



# ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

## ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

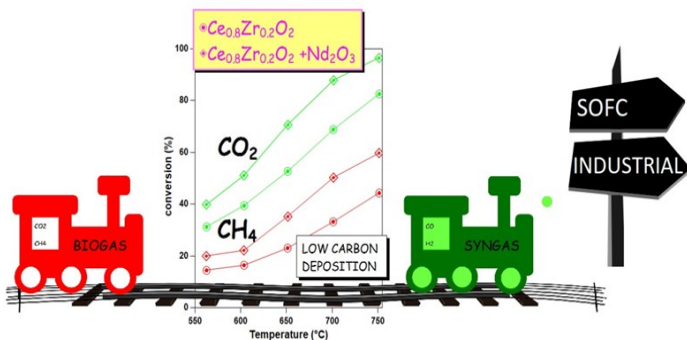


### Εργαστήριο Χημικής Μηχανικής

### Τίτλος εργαστηριακής άσκησης: Ξηρή αναμόρφωση βιοαερίου

Χαρισίου Νικόλαος,  
Επ. Καθηγητής  
[ncharisiou@uowm.gr](mailto:ncharisiou@uowm.gr)

Δρ. Σιακαβέλας Γιώργος  
[giorgosiakavelas@gmail.com](mailto:giorgosiakavelas@gmail.com)





# Εργαστηριακό μέρος

## Περιεχόμενα

1. Θεωρητικό μέρος
2. Πειραματική διάταξη
  - 2.1. Σύστημα τροφοδοσίας αερίων
  - 2.2. Σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα
3. Σύστημα ανάλυσης των αέριων προϊόντων
  - 3.1. Αέρια χρωματογραφία
  - 3.2. Ανάλυση αέριων προϊόντων
4. Υπολογισμοί καταλυτικής δραστηρότητας
  - 4.1. Πρωτόκολλο μετρήσεων
  - 4.2. Πειραματική διαδικασία
5. Ασκήσεις επίλυσης



# Η χημεία της ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου

Η *ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (Εξ.1)* είναι μια εξαιρετικά ενδόθερμη αντίδραση ( $\Delta H_{298}^{\circ} = + 247 \text{ kJ / mol}$ ) που παράγει αέριο σύνθεσης με έναν ιδανικό μοριακό λόγο  $H_2/CO = 1$ .

Οι παράπλευρες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη όπως η **μετατόπιση του ύδατος (WGS, Εξ.2)**, η **μεθανιοποίηση (Εξ.3)**, ο **σχηματισμός άνθρακα (Εξ.4)**, η **αντίδραση Boudouard (Εξ.5)**, η **αεριοποίηση του άνθρακα (Εξ.6)**, οι **αντιδράσεις οξείδωσης (Εξ.7 & 8)** και η **διάσπαση του μεθανίου (Εξ.9)** έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζουν την απόδοση και την εκλεκτικότητα ως προς τα επιθυμητά προϊόντα αλλά και τον χρόνο ζωής.





## Αιτίες απενεργοποίησης της καταλυτικής επιφάνειας

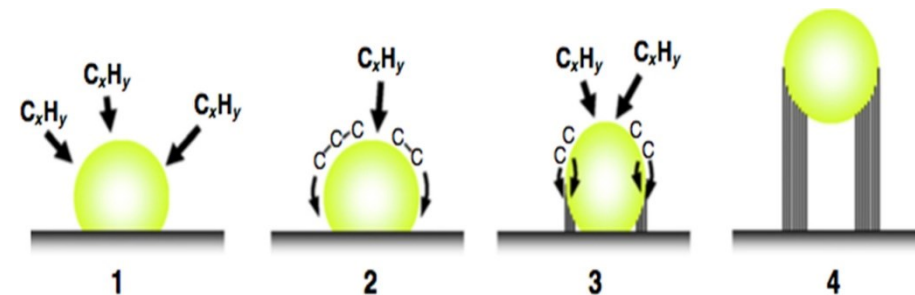
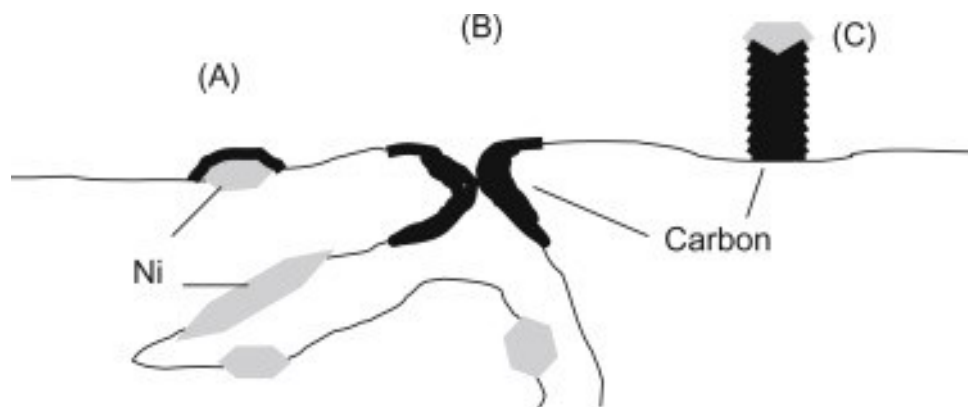


Οι στηριζόμενοι καταλύτες νικελίου σε διαφορετικά υποστρώματα ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης και χρησιμοποιούνται ευρέως λόγω του χαμηλού κόστους του νικελίου. Ωστόσο παρουσιάζουν μειονεκτήματα!!

- Μειώνεται η δραστηριότητάς τους λόγω της εναπόθεσης άνθρακα.
- Ο βασικότερος μηχανισμός απενεργοποίησης των στερεών καταλυτών είναι η δηλητηρίαση.

Συγκεκριμένα, κατά την μη εκλεκτική δηλητηρίαση άνθρακα εναποτίθενται στην εξωτερική επιφάνεια ή μέσα στους πόρους των στερεών καταλυτών καλύπτοντας, αρχικά, κάποιες δραστικές θέσεις και στη συνέχεια περισσότερες, καθώς κάποιοι πόροι αρχίζουν να φράζουν.

**Ως αποτέλεσμα η μείωση της δραστηριότητας των καταλυτών, καθώς παρεμποδίζεται η πρόσβαση των αντιδρώντων μορίων στις δραστικές θέσεις του καταλύτη.**



Σχήμα 1. Εναπόθεση άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια.

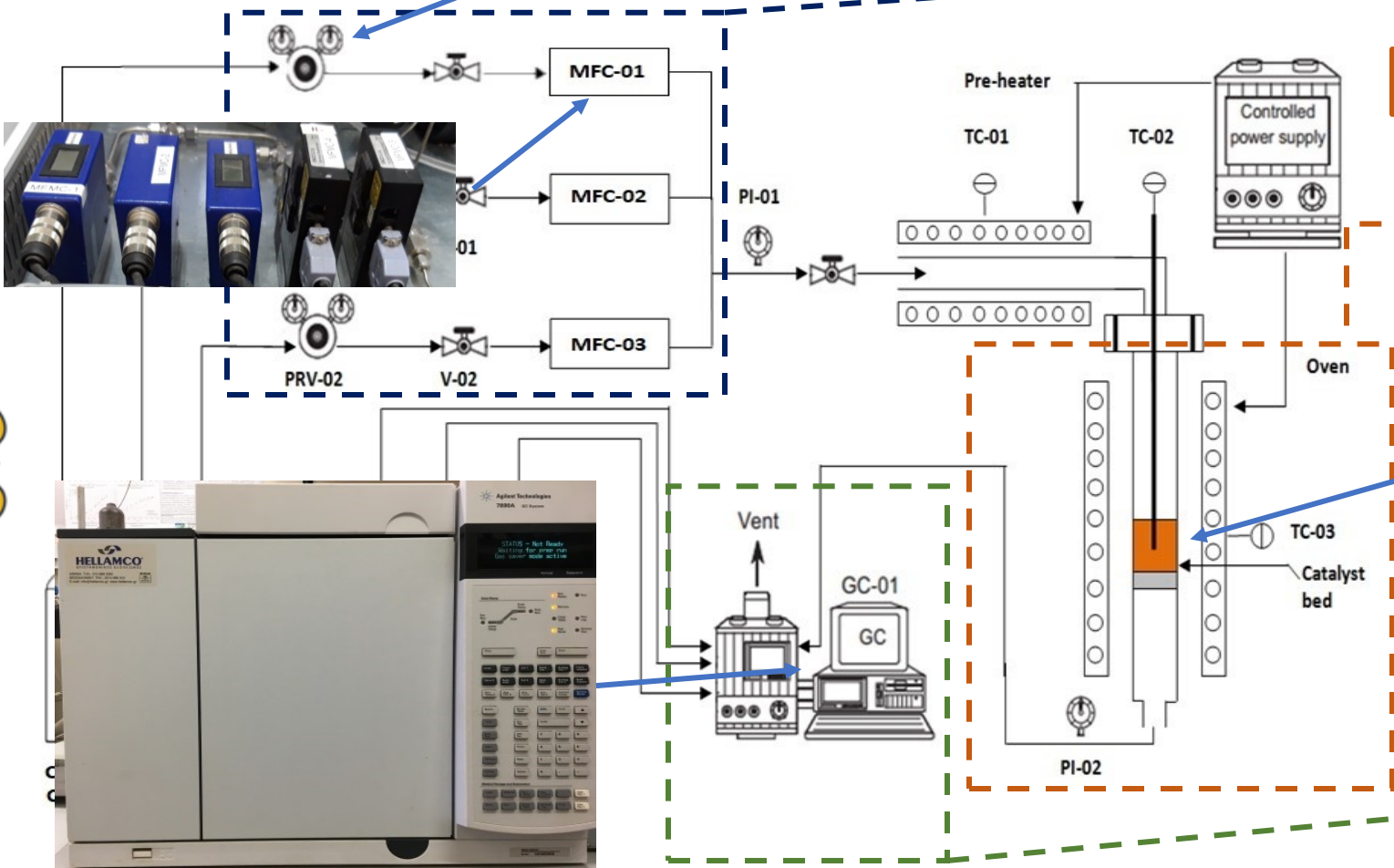


# Πειραματική διάταξη

|      |                      |      |                          |
|------|----------------------|------|--------------------------|
| C:   | Cylinder             | PRV: | Pressure Regulator Valve |
| GC:  | Gas Chromatographer  | TC:  | Temperature Controller   |
| MFC: | Mass Flow Controller | V:   | Valve                    |
| PI:  | Pressure Indicator   |      |                          |



Σύστημα τροφοδοσίας των αερίων



Σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα



Σύστημα ανάλυσης των αέριων προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα

Σχήμα 2. Σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου.



# Πειραματικό μέρος (1/3)

## Σύστημα τροφοδοσίας αερίων



Σχήμα 3. Φιάλες και манόμετρα.



Σχήμα 4. Ροόμετρα μάζας και ηλεκτρονικές βαλβίδες εισαγωγή αερίων.





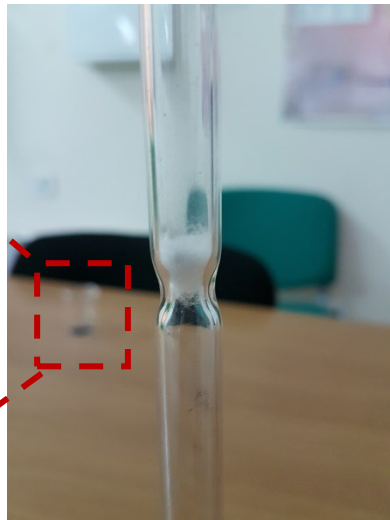
# Πειραματικό μέρος (2/3)

## Σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα

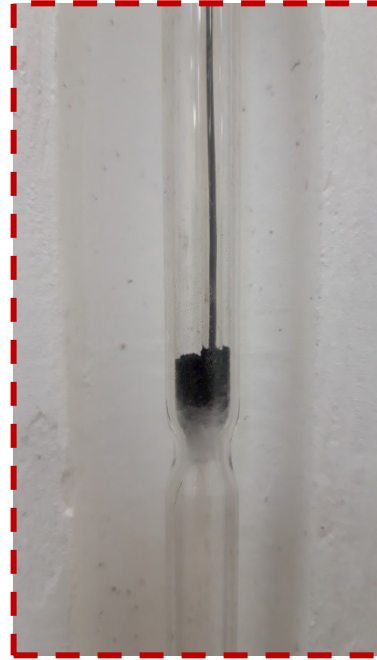
- Σύστημα ισόθερμης ροής με πληρωτικό υλικό (καταλύτης), τοποθετημένο μέσα σε ένα ηλεκτρικό φούρνο.
- Η θερμοκρασία ελέγχεται με τη χρήση θερμοστοιχείου τύπου K.
- Πρόκειται για ένα σύστημα (Σχήμα 5) υψηλής θερμοκρασίας (έως 900°C) και πίεσης (έως 4 bar) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πληθώρα καταλυτικών διεργασιών.
- Μπορούν να συνυπάρχουν τρεις φάσεις ταυτόχρονα:
  - Η υγρή (νερό) σε περίπτωση ατμο-αναμόρφωσης,
  - Η αέρια (π.χ.: CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>)
  - Η στερεή (καταλύτης)



Σχήμα 8. Καταλύτης.



Σχήμα 7. Κενός αντιδραστήρας.



Σχήμα 6. Καταλυτικός αντιδραστήρας.

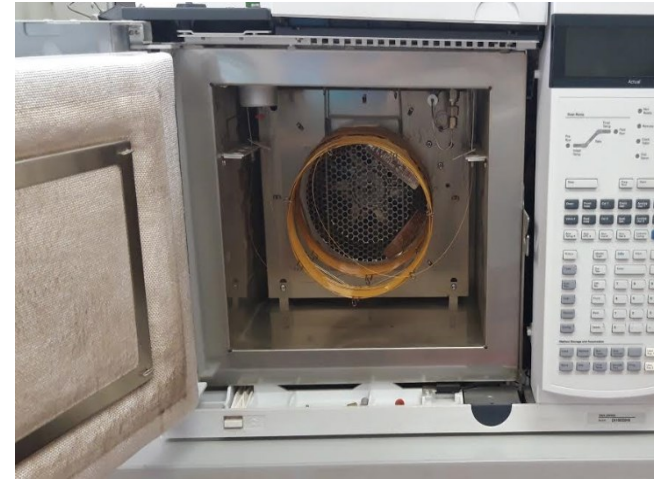
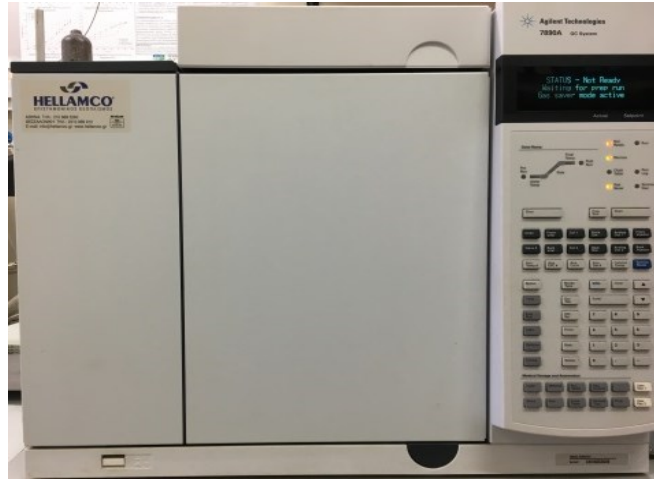


Σχήμα 5. Σύστημα μονάδας καταλυτικού αντιδραστήρα.

# Πειραματικό μέρος (3/3)

## Σύστημα ανάλυσης των αέριων προϊόντων

- Το σύστημα ανάλυσης των αέριων προϊόντων περιλαμβάνει αέριο χρωματογράφο (Agilent 7890A) εξοπλισμένο με δύο στήλες (HP-plot Q και HP-molesieve) και δύο ανιχνευτές (Σχήμα 9), ήτοι ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID), που λειτουργεί χρησιμοποιώντας σαν φέρον αέριο το He.



Σχήμα 9. Συστήματα ανάλυσης αέριων προϊόντων: (α) Αέριος χρωματογράφος 7890A και (β) Τριχοειδή στήλης αέριου χρωματογράφου.

- Ο αέριος χρωματογράφος χρησιμοποιείται, κατά κύριο λόγο, για τον διαχωρισμό των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης, ήτοι:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  και Ar.

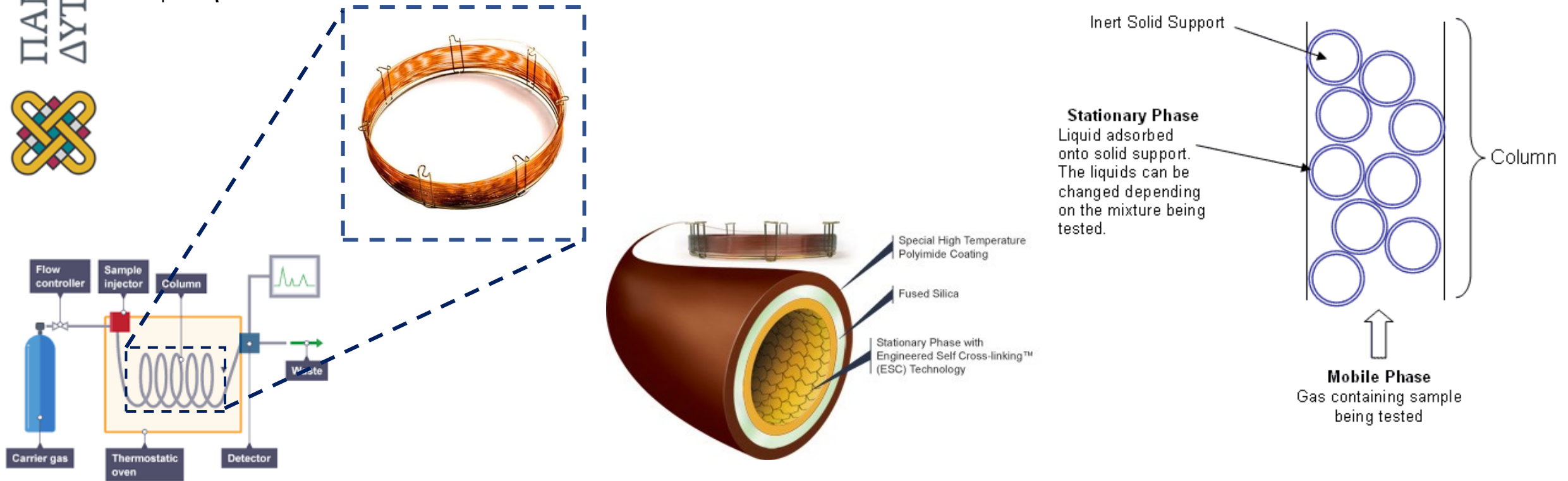




# Θεωρητικό υπόβαθρο (1/5)

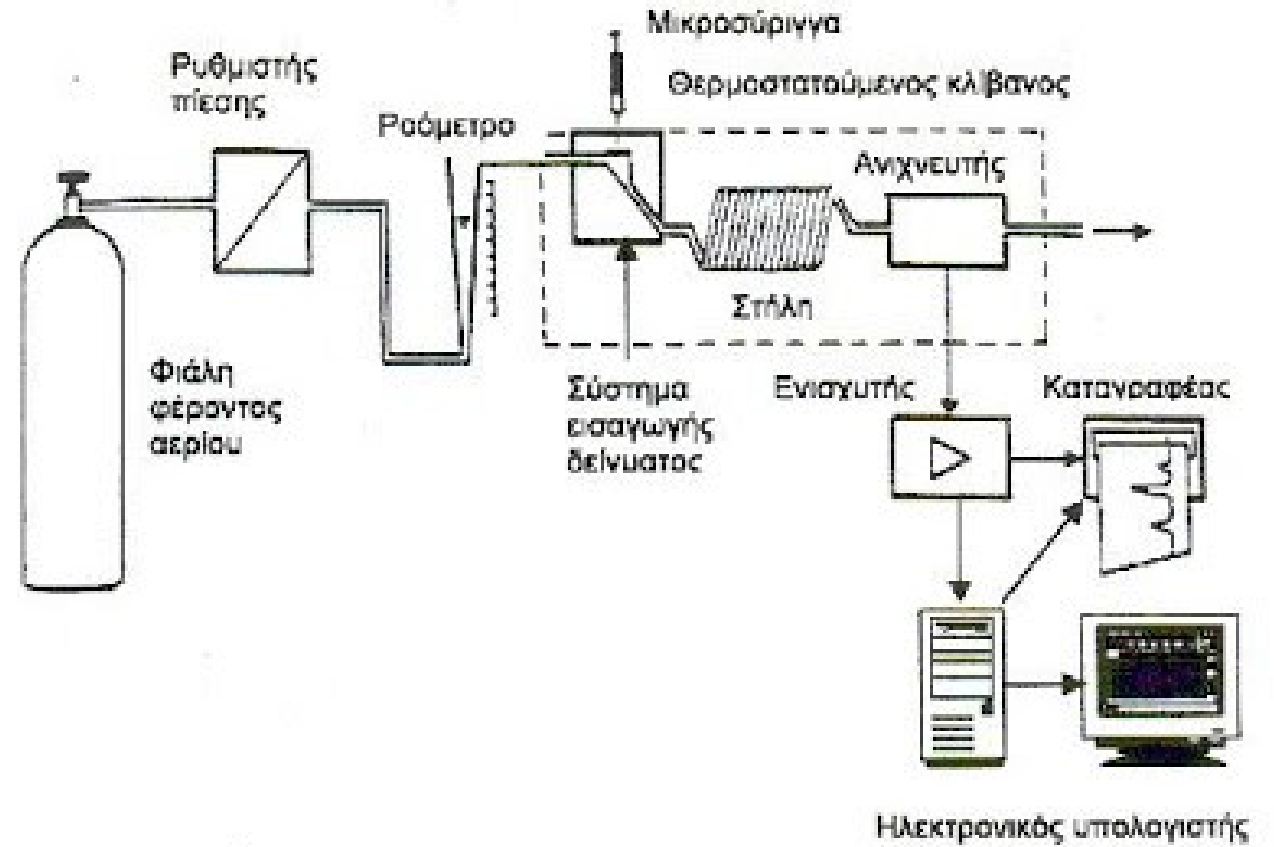
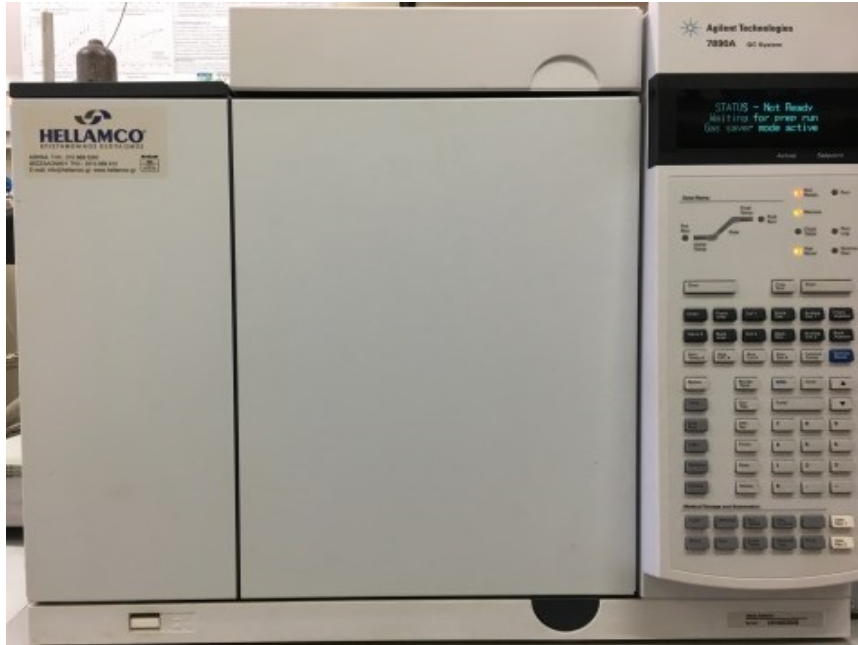
## Αέρια χρωματογραφία & οργανολογία

- Στην αέρια χρωματογραφία ο διαχωρισμός οφείλεται σε προσρόφηση ή στο μοριακό αποκλεισμό των συστατικών του μείγματος στη στατική φάση.
- Ο διαχωρισμός οφείλεται στην κίνηση των συστατικών μέσα από τη στήλη με διαφορετικές ταχύτητες, που εξαρτώνται από τις τάσεις ατμών των συστατικών και από τις αλληλεπιδράσεις τους στη στατική φάση.



# Θεωρητικό υπόβαθρο (2/5)

## Αέρια χρωματογραφία & οργανολογία





# Θεωρητικό υπόβαθρο (3/5)

## Αέρια χρωματογραφία & οργανολογία

### Φέρον αέριο

- Το φέρον αέριο αποτελεί την κινητή φάση και πρέπει να είναι χημικώς αδρανές έναντι του υλικού κατασκευής του αέριου χρωματογράφου, του πληρωτικού υλικού της στήλης και των προς διαχωρισμό ουσιών.
- Χρησιμοποιούνται κυρίως He, N<sub>2</sub> και Ar. Η επιλογή του φέροντος αερίου γίνεται κυρίως με βάση τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ανιχνευτή, γιατί το φέρον αέριο πρέπει να διαφέρει σημαντικά από τις διαχωριζόμενες ουσίες ως προς μια ιδιότητα, π.χ. θερμική αγωγιμότητα, πυκνότητα στην οποία βασίζεται η λειτουργία του ανιχνευτή.
- Το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο αέριο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας είναι το He, παρά το υψηλό του κόστος, επειδή έχει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα και μικρή πυκνότητα, που επιτρέπει τη χρησιμοποίηση μεγαλύτερων ταχυτήτων ροής αερίου, με αντίστοιχη μείωση του χρόνου αναλύσεως.

### Ρυθμιστής πίεσης και ροόμετρο

- Το φέρον αέριο από τη φιάλη, όπου βρίσκεται σε υψηλή πίεση 100-200 atm μεταφέρεται μέσα από το ρυθμιστή πίεσης (μανόμετρο), ο οποίος με σύστημα βαλβίδων και ενδιάμεσων θαλάμων μειώνει δραστικά την πίεση (συνήθως σε 1-2 atm πάνω από την ατμοσφαιρική πίεση) και στην συνέχεια μέσα από το ροόμετρο του χρωματογράφου, με το οποίο μετριέται με ακρίβεια η ταχύτητά του.





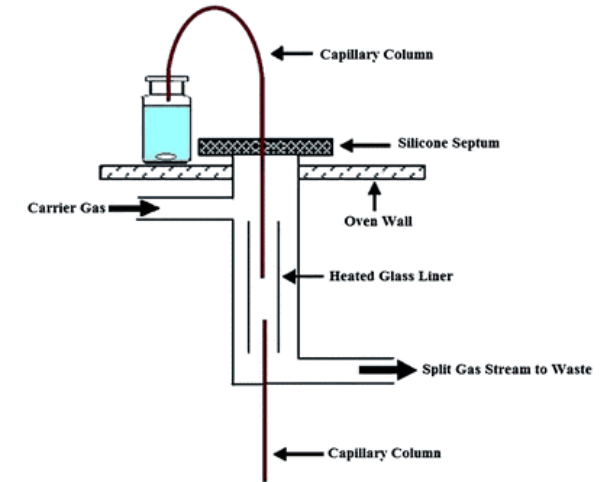
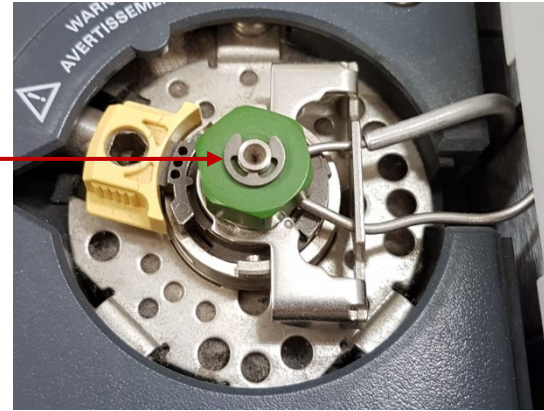
# Θεωρητικό υπόβαθρο (4/5)

## Αέρια χρωματογραφία & οργανολογία

### Σύστημα εισαγωγής δείγματος

- Το δείγμα εισάγεται με μικροσύριγγα στην αρχή της στήλης, μέσα από κατάλληλο στόμιο εισαγωγής, που φράσσεται με παχύ διάφραγμα από θερμοανθεκτικό ελαστικό (septum) το οποίο δρα ως βαλβίδα που επιτρέπει την είσοδο του δείγματος, όχι όμως την έξοδο αυτού και του φέροντος αερίου.

Εισαγωγή δείγματος



### Θερμαινόμενος κλίβανος (Φούρνος)

- Ο χώρος εισαγωγής του δείγματος και η στήλη, αλλά σε πολλούς αέριους χρωματογράφους και ο ανιχνευτής θερμαίνονται, συνήθως στην περιοχή 50-300 °C, είτε όλα μαζί, είτε χωριστά.
- Η διαχωριστικότητα αυξάνεται, όταν η θερμοκρασία ελαττώνεται, μείωση όμως της θερμοκρασίας προκαλεί και αύξηση του χρόνου αναλύσεως.

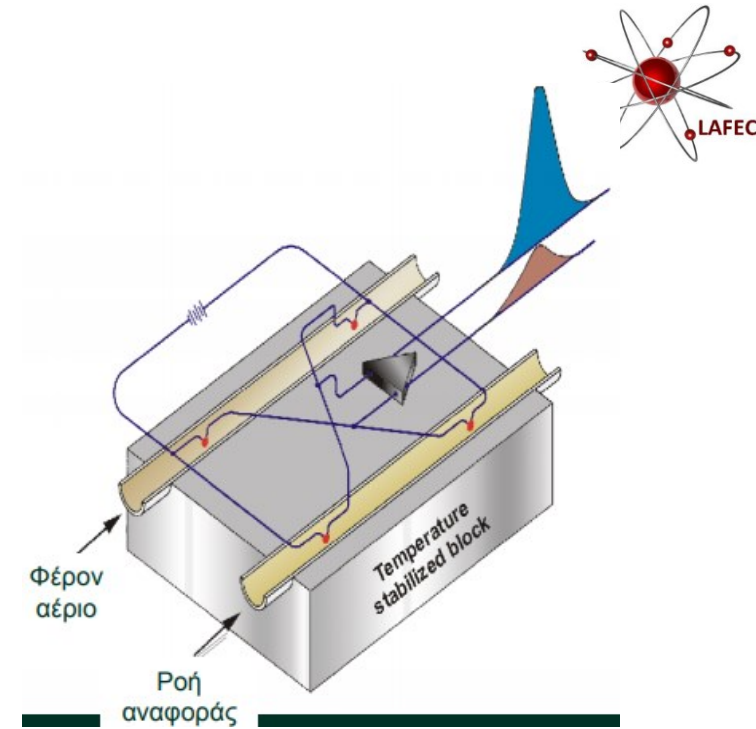


# Θεωρητικό υπόβαθρο (5/5)

## Αέρια χρωματογραφία & οργανολογία

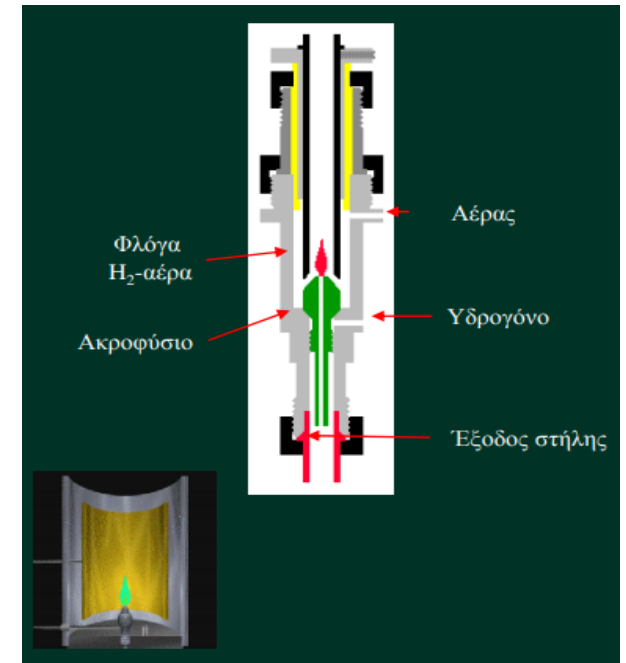
### Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας

- Η λειτουργία του ανιχνευτή βασίζεται στη μεταβολή της θερμικής αγωγιμότητας ενός ρεύματος αερίου η οποία οφείλεται στην παρουσία των μορίων της προσδιοριζόμενης ένωσης.
- Η θερμική αγωγιμότητα του φέροντος αερίου μειώνεται με την παρουσία μιας ένωσης σε σχετικά μικρές συγκεντρώσεις αυτής και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας στον ανιχνευτή.

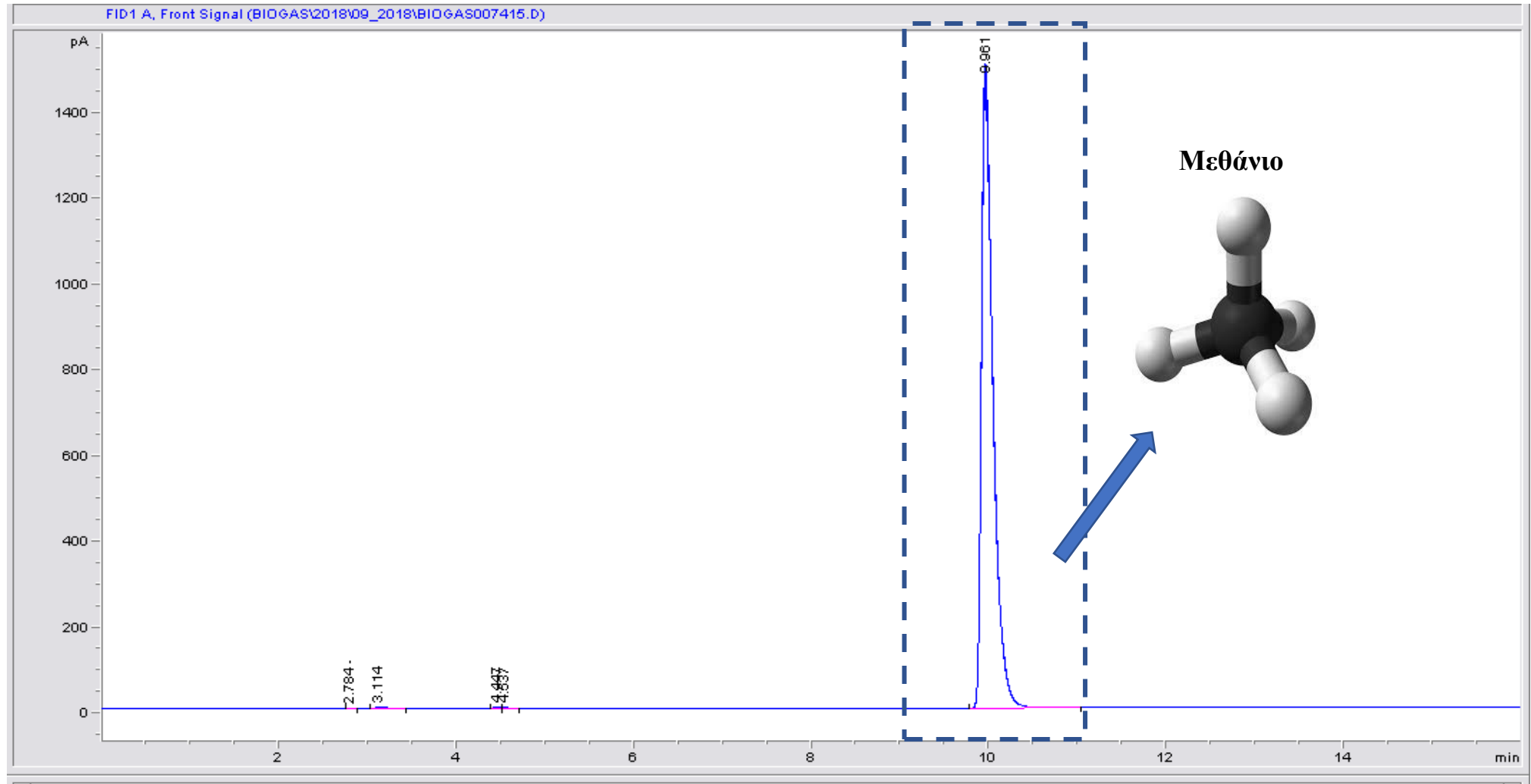


### Ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας

- Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις πυρολύονται σε φλόγα  $H_2 - O_2$  (βιομηχανικό αέρας) παράγοντας ιόντα και ηλεκτρόνια. Ο ανιχνευτής μετράει ιόντα ανά μονάδα χρόνου.
- Η παραγωγή αυτών των ιόντων είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των οργανικών ουσιών στο αέριο ρεύμα του δείγματος



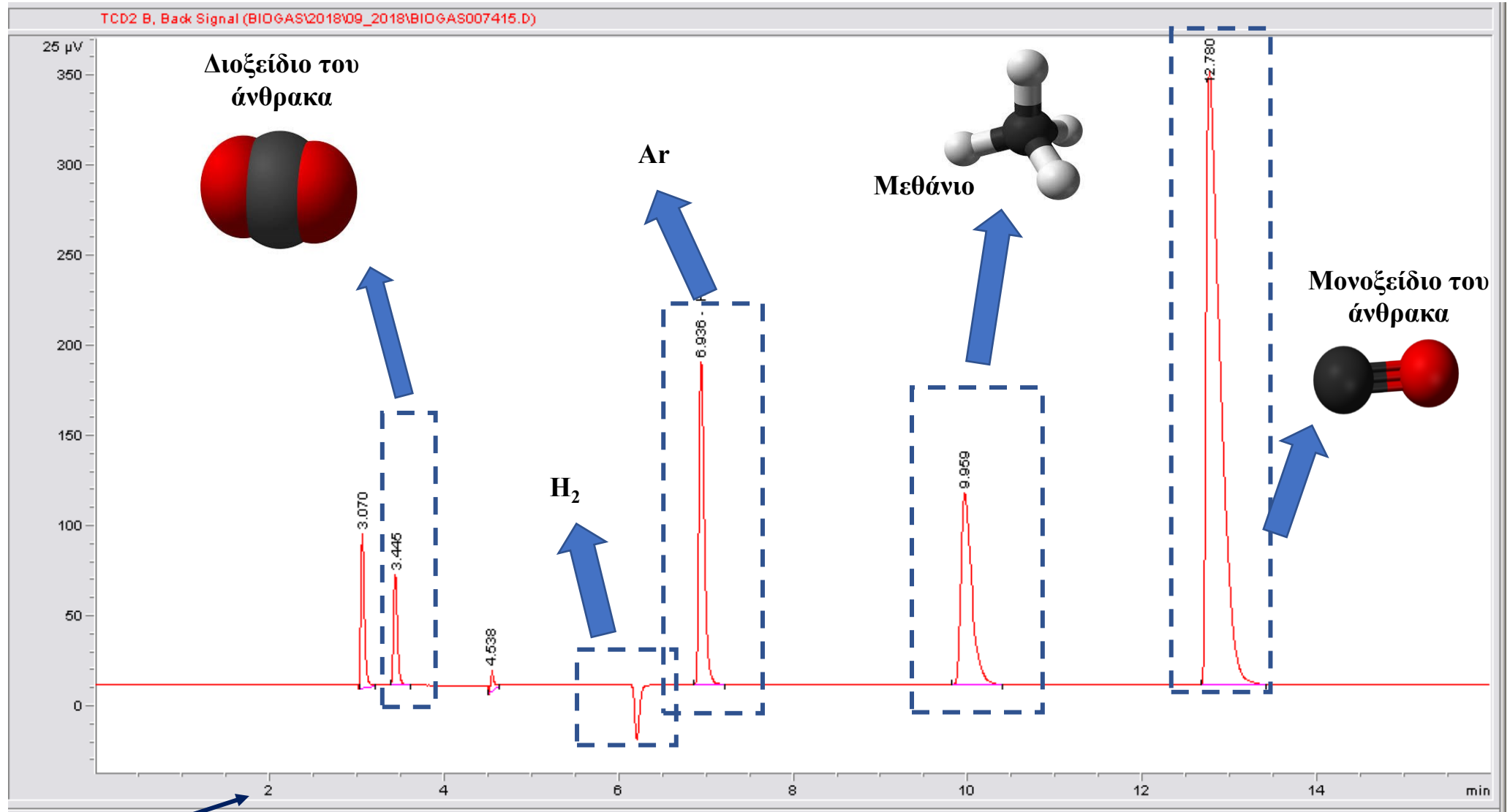
# Ανάλυση αέριων προϊόντων (1/2)



Σχήμα 10. Χρωματογράφημα ανιχνευτή φλόγας ιονισμού.



# Ανάλυση αέριων προϊόντων (2/2)



Σχήμα 11. Χρωματογράφιμα ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας.

Χρόνος έκλουσης / χρόνος συγκράτησης

## Υπολογισμοί καταλυτικής δραστηρότητας (1/3)

- Οι μετατροπή του CH<sub>4</sub> υπολογίζεται, βάσει της μαζικής παροχής του CH<sub>4</sub> σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από μετρήσεις στον αέριο χρωματογράφο, ως εξής:

$$X_{CH_4} (\%) = \frac{F_{CH_4,in} - F_{CH_4,out}}{F_{CH_4,in}} \times 100$$

- Με  $F_{CH_4,in}$  συμβολίζεται η μαζική παροχή του CH<sub>4</sub> στην είσοδο του αντιδραστήρα. Υπολογίζεται μέσω του χρωματογράφου στην αρχή του κάθε πειράματος μέσω λήψης μέτρησης by-pass, δηλαδή μέσω παράκαμψης της ροής της τροφοδοσίας του αερίου μείγματος εκτός του καταλυτικού αντιδραστήρα και κατευθείαν στο αέριο χρωματογράφο. Η μέτρηση by-pass λαμβάνεται στην αρχή και τα μεγέθη  $F_{CH_4,in}$  θεωρούνται ως σταθερά κατά τη διάρκεια του πειράματος. Με  $F_{CH_4,out}$  συμβολίζεται η μαζική παροχή του CH<sub>4</sub> στην έξοδο του αντιδραστήρα.



## Υπολογισμοί καταλυτικής δραστηρότητας (2/3)

- Οι μετατροπή του CO<sub>2</sub> υπολογίζεται, βάσει της μαζικής παροχής του CO<sub>2</sub> σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από μετρήσεις στον αέριο χρωματογράφο, ως εξής:

$$X_{CO_2} (\%) = \frac{F_{CO_2,in} - F_{CO_2,out}}{F_{CO_2,in}} \times 100$$

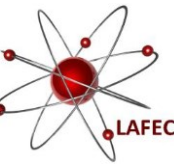
- Με  $F_{CO_2,in}$  συμβολίζεται η μαζική παροχή του CO<sub>2</sub> στην είσοδο του αντιδραστήρα. Υπολογίζεται μέσω του χρωματογράφου στην αρχή του κάθε πειράματος μέσω λήψης μέτρησης by-pass, δηλαδή μέσω παράκαμψης της ροής της τροφοδοσίας του αερίου μείγματος εκτός του καταλυτικού αντιδραστήρα και κατευθείαν στο αέριο χρωματογράφο. Η μέτρηση by-pass λαμβάνεται στην αρχή και τα μεγέθη  $F_{CO_2,in}$  θεωρούνται ως σταθερά κατά τη διάρκεια του πειράματος. Με  $F_{CO_2,out}$  συμβολίζεται η μαζική παροχή του CO<sub>2</sub> στην έξοδο του αντιδραστήρα.







## Υπολογισμοί καταλυτικής δραστηρότητας (3/3)



- Η απόδοση (yield), για το κάθε προϊόν υπολογίζεται από τις παρακάτω εξισώσεις.

Συνεπώς, έχουμε:

$$Y_{H_2} (\%) = \frac{F_{H_2,out}}{2F_{CH_4,in}} \times 100 \qquad Y_{CO} (\%) = \frac{F_{CO,out}}{F_{CH_4,in} + F_{CO_2,in}} \times 100$$

- Όπου με  $F_{out}$  συμβολίζονται οι μαζικές παροχές των προϊόντων ( $H_2$  και  $CO$ ) στην έξοδο του αντιδραστήρα μετά από μέτρηση στον αέριο χρωματογράφο.
- Όπου με  $F_{in}$  συμβολίζονται οι μαζικές παροχές των αντιδρώντων ( $CH_4$  και  $CO_2$ ) στην είσοδο του αντιδραστήρα μετά από μέτρηση στον αέριο χρωματογράφο.

- 
- Ο μοριακός λόγος  $H_2/CO$  υπολογίζεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο.

Συνεπώς είναι: 
$$Molar\ ratio = \frac{F_{H_2,out}}{F_{CO,out}}$$



# Πρωτόκολλο μετρήσεων



- Οι καταλυτικές δοκιμές (testing) πραγματοποιούνται σε αυλωτό αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης.
- Η καταλυτική κλίνη αποτελείται από μια βάση quartz wool και την ποσότητα του καταλύτη. Αρχικά πραγματοποιείται ενεργοποίηση του καταλύτη υπό ροή  $\text{H}_2$   $70 \text{ mL min}^{-1}$  για 1 h σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία  $800^\circ\text{C}$ .
- Η συνολική ροή της τροφοδοσίας που χρησιμοποιείται είναι  $100 \text{ mL min}^{-1}$ , αποτελούμενη από αέριο μείγμα  $50 \text{ mL min}^{-1}$  Ar και  $50 \text{ mL min}^{-1}$   $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ , που αντιστοιχεί σε ταχύτητα χώρου (WHSV) ίση με  $100.000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Η αναλογία  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1.56$ .
- Μετά την ενεργοποίηση, η θερμοκρασία μειώνεται στους  $500^\circ\text{C}$  υπό ροή Ar ( $20 \text{ mL min}^{-1}$ ). Στη συνέχεια το μείγμα της αντίδρασης ( $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 / \text{Ar}$ ) εισάγεται στον αντιδραστήρα και η θερμοκρασία του αντιδραστήρα αυξάνεται σταδιακά μέχρι τους  $800^\circ\text{C}$ , παραμένοντας για 45 λεπτά σε κάθε θερμοκρασία για να εξασφαλιστεί η σταθερή κατάσταση (steady state) της αντίδρασης.
- Η συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία αναφέρεται ως πρωτόκολλο #1.
- Για τα πειράματα σταθερότητας ακολουθείται αρχικά παρόμοια διαδικασία με το πρωτόκολλο #1, η μόνη διαφορά είναι η θερμοκρασία αντίδρασης των  $700^\circ\text{C}$  έως και 20 ώρες (πρωτόκολλο #2). Οι μετρήσεις στον αέριο χρωματογράφο πραγματοποιούνταν κάθε μία (1) ώρα.

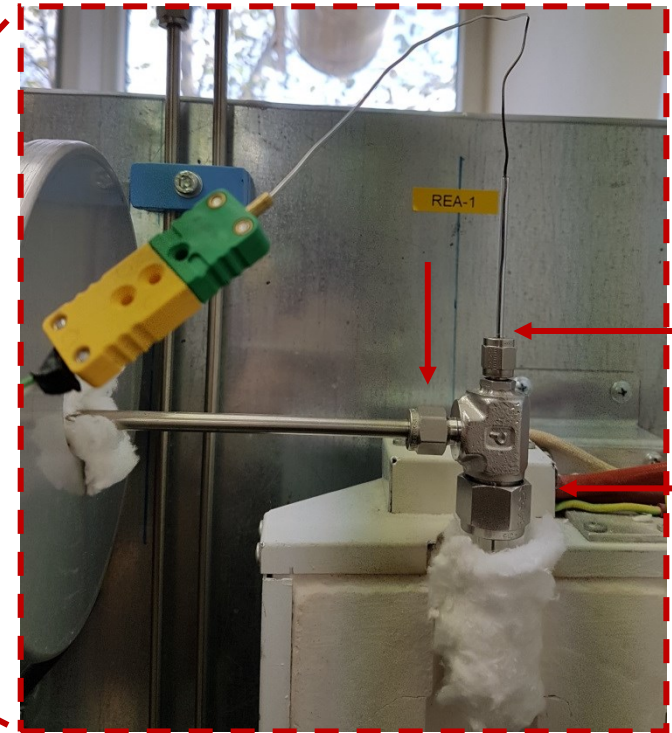






# Πειραματική διαδικασία (1/3)

- Βήμα 1:** Ζυγίζουμε 0.05 g καταλύτη στον εργαστηριακό ζυγό, χρησιμοποιώντας ένα ποτήρι ζέσεως 50 mL, αφού πρώτα βρήκαμε το απόβαραό του. Τοποθετούμε quartz wool στον αντιδραστήρα και τον καταλύτη που έχουμε ζυγίσει με τη βοήθεια κωνικού χωνιού.
- Βήμα 2:** Τοποθετούμε τον αντιδραστήρα στη μονάδα. Ελέγχουμε τη μονάδα για διαρροές και συνεχίζουμε με αναγωγή του καταλύτη υπό ροή  $H_2$   $70 \text{ mL min}^{-1}$  για 1 h σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία  $800^\circ\text{C}$ .

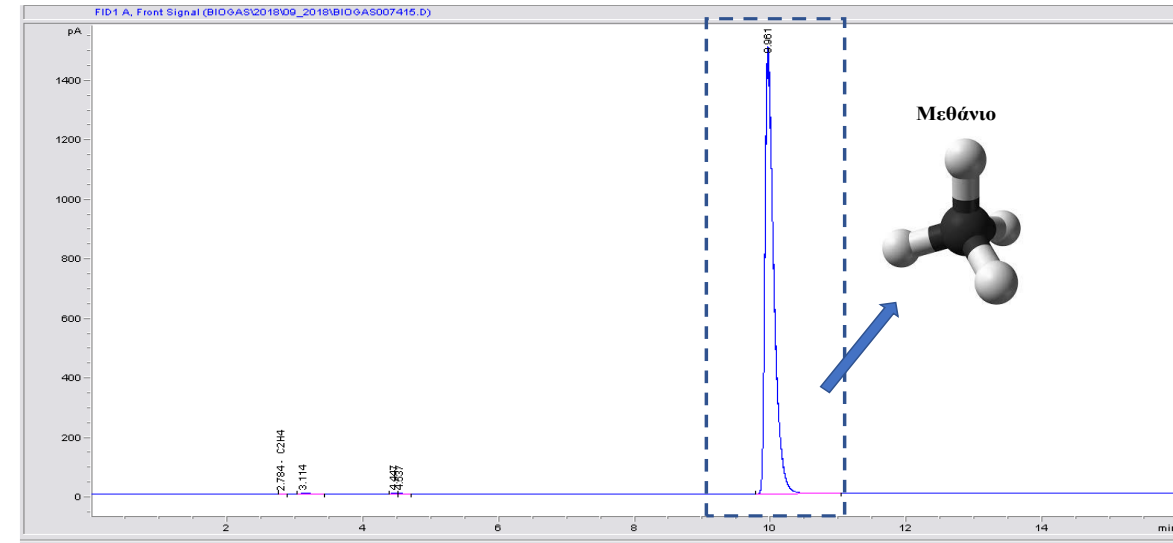
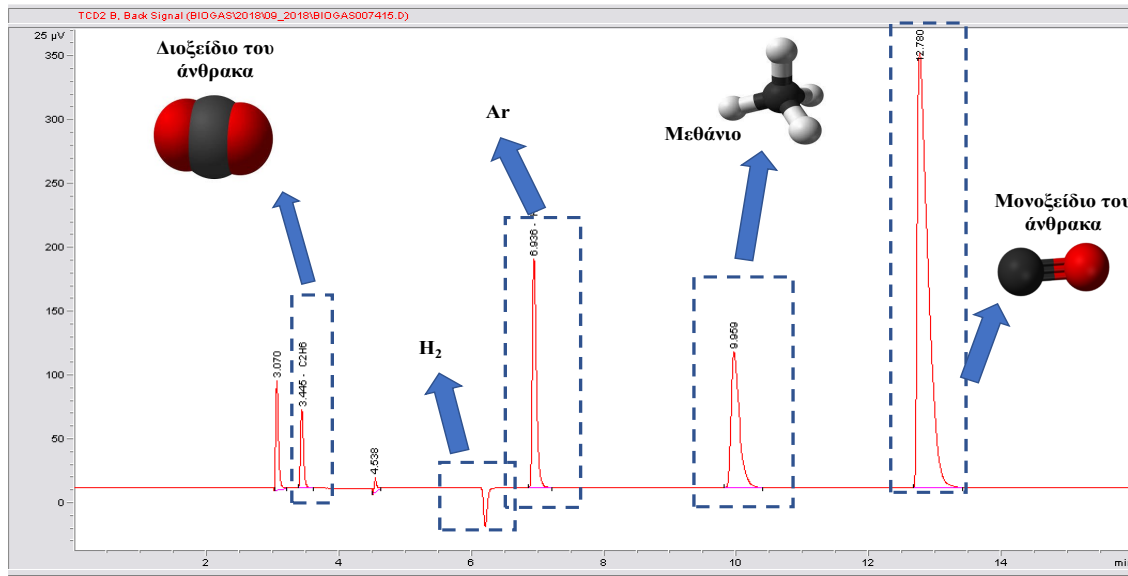


Σαπουνοδιάλυμα



# Πειραματική διαδικασία (2/3)

**Βήμα 3:** Μετά το τέλος της αναγωγής, ρυθμίζουμε τις ροές των αερίων τροφοδοσίας ( $50 \text{ mL min}^{-1}$  He και  $50 \text{ mL min}^{-1}$   $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ) χρησιμοποιώντας bubble flow meter. Αφού έχουμε βάλει σε λειτουργία τον αέριο χρωματογράφο παίρνουμε bypass, για να ελέγξουμε ότι οι ροές των αερίων είναι οι επιθυμητές.



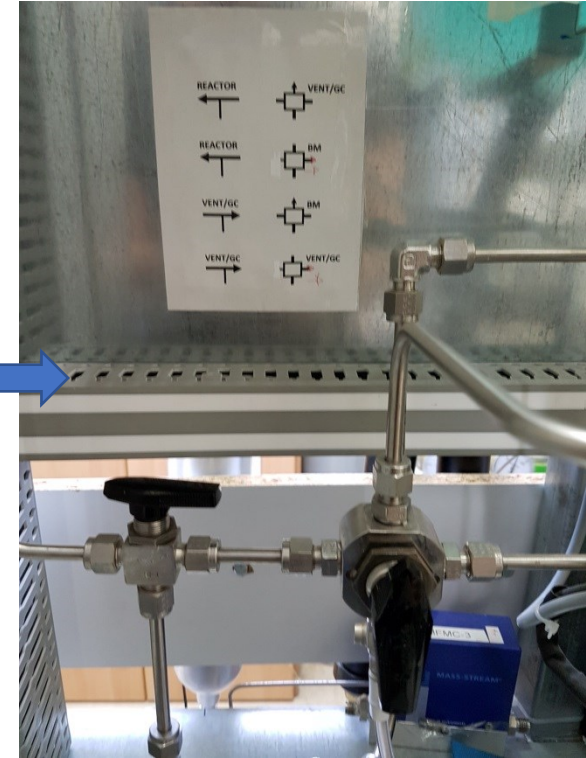




## Πειραματική διαδικασία (3/3)



**Βήμα 4:** Κατεβάζουμε τη θερμοκρασία στους 500°C. Τροφοδοτούμε τα αέρια στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και περιμένουμε 20 λεπτά ώστε να επέλθουν μόνιμες συνθήκες. Οι μετρήσεις των αερίων προϊόντων πραγματοποιούνται στον αέριο χρωματογράφο κάθε είκοσι (20) λεπτά έως τους 800°C.

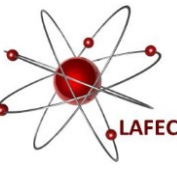


**Βήμα 5:** Τέλος, αφού έχουμε πάρει και την τελευταία μέτρηση στους 800°C, σταματάμε την αέρια τροφοδοσία. Συνεχίζουμε με καθαρισμό της μονάδας για 20 λεπτά υπό ροή Ar.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

## *Ασκήσεις επίλυσης*





# Άσκηση επίλυσης 1

Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αέριων προϊόντων και αντιδρώντων όπως ελήφθησαν από τον αέριο χρωματογράφο για τον καταλύτη Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου στο πειραματικό πρωτόκολλο #1. Το θερμοκρασιακό εύρος της αντίδρασης ήταν 500-800°C. Επιπλέον, σας δίνεται η αρχική σύσταση της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα.

- i. Να υπολογίσετε την μετατροπή του CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub>, την απόδοση σε CO και H<sub>2</sub> και τον μοριακό λόγο H<sub>2</sub>/CO σε κάθε θερμοκρασία αντίδρασης σύμφωνα με τις εξισώσεις που σας έχουν δοθεί και τον πίνακα 1.

Πίνακας 1. Σύσταση του βιοαερίου στην είσοδο του αντιδραστήρα.

| A/A | Συστατικό       | %κ.ο.         |
|-----|-----------------|---------------|
| 1   | CO <sub>2</sub> | 19.5          |
| 2   | CH <sub>4</sub> | 29.5          |
| 3   | He              | 51            |
|     | <b>Total:</b>   | <b>100.00</b> |

Πίνακας 2. Σύσταση αέριων προϊόντων (%) στην έξοδο του αντιδραστήρα.

| Temp. | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | CO    | H <sub>2</sub> | Total |
|-------|-----------------|-----------------|-------|----------------|-------|
| 500   | 16.42           | 28.02           | 3.29  | 2.56           | 50.29 |
| 550   | 15.10           | 26.35           | 5.41  | 3.84           | 50.70 |
| 590   | 13.15           | 24.33           | 8.10  | 5.66           | 51.24 |
| 630   | 10.75           | 21.67           | 11.45 | 8.46           | 52.33 |
| 670   | 8.29            | 18.72           | 14.93 | 11.90          | 53.84 |
| 710   | 5.89            | 15.86           | 18.53 | 15.48          | 55.76 |
| 730   | 5.00            | 14.83           | 19.90 | 16.76          | 56.49 |
| 750   | 4.07            | 13.57           | 21.34 | 18.56          | 57.54 |
| 770   | 3.19            | 12.24           | 22.67 | 20.34          | 58.44 |
| 800   | 2.07            | 10.43           | 24.40 | 22.19          | 59.09 |

# Άσκηση επίλυσης 1 - συνέχεια

- Χρησιμοποιώντας το ισοζύγιο άνθρακα (carbon balance) να εκτιμήσετε την εναπόθεση του άνθρακα σε κάθε θερμοκρασία της αντίδρασης.

$$\text{Carbon balance (\%)} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{out}} + [\text{CH}_4]_{\text{out}} + [\text{CO}]_{\text{out}}}{[\text{CO}_2]_{\text{in}} + [\text{CH}_4]_{\text{in}}} \times 100$$







## Άσκηση επίλυσης 2

Στον παρακάτω πίνακα 2 παρουσιάζονται οι μετατροπές του CO<sub>2</sub> και του CH<sub>4</sub> σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης για τον καταλύτη Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου. Με βάση την μετατροπή του CO<sub>2</sub>, να υπολογίσετε την καταλυτική δραστηρότητα ανά ενεργό κέντρο του καταλύτη (TOF<sub>CO<sub>2</sub></sub>) σε κάθε θερμοκρασία αντίδρασης. Δίνονται: μάζα καταλύτη=0.06 g, ογκομετρική παροχή CO<sub>2</sub> = 20 mL min<sup>-1</sup>, διασπορά μετάλλου = 9.8%, περιεκτικότητα σε μέταλλο = 8%.

$$r_{CO_2} = \frac{(C_{CO_2}^{in} - C_{CO_2}^{out}) \cdot F_{in}}{W}$$

Όπου  $r_{CO_2}$  είναι ο ρυθμός μετατροπής του CO<sub>2</sub> (mol s<sup>-1</sup> g cat<sup>-1</sup>),  $F_{in}$  είναι ο μοριακός ρυθμός ροής στην είσοδο του αντιδραστήρα (mol s<sup>-1</sup>),  $W$  είναι η μάζα του καταλύτη και  $C_{CO_2}^{in}$ ,  $C_{CO_2}^{out}$  είναι η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> (v/v) στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα, αντίστοιχα.

Πίνακας 2. Μετατροπή CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>.

| Temp. (°C) | CO <sub>2</sub> (%) | CH <sub>4</sub> (%) |
|------------|---------------------|---------------------|
| 400        | 5                   | 10                  |
| 420        | 7                   | 14                  |
| 460        | 10                  | 20                  |
| 480        | 12                  | 24                  |
| 500        | 15                  | 30                  |
| 520        | 17                  | 34                  |

$$TOF (s^{-1}) = \frac{r_{CO_2} \cdot AW_{ME}}{D \cdot X_{ME}}$$

Όπου  $r_{CO_2}$  είναι ο ρυθμός μετατροπής του CO<sub>2</sub> (mol s<sup>-1</sup> g cat<sup>-1</sup>),  $AW_{ME}$  είναι το μοριακό βάρος του Ni ως ενεργός φάση του καταλύτη,  $D$  είναι η διασπορά του μετάλλου και  $X_{ME}$  είναι η περιεκτικότητα του καταλύτη σε μέταλλο (g Ni/ g cat).

**Τέλος μαθήματος**  
**Σας ευχαριστώ πολύ!**