



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

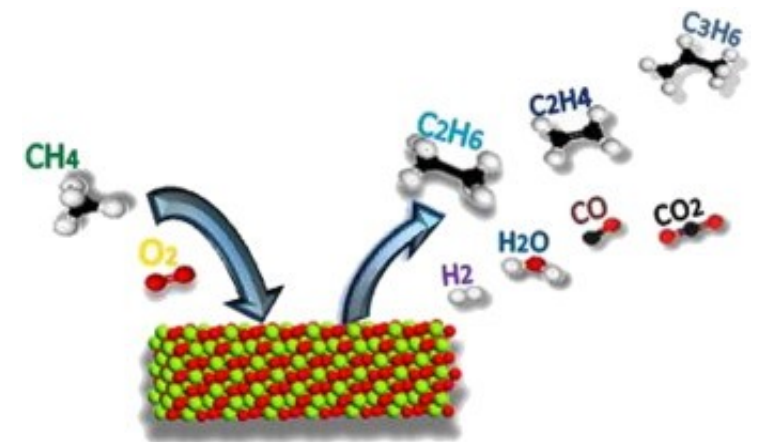


Εργαστήριο Χημικής Μηχανικής

Τίτλος εργαστηριακής άσκησης: Καταλυτική Οξειδωτική Σύζευξη Μεθανίου

Νικόλαος Χαρισίου
Επικ. Καθηγητής
ncharisiou@uowm.gr

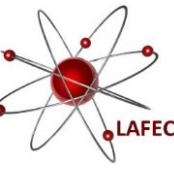
Σιακαβέλας Γιώργος,
Μεταδιδάκτορας
giorgosiakavelas@gmail.com





ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

Εργαστηριακό μέρος

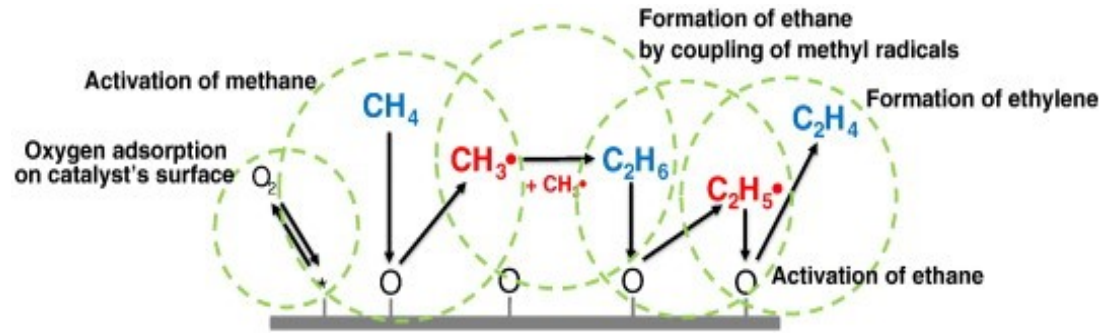




Οξειδωτική σύζευξη του μεθανίου

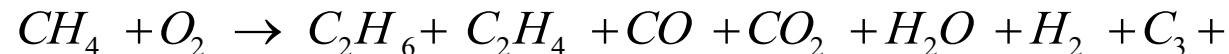
Στην παρούσα εργαστηριακή άσκηση

- Οξειδωτική σύζευξη του μεθανίου (ΟΣΜ) προερχόμενο είτε από φυσικό αέριο, είτε από βιοαέριο προς την παραγωγή υδρογονανθράκων - κυρίως προς C_2H_4 και C_2H_6 .
- Με ταυτόχρονη τροφοδοσία CH_4 και O_2 σε ατμοσφαιρική πίεση παρουσία καταλυτών (Στερεών οξειδίων μετάλλων) σε αυλωτό αντιδραστήρα συνεχούς ροής σταθεροποιημένης κλίνης.



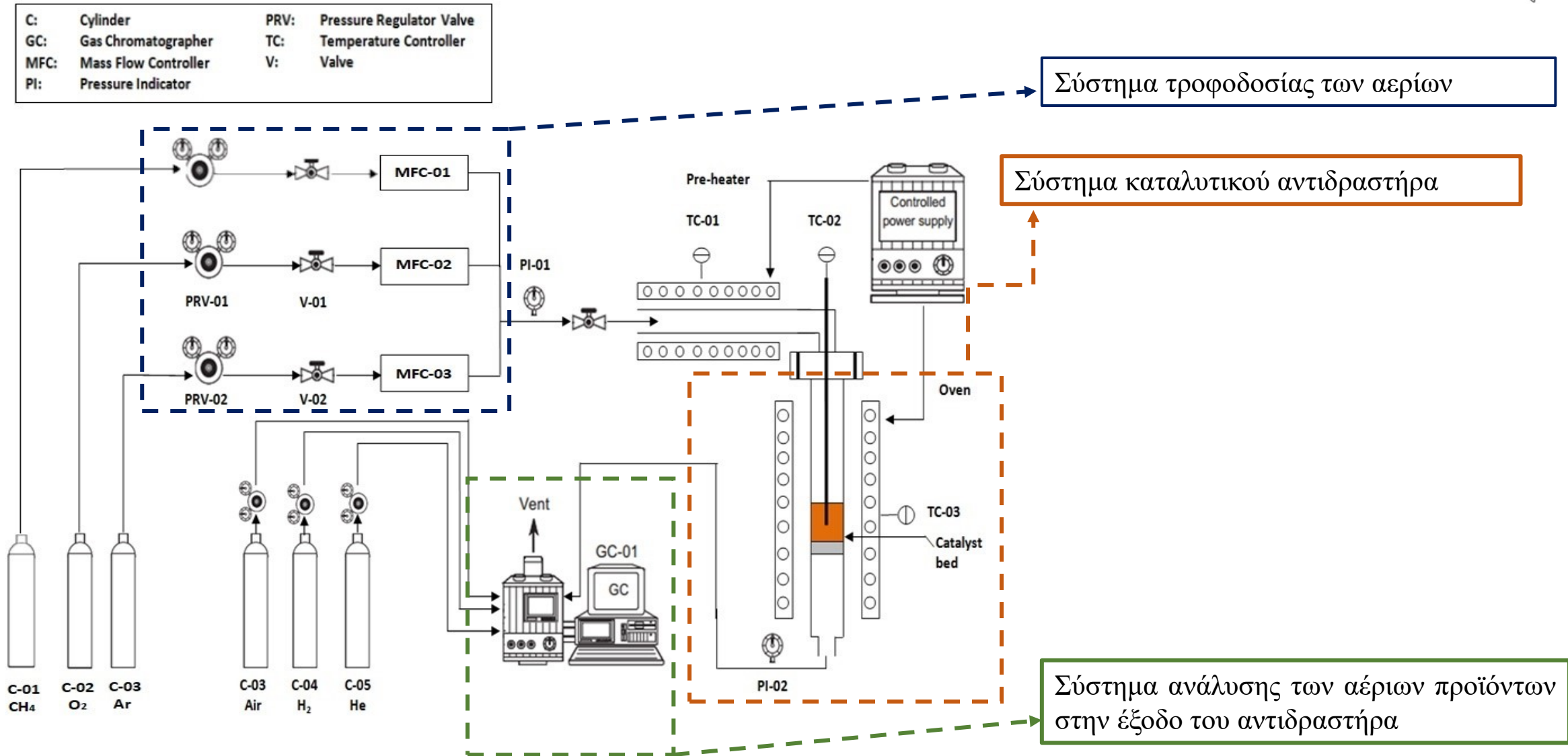
Σχήμα 1. Μηχανισμός οξειδωτικής σύζευξης του CH_4 .

- Σύμφωνα με τον μηχανισμό της αντίδρασης, τα είδη του οξυγόνου αλληλοεπιδρούν με το CH_4 με αποτέλεσμα τη διάσπαση του και τον ταυτόχρονο σχηματισμό των ειδών μεθυλίου (CH_3^\bullet), τα οποία ενώνονται στην αέρια φάση για τον σχηματισμό του (C_2H_6) το οποίο στη συνέχεια αφυδρογονώνεται και σχηματίζει C_2H_4 .
- Η αντίδραση της ΟΣΜ θα μπορούσε να περιγραφεί από την ακόλουθη σχέση:





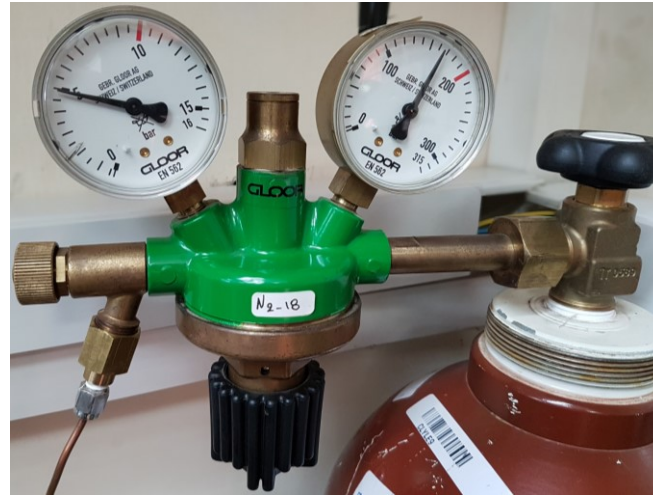
Πειραματική διάταξη



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.



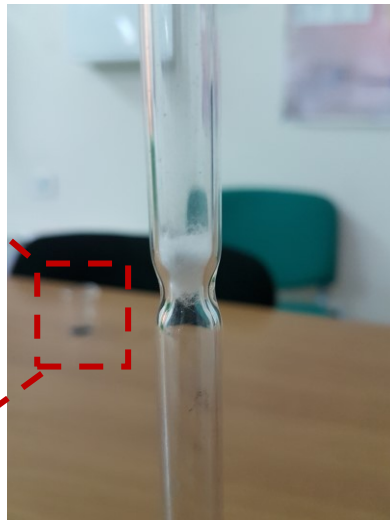
Πειραματικό μέρος (2/3)

Σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα

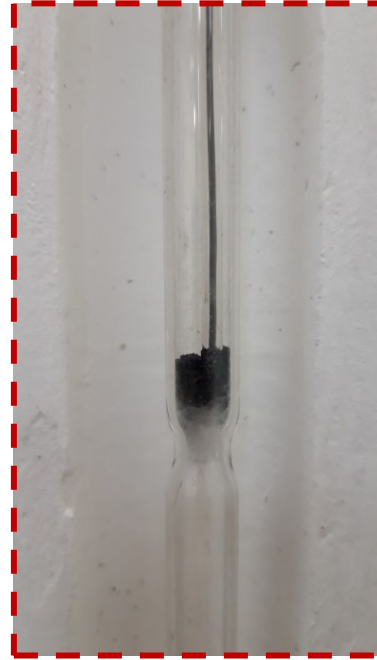
- Σύστημα ισόθερμης ροής με πληρωτικό υλικό (καταλύτης), τοποθετημένο μέσα σε ένα ηλεκτρικό φούρνο.
- Η θερμοκρασία ελέγχεται με τη χρήση θερμοστοιχείου τύπου K.
- Πρόκειται για ένα σύστημα (Σχήμα 4) υψηλής θερμοκρασίας (έως 900°C) και πίεσης (έως 4 bar) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πληθώρα καταλυτικών διεργασιών.
- Μπορούν να συνυπάρχουν τρεις φάσεις ταυτόχρονα:
 - Η υγρή (νερό) σε περίπτωση ατμο-αναμόρφωσης,
 - Η αέρια (π.χ.: CH₄/O₂)
 - Η στερεή (καταλύτης)



Σχήμα 8. Καταλύτης.



Σχήμα 7. Κενός αντιδραστήρας.



Σχήμα 6. Καταλυτικός αντιδραστήρας.

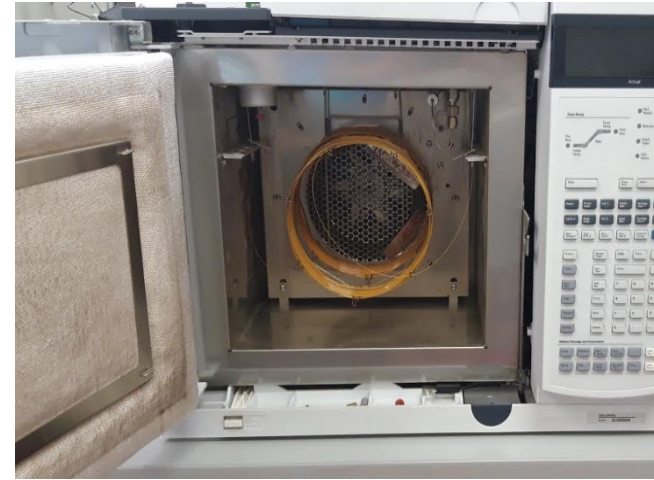
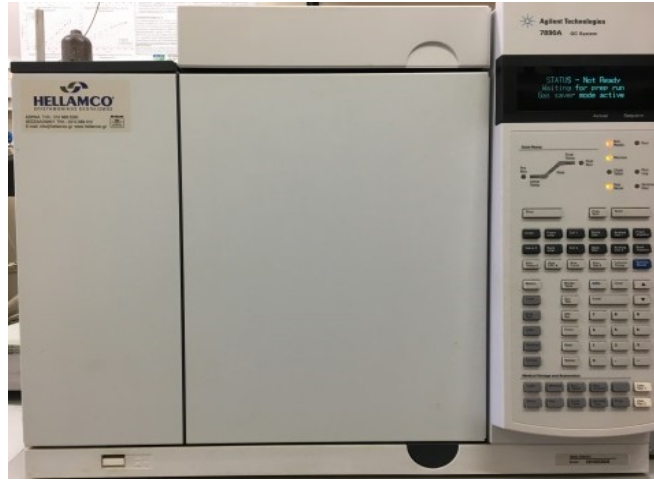


Σχήμα 5. Σύστημα μονάδας καταλυτικού αντιδραστήρα.

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 5), 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.

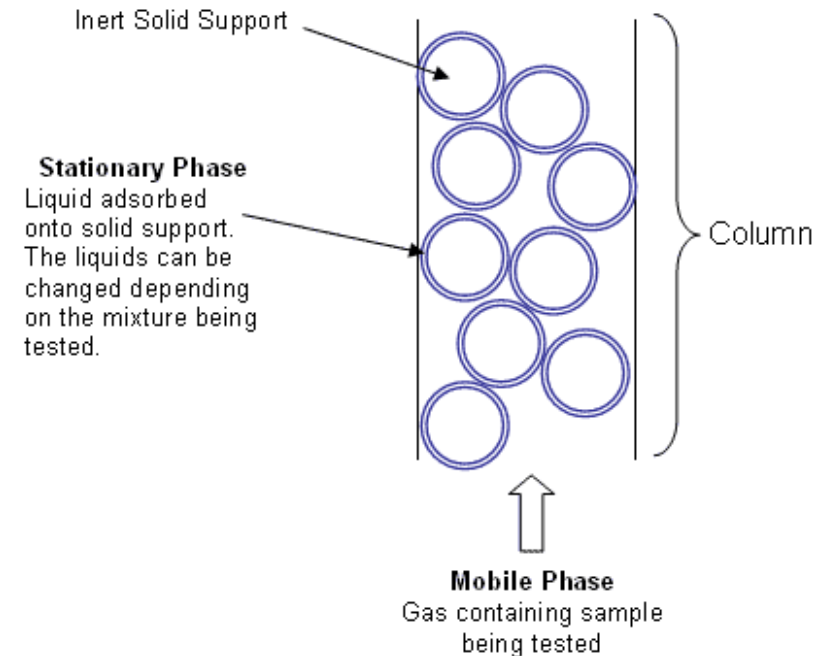
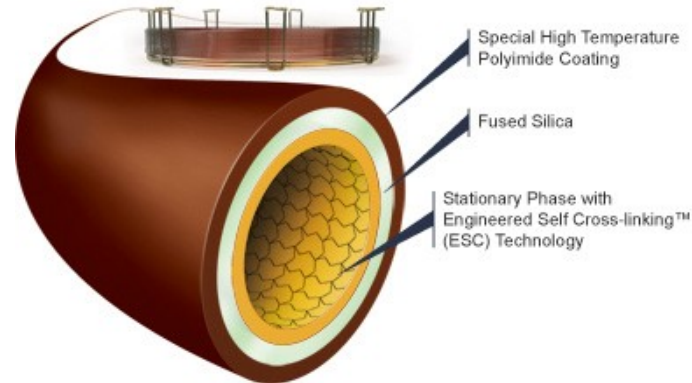
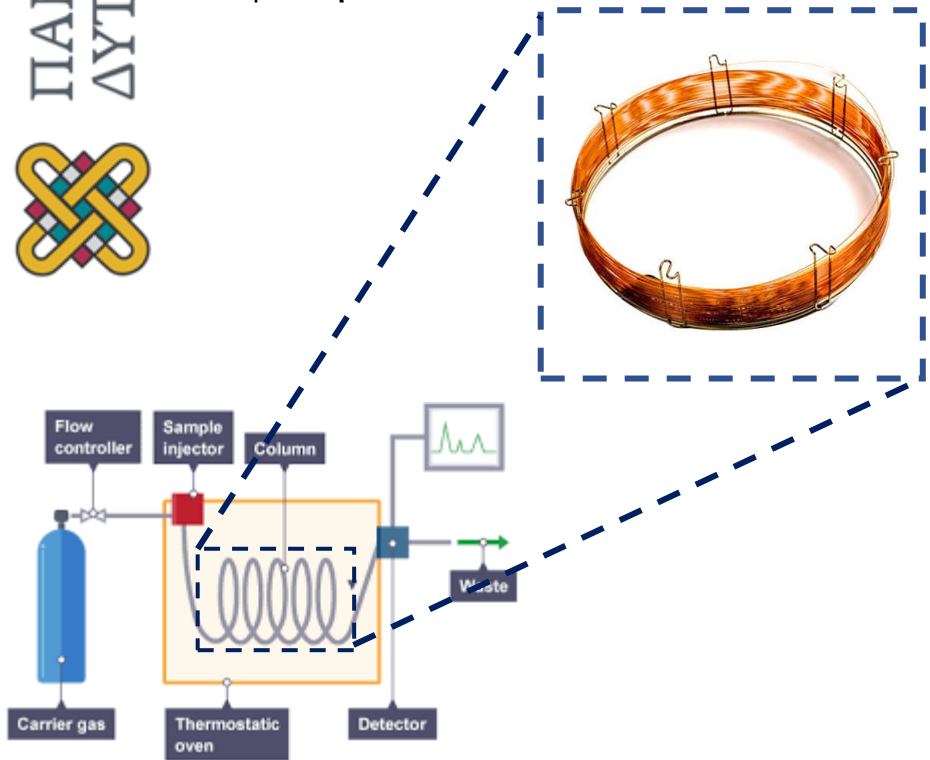
- Ο αέριος χρωματογράφος χρησιμοποιείται, κατά κύριο λόγο, για τον διαχωρισμό των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης, ήτοι: C_2H_4 , C_2H_6 , CH_4 , CO , CO_2 και Ar



Θεωρητικό υπόβαθρο (1/5)

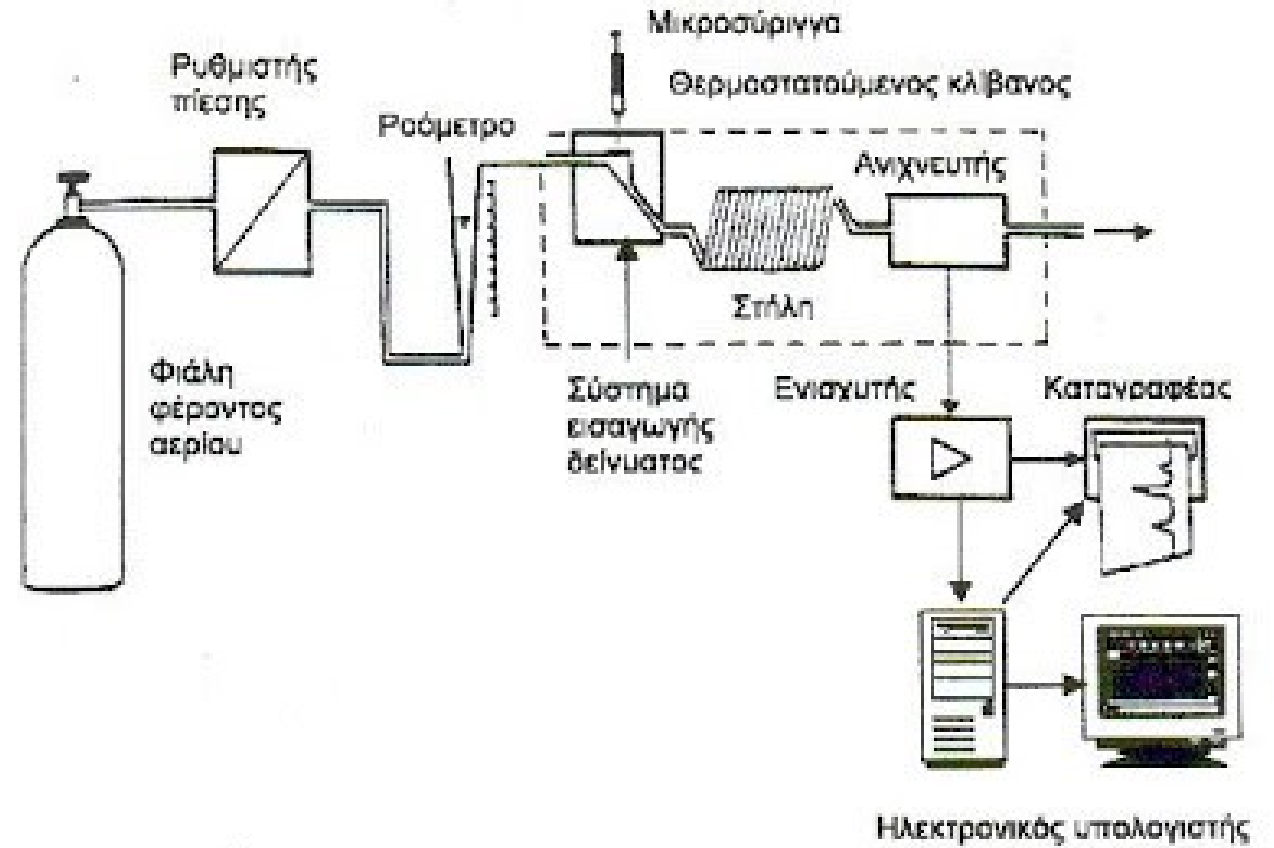
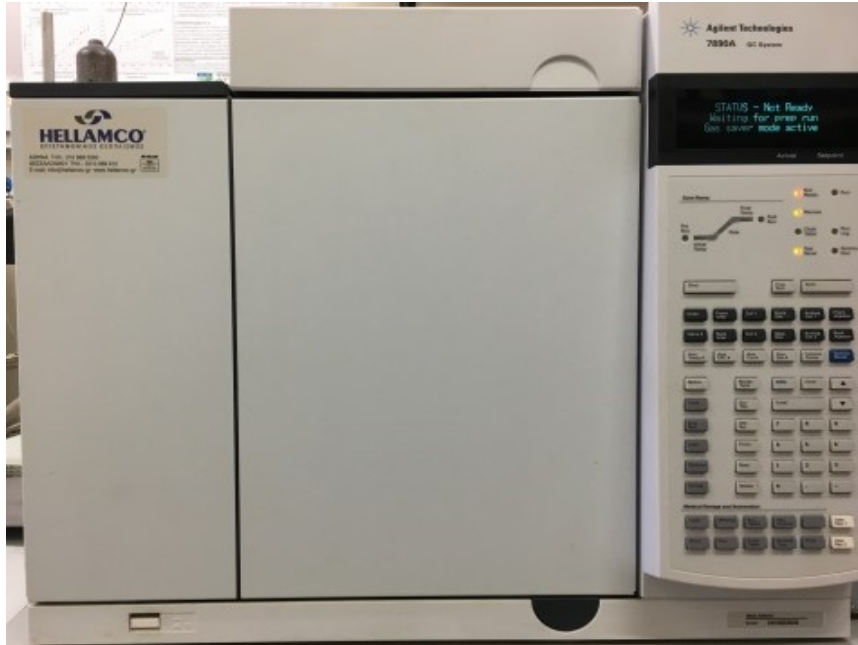
Αέρια χρωματογραφία

- Στην αέρια χρωματογραφία ο διαχωρισμός οφείλεται σε προσρόφηση ή 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





Θεωρητικό υπόβαθρο (3/5)

Αέρια χρωματογραφία

Φέρον αέριο

- Το φέρον αέριο αποτελεί την κινητή φάση και πρέπει να είναι χημικώς αδρανές έναντι του υλικού κατασκευής του αεριο-χρωματογράφου, του πληρωτικού υλικού της στήλης και των προς διαχωρισμό ουσιών.
- Χρησιμοποιούνται κυρίως He, N₂ 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, κλπ. στην οποία βασίζεται η λειτουργία του ανιχνευτή.
- Το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο αέριο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας είναι το ήλιο, 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 – ροόμετρο

- Το φέρον αέριο από τη φιάλη, όπου βρίσκεται σε υψηλή πίεση 100-200 ατμοσφαιρών 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 μετρείται με ακρίβεια η ταχύτητά του.

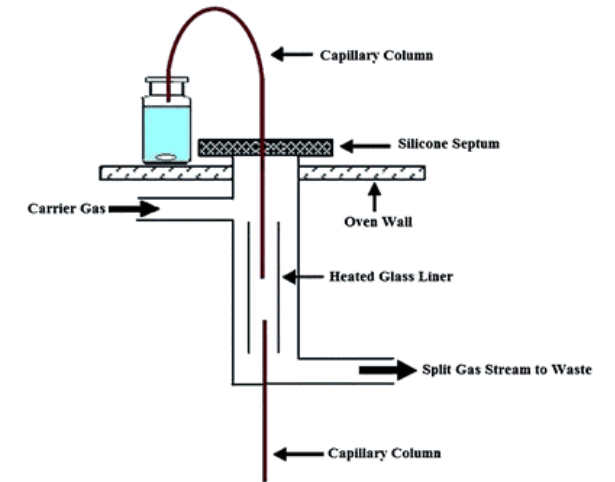
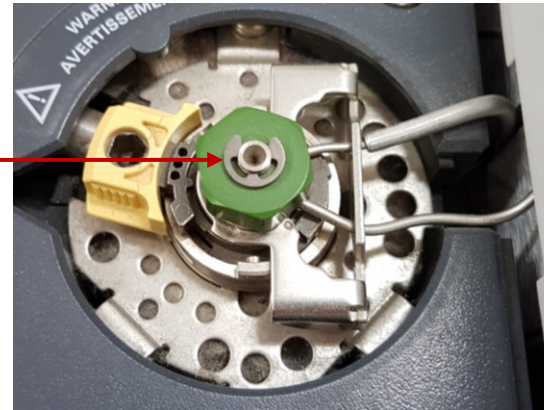
Θεωρητικό υπόβαθρο (4/5)

Αέρια χρωματογραφία

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.

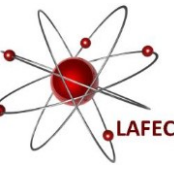
Εισαγωγή δείγματος



Θερμοστατούμενος κλίβανος

- Ο χώρος εισαγωγής του δείγματος και η στήλη, αλλά σε πολλούς αέριους χρωματογράφους και ο ανιχνευτής θερμοστατούνται, 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 t'_R και επομένως και του χρόνου αναλύσεως.



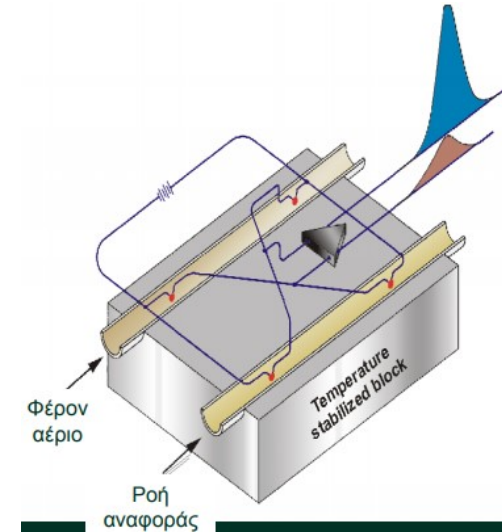


Θεωρητικό υπόβαθρο (5/5)

Αέρια χρωματογραφία

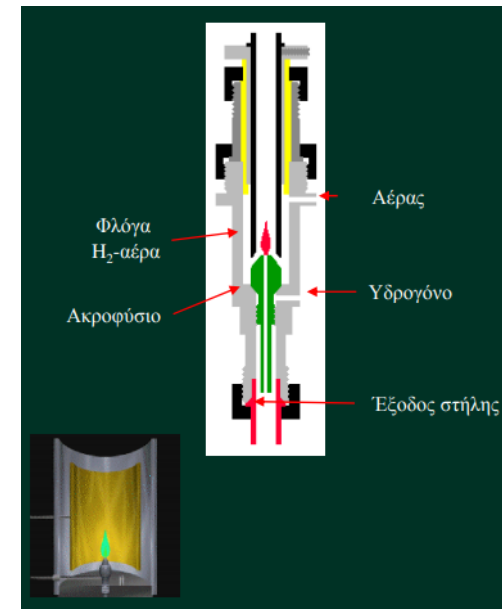
Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας

- 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 της ένωσης σε σχετικά μικρές συγκεντρώσεις αυτής και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας στον ανιχνευτή.
- Βασίζεται στη μεταβολή της θερμικής αγωγιμότητας ενός ρεύματος αερίου η οποία οφείλεται στην παρουσία των μορίων της προσδιοριζόμενης ένωσης.



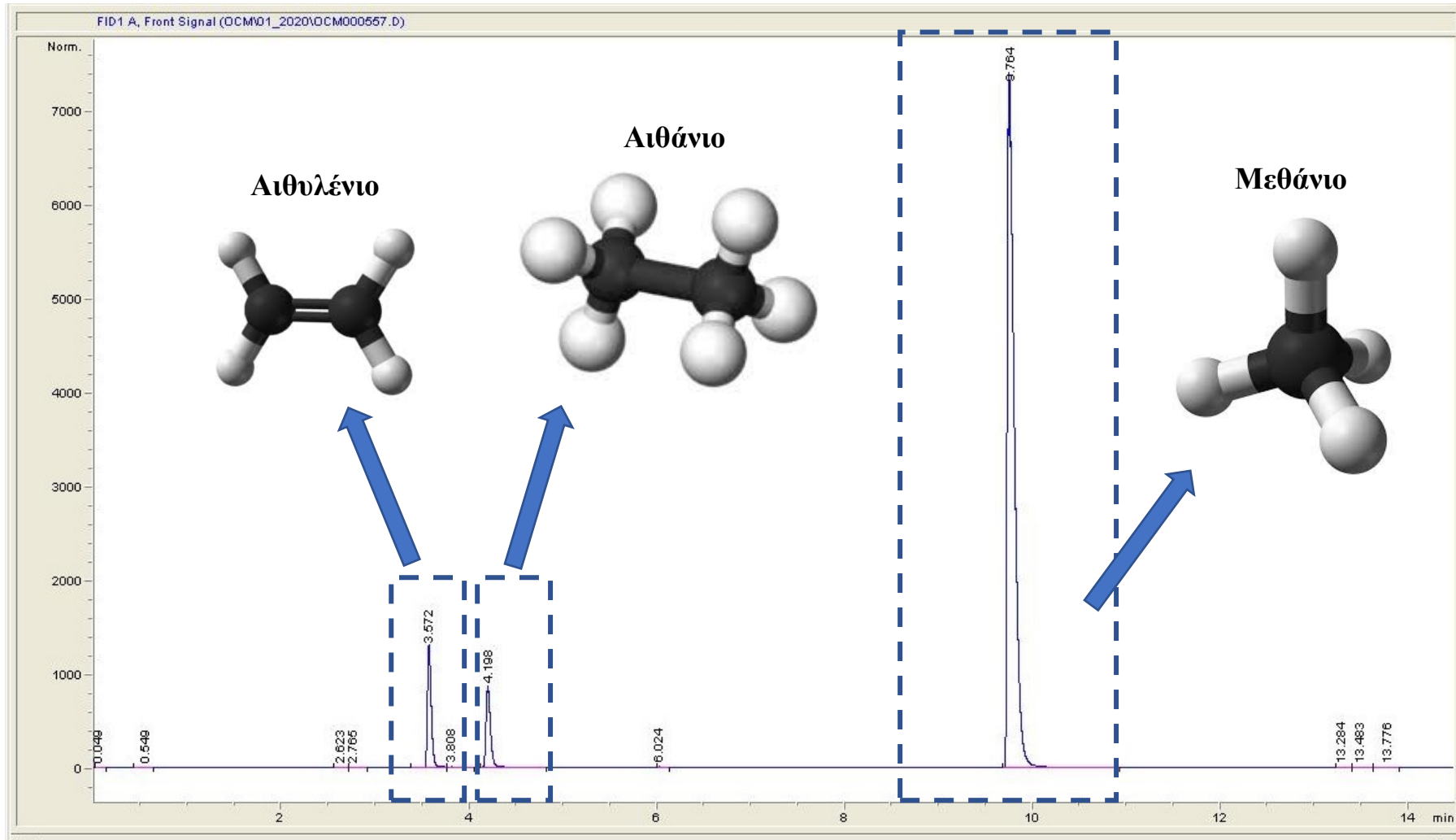
Ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας

- Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις πυρολύονται σε φλόγα H_2 - αέρα παράγοντας ιόντα και ηλεκτρόνια.
- Μεταξύ του ακροφυσίου καύσης και του ηλεκτροδίου συλλογής εφαρμόζεται δυναμικό μερικών εκατοντάδων volts.
- Το προκύπτον ρεύμα είναι ανάλογο του αριθμού ατόμων άνθρακα στη φλόγα.



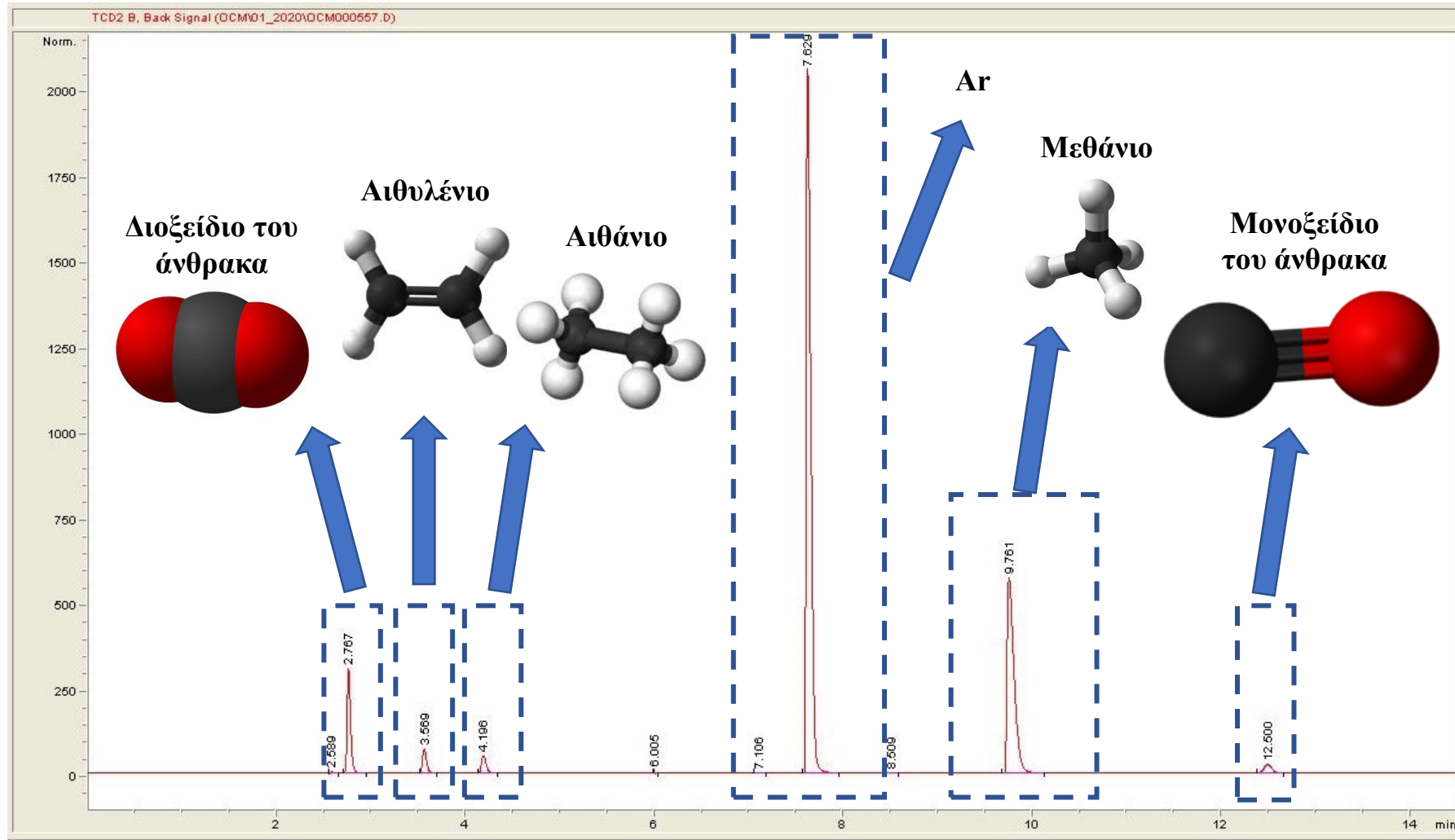


Ανάλυση αέριων προϊόντων (1/2)



Σχήμα 10. Χρωματογράφημα ανιχνευτή φλόγας ιονισμού.

Ανάλυση αέριων προϊόντων (2/2)



Σχήμα 11. Χρωματογράφημα ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας.

Υπολογισμοί καταλυτικής δραστηρότητας

- Οι μετατροπές του CH₄ υπολογίζεται, βάσει των ροών (ή των συγκεντρώσεων επί της συνολικής ροής) των αντίστοιχων ενώσεων σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από μετρήσεις GC-TCD, 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 ροή του CH₄ στην είσοδο του αντιδραστήρα. Υπολογίζεται μέσω του χρωματογράφου στην αρχή του κάθε πειράματος μέσω λήψης μέτρησης bypass, δηλαδή μέσω παράκαμψης της ροής της τροφοδοσίας του αερίου μείγματος εκτός του αντιδραστήρα και κατευθείαν στο αέριο χρωματογράφο. Η μέτρηση bypass λαμβάνεται στην αρχή και τα μεγέθη $F_{CH_4,in}$ θεωρούνται ως σταθερά σε τη διάρκεια του πειράματος. Με $F_{CH_4,out}$ συμβολίζεται η ροή του CH₄ στην έξοδο του αντιδραστήρα.



Υπολογισμοί καταλυτικής δραστηρότητας

- Οι εκλεκτικότητες, S , για το κάθε προϊόν υπολογίζονται ως το πηλίκο της συγκέντρωσης των προϊόντων ως προς το σύνολο των προϊόντων της αντίδρασης. Συνεπώς, έχουμε:

$$S_{CO_x} = \frac{C_{CO}^{out} + C_{CO_2}^{out}}{C_{CO}^{out} + C_{CO_2}^{out} + C_{CH_4}^{out} + 2 * C_{C_2H_6}^{out} + 2 * C_{C_2H_4}^{out}} \times 100\% \quad S_{C_2} = \frac{2 * C_{C_2H_6}^{out} + 2 * C_{C_2H_4}^{out}}{C_{CO}^{out} + C_{CO_2}^{out} + C_{CH_4}^{out} + 2 * C_{C_2H_6}^{out} + 2 * C_{C_2H_4}^{out}} \times 100\%$$

- Όπου με C_{out} συμβολίζονται οι συγκεντρώσεις των προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα μετά από μέτρηση στον αναλυτή GC-TCD, πολλαπλασιαζόμενες με τους κατάλληλους στοιχειομετρικούς συντελεστές.

- Η απόδοση Y ως προς τους υδρογονάνθρακες της αντίδρασης, δηλαδή ως προς C_2H_4 και C_2H_6 υπολογίζεται ως το γινόμενο της μετατροπής του CH_4 με την εκλεκτικότητα των υδρογονανθράκων C_2H_4 C_2H_6 . Συνεπώς είναι:

$$Y_{C_2} = \frac{X_{CH_4} * S_{C_2}}{100}$$





Υπολογισμοί καταλυτικής δραστηριότητας



- Το πιο συχνό μέτρο καταλυτικής δραστηριότητας είναι η μετατροπή (conversion, %) της αντιδρώσας ουσίας.
- Το σημαντικότερο μέτρο καταλυτικής δραστηριότητας ενός καταλύτη είναι η εκλεκτικότητα (selectivity, %) του και η απόδοση (yield, %) ως προς ένα ή περισσότερα προϊόντα.
- Συγκεκριμένα, η μετατροπή CH_4 , η εκλεκτικότητα ως προς CO_x (CO_2 και CO) και η εκλεκτικότητα, παραγωγή ως προς C_2H_4 ή/και C_2H_6 (S_{C_2} , Y_{C_2}) και η μοριακή αναλογία C_2H_4/C_2H_6 προσδιορίζονται σύμφωνα με τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^{in} - F_{CH_4}^{out}}{F_{CH_4}^{in}} \times 100\%$$

$$Y_{C_2} = \frac{X_{CH_4} * S_{C_2}}{100}$$

$$S_{CO_x} = \frac{C_{CO}^{out} + C_{CO_2}^{out}}{C_{CO}^{out} + C_{CO_2}^{out} + C_{CH_4}^{out} + 2 * C_{C_2H_6}^{out} + 2 * C_{C_2H_4}^{out}} \times 100\%$$

$$S_{C_2} = \frac{2 * C_{C_2H_6}^{out} + 2 * C_{C_2H_4}^{out}}{C_{CO}^{out} + C_{CO_2}^{out} + C_{CH_4}^{out} + 2 * C_{C_2H_6}^{out} + 2 * C_{C_2H_4}^{out}} \times 100\%$$

- Η εκλεκτικότητα υπολογίζεται ως το πηλίκο της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου προϊόντος ως προς τα συνολικά προϊόντα της αντίδρασης.
- Οι αποδόσεις Y ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης, δηλαδή ως προς CO , H_2 , C_2H_4 και CH_4 υπολογίζονται ως το πηλίκο της ροής του συγκεκριμένου προϊόντος στην έξοδο του αντιδραστήρα ως προς το συνολικό άθροισμα των ροών των αντιδρώντων από τα οποία προέρχονται, πολλαπλασιαζόμενες με τους κατάλληλους στοιχειομετρικούς συντελεστές:



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 οξείδωση (ενεργοποίηση) του καταλύτη υπό ροή 20% O₂/ Ar για 1 hr στους 600°C και παροχή 50 mL min⁻¹.
- Η συνολική ροή της τροφοδοσίας που χρησιμοποιείται είναι 50 mL min⁻¹ , αποτελούμενη από αέριο μείγμα 40% CH₄ / 10% CO₂ / 50% Ar, που αντιστοιχεί σε ταχύτητα χώρου (WHSV) ίση με 10.000 mL g⁻¹ h⁻¹.
- Μετά την ενεργοποίηση, η θερμοκρασία μειώνεται στους 500°C υπό ροή Ar (20 mL min⁻¹). Στη συνέχεια το μείγμα της αντίδρασης (CH₄ / O₂ / Ar) εισάγεται στον αντιδραστήρα και η θερμοκρασία του αντιδραστήρα αυξάνεται σταδιακά μέχρι τους 800°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 775°C έως και 8 ώρες (πρωτόκολλο #2). Οι μετρήσεις στον αέριο χρωματογράφο πραγματοποιούνται κάθε μία (1) ώρα.





Πειραματική διαδικασία



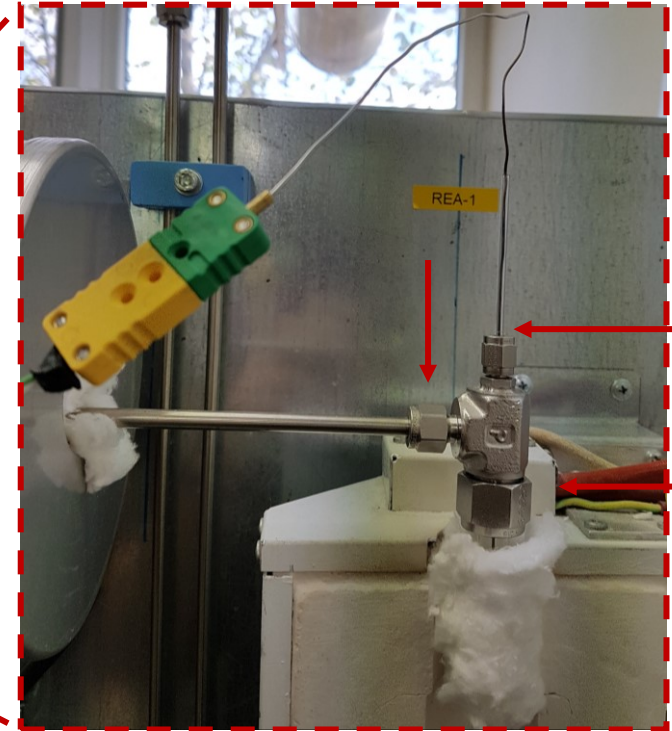
Βήμα 1: Ζυγίζουμε 0.24 g καταλύτη στον εργαστηριακό ζυγό, χρησιμοποιώντας ένα ποτήρι ζέσεως 50 mL, αφού πρώτα βρήκαμε το απόβάρό του. Τοποθετούμε quartz wool στον αντιδραστήρα και τον καταλύτη που έχουμε ζυγίσει με τη βοήθεια κωνικού χωνιού.

Video 1

Video 2

Πειραματική διαδικασία

Βήμα 2: Τοποθετούμε τον αντιδραστήρα στη μονάδα. Ελέγχουμε τη μονάδα για διαρροές με διάλυμα σαπουνιού νερό (σαπονοδιάλυμα) και συνεχίζουμε με την ενεργοποίηση του καταλύτη υπό ροή 20% O₂/Ar 50 mL min⁻¹ για 1 h σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία 60°C.



Σαπονοδιάλυμα



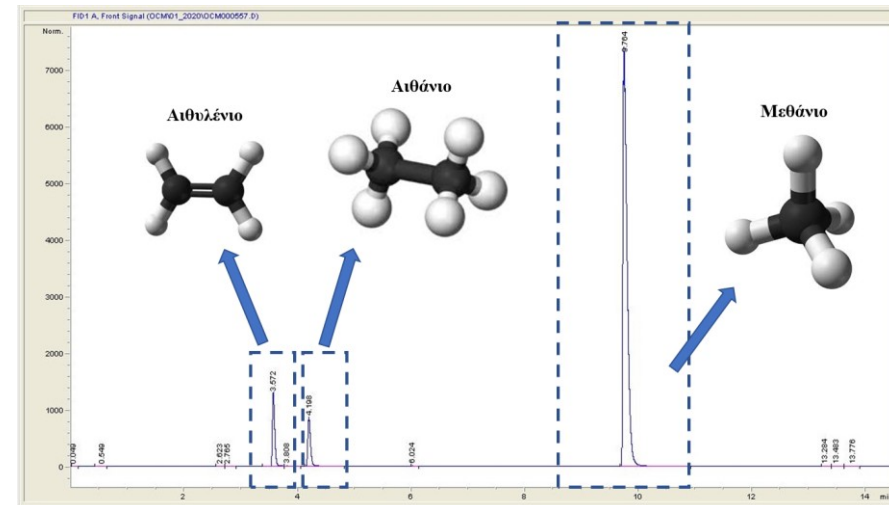
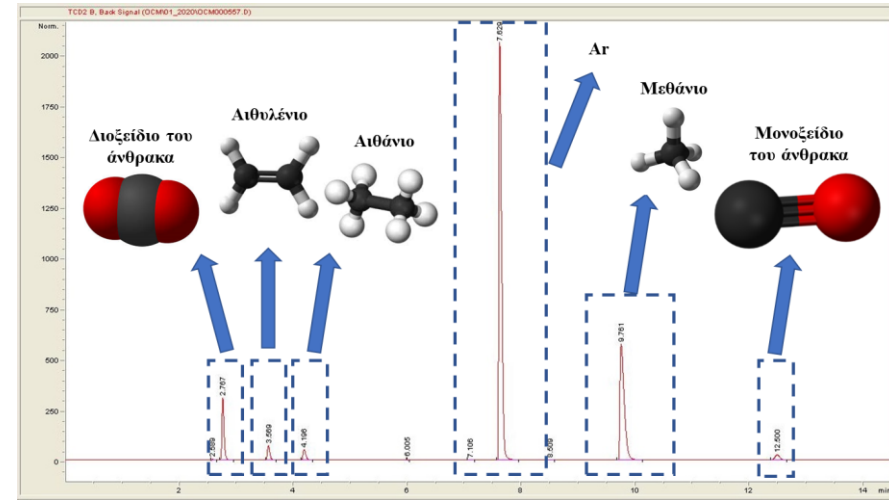


Πειραματική διαδικασία



Βήμα 3: Μετά το τέλος της αναγωγής, ρυθμίζουμε τις ροές των αερίων τροφοδοσίας (50 mL min^{-1} Ar, 40 mL min^{-1} CH_4 και 10 mL min^{-1} O_2) χρησιμοποιώντας bubble flowmeter. Αφού έχουμε βάλει σε λειτουργία τον αέριο χρωματογράφο παίρνουμε by pass, για να ελέγξουμε ότι οι ροές των αερίων είναι οι επιθυμητές.

Video 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 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αέριων προϊόντων και αντιδρώντων όπως ελήφθησαν από τον αέριο χρωματογράφο για τον καταλύτη 3%Li/CeO₂ στην οξειδωτική σύζευξη του CH₄. Το θερμοκρασιακό εύρος της αντίδρασης ήταν 500-800°C. Επιπλέον, σας δίδεται η αρχική σύσταση της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα (Πίνακας 1).

- i. Να υπολογίσετε την μετατροπή του CH₄, την απόδοση και την εκλεκτικότητα σε C₂+ και σε CO_x και τον μοριακό λόγο C₂H₄/C₂H₆ σε κάθε θερμοκρασία αντίδρασης σύμφωνα με τις εξισώσεις που σας έχουν δοθεί παραπάνω.

Πίνακας 1. Σύσταση του βιοαερίου στην είσοδο του αντιδραστήρα.

A/A	Συστατικό	% κ.ο.
1	O ₂	10.0
2	CH ₄	40.0
3	Ar	50.0
	Total:	100.00

Πίνακας 2. Σύσταση αέριων προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Temp.	CO ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	C ₂ H ₄ (%)	C ₂ H ₆ (%)	Total
500	0	0.129	33.879	0	0	34.008
550	0	0.259	37.177	0	0	37.436
600	0	0.425	36.838	0	0.156	37.419
650	0	0.564	35.446	0	0.454	36.464
680	0	0.564	33.997	0	0.875	35.436
700	0.144	0.506	33.428	0.240	1.159	35.477
720	0.821	0.536	32.525	0.484	1.210	35.576
740	1.176	0.517	32.273	0.658	1.219	35.843
760	1.169	0.486	32.221	0.774	1.245	35.895
780	1.097	0.491	32.115	0.847	1.232	35.782
800	1.093	0.515	32.124	0.896	1.194	35.822



Σημειώσεις – Άσκηση 2



- Για την επίλυση της άσκηση 2 προτείνεται η επανάληψη του κεφαλαίου 3 της ενόργανης ανάλυσης.

- Ο αριθμητικός μέσος όρος ή μέση τιμή

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} = \frac{\sum x_i}{N}$$

- Τυπική απόκλιση

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

- Τα όρια γύρω από τη δειγματική μέση τιμή (όρια εμπιστοσύνης) στα οποία βρίσκεται η αληθινή μέση τιμή ορίζονται από την σχέση

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

Πίνακας 5. Πίνακας στάθμης εμπιστοσύνης για κατανομή t

v = N - 1	Στάθμη εμπιστοσύνης (%)				
	50	90	95	99	99,9
1	1,000	6,314	12,706	63,657	636,619
2	0,816	2,920	4,303	9,925	31,598
3	0,765	2,353	3,182	5,841	12,941
4	0,741	2,132	2,776	4,604	8,610
5	0,727	0,015	2,571	4,032	6,859
6	0,718	1,943	2,447	3,707	5,959
7	0,711	1,895	2,365	3,500	5,405
8	0,706	1,860	2,306	3,355	5,041
9	0,703	1,833	2,262	3,250	4,781
10	0,700	1,812	2,228	3,169	4,587
11	0,697	1,796	2,201	3,106	4,437
12	0,695	1,782	2,179	3,055	4,318
13	0,694	1,771	2,160	3,012	4,221
14	0,692	1,761	2,145	2,977	4,140
15	0,691	1,753	2,131	2,947	4,073
20	0,687	1,725	2,086	2,845	3,850
25	0,684	1,708	2,060	2,787	3,725
30	0,683	1,697	2,042	2,750	3,646
∞	0,674	1,645	1,960	2,576	3,291

Τέλος 5^{ου} μαθήματος