρήση φυσικών πόρων, η επισιτιστική ασφάλεια, η βιώσιμη γεωργία καθώς και η επάρκεια νερού είναι από τις κύριες προκλήσεις που αντιμετωπίζει η κοινωνία σήμερα. Για τη δημιουργία νέων ιδεών για την αντιμετώπιση αυτών των προκλήσεων απαιτείται εξειδίκευση σε διάφορους ακαδημαϊκούς τομείς, τεχνολογίες και κλάδους. [43]

Το πιο πολυσυζητημένο περιβαλλοντικό ζήτημα που επηρεάζει τον πλανήτη μας σήμερα είναι η κλιματική αλλαγή, καθώς οι επιπτώσεις της είναι εξαιρετικά εκτεταμένες και επηρεάζουν τις υπόλοιπες προκλήσεις που αναφέραμε παραπάνω.

Το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) καταλαμβάνει ένα μεγάλο μέρος των αερίων του θερμοκηπίου, το οποίο είναι η κύρια αιτία της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Η συγκέντρωση των εκπομπών  $\text{CO}_2$  έχει αυξηθεί ριζικά τις τελευταίες δεκαετίες, ενισχύοντας την κλιματική αλλαγή και τις συνέπειές της. Οι κύριες αιτίες των αυξανόμενων εκπομπών  $\text{CO}_2$  είναι η καύση ορυκτών καυσίμων, οι μεταφορές, η γεωργία και ορισμένες βιομηχανικές διεργασίες όπως η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. [30, 44]

Για αυτό το λόγο, όπως δείχνει η Εικόνα 10, αναπτύσσονται διαφορετικές στρατηγικές για την αντιμετώπιση των προκλήσεων, όπως η δέσμευση και αποθήκευση άνθρακα (CCS), η δέσμευση και χρήση άνθρακα (CCU), η μείωση της καύσης ορυκτών καυσίμων και η ενίσχυση της χρήσης καθαρών και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. [45]



Εικόνα 10. Στρατηγικές για την αντιμετώπιση των προκλήσεων του  $\text{CO}_2$  [46]



## ΣΚΟΠΟΣ

---

Η εκμετάλλευση του CO<sub>2</sub> μέσω της δέσμευσης και της χρήσης άνθρακα (CCU) για τη δημιουργία προϊόντων όπως καύσιμα υψηλής αξίας ή χημικές ουσίες έχει αποκτήσει πρόσφατα πολλή προσοχή. Μία ανερχόμενη στρατηγική για τη μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε προϊόντα υψηλής αξίας είναι η τεχνολογία του πλάσματος. [43]

Γενικά, οι χρήσεις του πλάσματος μπορούν ήδη να θεωρηθούν ως εγγενώς περιβαλλοντικές τεχνολογίες, φιλικές προς το περιβάλλον, που εξοικονομούν πόρους μέσω της υψηλής απόδοσης χρήσης ενέργειας. [7]

Μία από τις πιο αξιόπιστες εναλλακτικές μεθόδους για τη μετατροπή του CO<sub>2</sub> είναι η κατάλυση πλάσματος καθώς θεωρείται πιο αποδοτική ενεργειακά σε σύγκριση με τη συμβατική θερμική κατάλυση. [47] Το πλάσμα και ο καταλύτης έχουν συνεργική δράση που επιτρέπει τη λειτουργία της αντίδρασης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, και βελτιώνει τη χημική ισορροπία και τη σταθερότητα του καταλύτη. [48]

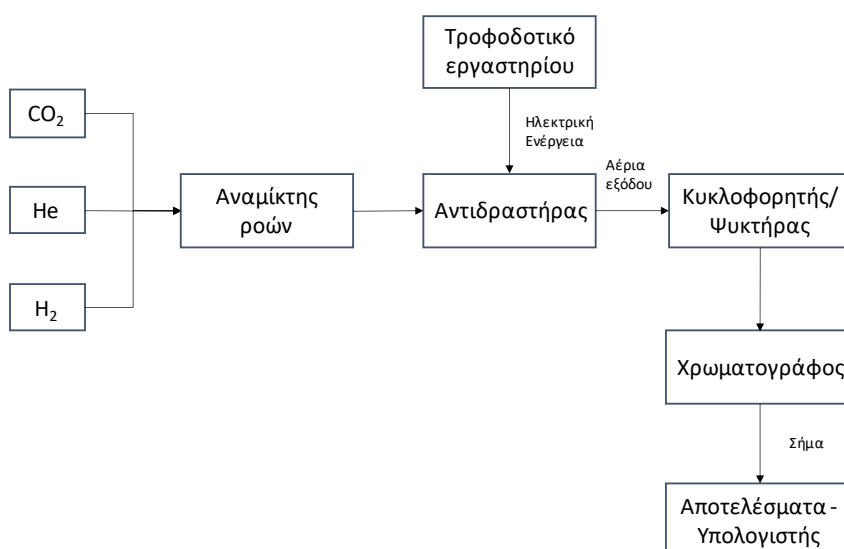
### 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 3.1 Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στην Εικόνα 11 και ως διάγραμμα ροής στην Εικόνα 12.



Εικόνα 11. Πειραματική Διάταξη



Εικόνα 12. Διάγραμμα Ροής – Πειραματική Διάταξη

### 3.1.1 Οργανολογία

#### 3.1.1.1 Χρωματογράφος

Για τον προσδιορισμό της ταυτότητας και της ποσότητας των ενώσεων που εξέρχονται από τον αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος. Συγκεκριμένα, το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι το BRUKER SCION 436 GC, με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector – TCD) και στήλη PORAPAC – Q.

Το δείγμα, δηλαδή τα αέρια εξόδου του αντιδραστήρα, εισάχθηκαν στη συσκευή. Το ήλιο χρησιμοποιήθηκε σαν φέρον αέριο το οποίο οδήγησε το δείγμα στη στήλη για το διαχωρισμό. Τα συστατικά του δείγματος διαχωρίστηκαν εντός στήλης, και ανιχνεύτηκαν μέσω της παραγωγής σήματος. Για την μετάδοση του σήματος σε υπολογιστή χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό σύστημα χρωματογραφίας δικτύου Compass CDS.

Οι παροχές ροών των αερίων καθορίστηκαν από το πρόγραμμα get red-γ του υπολογιστή και χορηγήθηκαν από τον αντίστοιχο μηχανολογικό εξοπλισμό, μέσω μέτρων red-γ από την εταιρία Vögtlin.



Εικόνα 13. Αέριος χρωματογράφος

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 3.1.1.1.1 Βαθμονόμηση

Η ένταση του σήματος του ανιχνευτή του χρωματογράφου παρουσιάζεται σε μονάδες  $\mu\text{V}/\text{min}$ . Η μετατροπή αυτών σε συγκέντρωση ( $\rho\text{ppm}$ ) πραγματοποιείται με τη μέθοδο βαθμονόμησης.

Για κάθε αντιδρών και προϊόν πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση εισάγοντας σε διαδοχικές συγκεντρώσεις ( $\rho\text{ppm}$ ) κάθε χημική ένωση και σημειώνοντας τα σήματα στις μονάδες  $\mu\text{V}/\text{min}$ .

Στη συνέχεια μετατράπηκαν οι συγκεντρώσεις σε moles έτσι ώστε να επαληθευτεί το ισοζύγιο μάζας.

### 3.1.1.2 Τροφοδοτικό – Μηχάνημα παραγωγής πλάσματος

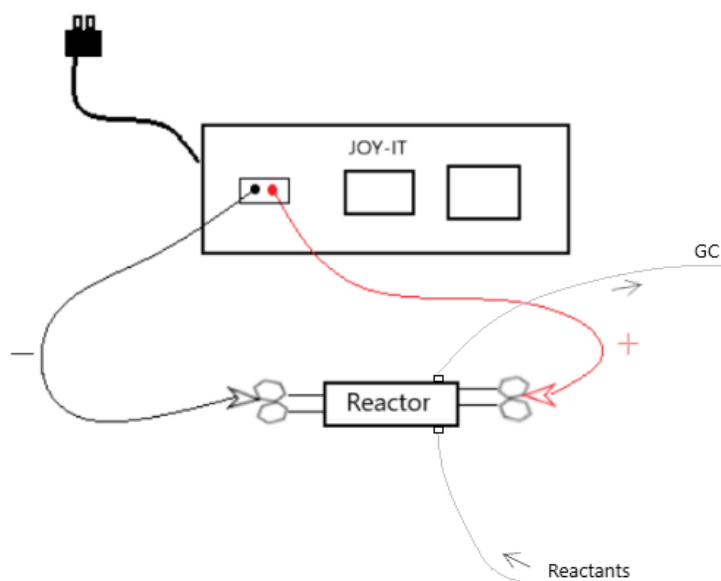
Για το σχηματισμό του πλάσματος χρησιμοποιήθηκε το μηχάνημα JOY-IT DPS. Το τροφοδοτικό εργαστηρίου παρείχε το ρεύμα και την τάση στον αντιδραστήρα, άρα και την ισχύ σε kilowatt. Η ηλεκτρική ενέργεια μεταφέρθηκε μέσω των δύο καλωδίων. Τα καλώδια διακρίνονται από το χρώμα, σε κόκκινο για το θετικό πόλο και μαύρο για τον αρνητικό.

Τα καλώδια αυτά συνδέθηκαν με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια του αντιδραστήρα.



Εικόνα 14. Μηχάνημα τροφοδοσίας τάσης

Στην Εικόνα 15 παρουσιάζεται σχηματικά πως συνδέθηκε το τροφοδοτικό με τον αντιδραστήρα και τον χρωματογράφο.



Εικόνα 15. Σχηματική απεικόνιση σύνδεσης μηχανήματος JOY-IT και αντιδραστήρα

### 3.1.1.3 Κυκλοφορητής ψύξης/θέρμανσης

Η έξοδος του αντιδραστήρα διήλθε από τον κυκλοφορητή ψύξης/θέρμανσης ο οποίος ρυθμίστηκε να βρίσκεται σε θερμοκρασία 4 °C, έτσι ώστε οι υδρατμοί που παρήχθησαν κατά την αντίδραση να συμπυκνωθούν στο δοχείο που είχε τοποθετηθεί και στο οποίο είχε συμπληρωθεί και silica gel, όπως φαίνεται στην Εικόνα 17.

Ο κυκλοφορητής ψύξης/θέρμανσης που χρησιμοποιήθηκε είναι ο Julabo F12-MA 4.5L, 230V/50Hz.



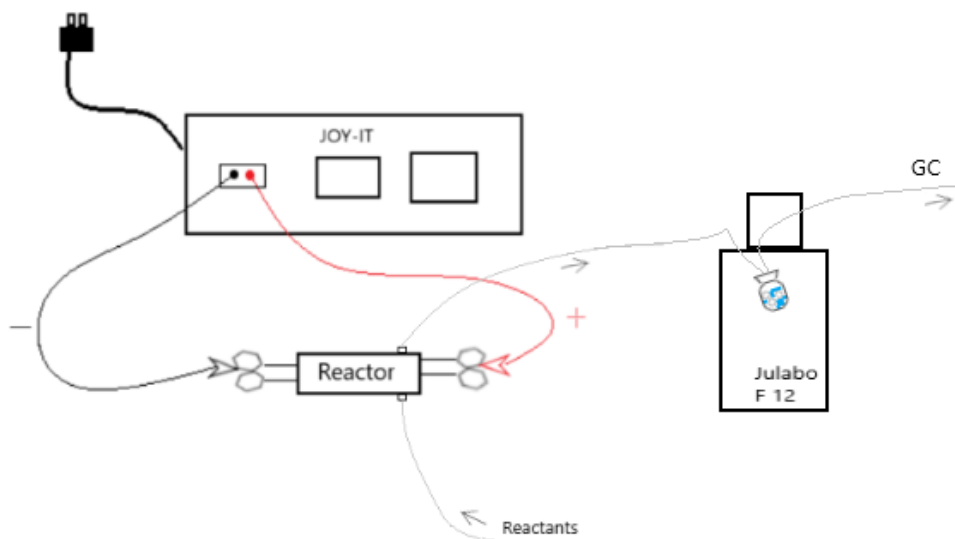
Εικόνα 16. Κυκλοφορητής ψύξης/ θέρμανσης



Εικόνα 17. Δοχείο με silica gel

Προσθέτοντας τον κυκλοφορητή στη σχηματική απεικόνιση παρουσιάζεται η Εικόνα 18.

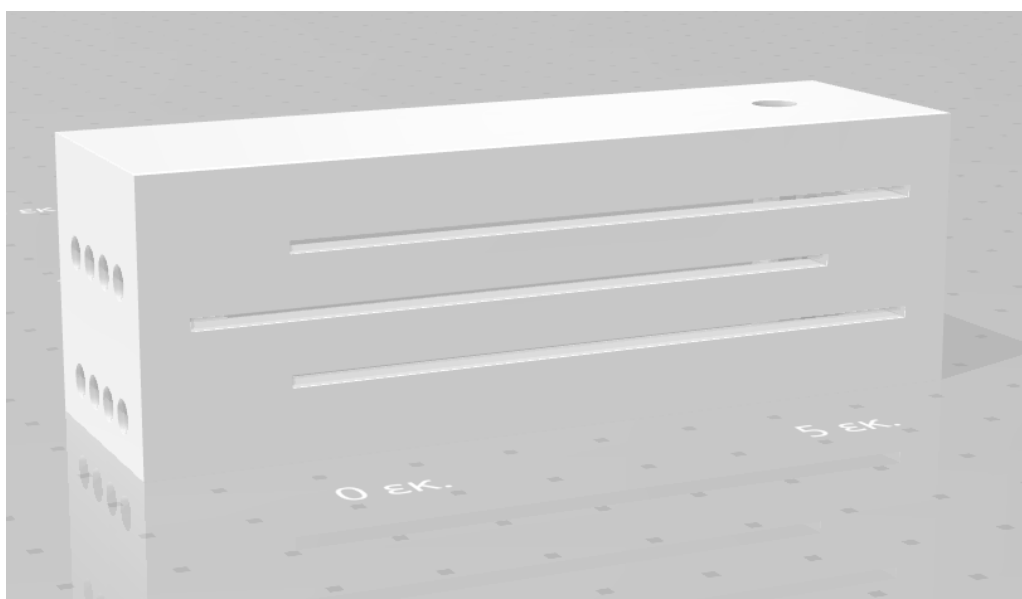




Εικόνα 18. Σχηματική απεικόνιση σύνδεσης μηχανήματος JOY-IT, αντιδραστήρα και κυκλοφορητή ψύξης/θέρμανσης

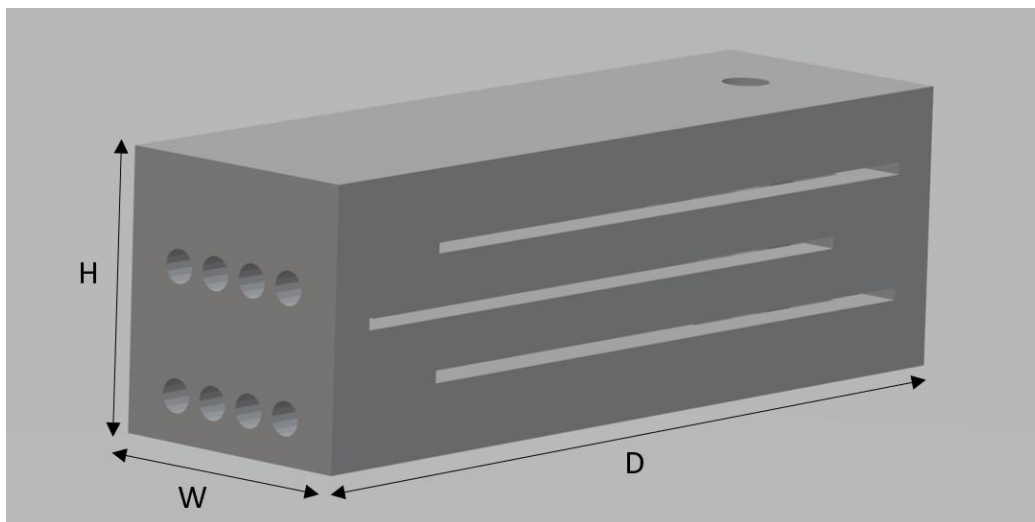
### 3.1.2 Γεωμετρία 1<sup>ου</sup> αντιδραστήρα

Στο πρόγραμμα COMSOL Multiphysics 4.4 σχεδιάστηκε ο αντιδραστήρας ο οποίος στη συνέχεια εξάχθηκε σε μορφή STL για να εκτυπωθεί μέσω 3D Printer. Ο 3D Printer που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο Creality CR20 Pro, ο οποίος είναι σταθερός και ανθεκτικός στη διάβρωση από τις χημικές ουσίες που απαιτούνται για την αντίδραση και σε μεταβολές θερμοκρασίας έως 130 °C και ο οποίος εκτύπωσε τον αντιδραστήρα σε υλικό PETG. Το υλικό αυτό είναι το τереφθαλικό πολυαιθυλένιο τροποποιημένο με γλυκόλη.

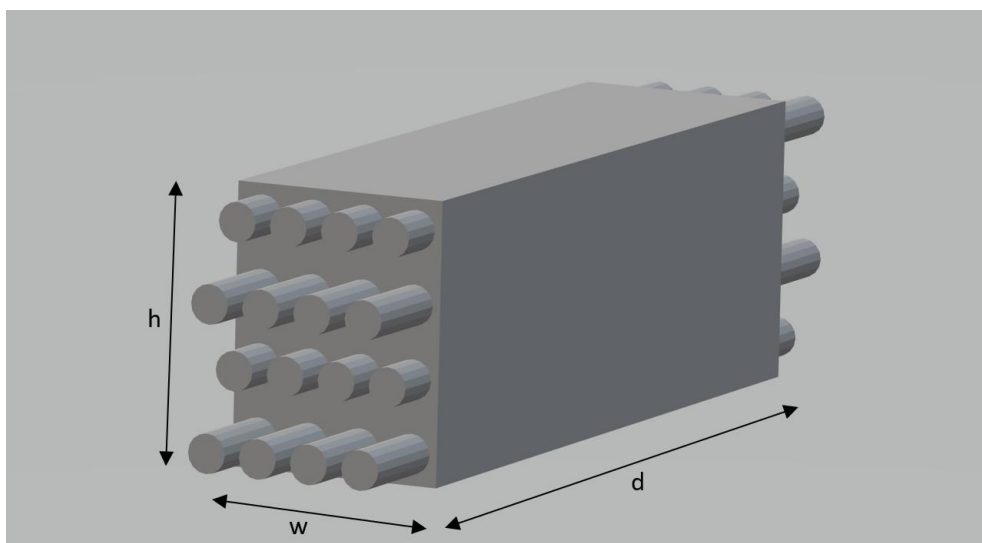


Εικόνα 19. STL αρχείο του αντιδραστήρα

Ο αντιδραστήρας είχε εξάεδρο σχήμα με μήκος  $D = 9 \text{ cm}$ , πλάτος  $W = 2,8 \text{ cm}$  και ύψος  $H = 2,94 \text{ cm}$ . Ο εσωτερικός χώρος του αντιδραστήρα είχε μήκος  $d = 7 \text{ cm}$ , πλάτος  $w = 2 \text{ cm}$  και ύψος  $h = 2,54 \text{ cm}$ , άρα όγκο  $V_T = 35,56 \text{ cm}^3$ .



Εικόνα 20. Γεωμετρία αρχείου αντιδραστήρα προς εκτύπωση

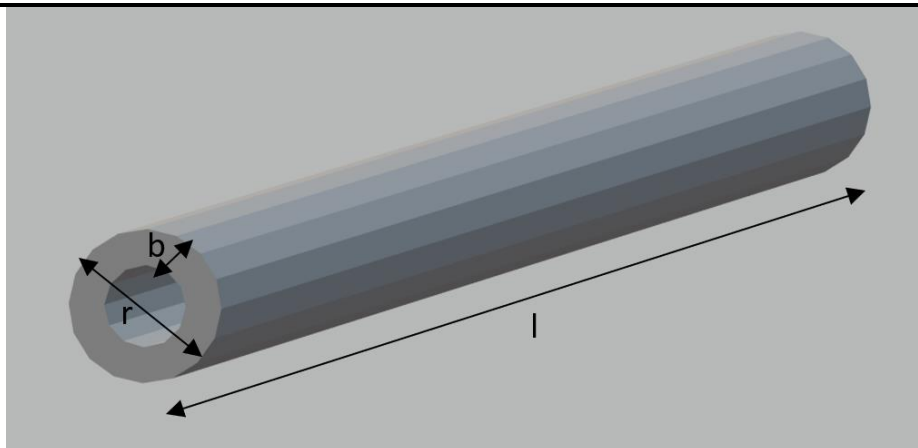


Εικόνα 21. Γεωμετρία εσωτερικού χώρου αντιδραστήρα που σχεδιάστηκε στο COMSOL

Οι σωλήνες ήταν κεραμικοί από οξείδιο του αλουμινίου, με διάμετρο  $r = 3 \text{ mm}$ , πάχος  $b = 0,7 \text{ mm}$  και μήκος  $l = 10 \text{ cm}$ , αλλά στο εσωτερικό του αντιδραστήρα καταλάμβαναν μήκος  $7 \text{ cm}$ . Επομένως, ο κάθε κύλινδρος στον εσωτερικό χώρο του αντιδραστήρα καταλάμβανε όγκο  $V_C = 0,495 \text{ cm}^3$ . Οι 16 κύλινδροι καταλάμβαναν όγκο  $V_{TC} = 7,913 \text{ cm}^3$ .

Μέσα στους κεραμικούς σωλήνες τοποθετήθηκαν κύλινδροι χαλκού  $1 \text{ mm}$  πάχους για να σχηματιστούν τα ηλεκτρόδια.

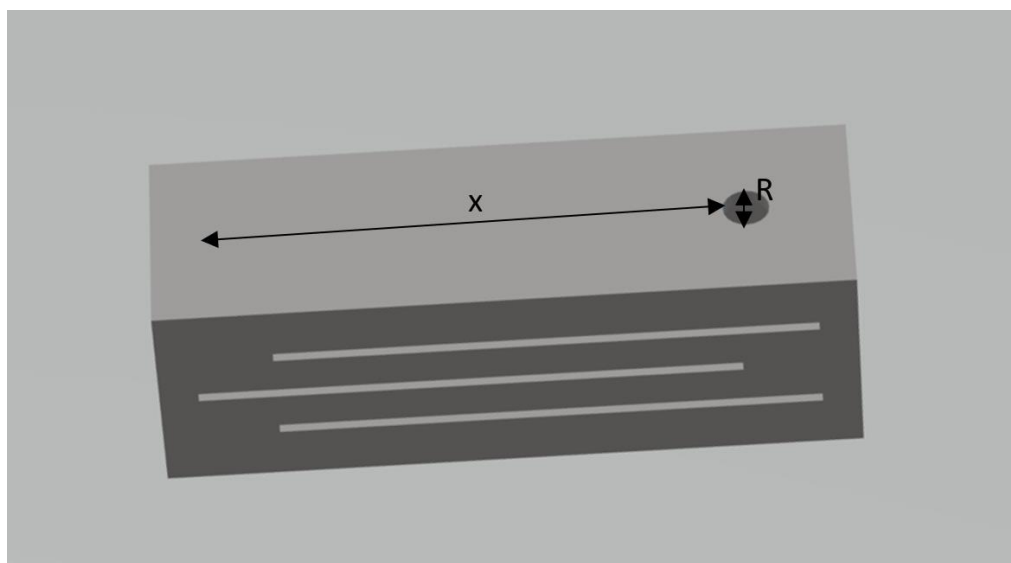




Εικόνα 22. Γεωμετρία κεραμικών σωλήνων

Συνεπώς, ο χώρος στον οποίο έρεαν τα αέρια κατείχε όγκο  $V_G = V_T - V_{TC} = 27,647 \text{ cm}^3$ .

Οι θέσεις των κύκλων εισόδου και εξόδου των αερίων βρισκότουσαν στα  $x = 6,65 \text{ cm}$  από την αρχή του κενού χώρου με διάμετρο  $R = 6 \text{ mm}$  ο καθένας.



Εικόνα 23. Γεωμετρία θέσης οπής εξόδου

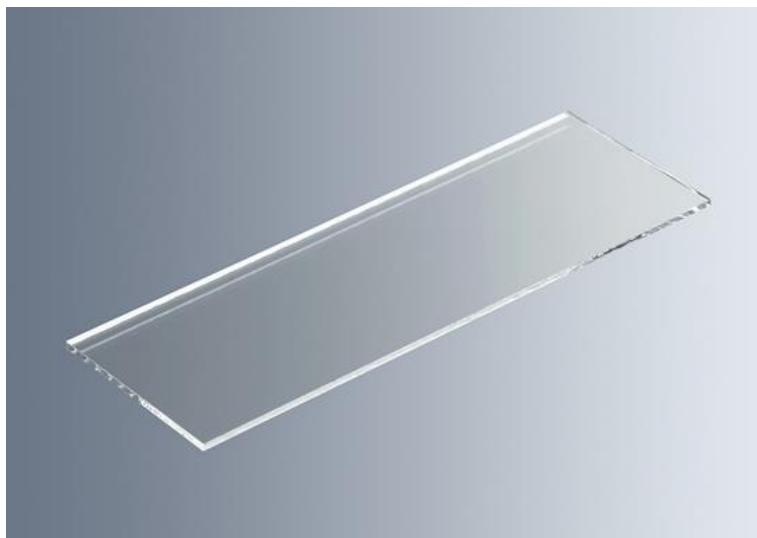
Ο αντιδραστήρας είχε ορθογώνια κενά στη μία πλευρά για να εισαχθούν τα γυαλάκια «συρταρωτά». Επίσης στην μπροστά και πίσω πλευρά υπήρχαν συνολικά 16 κενοί κύκλοι για τους κεραμικούς κυλίνδρους. Οι τρεις θυρίδες για τα γυαλιά είχαν πάχος 1 mm και οι διαμέτροι για τα σωληνάκια 3 mm. Επομένως, χρειάστηκαν να εκτυπωθούν περισσότερα από ένα μοντέλα, με αυξανόμενα πάχη θυρίδων και διαμέτρους για τους κυλίνδρους, μέχρι να βρεθεί το κατάλληλο στο οποίο αυτά θα «κούμπωναν».

Το πιο κατάλληλο μοντέλο αποδείχτηκε αυτό με πάχος για τα γυαλάκια 1,3 mm και διάμετρο για τα σωληνάκια 3,6 mm. Έγινε χρήση πένσας, κοπιδιού και

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

γυαλόχαρτου για να τελειοποιηθούν οι κενοί χώροι και να ανοίξουν οι θυρίδες και οι διάμετροι.

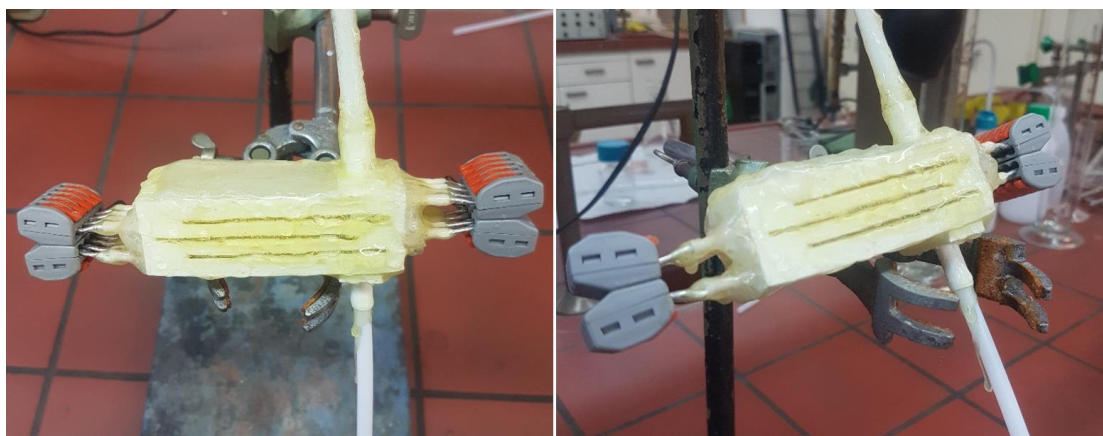
Τα γυαλάκια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μικροσκοπίου με πάχος 1 mm, μήκος 7,5 cm και πλάτος 2,6 cm. Με χρήση χαρακτηριστικού με διαμάντι το μήκος μειώθηκε στο μήκος της θυρίδας 7 cm.



Εικόνα 24. Γυαλί μικροσκοπίου πριν την κοπή

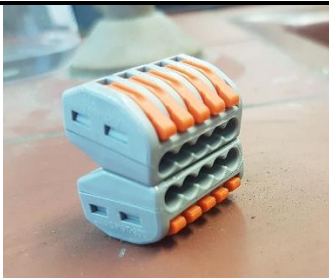
Αφού συναρμολογήθηκε ο αντιδραστήρας, επικαλύφθηκε όλος με εποξειδική κόλλα για να αποφευχθεί 100% πιθανή διαρροή αερίου.

Ο αντιδραστήρας σε τελική φάση παρουσιάζεται στην Εικόνα 25 παρακάτω.



Εικόνα 25. Αντιδραστήρας (τελική φάση)

Η σύνδεση των καλωδίων του μηχανήματος τροφοδοσίας τάσης με τα μέταλλα μέσα στα κεραμικά πραγματοποιήθηκε μέσω των εξαρτημάτων της παρακάτω Εικόνα 26 που διασπείρουν τον ηλεκτρισμό σε όλα τα 16 μέταλλα.

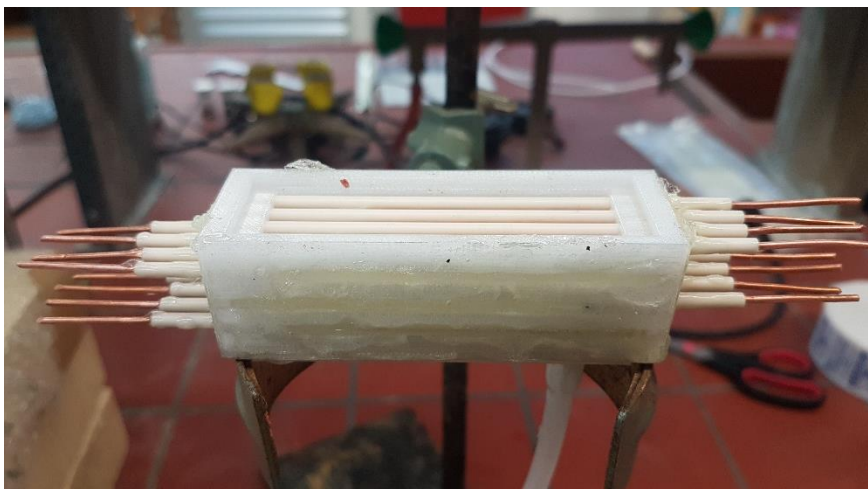


Εικόνα 26. Εξάρτημα ηλεκτρικής σύνδεσης των μετάλλων μέσα στον αντιδραστήρα

### 3.1.3 Γεωμετρία 2<sup>ου</sup> αντιδραστήρα

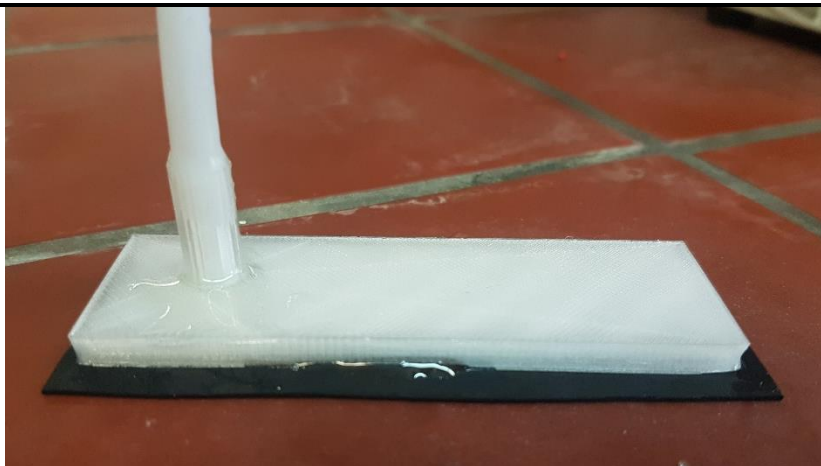
Για τα πειράματα με τους καταλύτες, εκτυπώθηκε νέος αντιδραστήρας. Ο νέος αντιδραστήρας είχε ίδιες διαστάσεις, αλλά το επάνω μέρος του εκτυπώθηκε ξεχωριστά, ώστε να μπορούσε να εισάγεται και να αλλάζει ο καταλύτης.

Για να προσκολληθεί το επάνω κομμάτι, χρησιμοποιήθηκε φλάντζα και προσδέθηκε με δύναμη (με zip ties), καθώς έγινε χρήση της εποξειδικής κόλλας πάλι όπου χρειάστηκε.



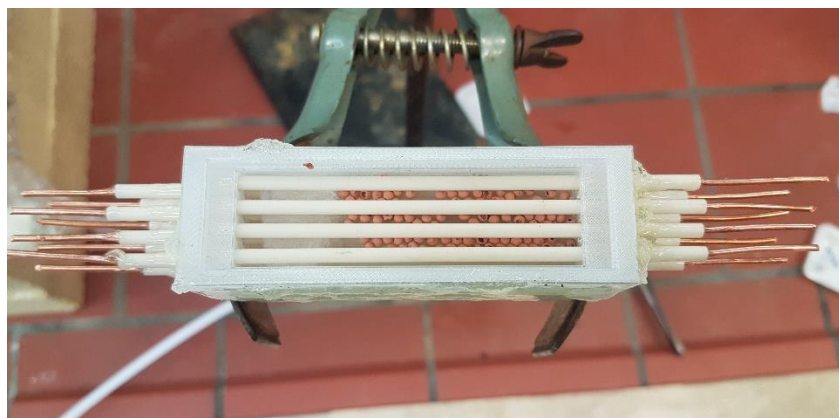
Εικόνα 27. Ανοιχτός αντιδραστήρας με κεραμικούς σωλήνες

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Εικόνα 28. "Επάνω" μέρος αντιδραστήρα με φλάντζα

Στην Εικόνα 29 προβάλλεται ο τρόπος που τοποθετήθηκαν οι καταλύτες μέσα στον αντιδραστήρα, αφού υπολογίστηκε η ποσότητά τους.



Εικόνα 29. Καταλύτες μέσα στον αντιδραστήρα

## 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 4.1 Υπολογισμοί COMSOL

Το υπολογιστικό εργαλείο COMSOL Multiphysics προσομοιάζει ρευστομηχανικά τον αντιδραστήρα που θα χρησιμοποιηθεί. Μέσω του προγράμματος παρουσιάστηκε η ροή των αερίων μέσα στον αντιδραστήρα για διαφορετικές παροχές. Δοκιμάστηκαν διαφορετικές γεωμετρίες για την καλύτερη ροή των αερίων μέσα στον αντιδραστήρα και επομένως τη βέλτιστη απόδοση.

Για την κατάλληλη μοντελοποίηση της διεργασίας έπρεπε να οριστεί το είδος ροής εντός του αντιδραστήρα, το οποίο επηρεάζει τις ιδιότητες του πλάσματος, καθώς η στρωτή ροή αυξάνει την περιοχή του πλάσματος. [49]

Έγινε η παραδοχή ότι το αέριο που κυκλοφορεί στον αντιδραστήρα είναι αποκλειστικά ήλιο (He), εφόσον αυτό το αέριο ρέει στο μεγαλύτερο ποσοστό.

#### 4.1.1 Αριθμός Reynolds

Ο αριθμός Reynolds,  $Re$ , ορίζεται ως ο λόγος δυνάμεων αδράνειας προς ιξώδεις δυνάμεις. Για την τελική μας γεωμετρία υπολογίστηκε από τον τύπο:

$$Re = \frac{Q * Dh}{v * A}$$

$$Με Dh = \frac{4 * A}{p}$$

Άρα

$$Re = \frac{4 * Q}{v * p}$$

$p$ : η βρεγμένη περίμετρος της ροής ( $p = 2 \times 2 + 2 \times 1,2 = 6,4$  cm)

$v$ : το κινηματικό ιξώδες του He ( $v = 1,17 * 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/s)

Για παροχές 20 ml/min μέχρι 100 ml/min ο αριθμός Reynolds υπολογίστηκε:

$$Re = 0,178 \text{ έως } 0,891$$

Επομένως  $Re < 2000$  που σημαίνει ότι η ροή είναι στρωτή. Για  $Re < 2000$ , οι εξωτερικές διαταραχές της ροής, όσο σοβαρές και αν είναι αυτές, αποσβένονται και η ροή στον αγωγό γίνεται τελικά στρωτή.

#### 4.1.2 Αριθμός Mach

Για τον χαρακτηρισμό της ροής ως ασυμπίεστης ή συμπιεστής χρησιμοποιήθηκε ο αριθμός Mach,  $M$ , που ορίζεται ως ο λόγος δυνάμεων αδράνειας προς δυνάμεις συμπίεστικότητας. Υπολογίστηκε από τον τύπο:

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

$$M = \frac{u}{a}$$

όπου  $u$  η τοπική ταχύτητα του ρευστού και  $a$  η ταχύτητα του ήχου στο ρευστό (στον αέρα στους 20 °C:  $a = 343 \text{ m/s}$ ).

Η ταχύτητα υπολογίστηκε ως:

$$u = \frac{Q}{A}$$

Q: η παροχή ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) και A: το εμβαδόν διατομής:

$$A = w * h' = 2 * 1,21 = 2,42 \text{ cm}^2$$

Για Q = 20 ml/min έως 100 ml/min:

$$u_{20} = \frac{Q}{A} = \frac{20 * 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}}{60 * 24,2 * 10^{-6} \text{ m}^2} = 0,01378 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$u_{100} = \frac{Q}{A} = \frac{100 * 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}}{60 * 24,2 * 10^{-6} \text{ m}^2} = 0,0689 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Επομένως, ο αριθμός Mach υπολογίστηκε:

$$M = 4,02 * 10^{-5} \text{ έως } 2,01 * 10^{-4}$$

Εφόσον  $M \leq 0,3$  η ροή χαρακτηρίζεται ως ασυμπίεστη.

Για ροή στρωτή και ασυμπίεστη οι εξισώσεις που επιλύθηκαν με τη βοήθεια του υπολογιστικού περιβάλλοντος του COMSOL Multiphysics είναι:

Η εξίσωση συνέχειας για μόνιμη κατάσταση:

$$\rho \nabla u = 0$$

Η εξίσωση διατήρησης της ορμής:

$$\rho (u * \nabla) u = \nabla[-p * I + \mu * (\nabla u + (\nabla u)^T)] + F$$

Επομένως στο COMSOL εφαρμόστηκε το μοντέλο της στρωτής ροής (Laminar Flow) σε μόνιμη κατάσταση (stationary).

Έγινε η παραδοχή ότι το αέριο που κυκλοφορεί στον αντιδραστήρα είναι αποκλειστικά ήλιο (He), ενώ το υλικό του αντιδραστήρα δεν έχει σημασία καθώς χρησιμοποιήθηκε ως χώρος για την ροή του αερίου που μας ενδιαφέρει.

Οι συνθήκες του συστήματος ήταν η θερμοκρασία περιβάλλοντος (298,15 K) και η ατμοσφαιρική πίεση. Η πυκνότητα και το κινηματικό ιξώδες του ρευστού

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

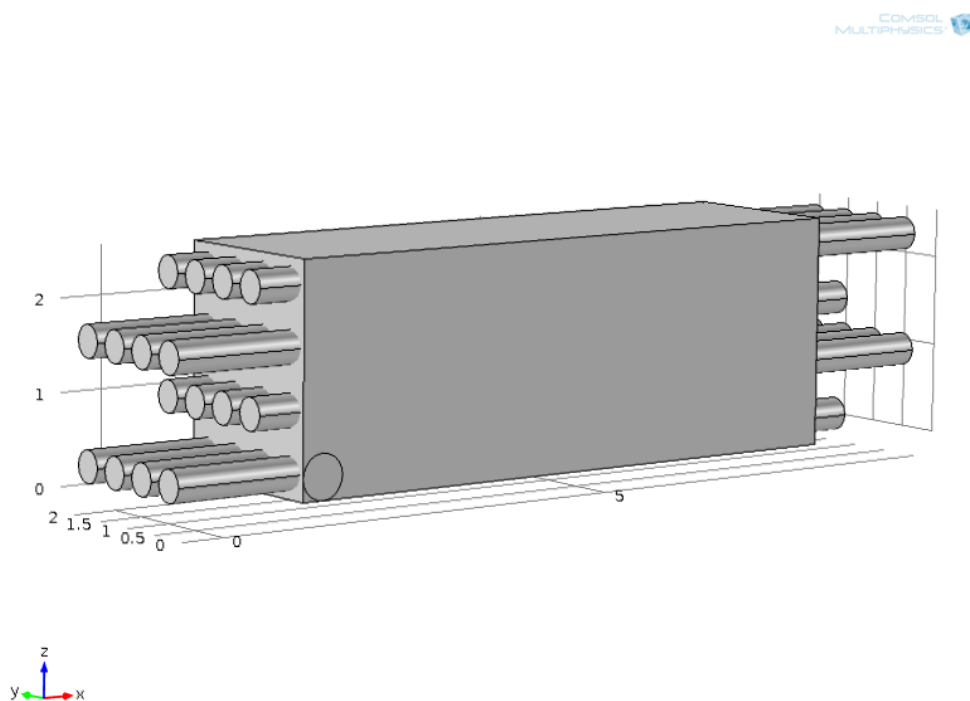
εισάχθηκαν από τη βάση δεδομένων του προγράμματος για το ήλιο, και ήταν σταθερές σε όλον τον αντιδραστήρα.

### 4.1.3 Σύγκριση διαφορετικών γεωμετριών

Διαφορετικά μοντέλα εξετάστηκαν για να επιτευχθούν μέγιστες αναμίξεις του ρευστού, δηλαδή να γίνει εκμετάλλευση μέγιστου χώρου του αντιδραστήρα. Για τη σύγκριση των ροών που διαμορφώνονται υπολογίστηκαν τα μέτρα και οι διευθύνσεις ταχυτήτων σε διάφορα σημεία μέσα στον αντιδραστήρα. Οι πιο ομοιόμορφες κατανομές ταχυτήτων κατά μήκος του αντιδραστήρα έδειξαν μεγαλύτερη αξιοποίηση του χώρου του αντιδραστήρα και άρα ο βέλτιστος αντιδραστήρας επιλέχτηκε ως η πιο αποδοτική επιλογή.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι εσωτερικοί χώροι τριών κύριων γεωμετριών που εξετάστηκαν ρευστομηχανικά στο COMSOL και οι κατανομές ταχυτήτων για ροή 70 ml/min, σε κάθε περίπτωση, σε τομές στο επίπεδο z-x.

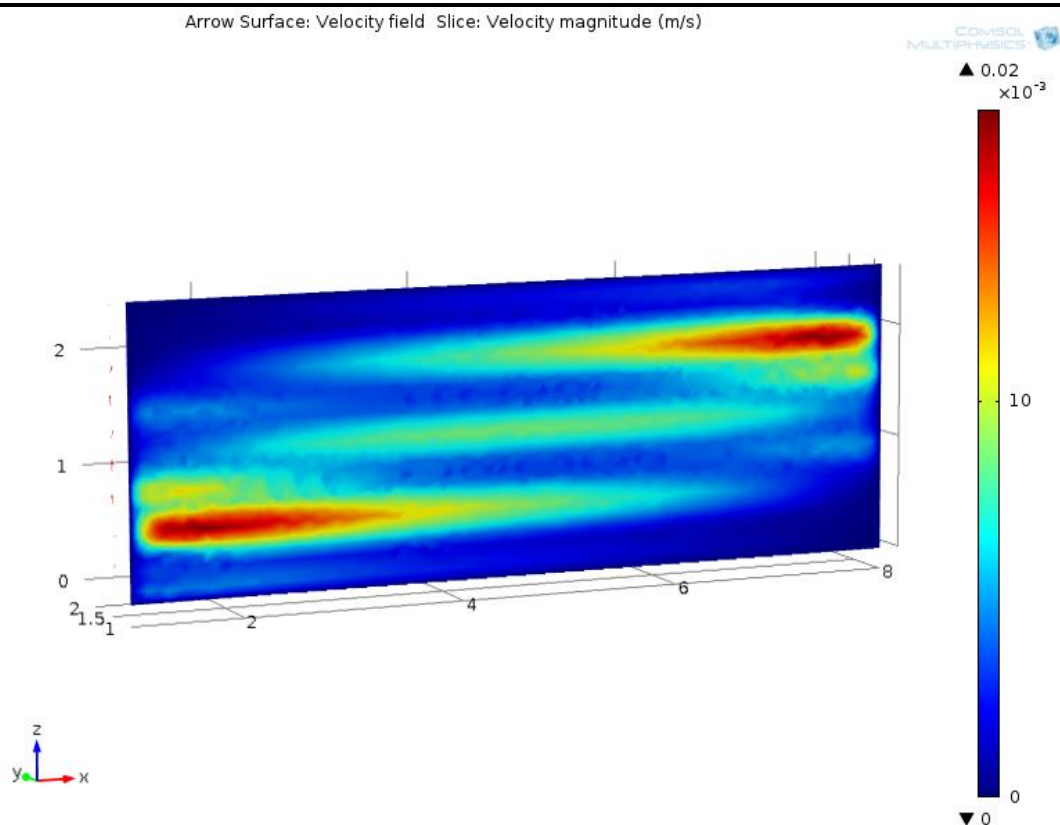
Η πρώτη δοκιμή έγινε με την είσοδο και την έξοδο των αερίων στα πλάγια της κατασκευής (Εικόνα 30, Εικόνα 31).



Εικόνα 30. 1<sup>ο</sup> Μοντέλο αντιδραστήρα – Εσωτερικός χώρος



## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

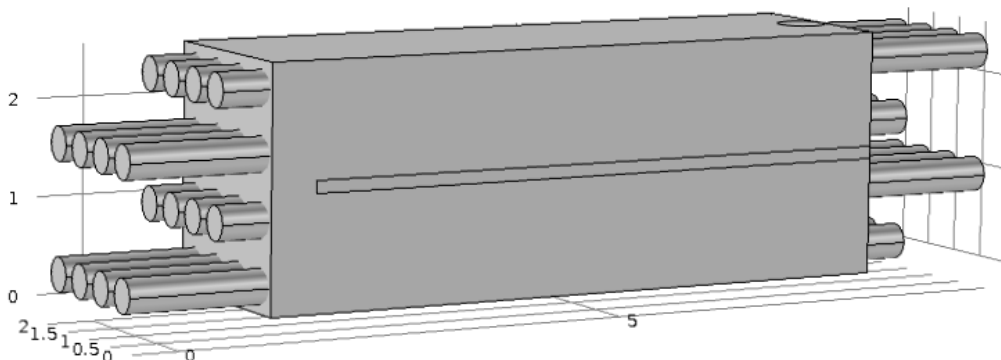


Εικόνα 31. 1<sup>ο</sup> Μοντέλο Αντιδραστήρα – «Φέτες» στον άξονα  $zx$  (70 ml/min)

Πιο αποδοτικό αποδείχτηκε να είναι η εισαγωγή ορθογώνιας πλάκας ως εμπόδιο στα μέσα του ύψους του σχήματος, με την είσοδο και έξοδο στο κάτω και πάνω μέρος της κατασκευής αντίστοιχα (Εικόνα 32, Εικόνα 33).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

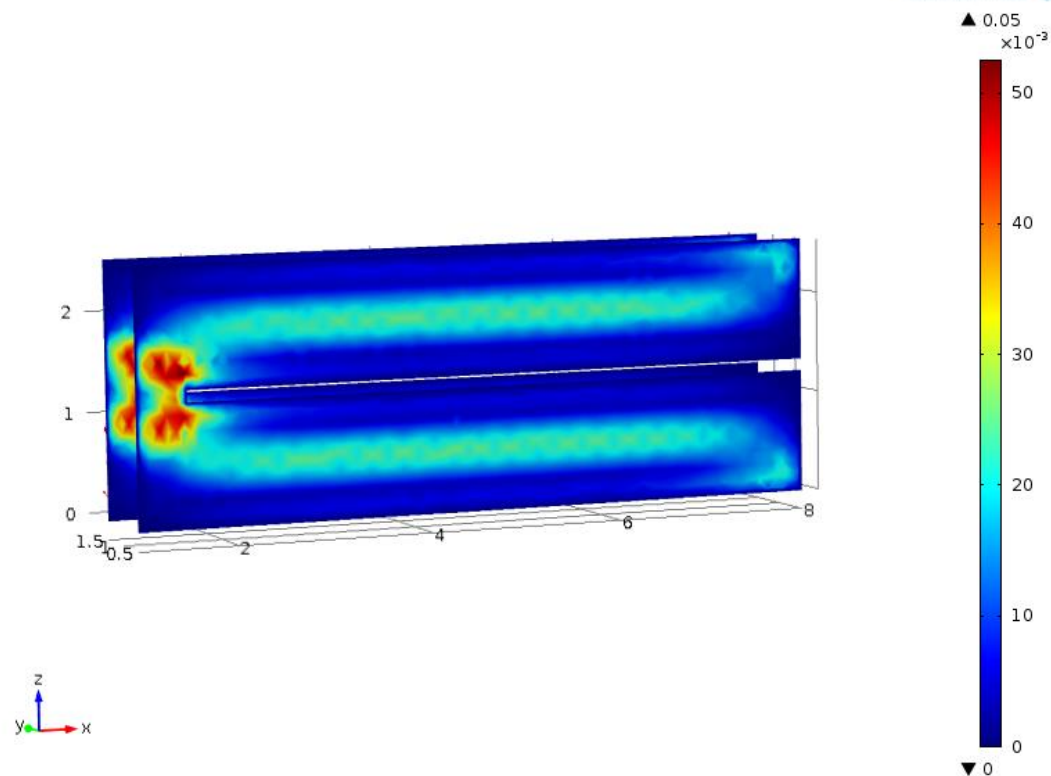
COMSOL  
 MULTIPHYSICS



Εικόνα 32. 2<sup>ο</sup> Μοντέλο αντιδραστήρα – Εσωτερικός χώρος

Arrow Surface: Velocity field Slice: Velocity magnitude (m/s)

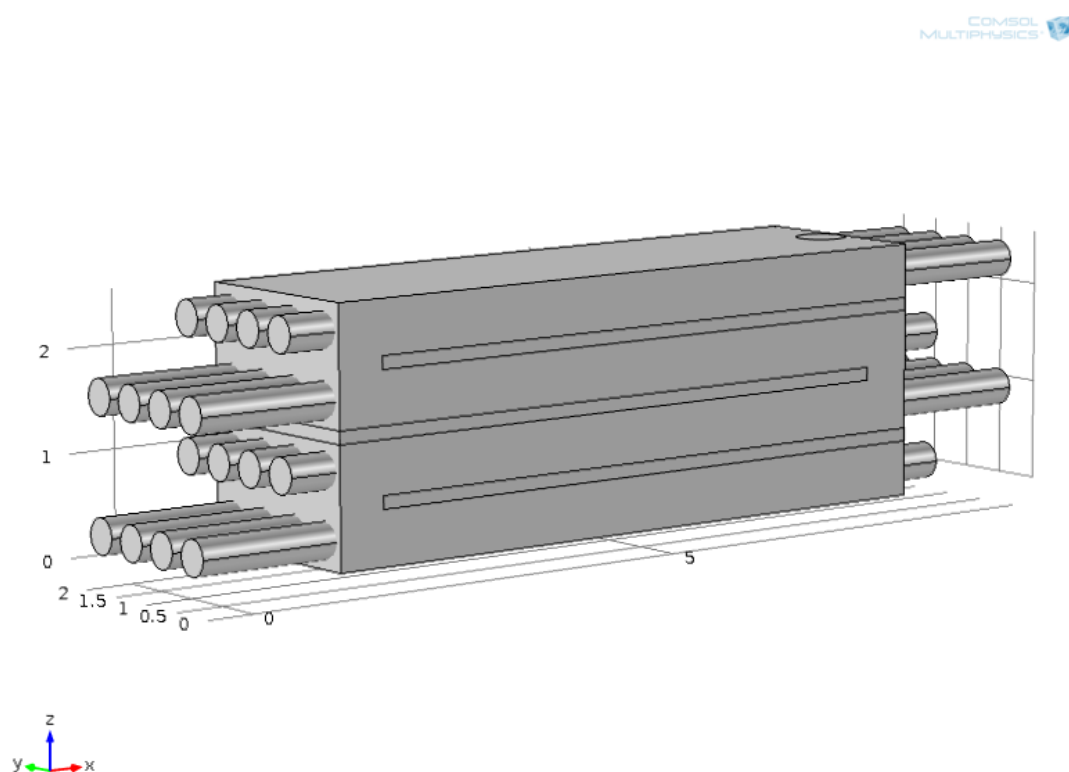
COMSOL  
 MULTIPHYSICS



Εικόνα 33. 2<sup>ο</sup> Μοντέλο Αντιδραστήρα – «Φέτες» στον άξονα zx (70 ml/min)

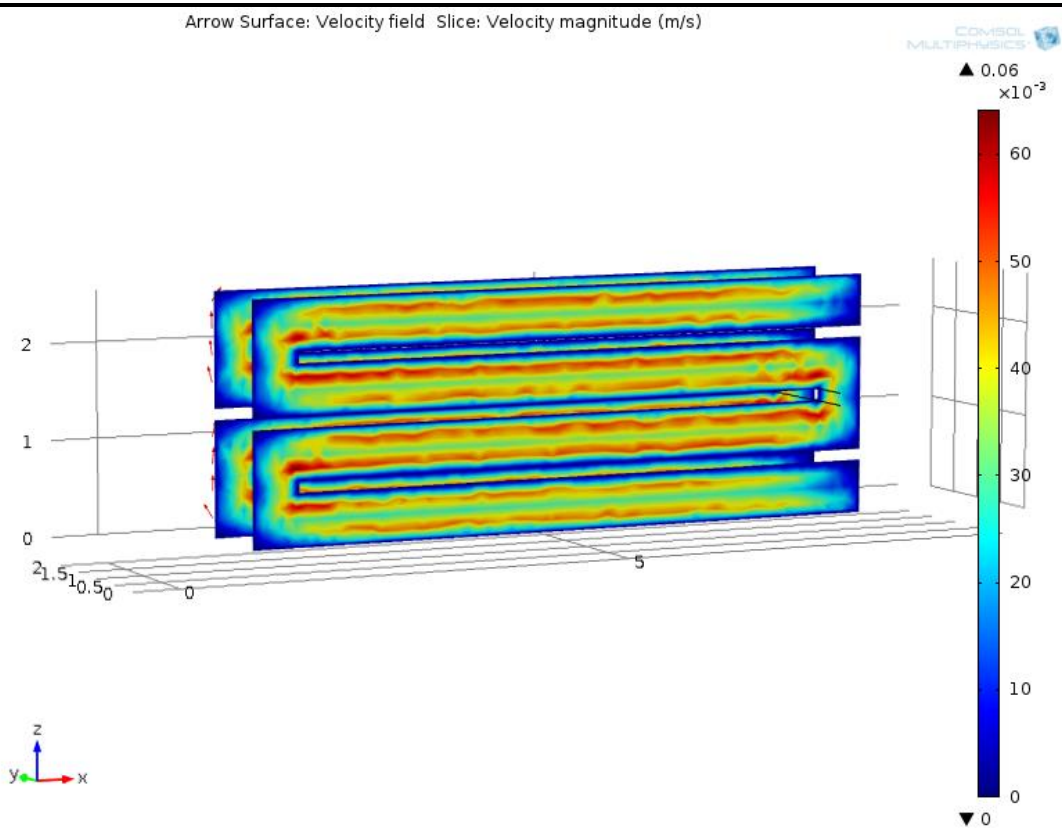
## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Ο τελικός αντιδραστήρας σχεδιάστηκε με τρεις ορθογώνιες πλάκες ως εμπόδια για τη μέγιστη εκμετάλλευση του χώρου του αντιδραστήρα (Εικόνα 34, Εικόνα 35). Τρεις είναι ο μέγιστος αριθμός πλακών που μπορούσαν να εισαχθούν, καθώς περισσότερες δε χωρούσαν λόγω των κυλίνδρων.



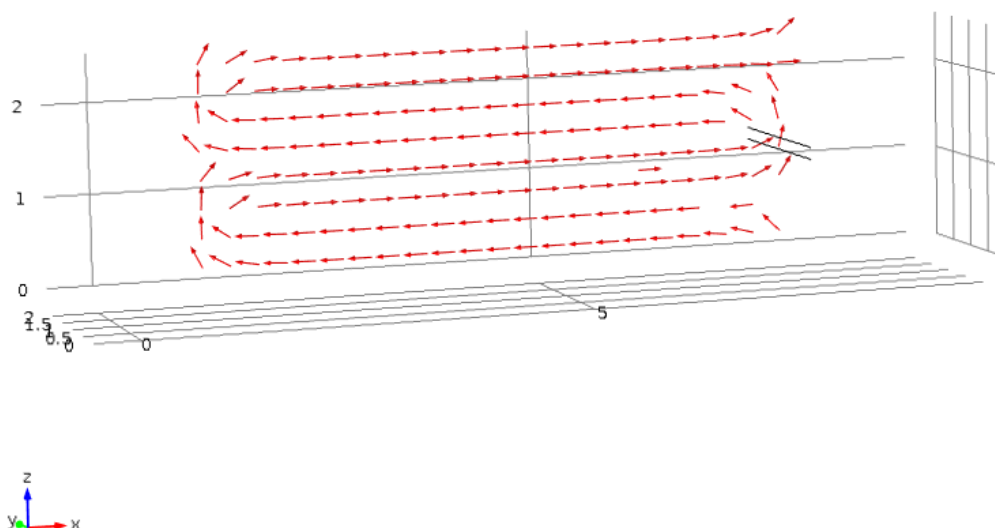
Εικόνα 34. 3<sup>ο</sup> Μοντέλο αντιδραστήρα – Εσωτερικός χώρος

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Εικόνα 35. 3<sup>ο</sup> Μοντέλο Αντιδραστήρα – «Φέτες» στον άξονα zχ (70 ml/min)

Για το τελικό αυτό μοντέλο παρουσιάζεται και η κατεύθυνση της ροής στην Εικόνα 36.



Εικόνα 36. 3<sup>ο</sup> Μοντέλο Αντιδραστήρα – Βελάκια κατεύθυνσης ροής

Οι ορθογώνιες πλάκες που προστέθηκαν στην κατασκευή ήταν γυάλινες. Αυτό έχει μεγάλη σημασία γιατί μέσω αυτού του υλικού μπορεί να σχηματιστεί πλάσμα. Οι ορθογώνιες πλάκες εισήχθησαν στα ύψη μεταξύ των κυλίνδρων. Το τελικό αποτέλεσμα εξάχθηκε σε STL αρχείο, το οποίο βρίσκεται στο πειραματικό μέρος της εργασίας στην επικεφαλίδα: Γεωμετρία 1<sup>ου</sup> αντιδραστήρα.

## 4.2 Υπολογισμοί GC

Για την ποσοτικοποίηση και την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω εξισώσεις:

Ποσοστό μετατροπής CO<sub>2</sub>:

$$X_{CO_2} = \frac{CO_2^{in} - CO_2^{out}}{CO_2^{in}} * 100\%$$

$X_{CO_2}$  είναι το ποσοστό μετατροπής του CO<sub>2</sub>. Το CO<sub>2</sub><sup>in</sup> είναι η αρχική συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στον αντιδραστήρα και CO<sub>2</sub><sup>out</sup> η τελική συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στον αντιδραστήρα.

Τα κύρια προϊόντα του πειράματος είναι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>).

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Επομένως, οι αποδόσεις και οι εκλεκτικότητες υπολογίστηκαν με την παραδοχή ότι παρουσιάζονται μόνο τα δύο αυτά προϊόντα (CO και CH<sub>4</sub>).

### Εκλεκτικότητες:

$$S_{CH_4} = \frac{CH_4^{out}}{CH_4^{out} + CO^{out}} * 100\%$$

$$S_{CO} = \frac{CO^{out}}{CH_4^{out} + CO^{out}} * 100\%$$

Τα S<sub>CH<sub>4</sub></sub> και S<sub>CO</sub> είναι τα ποσοστά της εκλεκτικότητας του CH<sub>4</sub> και του CO αντίστοιχα. Το CH<sub>4</sub><sup>out</sup> και το CO<sup>out</sup> είναι οι συγκεντρώσεις των προϊόντων CH<sub>4</sub> και CO.

### Αποδόσεις:

$$Y_{CH_4} = X_{CO_2} * S_{CH_4}$$

$$Y_{CO} = X_{CO_2} * S_{CO}$$

Τα Y<sub>CH<sub>4</sub></sub> και Y<sub>CO</sub> είναι τα ποσοστά απόδοσης του CH<sub>4</sub> και του CO αντίστοιχα. X<sub>CO<sub>2</sub></sub> είναι το ποσοστό μετατροπής του CO<sub>2</sub> και S<sub>CH<sub>4</sub></sub> και S<sub>CO</sub> τα ποσοστά εκλεκτικότητας του CH<sub>4</sub> και του CO αντίστοιχα.

### GHSV:

Για μια διαδικασία καταλυτικής αντίδρασης χρησιμοποιείται το Gas Hourly Space Velocity (GHSV) ως μια μεταβλητή για τη ροή της αέριας τροφοδοσίας. Το GHSV ορίζεται ως:

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

Όπου Q η παροχή της τροφοδοσίας (ml/min)

Και V<sub>cat</sub> ο όγκος του καταλύτη (cm<sup>3</sup>)

Υπολογίστηκε στη συνέχεια το ισοζύγιο μάζας για επαλήθευση των αποτελεσμάτων.

moles	CO <sub>2</sub> + 4 H <sub>2</sub> → CH <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O			
αρχικά	x	z		
αντιδρούν/ παράγονται	a	4a	a	2a
τελικά	<b>x-a</b>	<b>z-4a</b>	<b>a</b>	<b>2a</b>

moles	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> → CO + H <sub>2</sub> O			
αρχικά	y	w		
αντιδρούν/ παράγονται	b	b	b	b
τελικά	<b>y-b</b>	<b>w-b</b>	<b>b</b>	<b>b</b>

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

---

Όπως φαίνεται παραπάνω, εισάχθηκαν  $(x + y)$  moles  $\text{CO}_2$  και εξάχθηκαν  $(x + y - a - b)$  moles  $\text{CO}_2$ ,  $a$  moles  $\text{CH}_4$  και  $b$  moles  $\text{CO}$ . Μετατρέποντας τα moles σε μάζα και συγκρίνοντας τα εισαχθέντα με τα εξαχθέντα παρατηρήθηκαν μικρές αποκλίσεις. Οι διαφορές που παρουσιάστηκαν οφείλονται στο νερό ( $\text{H}_2\text{O}$ ) που είναι παραπροϊόν της αντίδρασης.

Επίσης, πιθανοί λόγοι αποκλίσεων ήταν η μερική αστάθεια των ροών της τροφοδοσίας από τον εξοπλισμό ανάμιξης αερίων και μικρά προβλήματα στην ανάλυση του GC (προσμίξεις, κατακρατήσεις στήλης, υγρασία).

### 4.2.1 1<sup>εσ</sup> μετρήσεις: Υδρογόνωση του $\text{CO}_2$ χωρίς καταλύτη

Οι αντιδράσεις που μελετήθηκαν σε αυτό το πείραμα είναι οι εξής:



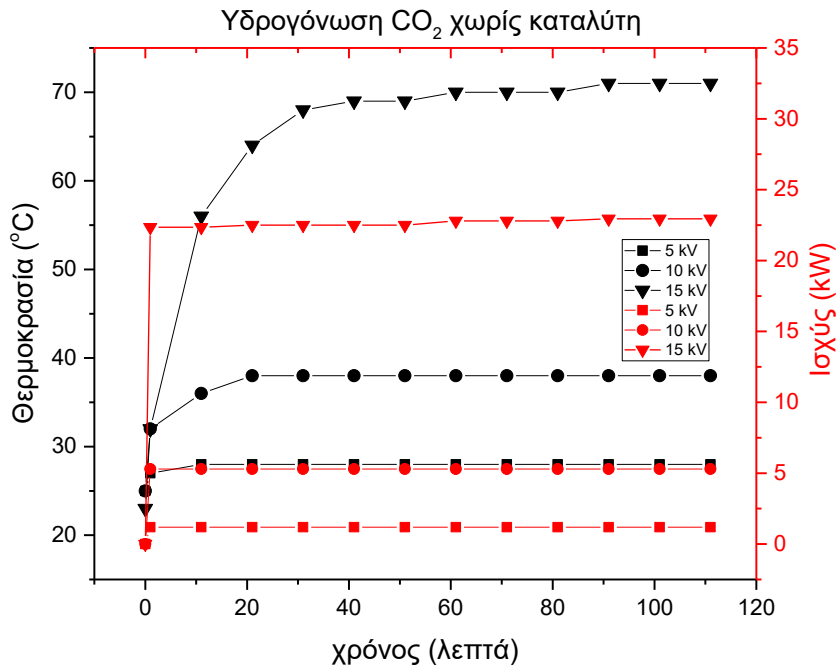
Οι ροές που χρησιμοποιήθηκαν για τα πρώτα πειράματα της υδρογόνωσης του  $\text{CO}_2$  είναι 64,75 ml/min για το ήλιο (He), 1,05 ml/min για το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και 4,20 ml/min για το υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ) (αναλογία  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$ ). Ο λόγος που επιλέχθηκαν αυτές οι ροές εξηγείται στις επόμενες μετρήσεις με τον καταλύτη. Επιλέχθηκαν ίδιες ροές πειραμάτων για να είναι άμεσα συγκρίσιμα τα αποτελέσματα.

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε διαφορετικές τάσεις 5, 10 και 15 kV. Πάνω από τα 15 kV παρατηρήθηκε πρόβλημα στον αντιδραστήρα λόγω της εκάστοτε υψηλής ισχύος και συνεπώς των θερμοκρασιών που έφτανε. Για κάθε πείραμα που πραγματοποιήθηκε το τροφοδοτικό τάσης λειτουργούσε με κύκλο λειτουργίας = 82 % και συχνότητα = 2,82 kHz, καθώς σε αυτές τις συνθήκες παρατηρήθηκε πιο ομοιόμορφο πλάσμα χωρίς μεγάλες αυξήσεις ισχύος σε watt και θερμοκρασιών.

Στη συνέχεια ακολουθούν τα διαγράμματα της υδρογόνωσης του  $\text{CO}_2$  χωρίς καταλύτη.

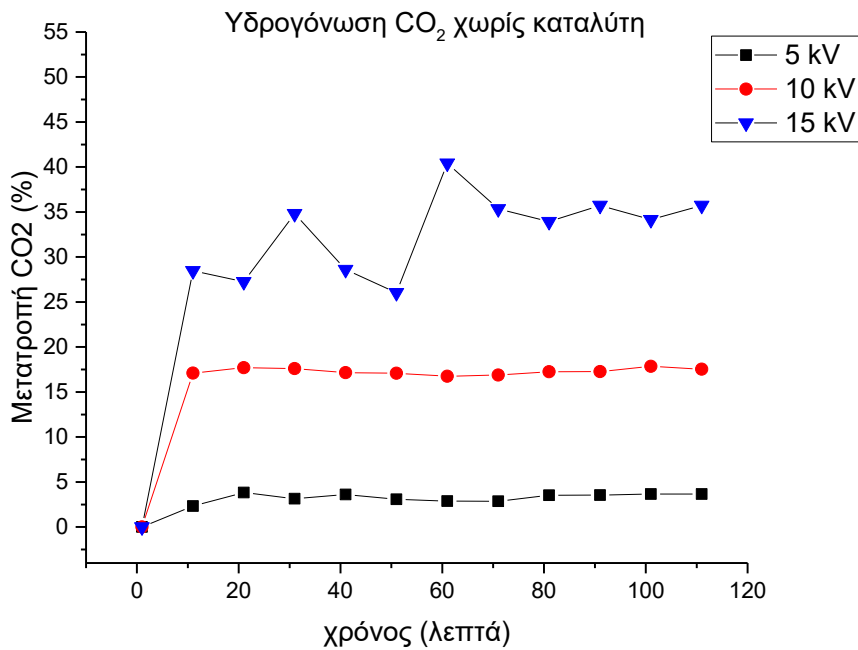
Οι μεταβολές θερμοκρασίας του αντιδραστήρα και ισχύος σε watt σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις παρουσιάζονται στην Εικόνα 37. Η θερμοκρασία και η ισχύς αυξάνονται με την υψηλότερη τάση.





Εικόνα 37. Διάγραμμα μεταβολών θερμοκρασιών (°C) και ισχύος (kW) σε συνάρτηση με το χρόνο σε διαφορετικές τάσεις

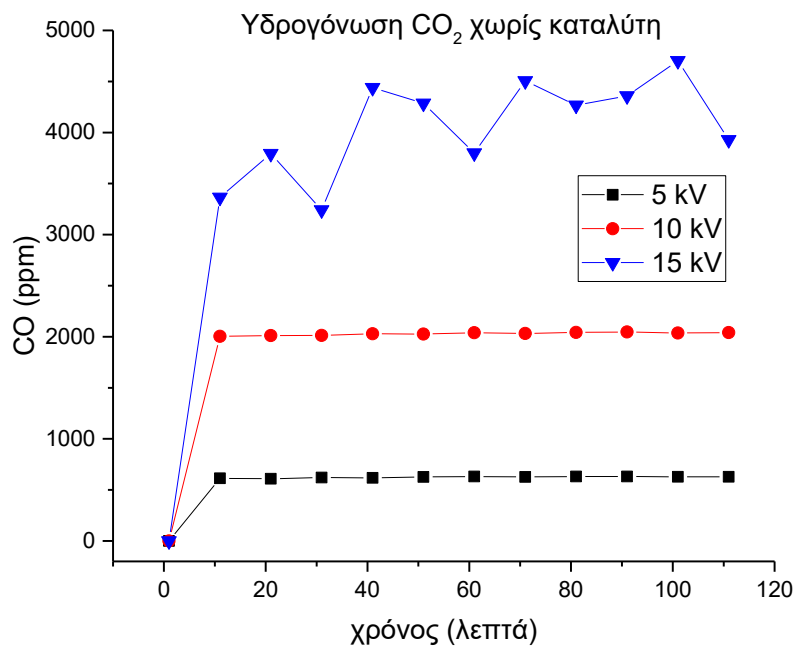
Οι μετατροπές του CO<sub>2</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις φαίνονται στην Εικόνα 38. Μεγαλύτερες μετατροπές σημειώνονται σε υψηλότερες τάσεις.



Εικόνα 38. Διάγραμμα μεταβολών CO<sub>2</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις

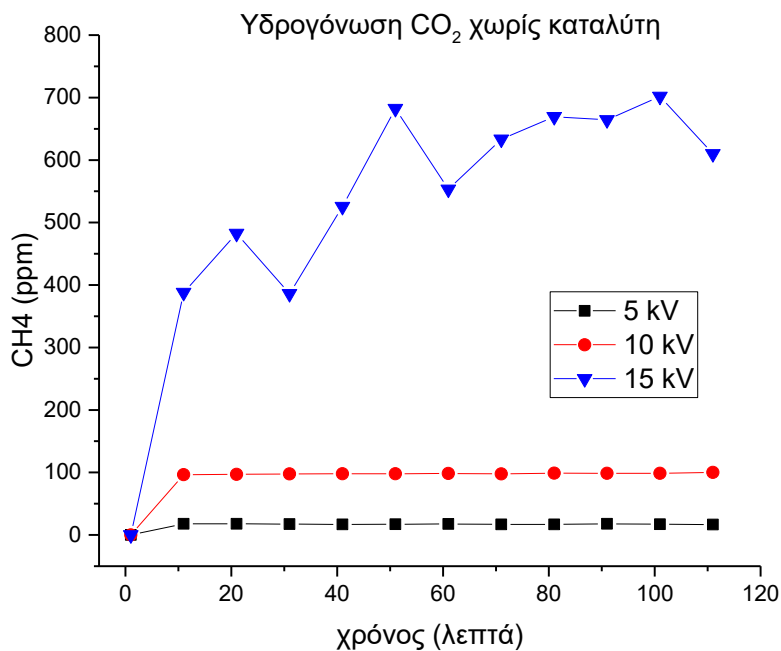
## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στην Εικόνα 39 και Εικόνα 40 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των προϊόντων CO και CH<sub>4</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις 5, 10 και 15 kV. Η αύξηση της τάσης προκαλεί την αύξηση της συγκέντρωσης των προϊόντων.



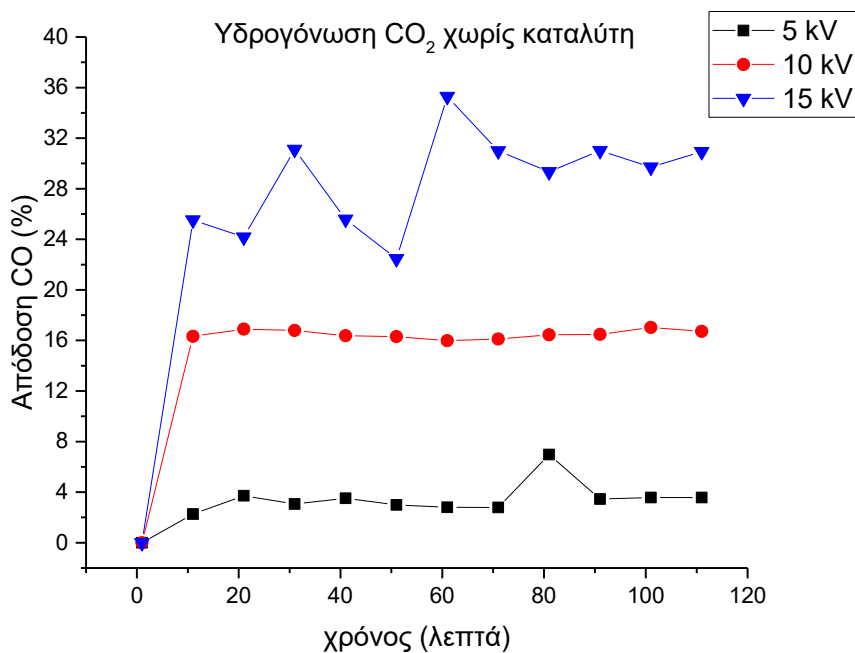
Εικόνα 39. Διάγραμμα συγκεντρώσεων μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε συνάρτηση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τάσεις

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

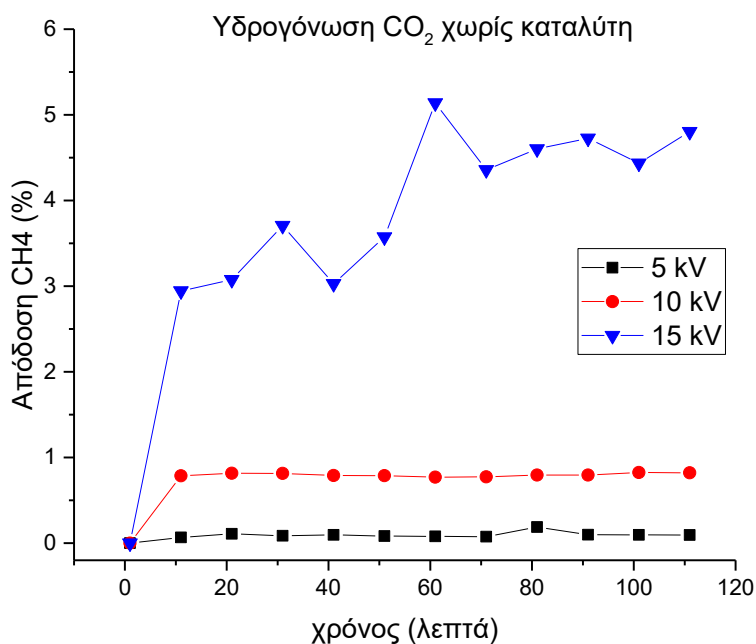


Εικόνα 40. Διάγραμμα συγκεντρώσεων μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε συνάρτηση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τάσεις

Στη συνέχεια (Εικόνα 41, Εικόνα 42) παρουσιάζονται οι αποδόσεις των προϊόντων σε συνάρτηση με το χρόνο. Έχουμε υψηλότερες αποδόσεις για μεγαλύτερες τάσεις.

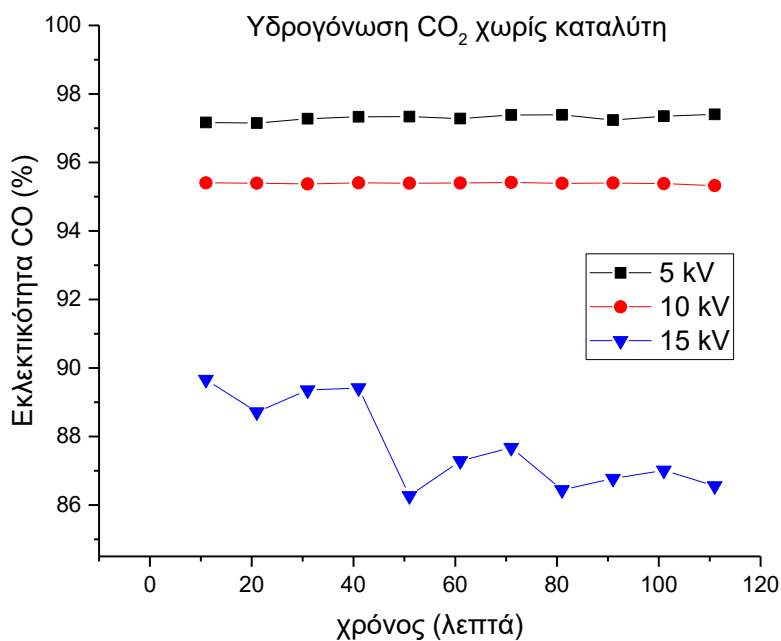


Εικόνα 41. Διάγραμμα απόδοσης CO σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις

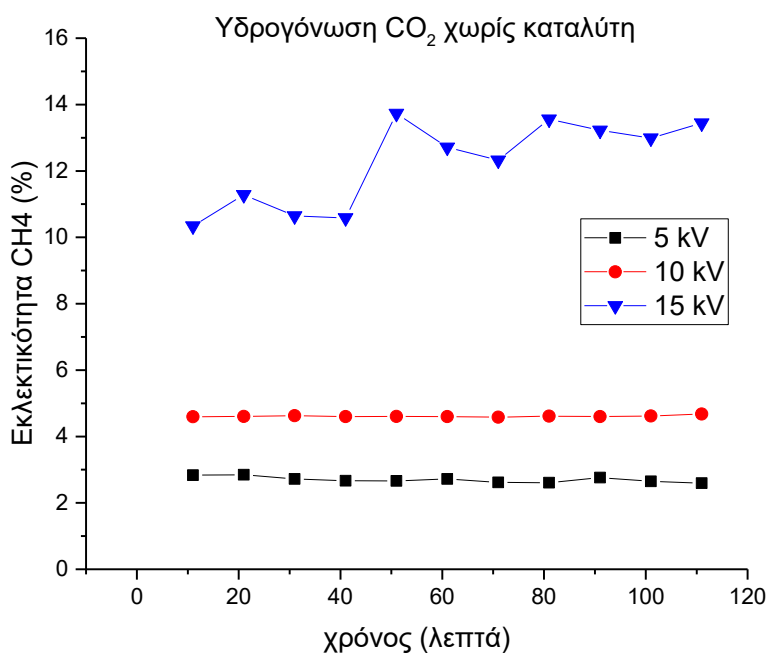


Εικόνα 42. Διάγραμμα απόδοσης CH<sub>4</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις

Οι εκλεκτικότητες των προϊόντων φαίνονται στη συνέχεια (Εικόνα 43, Εικόνα 44). Με την αύξηση της τάσης η εκλεκτικότητα του μεθανίου αυξάνεται ενώ του μονοξειδίου του άνθρακα μειώνεται.



Εικόνα 43. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CO σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις



Εικόνα 44. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CH<sub>4</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις

#### 4.2.2 2<sup>es</sup> μετρήσεις: Υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> με καταλύτη

Για τα επόμενα πειράματα εισάχθηκε μία λωρίδα καταλύτη κατά μήκος του πάνω μέρους του αντιδραστήρα. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζεται πόσο ζυγίζει ο κάθε καταλύτης, πόσα σφαιρίδια εισάχθηκαν και πόσο όγκο τελικά κατέλαβαν.

Πίνακας 1. Ζύγισμα και μετρήσεις καταλυτών

Καταλύτης	m (μάζα καταλύτη)	m <sub>1</sub> (μάζα σφαιριδίου)	N (αριθμός σφαιριδίων)	V <sub>cat</sub> (όγκος καταλύτη)
	g	g		cm <sup>3</sup>
CeO <sub>2</sub>	0,7488	0,0075	100	0,257244
CeO <sub>2</sub> / Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,7483	0,0058	129	0,331845
CeO <sub>2</sub> + Cu-powder	0,749	0,0073	103	0,264961

Για να υπολογιστεί ο όγκος του καταλύτη υπολογίστηκε ο όγκος των σφαιριδίων. Γίνεται η παραδοχή ότι οι καταλύτες έχουν σφαιρικό σχήμα. Άρα ο κάθε καταλύτης με διάμετρο  $\phi = 1,7 \text{ mm}$  έχει όγκο:  $V_{\text{σφαιρ}} = \frac{4}{3} * \pi * \left(\frac{\phi}{2}\right)^3 = 0,00257 \text{ cm}^3$

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Επομένως χρησιμοποιώντας ως όγκο καταλύτη τον μέσο όρο των τριών:  $V_{\text{cat}} = 0,2847 \text{ cm}^3$ , για παροχή τροφοδοσίας  $Q = 70 \text{ ml/min}$ , υπολογίζεται:

$$\text{GHSV} = 14753,23 \text{ h}^{-1}$$

Οι παροχές κάτω από  $70 \text{ ml/min}$  οδήγησαν σε ροές του  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2$  που δεν παρέμεναν σταθερές λόγω αστάθειας του εξοπλισμού ανάμιξης αερίων.

Οι ροές που χρησιμοποιήθηκαν είναι  $64,75 \text{ ml/min}$  για το ήλιο ( $\text{He}$ ),  $1,05 \text{ ml/min}$  για το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και  $4,20 \text{ ml/min}$  για το υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ) (αναλογία  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$ ).

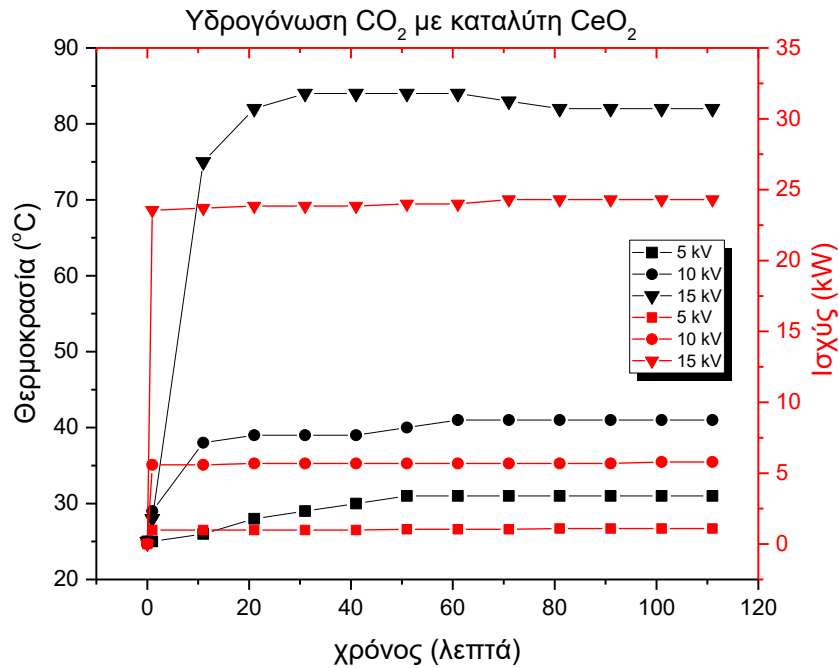
### 4.2.2.1 Καταλύτης $\text{CeO}_2$

Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε αρχικά είναι το οξείδιο του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$  beads που έγιναν από τη Δρ. Γεωργία Σουρκούνη στο Clausthal University of Technology, Germany με τη μέθοδο inverse micelle phase) και φαίνεται στην Εικόνα 45.



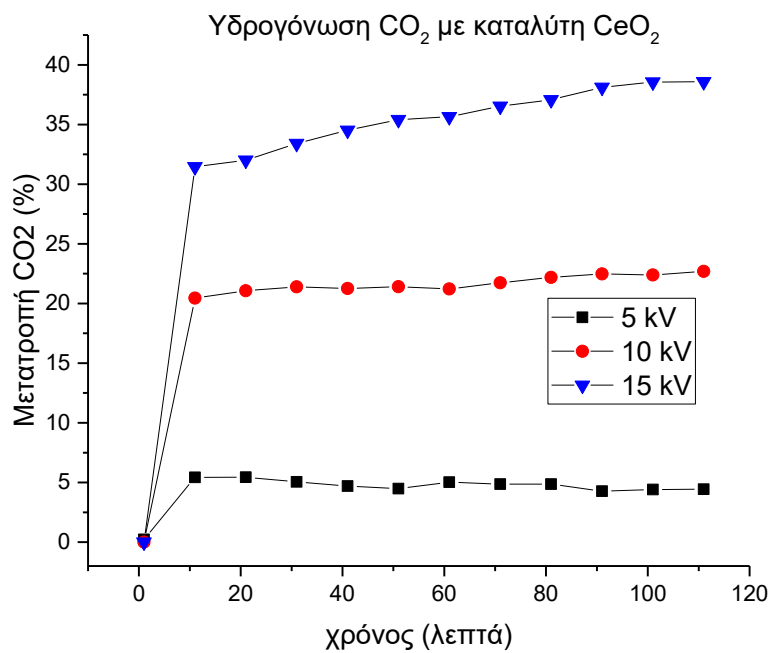
Εικόνα 45.  $\text{CeO}_2$  beads

Οι μεταβολές θερμοκρασίας του αντιδραστήρα και ισχύος σε watt σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις παρουσιάζονται στην Εικόνα 46. Η θερμοκρασία και η ισχύς αυξάνονται με την υψηλότερη τάση.



Εικόνα 46. Διάγραμμα μεταβολών θερμοκρασιών (°C) και ισχύος (kW) σε συνάρτηση με το χρόνο σε διαφορετικές τάσεις

Οι μετατροπές του CO<sub>2</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις φαίνονται στην Εικόνα 47. Μεγαλύτερες μετατροπές σημειώνονται σε υψηλότερες τάσεις.

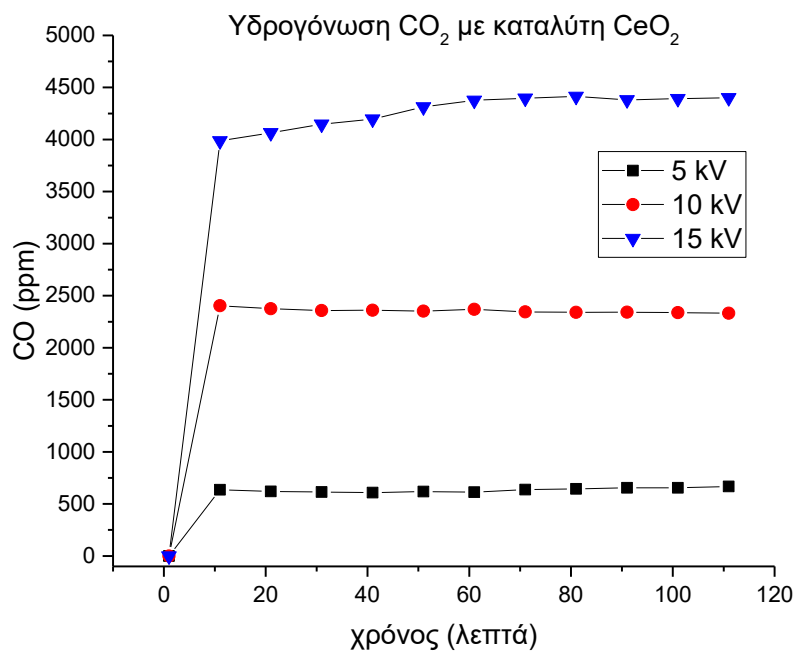


Εικόνα 47. Διάγραμμα μετατροπών CO<sub>2</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις

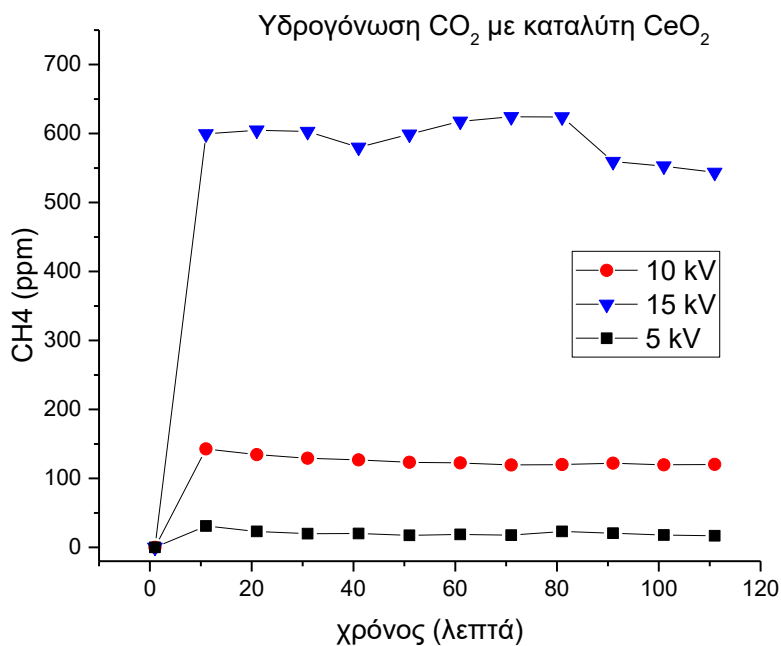


## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στην Εικόνα 48 και Εικόνα 49 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των προϊόντων CO και CH<sub>4</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις 5, 10 και 15 kV. Η αύξηση της τάσης προκαλεί την αύξηση της συγκέντρωσης των προϊόντων.

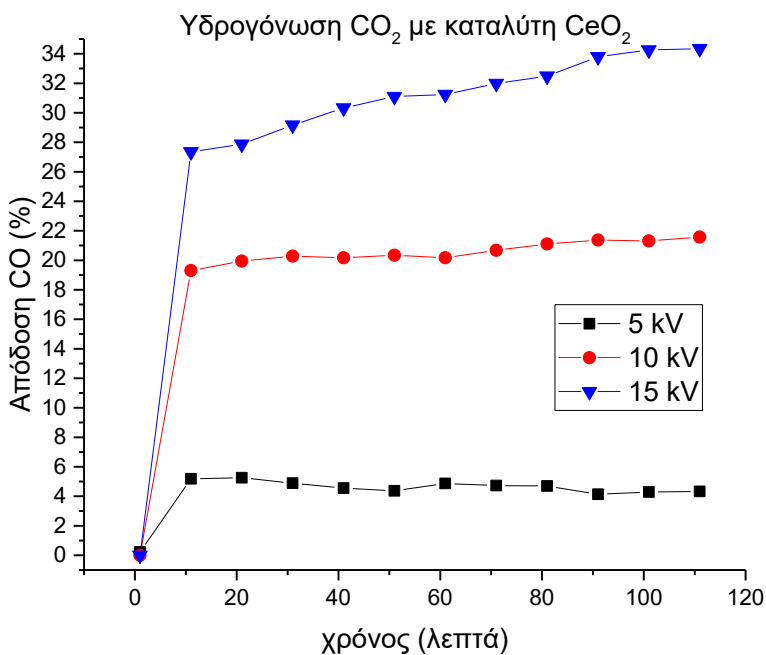


Εικόνα 48. Διάγραμμα συγκέντρωσης μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε συνάρτηση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τάσεις

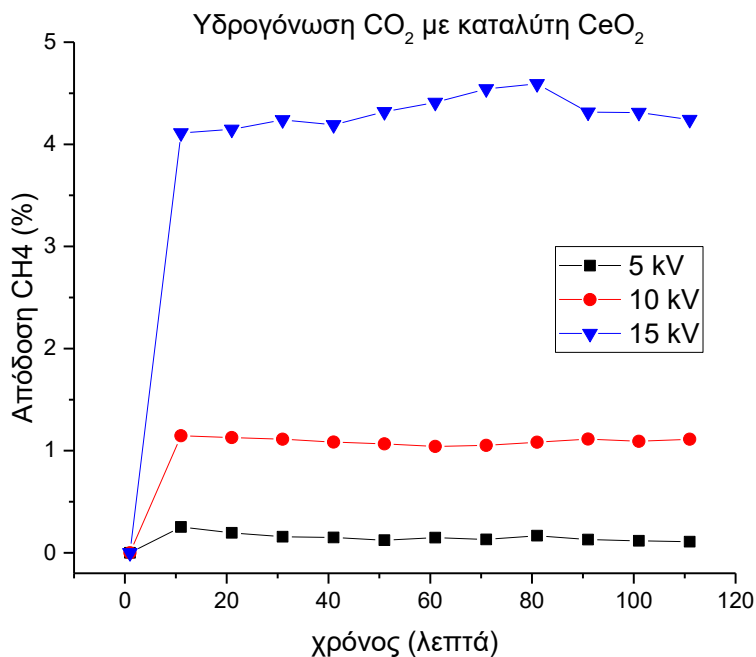


Εικόνα 49. Διάγραμμα συγκέντρωσης μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε συνάρτηση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τάσεις

Στη συνέχεια (Εικόνα 50, Εικόνα 51) παρουσιάζονται οι αποδόσεις των προϊόντων σε συνάρτηση με το χρόνο. Έχουμε υψηλότερες αποδόσεις για μεγαλύτερες τάσεις.

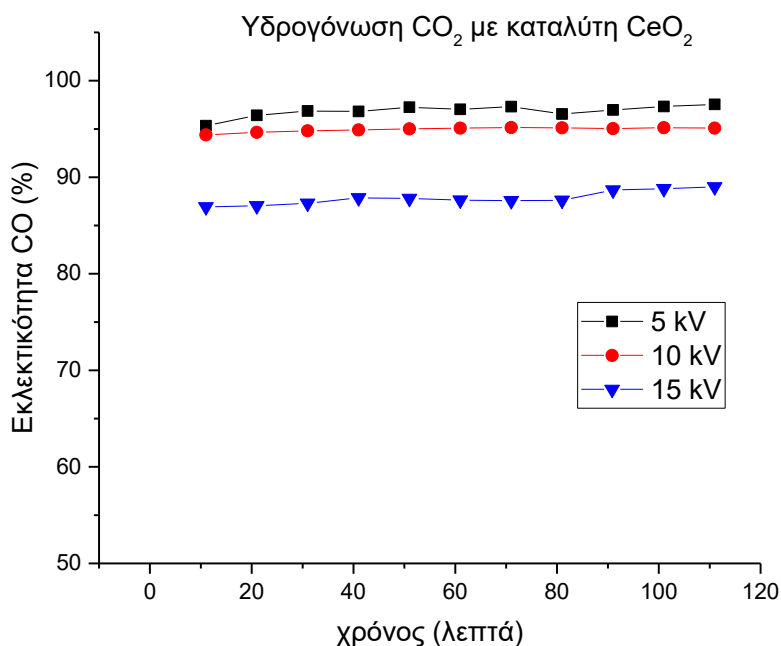


Εικόνα 50. Διάγραμμα απόδοσης CO σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις

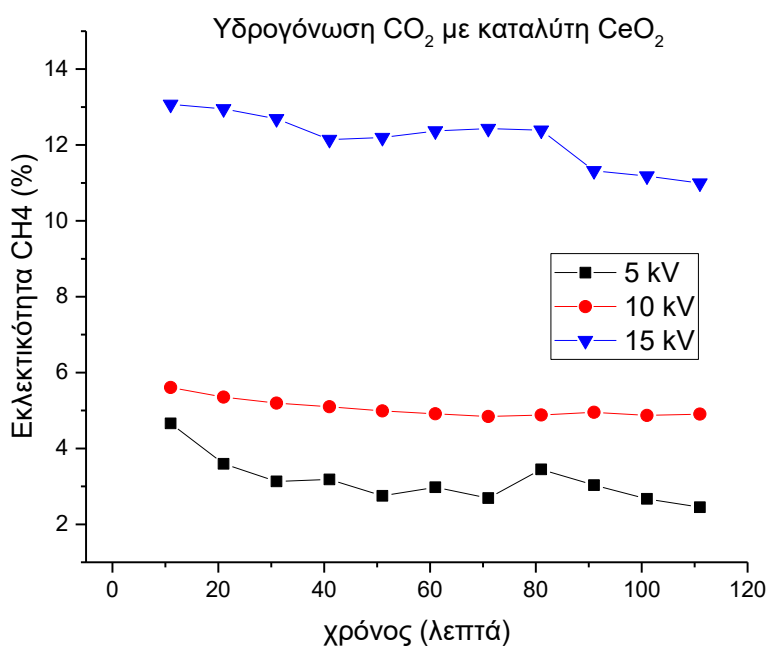


Εικόνα 51. Διάγραμμα απόδοσης CH<sub>4</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις

Οι εκλεκτικότητες των προϊόντων φαίνονται στη συνέχεια (Εικόνα 52, Εικόνα 53). Με την αύξηση της τάσης η εκλεκτικότητα του μεθανίου αυξάνεται ενώ του μονοξειδίου του άνθρακα μειώνεται.



Εικόνα 52. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CO σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις



Εικόνα 53. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CH<sub>4</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις

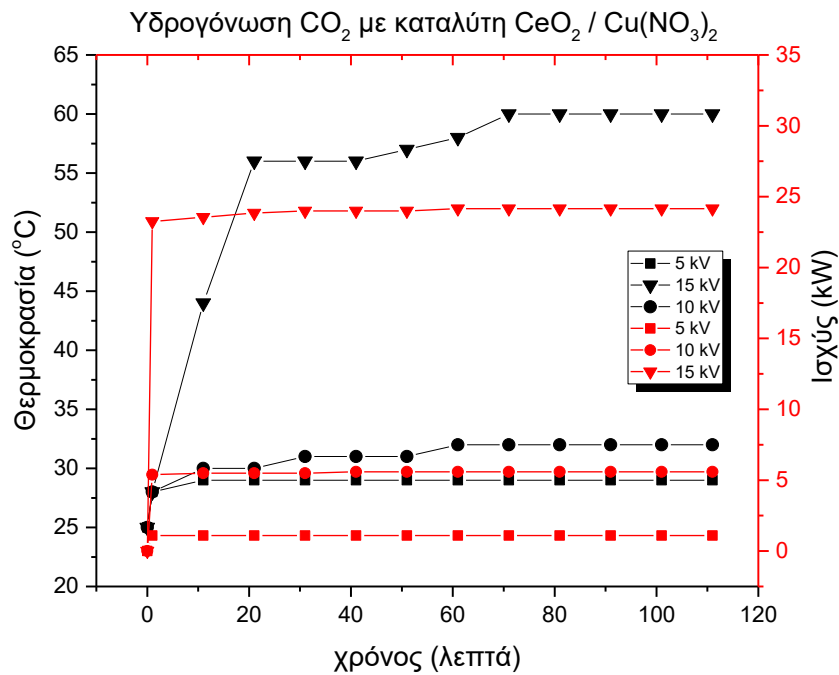
#### 4.2.2.2 Καταλύτης CeO<sub>2</sub> σε Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Ο 2<sup>ος</sup> καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε είναι το οξείδιο του δημητρίου (CeO<sub>2</sub>) εμβαιπισμένο σε νιτρικό χαλκό (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Ο καταλύτης φαίνεται στην Εικόνα 54.



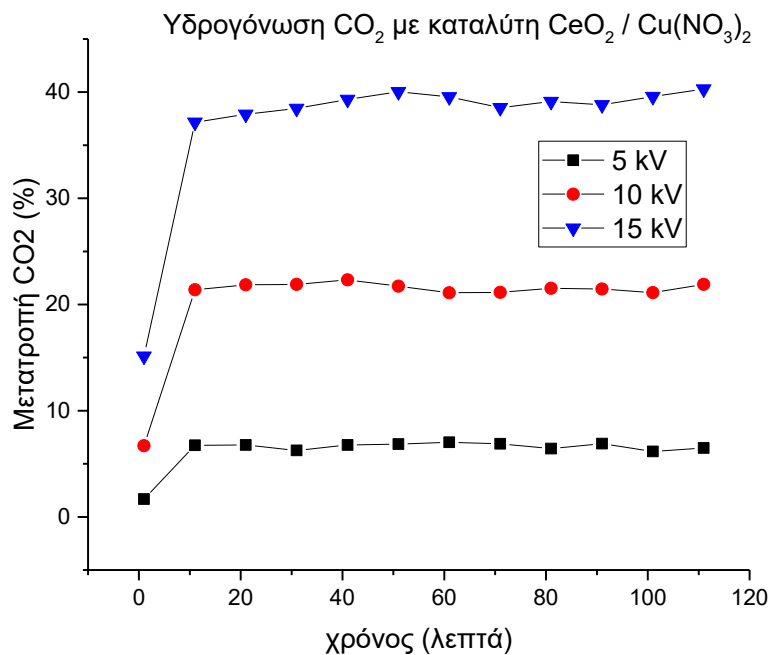
Εικόνα 54. CeO<sub>2</sub> beads in Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Οι μεταβολές θερμοκρασίας του αντιδραστήρα και ισχύος σε watt σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις παρουσιάζονται στην Εικόνα 55. Η θερμοκρασία και η ισχύς αυξάνονται με την υψηλότερη τάση.



Εικόνα 55. Διάγραμμα μεταβολών θερμοκρασιών (°C) και ισχύος (kW) σε συνάρτηση με το χρόνο σε διαφορετικές τάσεις

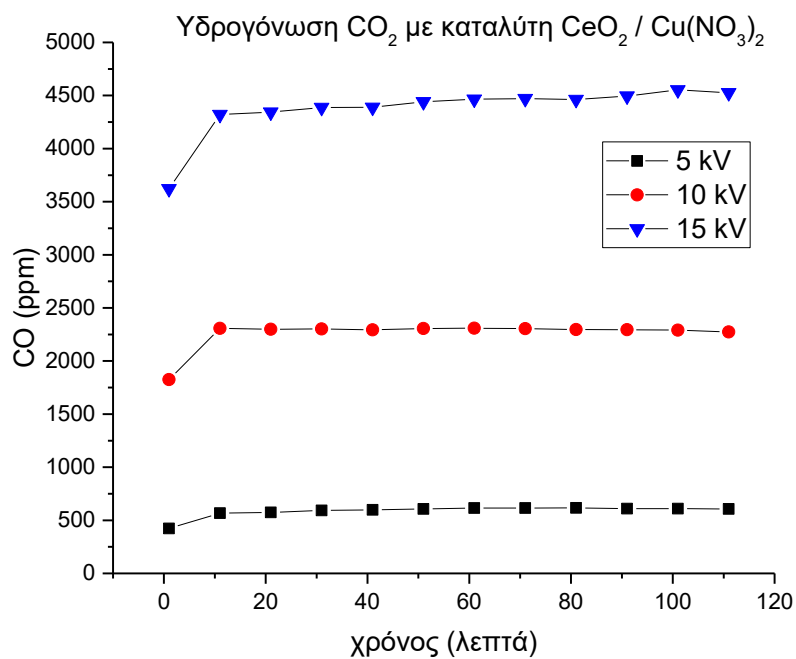
Οι μετατροπές του CO<sub>2</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις φαίνονται στην Εικόνα 56. Μεγαλύτερες μετατροπές σημειώνονται σε υψηλότερες τάσεις.



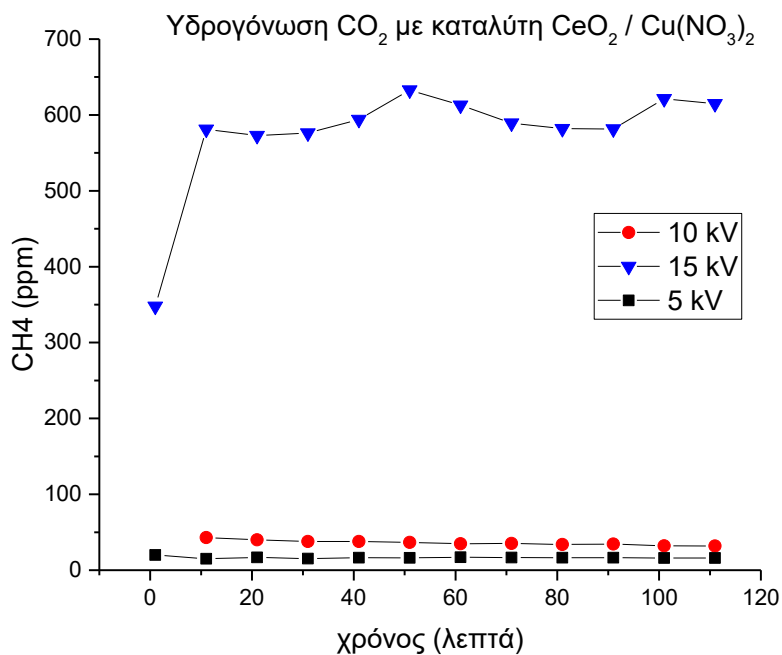
Εικόνα 56. Διάγραμμα μετατροπών CO<sub>2</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στην Εικόνα 57 και Εικόνα 58 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των προϊόντων CO και CH<sub>4</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις 5, 10 και 15 kV. Η αύξηση της τάσης προκαλεί την αύξηση της συγκέντρωσης των προϊόντων.

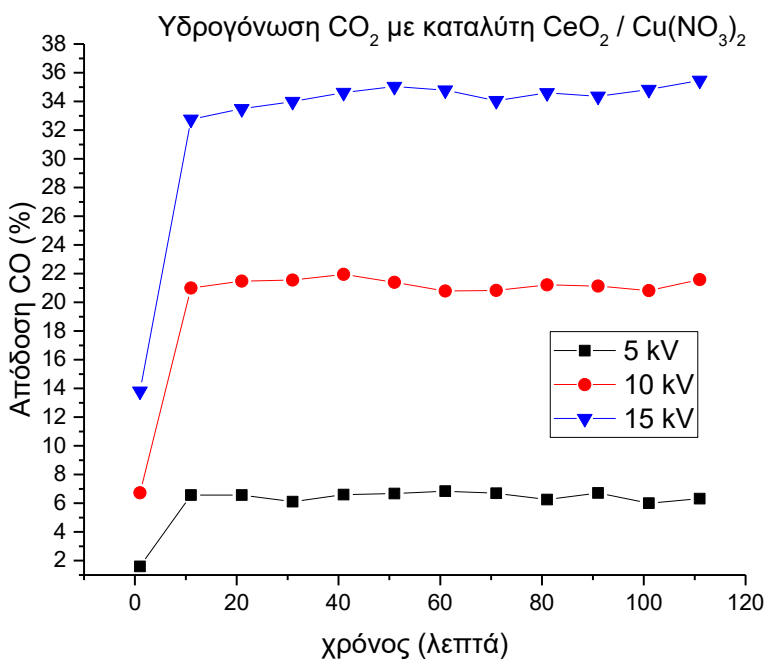


Εικόνα 57. Διάγραμμα συγκέντρωσης μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε συνάρτηση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τάσεις



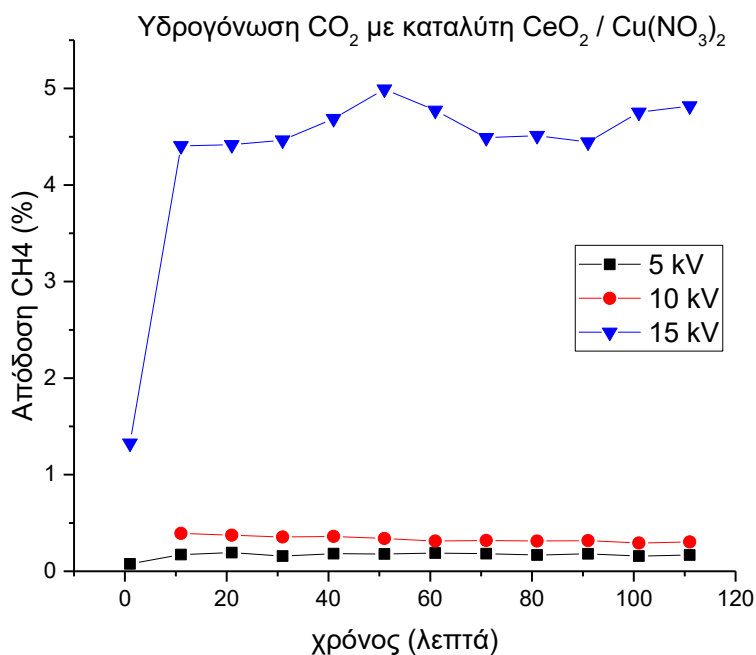
Εικόνα 58. Διάγραμμα συγκέντρωσης μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε συνάρτηση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τάσεις

Στη συνέχεια (Εικόνα 59, Εικόνα 60) παρουσιάζονται οι αποδόσεις των προϊόντων σε συνάρτηση με το χρόνο. Έχουμε υψηλότερες αποδόσεις για μεγαλύτερες τάσεις.



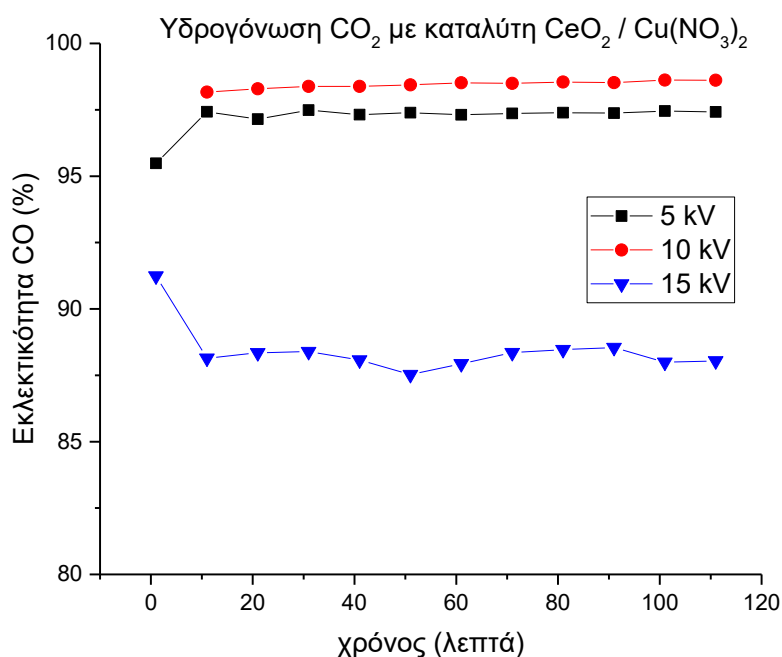
Εικόνα 59. Διάγραμμα απόδοσης CO σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις



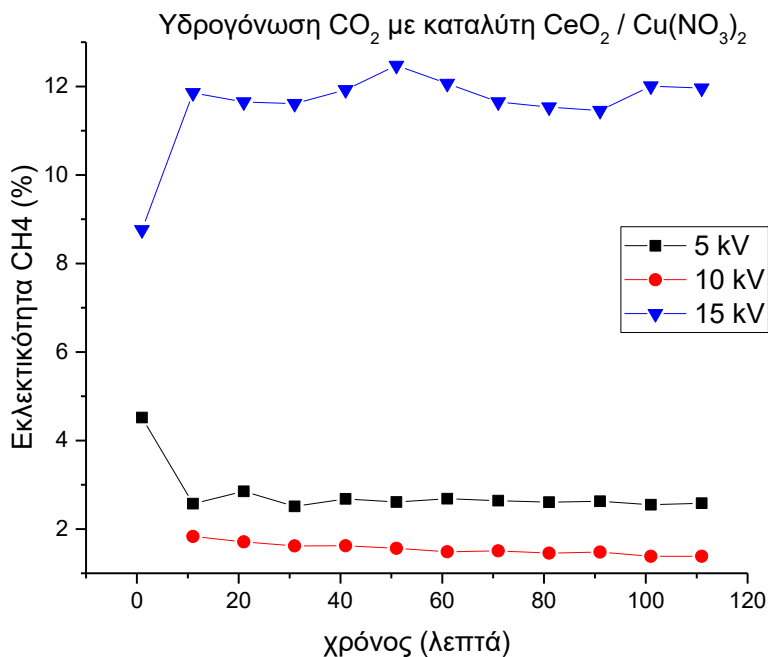


Εικόνα 60. Διάγραμμα απόδοσης CH<sub>4</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις

Οι εκλεκτικότητες των προϊόντων φαίνονται στη συνέχεια (Εικόνα 61, Εικόνα 62). Με την αύξηση της τάσης η εκλεκτικότητα του μεθανίου αυξάνεται ενώ του μονοξειδίου του άνθρακα μειώνεται.



Εικόνα 61. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CO σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις



Εικόνα 62. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CH<sub>4</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις

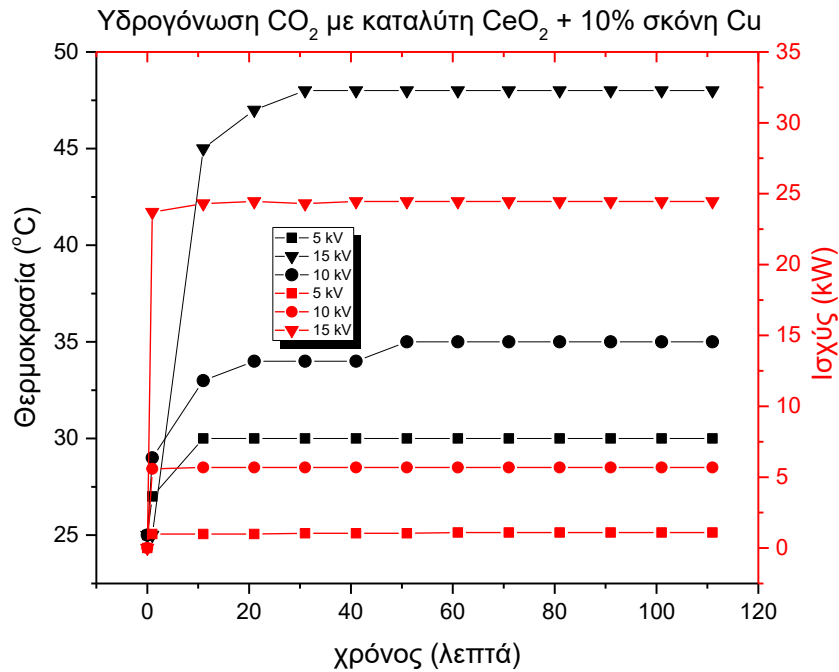
#### 4.2.2.3 Καταλύτης CeO<sub>2</sub> + 10% Cu-powder

Ο 3<sup>ος</sup> καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε είναι το οξείδιο του δημητρίου (CeO<sub>2</sub>) αναμειγμένο με 10% σκόνη χαλκού (Cu). Ο καταλύτης φαίνεται στην Εικόνα 63.



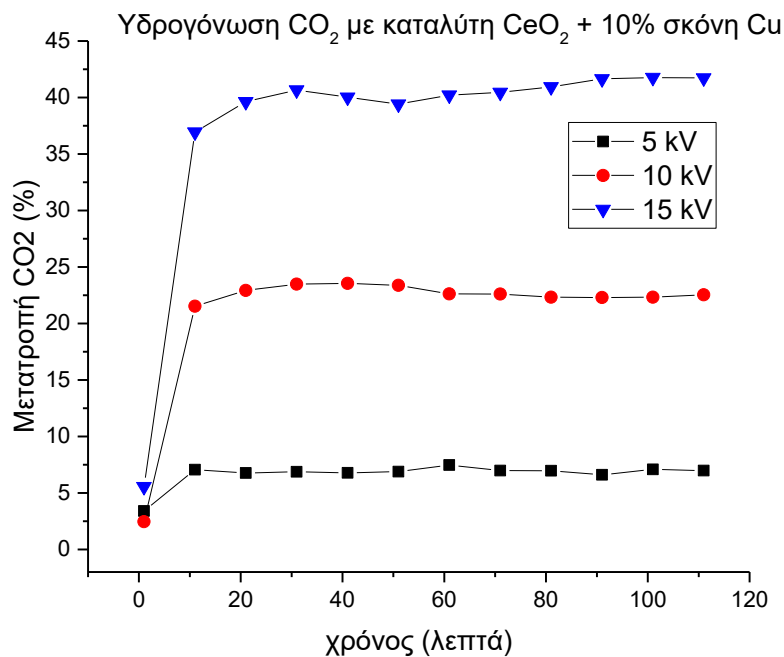
Εικόνα 63. CeO<sub>2</sub> beads + 10% powder

Οι μεταβολές θερμοκρασίας του αντιδραστήρα και ισχύος σε watt σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις παρουσιάζονται στην Εικόνα 64. Η θερμοκρασία και η ισχύς αυξάνονται με την υψηλότερη τάση.



Εικόνα 64. Διάγραμμα μεταβολών θερμοκρασιών (°C) και ισχύος (kW) σε συνάρτηση με το χρόνο σε διαφορετικές τάσεις

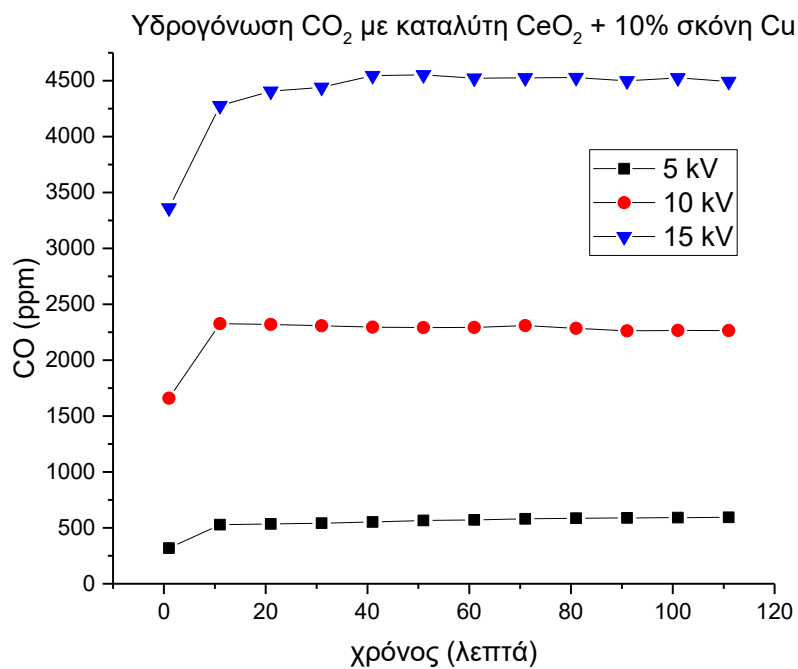
Οι μετατροπές του CO<sub>2</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις φαίνονται στην Εικόνα 65. Μεγαλύτερες μετατροπές σημειώνονται σε υψηλότερες τάσεις.



Εικόνα 65. Διάγραμμα μετατροπών CO<sub>2</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις

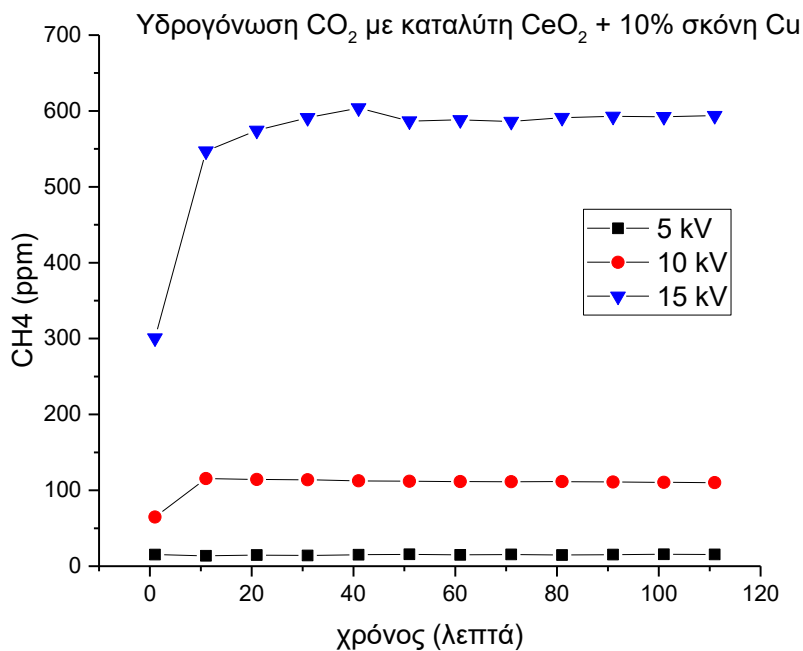
## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στην Εικόνα 66 και Εικόνα 67 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των προϊόντων CO και CH<sub>4</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις 5, 10 και 15 kV. Η αύξηση της τάσης προκαλεί την αύξηση της συγκέντρωσης των προϊόντων.



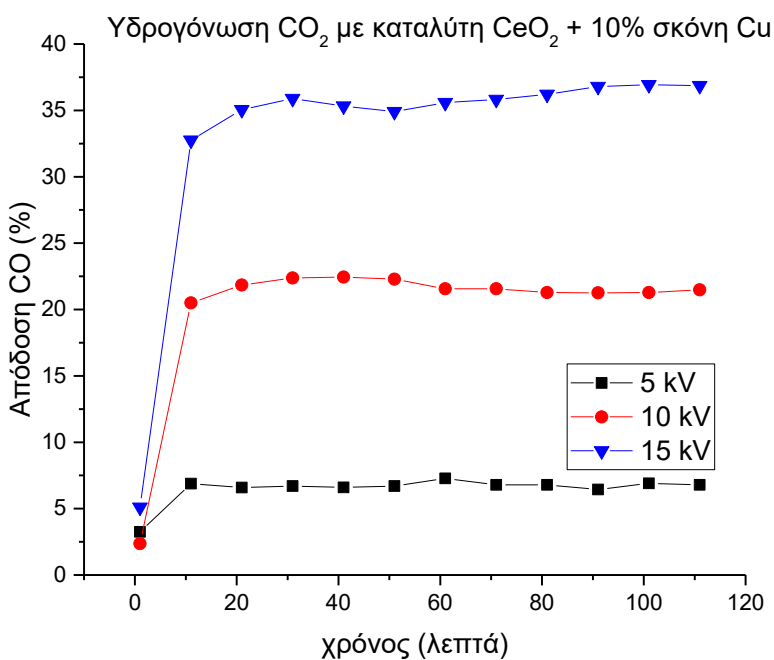
Εικόνα 66. Διάγραμμα συγκέντρωσης μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε συνάρτηση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τάσεις

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

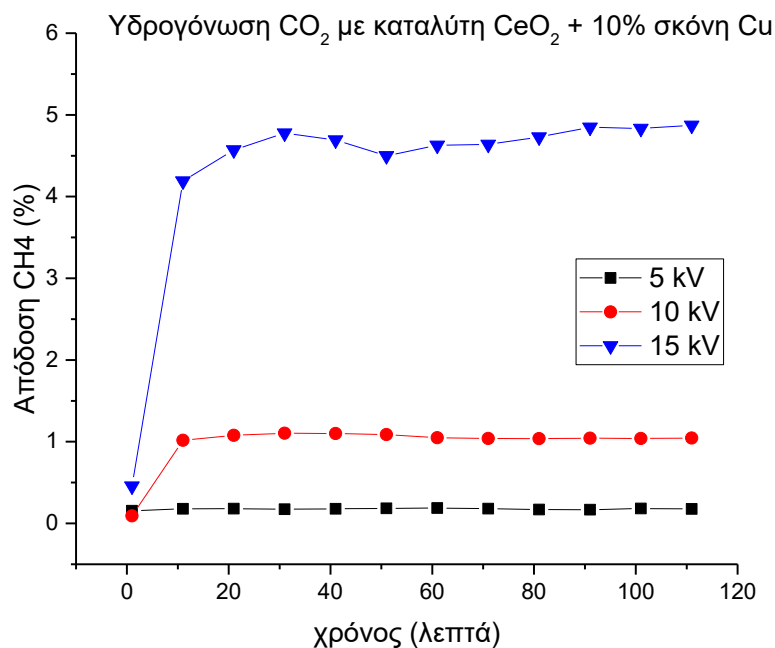


Εικόνα 67. Διάγραμμα συγκέντρωσης μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε συνάρτηση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τάσεις

Στη συνέχεια (Εικόνα 68, Εικόνα 69) παρουσιάζονται οι αποδόσεις των προϊόντων σε συνάρτηση με το χρόνο. Έχουμε υψηλότερες αποδόσεις για μεγαλύτερες τάσεις.

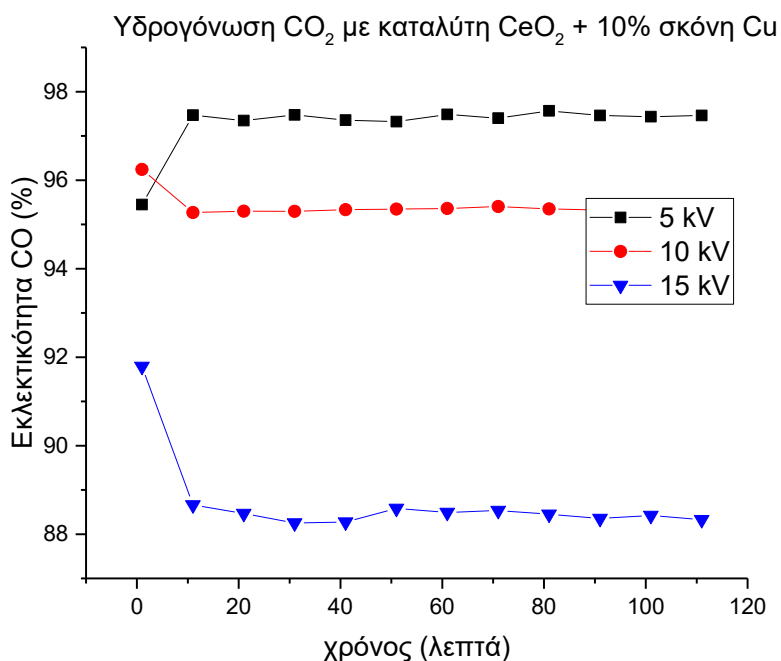


Εικόνα 68. Διάγραμμα απόδοσης CO σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις

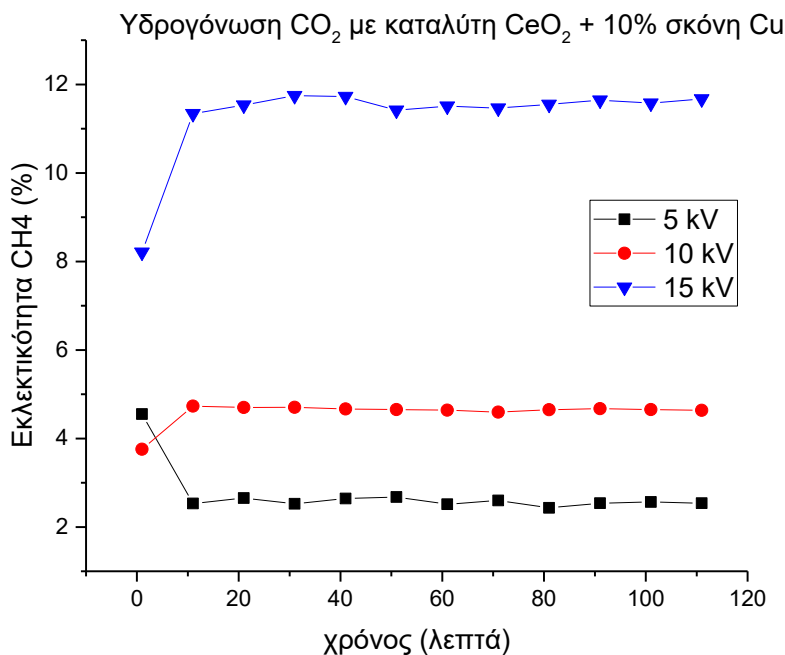


Εικόνα 69. Διάγραμμα απόδοσης CH<sub>4</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις

Οι εκλεκτικότητες των προϊόντων φαίνονται στη συνέχεια (Εικόνα 70, Εικόνα 71). Με την αύξηση της τάσης η εκλεκτικότητα του μεθανίου αυξάνεται ενώ του μονοξειδίου του άνθρακα μειώνεται.



Εικόνα 70. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CO σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις



Εικόνα 71. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CH<sub>4</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικές τάσεις

#### 4.2.3 Σχολιασμός αποτελεσμάτων – Σύγκριση πειραμάτων

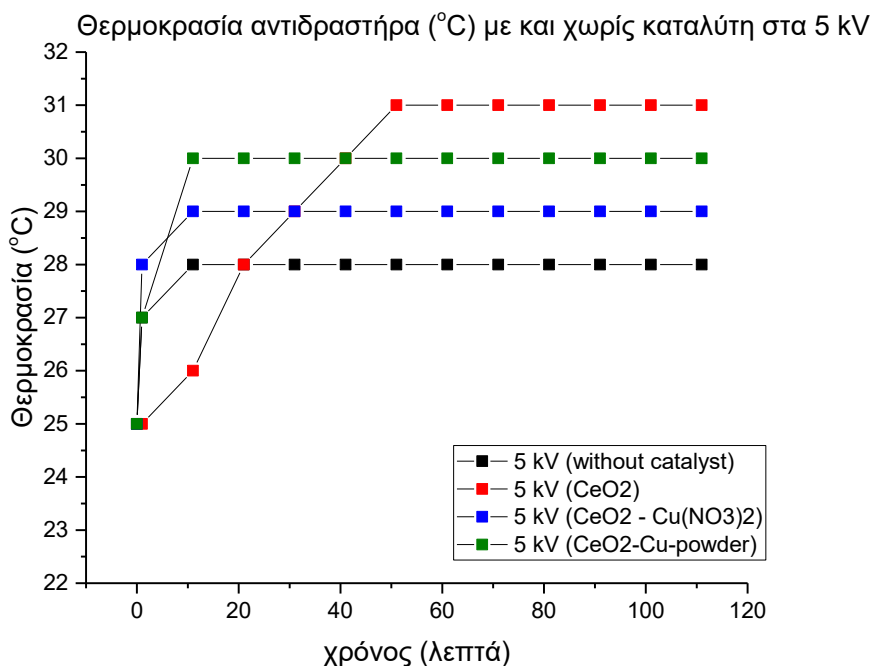
##### 4.2.3.1 Θερμοκρασία αντιδραστήρα κάθε πειράματος

Σε κάθε πείραμα η θερμοκρασία του αντιδραστήρα μεταβλήθηκε λόγω της εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου και των συνθηκών της κάθε αντίδρασης. Δίπλα στον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε ανεμιστήρας σε κάθε πείραμα για την αποφυγή των πολύ υψηλών θερμοκρασιών που θα προκαλούσαν πρόβλημα στον αντιδραστήρα. Η διαφορετική επιλογή θέσης του ανεμιστήρα μπορεί να έχει επηρεάσει σε μικρό βαθμό τις τελικές θερμοκρασίες που αναγράφονται.

Συγκρίθηκαν οι θερμοκρασίες του αντιδραστήρα κατά τη δράση των διάφορων καταλυτών στις διαφορετικές τάσεις 5, 10 και 15 kV. Παρακάτω παρουσιάζεται η κάθε περίπτωση:

Στην Εικόνα 72 παρουσιάζεται η περίπτωση της τάσης των 5 kV:

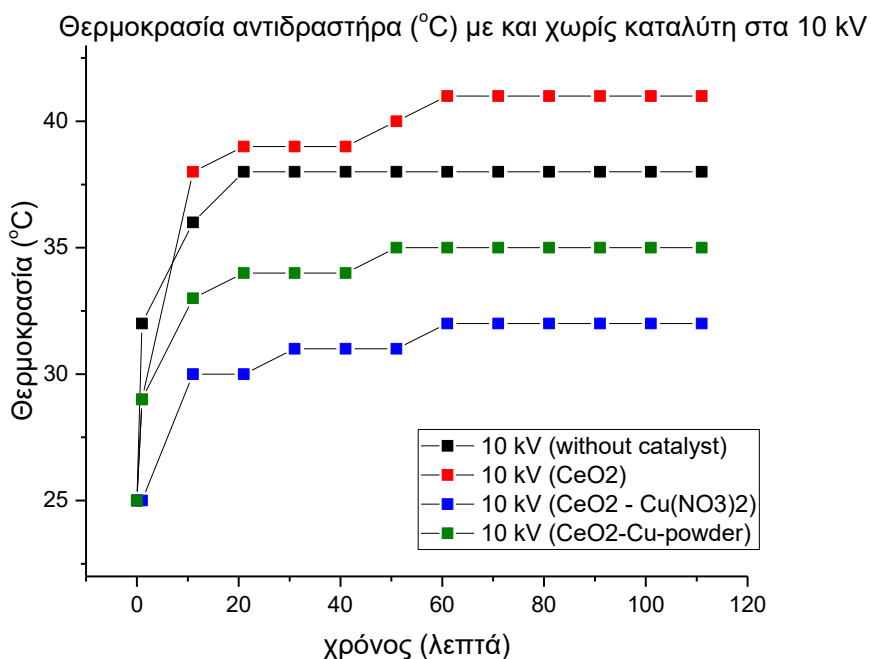




Εικόνα 72. Διάγραμμα μεταβολής θερμοκρασίας αντιδραστήρα με ή χωρίς καταλύτη στα 5 kV

Στα 5 kV οι θερμοκρασίες του αντιδραστήρα στα πειράματα προσέγγισαν τους 28 - 31 °C. Επομένως, παρ' όλο που με τον καταλύτη CeO<sub>2</sub> ο αντιδραστήρας έφτασε την υψηλότερη θερμοκρασία, δεν παρουσιάστηκαν σημαντικές διαφορές.

Στην Εικόνα 73 παρουσιάζεται η περίπτωση της τάσης των 10 kV:

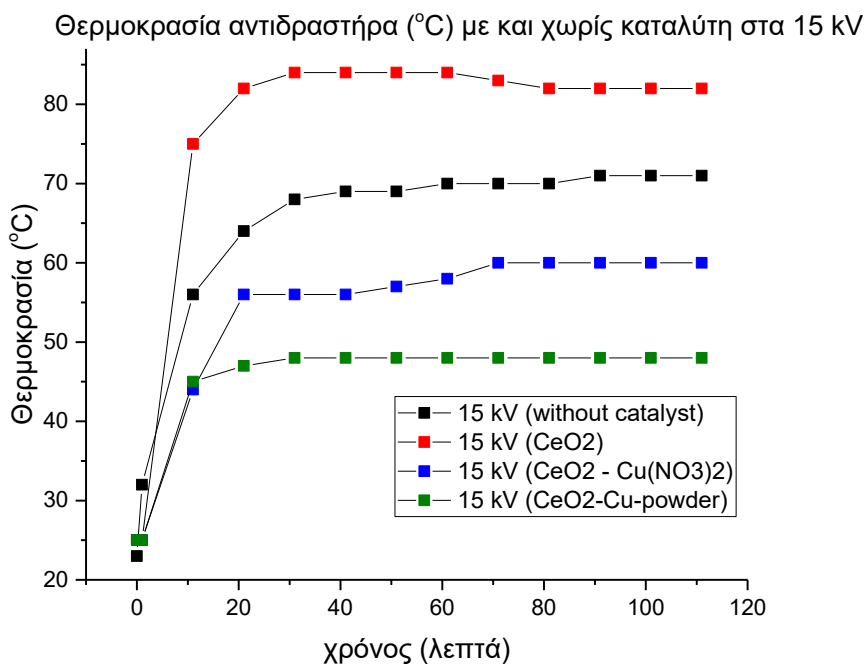


Εικόνα 73. Διάγραμμα μεταβολής θερμοκρασίας αντιδραστήρα με ή χωρίς καταλύτη στα 10 kV

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στα 10 kV οι θερμοκρασίες του αντιδραστήρα στα πειράματα πλησίασαν τους 32 - 41 °C. Παρατηρείται ότι με τον καταλύτη CeO<sub>2</sub> ο αντιδραστήρας έφτασε την υψηλότερη θερμοκρασία, ενώ με τους καταλύτες εμβαπτισμένους και αναμειγμένους με χαλκό ο αντιδραστήρας έφτασε σε μικρότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με το πείραμα χωρίς καταλύτη.

Στην Εικόνα 74 παρουσιάζεται η περίπτωση της τάσης των 15 kV:



Εικόνα 74. Διάγραμμα μεταβολής θερμοκρασίας αντιδραστήρα με ή χωρίς καταλύτη στα 15 kV

Στα 15 kV οι θερμοκρασίες του αντιδραστήρα στα πειράματα έφτασαν τους 48 - 82 °C. Παρατηρείται ότι με τον καταλύτη CeO<sub>2</sub> ο αντιδραστήρας έφτασε για ακόμη μία φορά την υψηλότερη θερμοκρασία, ενώ με τους καταλύτες εμβαπτισμένους και αναμειγμένους με χαλκό στον αντιδραστήρα παρουσιάστηκαν χαμηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με το πείραμα χωρίς καταλύτη. Αυτή η μεγάλη διαφορά θερμοκρασιών υποδεικνύει τη σημασία της δράσης του χαλκού.

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι τελικές θερμοκρασίες στις οποίες έφτασε ο αντιδραστήρας σε κάθε πείραμα.

Πίνακας 2. Θερμοκρασία αντιδραστήρα σε όλα τα πειράματα σε 5, 10 και 15 kV

Πείραμα	Θερμοκρασία αντιδραστήρα (°C)		
	5 kV	10 kV	15 kV
Χωρίς καταλύτη	28	38	71
CeO <sub>2</sub>	31	41	82
CeO <sub>2</sub> / Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	29	32	60
CeO <sub>2</sub> /Cu-powder	30	35	48

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Συμπεραίνεται ότι με τη χρήση καταλύτη  $\text{CeO}_2$  η θερμοκρασία του αντιδραστήρα αυξήθηκε σε σύγκριση τη θερμοκρασία του αντιδραστήρα με τα πειράματα χωρίς καταλύτη. Από την άλλη, η χρήση των καταλυτών του οξειδίου εμβαπτισμένων και αναμειγμένων με χαλκό μείωσε τη θερμοκρασία του αντιδραστήρα συγκριτικά με τα πειράματα χωρίς καταλύτη.

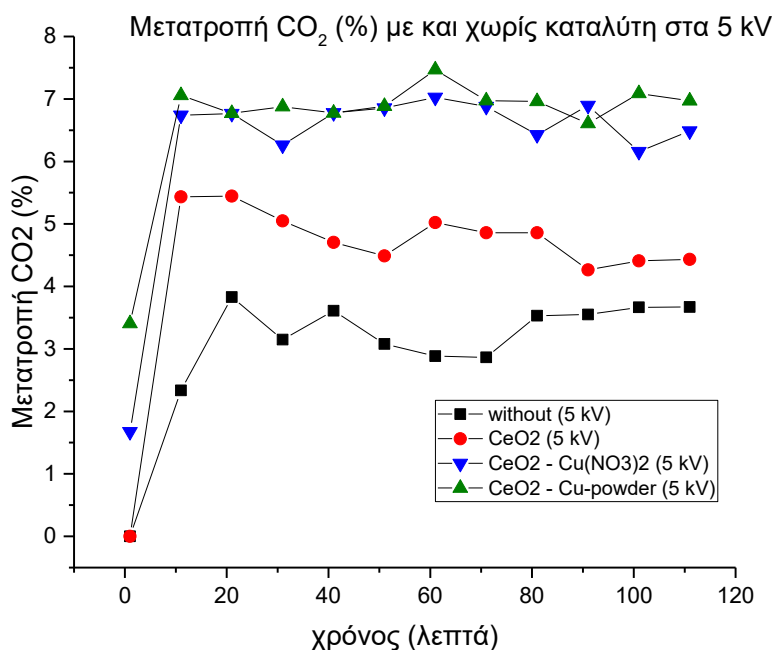
Επομένως, στα πειράματα με την προσθήκη του χαλκού η θερμική χωρητικότητα αυξάνεται και επομένως περιορίζεται η αύξηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα. Ο χαλκός, δηλαδή, απορρόφησε ένα μέρος της παραγόμενης θερμότητας. Παρ' όλα αυτά οι θερμοκρασίες σε κάθε περίπτωση παραμένουν σχετικά χαμηλές, επομένως τέτοιες διαφορές σε μεγαλύτερη κλίμακα μετρήσεων θα ήταν αμελητέες.

Οι υψηλότερες τάσεις αύξησαν τις θερμοκρασίες του αντιδραστήρα καθώς μεταφέρθηκε περισσότερη ενέργεια μεταξύ των ηλεκτροδίων και πολλαπλασιάστηκαν οι συγκρούσεις των σωματιδίων στον αντιδραστήρα. Η μεγαλύτερη θερμοκρασία σημειώθηκε στην περίπτωση των 15 kV με τον καταλύτη  $\text{CeO}_2$  (82 °C).

### 4.2.3.2 Μετατροπές διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ )

Αρχικά συγκρίνονται οι δράσεις των διάφορων καταλυτών στις διαφορετικές τάσεις 5, 10 και 15 kV. Παρακάτω παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες μετατροπές του  $\text{CO}_2$  για κάθε περίπτωση:

Στην Εικόνα 75 παρουσιάζεται η περίπτωση της τάσης των 5 kV:



Εικόνα 75. Διάγραμμα μετατροπών  $\text{CO}_2$  σε συνάρτηση με το χρόνο με ή χωρίς καταλύτη για 5 kV

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

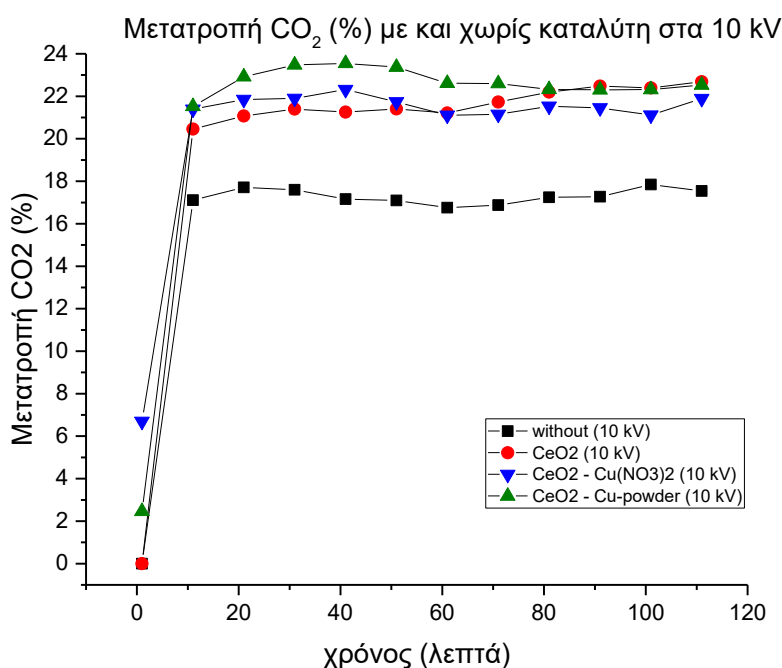
Παρατηρείται πως η χρήση οποιουδήποτε καταλύτη αύξησε τη μετατροπή του CO<sub>2</sub> στα 5 kV. Συγκεκριμένα οι μεγαλύτερες μετατροπές παρουσιάστηκαν με τη χρήση καταλύτη CeO<sub>2</sub> αναμειγμένου με σκόνη Cu. Παρόμοια αποτελέσματα σημείωσε ο καταλύτης εμβαπτισμένος σε Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Με τους καταλύτες εμβαπτισμένους σε Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> και αναμειγμένους με σκόνη Cu το CO<sub>2</sub> μετατράπηκε από το πρώτο λεπτό των μετρήσεων, σε αντίθεση με την υδρογόνωση χωρίς καταλύτη ή με καταλύτη μόνο CeO<sub>2</sub>, όπου οι αντιδράσεις ξεκίνησαν με πιο αργούς ρυθμούς, και εμφανίστηκαν μετατροπές από τη 2<sup>η</sup> μέτρηση (στα 11 λεπτά).

Ακόμα παρατηρείται πως στα πειράματα με καταλύτες η μετατροπή του CO<sub>2</sub> πλησίασε μια σταθερή τιμή από τη 2<sup>η</sup> μόλις μέτρηση, ενώ στο πείραμα χωρίς καταλύτη η μετατροπή αργεί να φτάσει τη μέγιστη τιμή της.

Οι καταλύτες, όπως ήταν αναμενόμενο, επιτάχυναν εμφανώς τις αντιδράσεις και αύξησαν τη μετατροπή του CO<sub>2</sub>. Σημειώθηκε, επίσης, πως η εμβάπτιση και η ανάμιξη των καταλυτών με χαλκό βελτίωσε την απόδοση του καταλύτη CeO<sub>2</sub>, αφού έφτασε σε υψηλότερες μετατροπές πιο γρήγορα.

Στην Εικόνα 76 παρουσιάζεται η περίπτωση της τάσης των 10 kV:



Εικόνα 76. Διάγραμμα μετατροπών CO<sub>2</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο με ή χωρίς καταλύτη για 10 kV

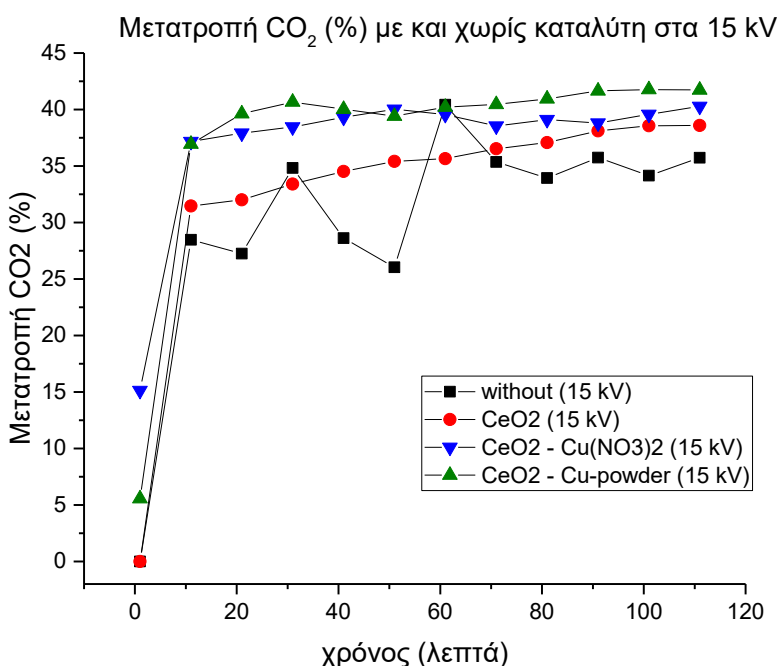
Όπως και στα 5 kV, έτσι και στα 10 kV παρατηρούνται παρόμοια συμπεράσματα. Η χρήση καταλύτη αύξησε τη μετατροπή του CO<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα οι μεγαλύτερες μετατροπές παρουσιάστηκαν με χρήση καταλύτη CeO<sub>2</sub> αναμειγμένου με σκόνη Cu. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσίασαν ο καταλύτης CeO<sub>2</sub> μόνος και ο εμβαπτισμένος μέσα σε Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Με τους καταλύτες εμβαπτισμένους σε  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  και αναμειγμένους με σκόνη  $\text{Cu}$  το  $\text{CO}_2$  μετατράπηκε από το πρώτο λεπτό των μετρήσεων, σε αντίθεση με την υδρογόνωση χωρίς καταλύτη ή με καταλύτη μόνο  $\text{CeO}_2$ , όπου οι αντιδράσεις ξεκίνησαν με πιο αργούς ρυθμούς, και φάνηκαν μετατροπές από τη 2<sup>η</sup> μέτρηση (στα 11 λεπτά).

Όπως ήταν αναμενόμενο οι καταλύτες επιτάχυναν εμφανώς τις αντιδράσεις και αύξησαν τη μετατροπή του  $\text{CO}_2$ . Παρόλα αυτά στις συγκεκριμένες συνθήκες πλάσματος, οι καταλύτες δεν παρουσίασαν μεγάλες διαφορές μεταξύ τους.

Στην Εικόνα 77 παρουσιάζεται η περίπτωση της τάσης των 15 kV:



Εικόνα 77. Διάγραμμα μετατροπών  $\text{CO}_2$  σε συνάρτηση με το χρόνο με ή χωρίς καταλύτη για 15 kV

Όπως και στις υπόλοιπες τάσεις, έτσι και στην υψηλότερη παρατηρείται πως η χρήση οποιουδήποτε καταλύτη αύξησε τη μετατροπή του  $\text{CO}_2$ . Οι μεγαλύτερες μετατροπές παρουσιάστηκαν με χρήση καταλύτη  $\text{CeO}_2$  αναμειγμένου με σκόνη  $\text{Cu}$ .

Με τους καταλύτες εμβαπτισμένους σε  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  και αναμειγμένους με σκόνη  $\text{Cu}$  το  $\text{CO}_2$  μετατράπηκε από το πρώτο λεπτό των μετρήσεων, σε αντίθεση με την υδρογόνωση χωρίς καταλύτη ή με καταλύτη μόνο  $\text{CeO}_2$ , όπου οι αντιδράσεις ξεκίνησαν με πιο αργούς ρυθμούς, και φάνηκαν μετατροπές από τη 2<sup>η</sup> μέτρηση (στα 11 λεπτά).

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 77, στο πείραμα χωρίς καταλύτη η μετατροπή του  $\text{CO}_2$  παρουσίαζε αποκλίσεις από τη μία μέτρηση στην άλλη. Η χρήση των καταλυτών σε μεγάλες τάσεις ομαλοποίησε το αποτέλεσμα και οδήγησε σε πιο σταθερούς ρυθμούς αύξησης των προϊόντων.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Επομένως, οι καταλύτες επιτάχυναν εμφανώς τις αντιδράσεις και αύξησαν τη μετατροπή του CO<sub>2</sub>. Η εμβάπτιση και ανάμειξη των καταλυτών με χαλκό βελτίωσε την απόδοση του καταλύτη CeO<sub>2</sub>, αφού έφτασε σε υψηλότερες μετατροπές πιο γρήγορα.

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται οι μέσες ποσοστιαίες μετατροπές του CO<sub>2</sub> για κάθε πείραμα από τη στιγμή που η μετατροπή έφτασε μια σχετικά σταθερή τιμή.

Πίνακας 3. Μετατροπή CO<sub>2</sub> για όλα τα πειράματα σε 5, 10 και 15 kV

Πείραμα	Μετατροπή CO <sub>2</sub> (%)		
	5 kV	10 kV	15 kV
Χωρίς καταλύτη	3,62	17,29	32,78
CeO <sub>2</sub>	4,82	21,66	35,58
CeO <sub>2</sub> / Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,66	21,58	38,98
CeO <sub>2</sub> / Cu-powder	6,95	22,68	40,31

Συμπεραίνεται ότι ο καταλύτης CeO<sub>2</sub> αναμειγμένος με σκόνη Cu είναι ο καταλληλότερος, αφού με τη χρήση του το CO<sub>2</sub> μετατράπηκε σε μεγαλύτερο ποσοστό (40,3 %) από κάθε άλλο πείραμα και στις τρεις τάσεις.

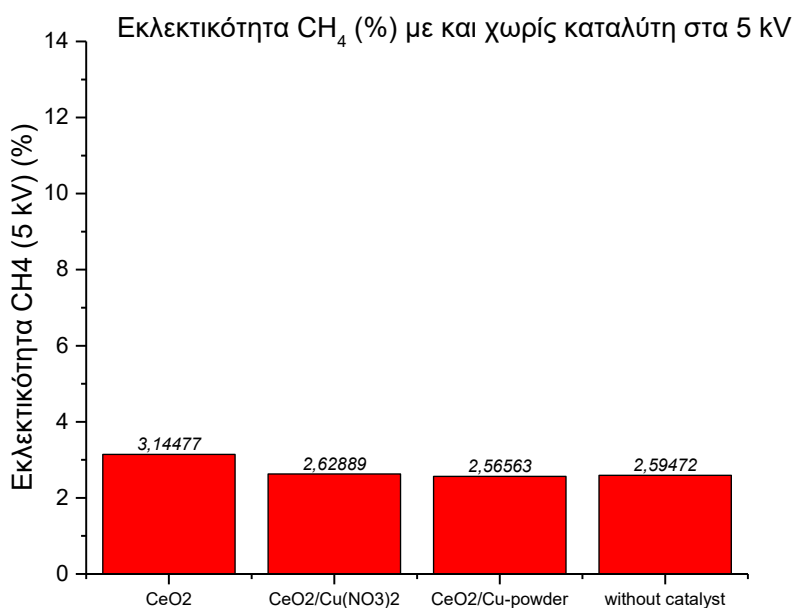
Όπως ήταν αναμενόμενο οι μεγαλύτερες μετατροπές παρουσιάστηκαν στις υψηλότερες τάσεις, δηλαδή στα 15 kV, καθώς υψηλότερη μεταφορά ενέργειας οδήγησε σε περισσότερα δραστικά μόρια, και άρα μεγαλύτερο αριθμό αντιδράσεων.

### 4.2.3.3 Εκλεκτικότητες και αποδόσεις

Στη συνέχεια θα συγκριθούν οι εκλεκτικότητες και οι αποδόσεις κάθε πειράματος. Συγκρίνονται οι δράσεις των διάφορων καταλυτών στις διαφορετικές τάσεις 5, 10 και 15 kV. Παρακάτω παρουσιάζεται η κάθε περίπτωση:

Οι στήλες παρακάτω (Εικόνα 78, Εικόνα 79, Εικόνα 80) προβάλλουν τις μέσες εκλεκτικότητες του CH<sub>4</sub> στις διάφορες περιπτώσεις από τη στιγμή που φτάσουν μια σχετικά σταθερή τιμή, καθώς το CH<sub>4</sub> είναι το πιο επιθυμητό προϊόν.

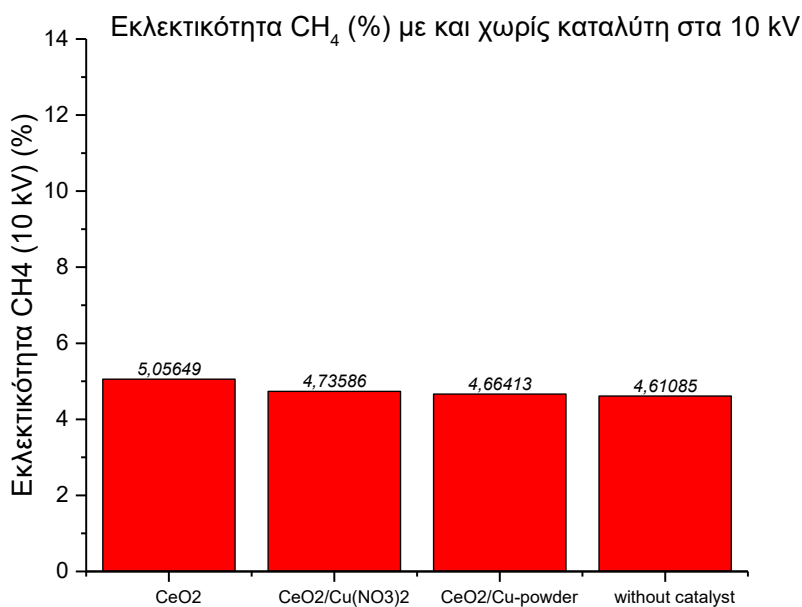
Στην Εικόνα 78 παρουσιάζεται η περίπτωση της τάσης των 5 kV:



Εικόνα 78. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CH<sub>4</sub> με ή χωρίς καταλύτη στα 5 kV

Στα 5 kV η εκλεκτικότητα του CH<sub>4</sub> αυξήθηκε με τη χρήση CeO<sub>2</sub> μόνου, ενώ δεν σημειώθηκε μεγάλη διαφορά με τη χρήση των καταλυτών που είναι εμβαπτισμένοι και αναμειγμένοι με χαλκό.

Στην Εικόνα 79 παρουσιάζεται η περίπτωση της τάσης των 10 kV:

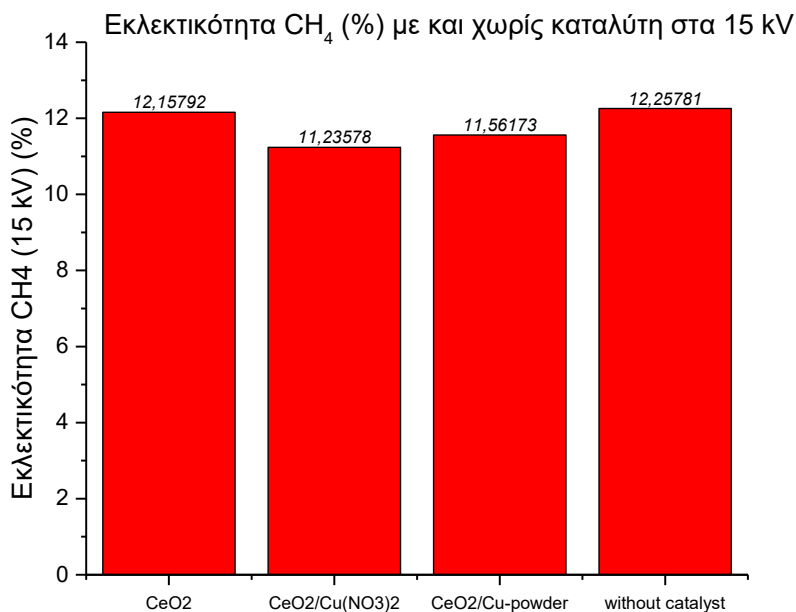


Εικόνα 79. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CH<sub>4</sub> με ή χωρίς καταλύτη στα 10 kV

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στα 10 kV η εκλεκτικότητα του CH<sub>4</sub> αυξήθηκε με τη χρήση οποιουδήποτε καταλύτη. Συγκεκριμένα, η χρήση CeO<sub>2</sub> μόνου οδήγησε στην υψηλότερη εκλεκτικότητα CH<sub>4</sub> συγκριτικά με τους καταλύτες εμβαπτισμένους και αναμειγμένους σε χαλκό.

Στην Εικόνα 80 παρουσιάζεται η περίπτωση της τάσης των 15 kV:



Εικόνα 80. Διάγραμμα εκλεκτικότητας CH<sub>4</sub> με ή χωρίς καταλύτη στα 15 kV

Στα 15 kV η εκλεκτικότητα του CH<sub>4</sub> παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα χωρίς καταλύτη ή με το CeO<sub>2</sub>. Η χρήση των καταλυτών εμβαπτισμένων και αναμειγμένων με χαλκό παρουσίασαν μειωμένα αποτελέσματα συγκριτικά με την υδρογόνωση χωρίς καταλύτη.

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες του CH<sub>4</sub> και του CO για κάθε πείραμα.



## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Πίνακας 4. Εκλεκτικότητα  $CH_4$  και  $CO$  για όλα τα πειράματα σε 5, 10 και 15 kV

Πείραμα	Εκλεκτικότητα (%)					
	$CH_4$	$CO$	$CH_4$	$CO$	$CH_4$	$CO$
	5 kV		10 kV		15 kV	
Χωρίς καταλύτη	2,59	97,41	4,61	95,39	12,26	87,74
$CeO_2$	3,14	96,86	5,06	94,94	12,16	87,84
$CeO_2$ / $Cu(NO_3)_2$	2,63	97,37	4,74	95,26	11,24	88,76
$CeO_2$ / Cu-powder	2,57	97,43	4,66	95,34	11,56	88,44

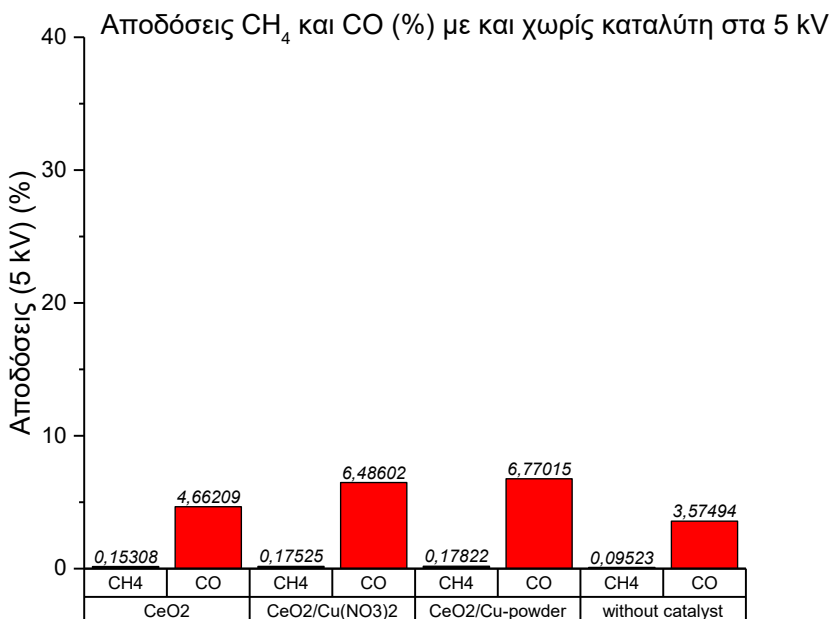
Συμπεραίνεται ότι ο καταλύτης  $CeO_2$  είναι ο καταλληλότερος αφού παρουσίασε τη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε  $CH_4$  από κάθε άλλο πείραμα σε 2 τάσεις και παρόμοια εκλεκτικότητα με την υδρογόνωση χωρίς καταλύτη στην 3<sup>η</sup> τάση.

Επίσης, φαίνεται ότι καθώς αυξάνεται η τάση, αυξάνεται και η εκλεκτικότητα προς το  $CH_4$ .

Με το χρόνο και σε υψηλότερα watt αυξήθηκε η θερμοκρασία του αντιδραστήρα, και ευνοήθηκε η κινητική της αντίδρασης παραγωγής  $CH_4$  (αντίδραση (4)), παρά η ισορροπία, δηλαδή η ενδόθερμη αντίστροφη water-gas (αντίδραση (5)). Επομένως η εκλεκτικότητα προς το  $CH_4$  αυξήθηκε.

Οι στήλες παρακάτω (Εικόνα 81, Εικόνα 82, Εικόνα 83) προβάλλουν τις αποδόσεις του  $CO$  και του  $CH_4$  στις διάφορες περιπτώσεις από τη στιγμή που φτάσουν μια σχετικά σταθερή τιμή.

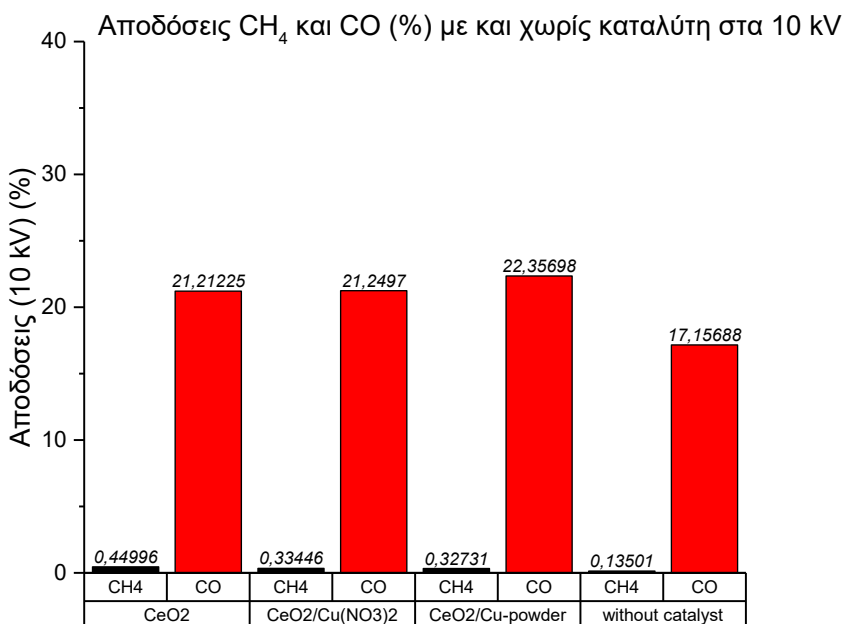
Στην Εικόνα 81 παρουσιάζεται η περίπτωση της τάσης των 5 kV:



Εικόνα 81. Διάγραμμα αποδόσεων CH<sub>4</sub> και CO με ή χωρίς καταλύτη στα 5 kV

Στα 5 kV οι αποδόσεις του CO και του CH<sub>4</sub> αυξήθηκαν με τη χρήση οποιουδήποτε καταλύτη, ενώ οι μεγαλύτερες αποδόσεις σημειώθηκαν με το CeO<sub>2</sub> εμβαπτισμένο και αναμειγμένο με χαλκό.

Στην Εικόνα 82 παρουσιάζεται η περίπτωση της τάσης των 10 kV:

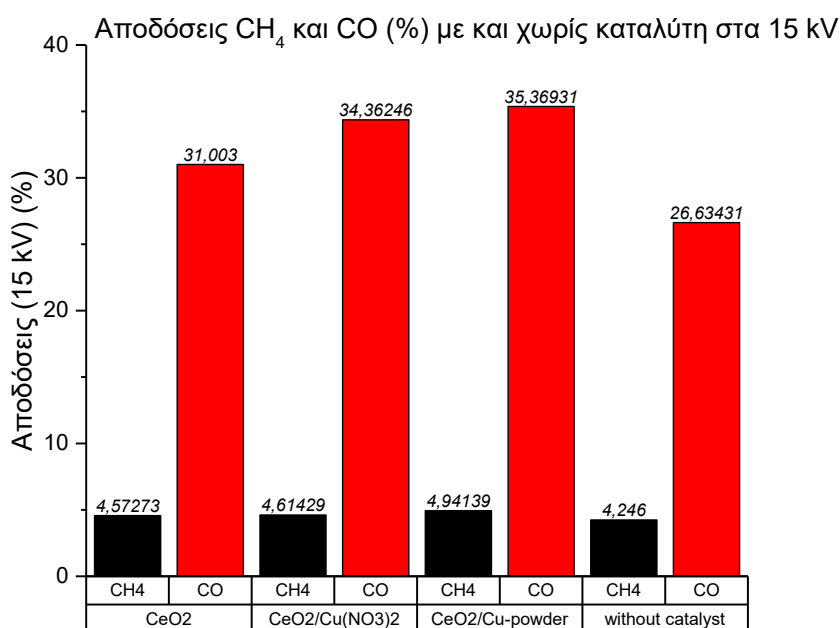


Εικόνα 82. Διάγραμμα αποδόσεων CH<sub>4</sub> και CO με ή χωρίς καταλύτη στα 10 kV

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στα 10 kV η απόδοση του CO αυξήθηκε με τη χρήση του καταλύτη CeO<sub>2</sub> αναμειγμένου με σκόνη Cu, ενώ με τον καταλύτη CeO<sub>2</sub> εμφανίστηκε μεγαλύτερη απόδοση CH<sub>4</sub>.

Στην Εικόνα 83 παρουσιάζεται η περίπτωση της τάσης των 15 kV:



Εικόνα 83. Διάγραμμα αποδόσεων CH<sub>4</sub> και CO με ή χωρίς καταλύτη στα 15 kV

Στα 15 kV οι αποδόσεις του CO και του CH<sub>4</sub> αυξήθηκαν με τη χρήση οποιουδήποτε καταλύτη, ενώ οι μεγαλύτερες αποδόσεις σημειώθηκαν με το CeO<sub>2</sub> εμβαπτισμένο και αναμειγμένο με χαλκό.

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι αποδόσεις του CH<sub>4</sub> και του CO για κάθε πείραμα.

Πίνακας 5. Απόδοση CH<sub>4</sub> και CO για όλα τα πειράματα σε 5, 10 και 15 kV

Πείραμα	Απόδοση (%)					
	CH <sub>4</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO
	5 kV		10 kV		15 kV	
Χωρίς καταλύτη	0,10	3,57	0,80	16,49	4,04	26,82
CeO <sub>2</sub>	0,15	4,66	1,09	20,57	4,31	31,26
CeO <sub>2</sub> / Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,18	6,49	1,02	20,56	4,38	34,60
CeO <sub>2</sub> / Cu-powder	0,18	6,77	1,06	21,63	4,66	35,65

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

---

Συμπεραίνεται ότι με τη χρήση καταλυτών αυξήθηκαν οι αποδόσεις των προϊόντων. Ο καταλύτης  $\text{CeO}_2$  αναμειγμένος με σκόνη  $\text{Cu}$  παρουσίασε τη μεγαλύτερη απόδοση σε  $\text{CO}$ , και τη μεγαλύτερη απόδοση σε  $\text{CH}_4$  στα 5 και 15 kV. Στην περίπτωση απόδοσης  $\text{CH}_4$  στα 10 kV, ο καταλύτης  $\text{CeO}_2$  σημείωσε τη μεγαλύτερη τιμή με μικρή διαφορά από τους υπόλοιπους.

Επομένως, η παρουσία  $\text{Cu}$  βελτιώνει την απόδοση του καταλύτη. Η ιδιότητα οξειδοαναγωγής του διαλύματος που παράγεται είναι ανώτερη. Τα ιόντα χαλκού  $\text{Cu}^{2+}$  βοηθάνε την αναγωγή του δημητρίου  $\text{Ce}^{4+}$  σε  $\text{Ce}^{3+}$ . Όπως φάνηκε στη θεωρία, το  $\text{CeO}_2$  έχει κυβική δομή με στενές διατάξεις. Οι προσθήκες μικρών κατιόντων  $\text{Cu}^{2+}$  εισχωρούν στο κυβικό πλέγμα και βοηθάνε στην αναγωγή  $\text{Ce}^{4+}$  σε  $\text{Ce}^{3+}$ .

Όπως ήταν αναμενόμενο οι υψηλότερες αποδόσεις παρουσιάστηκαν στις υψηλότερες τάσεις αφού οι μετατροπές του  $\text{CO}_2$  ήταν μεγαλύτερες, καθώς υψηλότερη μεταφορά ενέργειας οδήγησε σε περισσότερα δραστικά μόρια, άρα και σε μεγαλύτερο αριθμό αντιδράσεων.

Οι υψηλότερες αποδόσεις (4,66 % για το  $\text{CH}_4$  και 35,65 % για το  $\text{CO}$ ) των δύο προϊόντων σημειώθηκαν στα 15 kV με χρήση καταλύτη  $\text{CeO}_2$  αναμειγμένου με 10% σκόνη  $\text{Cu}$ .

## 5 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε αντιδραστήρα που σχεδιάστηκε για να ικανοποιεί δεδομένα εργαστηρίου και να μελετηθεί η αντίδραση υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub> με τη χρήση τριών διαφορετικών καταλυτών.

Μελλοντικές προτάσεις πάνω στο θέμα που παρουσιάστηκε παραπάνω αφορούν περαιτέρω βελτιστοποιήσεις της συνολικής λειτουργίας του αντιδραστήρα με σκοπό αναβαθμισμένα αποτελέσματα.

Αρχικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν νέοι καταλύτες επεξεργασμένοι με νέο τρόπο, καθώς και η παροχή των αντιδρώντων να γίνει με διαφορετική αναλογία H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>. Αυτές οι αλλαγές έχουν τη δυνατότητα να μεταβάλλουν την εκλεκτικότητα των προϊόντων και να αυξήσουν τις αποδόσεις των αντιδράσεων. Περαιτέρω έρευνα ως προς τις παροχές μπορεί να πραγματοποιηθεί με σκοπό τον έλεγχο της επίδρασης των φαινομένων μεταφοράς (π.χ. διάχυση), και ακόμα να διερευνηθούν οι συνθήκες του αντιδραστήρα (αδιαβατικές, ισοθερμοκρασιακές). Επίσης, η σύνδεση του αντιδραστήρα με φασματομετρία μάζας (MS) θα οδηγήσει σε ανάλυση και αναγνώριση όλων των πιθανών προϊόντων και άρα σε πιο λεπτομερή αποτελέσματα.

Με την ίδια διάταξη μπορεί να μελετηθεί η λειτουργία του αντιδραστήρα και για άλλους σκοπούς, όπως διάσπαση ψυκτικών ρευστών, αμμωνίας, διάσπαση CO<sub>2</sub> και άλλα.

Πολύ σημαντικό είναι να διερευνηθεί η αύξηση της κλίμακας του αντιδραστήρα σε βιομηχανικό επίπεδο (scale-up). Χρησιμοποιώντας νέο αντιδραστήρα μεγαλύτερο, και με χρήση άλλων υλικών για την κατασκευή του μπορεί να παρέχει τάση μεγαλύτερη των 15 kV, άρα όπως προβλέπεται να παρατηρηθούν μεγαλύτερες μετατροπές.

## 6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Πάντης, Γ. and Γ. Θρουμουλόπουλος, *Φυσική Πλάσματος*. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2009.
2. Conrads, H. and M. Schmidt, *Plasma generation and plasma sources*. Plasma Sources Science and Technology, 2000. **9**(4): p. 441-454.
3. Tommasini, D., *Dielectric insulation and high-voltage issues*. 2011.
4. Αυλωνίτης, Έ.-Ε., *Ηλεκτρόδια αντιδραστήρα*, electrodes, Editor. 2021.
5. Gerhold, J., *Dielectric breakdown of cryogenic gases and liquids*. Cryogenics, 1979. **19**(10): p. 571-584.
6. Wagenaars, E., *Plasma breakdown of low-pressure gas discharges*. 2006.
7. Adamovich, I., et al., *The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017. **50**(32): p. 323001.
8. Αυλωνίτης, Έ.-Ε., *Glow discharge μεταξύ δύο ηλεκτροδίων του αντιδραστήρα σε ατμοσφαιρικό αέρα*, glow\_discharge\_2, Editor. 2020.
9. Αυλωνίτης, Έ.-Ε., *Glow discharge μεταξύ όλων των ηλεκτροδίων του αντιδραστήρα σε ατμοσφαιρικό αέρα*, glow\_discharge\_16, Editor. 2020.
10. Chaudhary, K., et al., *Plasma Kinetic Theory*. 2018.
11. Sakudo, A., Y. Yagyu, and T. Onodera, *Disinfection and Sterilization Using Plasma Technology: Fundamentals and Future Perspectives for Biological Applications*. Int J Mol Sci, 2019. **20**(20).
12. Chen, G., et al., *An overview of CO<sub>2</sub> conversion in a microwave discharge: the role of plasma-catalysis*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017. **50**(8).
13. Dardor, D., Bhosale, R.R., Gharbia, S., Kumar, A., Al Momani, F., *Solar carbon production via thermochemical ZnO/Zn carbon dioxide splitting cycle*. Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences, 2015. **6**(2).
14. Wang, B., et al., *Improvement of the activity of CO<sub>2</sub> methanation in a hybrid plasma-catalytic process in varying catalyst particle size or under pressure*. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2021. **46**.
15. Aerts, R., et al., *An Investigation into the Dominant Reactions for Ethylene Destruction in Non-Thermal Atmospheric Plasmas*. Plasma Processes and Polymers, 2012. **9**(10): p. 994-1000.
16. Roland, U., et al., *Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **58**(3-4): p. 227-234.
17. Xu, S., et al., *Mechanistic study of non-thermal plasma assisted CO<sub>2</sub> hydrogenation over Ru supported on MgAl layered double hydroxide*. Applied Catalysis B: Environmental, 2020. **268**.
18. Lan, L., A. Wang, and Y. Wang, *CO<sub>2</sub> hydrogenation to lower hydrocarbons over ZSM-5-supported catalysts in a dielectric-barrier discharge plasma reactor*. Catalysis Communications, 2019. **130**: p. 105761.
19. 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): p. 27481-27508.
20. Amouroux, J. and S. Cavadias, *Electrocatalytic reduction of carbon dioxide under plasma DBD process*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017. **50**(46): p. 465501.
21. Bogaerts, A., et al., *Plasma-based conversion of CO<sub>2</sub>: current status and future challenges*. Faraday Discussions, 2015. **183**(0): p. 217-232.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

22. Biset-Peiró, M., et al., *Adiabatic plasma-catalytic reactor configuration: Energy efficiency enhancement by plasma and thermal synergies on CO<sub>2</sub> methanation*. Chemical Engineering Journal, 2020. **393**.
23. Kogelschatz, U., *Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2003. **23**(1): p. 1-46.
24. Michielsen, I., et al., *CO<sub>2</sub> dissociation in a packed bed DBD reactor: First steps towards a better understanding of plasma catalysis*. Chemical Engineering Journal, 2017. **326**: p. 477-488.
25. Ashford, B. and X. Tu, *Non-thermal plasma technology for the conversion of CO<sub>2</sub>*. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2017. **3**: p. 45-49.
26. Brandenburg, R. and A. Sarani, *About the development of single microdischarges in dielectric barrier discharges in CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas mixtures*. The European Physical Journal Special Topics, 2017. **226**(13): p. 2911-2922.
27. Παπαγιαννάκος, Ν., *Εφαρμογή της Κατάλυσης στις Χημικές Διεργασίες*, in ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ II, Ν. Παπαγιαννάκος, Editor.
28. Bordet, A., et al., *Magnetically Induced Continuous CO<sub>2</sub> Hydrogenation Using Composite Iron Carbide Nanoparticles of Exceptionally High Heating Power*. Angewandte Chemie International Edition, 2016. **55**(51): p. 15894-15898.
29. Cárdenas-Arenas, A., et al., *Active, selective and stable NiO-CeO<sub>2</sub> nanoparticles for CO<sub>2</sub> methanation*. Fuel Processing Technology, 2021. **212**: p. 106637.
30. Unwiset, P., et al., *Catalytic activities of titania-supported nickel for carbon-dioxide methanation*. Chemical Engineering Science, 2020. **228**: p. 115955.
31. Siakavelas, G.I., et al., *Highly selective and stable nickel catalysts supported on ceria promoted with Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO for the CO<sub>2</sub> methanation reaction*. Applied Catalysis B: Environmental, 2021. **282**: p. 119562.
32. Gödde, J., et al., *Nickel nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanotubes are a highly active, selective and stable CO<sub>2</sub> methanation catalyst*. Journal of Energy Chemistry, 2021. **54**: p. 323-331.
33. Bacariza, M.C., et al., *DBD plasma-assisted CO<sub>2</sub> methanation using zeolite-based catalysts: Structure composition-reactivity approach and effect of Ce as promoter*. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2018. **26**: p. 202-211.
34. Bian, L., et al., *Enhanced low-temperature CO<sub>2</sub> methanation activity on plasma-prepared Ni-based catalyst*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015. **27**: p. 1189-1194.
35. Dey, S. and G.C. Dhal, *Cerium catalysts applications in carbon monoxide oxidations*. Materials Science for Energy Technologies, 2020. **3**: p. 6-24.
36. Biset-Peiró, M., et al., *On the role of ceria in Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> plasma methanation*. Applied Catalysis A: General, 2019. **575**: p. 223-229.
37. Dębek, R., et al., *A review on plasma-catalytic methanation of carbon dioxide – Looking for an efficient catalyst*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019. **116**: p. 109427.
38. Rui, N., et al., *Highly active Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> methanation: Preparation and characterization*. Applied Catalysis B: Environmental, 2021. **282**: p. 119581.
39. Zhu, X., et al., *Enhanced effect of plasma on catalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO with hydrogen over Au/CeO<sub>2</sub> at low temperature*. Journal of Energy Chemistry, 2017. **26**(3): p. 488-493.
40. Ghosh, S., et al., *Experimental and kinetic modeling studies of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation using In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. Chemical Engineering Journal, 2021. **416**: p. 129120.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

41. Παπαϊωάννου, Α.Θ., *ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ*. 2016: ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΟΡΑΛΛΙ.
42. Παπαϊωάννου, Α.Θ., *ΟΡΙΑΚΟ ΣΤΡΩΜΑ: ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΚΑΙ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ*, Α.Θ. Παπαϊωάννου, Editor. 2013.
43. Brandenburg, R., et al., *White paper on the future of plasma science in environment, for gas conversion and agriculture*. Plasma Processes and Polymers, 2018. **16**(1): p. 1700238.
44. Kaliyappan, P., et al., *Probing the impact of material properties of core-shell SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> spheres on the plasma-catalytic CO<sub>2</sub> dissociation using a packed bed DBD plasma reactor*. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2021. **46**: p. 101468.
45. Mei, D., et al., *Plasma-photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> at low temperatures: Understanding the synergistic effect of plasma-catalysis*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **182**: p. 525-532.
46. Howard, R. *Rethinking CO<sub>2</sub>: from a waste to a resource?* 2016.
47. Ashok, J., et al., *A review of recent catalyst advances in CO<sub>2</sub> methanation processes*. Catalysis Today, 2020. **356**: p. 471-489.
48. Biset-Peiró, M., et al., *Adiabatic plasma-catalytic reactor configuration: Energy efficiency enhancement by plasma and thermal synergies on CO<sub>2</sub> methanation*. Chemical Engineering Journal, 2020. **393**: p. 124786.
49. 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): p. 083513.