

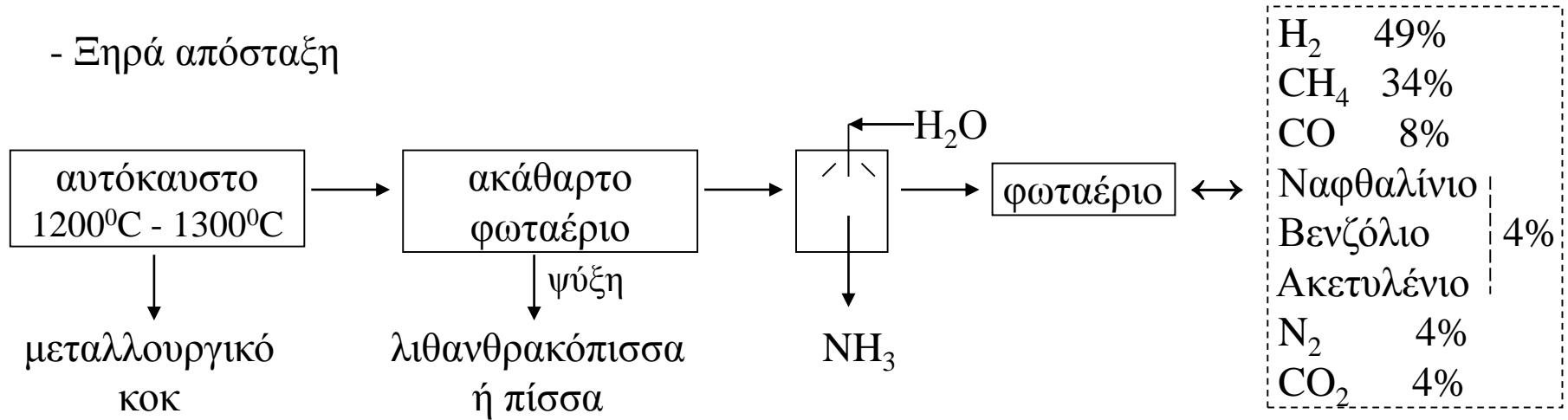
## Αποδοχής Δικαιωμάτων Πνευματικής Ιδιοκτησίας

«Το σύνολο του Περιεχομένου ενός Μαθήματος της πλατφόρμας **Microsoft Teams** ενός Διδάσκοντα του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, συμπεριλαμβανομένων, ενδεικτικά, αλλά όχι περιοριστικά, των κειμένων, διαφανειών, γραφικών, φωτογραφιών, σχεδιαγραμμάτων, απεικονίσεων, βίντεο και γενικά κάθε είδους αρχείων **αποτελεί αντικείμενο πνευματικής ιδιοκτησίας (copyright) του Διδάσκοντα** και διέπεται από τις εθνικές και διεθνείς διατάξεις περί πνευματικής Ιδιοκτησίας, με εξαίρεση τα ρητώς αναγνωρισμένα και αναφερόμενα πνευματικά δικαιώματα τρίτων, συνεργατών και φορέων. Συνεπώς, **απαγορεύεται ρητά** η αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, πώληση, μετάδοση, έκδοση, εκτέλεση, αντιγραφή και εμφάνιση σε κοινωνικά δίκτυα, μέρους ή όλου του περιεχομένου ενός Μαθήματος της πλατφόρμας **Microsoft Teams** χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του Διδάσκοντα. Κατ' εξαίρεση, επιτρέπεται η παρακολούθηση και μόνο του περιεχομένου ενός Μαθήματος σε απλό προσωπικό υπολογιστή για αυστηρά προσωπική χρήση (ιδιωτική μελέτη ή έρευνα, εκπαιδευτικούς σκοπούς), η παρακολούθηση δε αυτή δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. **Η είσοδος ενός Φοιτητή σε ένα Μάθημα της πλατφόρμας Microsoft Teams συνιστά ανεπιφύλακτη αποδοχή όλων των παραπάνω»**

# Χημικές Διεργασίες για την Παραγωγή Προϊόντων από Ορυκτό Άνθρακα

- Καύση

- Ξηρά απόσταξη



- Αεριοποίηση

- Υγροποίηση

## φυσικοί άνθρακες

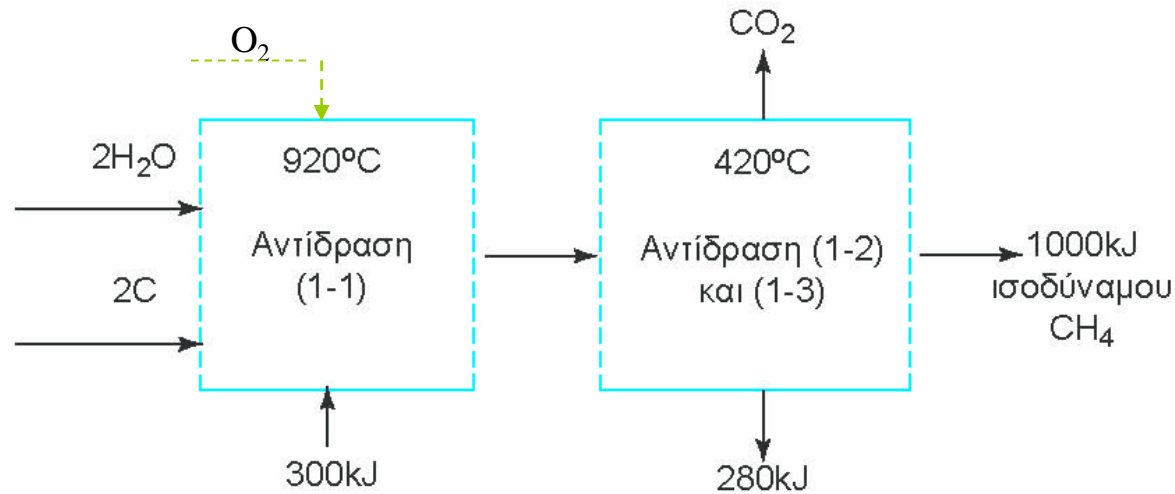
### άμορφοι

- ανθρακίτης  $C > 90\%$
- λιθάνθρακας  $70\% < C < 90\%$
- λιγνίτης  $50\% < C < 70\%$
- τύρφη  $C < 50\%$

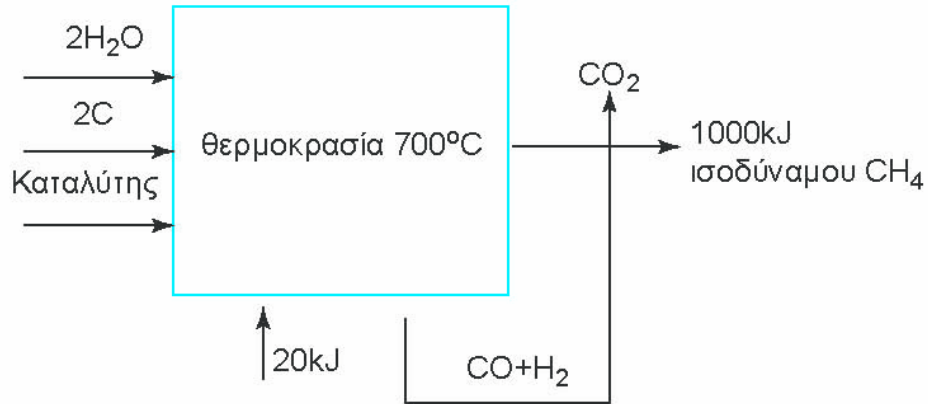
### κρυσταλλικοί

- διαμάντι (κυβικό)
- γραφίτης (εξαγωνικό)

# Αεριοποίηση του Άνθρακα



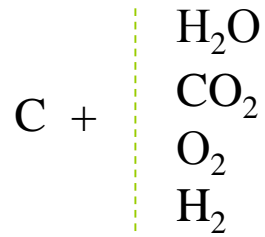
# καταλυτικά



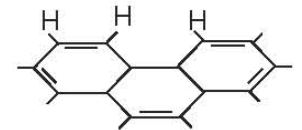
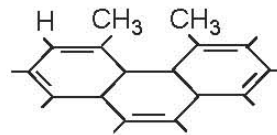
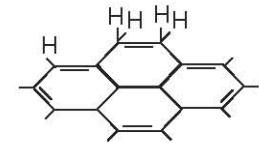
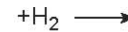
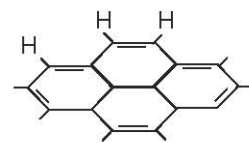
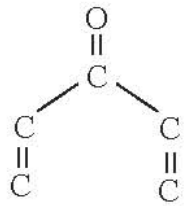
μέταλλα  
Pt, Ru, Rh, Pd  
Co, Fe, Ni

ανθρακικά άλατα  
M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
M = αλκάλια

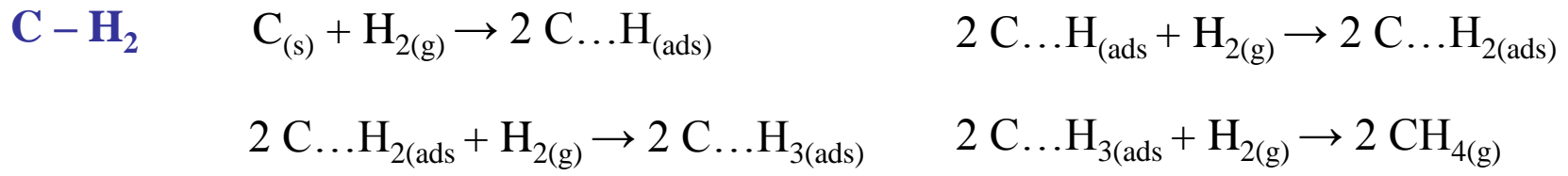
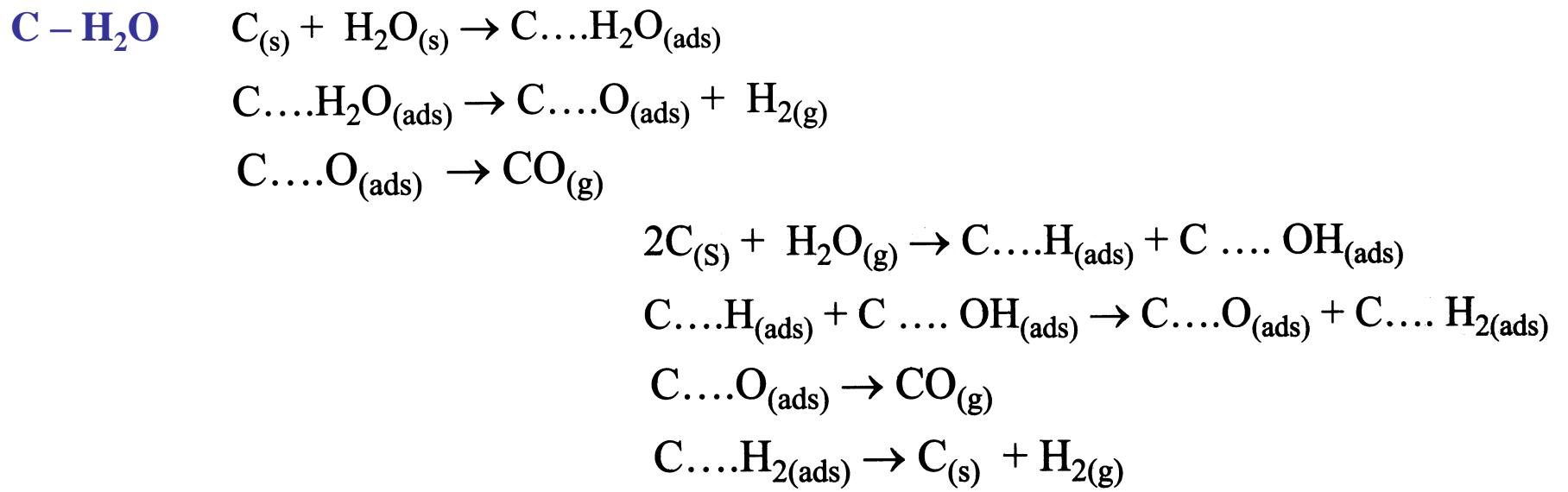
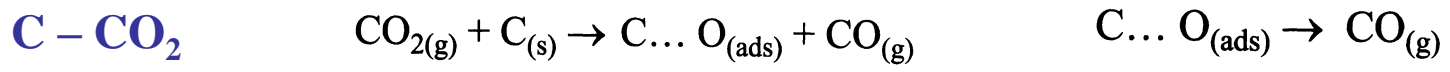
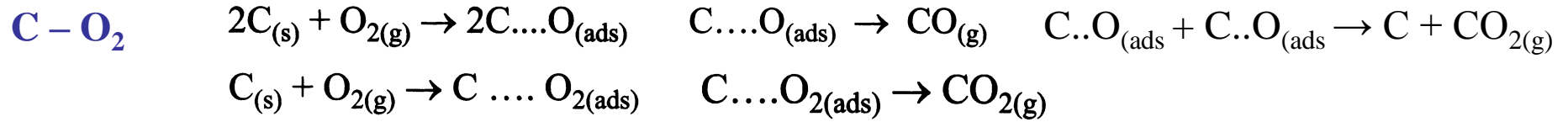
# μηχανισμός



διάσπαση



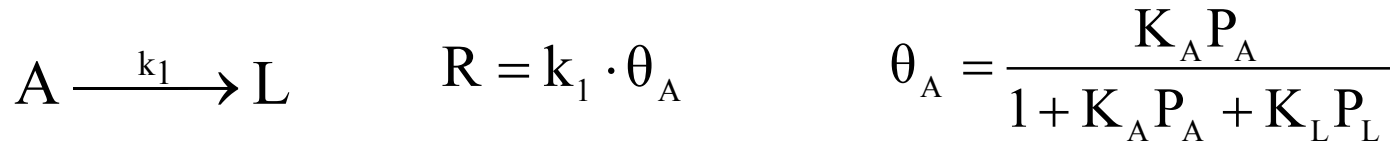
R.E μηχανισμός



n προσροφούμενα μόρια

$$\theta_i = \frac{K_i P_i}{1 + \sum_{i=1}^{i=n} K_i P_i}$$

μονομοριακές μη αντιστρεπτές αντιδράσεις



$$1 \gg K_A P_A + K_L P_L \quad R = k_{\text{app}} \cdot P_A \quad k_{\text{app}} = k_1 \cdot K_A$$

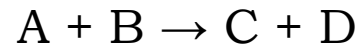
$$K_A P_A \gg 1, K_A P_A \gg K_L P_L \quad R = k_1 \quad k_{\text{app}} = k_1$$

$$K_L P_L \gg K_A P_A \quad R = \frac{k_1 K_A P_A}{1 + K_L P_L} \quad k_{\text{app}} = k_1 \cdot K_A$$

$$K_L P_L \gg 1, K_L P_L \gg K_A P_A \quad R = \frac{k_1 K_A P_A}{K_L P_L} \quad k_{\text{app}} = k_1 \frac{K_A}{K_L}$$



διμοριακές μη αντιστρεπτές αντιδράσεις



Langmuir-Hinshelwood (L-H)

$$\mathbf{R = k_2 \cdot \theta_A \cdot \theta_B}$$

Rideal-Eley (R-E)

$$\mathbf{R = k_2 \cdot \theta_A \cdot P_B}$$

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_D P_D}$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_D P_D}$$

αντίδραση	σχετική R	Ea (kJ/mol)
C – O <sub>2</sub>	10 <sup>5</sup>	200 - 250
C – H <sub>2</sub> O	10 <sup>0.5</sup>	250 - 300
C – CO <sub>2</sub>	10 <sup>0</sup>	350 - 400
C – H <sub>2</sub>	10 <sup>-3</sup>	50 - 200

κινητική  
αντίστοιχα με ετερογενή  
συστήματα L. H. ή R. E.

R. E.

$$C - O_2 \quad R = \frac{k_1 \cdot K_{O_2} \cdot P_{O_2}}{1 + K_{O_2} \cdot P_{O_2}}$$

$$C - CO_2 \quad R = \frac{k_2 \cdot K_{CO_2} \cdot P_{CO_2}}{1 + K_{CO} \cdot P_{CO} + K_{CO_2} \cdot P_{CO_2}}$$

$$C - H_2O \quad R = \frac{k_3 \cdot K_{H_2O} \cdot P_{H_2O}}{1 + K_{H_2} \cdot P_{H_2} + K_{H_2O} \cdot P_{H_2O}}$$

$$C - H_2 \quad R = \frac{k_4 \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2}}{1 + K_{H_2} \cdot P_{H_2} + K_{CH_4} \cdot P_{CH_4}} \cdot P_{H_2}$$

## μεταλλικοί καταλύτες

μέταλλο	% κ. β.	ταχύτητα σχηματισμού CH <sub>4</sub> cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> καταλύτη		
		496°C	552°C	607°C
–	–	0	0.07	5.8
Pt	5	2.7	33	57
Ru	5	73	10	7
Rh	5	62	68	9
Ni	5	0	0	0
Co	5	0	0	0
Fe	5	0	0	0

## αεριοποίηση με H<sub>2</sub>

- αδρανές υπόστρωμα
- E<sub>a</sub> (H<sub>2</sub>) ≈ 230 kJ/mol
- εξωτερική διάχυση

## αεριοποίηση με ατμό

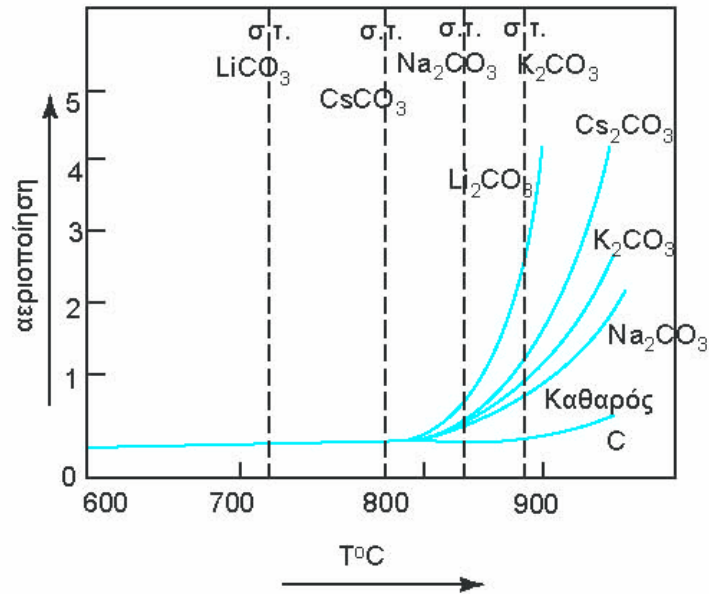
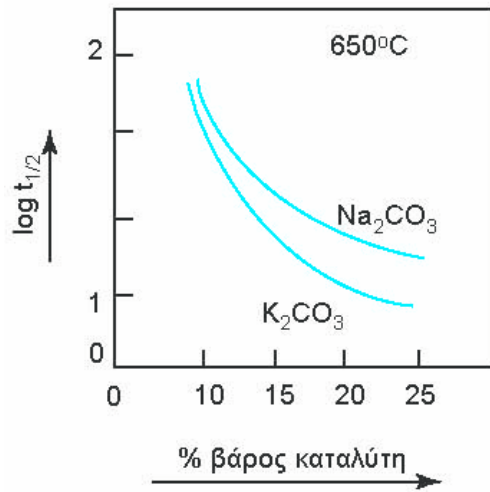
- E<sub>a</sub> (Pt/H<sub>2</sub>O) ≈ 450 kJ/mol
- θερμική συσσωμάτωση
- διασπορά
- διατήρηση αρχικής μορφής  
(όχι οξείδωση)

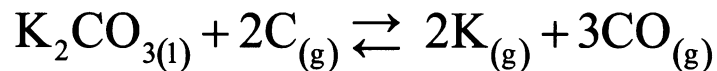
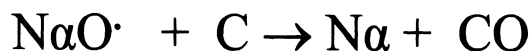
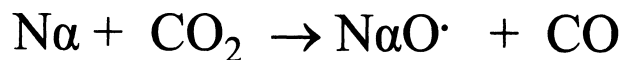
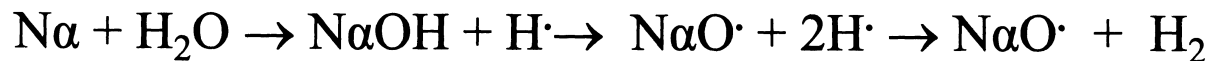
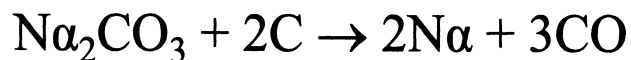
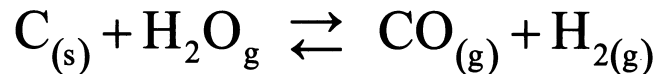
2.4% H<sub>2</sub>O, P=1atm

μέταλλο	% κ. β.	ταχύτητα σχηματισμού (CO+H <sub>2</sub> ) cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> καταλύτη				
		524°C	552°C	580°C	607°C	635°C
–	–	0	0.20	0.22	0.65	1.90
Pt	0.8	0.37	1.10	2.80	7.00	15
Ru	0.8	0.41	0.80	2.10	5.30	11
Ni	0.8	0.10	0.43	1.10	2.20	3.1
Co	0.8	–	–	0.22	0.97	1.6
Fe	0.8	–	–	–	0.09	0.26

# αλκαλικές ενώσεις

Ατμός (lt/h)	% διάσπαση ατμού			
	κωκ	κωκ + CaO	κωκ + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	κωκ + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
5	68	84	94	99
10	61	82	91	99
15	56	81	90	98
20	51	78	87	98

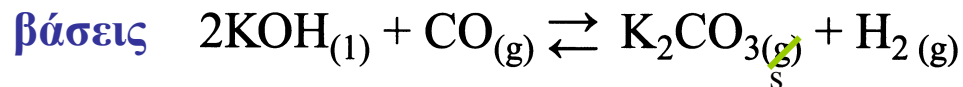
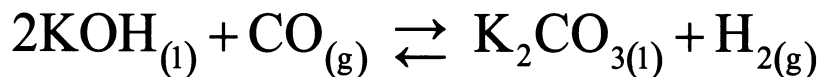
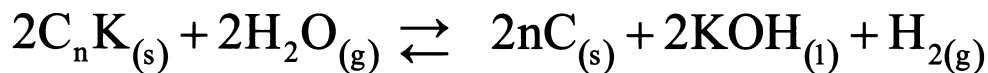




φυλλόμορφα  $\text{C}_n\text{K}$

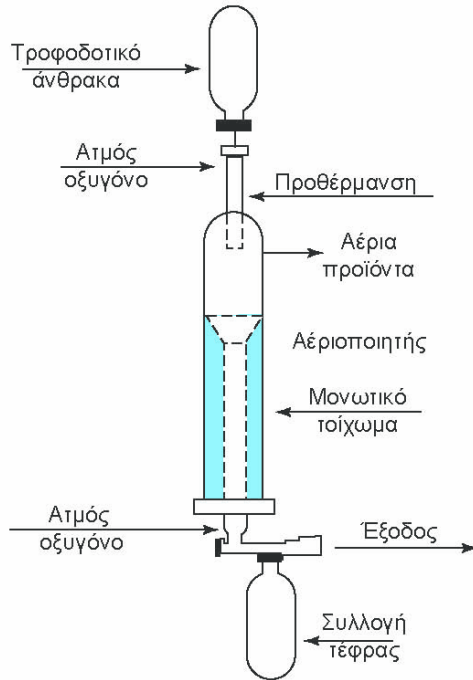


$n : 8, 24, 36, 48, 60$

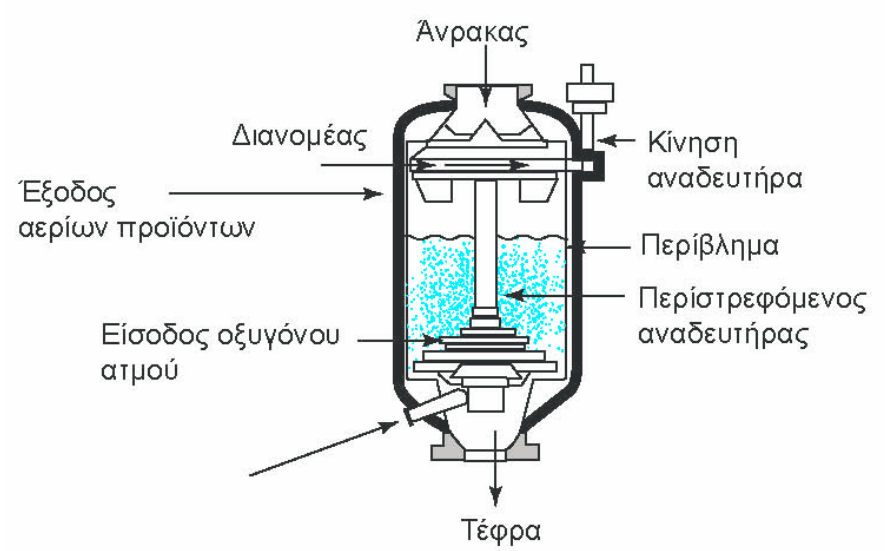


μονάδες

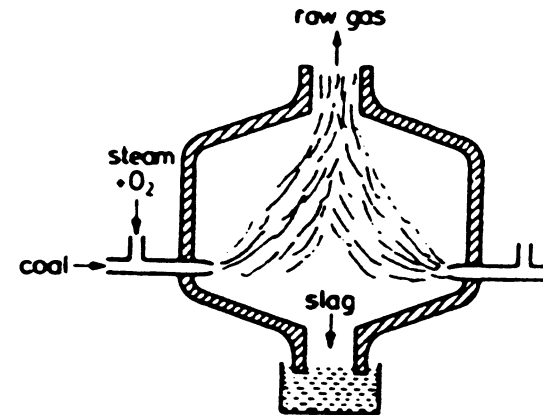
## Lurgi κινούμενη κλίνη



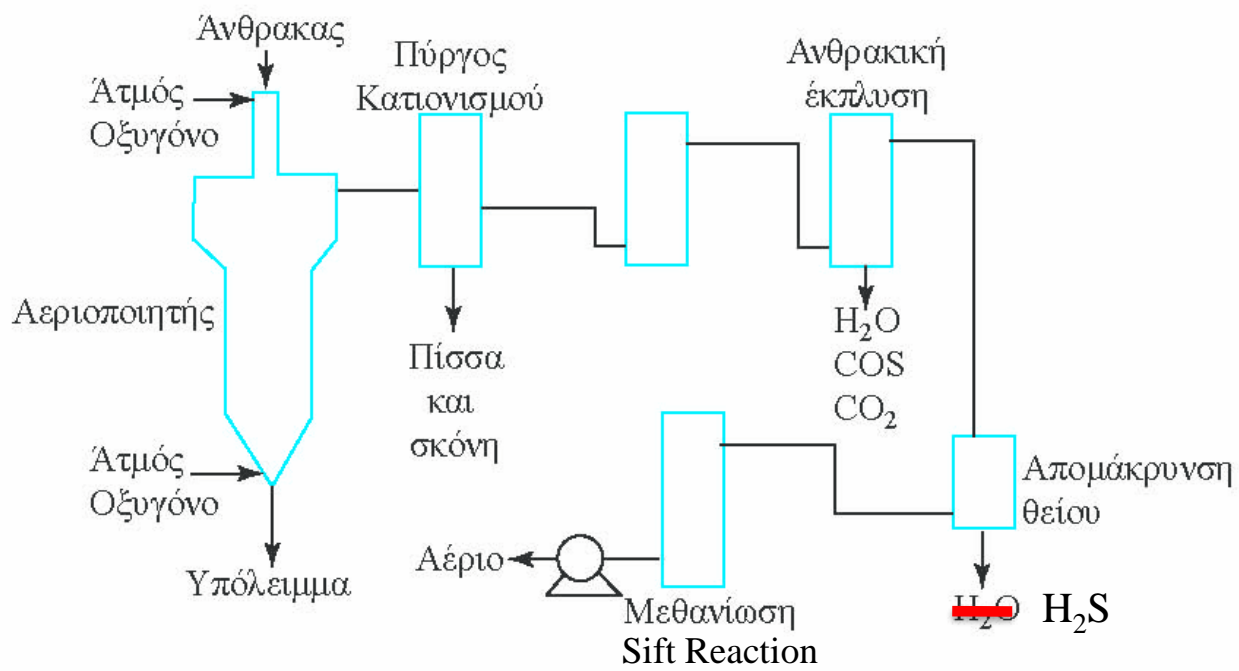
## Winkler ρευστοποιημένη κλίνη



## Koppers – Totzek διασκορπισμός



	<b>Lurgi</b>	<b>Winkler</b>	<b>Koppers – Totzek</b>
τύπος κλίνης	σταθερή	ρευστοποιημένη	σε αιώρηση
πίεση (atm)	20	1	1
τροφοδοσία αερίων	O <sub>2</sub> + ατμός	O <sub>2</sub> + ατμός	O <sub>2</sub> + ατμός
απομάκρυνση τέφρας	ξηρή	ξηρή	ξηρή
μέγεθος άνθρακα	5 – 80 mm	<5mm	<1mm
σύσταση αερίων %			
CO <sub>2</sub>	30	16	13
CO	16	44	51
H <sub>2</sub>	43	36	34
CH <sub>4</sub>	9	1	–





# Υγροποίηση του Άνθρακα

Bergius – 1911

1990 pilot plants 270.000 lt/ημέρα

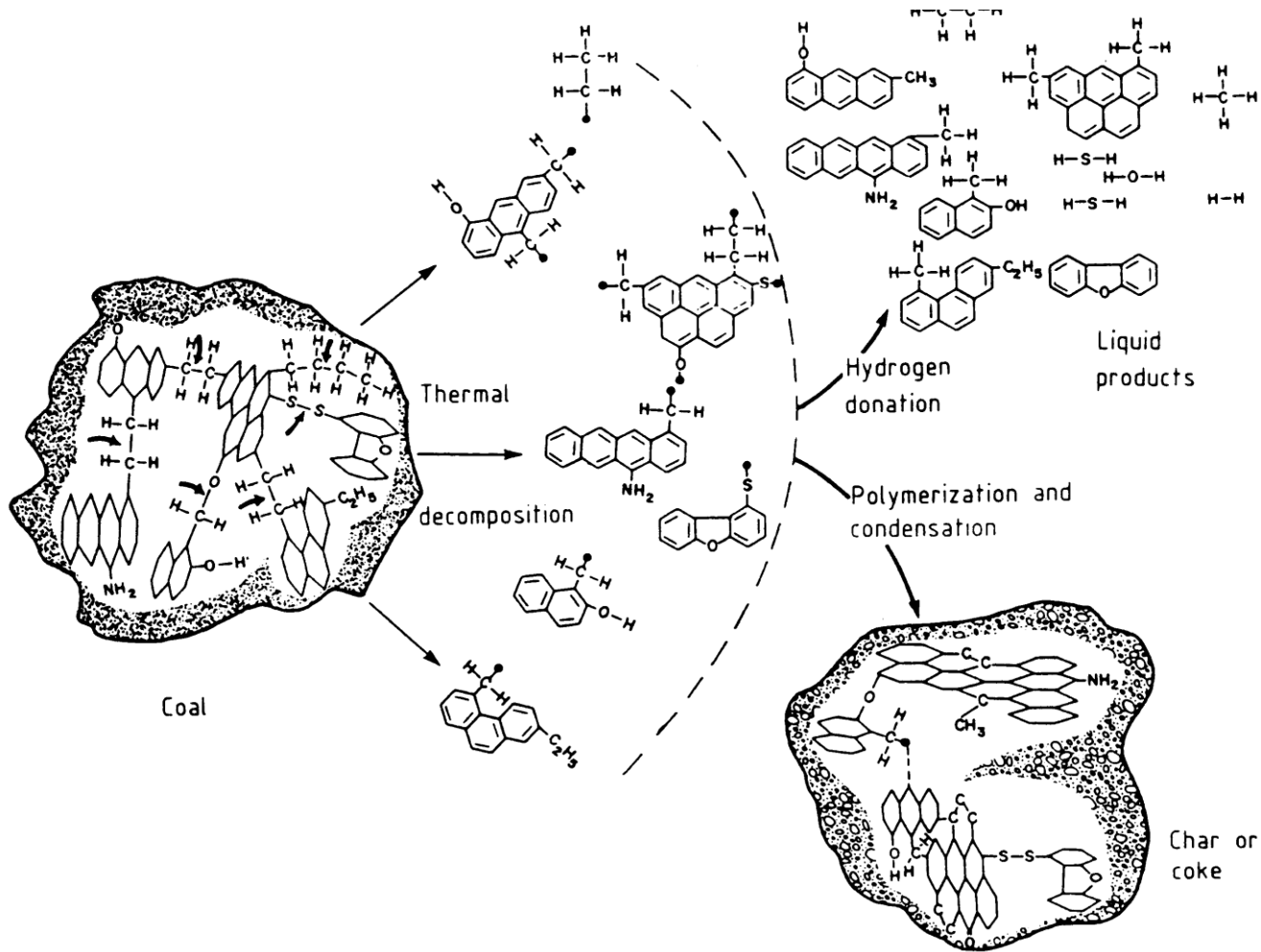
διαδικασίες :    – Bergius  
                      – SRC (Solvent Refined Coal)  
                      – H - Coal  
                      – EDS (Exxon Donor Solvent)

- μεγάλες ποσότητες  $H_2$
- πρώτο προϊόν μερικώς υδρογονωμένο

μεγάλο ποσοστό πολυπυρηνικών H/C - ανακύκληση

S N → αποθείωση, απαζότωση

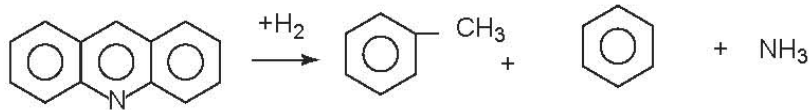
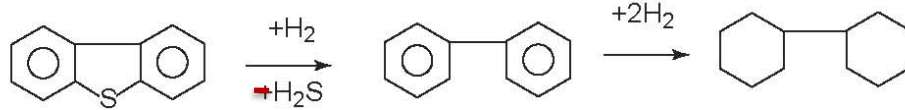
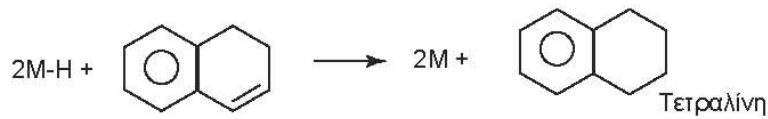
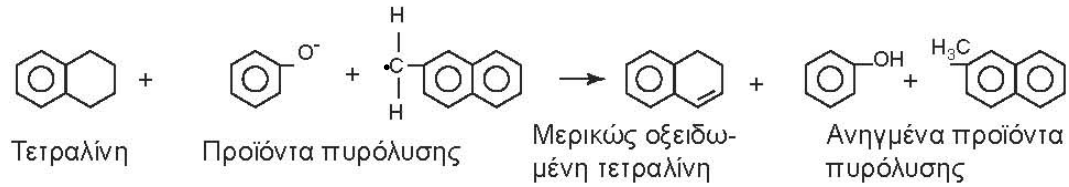
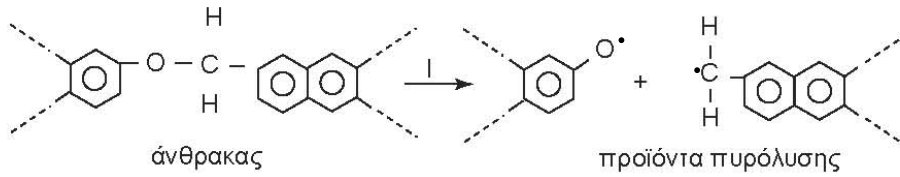
- κλάσματα :
- διαλυτό σε εξάνιο (πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες)
  - διαλυτό σε βενζόλιο (ασφαλτένια)
  - διαλυτό σε πυριδίνη (ασφαλτόλες)



στάδια :     – πυρόλυση (διάσπαση C–C, δημιουργία ελεύθερων μονάδων)  
              – υδρογόνωση ελεύθερων μονάδων

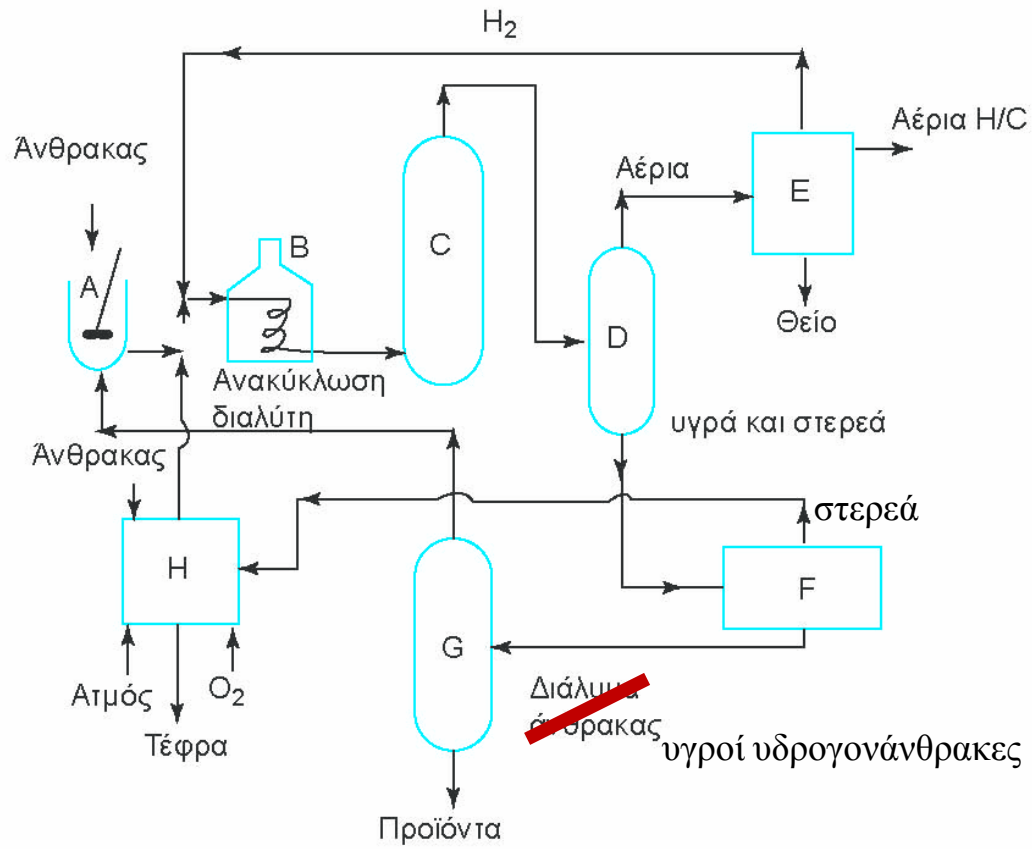
καταλύτες :   – αλκαλικά άλατα  
              – CoO, MoO<sub>3</sub> υποστηριζόμενα σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ή σουλφίδια)  
                  (αποθείωση και απαζώτωση)

απόδοση ∝ ποιότητα ορυκτού άνθρακα (μικρότερη για λιγνίτες)

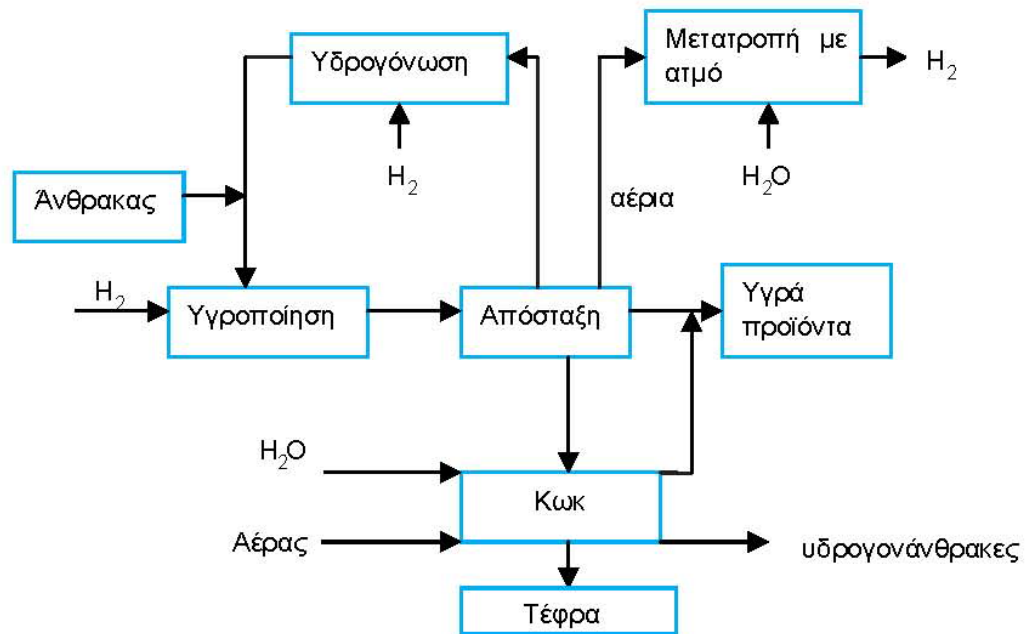


διεργασία	τύπος αντιδραστήρα	καταλύτης	θερμ.°C	P,atm	κύρια χαρακτηριστικά διεργασίας
Bergius : ένα στάδιο υγροποίηση και υδρογόνωση	αναδευόμενος συνεχούς λειτουργίας	οξείδια σιδήρου	465	200	απορρίπτεται ο καταλύτης
SRC : ένα στάδιο υγροποίηση και υδρογόνωση ανακίκλυση υγρού προϊόντος	αυλωτός αντιδραστήρας	ανόργανα άλατα του ορυκτού άνθρακα	450	140	δεν προστίθεται επιπλέον καταλύτης
H – Coal : ένα ή δύο στάδια υγροποίηση και υδρογόνωση υγρού προϊόντος στον ίδιο αντιδραστήρα	αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης	CoO-MoO <sub>3</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	200	ένα στάδιο → ταχεία γήρανση του καταλύτη
EDS : πρώτο στάδιο η υγροποίηση με δότη H <sub>2</sub> δεύτερο στάδιο υδρογόνωση υγρού προϊόντος	πρώτο στάδιο αυλωτός αντιδραστήρας δεύτερο στάδιο ρευστοποιημένης κλίνης	1° στάδιο ανόργανα άλατα 2° στάδιο CoO-MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	120	πλούσιος δότης H <sub>2</sub> → υγρά προϊόντα. 2° στάδιο εκλεκτική υδρογόνωση και μεγάλη διάρκεια ζωής καταλύτη

# SRC μέθοδος

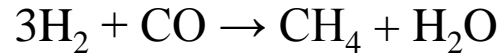


# EDS μέθοδος

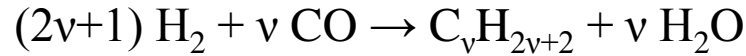


# Fisher – Tropsch σύνθεση

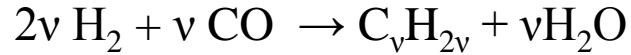
Μεθάνιο



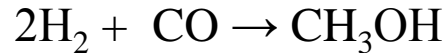
Παραφίνες



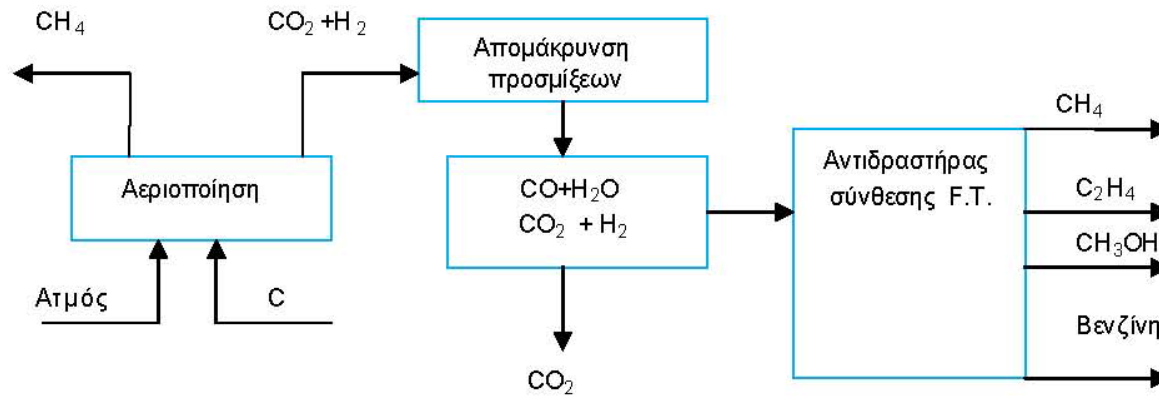
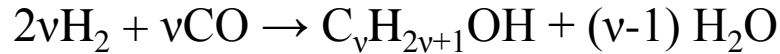
Ολεφίνες



Μεθανόλη

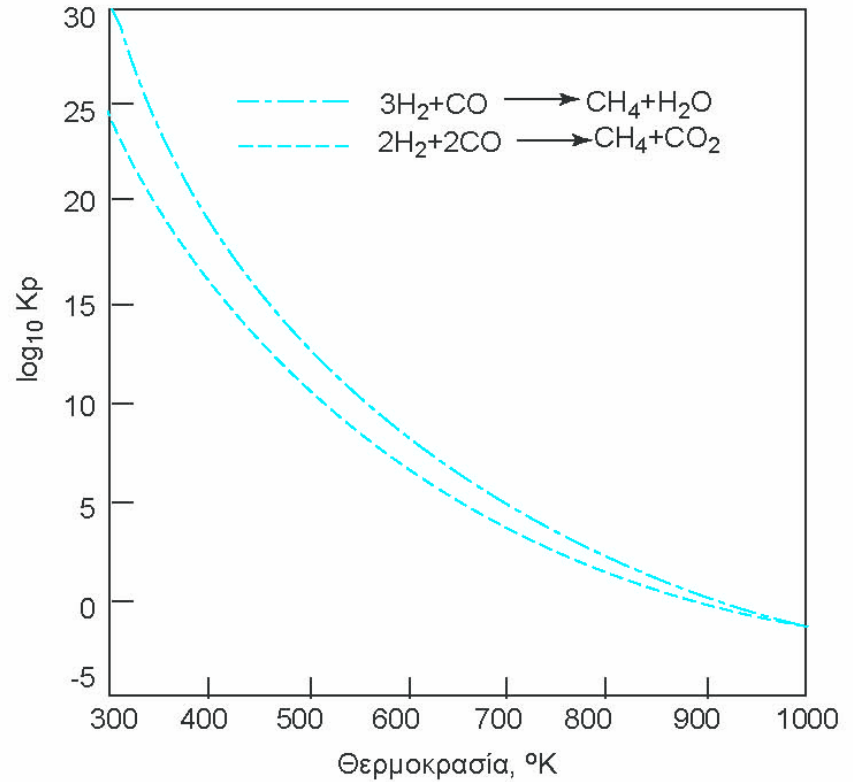
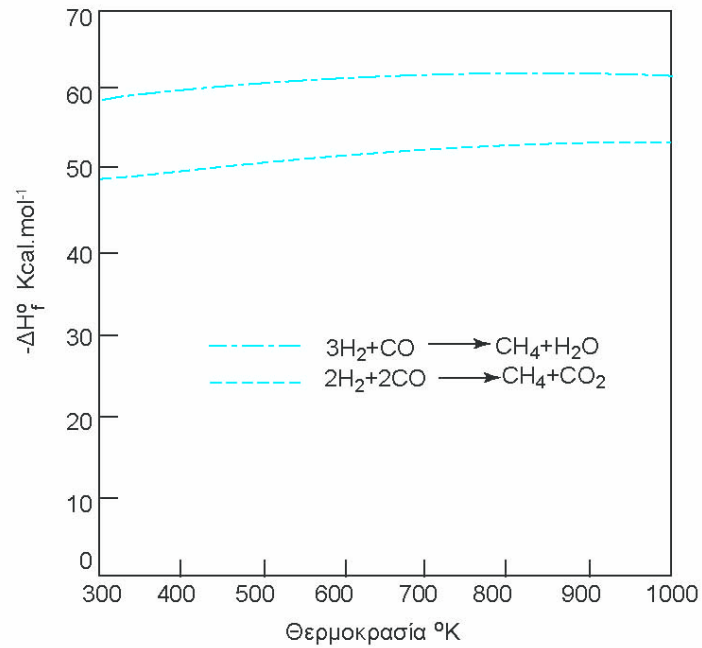
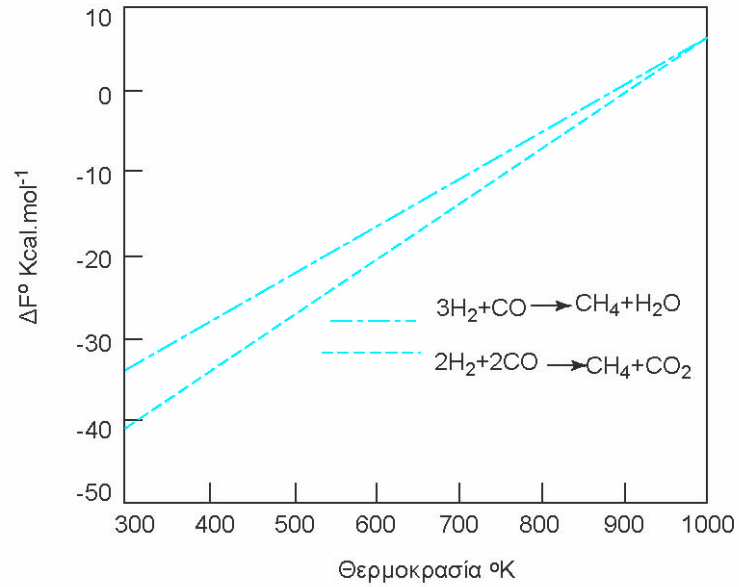


Ανώτερες αλκοόλες



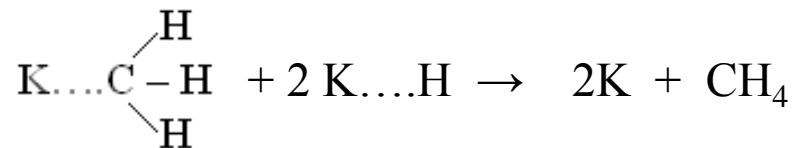
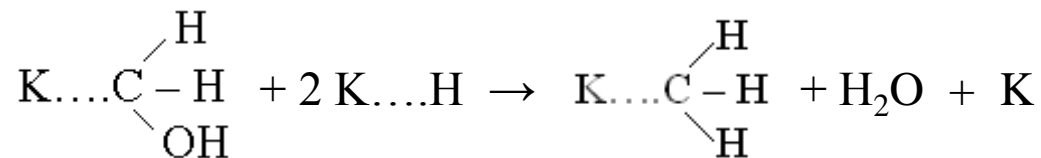
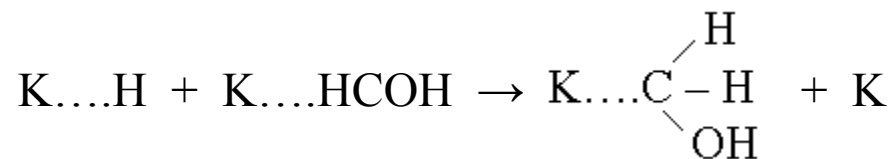
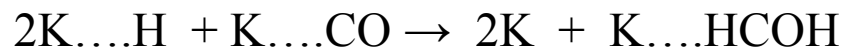
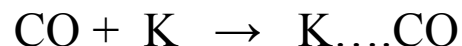
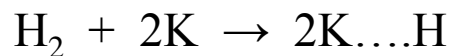


# παραγωγή CH<sub>4</sub> – θερμοδυναμική ισορροπία



παραγωγή CH<sub>4</sub> – μηχανισμός

Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt  
προσρόφηση όχι καρβίδια



παραγωγή CH<sub>4</sub> – κινητική

L. H.

Ni / γη διατόμων

$$R_{\text{CH}_4} = \frac{k \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{(1 + K_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} + K_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{CH}_4})^4}$$

$$\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{1.2}{4}$$

Ru

$$R_{\text{CH}_4} = \frac{k \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}}^{0.13}}$$

συνήθως

$$R_{\text{CH}_4} = \frac{k \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^{0.5}}{1 + K_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{CH}_4}}$$

σε μικρές  $P_{\text{H}_2}$  και  $P_{\text{CH}_4} \rightarrow R_{\text{CH}_4} = k \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^{0.5}$

παραγωγή CH<sub>4</sub> – καταλύτες

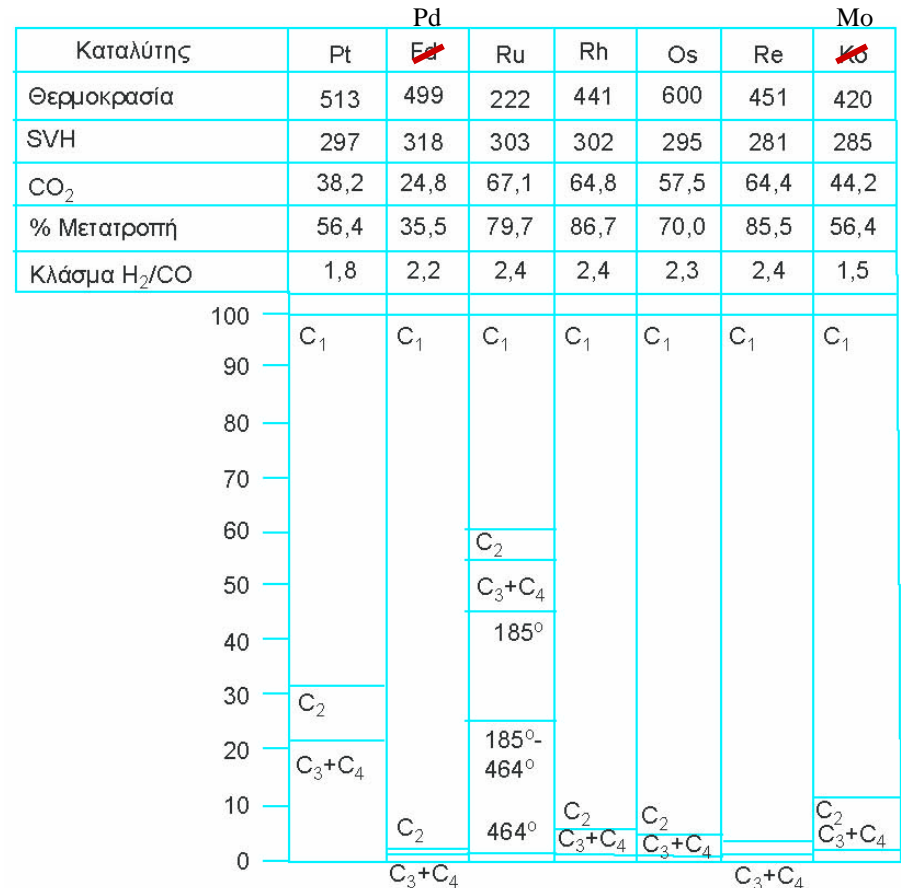
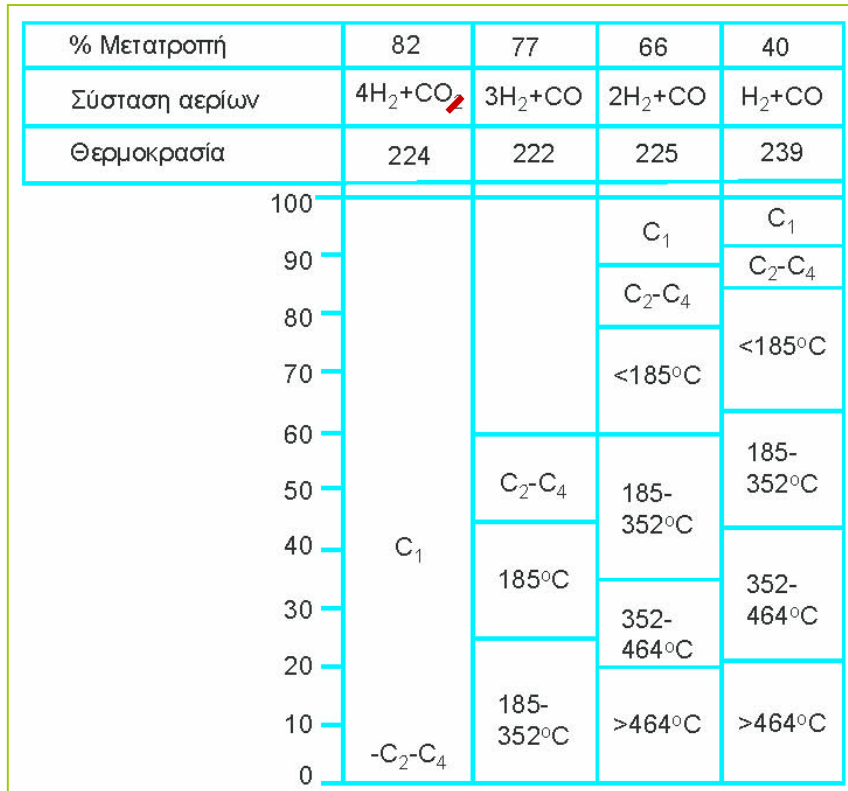
Ru > Ni > Co > Fe > Mo

0.5%Ru / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>    35% Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 55% Ni / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>    12%Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

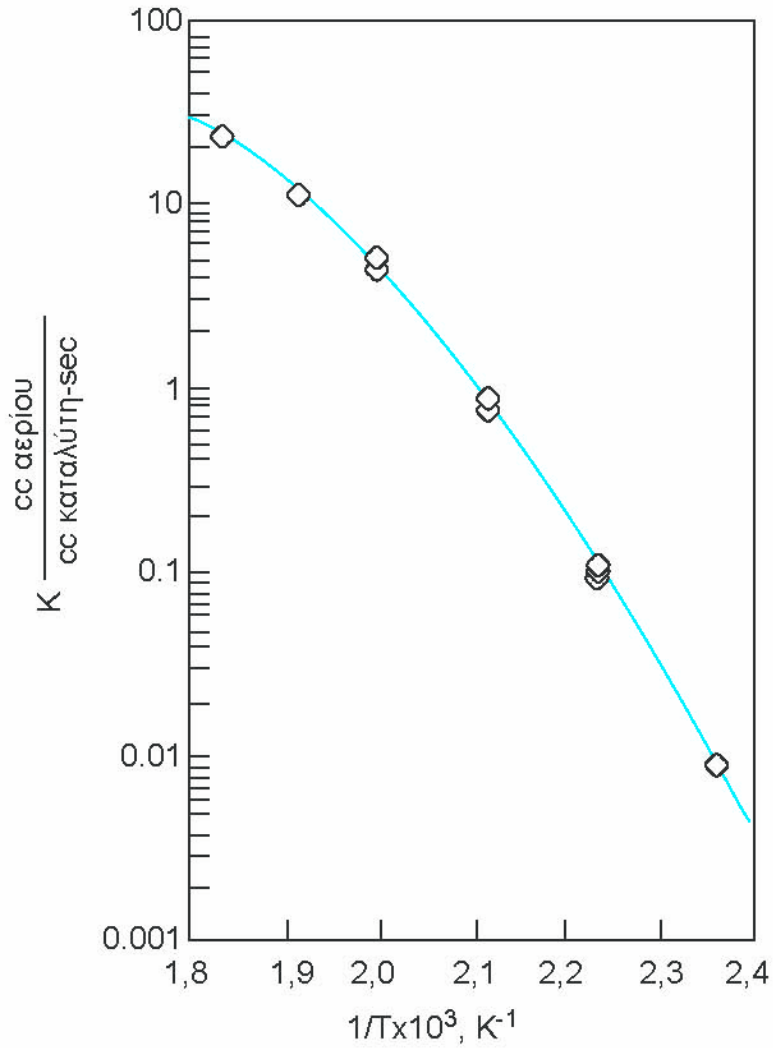
δηλητηρίαση με θειούχα

0.5%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P=21.4atm LHSV(h<sup>-1</sup>)=300

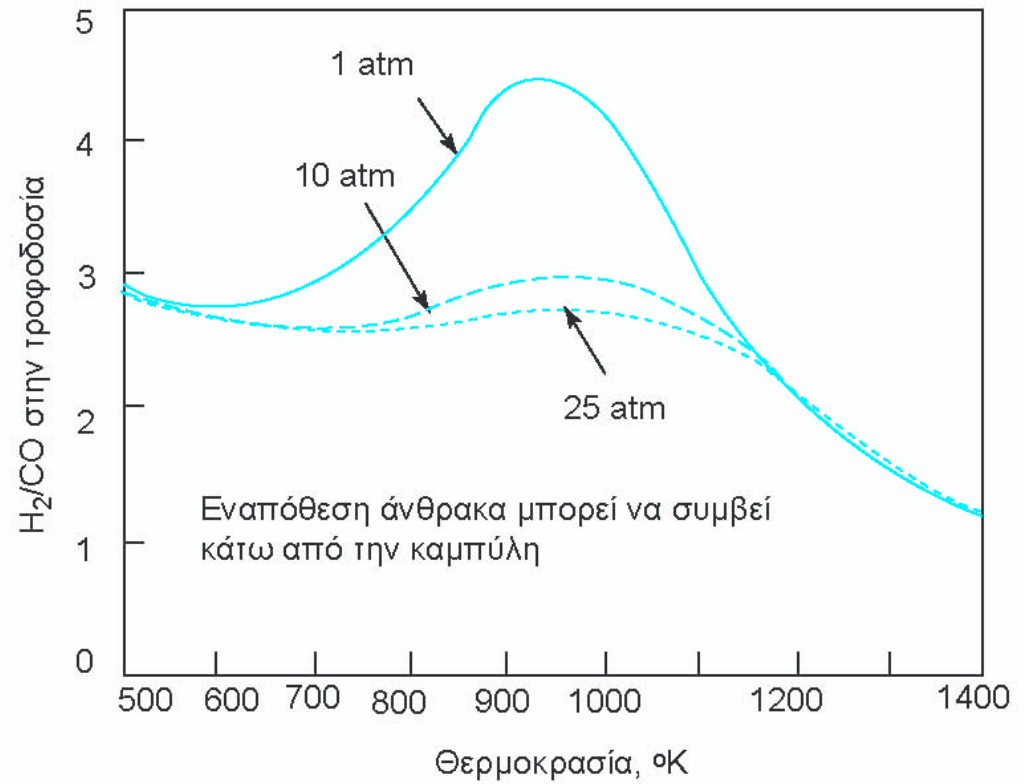
H<sub>2</sub>/CO=3 P=21.4atm LHSV(h<sup>-1</sup>)=300



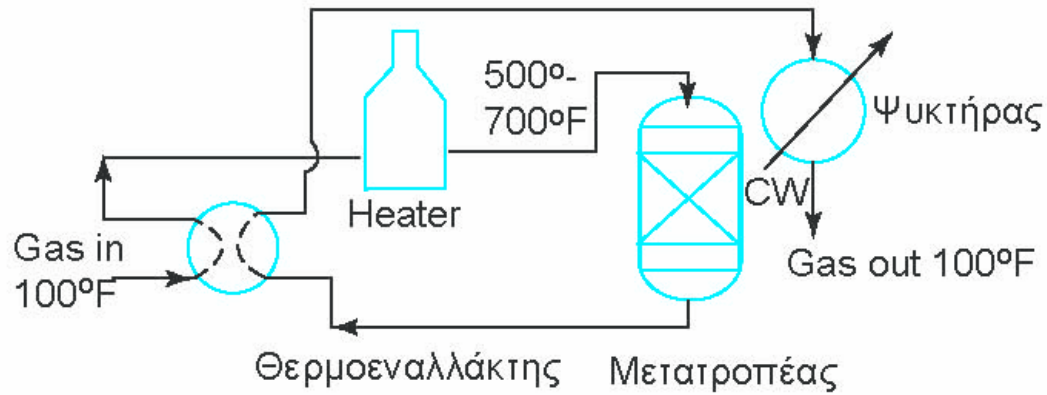
### διάχυση



### σχηματισμός κωκ

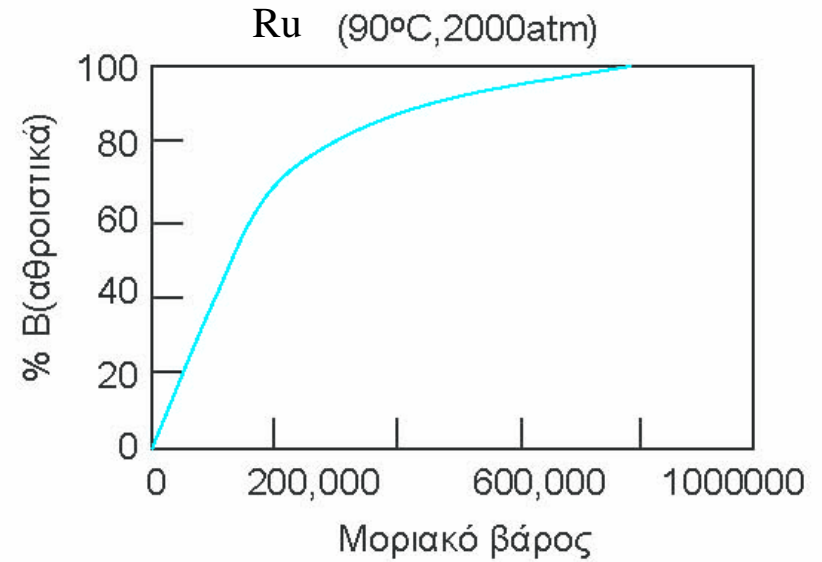
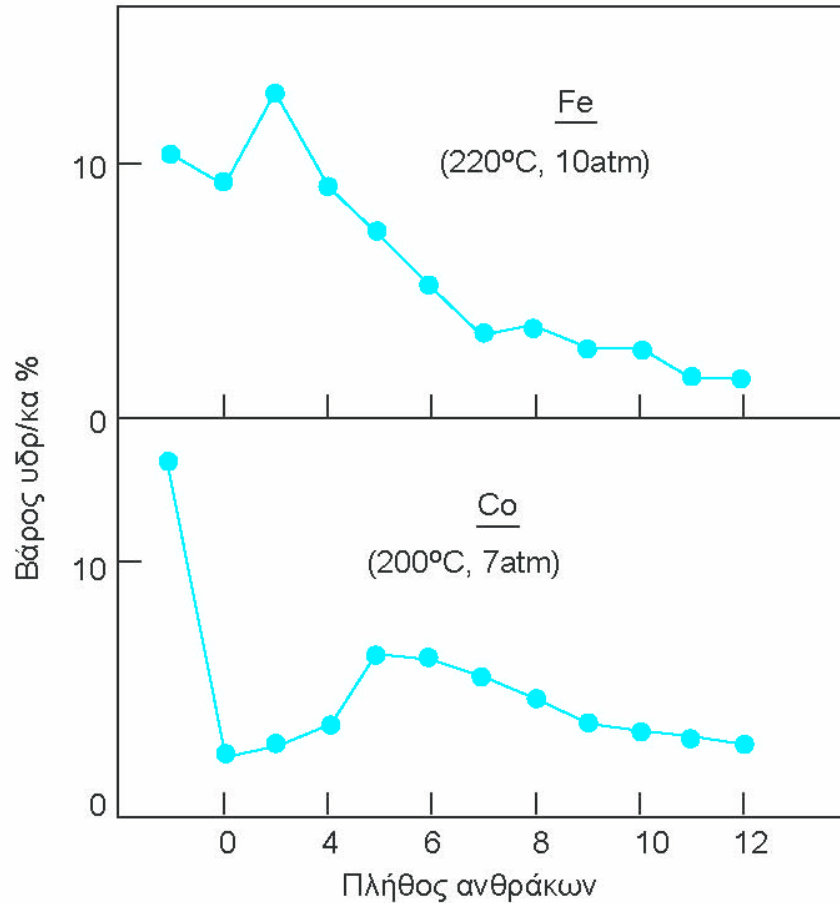


# παραγωγή CH<sub>4</sub> – μονάδα



θερμοκρασία εισόδου °C	250 – 300
θερμοκρασία εξόδου °C	270 – 300
πίεση atm	1 – 250
LHSV (h <sup>-1</sup> )	1.000 – 10.000
Σύσταση εξόδου (%) H <sub>2</sub>	5 – 35
CO	1 – 10
CO <sub>2</sub>	1 – 20
CH <sub>4</sub>	70 – 80

# παραγωγή ανώτερων υδρογονανθράκων



κατανομή προϊόντων (moles)

Fe :  $C_vH_{2v+2}$ =46.4%,  $C_vH_{2v}$ =33.1%, αλκοόλες=20.5%

Co :  $C_vH_{2v+2}$ =79%,  $C_vH_{2v}$ =20%, αλκοόλες=1%

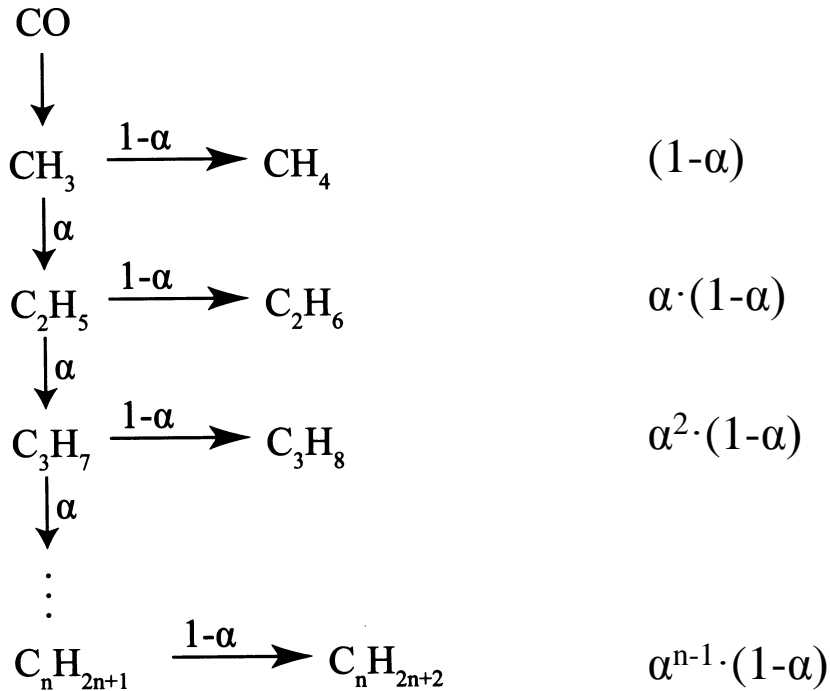
παραγωγή ανώτερων υδρογονανθράκων – κατανομή προϊόντων

έναρξη αλύσου – αύξηση αλύσου – τερματισμός αλύσου

σχηματισμός H/C

πιθανότητα σχηματισμού  
H/C

σχέση  
Schulz - Flory



$$(1-\alpha)$$

$$\alpha \cdot (1-\alpha)$$

$$\alpha^2 \cdot (1-\alpha)$$

$$\alpha^{n-1} \cdot (1-\alpha)$$

$$C_n = \text{μοριακό κλάσμα}$$

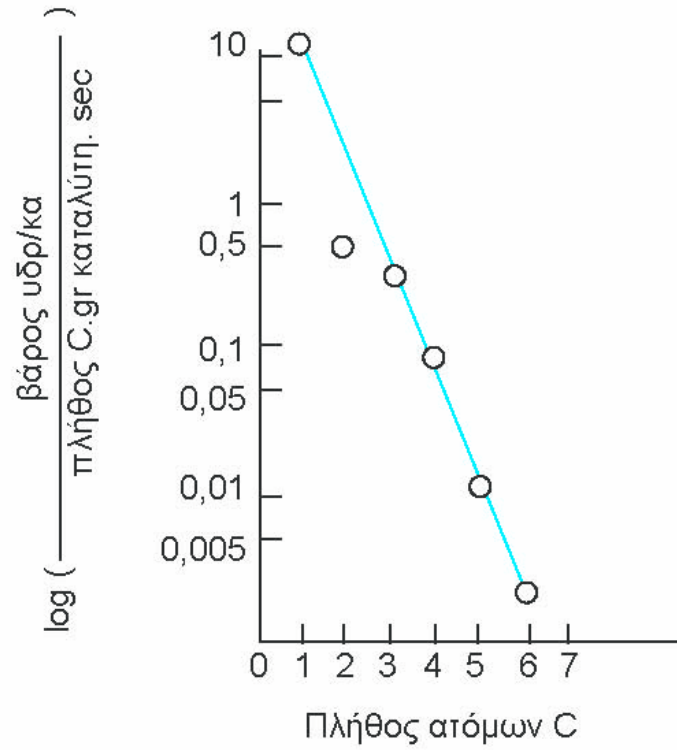
$$[C_n] = \alpha^{n-1} \cdot (1-\alpha) \rightarrow$$

$$[C_n] = ((1-\alpha)/\alpha) \cdot \alpha^n \rightarrow$$

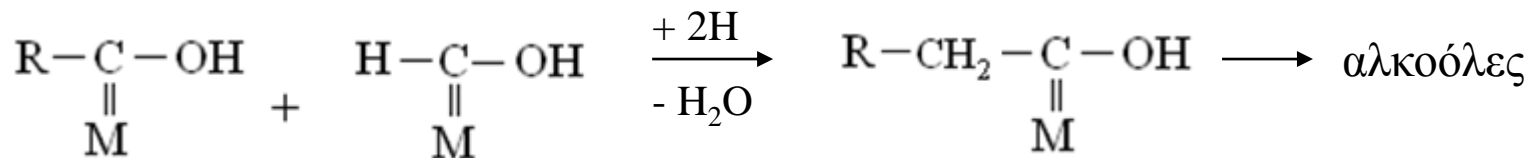
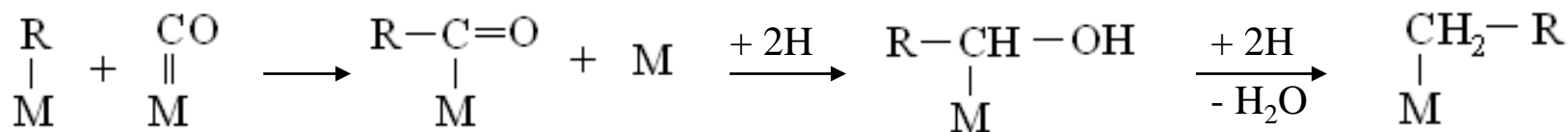
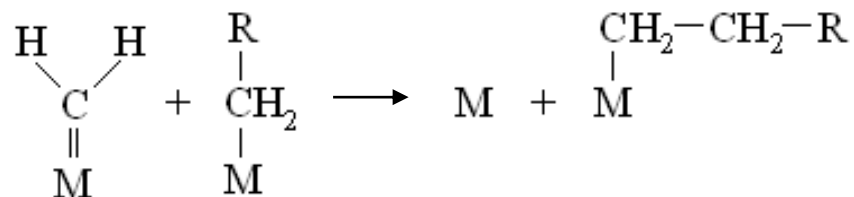
$$\log[C_n] = \log\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right) + n \cdot \log(\alpha)$$



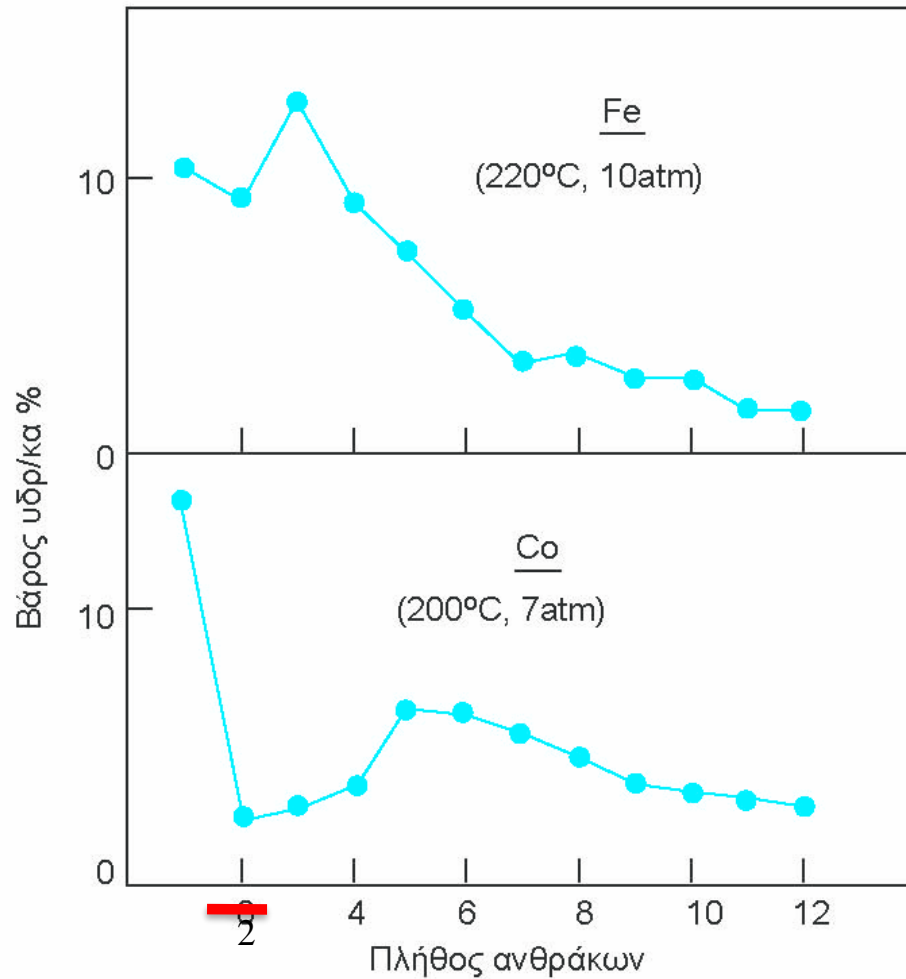
Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T=523<sup>0</sup>K, τροφοδοσία 3.5cm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>



παραγωγή ανώτερων υδρογονανθράκων – μηχανισμός



# παραγωγή ανώτερων υδρογονανθράκων – καταλύτες



αναλογίες moles τροφοδοσίας

Fe :  $C_vH_{2v+2}$ =46.4%,  $C_vH_{2v}$ =33.1%, αλκοόλες=20.5%

Co :  $C_vH_{2v+2}$ =79%,  $C_vH_{2v}$ =20%, αλκοόλες=1%

