



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

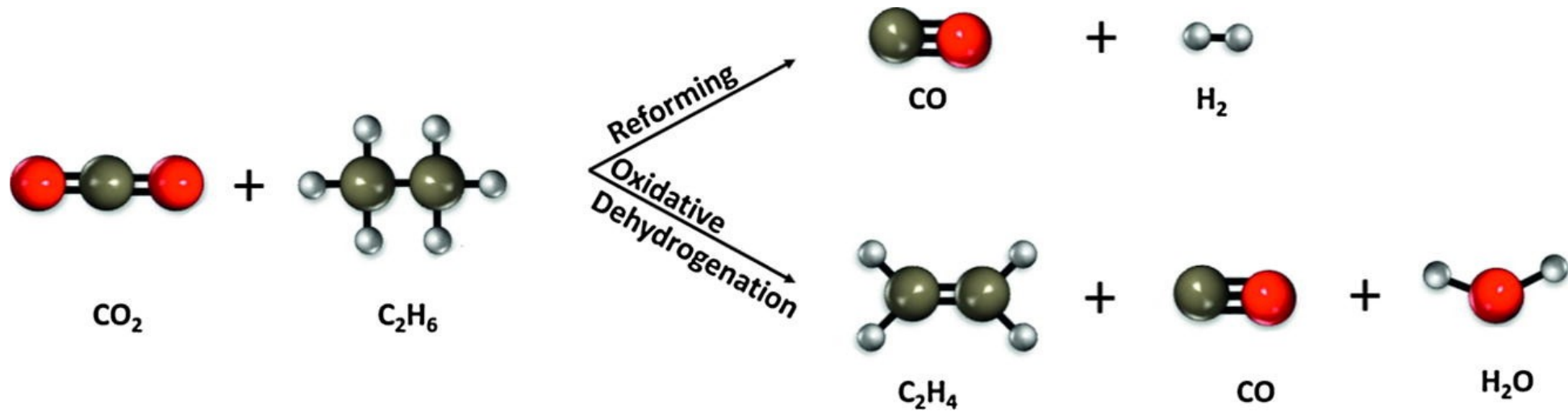


ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ 2

Νικόλαος Χαρισίου,
Επικ. Καθηγητής
ncharisiou@uowm.gr

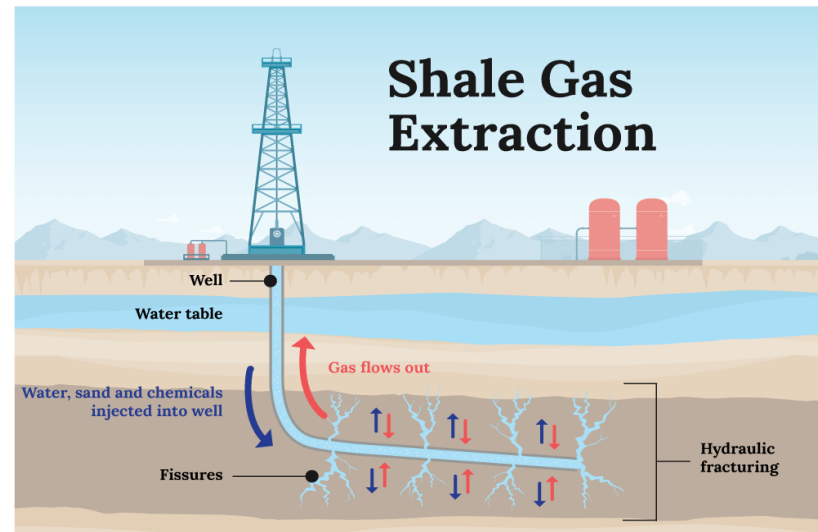
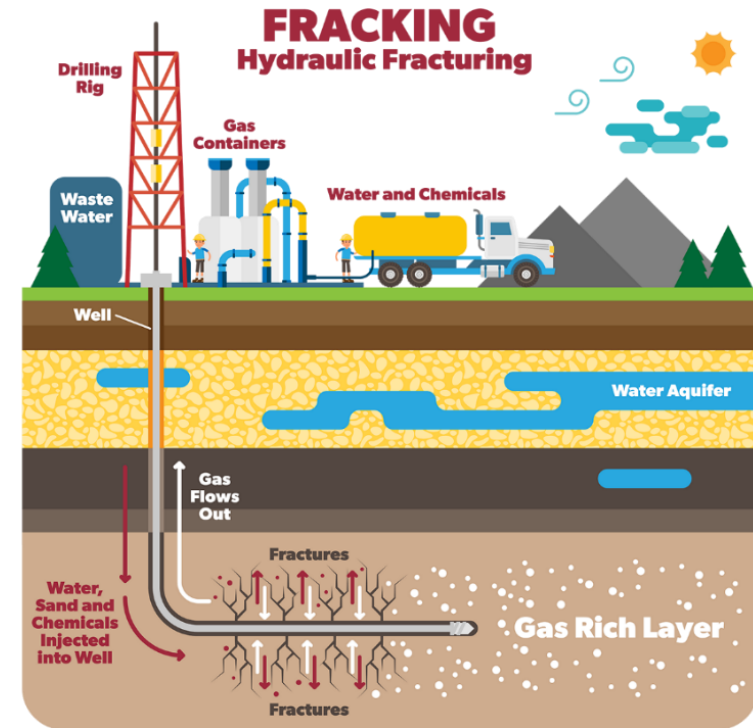
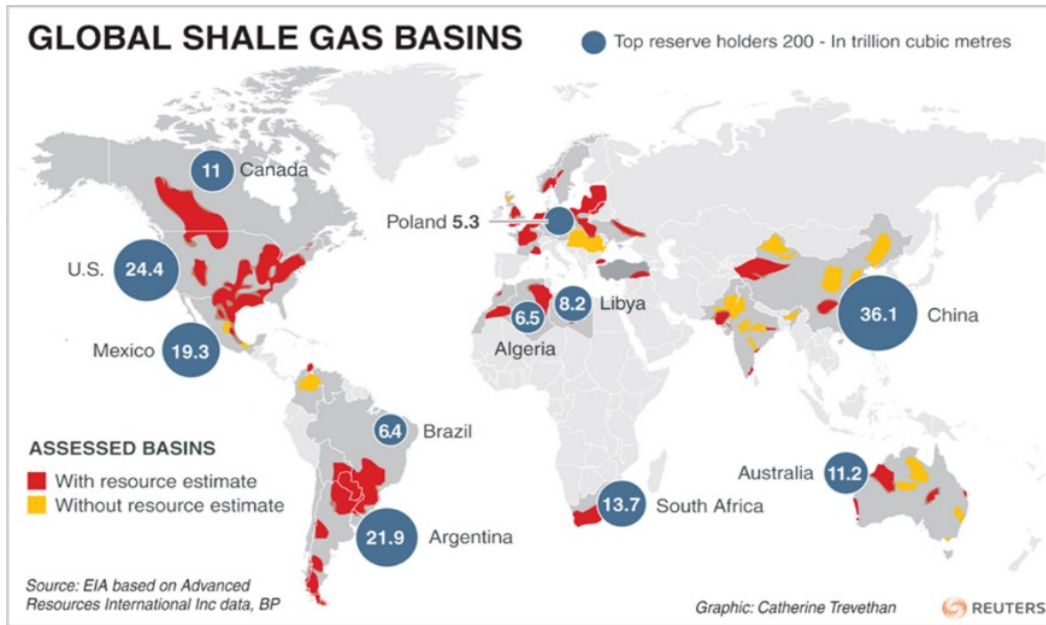
Αναστάσιος Τσιότσιας,
Υπ. Διδάκτορας
antsiotsias@uowm.gr
tasosfen@gmail.com

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΙΘΑΝΙΟΥ ΚΑΙ CO_2 : ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΑΦΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ



Ασκήσεις - Μάθημα 7^ο

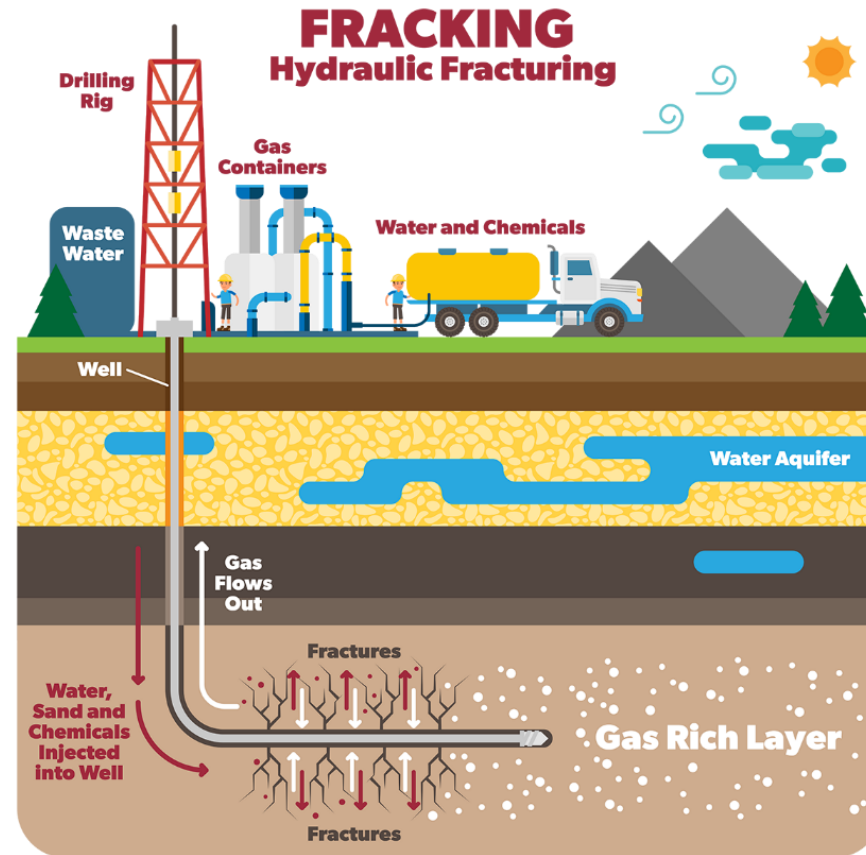
Σχιστολιθικό αέριο (Shale gas)





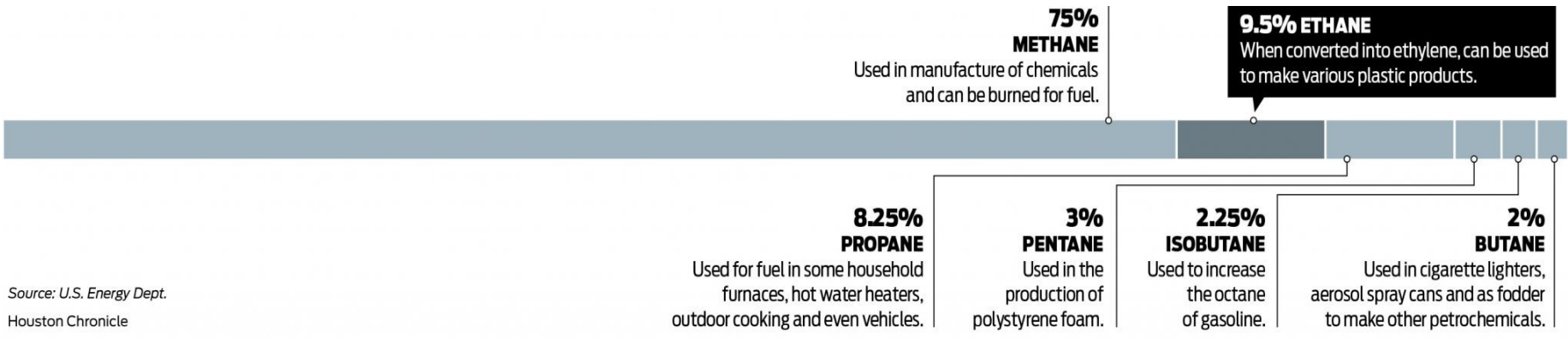
Εξόρυξη σχιστολιθικού πετρελαίου, Fracking

<https://www.youtube.com/watch?v=9hF0yyg1buI>

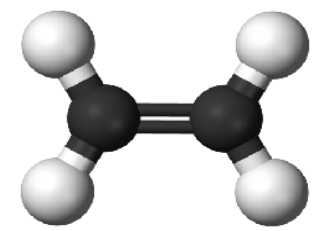
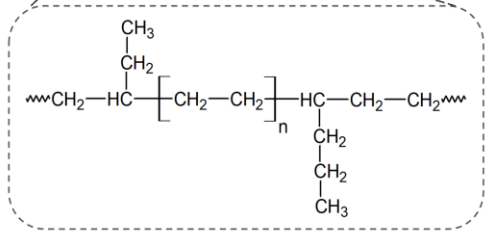
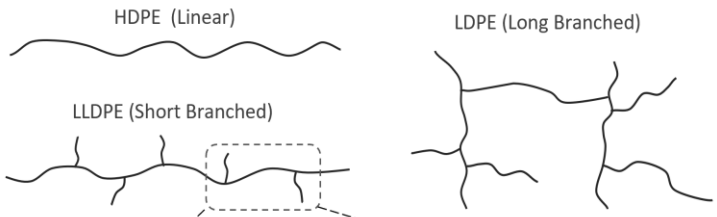
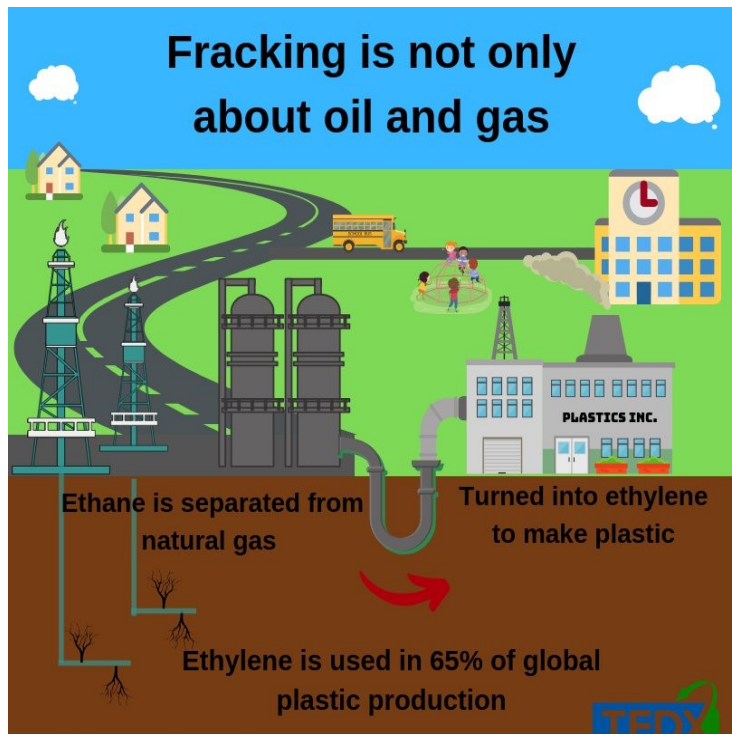




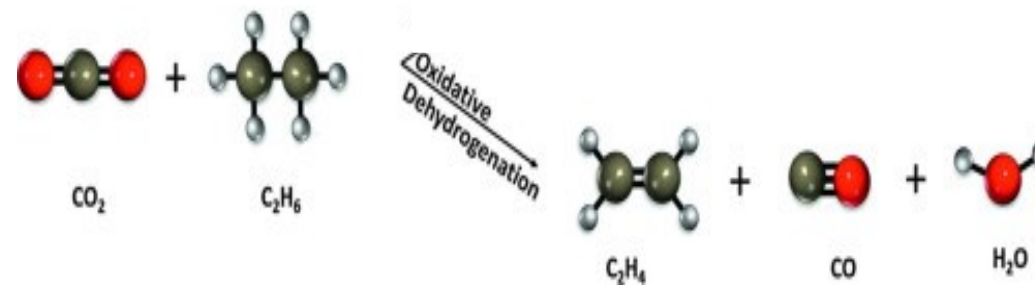
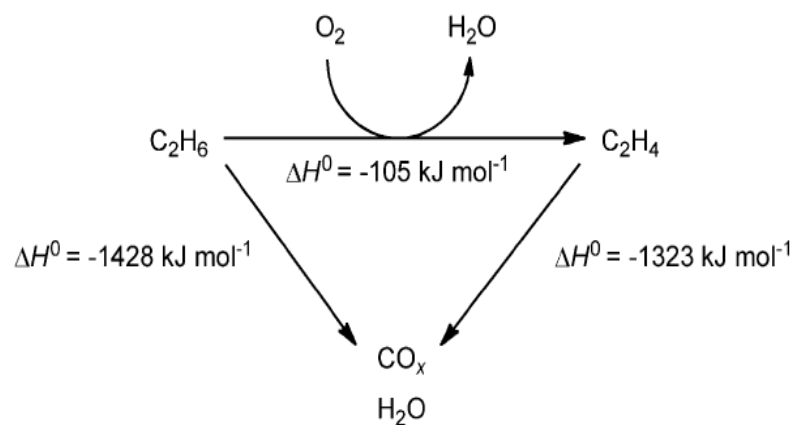
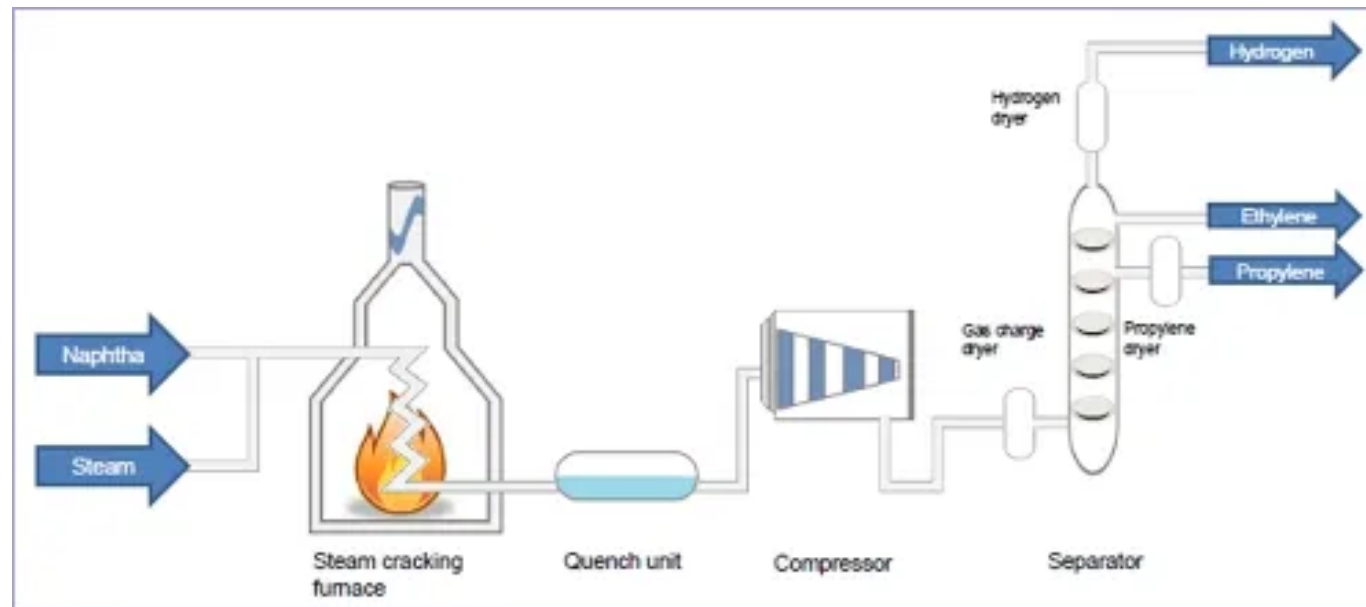
Αιθάνιο και Αιθυλένιο



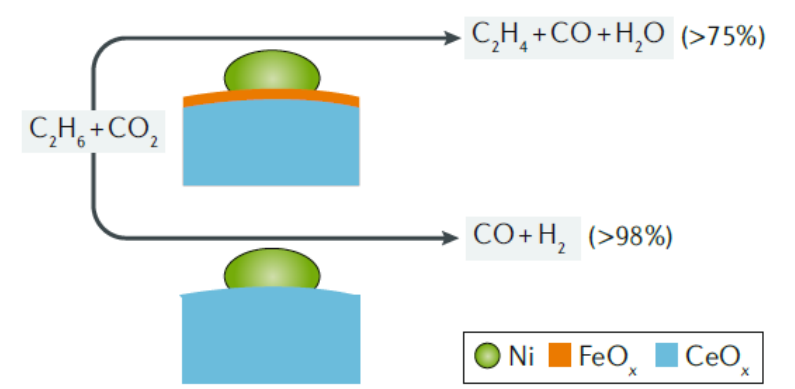
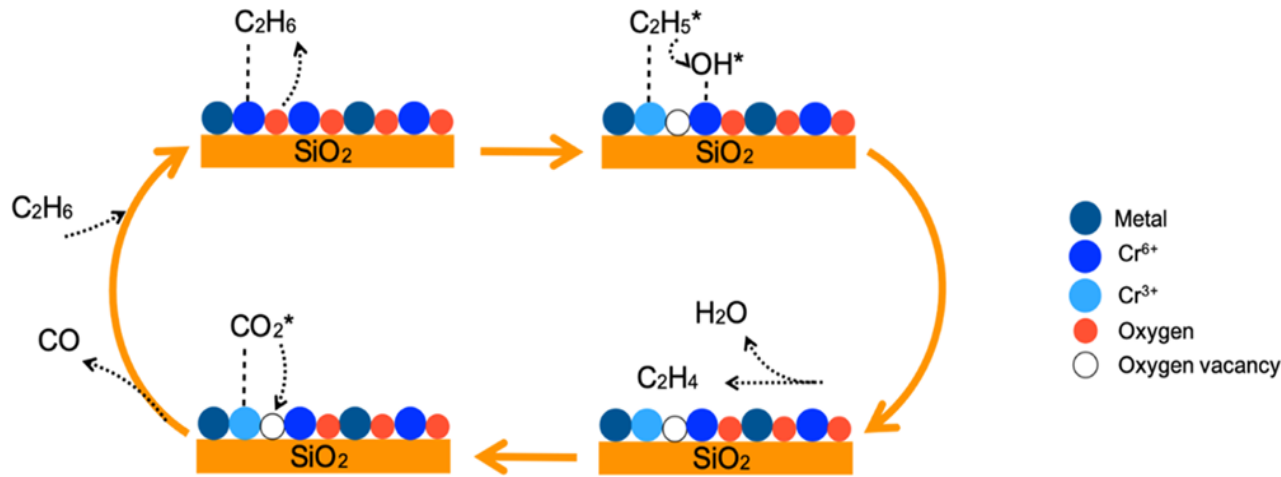
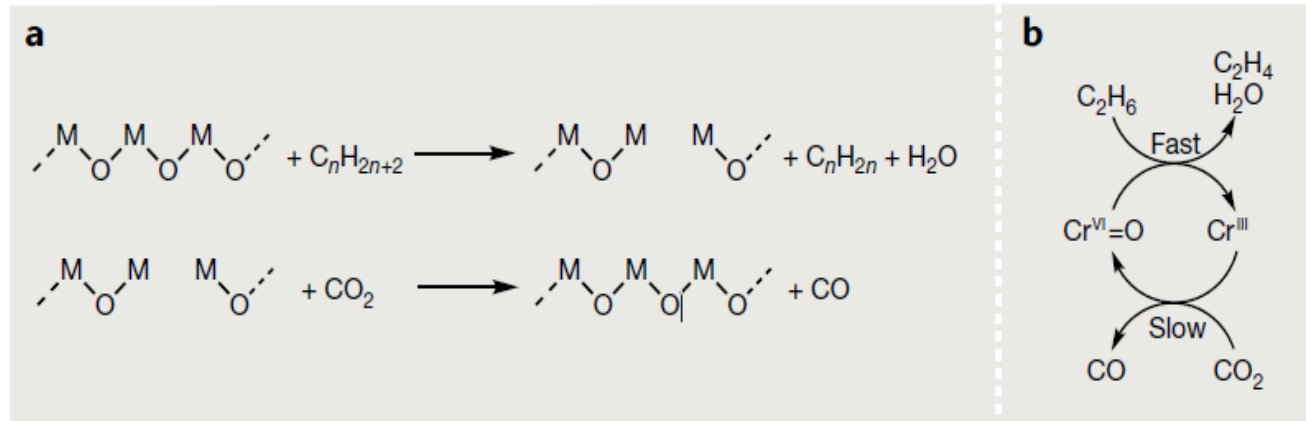
Source: U.S. Energy Dept.
Houston Chronicle



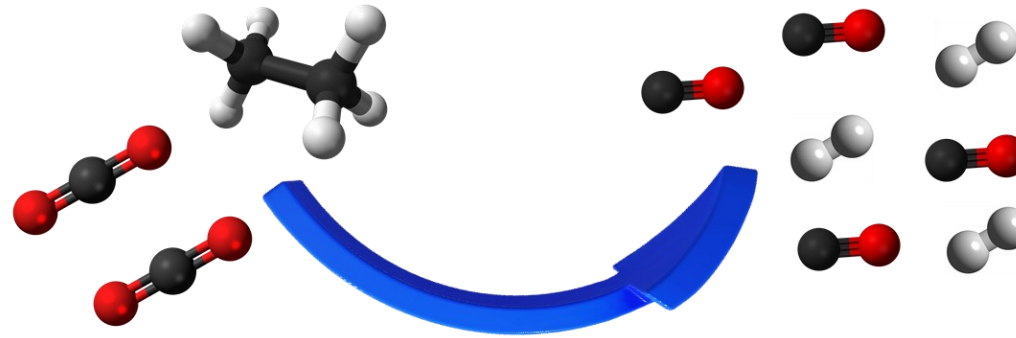
Παραγωγή αιθυλενίου από αιθάνιο



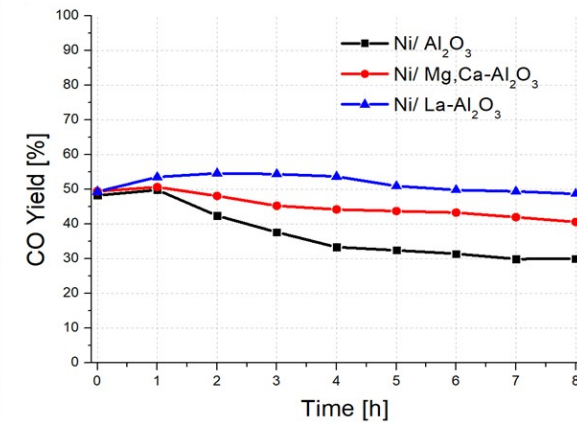
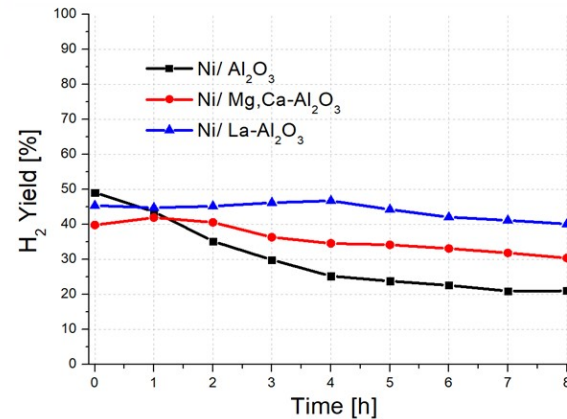
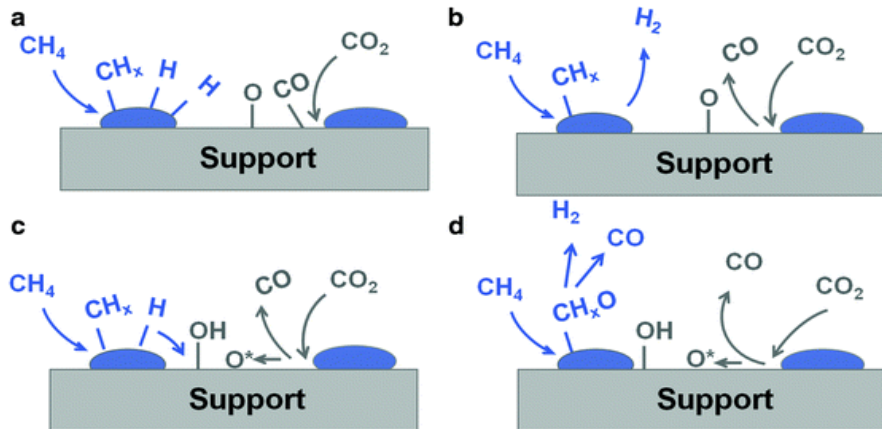
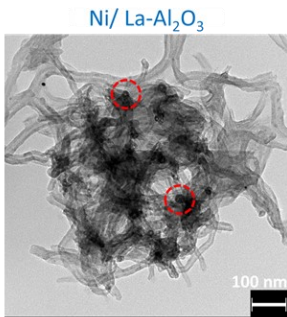
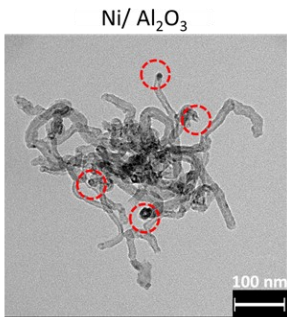
Καταλύτες αντίδρασης CO₂-ODH



Αέριο Σύνθεσης και ξηρή αναμόρφωση



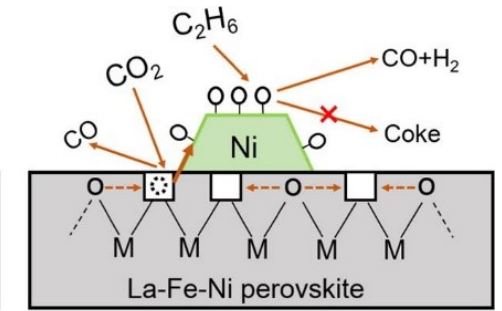
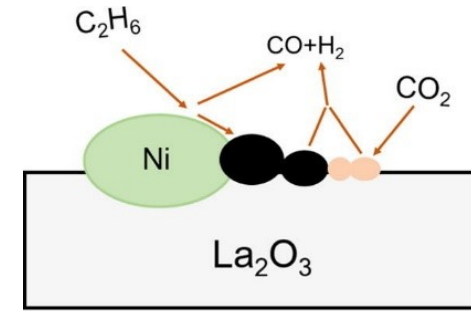
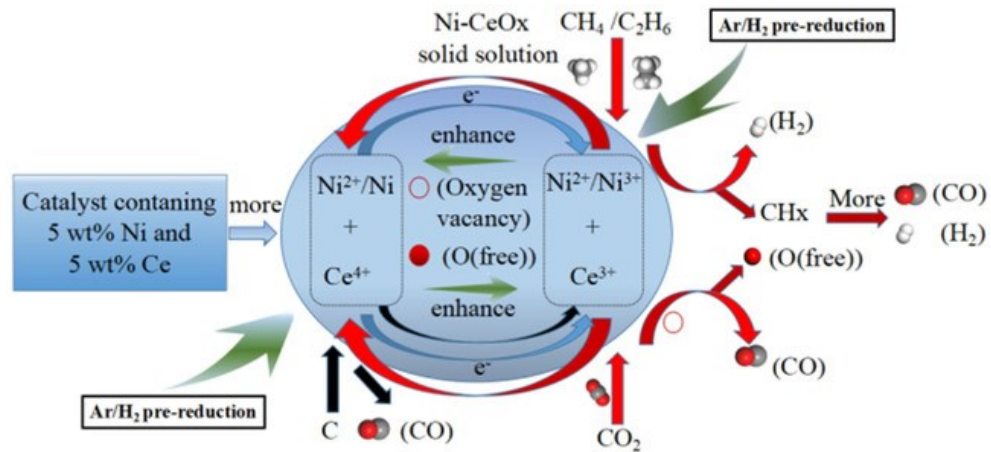
After reaction



TSIOTSIS, Anastasios I., et al., CHARISIOU, Nikolaos D., GOULA, Maria A., A comparative study of Ni catalysts supported on Al₂O₃, MgO-CaO-Al₂O₃ and La₂O₃-Al₂O₃ for the dry reforming of ethane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47.8: 5337-5353.



Καταλύτες αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης

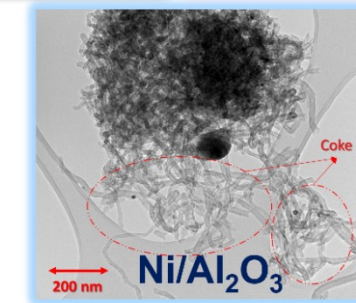
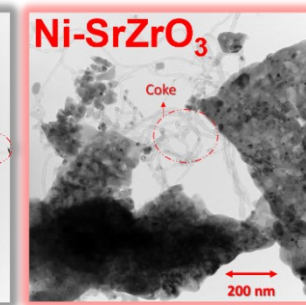
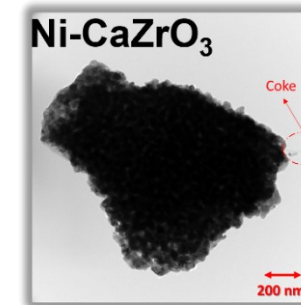
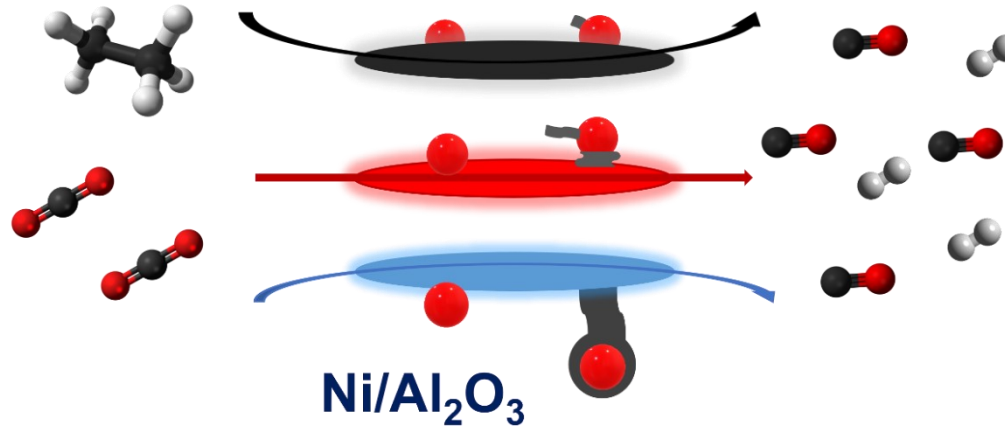


● : Coke;

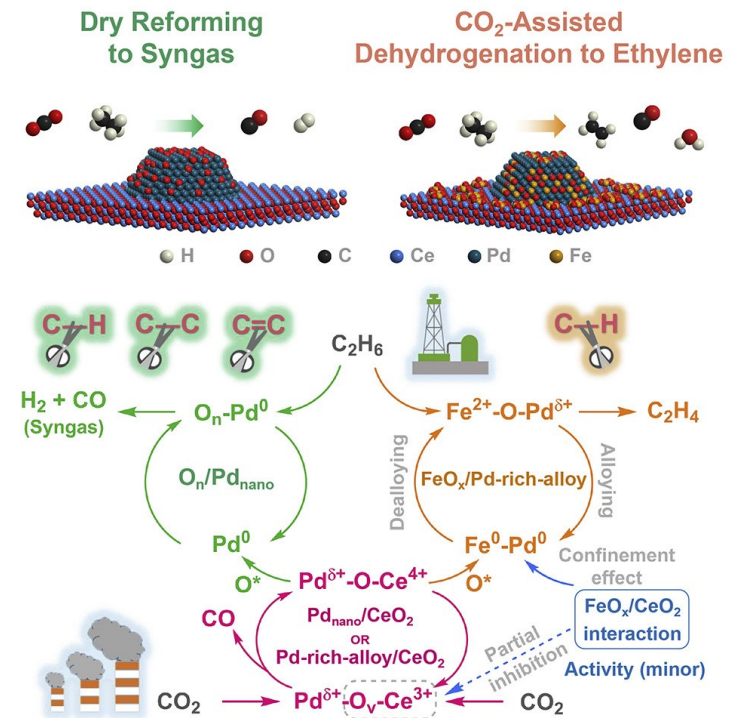
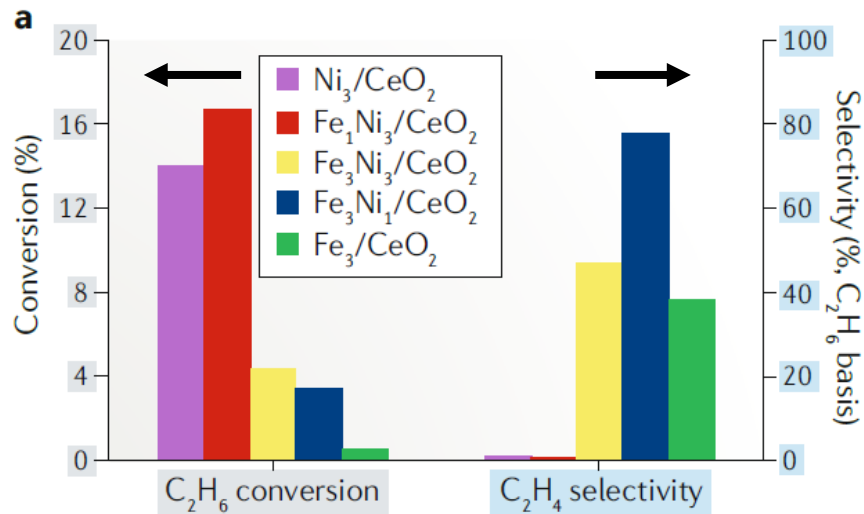
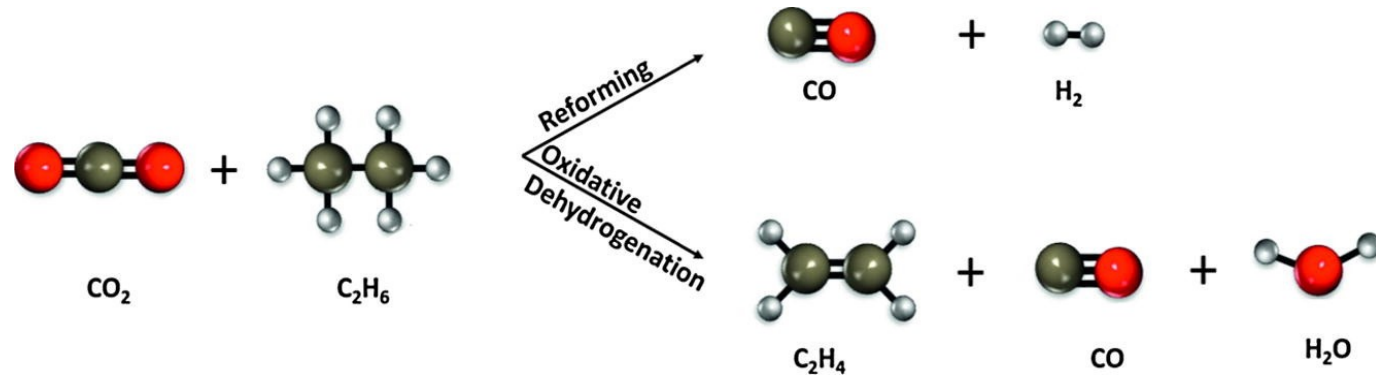
○ : La₂O₂CO₃.

Ni-CaZrO₃
(CZNO)

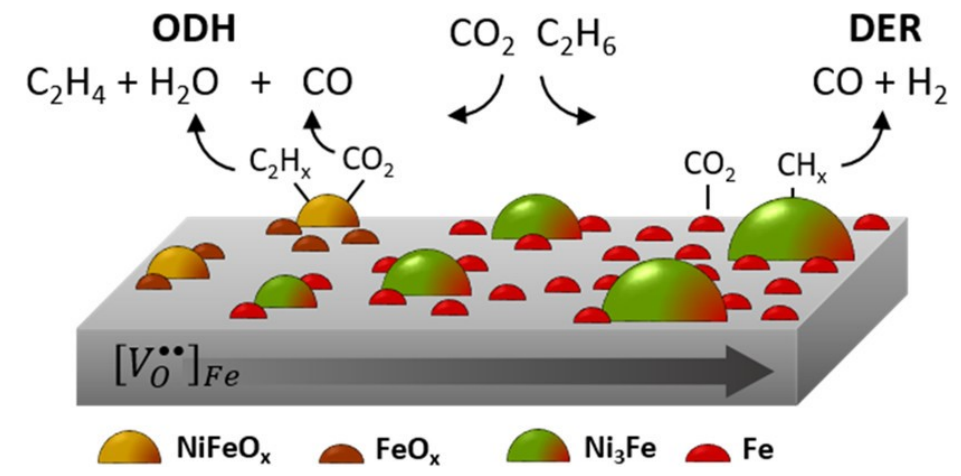
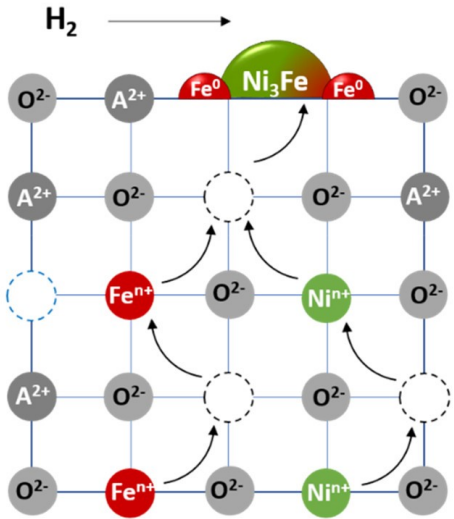
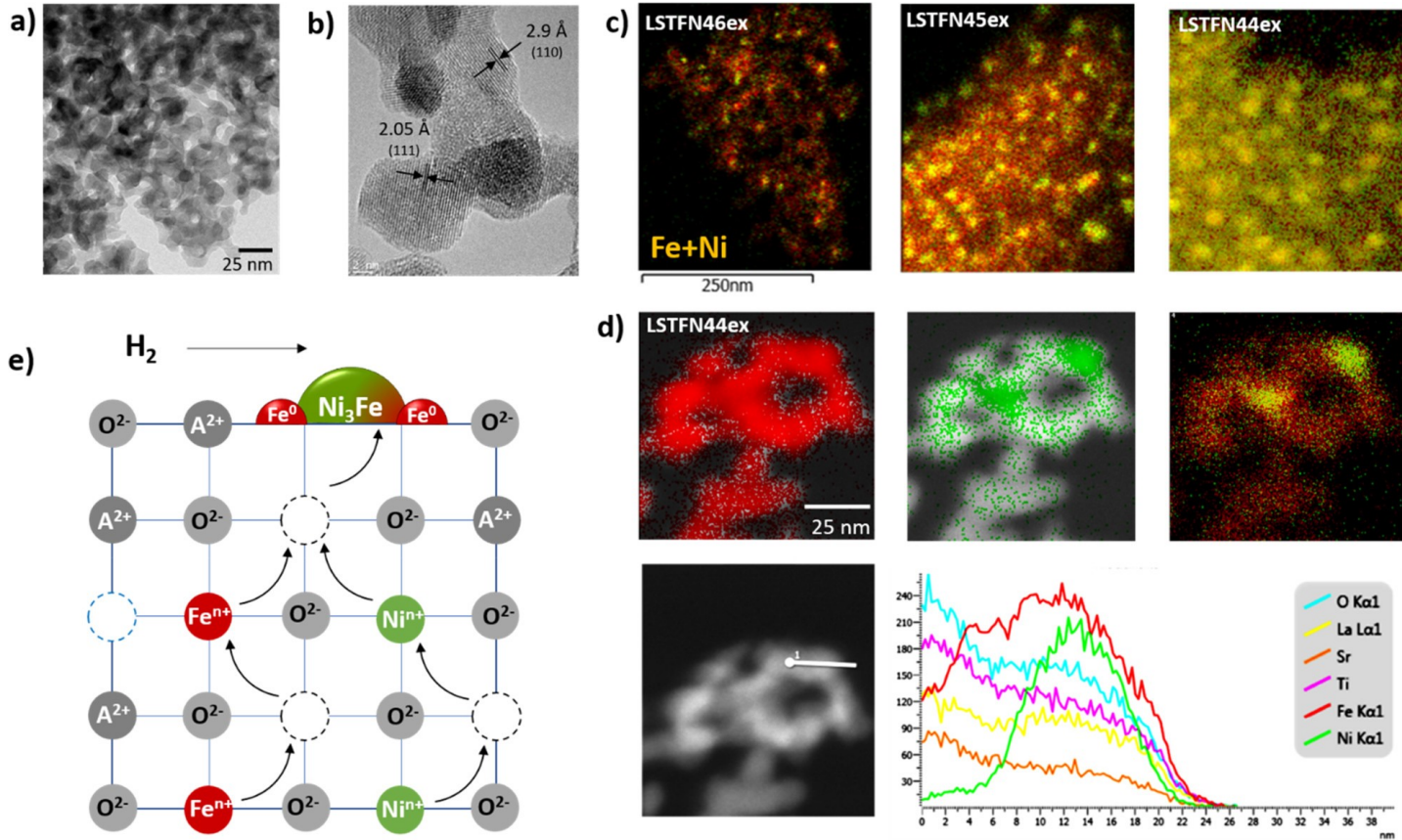
Ni-SrZrO₃
(SZNO)



Εκλεκτικότητα προς τις 2 αντιδράσεις

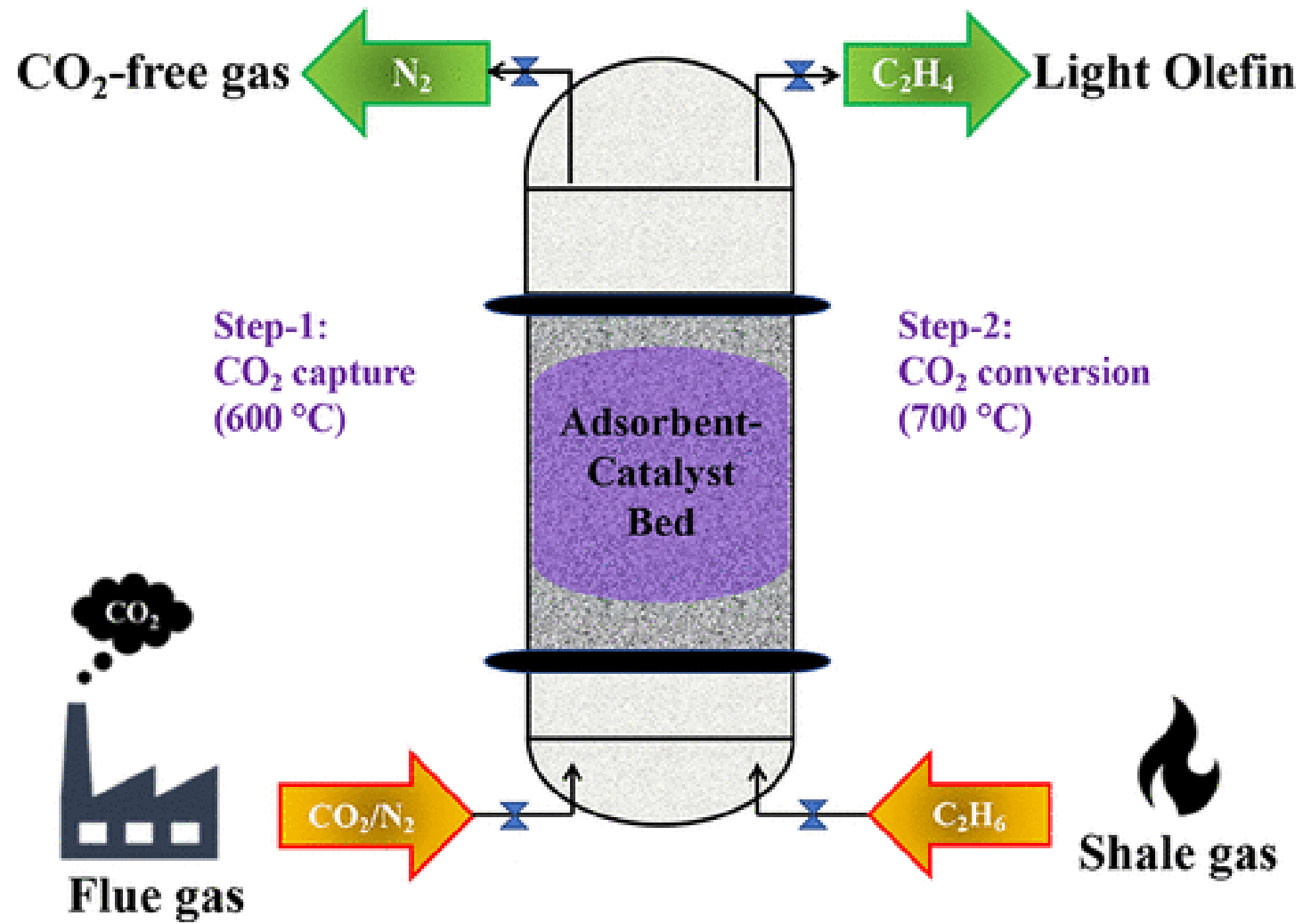


Εκλεκτικότητα προς τις 2 αντιδράσεις

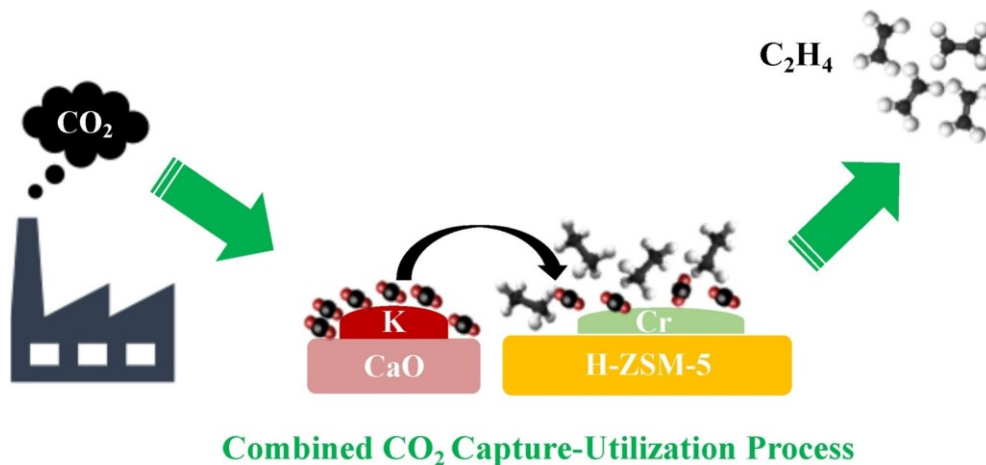


TSIOTSIS, Anastasios I., et al., CHARISIOU, Nikolaos D., GOULA, Maria A., MASCOTTO, Simone, Bimetallic Exsolved Heterostructures of Controlled Composition with Tunable Catalytic Properties. ACS Nano, 2022, 16.6: 8904-8916.

Διλειτουργικά υλικά (Dual-Function Materials – DFMs) και για το αιθάνιο

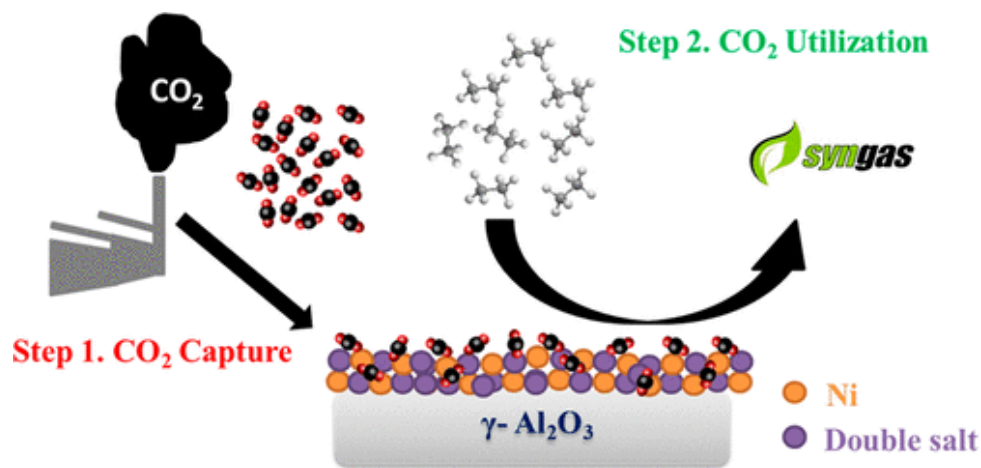


Δέσμευση CO₂ και περαιτέρω μετατροπή με ροή αιθανίου (διλειτουργικά υλικά - DFMs)



➤ Παραγωγή αιθυλενίου μέσω οξειδωτικής αφυδρογόνωσης:

- Καταλύτης Cr/HZSM-5 ανανεμιγμένος με διπλά άλατα (Na-Ca) και (K-Ca).



➤ Παραγωγή αερίου σύνθεσης (H₂ + CO) μέσω ξηρής αναμόρφωσης:

- Καταλύτες Ni υποστηριζόμενοι σε διπλά άλατα (Na-Ca)₅₀/Al₂O₃ και (K-Ca)₅₀/Al₂O₃.

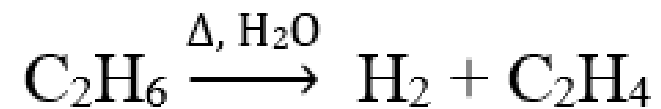




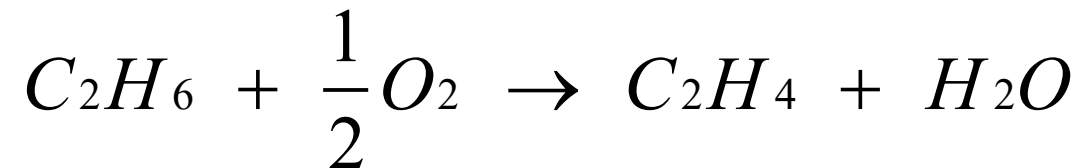
Σημαντικότερες αντιδράσεις



1. Ατμοπυρόλυση του αιθανίου (Steam cracking):



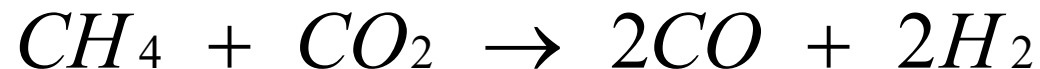
2. Οξειδωτική αφυδρογόνωση αιθανίου με O_2 (ODH):



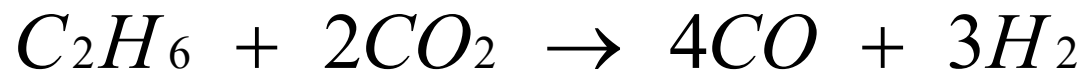
3. Οξειδωτική αφυδρογόνωση αιθανίου με CO_2 (CO_2 -ODH):



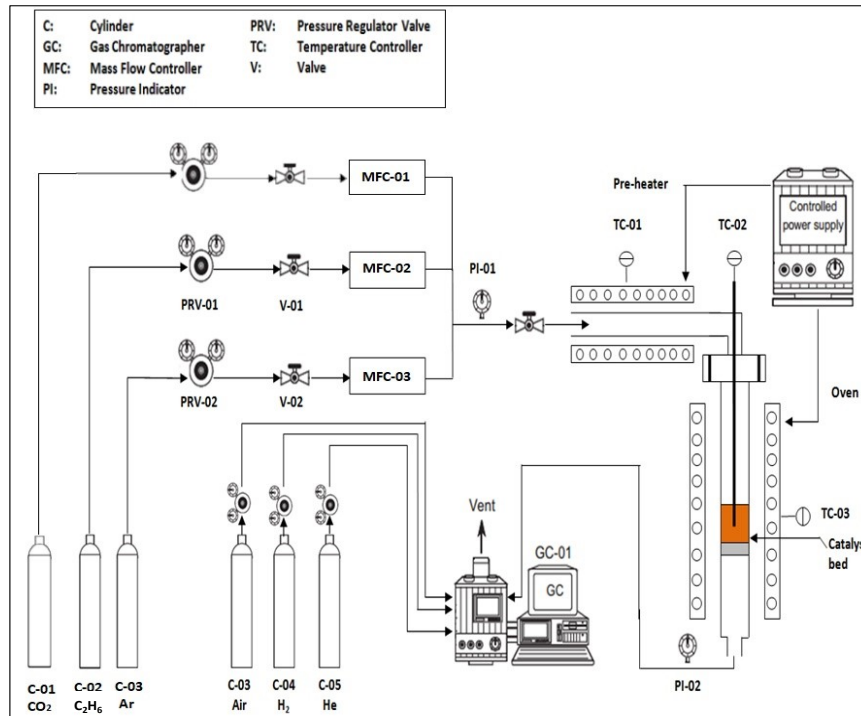
4. Ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (DMR):



5. Ξηρή αναμόρφωση του αιθανίου (DER):



Πρωτόκολλο μετρήσεων



Οι καταλυτικές δοκιμές πραγματοποιούνται σε αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης. Η καταλυτική κλίνη αποτελείται από μια βάση quartz wool και την ποσότητα του καταλύτη.

Η συνολική ροή της τροφοδοσίας που χρησιμοποιείται αποτελείται από αέριο μείγμα $C_2H_6 / CO_2 / Ar$ με συνήθη αναλογία 1/1/2 ή 1/2/3 (Συνολική ροή 40 ή 60 ml/min)

Πρωτόκολλο #1:

Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα αυξάνεται σταδιακά από τους 400 °C μέχρι τους 750 °C, παραμένοντας για 30 λεπτά σε κάθε θερμοκρασία (steady state) ώστε να πραγματοποιηθεί μέτρηση στον αέριο χρωματογράφο.

Πρωτόκολλο #2:

Η θερμοκρασία αντίδρασης παραμένει σε σταθερή θερμοκρασία για πολλές ώρες. Οι μετρήσεις στον αέριο χρωματογράφο πραγματοποιούνται κάθε μία (1) ώρα.



Βήματα πειραματικής διαδικασίας (1/2)



Βήμα 1:

Ζυγίζουμε 0.1 – 0.25 g καταλύτη στον εργαστηριακό ζυγό, χρησιμοποιώντας ένα ποτήρι ζέσεως 50 mL. Τοποθετούμε quartz wool στον αντιδραστήρα και τον καταλύτη που έχουμε ζυγίσει.

Βήμα 2:

Τοποθετούμε τον αντιδραστήρα στη μονάδα. Ελέγχουμε τη μονάδα για διαρροές και συνεχίζουμε με αναγωγή του καταλύτη για 1 h σε ατμοσφαιρική πίεση υπό ροή αναγωγικού αερίου που περιέχει H_2 . Η αναγωγή είναι απαραίτητη σε ορισμένους μόνο καταλύτες (π.χ. Καταλύτες Ni για ξηρή αναμόρφωση), ενώ σε άλλους καταλύτες μπορεί να χρειάζεται άλλου τύπου προκατεργασία.

Βήμα 3:

Μετά το τέλος της αναγωγής, ρυθμίζουμε τις ροές των αερίων τροφοδοσίας χρησιμοποιώντας bubble flowmeter. Αφού έχουμε βάλει σε λειτουργία τον αέριο χρωματογράφο παίρνουμε by pass, για να ελέγξουμε ότι οι ροές των αερίων εισόδου (F_{in}) είναι οι επιθυμητές.



Βήματα πειραματικής διαδικασίας (2/2)



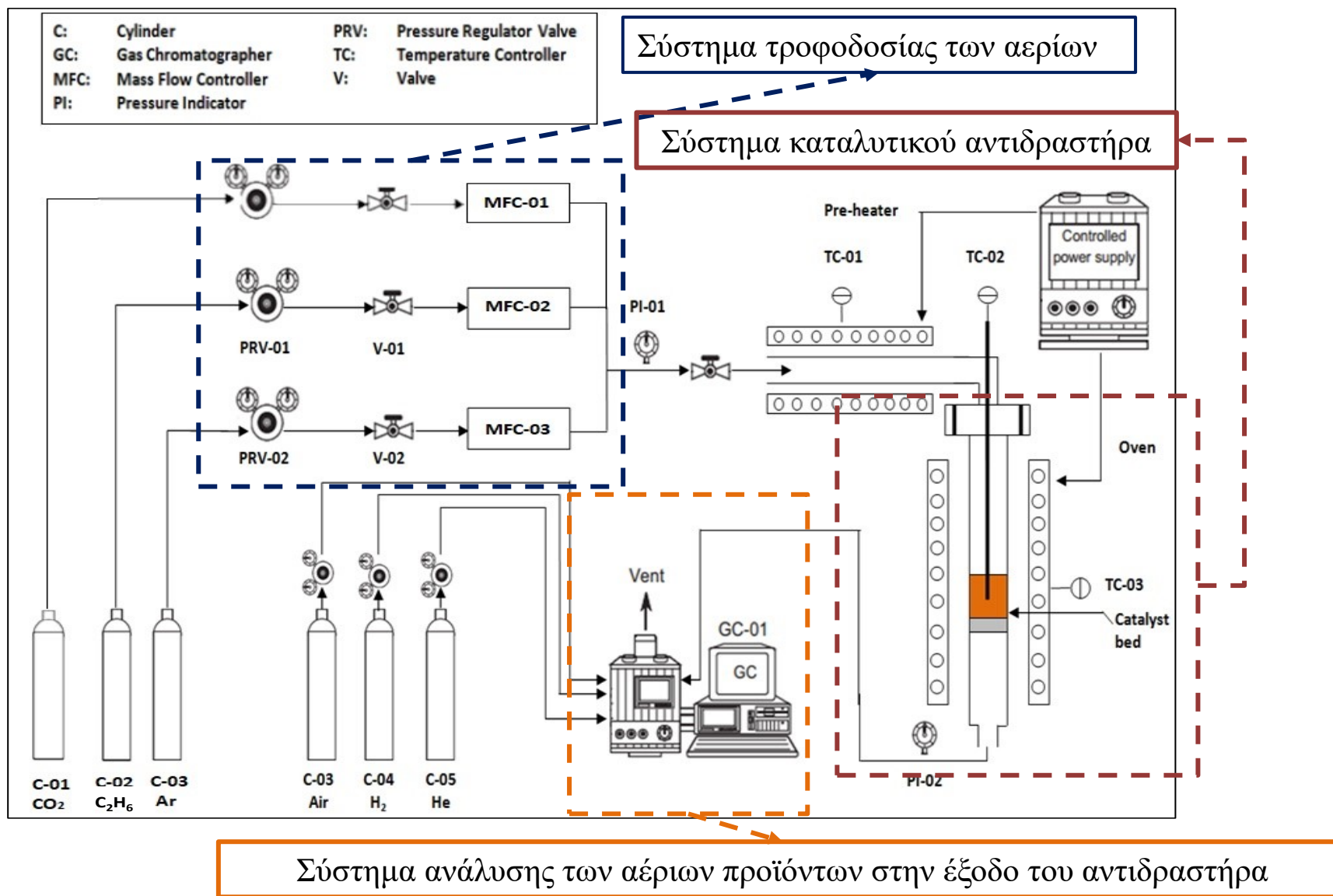
Βήμα 4:

Κατεβάζουμε τη θερμοκρασία στους 400 °C. Τροφοδοτούμε τα αέρια στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και περιμένουμε 20-30 λεπτά ώστε να επέλθουν μόνιμες συνθήκες. Οι μετρήσεις των αερίων προϊόντων πραγματοποιούνται στον αέριο χρωματογράφο έως τους 750 °C.

Βήμα 5:

Τέλος, αφού έχουμε πάρει και την τελευταία μέτρηση στους, σταματάμε την αέρια τροφοδοσία. Συνεχίζουμε με καθαρισμό της μονάδας για 20 λεπτά υπό ροή Ar.

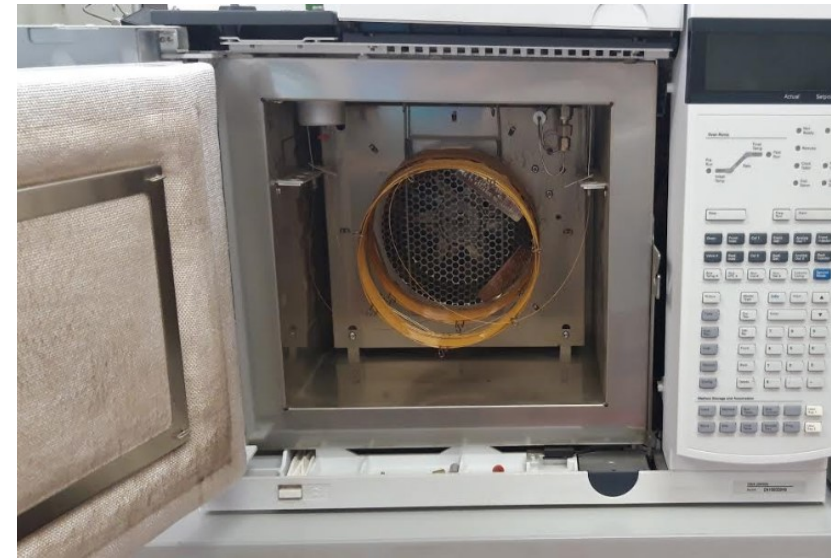
Πειραματική διάταξη





Σύστημα ανάλυσης των αέριων προϊόντων

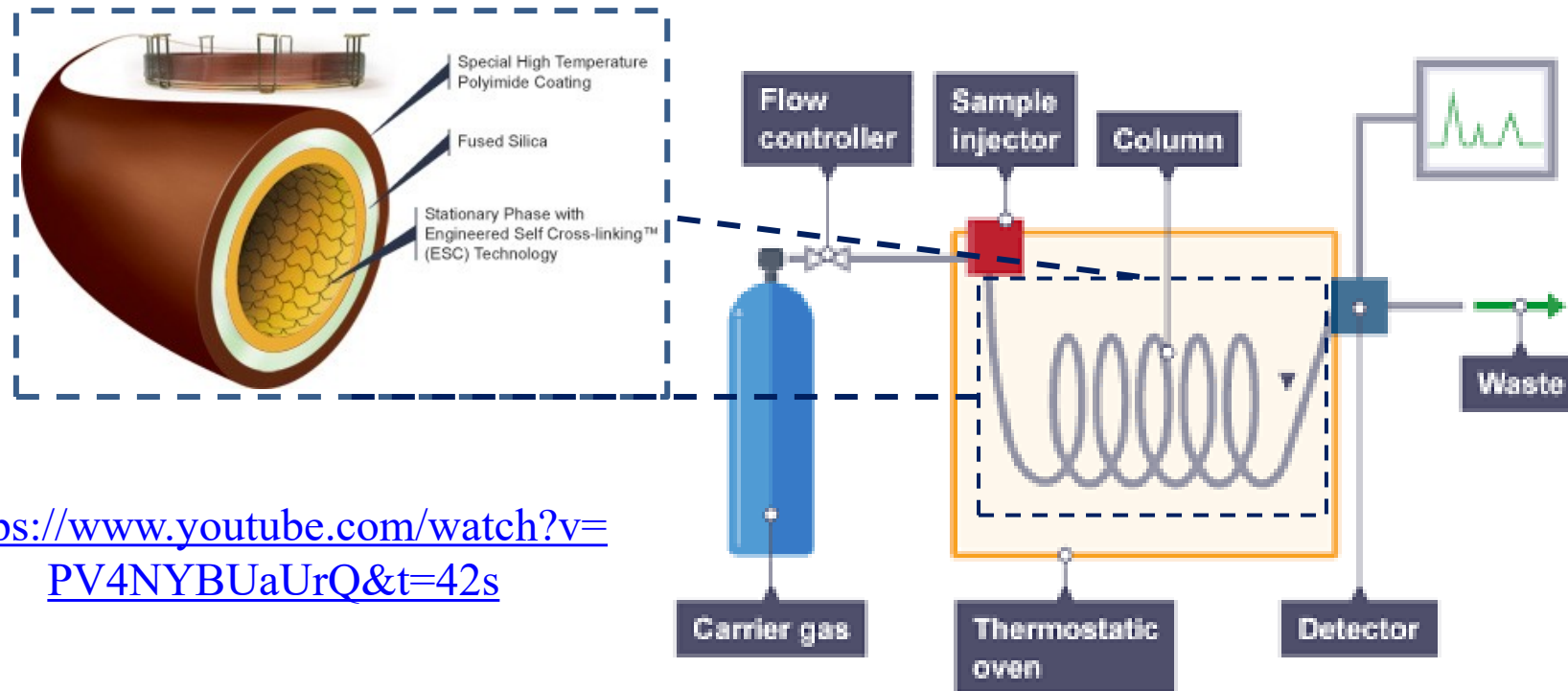
- Το σύστημα ανάλυσης των αέριων προϊόντων περιλαμβάνει αέριο χρωματογράφο (Agilent 7890A) εξοπλισμένο με δύο στήλες (HP-plot Q και HP-molesieve) και δύο ανιχνευτές, ήτοι ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID), που λειτουργεί χρησιμοποιώντας σαν φέρον αέριο το He.



- 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 , H_2 και Ar

Αέρια χρωματογραφία (GC)

- 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.



<https://www.youtube.com/watch?v=Pv4NYBUaUrQ&t=42s>





Αέρια χρωματογραφία (GC)



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, 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 (TCD) είναι το ήλιο (He), παρά το υψηλό του κόστος, επειδή έχει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα και μικρή πυκνότητα και επιτρέπει τη χρησιμοποίηση μεγαλύτερων ταχυτήτων ροής αερίου, με αντίστοιχη μείωση του χρόνου αναλύσεως.

Ρυθμιστής πίεσεως – 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.

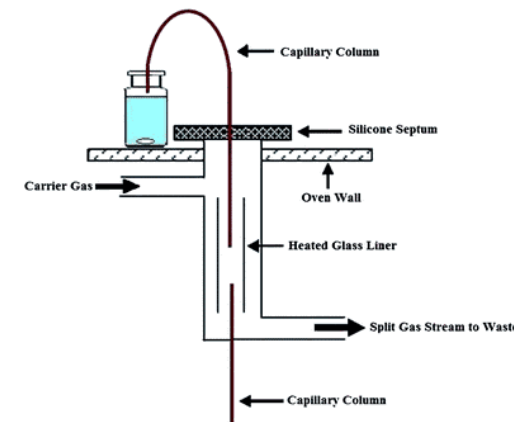
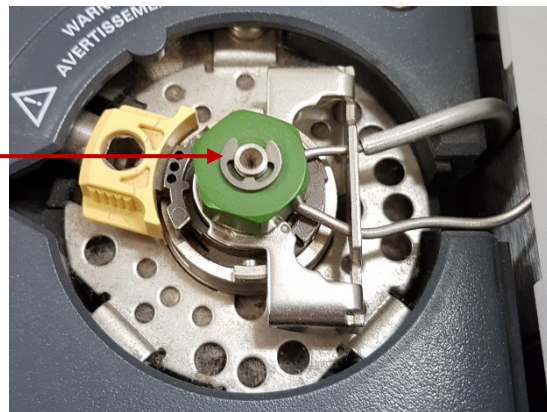


Αέρια χρωματογραφία (GC)

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 διαχωριστική ικανότητα αυξάνεται, όταν η θερμοκρασία ελαττώνεται, μείωση όμως της θερμοκρασίας προκαλεί και αύξηση του t'_R και επομένως και του χρόνου αναλύσεως.

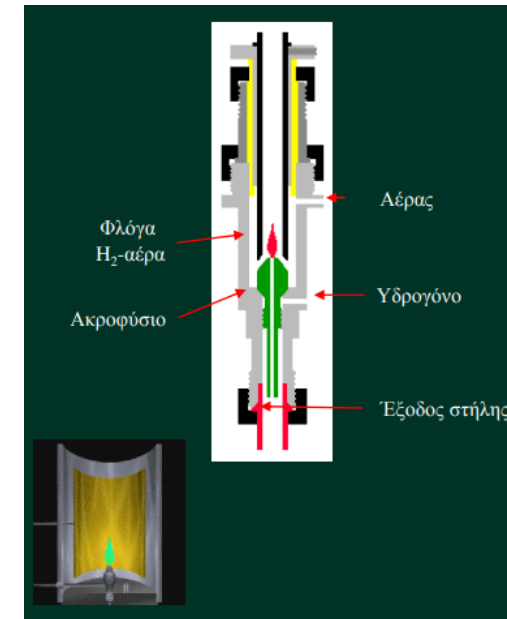




Ανιχνευτές GC

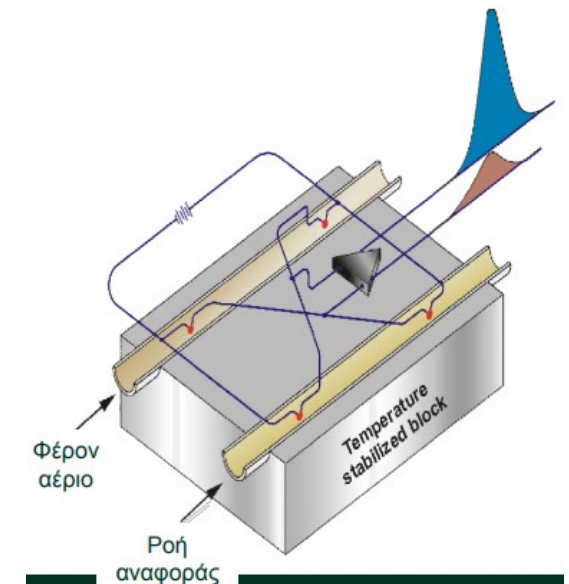
Ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας (Flame ionization detector – FID)

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



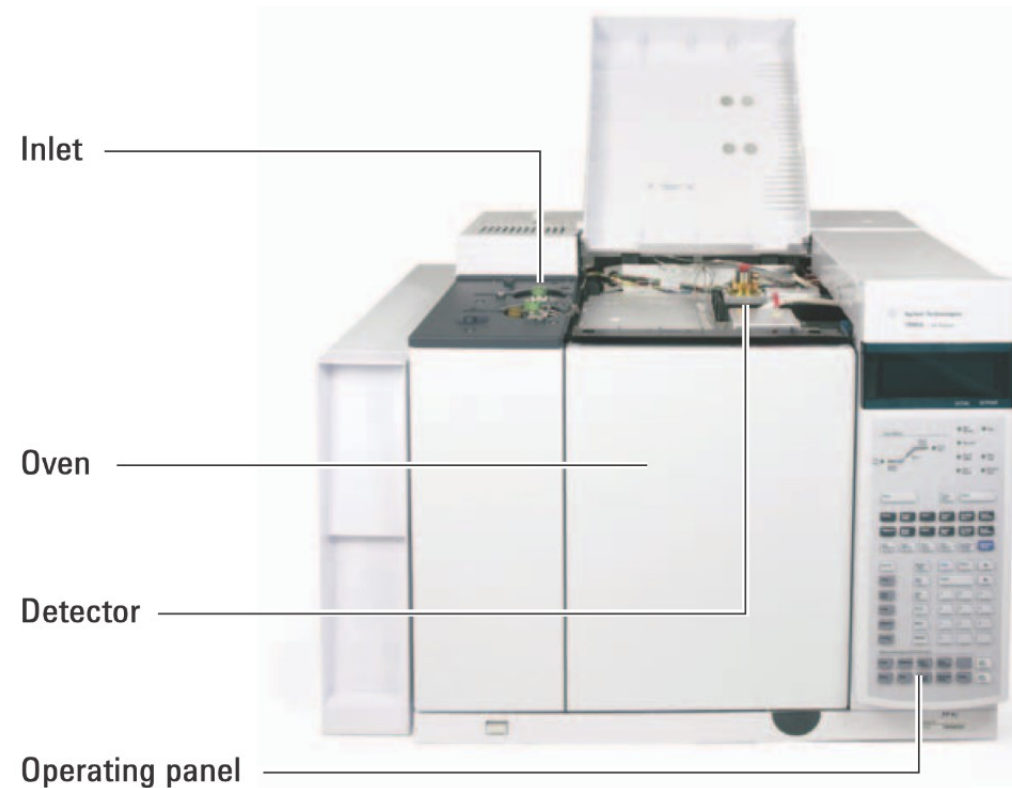
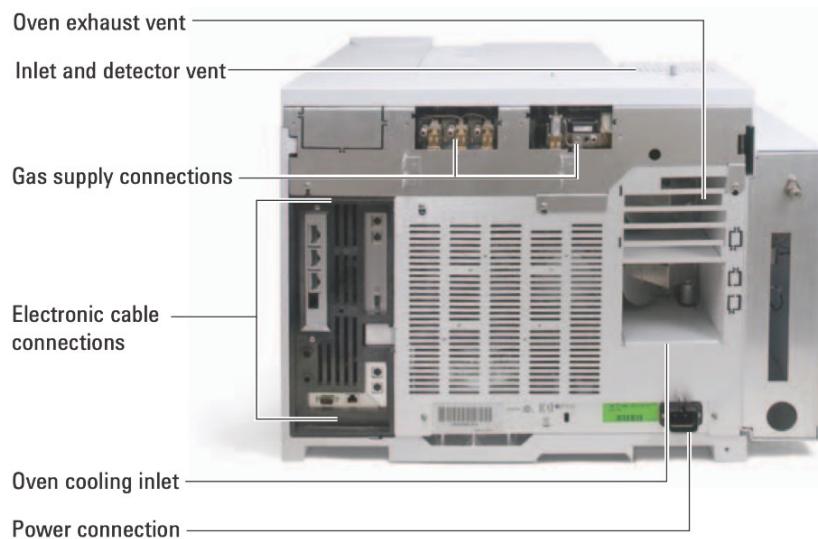
Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector – TCD)

- 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.

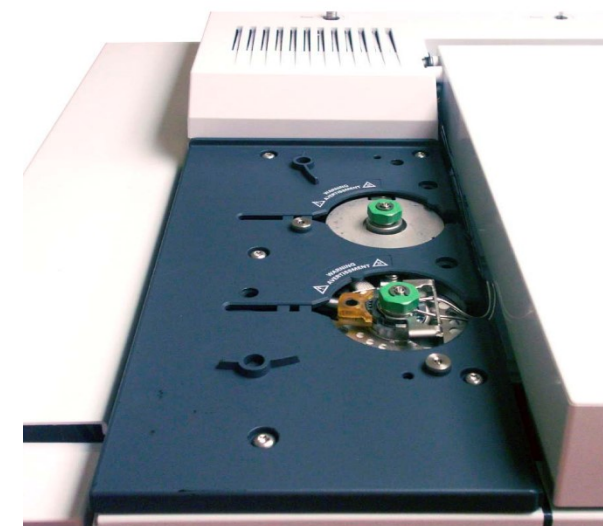
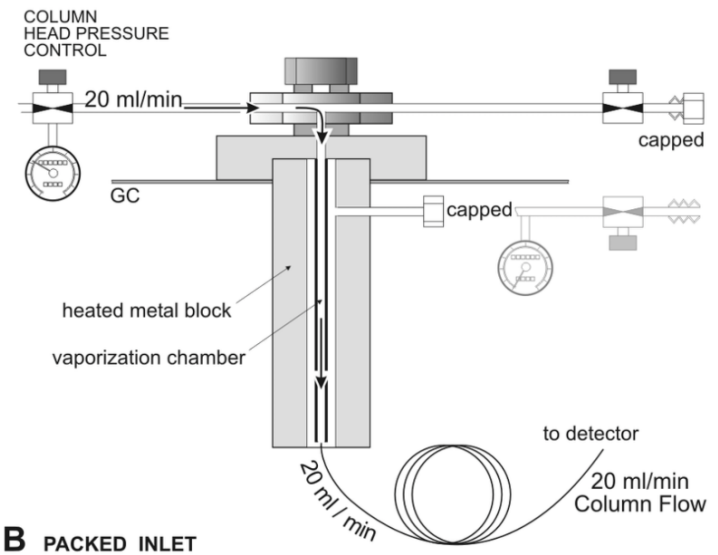
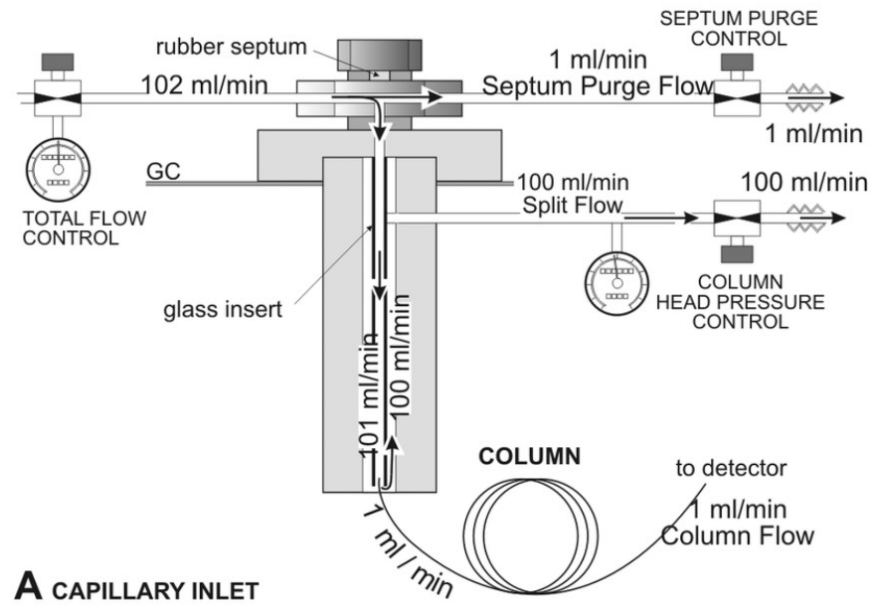




Αέριος χρωματογράφος εργαστηρίου

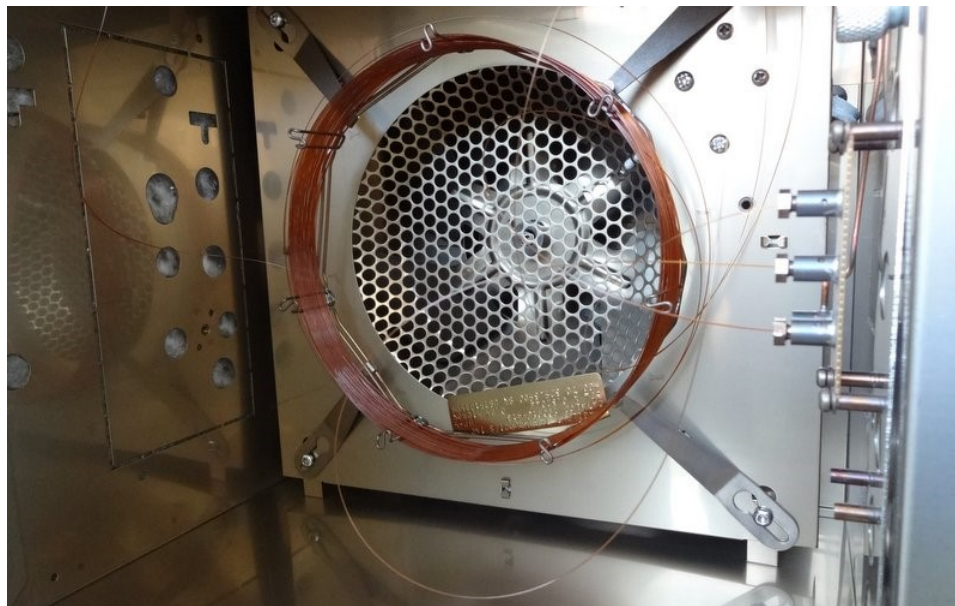


Σύστημα εισαγωγής δείγματος (split/ splitless)



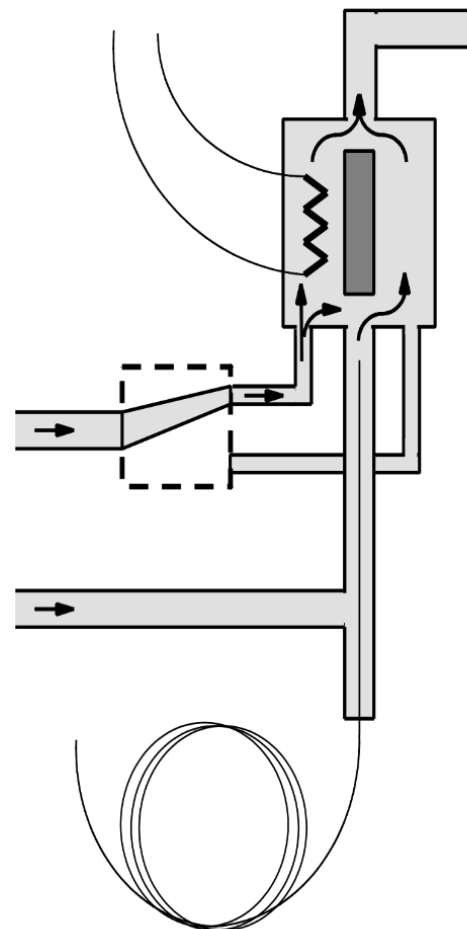


Στήλη αέριου χρωματογράφου

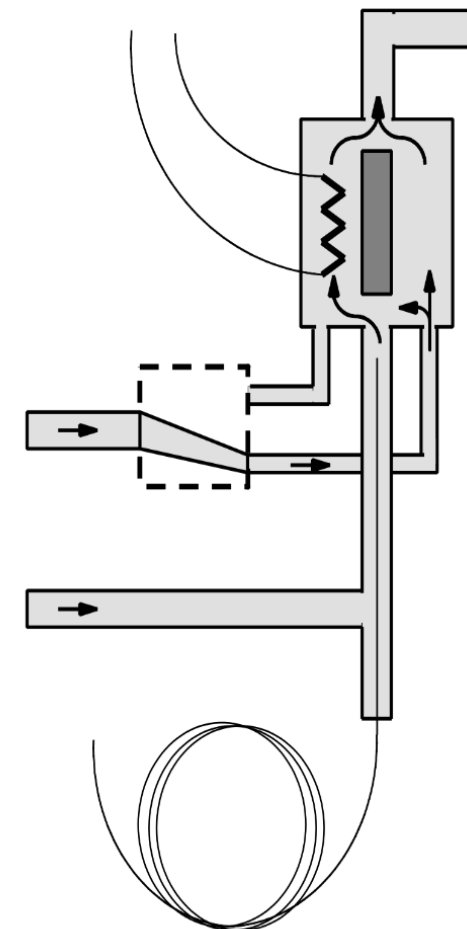




Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας (TCD)



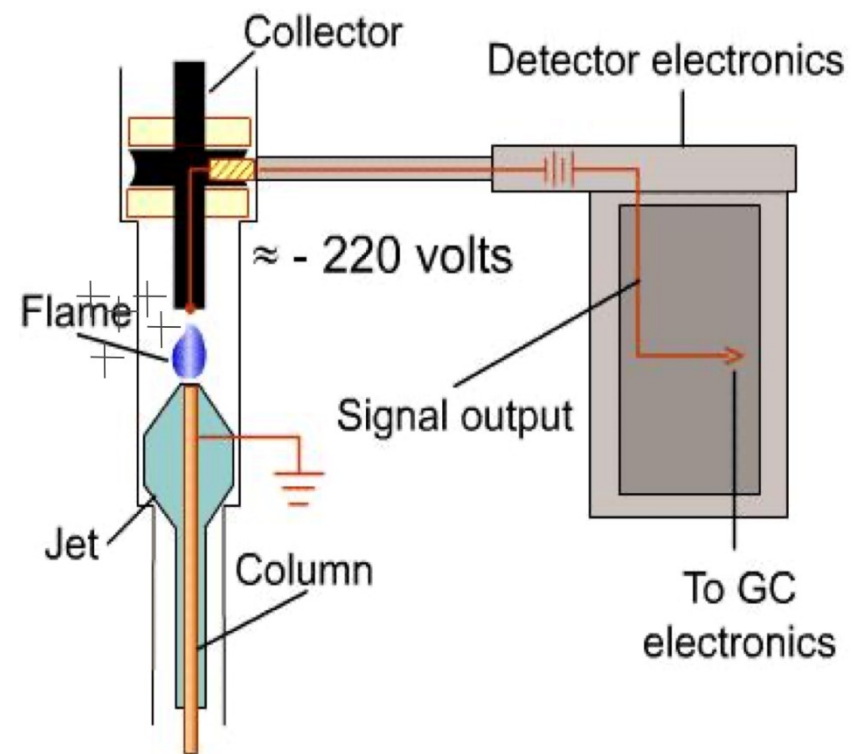
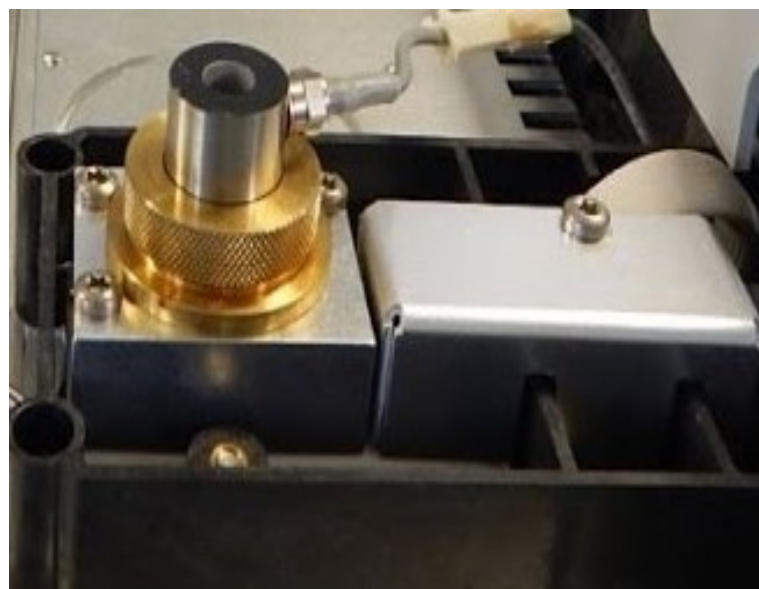
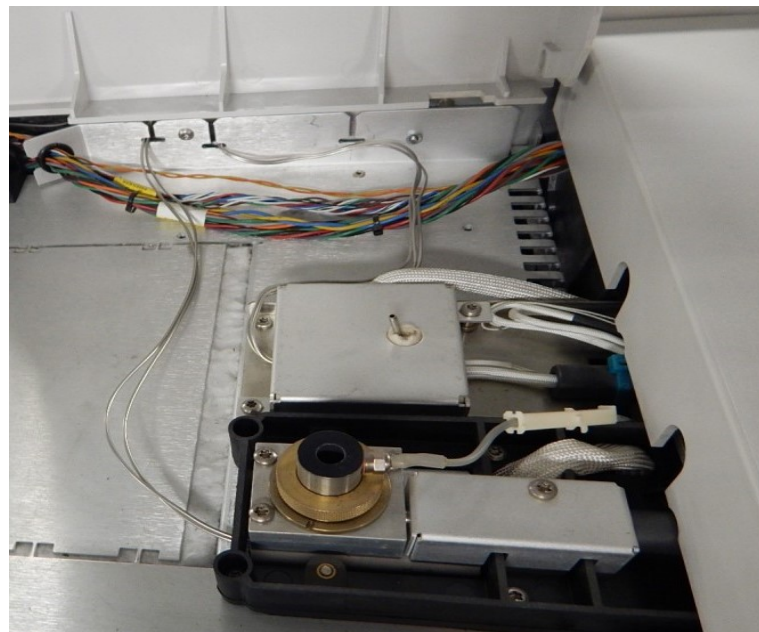
Column effluent is forced away from the filament. TCD measures reference gas.



Column effluent is forced toward the filament. TCD measures peaks (if present).

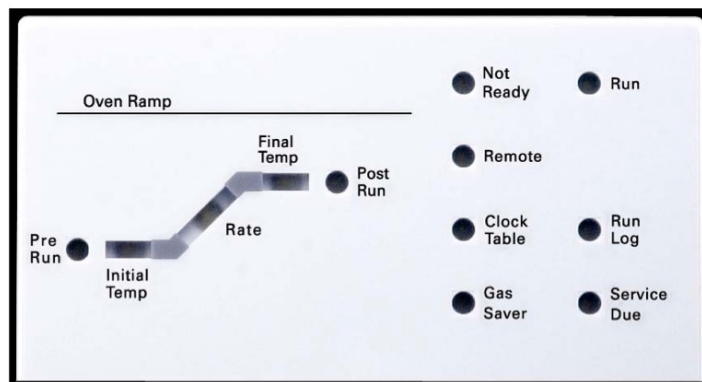


Ανιχνευτής Ιονισμού Φλόγας (FID)





Control Panel



The Run Keys

GC Component Keys

General Data Entry Keys

Supporting Keys

Method Storage and Automation Keys

The Run Keys: Stop, Prep Run, Start

GC Component Keys: Oven, Front Inlet, Col 1, Front Det, Analog Out 1, Front Injector, Valve #, Back Inlet, Col 2, Back Det, Analog Out 2, Back Injector, Aux Temp #, Aux EPC #, Aux Col #, Aux Det #, Column Comp, Service Mode

General Data Entry Keys: Status, Mode/Type, Info, Clear, Enter, On/Yes, Off/No, Front, Back, Delete

Supporting Keys: Time, Post Run, Logs, Options, Config

Method Storage and Automation Keys: Load, Method, Run Table, Seq Control, User Key1, Store, Seq, Clock Table, Sample Tray, Prog, User Key2



Software Χρωματογράφου



The screenshot displays the ChemStation Explorer software interface. At the top, the title bar reads "Instrument 1 (online): Method and Run Control". The menu bar includes File, RunControl, Instrument, Method, Sequence, View, RTLock, RTSearch, Abort, and Help. The toolbar shows icons for Methods, Sequences, and a status bar indicating "Ready", "Last Run", and "0.0". The main window is divided into several sections:

- Method and Run Control:** A tree view on the left shows the file structure for "C:\CHEM32\1\methods", listing files such as 100fid.m, cbt.m, def_gc.m, DEF_GC_1.M, estd_ex.m, fid_tcd.m, istd_ex.m, LOADTEST.M, and npd_ecd.m. A line points to this section with the text "ChemStation Explorer for methods and sequence templates".
- Navigation Buttons:** A vertical sidebar on the left contains buttons for "Method and Run Control", "Data Analysis", "Report Layout", and "ChemStation Companion". A line points to these buttons with the text "Navigation buttons to other views".
- Instrument Control:** A central area with tabs for "Easy Sequence", "Sequence Queue", and "Easy Sequence Setup".
- Instrument Actuals:** A panel on the right displaying system information: "Agilent 7890A at IP Address: 192.168.1.100", "Serial Number: US10724002", "Firmware Revision: A.01.11", "Software Driver Version: 3.01 [038]", "3:58:19 PM", and "GC Connection State: Online".
- Online Plot:** A graph at the bottom showing a y-axis from 0 to 80 and an x-axis from 0 to 2.5. Below the plot are "Change..." and "Adjust" buttons.

At the bottom of the window, a status bar shows "Sequence DEF_GC.S loaded!" and "Instrument 1".



Εισαγωγή ρυθμίσεων

Setup Method

Agilent 7890A | Agilent 7890A Sample Prep Program

ALS Inlets Columns Oven Detectors Events Signals Configuration Counters

Miscellaneous Columns Modules ALS

Front Inlet
 SS Inlet He
Back Inlet
 Volatiles Interface He

Aux EPC 4,5,6
 Aux EPC 4 N2
 Aux EPC 5 N2
 Aux EPC 6 N2

Front Detector
 FID
 Makeup N2
 Lit Offset 2.0 pA

OK Apply Upload from Instrument Cancel Help

Setup Method

Agilent 7890A | Agilent 7890A Sample Prep Program

ALS Inlets Columns Oven Detectors Events Signals Configuration Counters Readiness

Oven Temp On

Exhaustion Time
 0.5 min

Maximum Oven Temperature
 325 °C

Override Column Max: 325 °C

Exp
 On
 Quick Cool

Give Up Temperature
 0 °C

Thermal Extension
 0 min

Front Detector

	Run	Value	Hold Time	Run Time
	Order	°C	min	min
Initial		75	0.5	0.5
Hump 1	20	130	0	6.25

Post Run: 220 °C
 Post Run Time: 2 min

OK Apply Upload from Instrument Cancel Help

Setup Method

Agilent 7890A | Agilent 7890A Sample Prep Program

ALS Inlets Columns Oven Detectors Events Signals Configuration Counters Readiness

Miscellaneous Columns Modules ALS

Inventory... Calibrate... Remove

	Column	Calibration Results	Inlet	Outlet	Heated By
1	Agilent 19091J-413: 325 °C: 30 m x 320 μm x 0.25 μm HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxan:	Uncalibrated	Front Inlet	Front Det...	Oven
2	No Column Installed	Uncalibrated	Unspecified	Other	Oven
3	No Column Installed	Uncalibrated	Unspecified	Other	Oven
4	No Column Installed	Uncalibrated	Unspecified	Other	Oven
5	No Column Installed	Uncalibrated	Unspecified	Other	Oven
6	No Column Installed	Uncalibrated	Unspecified	Other	Oven

OK Apply Upload from Instrument Cancel Help

Select Injection Source/Location

Select Injection Source:

Manual
 GC Injector
 GC Valve

OK
 Cancel

Select Injection Location:

Front

Setup Method

Agilent 7890A | Agilent 7890A Sample Prep Program

ALS Inlets Columns Oven Detectors Events Signals Configuration Counters Readiness

Miscellaneous Columns Modules ALS

Pressure Units
 psi

Slow Fan

Thermal Aux Type

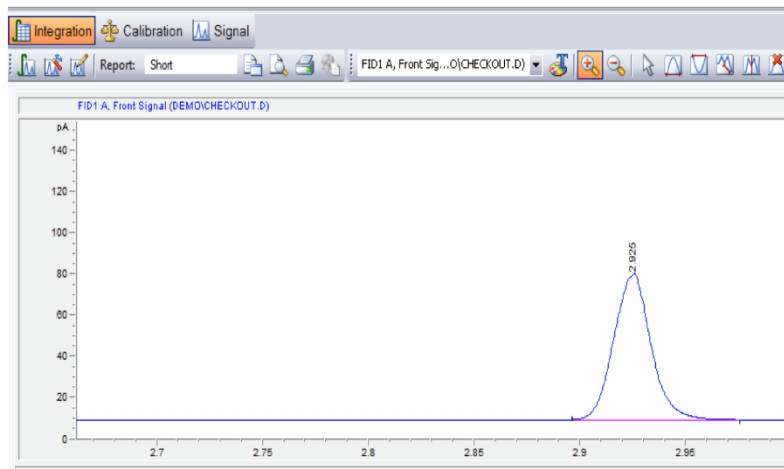
1	Not Installed
2	Not Installed
3	Not Installed

Valve Configuration

	Valve Type	Name	Parameters
1	Not Installed	Valve #1	
2	Not Installed	Valve #2	
3	Not Installed	Valve #3	
4	Not Installed	Valve #4	
5	Not Installed	Valve #5	
6	Not Installed	Valve #6	
7	Not Installed	Valve #7	
8	Not Installed	Valve #8	

OK Apply Upload from Instrument Cancel Help

Εμφάνιση μέτρησης



Integration Calibration Signal

Report: Shot

FID1 A, Front Sig...O\CHECKOUT.D

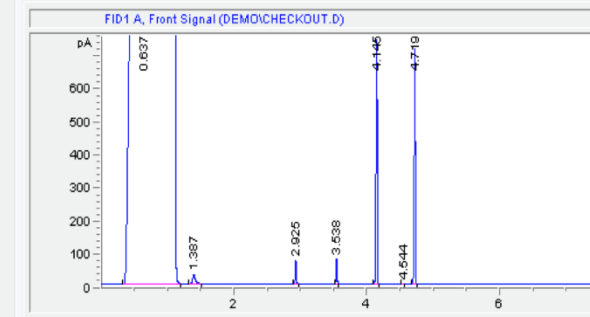
Method Manual Events

Initial Events For All Signals:

Integration Events	Value
Tangent Skim Mode	Standard
Tail Peak Skim Height Ratio	0.00
Front Peak Skim Height Ratio	0.00
Skim Valley Ratio	20.00
Baseline Correction	Classical
Peak to Valley Ratio	500.00

Specific Events For Signal:

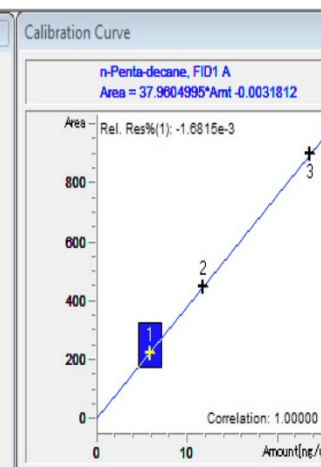
FID1 A Specific



#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	0.637	11736551	984511.5	0.1419	99.983	2.155
2	1.387	84.6	27.1	0.0449	0.001	0.71
3	2.925	86.7	70.2	0.0196	0.001	0.968
4	3.538	90.1	75.6	0.0183	0.001	0.977
5	4.145	895.9	735.5	0.0194	0.008	1.541
6	4.544	2.1	1.8	0.0183	0.000	1.003
7	4.719	881.4	704.2	0.019	0.008	1.449

Calibration Table

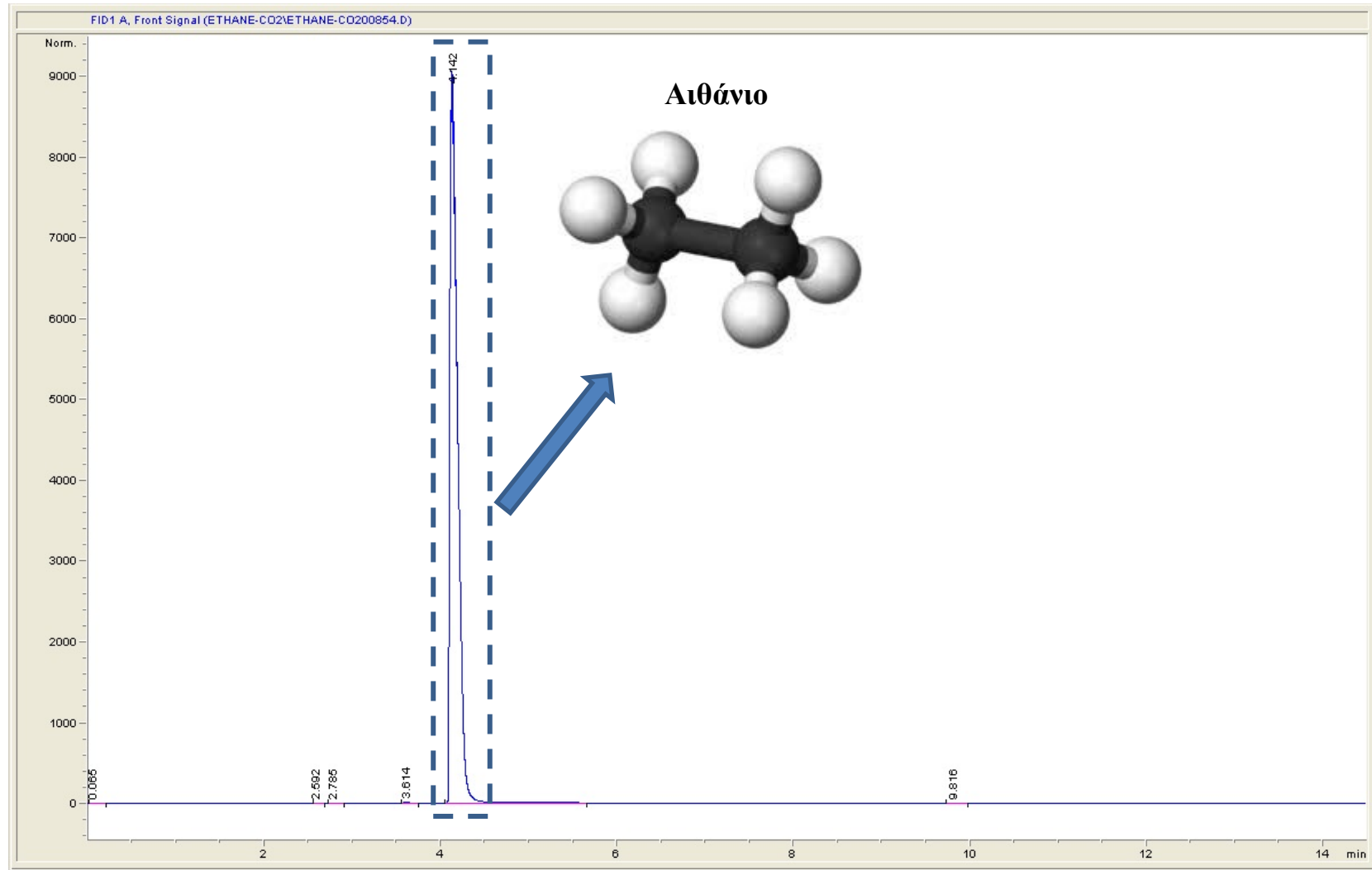
#	RT	Signal	Compound	Lvl	Amt[ng/ul]	Area	Rsp.Factor	Ref	ISTD	#
1	4.145	FID1 A	n-Penta-decane	1	5.900	223.960	2.6344e-2	No	No	
				2	11.800	447.930	2.6343e-2			
				3	23.600	895.870	2.6343e-2			
2	4.719	FID1 A	n-Hexadecane	1	5.900	220.250	2.6788e-2	No	No	
				2	11.800	440.690	2.6776e-2			
				3	23.600	881.390	2.6776e-2			





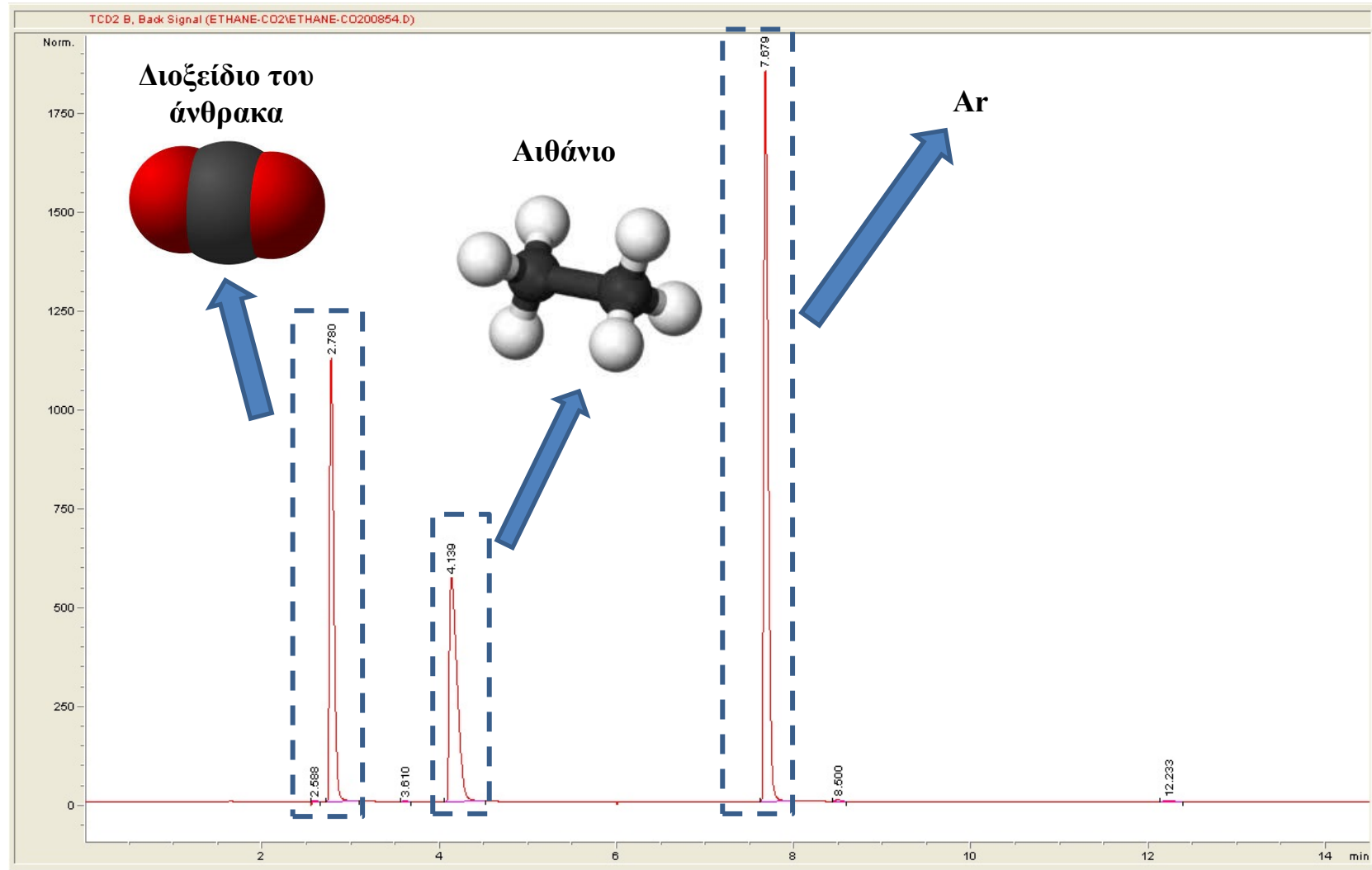
Ανάλυση αερίων προϊόντων (GC – F.I.D.)

Σύσταση τροφοδοσίας - Bypass (F_{in})



Ανάλυση αερίων προϊόντων (GC – T.C.D.)

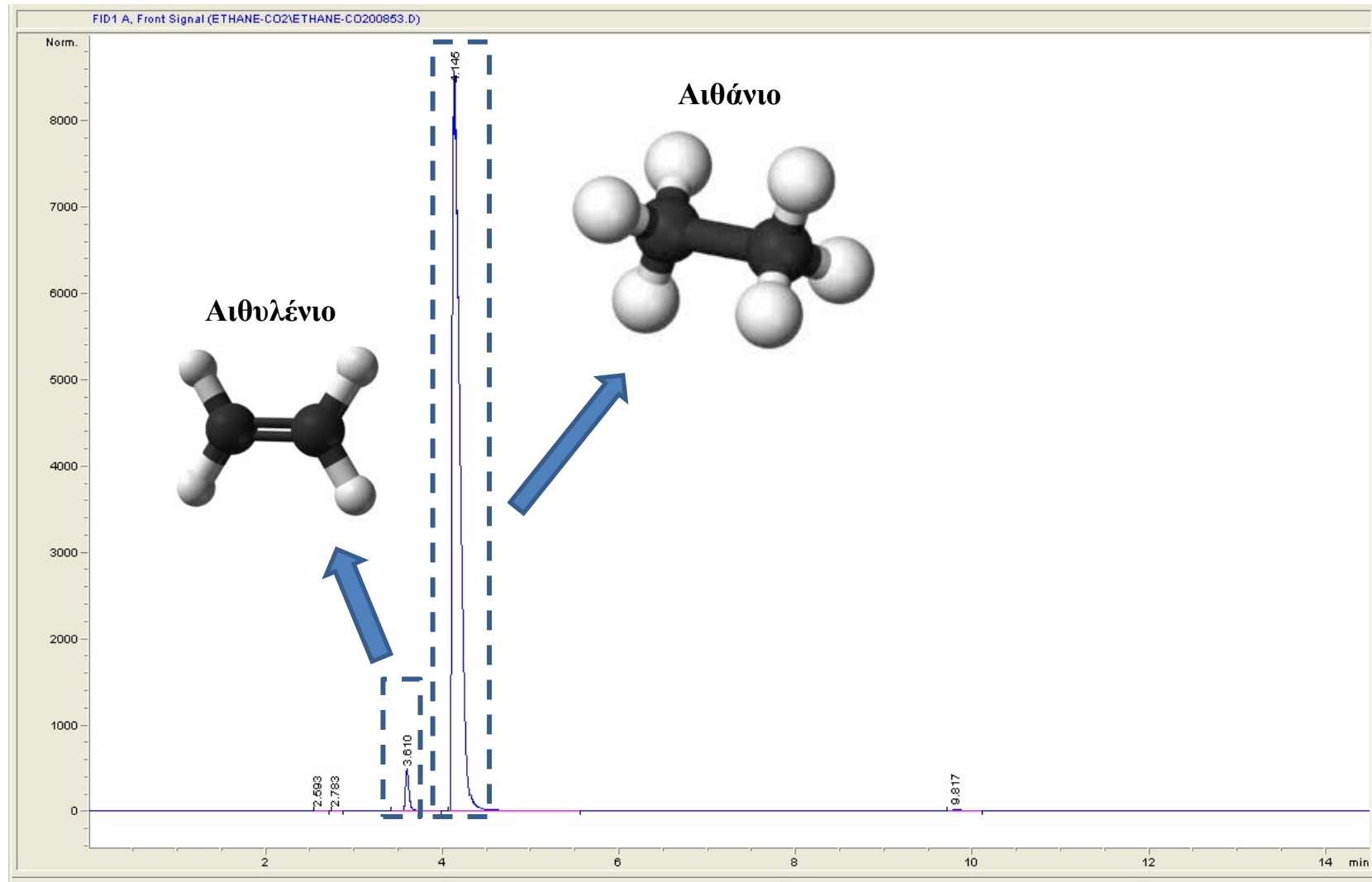
Σύσταση τροφοδοσίας - Bypass (F_{in})





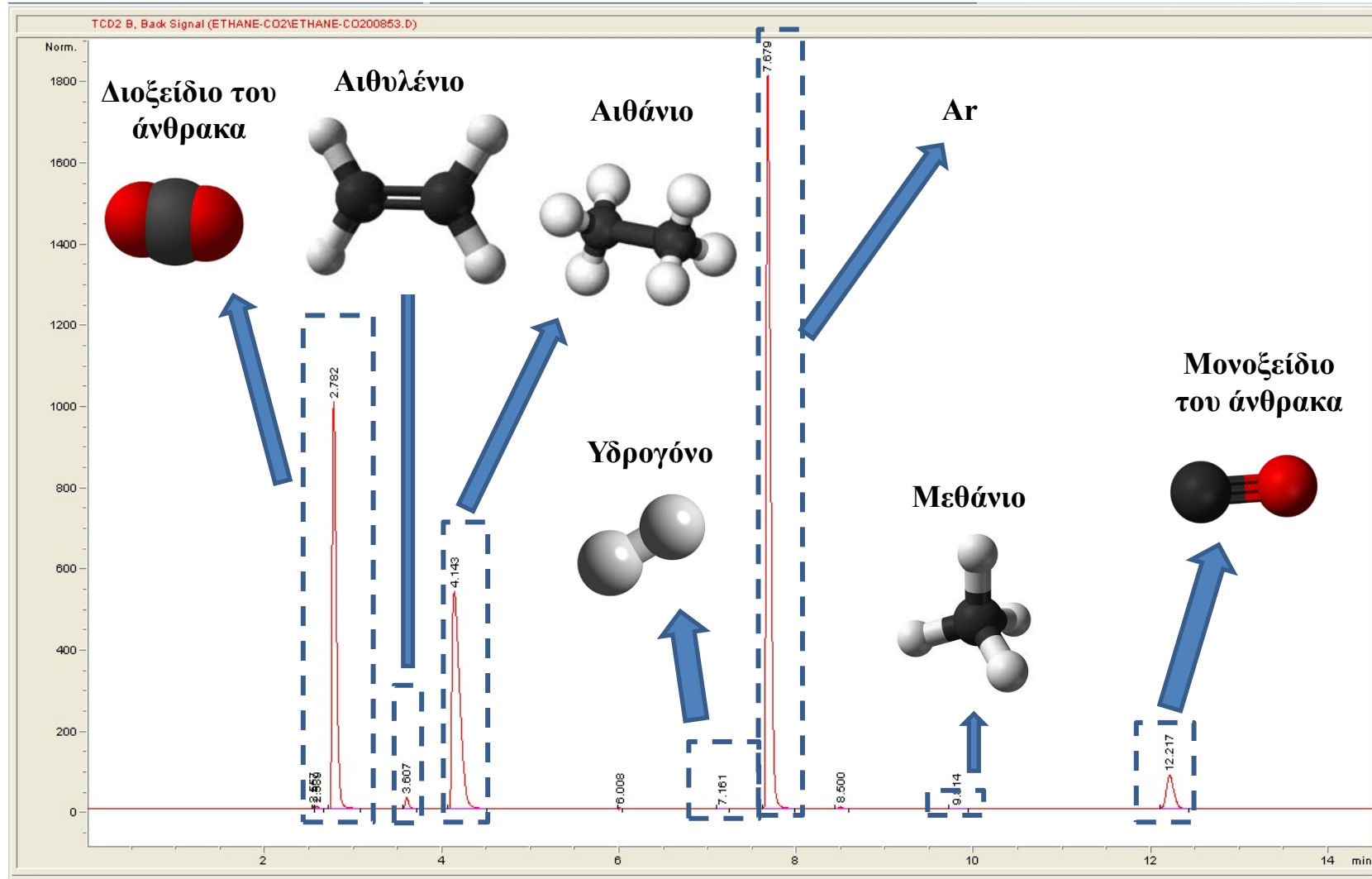
Ανάλυση αερίων προϊόντων (GC – F.I.D.)

F_{out} εν' ώρα αντίδρασης



Ανάλυση αερίων προϊόντων (GC – T.C.D.)

F_{out} εν' ώρα αντίδρασης



Ανάλυση αερίων προϊόντων (GC – T.C.D.)

C_{out} Σύσταση αερίου μίγματος στην έξοδο του αντιδραστήρα

Signal 2: TCD2 B, Back Signal

RetTime [min]	Type	Area [25 μ V*s]	Amt/Area	Amount [%]	Grp	Name
2.782	BB	3339.18970	7.12090e-3	23.77805		CO2
3.607	BB	73.53291	7.22638e-3	5.31377e-1		C2H4
4.143	BB	3196.75757	6.54360e-3	20.91830		C2H6
7.161	BB N	9.36102e-1	3.37770	3.16187		H2
7.679	BB	6135.56250	7.92266e-3	48.60998		Ar
8.740		-	-	-		N2
9.814	BB	6.55501	0.00000	0.00000		CH4
12.217	BB	480.50558	8.47176e-3	4.07073		CO
Totals :				101.07031		

Χρόνος κατακράτησης

Εμβαδόν (ολοκλήρωμα) αντίστοιχης κορυφής στον TCD

Συγκέντρωση (ποσοστό) του συγκεκριμένου αερίου στο συνολικό ρεύμα

Αρνητικό σήμα για το H₂



Υπολογισμός καταλυτικών μεγεθών (1/4)

Οι μετατροπές των αντιδρώντων (C_2H_6 και CO_2) υπολογίζονται, 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:

$$X_{C_2H_6} (\%) = \frac{F_{C_2H_6,in} - F_{C_2H_6,out}}{F_{C_2H_6,in}} \times 100$$

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

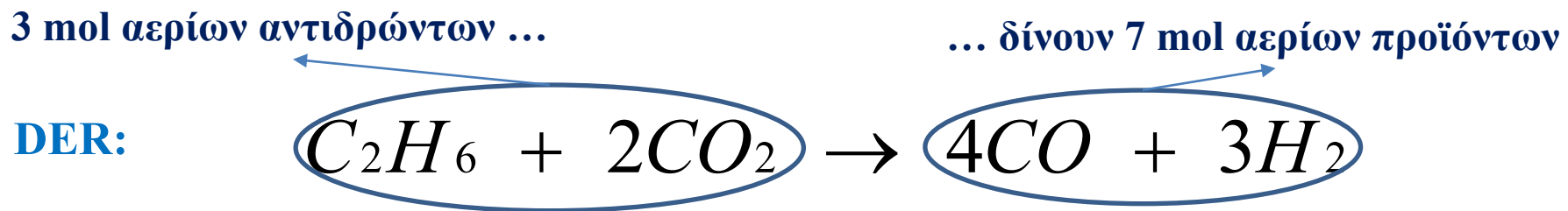
Με $F_{C_2H_6,in}$ και $F_{CO_2,in}$ συμβολίζονται οι **ροές** των C_2H_6 και CO_2 στην είσοδο του αντιδραστήρα.

Υπολογίζονται στην αρχή του κάθε πειράματος μέσω λήψης μέτρησης bypass, δηλαδή μέσω παράκαμψης της ροής της τροφοδοσίας του αερίου μίγματος εκτός του αντιδραστήρα και κατευθείαν στον αναλυτή GC-TCD.

Η μέτρηση bypass λαμβάνεται στην αρχή και τα μεγέθη $C_{C_2H_6,in}$ και $C_{CO_2,in}$ θεωρούνται ως σταθερά καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Με $F_{C_2H_6,out}$ και $F_{CO_2,out}$ συμβολίζονται οι ροές των C_2H_6 και CO_2 στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Σημείο προσοχής $P_{O_2} \neq$ Συγκέντρωση, Μεταβολές όγκου

Ο αναλυτής GC-TCD μετράει συγκεντρώσεις C και όχι ροές F. Οι συγκεντρώσεις εξαρτώνται ΚΑΙ από τον συνολικό όγκο των αερίων, ο οποίος στην περίπτωση της ξηρής αναμόρφωσης του αιθανίου μεταβάλλεται. Ο όγκος των αερίων προϊόντων είναι μεγαλύτερος του όγκου των αερίων αντιδρώντων (volume expansion). Αντίθετα, για την αντίδραση CO_2 -ODH δεν υπάρχει μεταβολή όγκου (isovolumetric)



Σαν αποτέλεσμα, οι συγκεντρώσεις C_{out} , είναι μικρότερες από τις αναμενόμενες (αύξηση του συνολικού όγκου στην έξοδο).

Για παράδειγμα, για το Ar που δεν συμμετέχει στην αντίδραση, στην αρχή (bypass) εμφανίζεται με τιμές κοντά στο 50%, ενώ σε μία μέτρηση με μεγάλη μετατροπή, μπορεί να πάρει τιμές κοντά στο 30%. Προφανώς Ar δεν καταναλώνεται κατά την αντίδραση, ωστόσο η συγκέντρωση εμφανίζεται μεγαλύτερη λόγω του μικρότερου όγκου λόγω των υπολοίπων αερίων.



Μεταβολές όγκου, τρόποι διόρθωσης

- Διόρθωση με βάση το Ar (Ar correction)

Το αδρανές αέριο (Ar) χρησιμοποιείται και σαν εσωτερικό πρότυπο διόρθωσης για μεταβολές όγκου. Κατασκευάζεται μία έξτρα στήλη στο excel και για κάθε μέτρηση υπολογίζεται ο λόγος $C_{Ar,in} / C_{Ar,out}$, όπου $C_{Ar,out}$ η συγκέντρωση Ar (τιμή που δίνεται) σε κάθε μέτρηση στην έξοδο του αντιδραστήρα και $C_{Ar,in}$ η συγκέντρωση Ar στο bypass. Στη συνέχεια η κάθε συγκέντρωση αερίου στην έξοδο (π.χ. $C_{C_2H_6,out}$ και $C_{CO_2,out}$) πολλαπλασιάζεται με αυτό τον αριθμό, και η μετατροπή προκύπτει αν στον προηγούμενο τύπο αντί για ροές βάλουμε τις νέες υπολογισμένες συγκεντρώσεις.

$$X_{C_2H_6} (\%) = \frac{F_{C_2H_6,in} - F_{C_2H_6,out}}{F_{C_2H_6,in}} \times 100$$

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

Π.χ. στο bypass είναι $C_{C_2H_6,in} = 16\%$ και $C_{Ar,in} = 50\%$

Και σε μία μέτρηση (π.χ. στους 700 °C) $C_{C_2H_6,out} = 2\%$ και $C_{Ar,out} = 35\%$

Τότε $C_{Ar,in} / C_{Ar,out} = 50\%/35\% = 1,43$ και η νέα τιμή για $C_{C_2H_6,out} = 2\% \cdot 1,43 = 2,9\%$

$$X_{C_2H_6} (\%) = \frac{16\% - 2,9\%}{16\%} \cdot 100 = 82\% \text{ (και όχι } 87,5\%)$$



Υπολογισμός καταλυτικών μεγεθών (2/4)

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 (ή **νέας συγκέντρωσης μετά το Ar correction**) ως προς το συνολικό άθροισμα των ροών των αντιδρώντων από τα οποία μπορούν να προέλθουν, πολλαπλασιαζόμενες με τους κατάλληλους στοιχειομετρικούς συντελεστές:

$$Y_{\text{C}_2\text{H}_4} (\%) = \frac{F_{\text{C}_2\text{H}_4, \text{out}}}{F_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{in}}} \times 100$$

$$Y_{\text{CO}} (\%) = \frac{F_{\text{CO}, \text{out}}}{2 * F_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{in}} + F_{\text{CO}_2, \text{in}}} \times 100$$

$$Y_{\text{H}_2} (\%) = \frac{F_{\text{H}_2, \text{out}}}{3 * F_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{in}}} \times 100$$

$$Y_{\text{CH}_4} (\%) = \frac{F_{\text{CH}_4, \text{out}}}{2 * F_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{in}}} \times 100$$

Όπου με F_{out} συμβολίζονται οι ροές των προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα μετά από μέτρηση στον αναλυτή GC-TCD (ή **νέων συγκεντρώσεων μετά το Ar correction**), ενώ $F_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{in}}$ και $F_{\text{CO}_2, \text{in}}$ είναι οι ροές των C_2H_6 και CO_2 στην είσοδο του αντιδραστήρα, μετά από μέτρηση bypass στην αρχή του πειράματος (παράκαμψης της ροής της τροφοδοσίας του αερίου μίγματος εκτός του αντιδραστήρα και κατευθείαν στον αναλυτή GC-TCD).



Υπολογισμός καταλυτικών μεγεθών (3/4)

Οι εκλεκτικότητες, S , για το κάθε προϊόν **με βάση το αιθάνιο (ethane basis)** υπολογίζονται ως το πηλίκο της απόδοσης του συγκεκριμένου προϊόντος ως προς τη **μετατροπή του αιθανίου ($X_{C_2H_6}$)**. Καθώς το υδρογόνο δεν περιέχει άτομο άνθρακα η εκλεκτικότητά του με βάση το αιθάνιο δεν έχει νόημα να συμπεριληφθεί. Συνεπώς, έχουμε:

$$S_{C_2H_4} (\%) = \frac{Y_{C_2H_4}}{X_{C_2H_6}} \times 100 \quad S_{CH_4} (\%) = \frac{Y_{CH_4}}{X_{C_2H_6}} \times 100$$

Η εκλεκτικότητα σε C_2H_4 αντικατοπτρίζει την εκλεκτικότητα ως προς την οξειδωτική αφυδρογόνωση.

Καθώς το μεθάνιο είναι μη-επιθυμητό παραπροϊόν (το αίθάνιο είναι αέριο μεγαλύτερης αξίας), είναι καλύτερο η εκλεκτικότητα προς αυτό να είναι μικρή.

Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) μπορεί να προκύψει τόσο από το αιθάνιο, όσο και από το διοξείδιο του άνθρακα, και επομένως η εκλεκτικότητά του μπορεί να υπολογιστεί πιο σωστά από τη διαφορά μεταξύ των άλλων εκλεκτικοτήτων. Η εκλεκτικότητα σε CO **με βάση το αιθάνιο** αντικατοπτρίζει την εκλεκτικότητα ως προς την ξηρή αναμόρφωση.

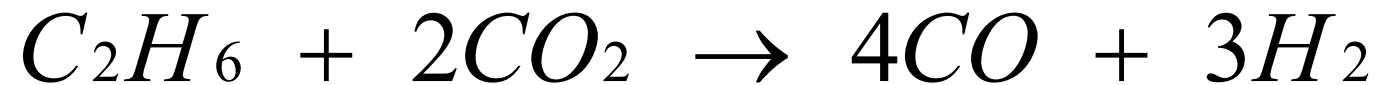
$$S_{CO} (\%) = 100 - S_{C_2H_4} - S_{CH_4}$$

Υπολογισμός καταλυτικών μεγεθών (4/4)

Στην περίπτωση που υπερτερεί η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης, ένα επίσης σημαντικό μέγεθος είναι ο **λόγος του παραγόμενου υδρογόνου ως προς το παραγόμενο μονοξείδιο του άνθρακα**. Αυτός ο λόγος καθορίζει και την ποιότητα και επομένως τη δυνατή χρήση του παραγόμενου αερίου σύνθεσης:

$$H_2 / CO = \frac{F_{H_2, out}}{F_{CO, out}}$$

Βάσει της στοιχειομετρίας της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του αιθανίου ο λόγος H_2/CO αναμένεται να είναι κοντά στο 0,75.



Αναζήτηση Βιβλιογραφίας

Πιθανές πηγές αναζήτησης:

- Scopus
- Research Gate
- Google Scholar
-

Google Μελετητής



Search Sources Lists SciVal ↗



Create account

Sign in

Start exploring

Discover the most reliable, relevant, up-to-date research. All in one place.

Documents Authors Affiliations

Search tips ⓘ

Search within

Article title, Abstract, Keywords



Search documents *

+ Add search field Add date range Advanced document search >

Search 🔍

Search History

Saved Searches New

R^G



Home

Questions

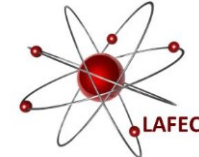
Jobs

Search for researchers, publications, and more





Αναζήτηση Βιβλιογραφίας



Google Μελετητής

CO2 methanation



Οποιαδήποτε στιγμή

Από το 2021

Από το 2020

Από το 2017

Προσαρμοσμένο εύρος...

2016

—

2021

Αναζήτηση

Google Μελετητής

CO2 methanation



Άρθρα

Περίπου 32.900 αποτελέσματα (0,07 δευτ.)

Οποιαδήποτε στιγμή

Από το 2021

Από το 2020

Από το 2017

Προσαρμοσμένο εύρος

Ταξινόμηση κατά συνάφεια

Ταξινόμηση κατά
ημερομηνία

Όλοι οι τύποι

Άρθρα ανασκόπησης

συμπερίληψη
ευρεσιτεχνιών

να περιλαμβάνονται
παραθέματα

Δημιουργία
ειδοποίησης

Supported catalysts for **CO2 methanation**: a review

[P. Frontera](#), [A. Macario](#), M. Ferraro, P.L. Antonucci - Catalysts, 2017 - mdpi.com

CO2 methanation is a well-known reaction that is of interest as a capture and storage (CCS) process and as a renewable energy storage system based on a power-to-gas conversion process by substitute or synthetic natural gas (SNG) production. Integrating water ...

☆ Αποθήκευση 📄 Παράθεση Γίνεται αναφορά σε 372 Σχετικά άρθρα Όλες οι 5 εκδοχές 📄

CO2 methanation on Ru-doped ceria

[S. Sharma](#), [Z. Hu](#), [P. Zhang](#), [E.W. McFarland](#), [H. Metiu](#) - Journal of Catalysis, 2011 - Elsevier

We study the **methanation** of **CO2** catalyzed by ceria doped with Ni, Co, Pd, or Ru. Ce 0.96 Ru 0.04 O2 and Ce 0.95 Ru 0.05 O2 perform best, converting 55% of **CO2** with a 99% selectivity for methane, at a temperature of 450° C. This is comparable to the best catalysts ...

☆ Αποθήκευση 📄 Παράθεση Γίνεται αναφορά σε 345 Σχετικά άρθρα Όλες οι 9 εκδοχές

CO2 methanation: the effect of catalysts and reaction conditions

[K. Stangeland](#), [D. Kalai](#), [H. Li](#), [Z. Yu](#) - Energy Procedia, 2017 - Elsevier

Great attention has been paid to develop non-fossil fuel energy sources to reduce carbon emissions and create a sustainable energy system for the future. Storing the intermittent energy is one of the challenges related to electricity production from renewable energy ...

☆ Αποθήκευση 📄 Παράθεση Γίνεται αναφορά σε 208 Σχετικά άρθρα Όλες οι 4 εκδοχές

Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for **CO2 methanation**

[MAA Aziz](#), [AA Jalil](#), [S. Triwahyono](#), [RR Mukti](#)... - Applied Catalysis B ..., 2014 - Elsevier

Mesostructured silica nanoparticles (MSN) and Ni loaded onto MSN (Ni/MSN) for the **methanation** of **CO2** were prepared by the sol-gel and impregnation methods. Catalytic testing was conducted in the temperature range of 423–723 K under atmospheric pressure ...

☆ Αποθήκευση 📄 Παράθεση Γίνεται αναφορά σε 341 Σχετικά άρθρα Όλες οι 6 εκδοχές

Αναζήτηση Βιβλιογραφίας

Login: Κωδικοί Πανεπιστημίου



ScienceDirect

Journals & Books




Register

Sign in



 View PDF

Download full issue

Search ScienceDirect 

Outline

Highlights

Abstract

Graphical abstract

Keywords

1. Introduction

2. Experimental section

3. Results and discussion

4. Summary and conclusions

Acknowledgements

Appendix A. Supplementary data

References

Show full outline 



ELSEVIER

Applied Catalysis B: Environmental

Volume 247, 15 June 2019, Pages 200-219



Is the CO₂ methanation on highly loaded Ni-Al₂O₃ catalysts really structure-sensitive?


Dennis Beierlein ^a , Dorothea Häussermann ^a, Mirko Pfeifer ^b, Thomas Schwarz ^b, Klaus Stöwe ^b, Yvonne Traa ^a & , Elias Klemm ^a

Show more 

+ Add to Mendeley  Share  Cite

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.064>

Get rights and content

Recommended articles 

Highly active Ni-promoted mesostructured silic...
Applied Catalysis B: Environmental, Volume 147, 2014,...

 Download PDF  View details 


Organic acid-assisted preparation of highly dis...
Applied Catalysis B: Environmental, Volume 254, 2019,...

 Download PDF  View details 

Role of surface Ni and Ce species of Ni/CeO₂ ca...
Applied Surface Science, Volume 383, 2016, pp. 248-252

 Download PDF  View details 

1 2 Next 

Citing articles (50) 

Αναζήτηση Βιβλιογραφίας

Is the CO₂ methanation on highly loaded Ni-Al₂O₃ catalysts really structure-sensitive?

D Beierlein, D Haeussermann, M Pfeifer... - *Applied Catalysis B ...*, 2019 - Elsevier

Abstract Highly loaded Ni-Al₂O₃ catalysts (14–88 wt.-% Ni) were prepared by dry impregnation, wet impregnation, deposition precipitation and coprecipitation and tested in the CO₂ methanation. By means of ICP-OES, XRD, TPR, H₂ chemisorption, N₂ physisorption and thermogravimetry, different Ni species were identified, and their dependence on the synthesis method and the Ni loading was investigated. The catalysts prepared had Ni particle sizes of 5–91 nm and Ni surface areas of 5–51 m² g⁻¹. It could be ...

☆ Αποθήκευση (99) Παράθεση) Γίνεται αναφορά σε 58 Σχετικά άρθρα Όλες οι 2 εκδοχές

Εμφανίζεται το καλύτερο αποτέλεσμα για αυτή την αναζήτηση. Εμφάνιση όλων των αποτελεσμάτων

×	Παράθεση
MLA	Beierlein, Dennis, et al. "Is the CO ₂ methanation on highly loaded Ni-Al ₂ O ₃ catalysts really structure-sensitive?." <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> 247 (2019): 200-219.
APA	Beierlein, D., Haeussermann, D., Pfeifer, M., Schwarz, T., Stoewe, K., Traa, Y., & Klemm, E. (2019). Is the CO ₂ methanation on highly loaded Ni-Al ₂ O ₃ catalysts really structure-sensitive?. <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> , 247, 200-219.
ISO 690	BEIERLEIN, Dennis, et al. Is the CO ₂ methanation on highly loaded Ni-Al ₂ O ₃ catalysts really structure-sensitive?. <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> , 2019, 247: 200-219.

