



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών  
Τομέας Θερμότητας

---

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**« ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ  
ΗΛΕΚΤΡΟΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ  
ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΑΠΟ ΑΛΛΟΘΕΡΜΙΚΗ  
ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΑ »**

**Της Φοιτήτριας**

**Φάκωνα Αφροδίτης**

**Επιβλέπων**

**Κακαράς Εμμανουήλ, Καθηγητής, Σχολή Μηχανολόγων  
Μηχανικών**

---

**Αθήνα, Οκτώβριος 2010**

## **ΠΡΟΛΟΓΟΣ**

Με την παρούσα διπλωματική εργασία ολοκληρώνονται οι σπουδές μου στη Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Εμμανουήλ Κακαρά, καθηγητή της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το ενδιαφέρον και πρωτότυπο θέμα της παρούσας εργασίας.

Οφείλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον Δρ. Μηχανολόγο Μηχανικό Σωτήριο Καρέλλα, διότι χωρίς τη βοήθεια και την συνεχή καθοδήγησή του η ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας δεν θα ήταν δυνατή.

Επίσης ευχαριστώ ιδιαίτερος τους Μηχανολόγους Μηχανικούς Πανούση Γεώργιο και Κουρκούμπα Δημήτριο-Σωτήριο, για τη βοήθεια που μου προσέφεραν.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράσταση και στήριξη που μου έχει προσφέρει καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Αθήνα, Οκτώβριος 2010

**Φάκωνα Αφροδίτη**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αύξηση της ζήτησης ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο σε συνδυασμό με την αύξηση του πληθυσμού κάνουν επιτακτική την ανάγκη αναζήτησης νέων μεθόδων παραγωγής ενέργειας με ικανοποιητική απόδοση και με περιβαλλοντικά αποδεκτό τρόπο. Για την επίτευξη αυτών των στόχων είναι απαραίτητη η βελτιστοποίηση των υφιστάμενων τεχνολογιών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και η ανάπτυξη νέων περιβαλλοντικά «φιλικότερων» τεχνολογιών και καυσίμων, όπως το συνθετικό φυσικό αέριο (SNG). [1]

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία αφορά στην παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου (SNG), η χρησιμότητα του οποίου αναλύεται στο πρώτο κεφάλαιο.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται μια γενικότερη αναφορά στις καθαρές τεχνολογίες άνθρακα, όπως οι ατμοηλεκτρικοί σταθμοί με υπερκρίσιμα χαρακτηριστικά ατμού, η καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη και ο συνδυασμένος κύκλος με ενσωματωμένη αεριοποίηση (IGCC), οι οποίες συμβάλλουν στην αύξηση του βαθμού απόδοσης των μονάδων ηλεκτροπαραγωγής και στη μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub>.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η αεριοποίηση, η οποία ανήκει στις καθαρές τεχνολογίες άνθρακα και αποτελεί το πρώτο στάδιο παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου (SNG). Γίνεται αναφορά στην τεχνολογία της αεριοποίησης, στα πλεονεκτήματά της, καθώς και στην χρησιμότητα του αερίου σύνθεσης.

Το τέταρτο κεφάλαιο αναφέρεται στην διαδικασία της μεθανοποίησης, η οποία αποτελεί και την «καρδιά» του συστήματος παραγωγής του συνθετικού φυσικού αερίου (SNG). Γίνεται λόγος για τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην μεθανοποίηση και στον κίνδυνο απενεργοποίησής τους (catalyst deactivation), κατά την διάρκεια της μεθανοποίησης. Αναφερόμαστε στα συστήματα ψύξης που μπορούν να εφαρμοστούν και σε διάφορα παραδείγματα πιλοτικών κυρίως συστημάτων μεθανοποίησης.

Το πέμπτο κεφάλαιο αφορά στην δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, όπου περιγράφονται συνοπτικά οι διάφοροι τρόποι δέσμευσης CO<sub>2</sub> από θερμοηλεκτρικούς σταθμούς.

Το έκτο και το έβδομο κεφάλαιο αποτελούν το υπολογιστικό μέρος της εργασίας. Στο κεφάλαιο 6 γίνεται η περιγραφή της μοντελοποίησης των μονάδων που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή του συνθετικού φυσικού αερίου (SNG), δηλαδή του αντιδραστήρα μετατόπισης (Shift Reactor), του μεθανοποιητή και της μονάδας διαχωρισμού του CO<sub>2</sub>, καθώς και των αρχών βάσει των οποίων έγινε η μοντελοποίηση. Επίσης γίνεται μια περιγραφή του αεριοποιητή που χρησιμοποιήθηκε, του Αναμορφωτή Βιομάζας Σωλήνων Θερμότητας(BioHPR).

Στο έβδομο κεφάλαιο γίνεται η προσομοίωση της διαδικασίας παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου (SNG), καθώς και η σύζευξη της εγκατάστασης με μονάδα συνδυασμένου κύκλου. Τέλος, ακολουθεί μία ενεργειακή μελέτη των εγκαταστάσεων αυτών.

**Λέξεις κλειδιά:** Συνθετικό Φυσικό Αέριο (SNG), Αεριοποίηση, Μεθανοποίηση, Καθαρές Τεχνολογίες Άνθρακα, Δέσμευση Διοξειδίου του Άνθρακα, Αναμορφωτής Βιομάζας Σωλήνων Θερμότητας (BioHPR)

## **ABSTRACT**

The world energy consumption is constantly increasing and it will certainly still increase during the 21<sup>st</sup> century. The major part of this consumption is satisfied by fossil fuels, which are responsible for the majority of the greenhouse gases. For these reasons, the future energy systems should convert fuels into energy efficiently. Second generation fuels, such as Substitute Natural Gas (SNG), are more environmentally friendly than fossil fuels. Also the conversion of coal into Synthetic Natural Gas will provide a new approach to enhance the security of supply with natural gas and will reduce dependences on non-European natural gas resources.

The conversion of coal into Substitute Natural Gas (SNG) starts with the process of gasification, the conversion of coal into syngas and continues with the catalytic methanation. This step is followed by the CO<sub>2</sub> and water removal.

This particular diploma thesis refers to the production of Substitute Natural Gas from allothermal coal gasification and its use in combined cycle energy production systems.

**Key Words:** Substitute Natural Gas(SNG),gasification,methanation, CO<sub>2</sub> removal(CCS), Biomass Heatpipe Reformer

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
ABSTRACT.....	4
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	5
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:ΚΑΘΑΡΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	14
2.1 Γενικά.....	14
2.2 Ατμοπαραγωγοί με υπερκρίσιμα χαρακτηριστικά ατμού.....	14
2.3 Τεχνολογία καύσης ρευστοποιημένης κλίνης.....	16
2.4 Ολοκληρωμένος συνδυασμένος κύκλος αεριοποίησης στερεών καυσίμων ( IGCC).....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ.....	21
3.1 Γενικά.....	21
3.2 Αρχές Αεριοποίησης.....	23
3.3 Τεχνολογία Αεριοποίησης.....	25
3.3.1 Αεριοποιητές κατερχόμενης ροής.....	25
3.3.2 Αεριοποιητές ανερχόμενης ροής.....	26
3.3.3 Αντιδραστήρες Αναβράζουσας Ρευστοποιημένης Κλίνης..	27
3.3.4 Αντιδραστήρες Ρευστοποιημένης Κλίνης με Ανακυκλοφορία.....	29
3.3.5 Αντιδραστήρες Ενσωματωμένης Ροής.....	30
3.3.6 Δίδυμοι Αντιδραστήρες Ρευστοποιημένης Κλίνης.....	30
3.4 Σύγκριση ατμοσφαιρικής με αεριοποίηση υπό πίεση.....	31
3.5 Πλεονεκτήματα της αεριοποίησης.....	32
3.6 Αέριο Σύνθεσης.....	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗ.....	34
4.1 Εισαγωγή.....	34
4.2 Αντιδράσεις μεθανοποίησης.....	35

4.3 Καταλύτες μεθανοποίησης.....	36
4.3.1 Γενικά.....	36
4.3.2 Απενεργοποίηση του καταλύτη.....	37
4.4 Τρόποι Ψύξης Αντιδραστήρα Μεθανοποίησης.....	38
4.5 Συστήματα Μεθανοποίησης.....	40
4.6 Παραδείγματα Συστημάτων Μεθανοποίησης.....	41
4.6.1 Lurgi.....	41
4.6.2. Conoco/BGC.....	42
4.6.3 HICOM.....	42
4.6.4 Linde.....	43
4.6.5 RMP.....	44
4.6.6 ICI/Koppers.....	45
4.6.7 Bi-Gas project.....	45
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....</b>	<b>47</b>
5.1 Γενικά.....	47
5.2 Βασικές Τεχνολογίες Δέσμευσης CO <sub>2</sub> σε θερμοηλεκτρικούς σταθμούς	48
5.2.1 Διαχωρισμός διοξειδίου του άνθρακα από το καυσαέριο...	49
5.2.2 Καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου (oxy-fuel).....	53
5.2.3 Παραγωγή καυσίμου χωρίς άνθρακα.....	55
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΤΑΔΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ ΑΠΟ ΑΛΛΟΘΕΡΜΙΚΗ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΑ</b>	<b>57</b>
6.1 Γενικά.....	57
6.2 Αεριοποίηση Άνθρακα.....	58
6.2.1 Δομή του αεριοποιητή.....	59
6.2.2 Πρόσδοση Θερμότητας με Θερμοσωλήνες.....	60
6.2.3 Αντιδράσεις Αεριοποίησης.....	61
6.2.4 Σημαντικές Παράμετροι της Αεριοποίησης.....	62
6.2.5 Καθαρισμός Αερίου Σύνθεσης (Syngas).....	65
6.3 Αρχές Μοντελοποίησης Αντιδραστήρων.....	67
6.3.1 Γενικά.....	67
6.3.2 Σταθερές Χημικής Ισορροπίας.....	68

<b>6.4 Αντιδραστήρας Μετατόπισης Νερού-Αερίου ( Water-gas Shift Reactor).....</b>	<b>71</b>
6.4.1 Γενικά.....	71
6.4.2 Χρησιμότητα του αντιδραστήρα Shift .....	71
6.4.3 Λειτουργία του αντιδραστήρα Shift.....	73
6.4.4 Μοντελοποίηση του αντιδραστήρα Shift στο MDK.....	73
6.4.5 Προσθήκη ατμού στον αντιδραστήρα Shift σε διάφορες θερμοκρασίες.....	75
<b>6.5 Μεθανοποιητής (Methanator).....</b>	<b>77</b>
6.5.1 Χρησιμότητα του μεθανοποιητή.....	78
6.5.2 Λειτουργία του μεθανοποιητή.....	78
6.5.3 Μοντελοποίηση του μεθανοποιητή στο MDK.....	78
<b>6.6 Μονάδα διαχωρισμού του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub> removal unit).....</b>	<b>81</b>
6.6.1.Χρησιμότητα της μονάδας διαχωρισμού CO <sub>2</sub> .....	81
6.6.2 Μοντελοποίηση της μονάδας διαχωρισμού του διοξειδίου του άνθρακα ( CO <sub>2</sub> removal unit) στο MDK.....	81
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ ΑΠΟ ΑΛΛΟΘΕΡΜΙΚΗ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΑ.....</b>	<b>84</b>
7.1 Παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου από μονάδα αεριοποίησης γαιάνθρακα ισχύος εισόδου 5 MW.....	84
7.2. Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από μονάδα αεριοποίησης γαιάνθρακα ισχύος εισόδου 50MW.....	95
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....</b>	<b>102</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>104</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....</b>	<b>106</b>



## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

- σελ. 12 **Σχήμα 1.1:** Αποθέματα φυσικού αερίου στην Ευρώπη(1999)
- σελ. 13 **Σχήμα 1.2:** Αποθέματα φυσικού αερίου στην Ευρώπη(2025)
- σελ.16 **Σχήμα 2.1:**Αύξηση της απόδοσης από τα βελτιωμένα χαρακτηριστικά ατμού
- σελ.17 **Σχήμα 2.2:** Σύγκριση μεγέθους συμβατικού και PFBC λέβητα ίδιας δυναμικότητας
- σελ.18 **Σχήμα 2.3:** Η μονάδα P200 της ABB Carbon
- σελ.19 **Σχήμα 2.4:** Σχηματική απεικόνιση μονάδας συνδυασμένου κύκλου με αεριοποίηση (IGCC)
- σελ.22 **Σχήμα 3.1:** Αυτοθερμική αεριοποίηση
- σελ.22 **Σχήμα 3.2:** Αλλοθερμική αεριοποίηση
- σελ.25 **Σχήμα 3.3:** Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα κατερχόμενης ροής
- σελ.27 **Σχήμα 3.4:** Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα ανερχόμενης ροής
- σελ.28 **Σχήμα 3.5:** Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα αναβράζουσας ρευστοποιημένης κλίνης
- σελ.29 **Σχήμα 3.6:** Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία
- σελ.30 **Σχήμα 3.7:** Αντιδραστήρας ενσωματωμένης ροής ( *Entrained flow gasifier*)
- σελ.31 **Σχήμα 3.8:** Σχηματική απεικόνιση αλλοθερμικών αντιδραστήρων
- σελ.36 **Σχήμα 4.1:** Καταλύτες μεθανοποίησης
- σελ.37 **Σχήμα 4.2:** Όρια σχηματισμού στερεού άνθρακα
- σελ.39 **Σχήμα 4.3:** Σύστημα σύνθεσης μεθανίου με ανακύκλωση θερμού αερίου
- σελ.40 **Σχήμα 4.4:** Αντιδραστήρας πολλαπλών βαθμίδων ψύξης
- σελ.41 **Σχήμα 4.5 :** Σκαρίφημα πιλοτικής μονάδας μεθανοποίησης με δύο αδιαβατικούς αντιδραστήρες σταθερής κλίνης(Lurgi)

- σελ.43 **Σχήμα 4.6:** Απλοποιημένο διάγραμμα της διαδικασίας HICOM
- σελ.44 **Σχήμα 4.7:** Διάγραμμα ροής διαδικασίας Linde παραγωγής SNG με έναν ισοθερμοκρασιακό και έναν αδιαβατικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης
- σελ.44 **Σχήμα 4.8:** Μεθανοποιητές σταθερής κλίνης της διαδικασίας RMP
- σελ.45 **Σχήμα 4.9:** Διαδικασία ICI μεθανοποίησης υψηλής θερμοκρασίας μίας κατεύθυνσης (χωρίς ανακύκλωση αερίου)
- σελ.46 **Σχήμα 4.10:** Διάγραμμα διαδικασίας Bi-Gas
- σελ.47 **Σχήμα 5.1:** Αύξηση εκπομπών CO<sub>2</sub> ανά τομέα (1971-2001)
- σελ.49 **Σχήμα 5.2:** Τεχνολογίες δέσμευσης CO<sub>2</sub>
- σελ.51 **Σχήμα 5.3:** Διαχωρισμός μέσω διαλύματος
- σελ.52 **Σχήμα 5.4:** Διεργασία χημικής απορρόφησης CO<sub>2</sub> από τα καυσαέρια.
- σελ.52 **Σχήμα 5.5:** α) Διαχωρισμός με μεμβράνες και β) κρυογενική μέθοδος διαχωρισμού CO<sub>2</sub>
- σελ.55 **Σχήμα 5.6:** Μονάδα καύσης σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου
- σελ.56 **Σχήμα 5.7:** Διαδικασία εξανθράκωσης καυσίμου
- σελ.56 **Σχήμα 5.8:** Εξέλιξη των εκπομπών CO<sub>2</sub> και του βαθμού απόδοσης με και χωρίς CCS
- σελ.57 **Σχήμα 6.1:** Περιγραφή της διαδικασίας παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου
- σελ.59 **Σχήμα 6.2:** Κύρια τμήματα του αναμορφωτή βιομάζας σωλήνων θερμότητας (BioHPR)
- σελ.60 **Σχήμα 6.3:** Λειτουργία του αναμορφωτή βιομάζας σωλήνων θερμότητας
- σελ.61 **Σχήμα 6.4:** Δομή των Θερμοσωλήνων (Heatpipes)
- σελ.67 **Σχήμα 6.5:** Μεθανοποιητής

- σελ.69 **Σχήμα 6.6:** Μεταβολή του  $\ln K$  της αντίδρασης μετατόπισης συναρτήσει της θερμοκρασίας  $1/T$
- σελ.70 **Σχήμα 6.7:** Μεταβολή του  $\ln K$  της αντίδρασης μεθανοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας  $1/T$
- σελ.71 **Σχήμα 6.8:** Σκαρίφημα αντιδραστήρα μετατόπισης νερού-αερίου
- σελ.72 **Σχήμα 6.9:** Τριγωνικό διάγραμμα CHO
- σελ.76 **Σχήμα 6.10:** Παροχή προστιθέμενου ατμού στον αντιδραστήρα μετατόπισης σε διάφορες θερμοκρασίες
- σελ.77 **Σχήμα 6.11:** Σύσταση αερίου εξόδου από αντιδραστήρα μετατόπισης σε διάφορες θερμοκρασίες
- σελ.77 **Σχήμα 6.12:** Σκαρίφημα μεθανοποιητή
- σελ.81 **Σχήμα 6.13:** Σκαρίφημα μονάδας διαχωρισμού διοξειδίου του άνθρακα
- σελ.83 **Σχήμα 6.14:** Σύσταση SNG συναρτήσει της θερμοκρασίας μεθανοποίησης
- σελ.84 **Σχήμα 7.1:** Εγκατάσταση παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου
- σελ.87 **Σχήμα 7.2:** Παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου από μονάδα αεριοποίησης γαιάνθρακα 5MW
- σελ.88 **Σχήμα 7.3:** Σύσταση αερίου σε διάφορα στάδια της διαδικασίας παραγωγής SNG από μονάδα αεριοποίησης γαιάνθρακα 5MW
- σελ.90 **Σχήμα 7.4:** Σύσταση αερίου σύνθεσης σε υγρή βάση συναρτήσει του  $\sigma$
- σελ.91 **Σχήμα 7.5:** Σύσταση αερίου σύνθεσης σε ξηρή βάση συναρτήσει του  $\sigma$
- σελ.91 **Σχήμα 7.6:** Σύσταση του αερίου σύνθεσης σε ξηρή βάση από DMT
- σελ.92 **Σχήμα 7.7:** Έλεγχος σχηματισμού ή μη στερεού άνθρακα μέσω τριγωνικού διαγράμματος CHO
- σελ.94 **Σχήμα 7.8:** Ροή ενέργειας διαδικασίας παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου από μονάδα αεριοποίησης 5MW
- σελ.96 **Σχήμα 7.9:** Εγκατάσταση ηλεκτροπαραγωγής με χρήση συνθετικού φυσικού αερίου από μονάδα αεριοποίησης γαιάνθρακα 50MW

- σελ.97 Σχήμα 7.10:** Ηλεκτροπαραγωγή με χρήση συνθετικού φυσικού αερίου από μονάδα αεριοποίησης γαιάνθρακα 50MW
- σελ.98 Σχήμα 7.11:** Σύσταση αερίου σε διάφορα στάδια της διαδικασίας παραγωγής SNG από μονάδα αεριοποίησης γαιάνθρακα 50MW
- σελ.100 Σχήμα 7.12:** Ροή Ενέργειας Μονάδας Ηλεκτροπαραγωγής με SNG από μονάδα αεριοποίησης άνθρακα 50MW
- σελ.101 Σχήμα 7.13:** Απόδοση συστήματος ηλεκτροπαραγωγής από αεριοποίηση γαιάνθρακα 50MW

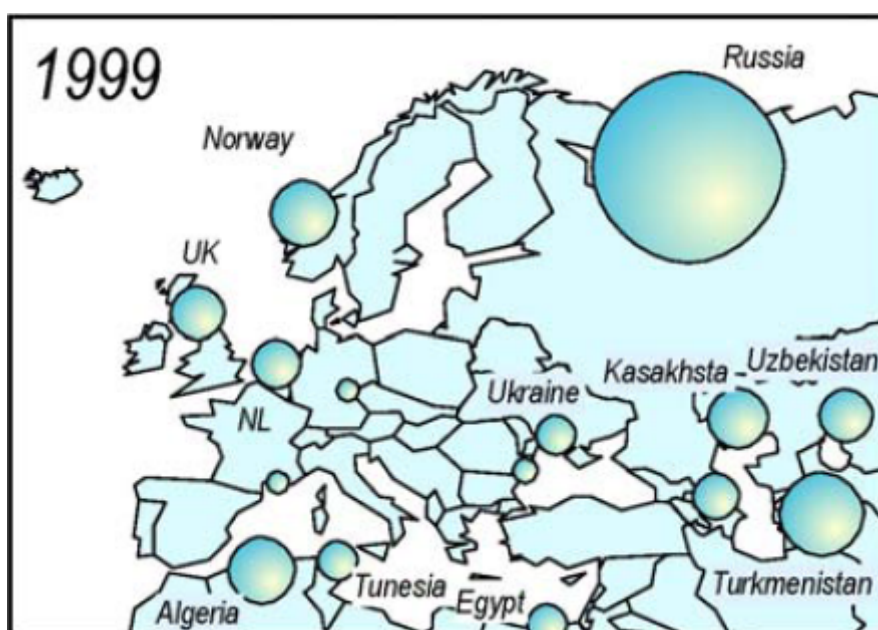
# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

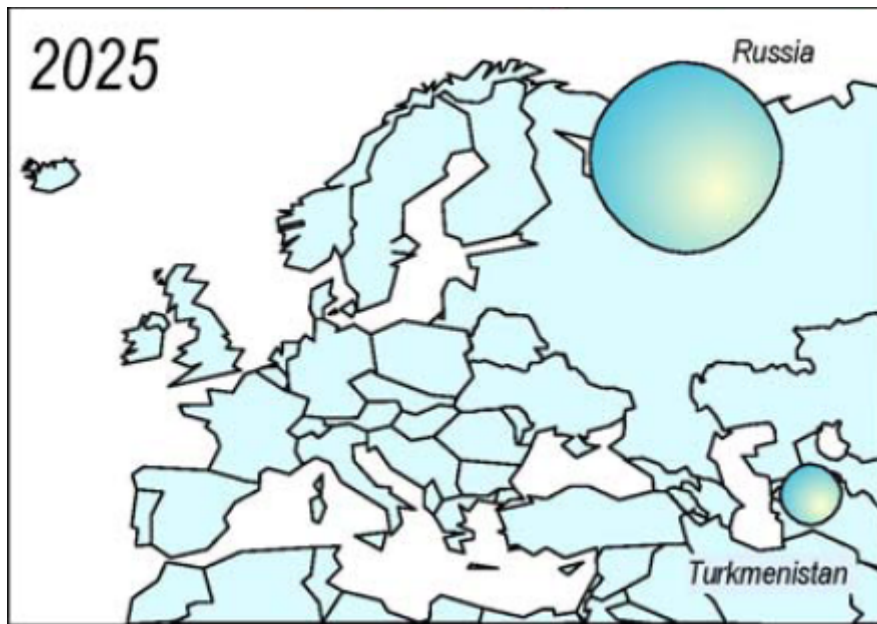
### Συνθετικό φυσικό αέριο

Η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση για φυσικό αέριο σε συνδυασμό με την υψηλή τιμή του οδήγησαν στην αναζήτηση εναλλακτικών μεθόδων και τεχνολογιών παραγωγής φυσικού αερίου. Το φυσικό αέριο που μπορεί να παραχθεί από άνθρακα, βιομάζα, κατάλοιπα πετρελαίου ή στερεά απόβλητα, ονομάζεται συνθετικό φυσικό αέριο (synthetic natural gas) ή υποκατάστατο φυσικού αερίου (substitute natural gas). Ο άνθρακας που περιέχεται στην πρώτη ύλη αεριοποιείται και στη συνέχεια το παραγόμενο αυτό αέριο μετατρέπεται σε μεθάνιο, το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου.

Η παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου από άνθρακα παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα. Η παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου συμβάλλει στην διαφοροποίηση του ενεργειακού μίγματος, στη μείωση των εισαγωγών φυσικού αερίου και κατά συνέπεια στην σταθεροποίηση των τιμών των καυσίμων. Καθώς ο άνθρακας είναι « δίκαια» μοιρασμένος σε όλο τον πλανήτη, σε αντίθεση με το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, η παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου από άνθρακα θα μπορούσε να σταθεροποιήσει την αγορά ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο. Από τα σχήματα 1.1 και 1.2, γίνεται φανερό η εξάρτηση της ευρωπαϊκής αγοράς φυσικού αερίου από τη Ρωσία, τόσο στο πρόσφατο παρελθόν, αλλά πολύ περισσότερο στο μέλλον.



Σχήμα 1.1: Αποθέματα φυσικού αερίου στην Ευρώπη(1999) [4]



**Σχήμα 1.2:** Αποθέματα φυσικού αερίου στην Ευρώπη(2025) [4]

Η βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με τον άνθρακα για την παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου. Επιπροσθέτως, η ανάπτυξη της τεχνολογίας παραγωγής φυσικού αερίου θα οδηγούσε επίσης σε άνθηση και των υπολοίπων τεχνολογιών που βασίζονται στην αεριοποίηση, όπως η παραγωγή υδρογόνου, ο συνδυασμένος κύκλος με ενσωματωμένη αεριοποίηση (integrated gasification combined cycle IGCC) ή τεχνολογίες μετατροπής του άνθρακα σε υγρό καύσιμο, καθώς όλες αυτές οι διεργασίες μοιράζονται τουλάχιστον την τεχνολογία αεριοποίησης.

Γενικότερα, η μετατροπή του άνθρακα, της βιομάζας και των στερεών αποβλήτων σε ένα αέριο πλούσιο σε υδρογόνο επιτρέπει την σύνθεση μιας μεγάλης ποικιλίας καυσίμων, γνωστά ως καύσιμα δεύτερης γενιάς, όπως η αιθανόλη, η μεθανόλη και άλλοι αέριοι και υγροί υδρογονάνθρακες. Οι ιδέα αυτή έχει να ανταγωνιστεί τις εδραιωμένες συμβατικές τεχνολογίες παραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας.

Το κύριο μειονέκτημα που σχετίζεται με την παραγωγή καυσίμων δεύτερης γενιάς είναι οι μεγάλες ενεργειακές απώλειες και οι περίπλοκες διαδικασίες μετατροπής. Έτσι, οι εφαρμογές μεγάλης κλίμακας θεωρούνται απαραίτητες προϋποθέσεις, ώστε να καταστούν αυτές οι τεχνολογίες ανταγωνιστικές.[4]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

### ΚΑΘΑΡΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

#### 2.1 Γενικά

Τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται έντονη ερευνητική δραστηριότητα για την αποδοτικότερη και καθαρότερη καύση των στερεών καυσίμων.

Οι τεχνολογίες αυτές έχουν τους εξής στόχους:

- Αύξηση του βαθμού απόδοσης των ανθρακικών μονάδων παραγωγής ενέργειας
- Σημαντική μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub>
- Μετατροπή του άνθρακα σε υγρά ή αέρια καύσιμα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε περαιτέρω εφαρμογές (π.χ. αέριο σύνθεσης, συνθετικό φυσικό αέριο)

Για την επίτευξη των στόχων αυτών, η έρευνα έχει τις εξής κατευθύνσεις:

- την *εξέλιξη και βελτιστοποίηση των συμβατικών κυκλωμάτων νερού-ατμού* μέσω της αύξησης των θερμοδυναμικών χαρακτηριστικών του ατμού, και

- την *ανάπτυξη συστημάτων συνδυασμένου κύκλου αεριοστροβίλου-ατμοστροβίλου*. Δύο είναι οι τεχνολογίες αυτού του είδους που βρίσκονται σε στάδιο βιομηχανικής ωριμότητας: ο συνδυασμένος κύκλος με λέβητα ρευστοποιημένης κλίνης (FBC) και ο ολοκληρωμένος συνδυασμένος κύκλος με αεριοποίηση (IGCC).

#### 2.2 Ατμοπαραγωγή με υπερκρίσιμα χαρακτηριστικά ατμού

Στα συμβατικά συστήματα μπορούμε να επιτύχουμε μεγαλύτερους βαθμούς απόδοσης, αυξάνοντας τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά του ατμού (θερμοκρασία και πίεση), φτάνοντας δηλαδή σε υπερκρίσιμα χαρακτηριστικά ατμού. Αύξηση της θερμοκρασίας του ατμού κατά 20°C οδηγεί σε αύξηση του βαθμού απόδοσης περίπου 1,2%, ενώ μεγαλύτερη πίεση κατά 1MPa αντιστοιχεί σε αύξηση 0,1-0,3%. Ο στόχος της τεχνολογίας υπερκρίσιμων χαρακτηριστικών ατμού μετά το 2010 είναι η κατασκευή μονάδων ισχύος 400-1000MW με βαθμό απόδοσης άνω του 50%. Η επιτυχία όμως αυτών των μονάδων εξαρτάται από την ανάπτυξη των υλικών του λέβητα και του ατμοστροβίλου.

Οι υπερκρίσιμες μονάδες παρουσιάζουν αυξημένες απαιτήσεις σε ό,τι αφορά την αντοχή των υλικών ώστε να αποφευχθούν προβλήματα διάβρωσης, ειδικά

αυτών που συνιστούν τους διαχωριστές, τους αυλούς, τον υπερθερμαντήρα και τους συλλέκτες.

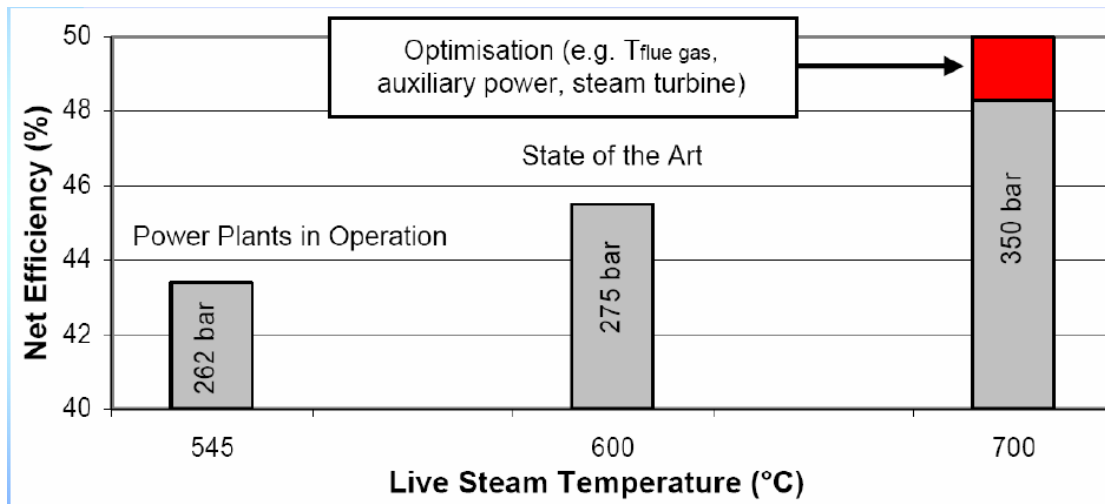
Υπερκράματα που δημιουργήθηκαν σχετικά πρόσφατα, όπως το P91 στις ΗΠΑ, ο ανθρακοχάλυβας T48C στη Γερμανία και το NF616 στην Ιαπωνία, επιτρέπουν πιέσεις ατμού έως 30 MPa και θερμοκρασίες έως τους 600°C, με αντίστοιχες αποδόσεις έως 47% για βιτουμινικούς άνθρακες και 42% για λιγνίτη. Βέβαια, το υψηλό κόστος αυτών των κραμάτων αποτελεί εμπόδιο στη χρήση τους.

Η συγκεκριμένη τεχνολογία μπορεί να εφαρμοστεί και για τους ελληνικούς λιγνίτες. Βέβαια, αναμένεται μικρότερος βαθμός απόδοσης σε σχέση με τις μονάδες βιτουμινικού άνθρακα, αφενός λόγω μικρότερης θερμογόνου δύναμης του λιγνίτη και αφετέρου εξαιτίας της ξήρανσής του από ρεύμα ανακυκλοφορίας των καυσαερίων. Πλεονέκτημα για τους ελληνικούς λιγνίτες αποτελεί η χαμηλότερη θερμοκρασία εξόδου των καυσαερίων (950 - 980 °C) που επιτρέπει τη χρήση λιγότερο ακριβών υλικών χωρίς σημαντικά προβλήματα διάβρωσης. [6]

**Πίνακας 2.1:** Ατμοηλεκτρικοί Σταθμοί υπερκρίσιμων χαρακτηριστικών στην ΕΕ [5]

	Ισχύς	Βαθμός απόδοσης	Έτος	Τεχνολογία
<b>Γερμανία</b>				
Schkopau	2 x 450 MW <sub>e</sub>	40%	1996	SCPF w/FGD
Schwarze Pumpe	2 x 800 MW <sub>e</sub>	41%	1998	SCPF
Lippendorf	2 x 930 MW <sub>e</sub>	43%	1999	SCPF w/FGD
Boxberg IV	900 MW <sub>e</sub>	42%	2000	SCPF w/FGD
Niederaussen	1012 MW <sub>e</sub>	46%	2002	Advanced SCPF w/FGD
<b>Δανία</b>				
Studstrup ¾	350 MW <sub>e</sub>	42%	1988	SCPF
Fynsværket 7	400 MW <sub>e</sub>	44%	1991	SCPF
Esbjerg 3	400 MW <sub>e</sub>	45%	1992	SCPF
Nordjyllands-værket 3	411 MW <sub>e</sub>	47%	1998	Advanced SCPF
Avedøre	460 MW <sub>e</sub>	48%	2000	Advanced SCPF





**Αλλαγή από Φερριτικά/Ωστενιτικά υλικά σε κράματα Νικελίου**  
 Σχήμα 2.1: Αύξηση της απόδοσης από τα βελτιωμένα χαρακτηριστικά ατμού [5]

## 2.3 Τεχνολογία Καύσης Ρευστοποιημένης Κλίνης

Εκτός από τις τεχνολογίες κονιοποιημένου καυσίμου, σημαντική είναι και η ανάπτυξη των τεχνολογιών ρευστοποιημένης κλίνης.

Η καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη είναι πολύ αποδοτική, καθώς ο ρυθμός ανάμιξης των σωματιδίων του άνθρακα και του αέρα καύσης είναι σημαντικά μεγαλύτερος και ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων καυσίμου είναι περίπου μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερος σε σχέση με την καύση σε συμβατικούς λέβητες. Επίσης, η τεχνολογία της ρευστοποιημένης κλίνης είναι εφαρμόσιμη σε μεγάλο εύρος καυσίμων, συμπεριλαμβανομένων των ιδιαίτερα δύσχρηστων τύπων άνθρακα και βιομάζας.

Οι διάφορες τεχνολογίες ρευστοποιημένης κλίνης διακρίνονται σύμφωνα με τη ταχύτητα ρευστοποίησης σε:

-Αναβράζουσες Ρευστοποιημένες Κλίνες ή Στατικές Ρευστοποιημένες Κλίνες (*Bubbling Fluidised Beds*), με ταχύτητες χαμηλότερες του 1 m/s, και

-Ρευστοποιημένες Κλίνες Ανακυκλοφορίας (*Circulating Fluidised Beds – CFB*), με ταχύτητες μεταξύ 3-6 m/s. Στην τελευταία περίπτωση, τα σωματίδια του καυσίμου φέρονται από το ρεύμα αέρα και ανακυκλοφορούν μέσω ενός διαχωριστή κυκλώνων στην κλίνη αρκετές φορές μέχρι την πλήρη καύση τους.

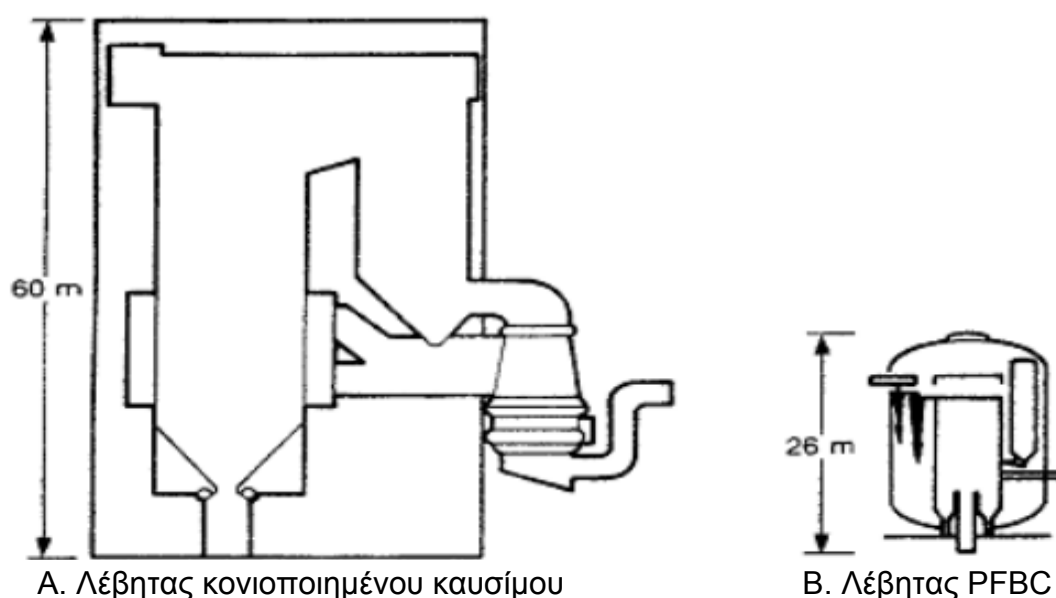
Επίσης, ανάλογα με την πίεση της κλίνης, οι λέβητες FBC ταξινομούνται σε:

- *Ατμοσφαιρικής Πίεσης (Atmospheric Fluidized Beds Combustors) ή*
- *Υπό Πίεση Ρευστοποιημένες Κλίνες (Pressurised Fluidized Beds Combustors)).*

Οι μονάδες ρευστοποιημένης κλίνης υπό πίεση είναι ισχύος μικρότερης από 350 MW<sub>el</sub> και έχουν βαθμό απόδοσης 42%, με προοπτική να φτάσουν το 47%.

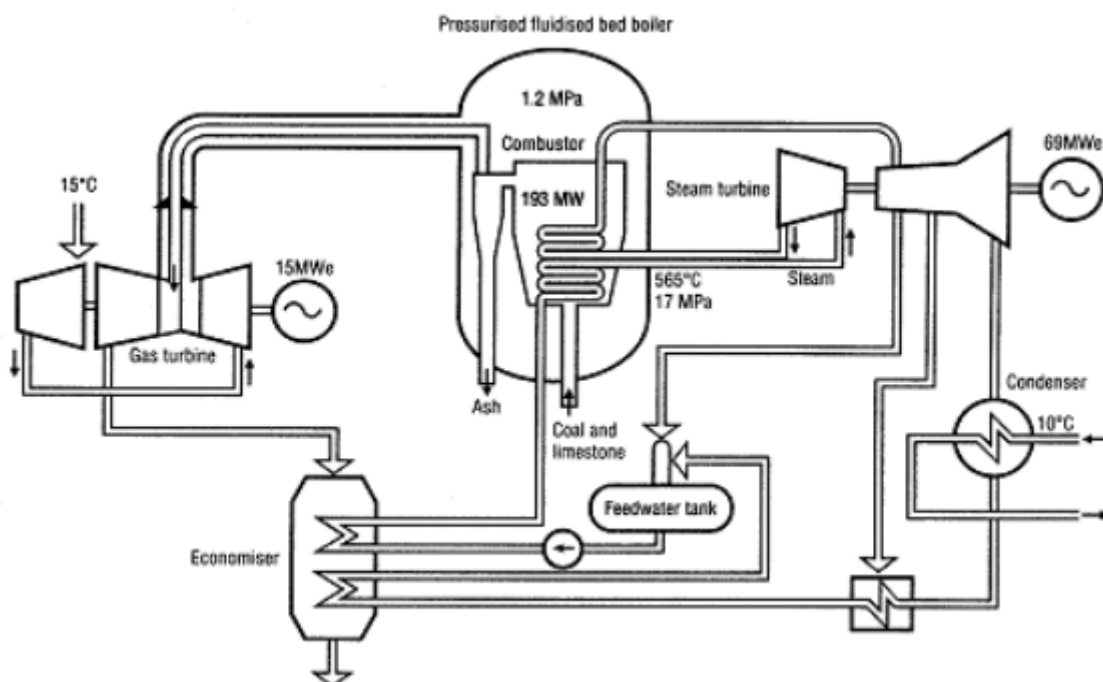
Το κόστος επένδυσης είναι υψηλότερο κατά 20-45% από τις μονάδες κονιοποιημένου καυσίμου.

Η καύση υπό πίεση αυξάνει την αποδιδόμενη θερμότητα ανά μονάδα όγκου καυσίμου με αποτέλεσμα οι λέβητες PFBC να είναι πολύ μικρότεροι σε μέγεθος και συμπαγείς σε σχέση με τους αντίστοιχους των ρευστοποιημένων κλινών ατμοσφαιρικής πίεσης και τους συμβατικούς λέβητες ίδιας δυναμικότητας. Επιπλέον, η καύση λαμβάνει χώρα πιο γρήγορα και με μεγαλύτερη απόδοση εξαιτίας της μεγαλύτερης μερικής πίεσης του οξυγόνου. Συνεπακόλουθα, αξιοποιείται σχεδόν το 100% του καυσίμου, ακόμη και με χαμηλή περίσσεια αέρα.



**Σχήμα 2.2:** Σύγκριση μεγέθους συμβατικού και PFBC λέβητα ίδιας δυναμικότητας [6]

Οι λέβητες τεχνολογίας PFBC στατικής κλίνης αναπτύχθηκαν κυρίως από την εταιρεία ABB Carbon, η οποία διαθέτει τις μονάδες P200 και P800 (200 and 800 MW<sub>th</sub>). Διάφορες υλοποιήσεις επιδεικτικών έργων έχουν γίνει από το 1990, όλες βασισμένες στη συγκεκριμένη τεχνολογία. Από τις σημαντικότερες είναι οι μονάδες των Escatron στην Ισπανία, Tidd στις ΗΠΑ και Wakamatsu στην Ιαπωνία.



**Σχήμα 2.3:** Η μονάδα P200 της ABB Carbon [6]

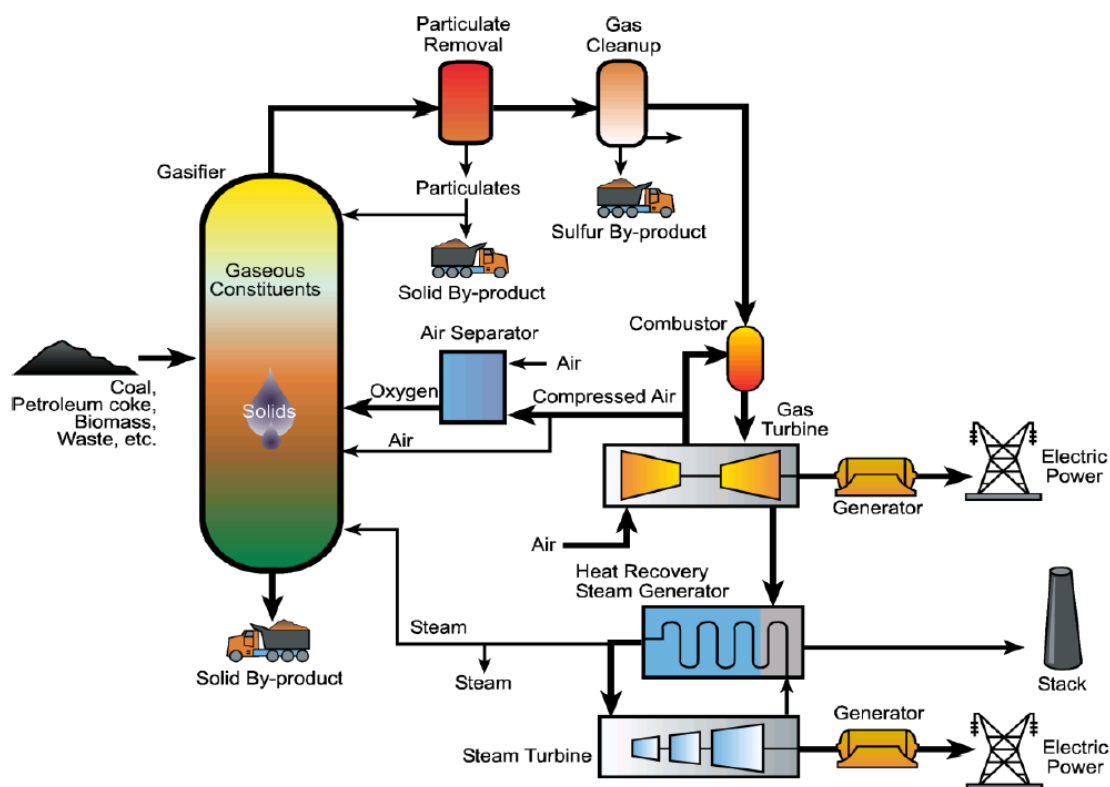
Οι μονάδες PFBC ανακυκλοφορούσας κλίνης πλεονεκτούν σε σχέση με τις αντίστοιχες στατικής κλίνης καθώς παρουσιάζουν μικρότερη μείωση του βαθμού απόδοσης σε μερικό φορτίο, λιγότερα προβλήματα διάβρωσης στην κλίνη, πιο ανθεκτική κατασκευή με χωριστά δοχεία για το λέβητα, τους κυκλώνες και τα φίλτρα, λιγότερες εκπομπές NO<sub>x</sub> και δεν επηρεάζεται η απόδοση της αποθείωσης από το φορτίο. Όμως, η συγκεκριμένη τεχνολογία βρίσκεται ακόμη σε εξέλιξη. Οι σημαντικότερες δύο πιλοτικές μονάδες βρίσκονται στη Φιλανδία (10 MW<sub>th</sub>) και τη Γερμανία (15 MW<sub>th</sub>).

Δεν διαπιστώνονται σημαντικές δυσκολίες σε ότι αφορά την εφαρμογή της τεχνολογίας σε ελληνικούς λιγνίτες. Οι Ελληνικοί λιγνίτες περιέχουν αρκετά πτητικά και επομένως αναμένεται πλήρης καύση τους σε μονάδες PFBC. Παράλληλα, παρουσιάζουν χαμηλή περιεκτικότητα σε χλώριο, οπότε δεν αναμένονται προβλήματα διάβρωσης, αλλά και επαρκή περιεκτικότητα αλκαλίων που ευνοεί τη φυσική αποθείωση. Η θερμοκρασία τήξης της τέφρας

είναι ικανοποιητική για αποφυγή συσσωματωμάτων και τηγμάτων. Όμως, τα υψηλά ποσοστά υγρασίας απαιτούν προξήρανση, γεγονός που αναμένεται να μειώσει το βαθμό απόδοσης κατά 1 - 2%, ανάλογα με το είδος ξήρανσης.

## 2.4 Ολοκληρωμένος συνδυασμένος κύκλος αεριοποίησης στερεών καυσίμων (IGCC)

Η διεργασία αεριοποίησης ενός στερεού καυσίμου αποτελείται από την αποπτητικοποίηση και τη μερική οξείδωσή του με σκοπό την παραγωγή αερίου σύνθεσης και λαμβάνει χώρα μέσω αντιδράσεων με οξυγόνο (καθαρό ή του αέρα) και με ατμό, στη γενικότερη περίπτωση. Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης περιλαμβάνει μονοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και μεθάνιο, καθώς και αδρανή και ανεπιθύμητα συστατικά, όπως θείο, αμμωνία, ενώσεις του χλωρίου κλπ. Στην τεχνολογία IGCC το παραγόμενο αέριο σύνθεσης από την αεριοποίηση του άνθρακα καθαρίζεται από τα σωματίδια, το θείο και άλλες ενώσεις και καίγεται σε αεριοστρόβιλο παράγοντας ηλεκτρισμό. Μέρος της αισθητής θερμότητας των απαερίων στην έξοδο του αεριοστρόβιλου ανακτάται και παράγει ατμό, ο οποίος με τη σειρά του κινεί έναν ατμοστρόβιλο. Το διάγραμμα ροής μιας τέτοιας διάταξης IGCC δίνεται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 2.4: Σχηματική απεικόνιση μονάδας συνδυασμένου κύκλου με αεριοποίηση (IGCC) [7]

Οι μονάδες IGCC είναι ισχύος 100-350 MW<sub>el</sub> και έχουν βαθμό απόδοσης που φτάνει έως το 45%, με προοπτικές εξέλιξης έως 52%. Το κόστος επένδυσης είναι υψηλότερο κατά 25-50% από τις μονάδες κονιοποιημένου καυσίμου.[5,6]

Αναλυτικά η τεχνολογία της αεριοποίησης περιγράφεται στο κεφάλαιο 3.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

### ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ

#### 3.1 Γενικά

Θερμοχημική αεριοποίηση ονομάζεται η μετατροπή μιας ανθρακώδους πρώτης ύλης, όπως η βιομάζα ή ο λιγνίτης, σε αέριο φορέα ενέργειας σε υψηλή θερμοκρασία.

Το αέριο παραγόμενο μίγμα περιέχει μονοξείδιο του άνθρακα (CO), διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), υδρογόνο (H<sub>2</sub>), μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), ίχνη από ανώτερους υδρογονάνθρακες όπως αιθάνιο (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) και αιθένιο (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), νερό (H<sub>2</sub>O), άζωτο (N<sub>2</sub>) (εάν το μέσο οξείδωσης είναι ο αέρας) και διάφορες προσμίξεις από μικρά άκαυστα σωματίδια, τέφρα, πίσσες και λάδια.

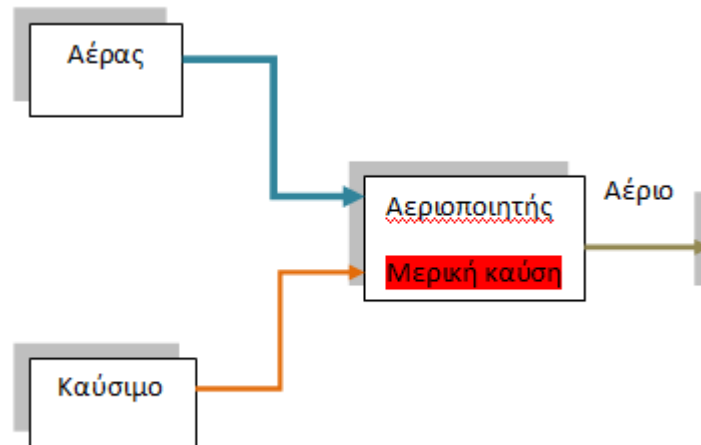
Η μερική οξείδωση μπορεί να επιτευχθεί μέσω αέρα, οξυγόνου, ατμού ή μιγμάτων αυτών.

*Η αεριοποίηση με αέρα* (αυτοθερμική αεριοποίηση) οδηγεί στην παραγωγή αερίου χαμηλής ποιότητας από άποψη θερμογόνου ικανότητας (4-7 MJ/m<sup>3</sup> ανώτερη θερμογόνος ικανότητα) το οποίο είναι κατάλληλο για χρήση σε λέβητες, κινητήρες και στροβίλους, αλλά όχι για μεταφορά μέσω σωληνώσεων λόγω της χαμηλής ενεργειακής του πυκνότητας.

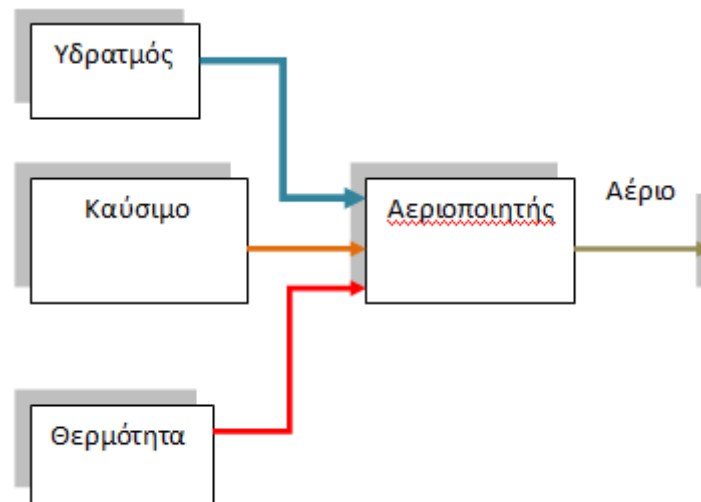
*Η αεριοποίηση με οξυγόνο* οδηγεί σε καλύτερης ποιότητας αέριο (10-18 MJ/m<sup>3</sup> ανώτερη θερμογόνος ικανότητα), το οποίο είναι κατάλληλο για περιορισμένη διανομή μέσω σωληνώσεων ή ως αέριο σύνθεσης για παραγωγή π.χ. μεθανόλης και βενζίνης.

Αέριο τέτοιας ποιότητας μπορεί όμως να παραχθεί και με *αεριοποίηση με ατμό* (αλλοθερμική αεριοποίηση), στην οποία η απαιτούμενη θερμότητα παρέχεται από έναν δεύτερο αντιδραστήρα όπου γίνεται η καύση των άκαυστων παραπροϊόντων.

Η αεριοποίηση με αέρα είναι η πιο ευρέως γνωστή και χρησιμοποιούμενη τεχνολογία, καθώς με αυτό τον τρόπο αποφεύγουμε τόσο το αυξημένο κόστος και τους κινδύνους που σχετίζονται με την παραγωγή του οξυγόνου για την χρήση σε αεριοποίηση με καθαρό οξυγόνο, όσο και την πολυπλοκότητα και το κόστος των δύο απαιτούμενων αντιδραστήρων στην αεριοποίηση με ατμό. [8]



**Σχήμα 3.1:** Αυτοθερμική αεριοποίηση [9]



**Σχήμα 3.2:** Αλλοθερμική αεριοποίηση [9]

## 3.2 Αρχές Αεριοποίησης

Η αεριοποίηση συνίσταται στα επόμενα στάδια:

- Ξήρανση, όπου εξατμίζεται η υγρασία
- Πυρόλυση, η οποία δίνει αέριο, ατμοποιημένες πίσσες (vaporized tars) και στερεό υπόλειμμα (char residue)
- Αεριοποίηση ή μερική οξειδωση του στερεού υπολείμματος, των πισσών από την πυρόλυση και των αερίων πυρόλυσης.

Όταν ένα στερεό καύσιμο θερμαίνεται στους 300-500°C απουσία οξειδωτικού μέσου, πυρολύεται σε στερεό υπόλειμμα, συμπυκνώσιμους υδρογονάνθρακες ή πίσσα, και αέρια. Οι σχετικές ποσότητες αερίων, υγρού και υπολείμματος εξαρτώνται κυρίως από τον ρυθμό θέρμανσης και την τελική θερμοκρασία. Γενικά η πυρόλυση διεξάγεται πολύ πιο γρήγορα από την αεριοποίηση και έτσι η δεύτερη είναι αυτή που ελέγχει τον ρυθμό της αντίδρασης. Τα αέρια, υγρά και στερεά προϊόντα της πυρόλυσης αντιδρούν με το οξειδωτικό μέσο-κυρίως αέρας-και δίνουν σταθερά αέρια ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) και μικρότερες ποσότητες από αέριους υδρογονάνθρακες. Η αεριοποίηση του υπολείμματος είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού αρκετών αντιδράσεων αερίου-στερεού και στερεού-στερεού, κατά τις οποίες ο στερεός άνθρακας οξειδώνεται σε μονοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του άνθρακα, και της αντίδρασης μετατόπισης νερού (water gas shift reaction), κατά την οποία παράγεται υδρογόνο. Οι αντιδράσεις αερίου-στερεού είναι οι πιο αργές και μειώνουν τον συνολικό ρυθμό της διαδικασίας αεριοποίησης. Η σύσταση του αερίου επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως η σύσταση του μείγματος τροφοδοσίας, το ποσοστό υγρασίας, η θερμοκρασία της αντίδρασης και ο βαθμός οξειδωσης των προϊόντων της πυρόλυσης.

Τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης δεν μετατρέπονται πάντα πλήρως σε αέρια λόγω των φυσικών και γεωμετρικών περιορισμών του αντιδραστήρα και των χημικών περιορισμών των εμπλεκόμενων αντιδράσεων. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε υψηλό ποσοστό πισσών στο παραγόμενο αέριο. Λόγω των υψηλότερων θερμοκρασιών της αεριοποίησης σε σχέση με την πυρόλυση, οι πίσσες αυτές είναι δύστηκτες και είναι δύσκολο να απομακρυνθούν με θερμικές, καταλυτικές ή φυσικές διαδικασίες. Το θέμα αυτό του καθαρισμού του αερίου από πίσσες είναι τεχνικά το πιο αβέβαιο στην εκτέλεση των τεχνολογιών αεριοποίησης. [8]



Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια της αεριοποίησης χωρίζονται σε ετερογενείς και ομογενείς. Στις ετερογενείς αντιδράσεις, αέρια μόρια αντιδρούν με στερεό υπόλειμμα και οδηγούμαστε σε αέρια προϊόντα. Οι κύριες αντιδράσεις που συμβαίνουν στον αεριοποιητή είναι οι εξής:

**Πίνακας 3.1: Ετερογενείς Αντιδράσεις Αεριοποίησης [3]**

$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta H_R = -406 \text{ kJ/mol}$	Οξείδωση του άνθρακα	Εξώθερμη
$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	$\Delta H_R = -123 \text{ kJ/mol}$	Μερική Οξείδωση του άνθρακα	Εξώθερμη
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$\Delta H_R = +119 \text{ kJ/mol}$	Ετερογενής αντίδραση νερού-αερίου	Ενδόθερμη
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$\Delta H_R = +162 \text{ kJ/mol}$	Αντίδραση Boudouard	Ενδόθερμη
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	$\Delta H_R = -87 \text{ kJ/mol}$	Αεριοποίηση του υδρογόνου	Εξώθερμη

Οι ομογενείς αντιδράσεις είναι εκείνες που συμβαίνουν μεταξύ αντιδρώντων που βρίσκονται στην αέρια φάση. Οι ομογενείς αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την διάρκεια της αεριοποίησης είναι οι εξής: [3]

**Πίνακας 3.2: Ομογενείς Αντιδράσεις Αεριοποίησης [3]**

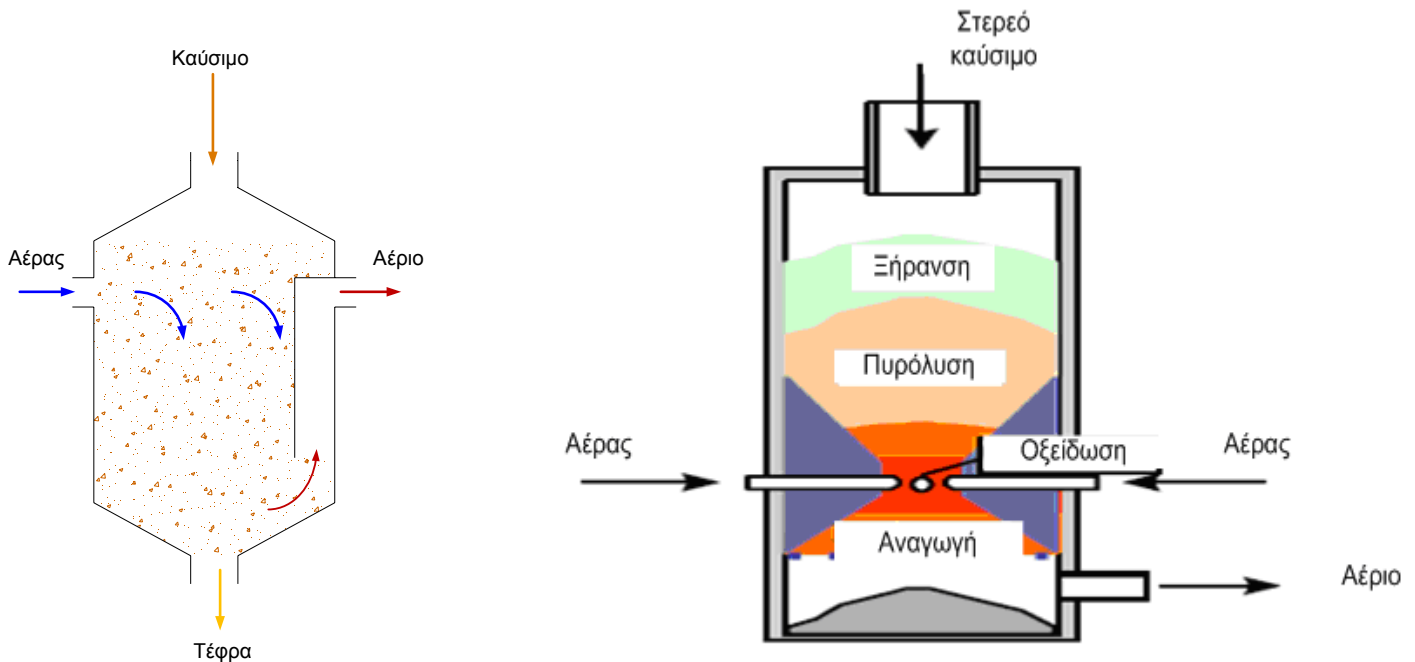
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta H_R = -283 \text{ kJ/mol}$	Οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα	Εξώθερμη
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$\Delta H_R = -242 \text{ kJ/mol}$	Οξείδωση του υδρογόνου	Εξώθερμη
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$\Delta H_R = -802 \text{ kJ/mol}$	Οξείδωση του μεθανίου	Εξώθερμη
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H_R = -42 \text{ kJ/mol}$	Αντίδραση μετατόπισης	Εξώθερμη
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	$\Delta H_R = +206 \text{ kJ/mol}$	Αντίδραση αναμόρφωσης	Ενδόθερμη

### 3.3 Τεχνολογία Αεριοποίησης

#### 3.3.1 Αεριοποιητές κατερχόμενης ροής

Ο αεριοποιητής κατερχόμενης ροής χαρακτηρίζεται από ομοροχή των ρευμάτων αερίων και στερεών μέσω μιας σταθερής κλίνης που αναπτύσσεται γύρω από μια στένωση, γνωστή ως λαιμός, όπου πραγματοποιείται το μεγαλύτερο μέρος της αεριοποίησης. Τα προϊόντα της αντίδρασης αναμειγνύονται αμέσως στην τυρβώδη ζώνη υψηλής θερμοκρασίας γύρω από τον λαιμό, πράγμα το οποίο βοηθά στην διάλυση των πισσών (tar cracking). Ένα μέρος της διάσπασης συμβαίνει κάτω από τον λαιμό σε μία κλίνη εναπομείναντος υπολείμματος (residual charcoal bed), όπου και ολοκληρώνεται η διαδικασία αεριοποίησης. Αυτός ο τύπος αεριοποιητή οδηγεί σε υψηλή μετατροπή των ενδιάμεσων προϊόντων της πυρόλυσης και ως εκ τούτου σε σχετικά καθαρό αέριο.

Ο αεριοποιητής κατερχόμενης ροής είναι απλός, αξιόπιστος και δοκιμασμένος για καύσιμα σχετικά ξηρά και με χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα (< 1%wt). Λόγω του σχετικά καθαρού αερίου είναι περισσότερο κατάλληλος για εφαρμογές παραγωγής ρεύματος μικρής κλίμακας σε συνδυασμό με μηχανή εσωτερικής καύσης. [7]

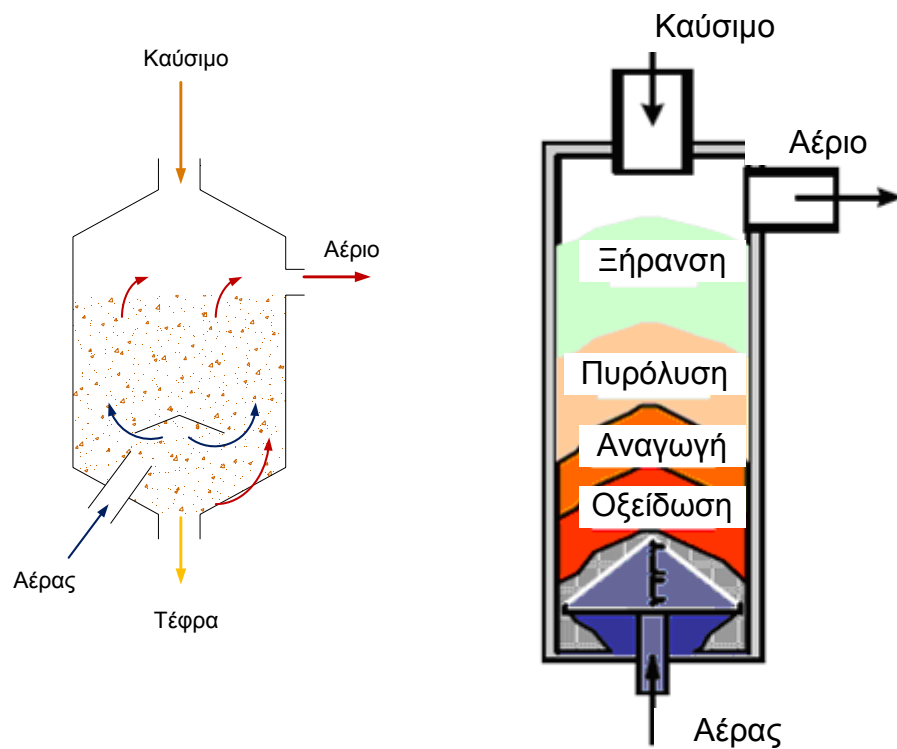


Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα κατερχόμενης ροής [9,10]

### 3.3.2 Αεριοποιητές ανερχόμενης ροής

Στον αεριοποιητή ανερχόμενης ροής το στερεό καύσιμο εισέρχεται από την κορυφή και το οξειδωτικό από το κατώτατο σημείο του αντιδραστήρα μέσω μιας εσχάρας. Το στερεό καύσιμο που κινείται προς τα κάτω πρώτα ξηραίνεται από το θερμό παραγόμενο αέριο που κινείται προς τα πάνω. Μετά την ξήρανση το στερεό καύσιμο πυρολύεται, δίνοντας στερεό υπόλειμμα που συνεχίζει να κινείται καθοδικά και αέρια πυρόλυσης που παρασύρονται από το ανοδικό ρεύμα του παραγόμενου αερίου και κινούνται προς τα πάνω. Οι παραγόμενες πίσσες είτε συμπυκνώνονται είτε παρασύρονται από το παραγόμενο αέριο και οδηγούνται έξω από τον αντιδραστήρα. Οι πίσσες που έχουν συμπυκνωθεί οδηγούνται πάλι στις ζώνες αντίδρασης, όπου προκαλείται περαιτέρω διάσπαση σε υπόλειμμα και αέριο. Στην ζώνη αεριοποίησης το στερεό υπόλειμμα από τις πίσσες και την πυρόλυση οξειδώνεται από το εισερχόμενο οξυγόνο ή τον εισερχόμενο αέρα. Μπορεί επίσης να προστεθεί ατμός για να παραχθεί αέριο με υψηλότερο ποσοστό υδρογόνου.

Το παραγόμενο αέριο από έναν αεριοποιητή ανερχόμενης ροής περιέχει σημαντικό ποσοστό πισσών και υδρογονανθράκων, οι οποίοι συνεισφέρουν στην υψηλή θερμογόνο ικανότητά του. Χρειάζεται φυσικά καλό καθαρισμό αν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε περαιτέρω διεργασίες. Το κύριο πλεονέκτημα αυτού του τύπου των αεριοποιητών είναι η απλή κατασκευή τους και η υψηλή θερμική απόδοσή τους. Όμως υπάρχει περιορισμένη δυνατότητα κατασκευής αντιδραστήρων μεγάλου μεγέθους αυτού του τύπου. [8]



**Σχήμα 3.4:** Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα ανερχόμενης ροής [9,10]

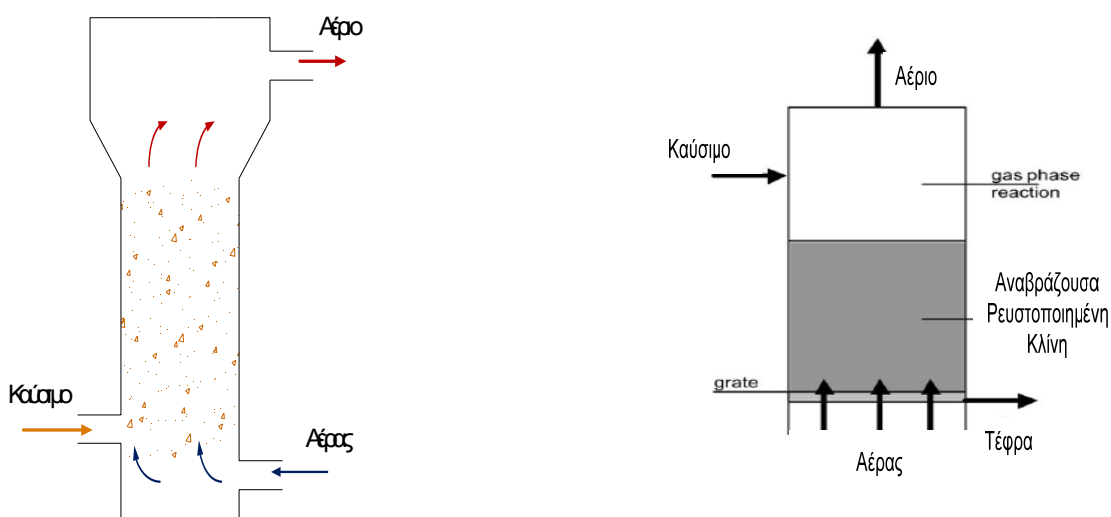
### 3.3.3 Αντιδραστήρες Αναβράζουσας Ρευστοποιημένης Κλίνης

Οι αεριοποιητές αυτοί βασίζονται σε μια πιο πρόσφατη τεχνολογία, η οποία εκμεταλλεύεται τα άριστα χαρακτηριστικά ανάμειξης και τους υψηλούς ρυθμούς αντίδρασης της επαφής στερεού με αέριο. Το ρευστοποιημένο υλικό είναι κυρίως άμμος πυριτίου, παρόλο που συχνά χρησιμοποιούνται αλουμίνα ή άλλα πυρίμαχα οξείδια ώστε να αποφεύγεται η πυροσυσσωμάτωση (sintering). Επίσης χρησιμοποιούνται καταλύτες ώστε να μειωθεί η ποσότητα των πισσών και να τροποποιηθεί η σύσταση του παραγόμενου αερίου. Οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης είναι οι μόνοι που μπορούν να λειτουργήσουν ισοθερμοκρασιακά, καθώς η μεγάλη ποσότητα της άμμου σε σχέση με το προσαγόμενο αέριο σταθεροποιεί την θερμοκρασία. Μια τυπική θερμοκρασία για αεριοποίηση βιομάζας είναι  $\sim 800-850^{\circ}\text{C}$ . Το μεγαλύτερο μέρος της μετατροπής της ύλης τροφοδοσίας σε αέριο γίνεται εντός της κλίνης. Όμως ένα μέρος της μετατροπής γίνεται στο ελεύθερο τμήμα (freeboard section) λόγω των παρασυρόμενων μικρών σωματιδίων και κυρίως της θερμικής διάσπασης των πισσών. Στις περισσότερες περιπτώσεις η μετατροπή του άνθρακα φτάνει το 100%. Ο αεριοποιητής αναβράζουσας

ρευστοποιημένης κλίνης παράγει αέριο με περιεχόμενο πισσών μεταξύ των αεριοποιητών ανερχόμενης και κατερχόμενης ροής.

Η απώλεια της ρευστοποίησης λόγω πυροσυσσωμάτωσης της κλίνης (sintering) είναι ένα από τα προβλήματα που απαντώνται πιο συχνά και εξαρτάται από τα θερμικά χαρακτηριστικά της τέφρας. Η απώλεια του άνθρακα στην παρασυρόμενη τέφρα μπορεί να είναι σημαντική, γι' αυτό και οι ρευστοποιημένες κλίνες δεν είναι οικονομικές για εφαρμογές μικρής κλίμακας. Επίσης επισύρουν μεγαλύτερο λειτουργικό κόστος (π.χ. συμπίεση). Οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης μπορούν εύκολα να εφαρμοσθούν σε συστήματα μεγάλης κλίμακας. Το μόνο πρόβλημα που μπορεί να προκύψει σε μεγάλες κλίνες είναι η διανομή του καυσίμου. Μια αποδεκτή ως προς αυτό λύση είναι η πολλαπλή τροφοδοσία. Εναλλακτικές διαμορφώσεις όπως τα συστήματα δίδυμων κλινών και οι αναβράζουσες κλίνες με ανακυκλοφορία είναι κατάλληλες για οποιοδήποτε καύσιμο και θερμοχημική διαδικασία. Στις καταλυτικές θερμοχημικές διαδικασίες το υλικό της κλίνης μπορεί να αντικατασταθεί με τον καταλύτη, αποφεύγοντας με αυτό τον τρόπο ακριβές τεχνικές εμπλοτισμού (impregnation techniques). Εναλλακτικά ένας δεύτερος καταλυτικός αντιδραστήρας ή ένας αντιδραστήρας θερμικής διάσπασης μπορεί να προστεθεί.

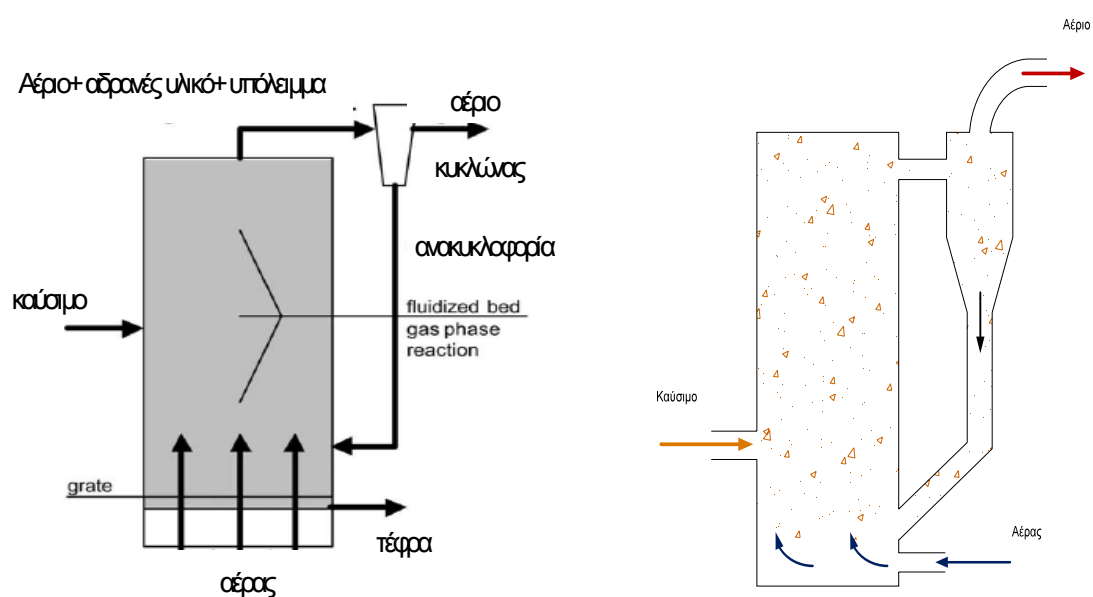
Η ρευστοποιημένη κλίνη προσφέρει πολλά χαρακτηριστικά που δεν είναι διαθέσιμα στους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, όπως υψηλούς ρυθμούς μεταφοράς θερμότητας και μάζας και καλή ανάμειξη της στερεάς φάσης, το οποίο σημαίνει ότι ο ρυθμός αντίδρασης είναι υψηλός και η θερμοκρασία της κλίνης σχετικά σταθερή. [8]



**Σχήμα 3.5:** Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα αναβράζουσας ρευστοποιημένης κλίνης [9]

### 3.3.4 Αντιδραστήρες Ρευστοποιημένης Κλίνης με ανακυκλοφορία

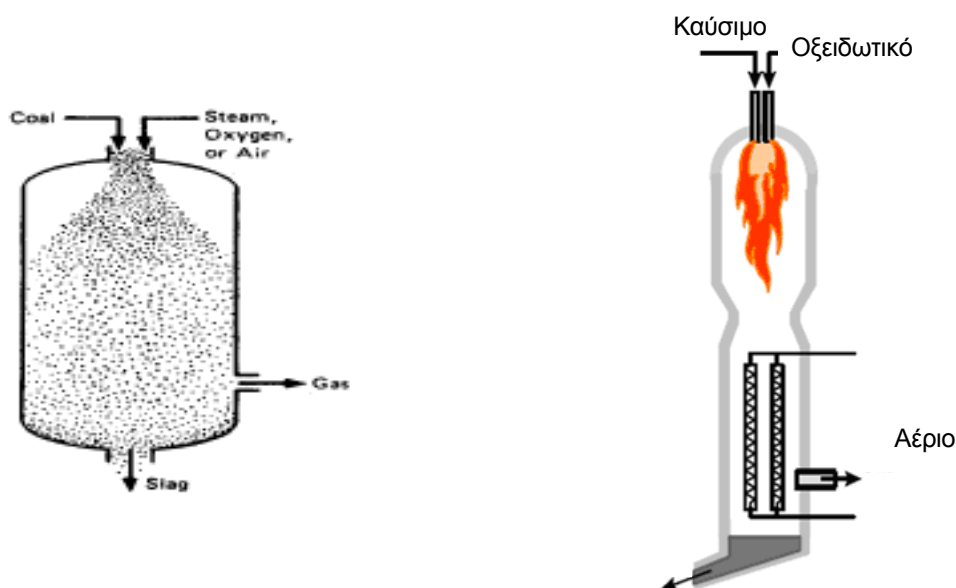
Η ταχύτητα ρευστοποίησης στην ρευστοποιημένη κλίνη με ανακυκλοφορία είναι αρκετά υψηλή, ώστε να παρασύρει μεγάλες ποσότητες στερεών μέσα στο παραγόμενο αέριο. Τα συστήματα αυτά δημιουργήθηκαν έτσι ώστε το παρασυρόμενο υλικό να επιστρέφεται πίσω στην ρευστοποιημένη κλίνη και με αυτό τον τρόπο να αυξάνεται ο βαθμός μετατροπής του άνθρακα σε σύγκριση με τον απλό αντιδραστήρα αναβράζουσας ρευστοποιημένης κλίνης. Αυτή η διαδικασία καύσης παράγει την απαιτούμενη θερμότητα για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων αεριοποίησης.



**Σχήμα 3.6:** Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία [9]

### 3.3.5 Αντιδραστήρες Ενσωματωμένης Ροής

Οι αντιδραστήρες ενσωματωμένης ροής λειτουργούν σε θερμοκρασίες της τάξης των 1200-1500°C, αναλόγως με το αν το μέσο αεριοποίησης είναι οξυγόνο ή αέρας, και κατά συνέπεια η συγκέντρωση των πισσών στο παραγόμενο αέριο είναι χαμηλή. Η μετατροπή σε κλίνες ενσωματωμένης ροής φτάνει το 100%.

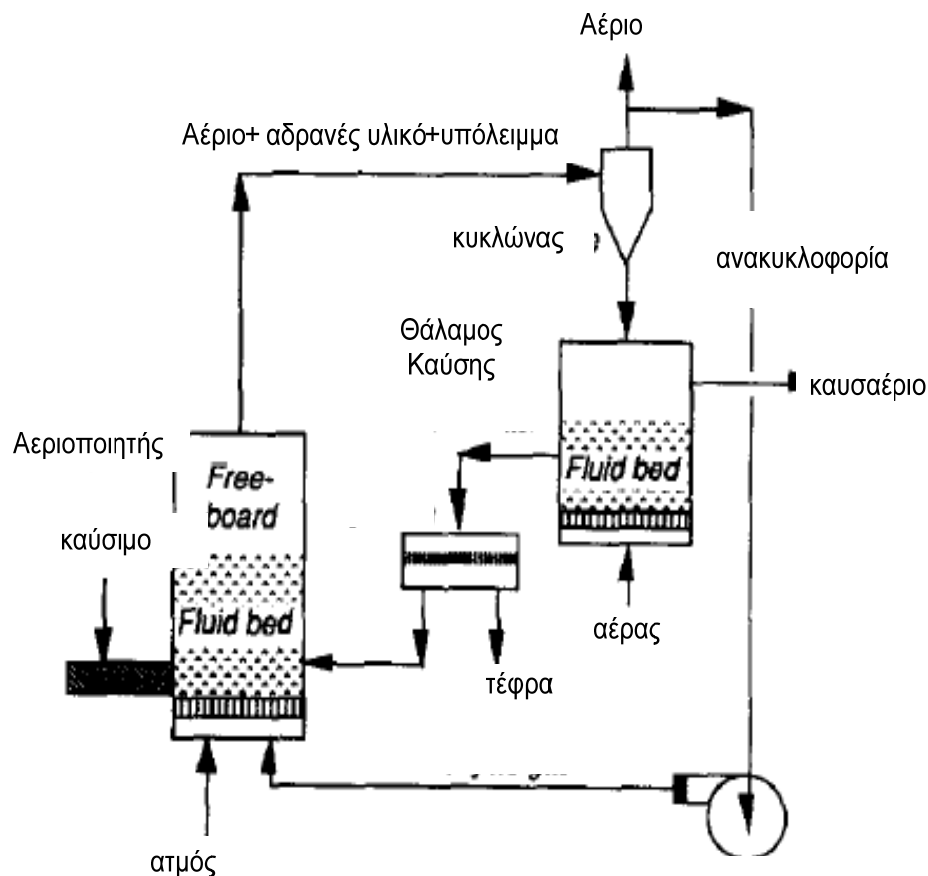


Σχήμα 3.7: Αντιδραστήρας ενσωματωμένης ροής ( *Entrained flow gasifier*) [10]

### 3.3.6 Δίδυμοι Αντιδραστήρες Ρευστοποιημένης Κλίνης

Οι αλλοθερμικοί αντιδραστήρες ή αντιδραστήρες έμμεσης αεριοποίησης συνήθως χρησιμοποιούν υδρατμό ως μέσο αεριοποίησης ενώ τους προσδίδεται θερμότητα εξωτερικά ,δηλαδή χωρίς οξείδωση μέρους της προσαγόμενης μάζας καυσίμου.

Αποτελούνται από δύο ξεχωριστούς αντιδραστήρες: έναν αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία που μετατρέπει το στερεό καύσιμο σε αέριο και έναν καυστήρα ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία , στον οποίο καίγεται το στερεό υπόλειμμα του πρώτου και παρέχει την απαιτούμενη θερμότητα για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων της αεριοποίησης. Το μέσο μεταφοράς της θερμότητας από τον καυστήρα στον αεριοποιητή είναι η θερμή άμμος που αποτελεί το υλικό των δύο κλινών και ανακυκλοφορεί μεταξύ τους. Αυτή η μέθοδος αεριοποίησης δίνει αέριο υψηλής θερμογόνου ικανότητας.



Σχήμα 3.8: Σχηματική απεικόνιση αλλοθερμικών αντιδραστήρων [9]

### 3.4 Σύγκριση ατμοσφαιρικής με αεριοποίηση υπό πίεση

Η αεριοποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε πιέσεις κοντά στην ατμοσφαιρική ή σε αυξημένες πιέσεις έως και 20 bar. Οι αεριοποιητές που λειτουργούν σε πίεση μεγαλύτερη από την ατμοσφαιρική έχουν τα πιο κάτω χαρακτηριστικά:

- Η τροφοδοσία με στερεό καύσιμο είναι πολύπλοκη και έχει υψηλό κόστος λόγω των προβλημάτων στεγανοποίησης που πρέπει να υπερκεραστούν.
- Το κόστος κατασκευής του δοχείου πίεσης σε υψηλές θερμοκρασίες είναι αυξημένο.
- Τα παραγόμενα αέρια μπορούν να οδηγηθούν σε αεριοστρόβιλο υπό πίεση χωρίς να απαιτείται συμπίεση. Σε αντίθεση με τα ατμοσφαιρικά συστήματα δεν απαιτείται να ψυχθεί το αέριο για την συμπίεση. Στα ατμοσφαιρικά συστήματα, οι απαιτήσεις του συμπιεστή του αερίου καυσίμου σε καθαρότητα



του αερίου είναι αυστηρές και οδηγούν σε υπερβολικά κόστη που σχετίζονται με τον καθαρισμό του αερίου.

- Ο απαιτούμενος αέρας για τη λειτουργία του αεριοποιητή μπορεί να προέλθει από ένα ξεχωριστό συμπιεστή ή σαν μέρος από τον αέρα που συμπιέζεται στον αεριοστρόβιλο.
- Η σύνθεση των παραγόμενων αερίων και η θερμογόνος ικανότητά τους δεν διαφέρει σημαντικά είτε πρόκειται για αεριοποιητές που λειτουργούν σε ατμοσφαιρική πίεση είτε σε πίεση μεγαλύτερη από την ατμοσφαιρική.[8]

### **3.5 Πλεονεκτήματα της αεριοποίησης**

Η αεριοποίηση παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, κυρίως σε σύγκριση με την συμβατική καύση:

- Σε αντίθεση με τις εγκαταστάσεις καύσης, στις μονάδες αεριοποίησης στόχος είναι η παραγωγή ενός αερίου καυσίμου από την θερμική διάσπαση των οργανικών ενώσεων. Το αέριο αυτό είναι αρκετά «ευέλικτο» και μπορεί να έχει διάφορες χρήσεις. Οι χρήσεις του αερίου σύνθεσης παρουσιάζονται στην παράγραφο 3.6.
- Οι μονάδες αεριοποίησης μπορούν να επιτύχουν υψηλούς βαθμούς απόδοσης, αν και προς το παρόν οι αισιόδοξες εκτιμήσεις ηλεκτρικού βαθμού απόδοσης 35% δεν έχουν πραγματοποιηθεί.
- Τα στερεά κατάλοιπα είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές ( οδικά έργα κ.α.) είτε να θαφτούν με ασφαλή τρόπο, καθώς είναι πλήρως σταθεροποιημένα και αδραντοποιημένα λόγω των υψηλών θερμοκρασιών.
- Η εφαρμογή συστήματος καθαρισμού στο παραγόμενο αέριο, πριν αυτό οδηγηθεί σε εγκαταστάσεις καύσης, έχει το πλεονέκτημα της επεξεργασίας μικρότερου όγκου αερίου από την περίπτωση όπου ο καθαρισμός γίνεται στο καυσάεριο.

### 3.6 Αέριο Σύνθεσης

Τα βασικά συστατικά του αερίου σύνθεσης είναι το μονοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο. Η αναλογία αυτή καθώς και τα επίπεδα των υπόλοιπων συστατικών του αερίου σύνθεσης εξαρτώνται από την διαδικασία της αεριοποίησης και την στερεή ύλη τροφοδοσίας. Το παραγόμενο αέριο μπορεί να αξιοποιηθεί με διάφορους τρόπους:

- Καύση για παραγωγή ατμού

Το πλεονέκτημα που παρουσιάζεται έναντι της συμβατικής καύσης είναι ότι τα αέρια καθαρίζονται πριν την καύση και έτσι ο ατμολέβητας μπορεί να λειτουργήσει σε υψηλότερες πιέσεις και ο υπερθερμαντήρας του ατμού σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι επιτυγχάνονται βελτιωμένοι βαθμοί απόδοσης παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, της τάξης του 30%.

- Τροφοδοσία μηχανής εσωτερικής καύσης που κινεί ηλεκτρογεννήτρια  
Με την προϋπόθεση ότι το αέριο σύνθεσης έχει υποστεί πολύ καλό καθαρισμό, η απόδοση σε ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να ξεπεράσει το 40%.

- Κίνηση αεριοστροβίλου και ατμοπαραγωγή σε συνδυασμένο κύκλο  
Και σε αυτή την περίπτωση απαιτείται πολύ καλός καθαρισμός του παραγόμενου αερίου, ώστε να επιτύχουμε ηλεκτρικούς βαθμούς απόδοσης της τάξης του 40%.

- Παροχή του αερίου σε βιομηχανία, όπως τσιμεντοβιομηχανία για απευθείας καύση σε εστία.

Στην περίπτωση αυτή μειώνονται σημαντικά οι απαιτήσεις για καθαρισμό.

- Παραγωγή χημικών

Το αέριο σύνθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν πρώτη ύλη για την σύνθεση χημικών, όπως αμμωνία, μεθανόλη κλπ. Στην περίπτωση αυτή το αέριο σύνθεσης απαιτείται να έχει μέση θερμογόνο δύναμη 15-25 MJ/Nm<sup>3</sup>.

- Παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου

Το αέριο σύνθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή αερίου υψηλής θερμογόνου ικανότητας (30-40MJ/Nm<sup>3</sup>), που μπορεί να αντικαταστήσει το φυσικό αέριο. Αυτή είναι και η χρήση του αερίου σύνθεσης που εξετάζεται στην παρούσα εργασία.[11]

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>

## ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗ

### 4.1 Εισαγωγή

Μεθανοποίηση γενικά ονομάζεται η μετατροπή των οξειδίων του άνθρακα σε μεθάνιο.

- **Η μεθανοποίηση ως στάδιο της παραγωγής αμμωνίας**

Οι έρευνες στην καταλυτική μεθανοποίηση ξεκίνησαν το 1902 από τους Sabatier και Sendersens . Η αντίδραση αυτή έγινε στην συνέχεια αρκετά εμπορική, καθώς χρησιμοποιήθηκε στην παραγωγή της αμμωνίας, ως στάδιο καθαρισμού του αερίου από κατάλοιπα μονοξειδίου του άνθρακα. Η αντίδραση της μεθανοποίησης είναι εξαιρετικά εξώθερμη. Όμως, η χαμηλή συγκέντρωση των οξειδίων του άνθρακα στην περίπτωση της παραγωγής αμμωνίας περιορίζει την αύξηση της θερμοκρασίας σε λιγότερο από 75°C . Γι' αυτό οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται είναι αδιαβατικοί αντιδραστήρες σταθερής(packed) κλίνης. Οι αντιδραστήρες αυτοί λειτουργούν συνήθως σε θερμοκρασία εξόδου μικρότερη από 450°C και η συγκέντρωση των οξειδίων του άνθρακα φτάνει κάτω από 5 ppm.

- **Η μεθανοποίηση ως στάδιο της παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου**

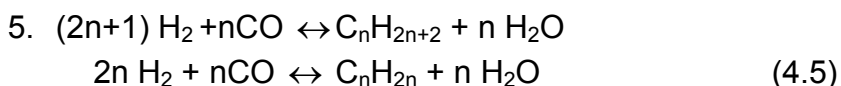
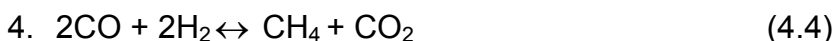
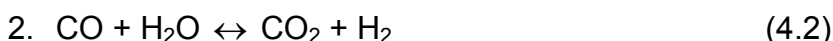
Η μεθανοποίηση ως στάδιο της παραγωγής συνθετικού αερίου από αεριοποίηση αποτελεί μια εντελώς διαφορετική διαδικασία, καθώς δεν ανήκει πλέον στο στάδιο καθαρισμού του αερίου, αλλά αποτελεί το βασικό κομμάτι της διαδικασίας παραγωγής του μεθανίου. Στην περίπτωση αυτή η μεθανοποίηση αποτελεί μια διαδικασία με εντελώς διαφορετικές απαιτήσεις, λόγω του ότι η συγκέντρωση των οξειδίων του άνθρακα είναι πολύ μεγαλύτερη από ότι στην περίπτωση παραγωγής αμμωνίας.

Το πρόβλημα με την υψηλή συγκέντρωση μονοξειδίου του άνθρακα είναι η αύξηση θερμοκρασίας που προκαλείται σε έναν αδιαβατικό αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα, όταν το ποσοστό του CO που μετατρέπεται σε CH<sub>4</sub> αυξάνεται κατά 1%, προκαλείται αύξηση στην θερμοκρασία κατά 60°C λόγω της θερμότητας που εκλύεται. Έτσι, όταν π.χ. η συγκέντρωση του CO στο αέριο που εισέρχεται στον μεθανοποιητή είναι της τάξης του 14%, η θερμοκρασιακή αύξηση είναι ικανή να προκαλέσει πυροσυσσωμάτωση (sintering) του καταλύτη και αποσύνθεση του παραγόμενου μεθανίου σε άνθρακα.

Οι νέες διαμορφώσεις των αντιδραστήρων είναι ικανές να υπερφαλαγγίσουν αυτό το πρόβλημα.

## 4.2 Αντιδράσεις μεθανοποίησης

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον μεθανοποιητή είναι οι ακόλουθες:



Η αντίδραση (1) είναι η κύρια αντίδραση μεθανοποίησης και είναι ισχυρά εξώθερμη. Για την πραγματοποίησή της απαιτείται ένας λόγος  $\text{CO}/\text{H}_2=3/1$  στο αέριο που εισέρχεται στον μεθανοποιητή. Συνήθως η αναλογία αυτή δεν ικανοποιείται όταν το αέριο εξέρχεται από τον αεριοποιητή. Η προσαρμογή αυτή γίνεται στον αντιδραστήρα μετατόπισης νερού-αερίου.

Η αντίδραση (2) είναι η αντίδραση μετατόπισης νερού-αερίου (water-gas shift reaction), η οποία πραγματοποιείται και μέσα στον μεθανοποιητή. Η αντίδραση είναι ελαφρώς εξώθερμη. Συγκεκριμένα επιπλέον μετατροπή 1% CO προκαλεί θερμοκρασιακή αύξηση 11°C. Συνήθως καθώς ο καταλύτης που υπάρχει στον μεθανοποιητή καταναλώνεται, η συγκέντρωση του  $\text{CO}_2$  στο αέριο αυξάνεται λόγω αυτής της αντίδρασης.

Η αντίδραση (3) είναι η μεθανοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα. Η αντίδραση αυτή προκύπτει ως αφαίρεση της (2) από την (1) και έτσι δεν είναι ανεξάρτητη αντίδραση. Έχει βρεθεί πειραματικά ότι το  $\text{CO}_2$  δεν μετατρέπεται σε  $\text{CH}_4$ , όσο η συγκέντρωση του CO είναι μεγαλύτερη από μερικές εκατοντάδες ppm. Αυτό οφείλεται στο ότι η μεθανοποίηση του CO λαμβάνει χώρα με την προσρόφηση μοριακού υδρογόνου από τον καταλύτη, ενώ η μεθανοποίηση του  $\text{CO}_2$  απαιτεί η προσρόφηση του υδρογόνου να γίνεται σε ατομική μορφή. Το μονοξείδιο του άνθρακα προσροφάται στην επιφάνεια του

καταλύτη και δηλητηριάζει τον καταλύτη. Έτσι δεν είναι δυνατή η προσρόφηση του ατομικού υδρογόνου και κατά συνέπεια, παρουσία CO, η μεθανοποίηση του CO<sub>2</sub> δεν πραγματοποιείται.

Η αντίδραση (4) είναι η μεθανοποίηση του CO με αναλογία H<sub>2</sub>/CO 1:1. Υπό αυτές τις συνθήκες κανονικά σχηματίζεται στερεός άνθρακας και έτσι αυτή η αντίδραση είναι ανεπιθύμητη.

Ο σχηματισμός ανώτερων υδρογονανθράκων, σύμφωνα με την αντίδραση (5), λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτές που επικρατούν στον μεθανοποιητή και σε χαμηλότερους λόγους H<sub>2</sub>/CO.

Η αντίδραση (6) οδηγεί στην μετατροπή του αιθανίου σε μεθάνιο. Η αντίδραση αυτή οδηγεί σε μείωση της θερμογόνου ικανότητας του αερίου.

### 4.3 Καταλύτες μεθανοποίησης

#### 4.3.1 Γενικά

Οι καταλύτες που παρουσιάζουν εμπορικό ενδιαφέρον για την μεθανοποίηση είναι: Ru, Ni, Co, Fe, και Mo.

Το ρουθίνιο (Ru) χρησιμοποιείται σε εργοστάσια παραγωγής αμμωνίας, αλλά η διαθεσιμότητά του είναι περιορισμένη και οι ποσότητες που απαιτούνται στις μονάδες παραγωγής αερίου από άνθρακα δεν είναι διαθέσιμες.

Το νικέλιο (Ni) είναι φθινό και πολύ δραστικό. Έτσι όλοι οι εμπορικοί καταλύτες έχουν ως βάση το νικέλιο.

Το κοβάλτιο (Co) είναι λιγότερο ενεργό και λιγότερο επιλεκτικό. Ακόμη λιγότερο ενεργός είναι ο σίδηρος (Fe) και σχηματίζει εύκολα άνθρακα. Το μολυβδένιο (Mo) είναι ελάχιστα ενεργό, αλλά έχει το πλεονέκτημα της ανεκτικότητας στο θείο.

Οι εμπορικοί καταλύτες νικελίου που χρησιμοποιούνται στη μεθανοποίηση περιέχουν 25-75% νικέλιο και είναι σε μορφή πελλετών.



Σχήμα 4.1: Καταλύτες μεθανοποίησης

### 4.3.2 Απενεργοποίηση του καταλύτη

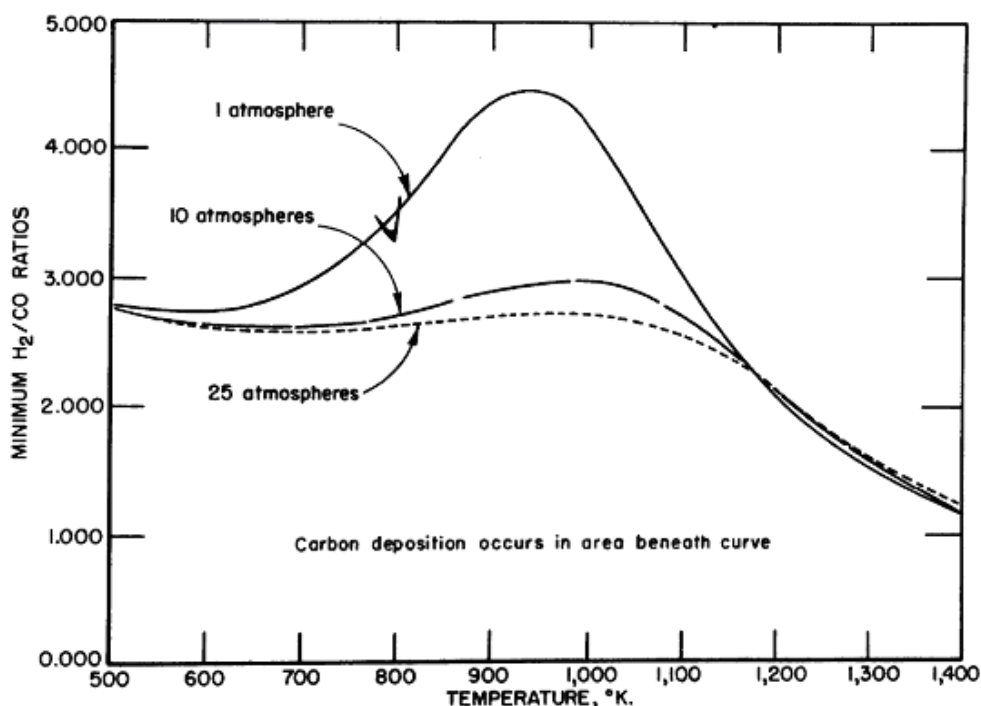
Διάφοροι μηχανισμοί απενεργοποίησης ενός καταλύτη είναι πιθανοί:

- Το θείο δηλητηριάζει γρήγορα τον καταλύτη μεθανοποίησης μέσω της αντίδρασης:  $\text{Ni} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NiS} + \text{H}_2$ . (4.7)

Γι' αυτό προσπαθούμε να κρατήσουμε την συγκέντρωση του θείου κάτω από 0,1 ppm.

- Πυροσυσσωμάτωση (sintering), η οποία οδηγεί σε απώλεια μέρους της επιφάνειας του καταλύτη
- Εναπόθεση στερεού άνθρακα (carbon deposition) σύμφωνα με τις αντιδράσεις:  $2 \text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$  (4.8) και  $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ . (4.9)

Η απόθεση στερεού άνθρακα ευνοείται από τις χαμηλές θερμοκρασίες ενώ η αποσύνθεση του μεθανίου αυξάνεται με την θερμοκρασία. Τα όρια κάτω από τα οποία έχουμε απόθεση στερεού άνθρακα φαίνονται στο ακόλουθο σχήμα:

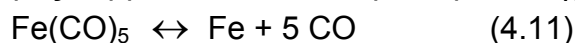


Σχήμα 4.2: Όρια σχηματισμού στερεού άνθρακα

- Σχηματισμός καρβονύλιου του νικελίου  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  μέσω της αντίδρασης:  $\text{Ni} + 4 \text{CO} \leftrightarrow [\text{Ni}(\text{CO})_4]$  (4.10)  
σε χαμηλές θερμοκρασίες προκαλεί απώλεια του καταλύτη. Η παραγωγή καρβονυλίων ευνοείται από τις υψηλές πιέσεις ή την υψηλή μερική πίεση του μονοξειδίου του άνθρακα. Πρακτικά η λειτουργία των

μονάδων μεθανοποίησης σε θερμοκρασίες μικρότερες των 200°C πρέπει να αποφεύγονται.

- Σχηματισμός καρβονυλίου του άνθρακα μέσω της αντίδρασης:



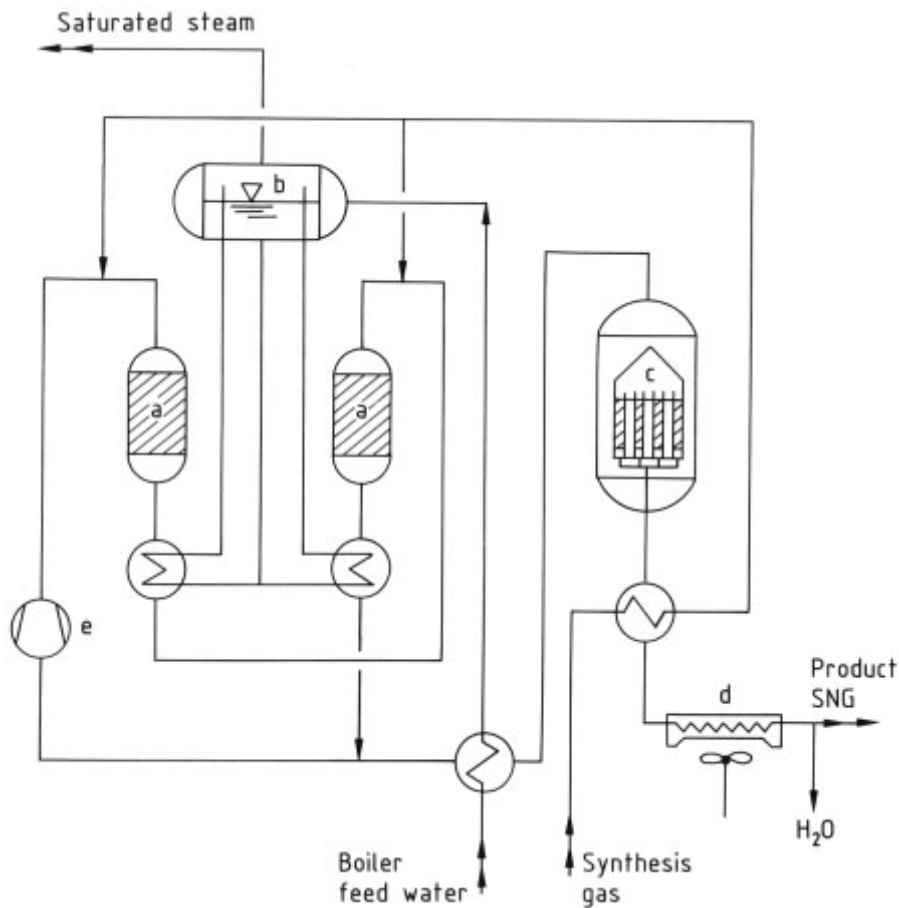
σε υψηλές πιέσεις και χαμηλές θερμοκρασίες. Το καρβονύλιο του σιδήρου αποσυντίθεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και σχηματίζει στρώματα σιδήρου στις ενεργές επιφάνειες του καταλύτη. Επίσης ο σχηματισμός καρβονυλίου του σιδήρου πρέπει να προλαμβάνεται λόγω της τοξικότητάς του και των γενικών προβλημάτων διάβρωσης που δημιουργεί. Στην πράξη έχει διαπιστωθεί ότι ο σχηματισμός των καρβονυλίων μπορεί να κατασταλεί επιτυχώς. [12]

#### 4.4 Τρόποι Ψύξης Αντιδραστήρα Μεθανοποίησης

Στα υπάρχοντα συστήματα μεθανοποίησης εφαρμόζονται δύο κυρίως μέθοδοι ελέγχου της αύξησης της θερμοκρασίας: είτε η απαγωγή της θερμότητας από το σύστημα, είτε η διάλυση (αραίωση) του αερίου. Υπάρχουν επίσης συστήματα στα οποία εφαρμόζονται και τα δύο συστήματα.

- Ανακύκλωση Αερίου

Το πιο απλό σύστημα είναι ο αντιδραστήρας με ανακύκλωση αερίου. Μέρος του παραγόμενου αερίου οδηγείται πίσω στην είσοδο του αντιδραστήρα ώστε το αέριο εισόδου να γίνει πιο αραιό και άρα να μειωθεί η συγκέντρωση του CO. Όταν η θερμοκρασία εισόδου είναι γύρω στους 300°C, η θερμοκρασία εξόδου δεν υπερβαίνει τους 400°C. Τα όρια των θερμοκρασιών εξαρτώνται από τον καταλύτη που χρησιμοποιείται. Η πτώση πίεσης αποτελεί σημαντική παράμετρο σε αυτά τα συστήματα. Τα συστήματα ανακύκλωσης θερμού αερίου είναι πολύ ευέλικτα στο να δέχονται αέρια σύνθεσης πολύ διαφορετικής φύσης. Το σύστημα ανάκτησης θερμότητας χρησιμοποιείται για την παραγωγή κορεσμένου ή υπέρθερμου ατμού.

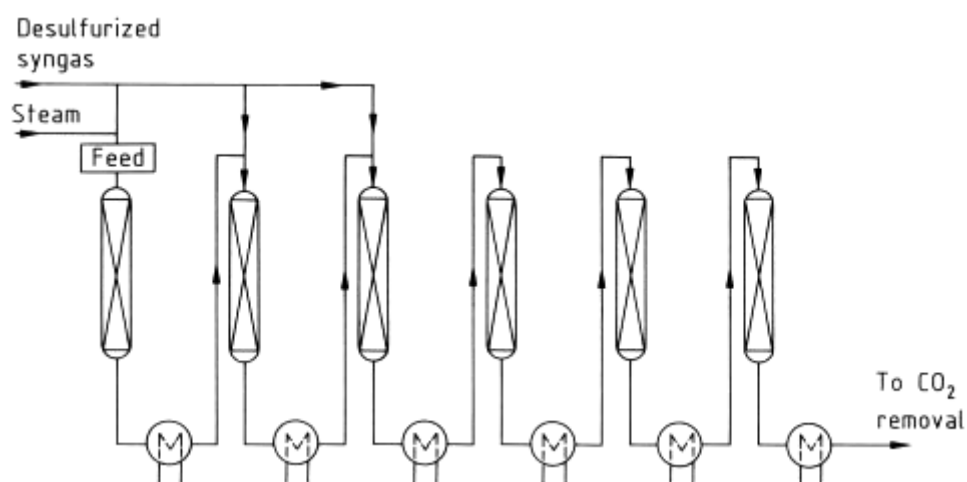


**Σχήμα 4.3:** Σύστημα σύνθεσης μεθανίου με ανακύκλωση αερίου [13 ]

- Αντιδραστήρας πολλαπλών βαθμίδων ψύξης (Steam quenching methane synthesis)

Σε αέρια σύνθεσης με χαμηλούς λόγους  $H_2/CO$ , πρέπει πάντα να προστίθεται ατμός ώστε να εμποδίζεται ο σχηματισμός στερεού άνθρακα. Για καλύτερα αποτελέσματα, η απαιτούμενη ποσότητα ατμού αναμιγνύεται με τέτοια ποσότητα αερίου εισόδου ώστε η αύξηση της θερμοκρασίας στην πρώτη βαθμίδα μεθανοποίησης να είναι μέσα στα επιτρεπτά όρια. Μετά την απομάκρυνση της θερμότητας μια ακόμα ποσότητα του αερίου σύνθεσης προστίθεται στο ρεύμα του ενδιάμεσου προϊόντος ως ρεύμα ψύξης (quenching stream). Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι να καταναλωθεί όλη η ποσότητα του αερίου εισόδου.





**Σχήμα 4.4:** Αντιδραστήρας πολλαπλών βαθμίδων ψύξης [13]

## 4.5 Συστήματα Μεθανοποίησης

- Μεθανοποίηση ρευστοποιημένης κλίνης

Η μεθανοποίηση ρευστοποιημένης κλίνης φαίνεται να ξεπερνά τα προβλήματα του σχηματισμού άνθρακα, της απενεργοποίησης του καταλύτη λόγω της υψηλής μερικής πίεσης του μονοξειδίου του άνθρακα και την υπερβολική κατανάλωση του καταλύτη. Οι μεθανοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης είναι κατάλληλοι για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, όπου εκλύονται μεγάλα ποσά θερμότητας. Η λειτουργία του αντιδραστήρα είναι σχεδόν ισόθερμη, πράγμα το οποίο επιτρέπει τον εύκολο έλεγχο της θερμοκρασίας. Η μεταφορά μάζας και ενέργειας είναι μεγάλη σε σχέση με τους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης. Πλεονέκτημα αυτού του τύπου αντιδραστήρων είναι η δυνατότητα της αφαίρεσης ή προσθήκης καταλύτη κατά την λειτουργία του αντιδραστήρα.

- Αντιδραστήρες ισόθερμης λειτουργίας

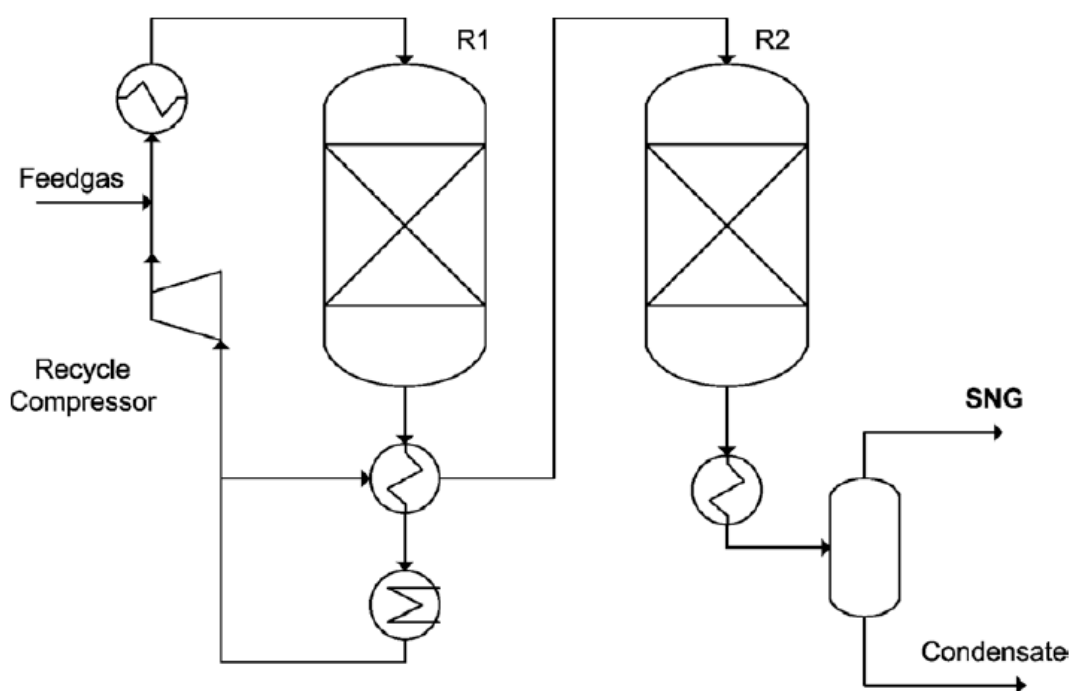
Με την αύξηση των ορίων επιτρεπόμενων θερμοκρασιών στους καταλύτες, είναι δυνατή η παραγωγή μεθανίου σε αντιδραστήρα μίας βαθμίδας. Ο αντιδραστήρας λειτουργεί ισόθερμα. Η ψύξη του αντιδραστήρα γίνεται με νερό, το οποίο εξατμίζεται και παράγει κορεσμένο ατμό. Υπό ευνοϊκές συνθήκες, αυτά τα συστήματα παράγουν συνθετικό φυσικό αέριο που ικανοποιεί της προδιαγραφές ποιότητας σε ένα μόνο βήμα καταλυτικής

μεθανοποίησης, αλλά υπέρθερμος ατμός μπορεί να παραχθεί μόνο όταν συνδυάζονται ισόθερμοι με αδιαβατικούς αντιδραστήρες. Τυχόν κατάλοιπα θειούχων συστατικών πρέπει να εξαλειφθούν, γιατί η δηλητηρίαση του καταλύτη θα μεταβάλει το προφίλ θερμοκρασιών στον αντιδραστήρα και η αντίδραση δεν θα ολοκληρωθεί. [13]

## 4.6 Παραδείγματα Συστημάτων Μεθανοποίησης [14]

### 4.6.1 Lurgi

Τη δεκαετία του 1970, η Lurgi έθεσε σε λειτουργία δύο ημιεμπορικές πιλοτικές μονάδες μεθανοποίησης. Η μονάδα στην Αυστρία πραγματοποιούσε μεθανοποίηση αερίου σύνθεσης από νάφθα και η μονάδα στην Νότια Αφρική ρεύματος παραπροϊόντος της διαδικασίας Fischer-Tropsch. Η μονάδα περιλάμβανε δύο αδιαβατικούς αντιδραστήρες σταθερής κλίνης με εσωτερική ανακύκλωση αερίου. Οι πιλοτικές μονάδες λειτούργησαν για 1,5 χρόνο με δύο διαφορετικούς καταλύτες.



**Σχήμα 4.5 :** Σκαρίφημα πιλοτικής μονάδας μεθανοποίησης με δύο αδιαβατικούς αντιδραστήρες σταθερής κλίνης(Lurgi) [14]

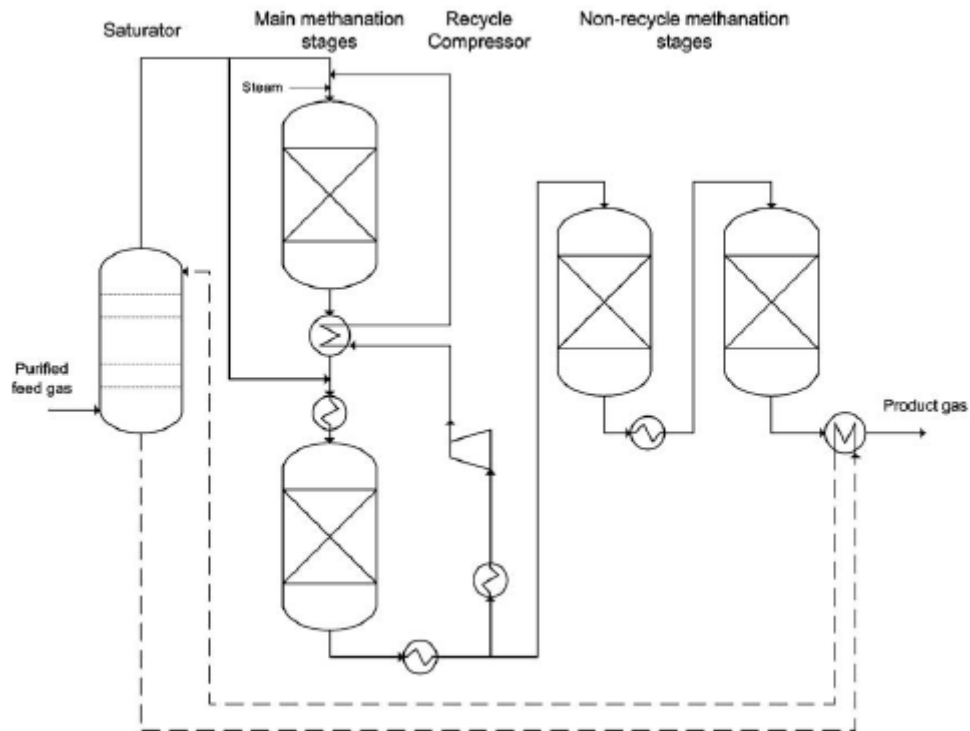
#### **4.6.2. Conoco/BGC**

Το 1972 ολοκληρώθηκε στη Σκωτία η πρώτη μονάδα επίδειξης μεθανοποίησης σε εμπορική κλίμακα. Το έργο περιγράφει την πλήρη διαδικασία παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου από άνθρακα. Η εταιρίες Continental Oil Company (Conoco, σήμερα ConocoPhillips, ΗΠΑ) και η British Gas Corporation (BGC, Μ.Βρετανία) δημιούργησαν έναν αδιαβατικό αντιδραστήρα μεθανοποίησης σταθερής κλίνης με ανακύκλωση αερίου. Ο μεθανοποιητής προστέθηκε σε έναν υπάρχοντα αεριοποιητή Lurgi σταθερής κλίνης. Το συνθετικό φυσικό αέριο που παραγόταν από την μονάδα τροφοδότησε το τοπικό δίκτυο φυσικού αερίου τον Αύγουστο και Σεπτέμβριο του 1974, σε ποσοστό 60% του συνολικού αερίου που τροφοδοτούσε το δίκτυο.

#### **4.6.3 HICOM**

Μια περαιτέρω εξέλιξη από την British Gas Composition ήταν η διαδικασία HICOM. Στην διαδικασία αυτή, το παραγόμενο αέριο από την αεριοποίηση του άνθρακα ψύχεται και υφίσταται τεχνικές αποθείωσης. Στη συνέχεια διέρχεται από την μονάδα μεθανοποίησης. Η μονάδα μεθανοποίησης ακολουθείται από την μονάδα διαχωρισμού του CO<sub>2</sub>. Συγκρίνοντας την διαδικασία αυτή με την περίπτωση της Conoco (3.5.3), το διοξείδιο του άνθρακα δεσμεύεται μετά και όχι πριν την μονάδα μεθανοποίησης και στην περίπτωση αυτή το αέριο είναι απαλλαγμένο από θειούχα συστατικά.

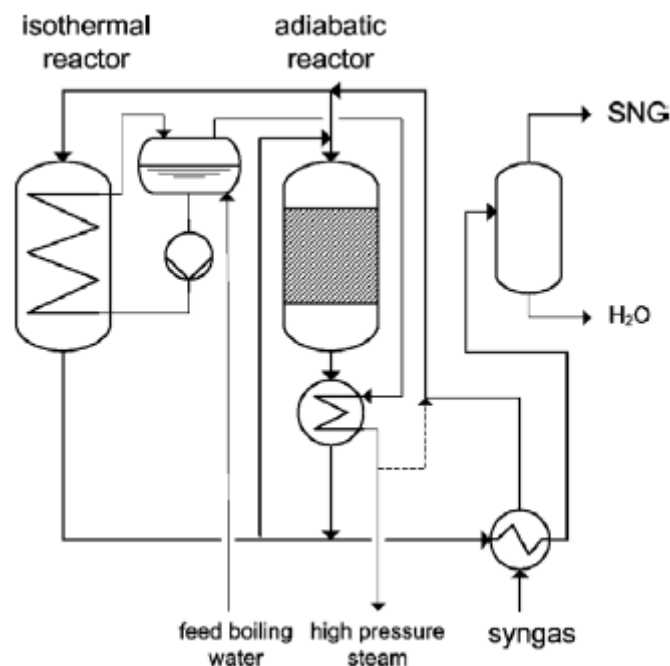
Το αέριο σύνθεσης διέρχεται από ένα σύστημα αντιδραστήρων σταθερής κλίνης. Η θερμοκρασία ελέγχεται από ένα μέρος του παραγόμενου αερίου που έχει ψυχθεί και ανακυκλώνεται. Επιπλέον ατμός προστίθεται στον πρώτο αντιδραστήρα μεθανοποίησης ώστε να αποφύγουμε τον σχηματισμό στερεού άνθρακα. Ένα μέρος του παραγόμενου αερίου ανακυκλώνεται και το υπόλοιπο διέρχεται από τους μεθανοποιητές σταθερής κλίνης χαμηλής θερμοκρασίας. Εκεί το CO και H<sub>2</sub> που έχει απομείνει μετατρέπεται σε CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub>. Το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που απελευθερώνεται από τους μεθανοποιητές, χρησιμοποιείται για την παραγωγή ατμού υψηλής πίεσης.



**Σχήμα 4.6:** Απλοποιημένο διάγραμμα της διαδικασίας HICOM [14]

#### 4.6.4 Linde

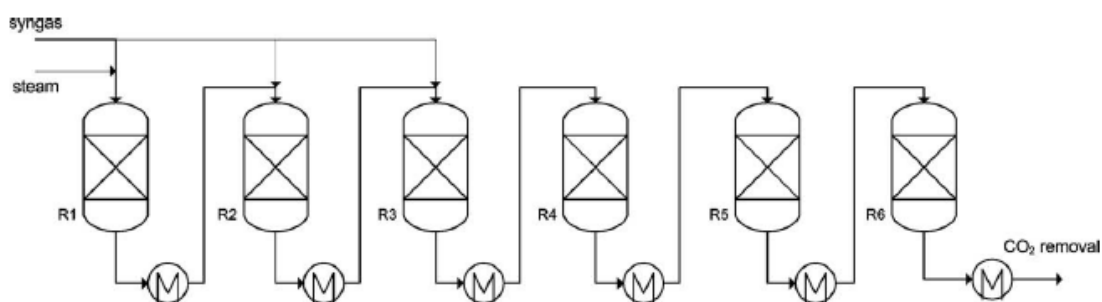
Τη δεκαετία του 1970 η εταιρία Linde AG (Γερμανία) δημιούργησε έναν ισοθερμικό αντιδραστήρα σταθερής κλίσης που ψυχόταν μέσω ενός εναλλάκτη θερμότητας. Ο αντιδραστήρας αυτός προοριζόταν για να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου από αεριοποίηση άνθρακα. Θεωρητικά η παραγόμενη θερμότητα από την αντίδραση της μεθανοποίησης, θα χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή ατμού. Ένα μέρος του ατμού αυτού θα αναμιγνύονταν με το αέριο σύνθεσης, ώστε να μειωθεί ο κίνδυνος σχηματισμού στερεού άνθρακα. Το μίγμα αυτό θα εισαγόταν στη συνέχεια στον ισοθερμοκρασιακό και τον αδιαβατικό αντιδραστήρα. Υπήρχε επίσης η δυνατότητα, ένα μέρος από το αέριο που εξέρχεται από τον ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα να εισαχθεί στον αδιαβατικό αντιδραστήρα, ώστε να αυξηθεί η ποσότητα του μεθανίου που παράγεται. Στο τέλος τα αέρια που προκύπτουν από τους δύο αντιδραστήρες αναμιγνύονται μεταξύ τους και ψύχονται ώστε να συμπυκνωθεί το νερό.



**Σχήμα 4.7:** Διάγραμμα ροής διαδικασίας Linde παραγωγής SNG με έναν ισοθερμοκρασιακό και έναν αδιαβατικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης [14]

#### 4.6.5 RMP

Η εταιρία Ralph M. Parsons Company (ΗΠΑ) πρότεινε μια διαδικασία μεθανοποίησης σε υψηλή θερμοκρασία, χωρίς ανακύκλωση αερίου και χωρίς ξεχωριστό αντιδραστήρα μετόπισης (shift conversion unit).. Αποτελείται από 4-6 αδιαβατικούς αντιδραστήρες σταθερής κλίνης εν σειρά με ενδιάμεση ψύξη. Το αέριο σύνθεσης μπορούσε να διανεμηθεί με διαφορετικές αναλογίες στους τέσσερις πρώτους αντιδραστήρες και η προσθήκη ατμού γινόταν στον πρώτο αντιδραστήρα. Η πίεση κυμαινόταν από 4,5-77 bar, η θερμοκρασία εισόδου στους αντιδραστήρες από 315°C έως 538°C και ο λόγος H<sub>2</sub>/CO από 1 έως 3. Η συμπύκνωση του νερού και ο διαχωρισμός του CO<sub>2</sub> γίνονται μετά την έκτη βαθμίδα μεθανοποίησης.



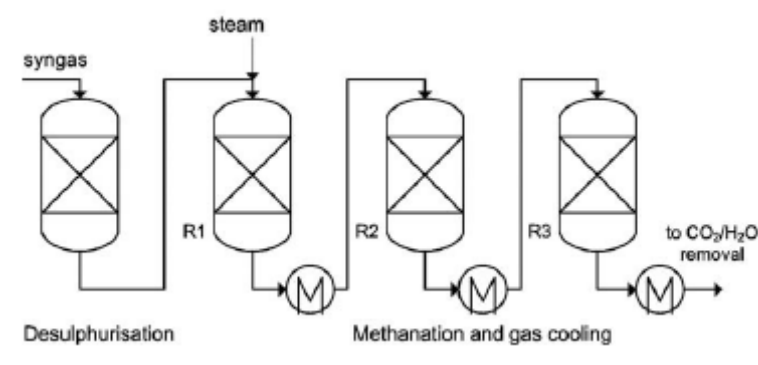
**Σχήμα 4.8:** Μεθανοποιητές σταθερής κλίνης της διαδικασίας RMP

#### 4.6.6 ICI/Koppers

Μία παρόμοια διαδικασία με την RMP, προτάθηκε από την πρώην ICI (Imperial Chemical Industries, Μ. Βρετανία). Ο στόχος της ήταν η παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου από το αέριο σύνθεσης του αεριοποιητή άνθρακα Koppers/Totzek. Αποτελούνταν από τρεις αδιαβατικούς αντιδραστήρες σταθερής κλίνης εν σειρά με ενδιάμεση ψύξη.

Η θερμοκρασία εισόδου στον πρώτο αντιδραστήρα ήταν ορισμένη στους 400°C και η προσθήκη ατμού ήταν τέτοια ώστε η θερμοκρασία εξόδου να μην υπερβαίνει τους 750 °C.

Ο καταλύτης που είχε χρησιμοποιηθεί ήταν κατά 60% οξείδιο του νικελίου και έδειξε καλή συμπεριφορά ως προς την ενεργότητα (activity) και την επιλεκτικότητα (selectivity) στο τεστ των 1500h. Δεν δημιουργήθηκε καμία μονάδα μεγάλης κλίμακας.

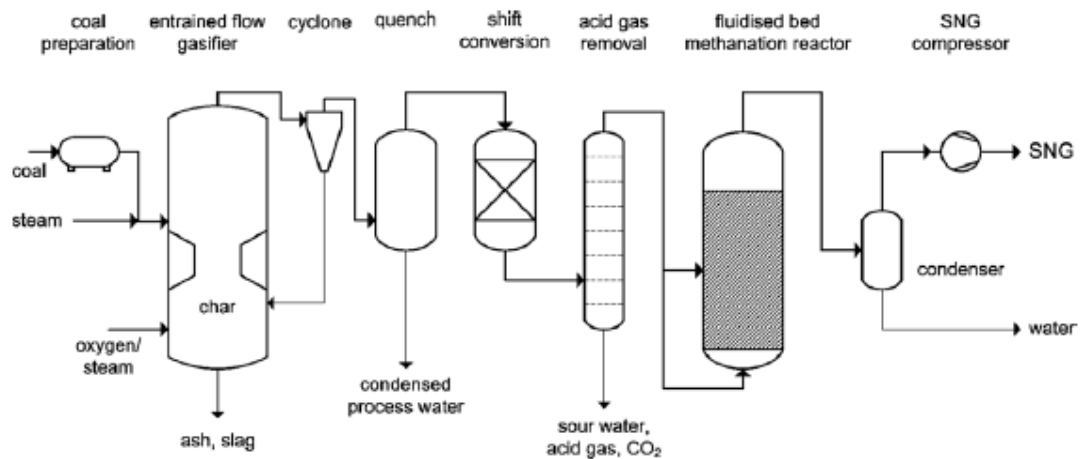


**Σχήμα 4.9:** Διαδικασία ICI μεθανοποίησης υψηλής θερμοκρασίας μίας κατεύθυνσης (χωρίς ανακύκλωση αερίου) [14]

#### 4.6.7 Bi-Gas project

Το πρόγραμμα Bi-Gas ξεκίνησε το 1963 με σκοπό την παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου (SNG) από άνθρακα. Ο άνθρακας αεριοποιούνταν σε έναν αντιδραστήρα ενσωματωμένης ροής με οξυγόνο και ατμό. Ο αντιδραστήρας συνίστατο από δύο βαθμίδες: Ο κονιοποιημένος άνθρακας εισαγόταν στην ανώτερη βαθμίδα και αντιδρούσε με ατμό και θερμό αέριο από την κατώτερη βαθμίδα, ώστε να μετατραπεί σε αέριο σύνθεσης και υπόλειμμα. Το υπόλειμμα αντιδρούσε με ατμό και οξυγόνο στην κατώτερη βαθμίδα παράγοντας την απαραίτητη θερμότητα για τις ενδόθερμες αντιδράσεις της ανώτερης βαθμίδας. Οι θερμοκρασίες στην ανώτερη και κατώτερη βαθμίδα είναι 1540°C και 927 °C αντίστοιχα. Στη συνέχεια το παραγόμενο αέριο ψυχόταν, εισαγόταν σε έναν αντιδραστήρα μετατόπισης και σε μία μονάδα

καθαρισμού, όπου απαλλαγόταν από το CO<sub>2</sub> και το H<sub>2</sub>S. Το επόμενο στάδιο ήταν η εισαγωγή του στον καταλυτικό αντιδραστήρα μεθανοποίησης. Ο μεθανοποιητής που είχε δημιουργηθεί ήταν ένας αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης που περιλάμβανε και μία δεύτερη είσοδο τροφοδοσίας και δύο εναλλάκτες θερμότητας τύπου U μέσα στον αντιδραστήρα.



**Σχήμα 4.10:** Διάγραμμα διαδικασίας Bi-Gas [14]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>

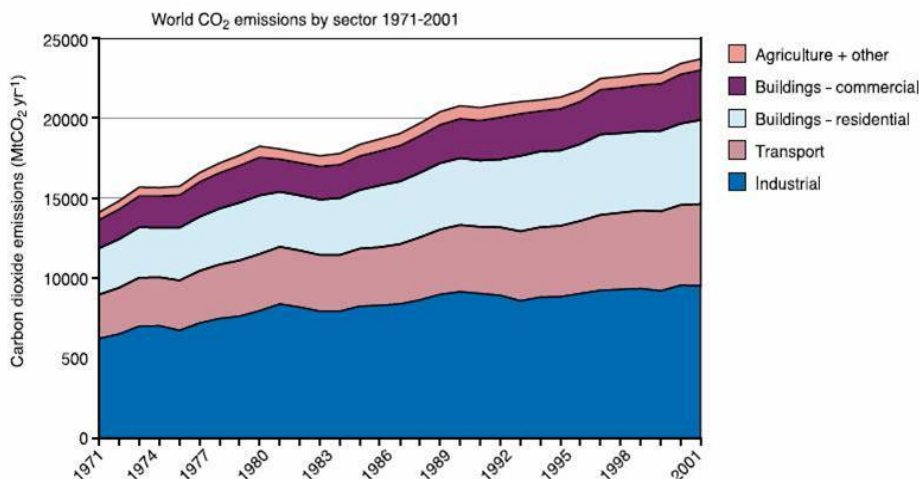
### ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

#### 5.1 Γενικά

Οι παγκόσμιες ενεργειακές απαιτήσεις αυξάνονται με ταχείς ρυθμούς λόγω της αύξησης του πληθυσμού και της βελτίωσης του βιοτικού επιπέδου. Οι αναπτυσσόμενες οικονομίες θα επιβαρύνουν ακόμα περισσότερο την κατάσταση. Υπολογίζεται ότι η Κίνα θα προσθέτει 25 GW κάθε έτος για τα επόμενα 20 χρόνια στην ηλεκτροπαραγωγική της ικανότητα. Αυτό ισοδυναμεί με ένα μεγάλο σταθμό παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος εβδομαδιαίως. Υπολογίζεται ότι για να μπορούμε να ικανοποιήσουμε τις ενεργειακές απαιτήσεις του μέλλοντος, σε 25 χρόνια από τώρα θα χρειαζόμαστε περίπου 50% περισσότερη ενέργεια από ότι χρειαζόμαστε σήμερα.

Αυτή η αύξηση στην ζήτηση και στην κατανάλωση ενέργειας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, στα οποία συμπεριλαμβάνεται και το διοξείδιο του άνθρακα. Το ενεργειακό μέλλον που προδιαγράφεται είναι σε πλήρη διαφωνία με την πρόσφατη 4η έκθεση της Διακυβερνητικής Επιτροπής για τις Κλιματικές Αλλαγές (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC ). Η IPCC προειδοποιεί για τις αρνητικές επιπτώσεις που θα έχουν στο κλίμα της γης οι συνεχώς αυξανόμενες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου.

Το πόσο σημαντικό είναι να αντιμετωπίσουμε την αύξηση των εκπομπών CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα φαίνεται και από την αύξηση τους τα προηγούμενα χρόνια ανά κατηγορία.[15]



Σχήμα 5.1: Αύξηση εκπομπών CO<sub>2</sub> ανά τομέα (1971-2001) [15]



Οι τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης CO<sub>2</sub> (CCS) ανήκουν στις πιο ελπιδοφόρες νέες τεχνολογίες που μπορούν να συμβάλουν άμεσα και σημαντικά στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου σε παγκόσμιο επίπεδο. Η διαδικασία περιλαμβάνει 3 βασικά στάδια:

- τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα από τις εκπομπές μεγάλων ενεργειακών και βιομηχανικών εγκαταστάσεων, προτού εισέλθουν στην ατμόσφαιρα
- τη μεταφορά και
- την επακόλουθη αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) σε υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς, με σκοπό τη μακροπρόθεσμη απομόνωσή του από την ατμόσφαιρα.

Σύμφωνα με την IPCC, η τεχνολογία CCS θα μπορούσε να συνεισφέρει μέχρι και 55% στην προσπάθεια περιορισμού των εκπομπών που απαιτείται μέχρι το 2100, για τη σταθεροποίηση των συγκεντρώσεων των ρύπων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα.

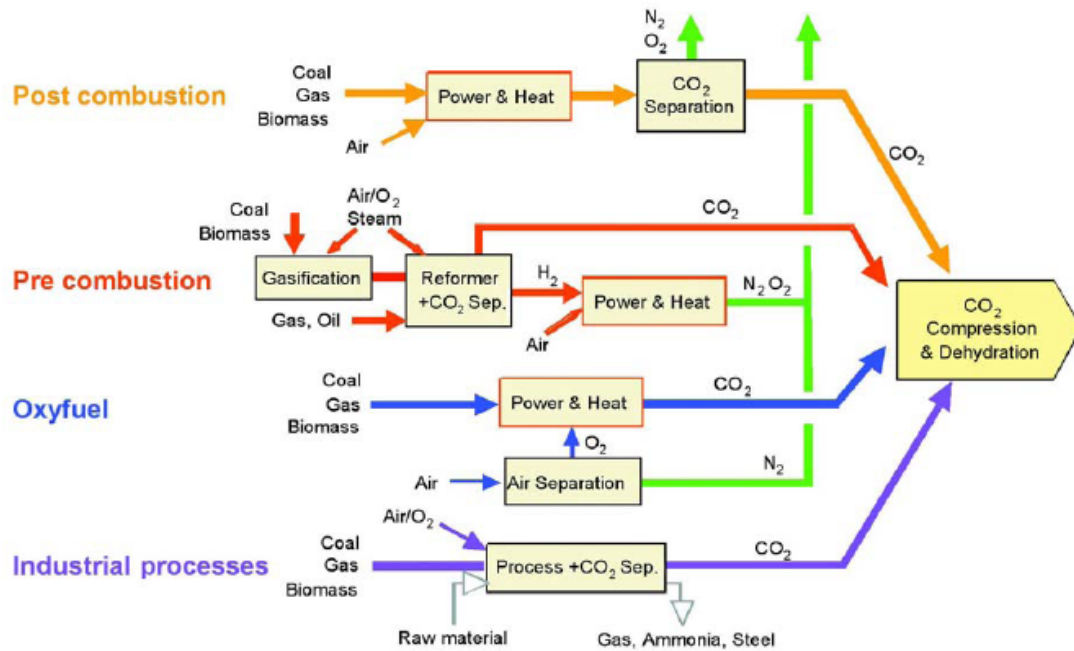
## **5.2 Βασικές Τεχνολογίες Δέσμευσης CO<sub>2</sub> σε θερμοηλεκτρικούς σταθμούς**

Οι τεχνολογίες δέσμευσης του CO<sub>2</sub> από θερμοηλεκτρικούς σταθμούς αναμένεται να συνεισφέρουν σημαντικά στη μείωση του φαινομένου του θερμοκηπίου σε παγκόσμια κλίμακα, λαμβάνοντας υπόψη ότι το παραγόμενο CO<sub>2</sub> από θερμοηλεκτρικούς σταθμούς αποτελεί περίπου το 1/3 των συνολικών εκπομπών CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα.

Οι κυριότερες εμπορικές ή υπό ανάπτυξη τεχνολογίες δέσμευσης CO<sub>2</sub> μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες:

- Διαχωρισμός CO<sub>2</sub> από το καυσαέριο
- Καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου
- Παραγωγή καυσίμου που δεν περιέχει άνθρακα
- Δέσμευση από βιομηχανικές διεργασίες

## Overview of CO<sub>2</sub> capture processes and systems



Σχήμα 5.2: Τεχνολογίες δέσμευσης CO<sub>2</sub> [16]

Για τη δέσμευση του CO<sub>2</sub> από θερμοηλεκτρικούς σταθμούς χρησιμοποιούνται οι τρεις πρώτες μέθοδοι.

### 5.2.1 Διαχωρισμός διοξειδίου του άνθρακα από το καυσαέριο

Οι ακόλουθες βασικές διεργασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> από το καυσαέριο σε μεγάλη κλίμακα:

- Απορρόφηση (διαχωρισμός του CO<sub>2</sub> με υγρό διάλυμα σε στήλη απορρόφησης)
- Προσρόφηση (διαχωρισμός του CO<sub>2</sub> με προσρόφηση αυτού σε κάποιο στερεό)
- Μembrάνες (διαχωρισμός του CO<sub>2</sub> βάση της αρχής της διαφορετικής διαπερατότητας των αερίων διαμέσου μεμβρανών)
- Κρυογενικές τεχνολογίες (Ψύξη ή συμπύκνωση του CO<sub>2</sub>)

Από τις τεχνολογίες που αναφέρθηκαν παραπάνω, η απορρόφηση αποτελεί την πιο ώριμη εμπορικά διαθέσιμη τεχνολογία, ενώ οι υπόλοιπες διεργασίες δεν είναι ανεπτυγμένες αρκετά ώστε να αποτελέσουν ελκυστικές εναλλακτικές λύσεις. Η διεργασία στηρίζεται στο διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> από ένα αέριο μίγμα αζώτου και οξυγόνου. Υπάρχουν δύο κατηγορίες απορρόφησης: η χημική και η φυσική. Όταν λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση, πρόκειται για χημική απορρόφηση και είναι κατάλληλη για υψηλές παροχές καυσαερίων (πάνω από 150 m<sup>3</sup>/s) και χαμηλή μερική πίεση CO<sub>2</sub> (<7 bar). Αντιθέτως η φυσική απορρόφηση είναι κατάλληλη για υψηλή μερική πίεση CO<sub>2</sub> στο καυσαέριο (>7 bar). Συνήθως σε θερμοηλεκτρικό σταθμό με καύσιμο λιγνίτη προτιμάται η χημική απορρόφηση.

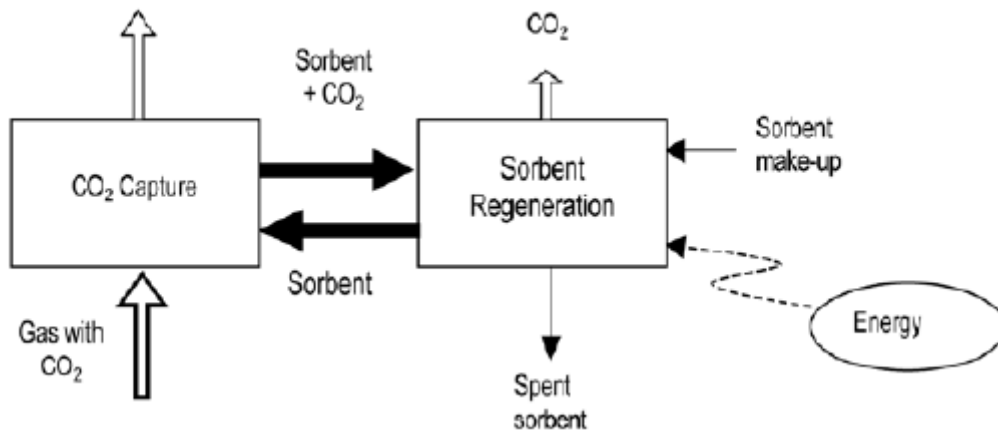
Η μέθοδος που χρησιμοποιείται κυρίως για την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα από τα καυσαέρια σε θερμοηλεκτρικούς σταθμούς είναι η έκπλυση με χημική απορρόφηση με μονο-αιθανολαμίνη (MEA).

Η μονο-αιθανολαμίνη (MEA) είναι ο διαλύτης που συνήθως χρησιμοποιείται, διότι:

- είναι η πιο φθηνή και
- μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε χαμηλές πιέσεις και συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub>.

Η συγκεκριμένη μέθοδος επιτυγχάνει δέσμευση ακόμα και 98% του διοξειδίου του άνθρακα από το καυσαέριο και μπορεί να δώσει καθαρότητα τελικού προϊόντος πάνω από 99%. Τα συστήματα MEA όμως απαιτούν χαμηλή συγκέντρωση της ουσίας στο υδατικό διάλυμα (περίπου 20% κ.β. παρουσία O<sub>2</sub>), ώστε να μην δημιουργηθούν προβλήματα διάβρωσης. Το καυσαέριο πρέπει να είναι απαλλαγμένο από SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> και καρβοξυλικά οξέα, γιατί αντιδρούν με την MEA οδηγώντας στην παραγωγή αλάτων.

Άλλοι γνωστοί χημικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι η Δι-γλυκολαμίνη (DGA), Δι-αιθανολαμίνη (DEA), Δι-ισοπροπυλαμίνη (DIPA), Τρι-αιθανολαμίνη (TEA), Μεθυλ-δι-αιθανολαμίνη (MDEA) και η αμμωνία.

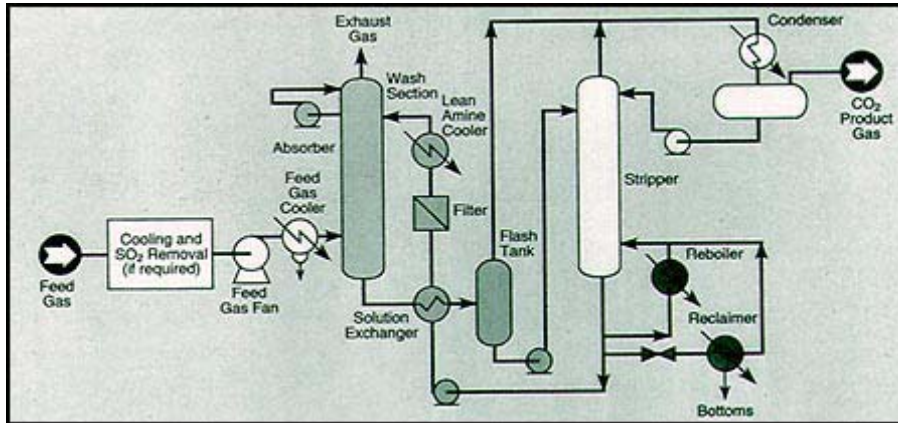


**Σχήμα 5.3:** Διαχωρισμός μέσω διαλύματος [16]

### Λειτουργία του συστήματος απορρόφησης CO<sub>2</sub>

- Το καυσαέριο, πριν την είσοδό του στη στήλη απορρόφησης, συμπιέζεται στα 1,3 bar και εισέρχεται από το κάτω μέρος.
- Το διάλυμα εισέρχεται στο άνω μέρος της στήλης απορρόφησης και κατευθύνεται προς τα κάτω.
- Το CO<sub>2</sub> απορροφάται από το υγρό διάλυμα μέσα στη στήλη απορρόφησης που λειτουργεί σε θερμοκρασία 40-60°C .
- Το καυσαέριο και το υγρό διάλυμα έρχονται σε επαφή κατ' αντιστροφή
- Στους 120-150 °C και σε χαμηλές πιέσεις πραγματοποιείται η αναγέννηση του πλούσιου σε CO<sub>2</sub> ρεύματος και στόχο έχει την απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> από το διάλυμα απορρόφησης.
- Το διάλυμα, που είναι απαλλαγμένο πλέον από CO<sub>2</sub> και που έχει θερμανθεί, αποδίδει την θερμότητά του στο ρεύμα του CO<sub>2</sub> και επιστρέφει στη στήλη απορρόφησης.

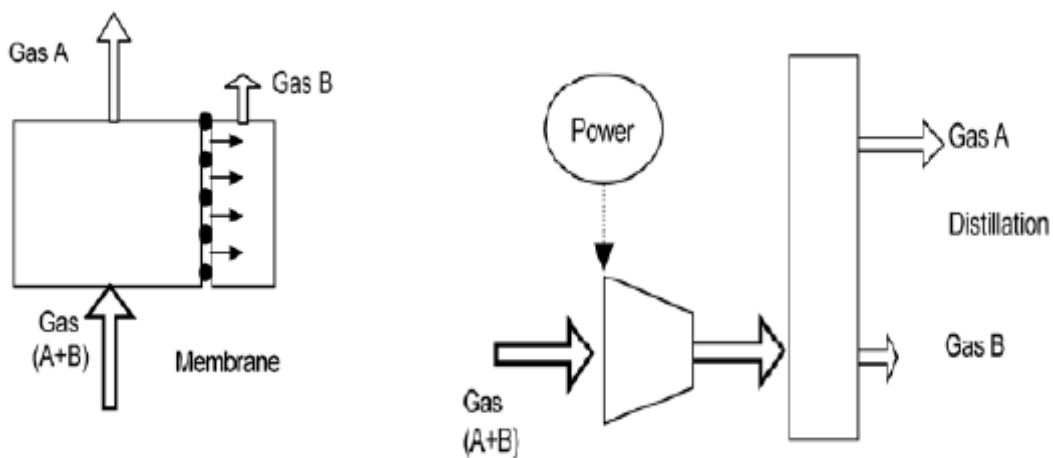
Ο περιορισμός της θερμοκρασίας της διαδικασίας αναγέννησης οφείλεται στο γεγονός ότι σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 125°C δημιουργούνται συνθήκες αποσύνθεσης του διαλύματος αλκανοαμίνης.



**Σχήμα 5.4:** Διεργασία χημικής απορρόφησης  $CO_2$  από τα καυσαέρια.[15]

Η MEA έχει δείκτη επικινδυνότητας 3 για την υγεία και 2 για ευφλεκτότητα κατά NFPA ,(National Fire Protection Association) άρα είναι μία επικίνδυνη ουσία. Επίσης πρέπει να προβλεφθούν μέτρα για τη διαχείριση της αποβαλλομένης MEA από τον αναγεννητή.

Οι δύο άλλες μέθοδοι περιγράφονται στο ακόλουθο σχήμα.



**Σχήμα 5.5:** α) Διαχωρισμός με μεμβράνες και β) κρυογενική μέθοδος διαχωρισμού  $CO_2$  [16]

Η ενέργεια που καταναλώνεται αντιστοιχεί στο 80% της συνολικής ενέργειας που απαιτεί η διαδικασία της χημικής απορρόφησης. Τελικά, η παραγωγή ενέργειας μειώνεται κατά 20% και ο βαθμός απόδοσης του σταθμού κατά 11-14 εκατοστιαίες μονάδες. Για έναν τυπικό σταθμό, το ποσοστό απομάκρυνσης για οικονομική λειτουργία του συστήματος όταν η περιεκτικότητα του καυσαερίου σε  $CO_2$  είναι 3% είναι 85%, ενώ για περιεκτικότητα 8% είναι 90-92%.

## 5.2.2 Καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου (oxy-fuel)

Η λειτουργία αυτής της μεθόδου βασίζεται στην εξής λογική: Όταν το καύσιμο, π.χ. λιγνίτης ή φυσικό αέριο, καίγεται με καθαρό οξυγόνο αντί για αέρα, τότε το καυσαέριο που θα παραχθεί αποτελείται κυρίως από CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O. Κατά συνέπεια, αν συμπυκνώσουμε το νερό, θα διαχωρίσουμε ταυτόχρονα και το CO<sub>2</sub>. Η συμπύκνωση του νερού επιτυγχάνεται με ψύξη του αερίου. Στη συνέχεια το ρεύμα του διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να συμπιεστεί και να μεταφερθεί στην τοποθεσία αποθήκευσης. Η τεχνολογία όμως βρίσκεται ακόμη σε επιδεικτική φάση.

### Πιθανές εφαρμογές της μεθόδου

- Σε ατμοηλεκτρικούς σταθμούς
- Σε αεριοστροβλικές μονάδες
- Σε σταθμούς συνδυασμένου κύκλου με καύσιμο φυσικό αέριο
- Σε συστήματα συνδυασμένου κύκλου με αεριοποίηση

Το καθαρό οξυγόνο που είναι απαραίτητο για την διαδικασία παράγεται από μονάδα διαχωρισμού του αέρα (Air Separation Unit) με τη βοήθεια της κρυογενικής μεθόδου, η οποία αποτελεί την πιο κατάλληλη τεχνολογία διαχωρισμού του αζώτου από τον αέρα.

### Στάδια της κρυογενικής μεθόδου

1. Συμπύεση του αέρα με ενδιάμεσες ψύξεις. Το επίπεδο συμπίεσης είναι περίπου 5,5 bar και προτείνονται τα ακόλουθα στάδια συμπίεσης 1,013-1,53 bar , 1,53-2,35 bar, 2,35-3,6 bar και 3,6-5,5 bar και οι ενδιάμεσες ψύξεις είναι στους 25 °C
2. Ψύξη του αέρα περίπου στους 11,5 °C
3. Απομάκρυνση της υγρασίας και άλλων σωματιδίων με τη μέθοδο της προσρόφησης.
4. Υγροποίηση του αέρα (-180 °C)
5. Απομάκρυνση του αζώτου σε στήλη απόσταξης

Η διαδικασία διαχωρισμού του αέρα είναι δυνατό να καταναλώσει έως και το 15% της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας του σταθμού . Η καθαρότητα του

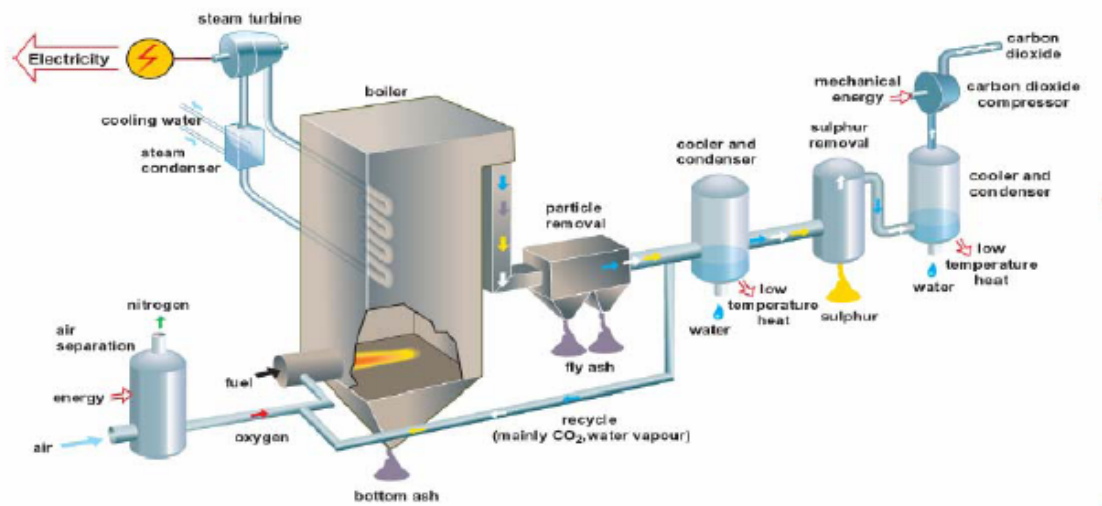
οξυγόνου παρουσιάζει σημαντική επίδραση όσον αφορά την κατανάλωση ισχύος από τη μονάδα διαχωρισμού του αέρα. Η καθαρότητα που μπορεί να επιτύχει η κρυογενική μονάδα διαχωρισμού του αέρα είναι έως και 99,7%. Για καθαρότητα οξυγόνου μικρότερη του 95%, η κατανάλωση ισχύος μειώνεται, καθώς το επίπεδο της απαιτούμενης συμπίεσης του αέρα μειώνεται. Από την άλλη μεριά, για καθαρότητα οξυγόνου πάνω από 97%, η κατανάλωση ισχύος αυξάνεται απότομα, γιατί σε αυτή την περίπτωση πρέπει να διαχωριστεί και το αργό. Η βέλτιστη επιλογή για την καθαρότητα του οξυγόνου που παράγεται από τη μονάδα διαχωρισμού είναι 95% .

Η καύση με καθαρό οξυγόνο οδηγεί σε πολύ υψηλή θερμοκρασία καύσης στην εστία. Για να μειωθεί η θερμοκρασία αυτή, ένα μέρος του καυσαερίου ανακυκλοφορεί στο θάλαμο καύσης. Στην περίπτωση εφαρμογής της τεχνολογίας καύσης με οξυγόνο σε ήδη υπάρχοντα σταθμό, τόσο η θερμοκρασία όσο και η παροχή του καυσαερίου πρέπει να κυμαίνονται στα επίπεδα της συμβατικής καύσης με αέρα. Αναφέρεται ότι κατά την εφαρμογή της τεχνολογίας σε λέβητα μεγάλης εγκατάστασης παραγωγής ενέργειας, περίπου τα 2/3 της παροχής του καυσαερίου στην έξοδο της εστίας πρέπει να ανακυκλοφορεί .

Η διαχείριση του ρεύματος καυσαερίου που απομακρύνεται από το λέβητα έχει τα ακόλουθα στάδια:

- Ψύξη του καυσαερίου για απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του νερού
- Συμπίεση, ώστε το καυσαέριο να μεταβεί στην υγρή φάση
- Αφύγγραση με TEG (Tri-Ethylene Glycol) για την απομάκρυνση του νερού που έχει απομείνει, με σκοπό την αποφυγή της διάβρωσης κατά τη μεταφορά
- Περαιτέρω ψύξη του προϊόντος
- Απομάκρυνση των συστατικών που δεν έχουν συμπυκνωθεί, όπως  $N_2$ ,  $O_2$  και Ar
- Συμπίεση μέχρι το σημείο που απαιτείται για τη μεταφορά του προϊόντος.

Η καθαρότητα του οξυγόνου καθώς και η εισαγωγή αέρα στο λέβητα είναι δυνατό να μειώσουν την ικανότητα απομάκρυνσης του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται κατά την καύση .



Σχήμα 5.6: Μονάδα καύσης σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου [16]

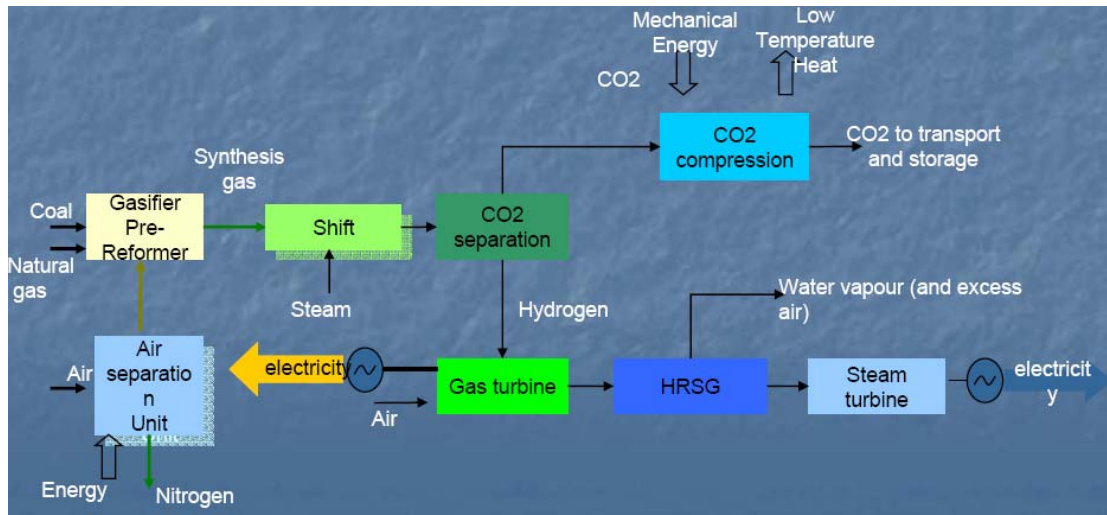
### 5.2.3 Παραγωγή καυσίμου χωρίς άνθρακα

Σύμφωνα με αυτή την τεχνολογία, ο άνθρακας απομακρύνεται από το καύσιμο πριν αυτό οδηγηθεί για καύση. Στην τυπική διαδικασία του συνδυασμένου κύκλου με αεριοποίηση (IGCC), το στερεό καύσιμο κονιοποιείται και διαλύεται σε νερό. Στη συνέχεια το διάλυμα θερμαίνεται με οξυγόνο ή αέρα περίπου στους 1300 K και παράγεται ένα αέριο μίγμα που αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες και μονοξειδίο του άνθρακα. Ακολουθεί αντίδραση μετατροπής του μονοξειδίου του άνθρακα σε διοξειδίο του άνθρακα και νερό (CO shift). Η αντίδραση αυτή είναι εξώθερμη. Το αέριο καύσιμο που τελικά παράγεται περιέχει  $H_2$  και  $CO_2$ . Λόγω της υψηλής μερικής πίεσης του  $CO_2$  στο αέριο μίγμα, η μέθοδος της φυσικής απορρόφησης αποτελεί μια πιθανή λύση για το διαχωρισμό του  $CO_2$  από το  $H_2$  στο αέριο καύσιμο. Μεμβράνες διαχωρισμού του  $H_2$  μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν.

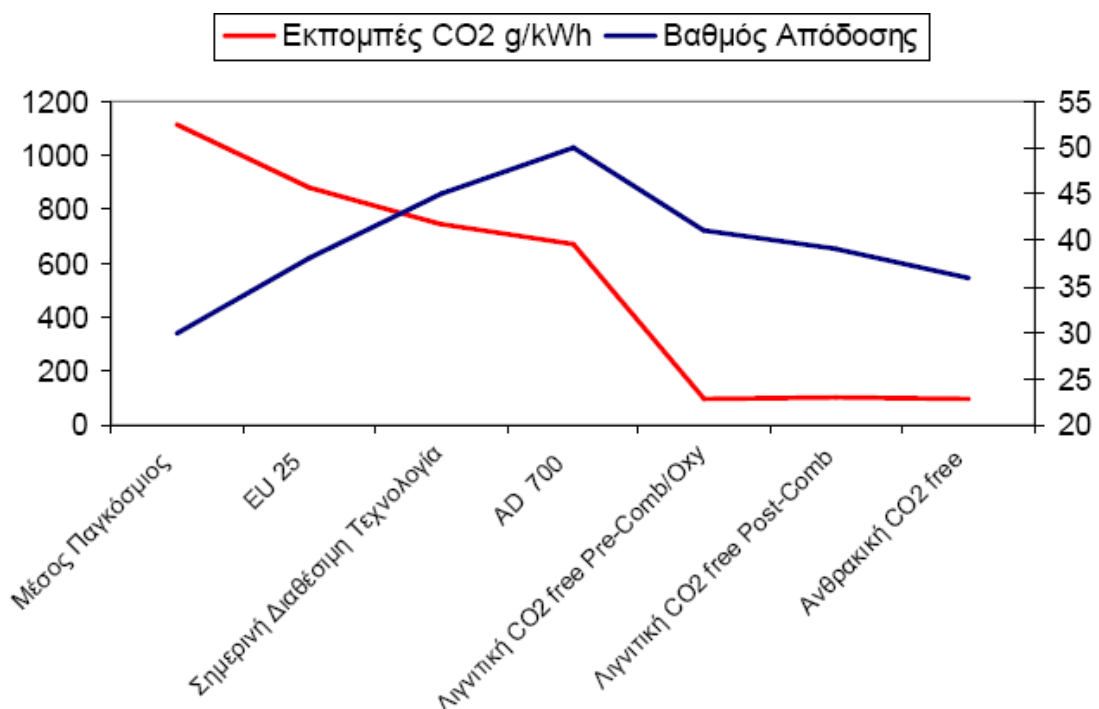
Μια άλλη μέθοδος για την απομάκρυνση του άνθρακα από το καύσιμο, που βασίζεται στην ίδια κύρια μεθοδολογία που προαναφέρθηκε, είναι η ταυτόχρονη πραγματοποίηση των τριών αντιδράσεων, και συγκεκριμένα της αεριοποίησης, της μετατροπής του CO και της απομάκρυνσης του  $CO_2$ . Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται υπό τις ίδιες συνθήκες στον ίδιο αντιδραστήρα. Κατά τη συνήθη διαδικασία, η αεριοποίηση λαμβάνει χώρα στους 1273 K, ενώ η αντίδραση μετατροπής του CO σε  $CO_2$  στους 673 K. Η δέσμευση  $CO_2$  με CaO είναι ενδεικνυόμενη μέθοδος και πραγματοποιείται



στους 1100 K. Δύο κλίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν, η μία για την αεριοποίηση του καυσίμου, τη μετατροπή του CO και τη δέσμευση του CO<sub>2</sub> και η άλλη για την αναγέννηση του παραγόμενου CaCO<sub>3</sub> προς CaO. Το πλούσιο σε H<sub>2</sub> παραγόμενο καύσιμο εξέρχεται από τον πρώτο αντιδραστήρα ενώ το CO<sub>2</sub> από τον δεύτερο. Σε αυτή τη διεργασία αναμένεται μείωση της κατανάλωσης ισχύος της τάξης του 20-25%, σε σχέση με τη συνήθη διαδικασία παραγωγής καυσίμου χωρίς άνθρακα . [18]



Σχήμα 5.7: Διαδικασία εξανθράκωσης καυσίμου [16]



Σχήμα 5.8: Εξέλιξη των εκπομπών CO<sub>2</sub> και του βαθμού απόδοσης με και χωρίς CCS [17]

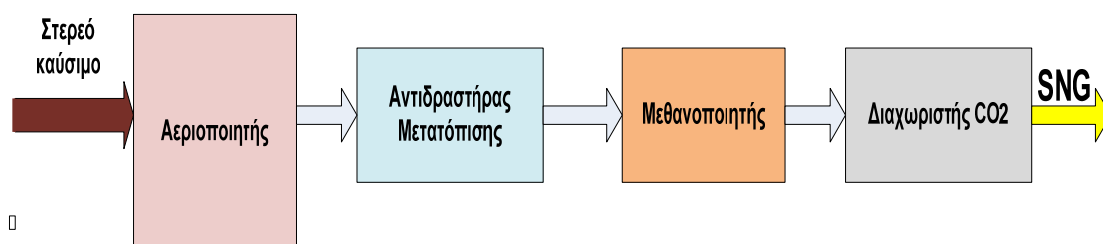
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>

### ΣΤΑΔΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ ΑΠΟ ΑΛΛΟΘΕΡΜΙΚΗ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΑ

#### 6.1 Γενικά

Στο παρόν κεφάλαιο θα ασχοληθούμε με την παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου (substitute natural gas) ή όπως κοινώς ονομάζεται SNG μέσω της αλλοθερμικής αεριοποίησης του γαιάνθρακα.

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: Το στερεό καύσιμο εισέρχεται σε έναν αλλοθερμικό αεριοποιητή, απ' όπου προκύπτει ένα αέριο πλούσιο σε υδρογόνο ( $H_2$ ) και μονοξείδιο του άνθρακα ( $CO$ ), το οποίο ονομάζεται αέριο σύνθεσης (syngas). Το αέριο αυτό, αφού καθαριστεί από το  $H_2S$ , τα αλκάλια, τα βαρέα μέταλλα και τις πίσσες που περιέχει, εισέρχεται στον αντιδραστήρα μετατόπισης νερού-αερίου (Shift Reactor) και στη συνέχεια στον μεθανοποιητή (Methanator). Μέσα στον μεθανοποιητή συμβαίνουν διάφορες αντιδράσεις, παρουσία καταλύτη, οι οποίες οδηγούν σε αύξηση του ποσοστού μεθανίου στο αέριο. Στη συνέχεια το αέριο συμπυκνώνεται ώστε να αφαιρεθεί ο υδρατμός και οδηγείται στην μονάδα δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ). Πλέον το συνθετικό φυσικό αέριο (substitute natural gas) είναι έτοιμο για χρήση, είτε στο δίκτυο του φυσικού αερίου είτε ως αέριο καύσιμο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τα παραπάνω απεικονίζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί:



**Σχήμα 6.1:** Περιγραφή της διαδικασίας παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου

Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με δύο σενάρια:

- Αεριοποίηση γαιάνθρακα σε μονάδα ισχύος εισόδου 5 MW για χρήση του παραγόμενου συνθετικού φυσικού αερίου (substitute natural gas) στο δίκτυο φυσικού αερίου

- Αεριοποίηση γαιάνθρακα σε μονάδα ισχύος εισόδου 50 MW για χρήση του παραγόμενου συνθετικού φυσικού αερίου (substitute natural gas) σε συνδυασμένο κύκλο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Τα στάδια της κάθε διαδικασίας είναι τα ακόλουθα:

#### Μονάδα Αεριοποίησης γαιάνθρακα 5MW

1. Αεριοποίηση του γαιάνθρακα και παραγωγή αέριου φορέα ενέργειας
2. Καθαρισμός του αερίου από  $H_2S$ , αλκάλια, βαρέα μέταλλα και πίσσες
3. Εισαγωγή του αερίου σύνθεσης στον αντιδραστήρα μετατόπισης νερού-αερίου (Shift Reactor)
4. Εισαγωγή του αερίου στον Μεθανοποιητή (Methanator)
5. Δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ )
6. Παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου (substitute natural gas)
7. Χρήση του συνθετικού φυσικού αερίου στο δίκτυο

#### Μονάδα αεριοποίησης γαιάνθρακα 50MW

1. Αεριοποίηση του γαιάνθρακα και παραγωγή αέριου φορέα ενέργειας
2. Καθαρισμός του αερίου από  $H_2S$ , αλκάλια, βαρέα μέταλλα και πίσσες
3. Εισαγωγή του αερίου σύνθεσης στον αντιδραστήρα μετατόπισης νερού-αερίου (Shift Reactor)
4. Εισαγωγή του αερίου στον Μεθανοποιητή (Methanator)
5. Δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ )
6. Παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου (substitute natural gas)
7. Χρήση του συνθετικού φυσικού αερίου ως καύσιμο σε μονάδα συνδυασμένου κύκλου
8. Παραγωγή Ρεύματος

## **6.2 Αεριοποίηση Άνθρακα**

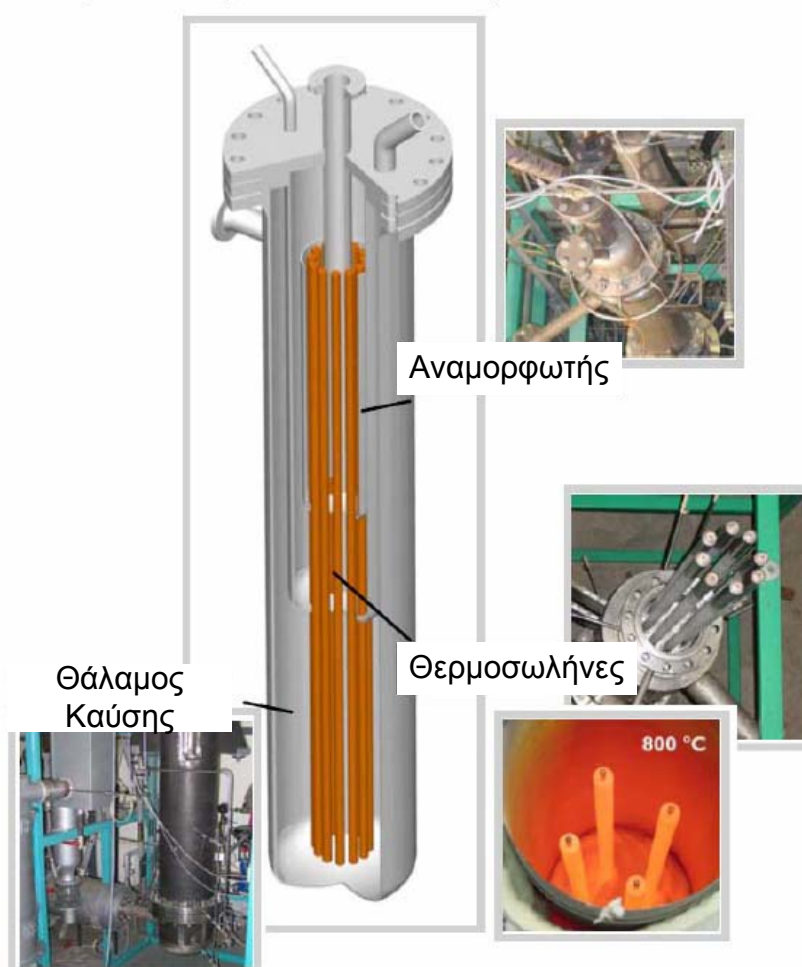
Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε, ώστε να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της αεριοποίησης είναι ο Αναμορφωτής Βιομάζας Σωλήνων Θερμότητας (Biomass Heatpipe Reformer). Ο αλλοθερμικός αυτός αεριοποιητής δημιουργήθηκε στο Πολυτεχνείο του Μονάχου (Technische Universität München) στο διάστημα 1999-2007 και χρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση κατά την διάρκεια του 5<sup>ου</sup> Πλαισίου Στήριξης. Το πρόγραμμα αυτό στοχεύει στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για αειφόρα συστήματα ενέργειας. Προφανώς, αντί για βιομάζα χρησιμοποιήσαμε ως ύλη τροφoδοσίας τον γαιάνθρακα.

### 6.2.1 Δομή του αεριοποιητή

Ο αντιδραστήρας αποτελείται από τρία κύρια μέρη, τα οποία είναι τα εξής:

- Αναμορφωτής (Reformer)
- Θάλαμος Καύσης (Combustion Chamber)
- Θερμοσωλήνες ( Heatpipes)

Τα κύρια μέρη του αντιδραστήρα φαίνονται στον ακόλουθο σχήμα:

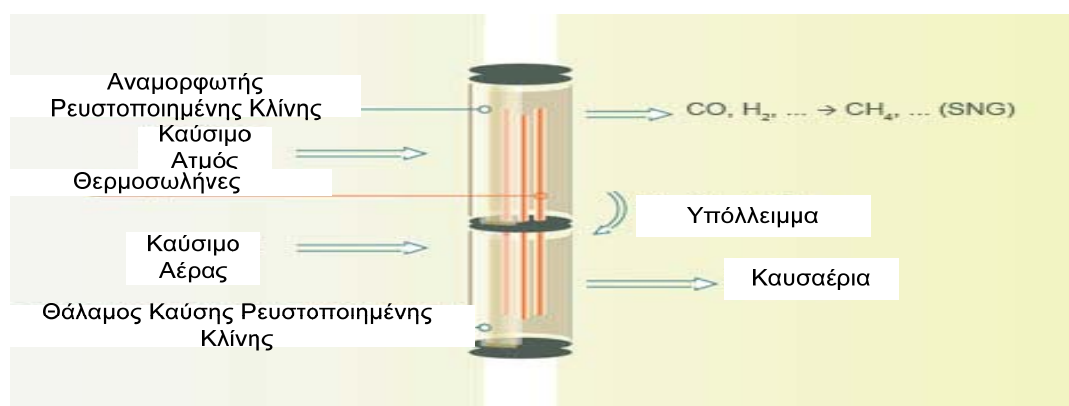


**Σχήμα 6.2:** Κύρια τμήματα του αναμορφωτή βιομάζας σωλήνων θερμότητας (BioHPR) [ 3]

Το πρώτο μέρος είναι ο αεριοποιητής ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία , ο οποίος ονομάζεται Αναμορφωτής (Reformer). Το στερεό καύσιμο τροφοδοτείται μέσα στον αντιδραστήρα από την κορυφή μέσω ενός ειδικά σχεδιασμένου συστήματος χροανών. Η αεριοποίηση λαμβάνει χώρα

είτε σε ατμοσφαιρική πίεση είτε σε πίεση έως 6 bar. Το αέριο που παράγεται από τον Αναμορφωτή (Reformer) οδηγείται σε ένα φίλτρο άμμου (sand filter). Αυτό το ενσωματωμένο φίλτρο άμμου παγιδεύει τα στερεά σωματίδια που υπάρχουν στο παραγόμενο αέριο, με σκοπό να τα μεταφέρει στο Θάλαμο Καύσης. Αφού το αέριο περάσει από έναν κυκλώνα και ένα κεραμικό ή μεταλλικό φίλτρο, το παραγόμενο αέριο είναι έτοιμο για περαιτέρω χρήση, π.χ. σε έναν αεριοστρόβιλο ή σε κυψέλες καυσίμου. Η τέφρα και τα στερεά σωματίδια που συγκρατώνται από το ενσωματωμένο φίλτρο εισέρχονται στον Θάλαμο Καύσης με την βοήθεια ενός σιφονιού, το οποίο διαχωρίζει τον αεριοποιητή και τα φίλτρα από τον Θάλαμο Καύσης. Θερμοσωλήνες υγρών μετάλλων που περιέχουν νάτριο μεταφέρουν την θερμότητα από τον Θάλαμο Καύσης στον Αναμορφωτή (Reformer).

Σχηματικά η λειτουργία του αντιδραστήρα απεικονίζεται ως εξής:



**Σχήμα 6.3:** Λειτουργία του Αναμορφωτή Βιομάζας Σωλήνων Θερμότητας [19]

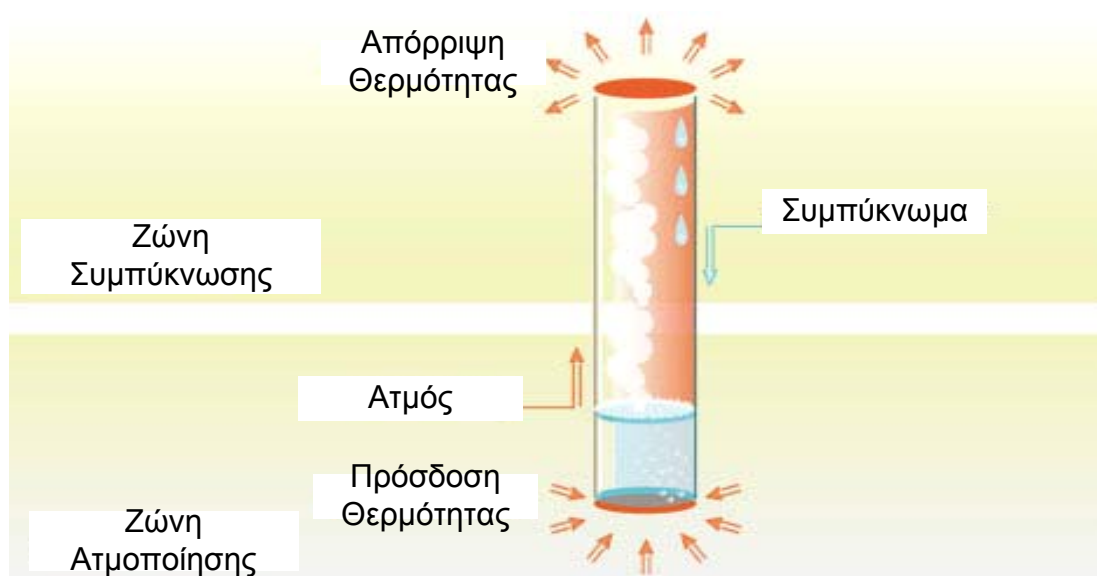
### 6.2.2 Πρόσδοση Θερμότητας με Θερμοσωλήνες

Η κύρια τεχνική πρόκληση που σχετίζεται με τους αλλοθερμικούς αεριοποιητές είναι η μεταφορά της θερμότητας μέσα στον αναμορφωτή, διατηρώντας όσο το δυνατόν μικρότερο το χώρο που απαιτείται για την επίτευξη της μεταφοράς θερμότητας. Οι συμβατικοί εναλλάκτες θερμότητας δεν είναι σε θέση να μεταφέρουν την «θερμική πυκνότητα» που είναι απαραίτητη για την αεριοποίηση, λόγω των πολύ μικρών συντελεστών μεταφοράς θερμότητας. Επίσης, οι εναλλάκτες απαιτούν μια μεγαλύτερη θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ της πηγής (Θάλαμος Καύσης) και της

απόρριψης θερμότητας (Αναμορφωτής). Κατά την λειτουργία όμως του BioHPR ο θάλαμος καύσης και ο αναμορφωτής βρίσκονται σε ίδια σχεδόν θερμοκρασία.

Η χρήση θερμοσωλήνων αποτελεί καινοτόμο λύση, γιατί βοηθά στην αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων, καθώς επιτρέπει την μεταφορά θερμότητας σε «χώρους» με μικρή θερμοκρασιακή διαφορά και επιτυγχάνοντας μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα.

Οι θερμοσωλήνες είναι κλειστοί σωλήνες, γεμάτοι με ένα εργαζόμενο μέσο. Το εργαζόμενο μέσο, π.χ. νάτριο ή κάλιο, ατμοποιείται στην ζώνη θέρμανσης και, καθώς είναι ελαφρύτερο, οδεύει προς την πάνω πλευρά του σωλήνα και συμπυκνώνεται στην ζώνη ψύξης. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνονται πολύ μεγαλύτεροι συντελεστές μεταφοράς θερμότητας. Η δομή των θερμοσωλήνων φαίνεται στο σχήμα 6.4. [3, 19]



**Σχήμα 6.4:** Δομή των Θερμοσωλήνων (Heatpipes) [19]

### 6.2.3 Αντιδράσεις Αεριοποίησης

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 3, οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια της αεριοποίησης χωρίζονται σε ετερογενείς και ομογενείς.

**Πίνακας 6.1: Ετερογενείς Αντιδράσεις Αεριοποίησης[3]**

$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta H_R = -406 \text{ kJ/mol}$	Οξείδωση του άνθρακα	Εξώθερμη
$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	$\Delta H_R = -123 \text{ kJ/mol}$	Μερική Οξείδωση του άνθρακα	Εξώθερμη
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$\Delta H_R = +119 \text{ kJ/mol}$	Ετερογενής αντίδραση νερού-αερίου	Ενδόθερμη
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$\Delta H_R = +162 \text{ kJ/mol}$	Αντίδραση Boudouard	Ενδόθερμη
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	$\Delta H_R = -87 \text{ kJ/mol}$	Αεριοποίηση του υδρογόνου	Εξώθερμη

**Πίνακας 6.2: Ομογενείς Αντιδράσεις Αεριοποίησης [3]**

$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta H_R = -283 \text{ kJ/mol}$	Οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα	Εξώθερμη
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$\Delta H_R = -242 \text{ kJ/mol}$	Οξείδωση του υδρογόνου	Εξώθερμη
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$\Delta H_R = -802 \text{ kJ/mol}$	Οξείδωση του μεθανίου	Εξώθερμη
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H_R = -42 \text{ kJ/mol}$	Αντίδραση μετατόπισης	Εξώθερμη
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	$\Delta H_R = +206 \text{ kJ/mol}$	Αντίδραση αναμόρφωσης	Ενδόθερμη

#### 6.2.4 Σημαντικές Παράμετροι της Αεριοποίησης

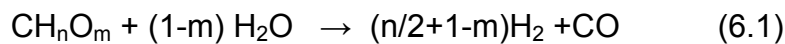
Οι κυριότερες παράμετροι που επηρεάζουν την σύσταση του αερίου που προκύπτει από τον αεριοποιητή είναι:

- Σίγμα  $\sigma$

Όπως ήδη αναφέραμε, το μέσο αεριοποίησης που χρησιμοποιούμε είναι ο ατμός. Η ποσότητα του ατμού που θα εισαχθεί μέσα στον αντιδραστήρα είναι σημαντικός παράγοντας της αεριοποίησης. Η παράμετρος  $\sigma$  (σίγμα) είναι χαρακτηριστικό των αλλοθερμικών αεριοποιητών και αντιστοιχεί στην περίσσεια ατμού της διαδικασίας αεριοποίησης. Λόγω του ότι η ρευστοποίηση της κλίνης του αναμορφωτή γίνεται με ατμό, πρέπει να προσέξουμε δύο παραμέτρους που είναι σημαντικοί για την λειτουργία του αντιδραστήρα και σχετίζονται με την ποσότητα του ατμού που εισέρχεται στον αεριοποιητή:

- Η παροχή ατμού πρέπει να εξασφαλίζει την ρευστοποίηση της κλίνης σε όλα τα φορτία
- Η εισαγωγή ατμού στον αεριοποιητή πρέπει να είναι αρκετά υψηλή ώστε να εξασφαλίζεται η επαρκής αναμόρφωση του στερεού καυσίμου και των καταλοίπων.

Η περίσσεια ατμού μπορεί να προσδιοριστεί λαμβάνοντας υπόψιν την γενική αντίδραση αναμόρφωσης, η οποία έχει ως εξής:



Η ελάχιστη αναλογία νερού που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση είναι:

$$x_{D,\min} \left[ \frac{\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{kg}_{\text{CH}_n\text{O}_m}} \right] = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CH}_n\text{O}_m}} * (1-m) = \frac{18}{12+n+16*m} * (1-m), \quad (6.2)$$

όπου  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  : το μοριακό βάρος του νερού και

$M_{\text{CH}_n\text{O}_m}$  : το μοριακό βάρος του καυσίμου.

Η παροχή μάζας που θεωρητικά απαιτείται για την πλήρη αεριοποίηση του καυσίμου είναι:

$$m_{D,\min} \left[ \frac{\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{sec}} \right] = x_{D,\min} * \dot{m}_B \quad (6.3)$$

όπου στην εξίσωση αυτή  $\dot{m}_B$  είναι η παροχή καυσίμου στον αεριοποιητή σε

$$\left[ \frac{\text{kg}_{\text{CH}_n\text{O}_m}}{\text{sec}} \right].$$

Συμβολίζοντας με  $\dot{m}_D$  τον εισερχόμενο ατμό στον αεριοποιητή, ο λόγος περίσσειας ατμού  $\sigma$  προσδιορίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\sigma = \frac{\dot{m}_D}{\dot{m}_{D,\min}} \quad (6.4)$$

Πρέπει πάντα να υπολογίζουμε το  $x_{D,\min}$  που αντιστοιχεί στο καύσιμο που χρησιμοποιείται.



- Πίεση

Η αλλαγή στην πίεση του Αναμορφωτή επιδρά στην χημική ισορροπία των αντιδράσεων. Σύμφωνα με την αρχή του Le Châtelier, όταν η πίεση αυξάνεται, η θέση ισορροπίας της αντίδρασης μετακινείται προς μεγαλύτερα μόρια. Συνεπώς, η αντίδραση μετατόπισης ( $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ ) και η αντίδραση οξειδωσης του άνθρακα ( $C + O_2 \rightarrow CO_2$ ) είναι ουδέτερες στην αλλαγή της πίεσης, καθώς ο αριθμός των μορίων στο αριστερό μέλος της αντίδρασης είναι ίδιος με αυτόν στο δεξί. Τα μόρια που μας ενδιαφέρουν είναι αυτά που βρίσκονται στην αέρια φάση, γι' αυτό και η αντίδραση της οξειδωσης του άνθρακα δεν επηρεάζεται από την αλλαγή της πίεσης, αφού στο αριστερό μέλος έχουμε 1 μόριο  $O_2$  και στο δεξί 1 μόριο  $CO_2$ . Όμως, όλες οι υπόλοιπες αντιδράσεις εξαρτώνται από την πίεση και έτσι αυτή η παράμετρος παίζει σημαντικό ρόλο στην σύσταση του παραγόμενου αερίου. Με την αύξηση της πίεσης η αντίδραση αναμόρφωσης ( $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ ) μετακινεί την ισορροπία της προς την παραγωγή περισσότερου  $CH_4$  και  $H_2O$ .

- Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο σε όλες τις χημικές αντιδράσεις, όχι μόνο λόγω της χημικής ισορροπίας αλλά και της χημικής κινητικής των αντιδράσεων. Με άλλα λόγια, όταν η θερμοκρασία είναι υψηλή, το παραγόμενο αέριο είναι πιο κοντά στην χημική ισορροπία, καθώς η ταχύτητα της αντίδρασης είναι επίσης υψηλότερη. Η αντίδραση αναμόρφωσης ( $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ ) είναι ισχυρά ενδόθερμη ( $\Delta H_R = +206 \text{ kJ/mol}$ ) και για αυτόν το λόγο, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί την θέση της χημικής ισορροπίας προς τα προϊόντα.

- Παροχή καυσίμου

Η παροχή καυσίμου επηρεάζει την σύσταση του παραγόμενου αερίου. Όταν η παροχή μάζας του καυσίμου που εισέρχεται στον αεριοποιητή αυξάνεται, αυξάνεται και η παροχή μάζας του αερίου που παράγεται και κατά συνέπεια η ταχύτητα ρευστοποίησης της κλίνης είναι υψηλότερη και ο χρόνος παραμονής του αερίου σ' αυτήν μικρότερος. Έτσι, οι αντιδράσεις αναμόρφωσης (Reforming) και μετατόπισης (Shift) δεν ολοκληρώνονται και το ποσοστό του υδρογόνου στο αέριο είναι μικρότερο. Αντιθέτως, το ποσοστό του μεθανίου στο αέριο, αυξάνεται με αύξηση της παροχής μάζας.

### 6.2.5 Καθαρισμός Αερίου Σύνθεσης (Syngas)

Το αέριο που προκύπτει από την αεριοποίηση (αέριο σύνθεσης), εκτός από τα βασικά συστατικά του, περιέχει και πολλές «ακαθαρσίες». Γι' αυτό το λόγο είναι σημαντικό να υποστεί τις κατάλληλες τεχνικές καθαρισμού, πριν την περαιτέρω χρήση του.

Η σύσταση του αερίου σύνθεσης είναι πολύ σημαντική. Όταν η σύσταση είναι γνωστή, η θερμογόνος ικανότητά του είναι επίσης γνωστή. Άρα το αέριο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μια μηχανή για παραγωγή ενέργειας, καθώς, λόγω της γνωστής θερμογόνου ικανότητας, ο έλεγχός της είναι εύκολος. Όμως και στην περίπτωση που το αέριο θα υποστεί περαιτέρω καταλυτικές διαδικασίες, όπως η μεθανοποίηση, είναι σημαντικό να απαλλαγθεί από βλαβερά για τον καταλύτη συστατικά. Οι βασικές «ακαθαρσίες» που πρέπει να απομακρυνθούν από το αέριο είναι:  $H_2S$ , αλκάλια, βαρέα μέταλλα και κυρίως πίσσες.

Υπάρχουν δύο βασικά συστήματα καθαρισμού αερίου: τα ψυχρά και τα θερμά συστήματα καθαρισμού.

#### -Ψυχρός καθαρισμός αερίου

Ο ψυχρός καθαρισμός αερίου χρησιμοποιείται κυρίως όταν το παραγόμενο αέριο πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε αεριομηχανή (gas engine). Σε αυτές τις μηχανές το αέριο πρέπει να ψυχθεί στους  $100^{\circ}C$ . Η πυκνότητα του αερίου είναι σχετικά υψηλή και έτσι εισέρχεται περισσότερο αέριο στον κύλινδρο. Όμως, σε χαμηλές θερμοκρασίες οι πίσσες που περιέχονται στο αέριο συμπυκνώνονται. Προκειμένου να λυθεί αυτό το πρόβλημα, οι πίσσες πρέπει να αφαιρεθούν μέσω του ψυχρού καθαρισμού. Τέσσερα συστήματα ψυχρού καθαρισμού αερίου χρησιμοποιούνται συνήθως:

- Έκπλυση πισσών με νερό (Water scrubbing of the tars): Η διαδικασία αυτή έχει το πλεονέκτημα του χαμηλού κόστους. Όμως το διάλυμα των πισσών στο νερό παρουσιάζει προβλήματα τοξικότητας.
- Έκπλυση πισσών με οργανικό μέσο (Washing of the tars with organic medium): Η μέθοδος αυτή έχει το πλεονέκτημα της καλής διάλυσης των πισσών στο οργανικό μέσο, αλλά το κόστος λειτουργίας είναι υψηλότερο απ' ό,τι στην περίπτωση της έκπλυσης με νερό. Απ' την άλλη όμως πλευρά το οργανικό διάλυμα μπορεί στη συνέχεια να καεί.

- Καταλυτική διάσπαση των πίσσων ( Catalytic cracking of the tars): Σε αυτή την περίπτωση οι πίσσες διασπώνται με την βοήθεια του καταλύτη και δεν συμπυκνώνονται. Όμως το κόστος λειτουργίας είναι υψηλό και η διάρκεια ζωής του καταλύτη μικρή.
- Ηλεκτροστατικός διαχωριστής (Electrostatic precipitator): Το διάλυμα αυτό είναι πολύ αποδοτικό για τον καθαρισμό, αλλά απαιτεί ηλεκτρισμό και παράγει τοξική σκόνη.

Ένας συνδυασμός των παραπάνω μεθόδων μπορεί να αποφέρει πολύ καλά αποτελέσματα.

### **-Θερμός καθαρισμός αερίου**

Εκτός του ψυχρού καθαρισμού, υπάρχει και ο θερμός καθαρισμός, ο οποίος χρησιμοποιείται όταν δεν υπάρχει ανάγκη ψύξης του παραγόμενου αερίου. Μια αποτελεσματική τεχνολογία για θερμό καθαρισμό είναι οι κυκλώνες. Σε έναν κυκλωνικό διαχωριστή το αέριο αναγκάζεται λόγω κατάλληλης διαμόρφωσης της εισόδου να κινηθεί σε κυκλική τροχιά. Κατά την περιστροφή η ταχύτητα εισόδου του αερίου μετασχηματίζεται σε ένα στρόβιλο στον οποίο οι φυγόκεντρες δυνάμεις που αναπτύσσονται ενεργούν πάνω στα αιωρούμενα σωματίδια και τα οδηγούν στα τοιχώματα του διαχωριστή, όπου προσκρούουν και πέφτουν στη χοάνη συλλογής. Όμως οι κυκλώνες μπορούν να απομακρύνουν έως 99% των σωματιδίων (συνήθως περίπου 90%). Κατά συνέπεια χρειάζεται και ένα σύστημα φίλτρων μετά τους κυκλώνες.

Ο πλέον προτιμώμενος τρόπος απομάκρυνσης σωματιδίων είναι η χρήση φίλτρων κεριού (candle filters). Όμως τα φίλτρα αυτά είναι εύκολο να σπάσουν λόγω θερμικών τάσεων.

Τέλος πρέπει να αναφερθεί ότι η χρήση θερμών μεθόδων καθαρισμού αερίου προϋποθέτει ότι το αέριο σύνθεσης βρίσκεται ήδη υπό πίεση, καθώς δεν έχει νόημα από άποψη θερμοδυναμικής να συμπιέσουμε το παραγόμενο αέριο και στην συνέχεια να το εκτονώσουμε σε έναν αεριοστρόβιλο. [3]

Μετά τον καθαρισμό, το αέριο σύνθεσης μπορεί να υποστεί καταλυτικές διαδικασίες, όπως η μεθανοποίηση. Το παραγόμενο αέριο θα διέλθει στην συνέχεια από τον αντιδραστήρα μετατόπισης νερού (Shift Reactor) και στην συνέχεια από τον μεθανοποιητή (Methanator). Στην πραγματικότητα, αυτά αποτελούν έναν ενιαίο αντιδραστήρα, αλλά για λόγους προσομοίωσης θα θεωρήσουμε ότι το αέριο διέρχεται πρώτα από τον αντιδραστήρα μετατόπισης και στην συνέχεια από τον μεθανοποιητή.



## 6.3 Αρχές Μοντελοποίησης Αντιδραστήρων

### 6.3.1 Γενικά

Για την δημιουργία, ανάλυση και παρατήρηση των συστημάτων παραγωγής ενέργειας σε σύνδεση με έναν αλλοθερμικό αεριοποιητή χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό IPSEpro. Το IPSEpro είναι ένα άκρως ευέλικτο πρόγραμμα που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό ισοζυγίων μάζας και ενέργειας, ανάλυση θερμικών συστημάτων αλλά και σχεδιασμό των επιμέρους εξαρτημάτων που συνθέτουν ένα θερμικό σύστημα. Το IPSEpro συμπεριλαμβάνεται ανάμεσα στα πιο ανεπτυγμένα εμπορικά πακέτα για τον υπολογισμό θερμοδυναμικών διεργασιών. Το πρόγραμμα διαθέτει βιβλιοθήκες με πληθώρα ρευστών που

χρησιμοποιούνται σε θερμικά κυκλώματα, ψυκτικές διεργασίες καθώς και έτοιμα προγραμματισμένα εξαρτήματα, όπως στροβίλους, εναλλάκτες κλπ. Αλλά το σημαντικότερο πλεονέκτημα είναι η δυνατότητα που δίνεται στον χρήστη να μετατρέψει τον κώδικα των ήδη υπαρχόντων εξαρτημάτων, αλλά και τον σχεδιασμό νέων. Αυτό γίνεται στο MDK (Model Development Kit). Με βάση αυτή την δυνατότητα του πακέτου προγραμματίστηκαν ο αντιδραστήρας μετατόπισης νερού-αερίου (Shift Reactor), ο μεθανοποιητής (Methanator) και η μονάδα διαχωρισμού του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub> removal unit), για τους οποίους γίνεται λόγος στη συνέχεια.

### 6.3.2 Σταθερές Χημικής Ισορροπίας

Κατά την μοντελοποίηση των αντιδραστήρων μετατόπισης νερού-αερίου (Shift Reactor) και μεθανοποίησης (Methanator), έχουμε θεωρήσει ότι οι αντιδράσεις που μας ενδιαφέρουν βρίσκονται σε χημική ισορροπία. Η ορθότητα λοιπόν των αποτελεσμάτων που θα προκύψουν εξαρτάται από την ορθότητα των σταθερών χημικής ισορροπίας που θα χρησιμοποιήσουμε. Γι' αυτό θεωρήθηκε σκόπιμο να διασταυρώσουμε τις τιμές που δίνονται από το υπολογιστικό πακέτο IPSEpro με τιμές για τις αντίστοιχες αντιδράσεις από την βιβλιογραφία. Όπως θα γίνει φανερό στην συνέχεια, οι αντιδράσεις που μας αφορούν είναι η αντίδραση μετατόπισης νερού αερίου (water-gas shift reaction) και η αντίδραση μεθανοποίησης (methanation reaction).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η αντίδραση μετατόπισης νερού αερίου (water-gas shift reaction) είναι η εξής:  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$   $\Delta H_R = -42$  kJ/mol

Για την αντίδραση μετατόπισης νερού αερίου (water-gas shift reaction) η σταθερά χημικής ισορροπίας ορίζεται ως:

$$K_{shift} = \frac{P_{CO_2} * P_{H_2}}{P_{CO} * P_{H_2O}} \quad (6.5)$$

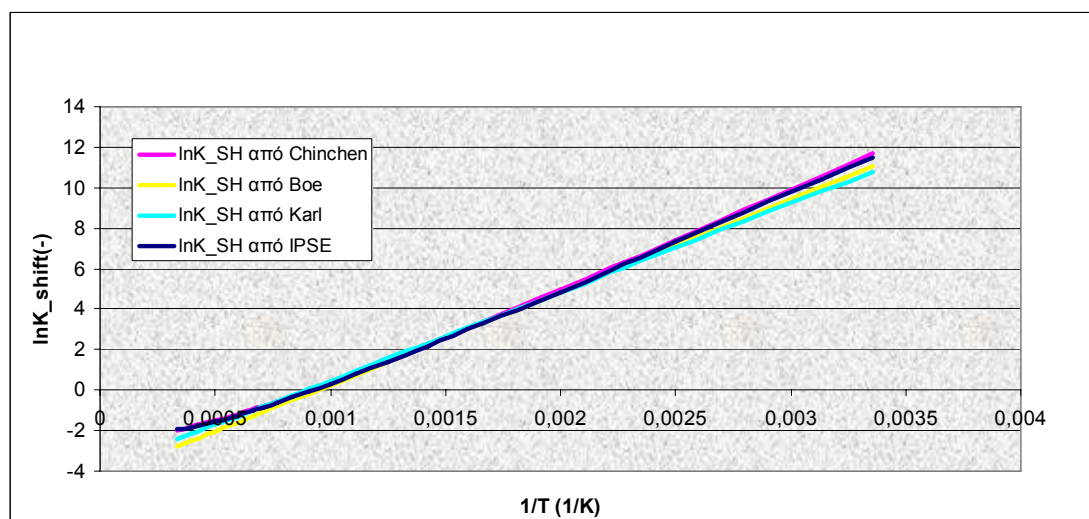
όπου  $p$ , η μερική πίεση του κάθε συστατικού στο μίγμα.

Οι σταθερές χημικής ισορροπίας δίνονται στην βιβλιογραφία συναρτήσει της θερμοκρασίας. Για να εξασφαλίσουμε την ορθότητα των τιμών που θα χρησιμοποιήσουμε για την αντίδραση shift, διασταυρώσαμε τις τιμές του προγράμματος IPSEpro με βιβλιογραφικές τιμές από τους μελετητές Karl, Chinchén και Boe.[20]

**Πίνακας 6.3:** Σταθερές χημικής ισορροπίας αντίδρασης μετατόπισης (shift)

shift: CO+H2O ↔ CO2+H2			IPSE			Chinchen[20]		Boe[20]		Karl [21]	
T(K)	θ(οC)	1/T	lnK_SH	logK_SH	K_SH	lnK_SH	K_SH	lnK_SH	K_SH	lnK_SH	K_SH
298,15	25,000	0,003	11,506	4,997	99311,605	11,683	118594,221	11,024	61329,512	10,764	47276,085
400	126,850	0,003	7,299	3,170	1479,108	7,431	1687,232	7,115	1229,669	7,030	1130,031
500	226,850	0,002	4,835	2,100	125,893	4,979	145,377	4,826	124,661	4,844	126,976
600	326,850	0,002	3,300	1,433	27,102	3,380	29,370	3,300	27,104	3,387	29,567
700	426,850	0,001	2,199	0,955	9,018	2,266	9,645	2,210	9,113	2,346	10,441
800	526,850	0,001	1,396	0,606	4,038	1,455	4,283	1,392	4,024	1,565	4,783
900	626,850	0,001	0,790	0,343	2,204	0,842	2,321	0,756	2,131	0,958	2,606
1000	726,850	0,001	0,318	0,138	1,374	0,367	1,444	0,248	1,281	0,472	1,603
1100	826,850	0,001	-0,057	-0,025	0,944	-0,008	0,992	-0,168	0,845	0,075	1,077
1200	926,850	0,001	-0,362	-0,157	0,697	-0,311	0,733	-0,515	0,597	-0,257	0,774
1300	1026,850	0,001	-0,610	-0,265	0,544	-0,558	0,572	-0,809	0,445	-0,537	0,585
1400	1126,850	0,001	-0,820	-0,356	0,441	-0,763	0,466	-1,060	0,346	-0,777	0,460
1500	1226,850	0,001	-0,993	-0,431	0,370	-0,935	0,393	-1,278	0,279	-0,985	0,373
1750	1476,850	0,001	-1,330	-0,578	0,264	-1,261	0,283	-1,714	0,180	-1,402	0,246
2000	1726,850	0,001	-1,563	-0,679	0,209	-1,489	0,226	-2,041	0,130	-1,714	0,180
2500	2226,850	0,000	-1,861	-0,808	0,155	-1,795	0,166	-2,499	0,082	-2,151	0,116
3000	2726,850	0,000	-1,939	-0,842	0,144	-2,013	0,134	-2,804	0,061	-2,443	0,087

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα που ακολουθεί, έχουμε σχεδόν πλήρη ταύτιση τόσο μεταξύ των τιμών που προκύπτουν από τα αποτελέσματα των τριών μελετητών, όσο και με τις τιμές του IPSEργο για θερμοκρασίες από 300°C (1/T=0,0018) και άνω και μια πολύ μικρή απόκλιση για χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η απόκλιση αυτή όμως δεν αποτελεί πρόβλημα, διότι οι αντιδραστήρες λειτουργούν σε θερμοκρασία 400°C.



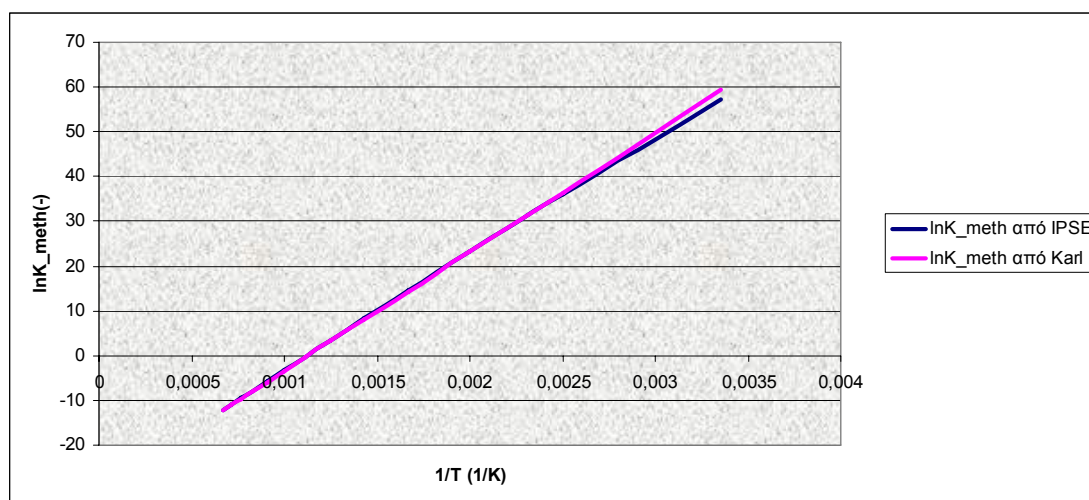
**Σχήμα 6.6:** Μεταβολή του lnK της αντίδρασης μετατόπισης συναρτήσει της θερμοκρασίας 1/T

Την ίδια διαδικασία ακολουθούμε και για τις σταθερές χημικής ισορροπίας της αντίδρασης μεθανοποίησης, όπου διασταυρώσαμε τις τιμές του προγράμματος IPSEpro με βιβλιογραφικές τιμές από τον μελετητή Karl. Όπως φάνηκε και από την αντίδραση μετατόπισης νερού-αερίου (shift reaction), οι τιμές του υπολογιστικού πακέτου IPSEpro είναι αρκετά αξιόπιστες και γι' αυτό δεν αναζητήσαμε περαιτέρω βιβλιογραφικές αναφορές.[21]

**Πίνακας 6.4:** Σταθερές χημικής ισορροπίας της αντίδρασης μεθανοποίησης

meth: CO + 3H2 ↔ CH4 + H2O			IPSE			Karl [21]	
θ(οC)	T(K)	1/T(1/K)	log_K_meth	K_meth	lnK_meth	K_meth	lnK_meth
25	298,15	0,0034	24,90	7,9434E+24	57,334	5,5467E+25	59,278
126,85	400	0,0025	15,61	4,0738E+15	35,943	7,25161E+15	36,520
226,85	500	0,0020	10,06	1,1482E+10	23,164	1,1855E+10	23,196
326,85	600	0,0017	6,30	1,9770E+06	14,497	1,6451E+06	14,313
426,85	700	0,0014	3,57	3724	8,223	2888,728	7,969
526,85	800	0,0013	1,50	31,358	3,445	24,779	3,210
626,85	900	0,0011	-0,12	0,7658	-0,267	0,612	-0,491
726,85	1000	0,0010	-1,42	0,038	-3,28	0,032	-3,452
826,85	1100	0,0009	-2,50	0,003	-5,747	0,003	-5,875
926,85	1200	0,0008	-3,39	0,00040	-7,813	0,00037	-7,893
1026,85	1300	0,0008	-4,16	6,9984E-05	-9,567	6,76246E-05	-9,602
1126,85	1400	0,0007	-4,81	1,5631E-05	-11,066	1,56394E-05	-11,066
1226,85	1500	0,0007	-5,37	4,2462E-06	-12,370	4,39665E-06	-12,335

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα που ακολουθεί οι τιμές σχεδόν ταυτίζονται για θερμοκρασίες από 350°C (1/T=0,0016) και άνω και παρουσιάζουν απόκλιση για χαμηλότερες θερμοκρασίες, η οποία όμως και σε αυτή την περίπτωση δεν αποτελεί πρόβλημα, γιατί οι αντιδραστήρες λειτουργούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



**Σχήμα 6.7:** Μεταβολή του  $\ln K$  της αντίδρασης μεθανοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας  $1/T$

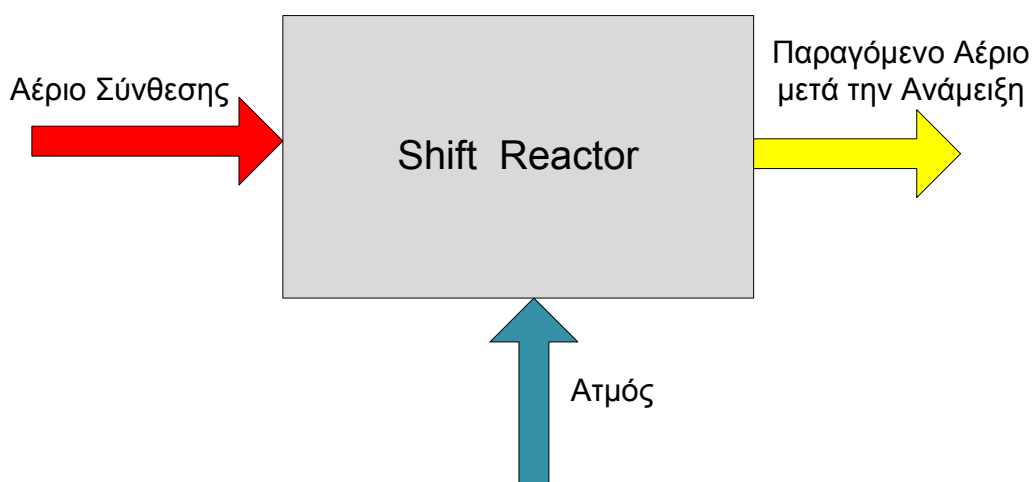
Από τους πίνακες των  $K_{SH}$  και  $K_{meth}$  συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρατηρούμε ότι οι σταθερές χημικής ισορροπίας παίρνουν μικρότερες τιμές καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται. Αυτό εξηγείται βάσει της αρχής του Le Châtelier, σύμφωνα με την οποία η αύξηση θερμοκρασίας ευνοεί την ενδόθερμη αντίδραση. Άρα στην περίπτωση μας, όπου και οι δύο αντιδράσεις είναι εξώθερμες, θα έχουμε μείωση της σταθεράς χημικής ισορροπίας καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται. Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη μόνο την χημική ισορροπία, για να έχουμε όσο το δυνατόν μεγαλύτερη παραγωγή μεθανίου, πρέπει ο μεθανοποιητής να λειτουργεί σε όσο το δυνατόν χαμηλότερη θερμοκρασία.

## 6.4 Αντιδραστήρας Μετατόπισης Νερού-Αερίου (Shift Reactor)

### 6.4.1 Γενικά

Το αέριο που εξέρχεται από τον αεριοποιητή εισέρχεται στον Shift Reactor, αφού πρώτα περάσει από έναν εναλλάκτη θερμότητας, ώστε η θερμοκρασία του να πέσει από τους 800°C στους 400°C. Κατά την αντίδραση Shift:  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ , μόρια του  $H_2O$  και του  $CO$  αντιδρούν και σχηματίζουν  $CO_2$  και  $H_2$ . Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται ο λόγος  $H_2/CO$  στο αέριο. Η αντίδραση είναι εξώθερμη ( $\Delta H_R = -42 \text{ kJ/mol}$ ) και συνεπώς, σύμφωνα με την αρχή του Le Châtelier, η παραγωγή  $H_2$  ευνοείται από τις χαμηλές θερμοκρασίες. Γι' αυτό και το αέριο, προτού εισέλθει στον Shift Reactor, περνά από τον εναλλάκτη θερμότητας.

### 6.4.2 Χρησιμότητα του αντιδραστήρα μετατόπισης (Shift Reactor)

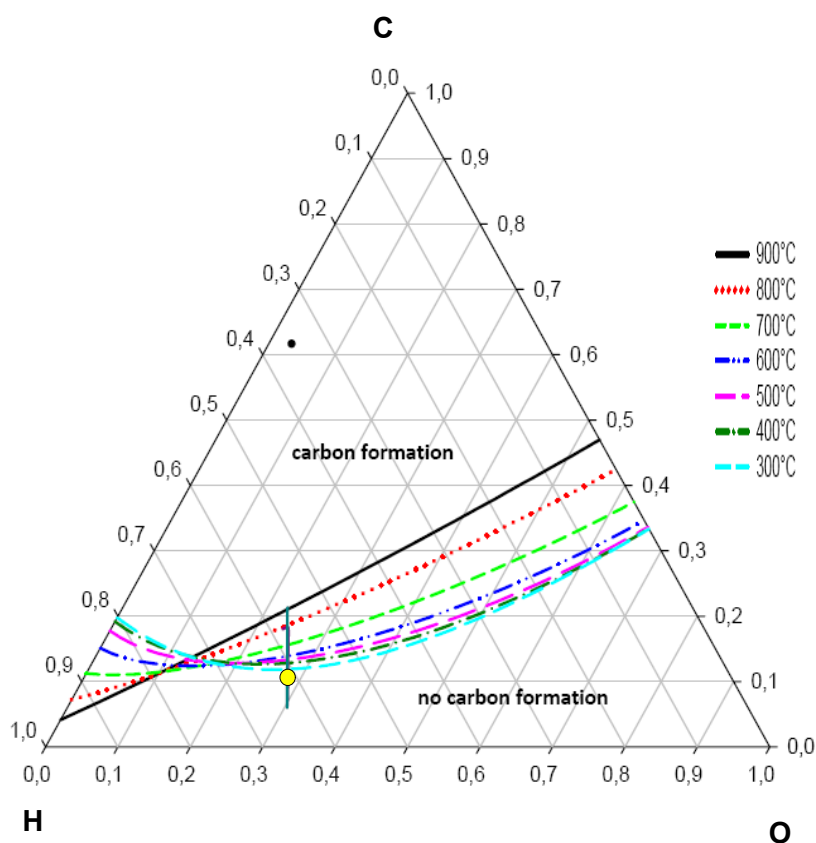


Σχήμα 6.8: Σκαρίφημα αντιδραστήρα μετατόπισης νερού-αερίου



Ο αντιδραστήρας Shift είναι απαραίτητος για να δημιουργήσουμε τις απαραίτητες προϋποθέσεις για να γίνει αποτελεσματικά η μεθανοποίηση. Πιο συγκεκριμένα, πρέπει να εξασφαλίσουμε ότι δεν θα δημιουργηθεί στερεός άνθρακας, έτσι ώστε να μην καταστραφεί ο καταλύτης. Λόγω της αντίδρασης μεθανοποίησης, πρέπει να ισχύει  $H_2/CO > 3$ . Η σχέση αυτή για την σύσταση δεν ικανοποιείται συνήθως, όταν το αέριο εξέρχεται από τον αεριοποιητή. Στην περίπτωση αυτή, πρέπει το αέριο, προτού εισέλθει στον μεθανοποιητή, να διέλθει από τον Shift Reactor. Επίσης, ο αντιδραστήρας ψύχεται, ώστε να απάγεται η θερμότητα που εκλύεται.

Το παρακάτω σχήμα δείχνει ποιες πρέπει να είναι οι αναλογίες των ατόμων άνθρακα, υδρογόνου και οξυγόνου σε ισορροπία σε διάφορες θερμοκρασίες στο αέριο σύνθεσης, ώστε να μην έχουμε σχηματισμό στερεού άνθρακα.



Σχήμα 6.9: Τριγωνικό διάγραμμα CHO [23]

### Παραδείγματα

Το κίτρινο σημείο έχει C:0,11 H:0,62 και O:0,27 και άρα σύμφωνα με το διάγραμμα δεν παρατηρείται σχηματισμός στερεού άνθρακα σε θερμοκρασίες έως 300°C.

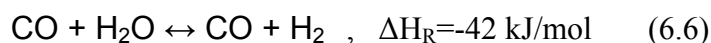
Αντιθέτως στο μαύρο σημείο η σύσταση είναι C:0,62 H:0,35 και O:0,03 και άρα σύμφωνα με το διάγραμμα έχουμε σχηματισμό στερεού άνθρακα ακόμα και σε θερμοκρασίες άνω των 900°C.

### **6.4.3 Λειτουργία του αντιδραστήρα Shift**

Ο αντιδραστήρας Shift έχει δύο εισόδους: από την μία εισέρχεται το αέριο προϊόν της αεριοποίησης και από την άλλη εισέρχεται ατμός. Ο προστιθέμενος ατμός (αντιδρόν) μετακινεί την θέση ισορροπίας της αντίδρασης προς τα δεξιά, δηλαδή προς τα προϊόντα. Κατά συνέπεια παράγεται H<sub>2</sub> και καταναλώνεται CO και άρα η αναλογία H<sub>2</sub>/CO αυξάνεται. Σε ορισμένες περιπτώσεις, δεν χρειάζεται να προσθέσουμε καθόλου ατμό, διότι η μείωση της θερμοκρασίας επαρκεί ώστε να μετακινηθεί η θέση της χημικής ισορροπίας προς τα προϊόντα, αφού η αντίδραση είναι εξώθερμη και άρα να αυξηθεί η αναλογία H<sub>2</sub>/CO στο αέριο.

### **6.4.4 Μοντελοποίηση του αντιδραστήρα Shift στο MDK**

Η αντίδραση που πραγματοποιείται στον Shift Reactor είναι η εξής:



Το υπολογιστικό μοντέλο ισχύει όταν το μείγμα βρίσκεται σε χημική ισορροπία.

### Περιγραφή του μοντέλου

Στο μοντέλο αυτό θεωρούμε γνωστή την σύσταση του αερίου εισόδου και την μάζα του ρεύματος ατμού και θέλουμε να υπολογίσουμε την σύσταση του αερίου εξόδου.

Τα συστατικά που δέχεται το πρόγραμμα ως σύσταση είναι:

WATER, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, AR, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>.

Το ρεύμα που εισέρχεται (feed gas) στον Shift Reactor δεν περιέχει WATER, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S και O<sub>2</sub>, άρα:

$$n_{\text{WATER}} = n_{\text{C}_2\text{H}_6} = n_{\text{C}_3\text{H}_8} = n_{\text{SO}_2} = n_{\text{O}_2} = n_{\text{H}_2\text{S}} = 0 \quad (6.7)$$

Τα συστατικά AR και N<sub>2</sub> δεν συμμετέχουν στην αντίδραση, άρα:

$$n_{AR,feed} = n_{AR,drain} \quad (6.8)$$

$$n_{N_2,feed} = n_{N_2,drain} \quad (6.9)$$

Περιγράφοντας γενικά το μοντέλο, θεωρούμε ότι έχουμε πέντε αγνώστους τους οποίους θέλουμε να προσδιορίσουμε:  $n_{CH_4}$ ,  $n_{CO}$ ,  $n_{CO_2}$ ,  $n_{H_2}$ ,  $n_{H_2O}$ .

Άρα χρειαζόμαστε και πέντε εξισώσεις, οι οποίες είναι:

- Αρχή διατήρησης μάζας του C μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων:

$$(n_{CO_2} + n_{CO} + n_{CH_4})_{drain} = (n_{CO_2} + n_{CO} + n_{CH_4})_{feed} \quad (6.10)$$

- Αρχή διατήρησης μάζας του H μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων:

$$(2 \cdot n_{H_2O} + 4 \cdot n_{CH_4} + n_{H_2})_{drain} = (2 \cdot n_{H_2O} + 4 \cdot n_{CH_4} + n_{H_2})_{feed} + 2 \cdot n_{H_2O,add} \quad (6.11)$$

- Αρχή διατήρησης μάζας του O μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων:

$$(n_{H_2O} + n_{CO} + 2 \cdot n_{CO_2})_{drain} = (n_{H_2O} + n_{CO} + 2 \cdot n_{CO_2})_{feed} + n_{H_2O,add} \quad (6.12)$$

- Εξίσωση χημικής ισορροπίας της αντίδρασης:

$$K_{shift} = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} = \frac{n_{CO_2} \cdot n_{H_2}}{n_{CO} \cdot n_{H_2O}} \Leftrightarrow \quad (6.13)$$

$$K_{shift} \cdot n_{CO} \cdot n_{H_2O} - n_{H_2} \cdot n_{CO_2} = 0$$

όπου  $p_i$  οι μερικές πιέσεις των συστατικών.

- Αρχή διατήρησης της ενέργειας:

$$m_{feed} \cdot h_{feed} + m_{H_2O,add} \cdot h_{H_2O,add} = m_{drain} \cdot h_{drain} \quad (6.14)$$

όπου η καθολική ενθαλπία  $h_i(T)$  ορίζεται σαν το άθροισμα της ενθαλπίας σχηματισμού σε μια προκαθορισμένη θερμοκρασία αναφοράς  $T_{ref}$  και της ενθαλπίας που σχετίζεται μόνο με την μεταβολή της θερμοκρασίας, την αισθητή μεταβολή της ενθαλπίας  $\Delta h_s$ , δηλαδή:

$$h_i(T) = h_{f,i}(T_{ref}) + \Delta h_{s,i}(T) \quad (6.15)$$

Από τις 5 αυτές εξισώσεις υπολογίζονται οι 5 άγνωστοι και με την βοήθεια των μοριακών βαρών των ενώσεων υπολογίζουμε τα αντίστοιχα κλάσματα μάζας:



Είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι ο ατμός που εισέρχεται στον Shift Reactor προέρχεται προφανώς από νερό σε υγρή φάση. Άρα η ενθαλπία του παραγόμενου ατμού συμπεριλαμβάνει προφανώς και την λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης του νερού. Ένα αέριο με τόσο μεγάλη τιμή ενθαλπίας θα μπορούσε π.χ. να εκτονωθεί σε έναν στρόβιλο σε έναν κύκλο Rankine, δεν θα μπορούσε όμως σε καμία περίπτωση να αναμειχθεί με ένα άλλο αέριο με πολύ μικρότερης τάξης μεγέθους ενθαλπία. Γι' αυτό ο παραγόμενος ατμός, προτού εισέλθει στον Shift Reactor κατά την προσομοίωση, πρέπει να περάσει από μία μονάδα H<sub>2</sub>O-conventor, στην οποία αφαιρείται η λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης.

#### 6.4.5 Προσθήκη ατμού στον αντιδραστήρα Shift σε διάφορες θερμοκρασίες

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η αντίδραση μετατόπισης νερού-αερίου  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$  είναι εξώθερμη:  $\Delta H_R = -42 \text{ kJ/mol}$ .

Άρα σύμφωνα με την αρχή του Le Châtelier, ευνοείται από την μείωση της θερμοκρασίας.

Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, η αντίδραση μετατοπίζει την θέση της χημικής ισορροπίας προς τα προϊόντα. Συνεπώς, στις χαμηλότερες θερμοκρασίες ( $\theta = 400^\circ\text{C}$ ), ο υδρατμός που υπάρχει στο αέριο αντιδρά περισσότερο με το CO και σχηματίζει CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>. Αντιθέτως σε υψηλότερες θερμοκρασίες ( $\theta = 500^\circ\text{C}$ ), πρέπει να προσθέσουμε περισσότερο ατμό εξωτερικά ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή αναλογία  $H_2/CO > 3$ . Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, αυξάνεται και η μάζα του ατμού που απαιτείται.

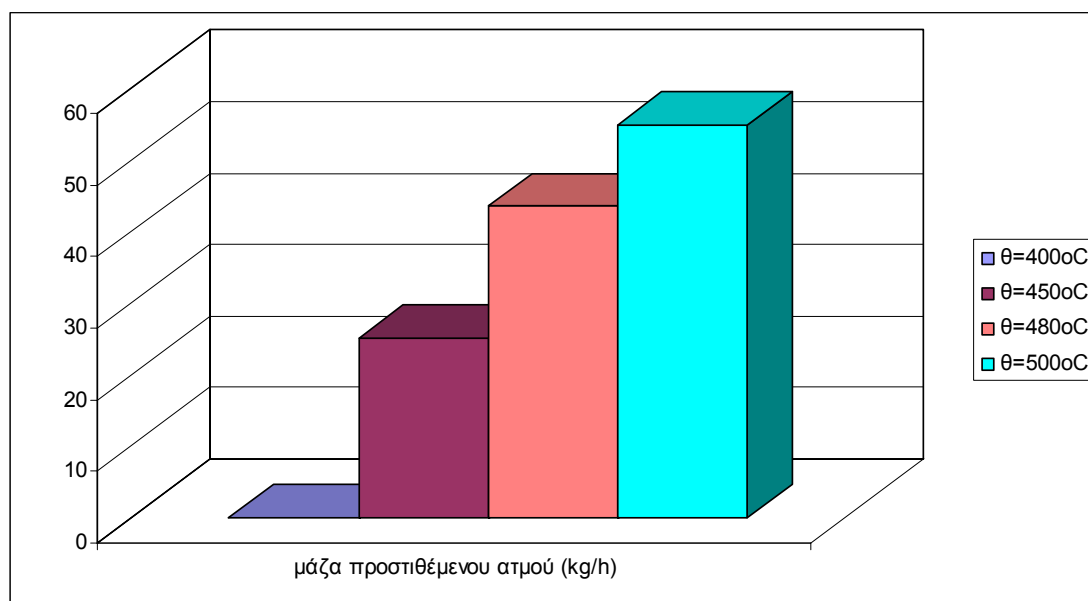
Θεωρούμε ότι η μάζα του αερίου που εισέρχεται στον αντιδραστήρα είναι:

- $m = 0,24 \text{ kg/s}$  και
- η σύστασή του είναι η εξής (σε vol%):  
 $x_{CH_4} = 4,3\%$  ,  $x_{H_2O} = 14,03\%$  ,  $x_{CO} = 27,08\%$  ,  $x_{CO_2} = 8,64\%$  ,  $x_{H_2} = 45,53\%$

Προκύπτει ότι η μάζα του ατμού που πρέπει να προσθέσουμε σε κάθε θερμοκρασία είναι αντίστοιχα:

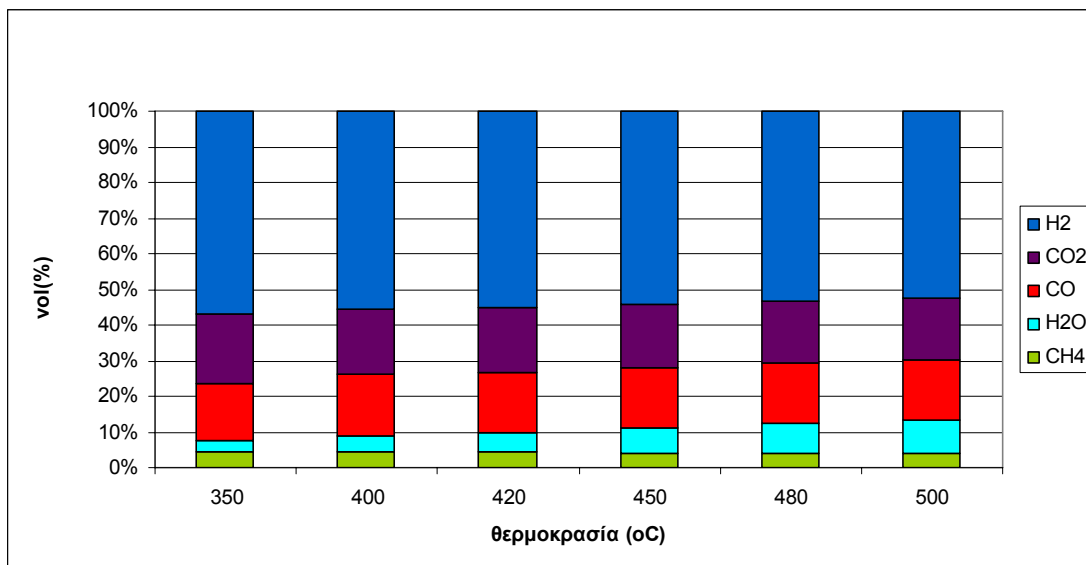
Θερμοκρασία(°C)	Μάζα προστιθέμενου ατμού (kg/h)
400	0
450	25
480	43,5
500	55

Τα παραπάνω απεικονίζονται στο σχήμα 6.10.



**Σχήμα 6.10:** Παροχή προστιθέμενου ατμού στον αντιδραστήρα μετατόπισης σε διάφορες θερμοκρασίες

Η σύσταση του αερίου εξόδου από τον αντιδραστήρα μετατόπισης, μετά την απαιτούμενη προσθήκη ατμού, για διάφορες θερμοκρασίες φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί:

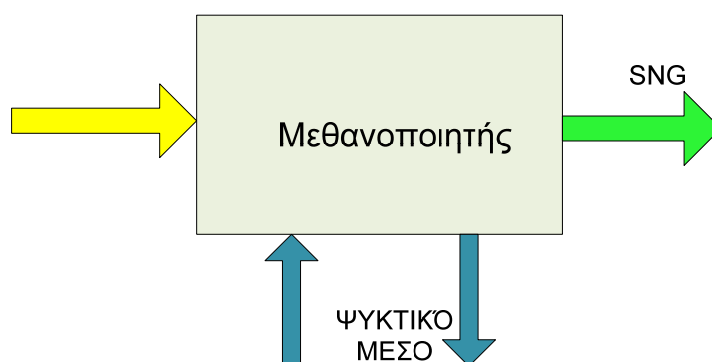


**Σχήμα 6.11:** Σύσταση αερίου εξόδου από αντιδραστήρα μετατόπισης σε διάφορες θερμοκρασίες

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται πάλι ότι για να διατηρηθεί η αναλογία του  $H_2/CO \cong 3$ , πρέπει σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες να προσθέσουμε περισσότερο ατμό.

### 6.5 Μεθανοποιητής (Methanator)

Το αέριο αφού πλέον έχει υποστεί καθαρισμό και έχει διέλθει από τον αντιδραστήρα μετατόπισης νερού-αερίου (Shift Reactor), εισέρχεται στον μεθανοποιητή (Methanator).



**Σχήμα 6.12:** Σκαρίφημα μεθανοποιητή

### 6.5.1 Χρησιμότητα του μεθανοποιητή

Ο μεθανοποιητής αποτελεί την καρδιά του συστήματος παραγωγής του συνθετικού φυσικού αερίου. Εκεί πραγματοποιείται η αύξηση του ποσοστού του μεθανίου στο αέριο. Το αέριο αυτό, αφού στην συνέχεια συμπυκνωθεί ώστε να αφαιρεθεί ο υδρατμός και υποστεί διάφορες τεχνικές δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub> removal) πρέπει να πληρεί τις προδιαγραφές του συνθετικού φυσικού αερίου ( substitute natural gas –SNG).

### 6.5.2 Λειτουργία του μεθανοποιητή

Τα συστατικά του αερίου που εισέρχεται στον μεθανοποιητή αντιδρούν μεταξύ τους ώστε τα έρθουν σε χημική ισορροπία στην θερμοκρασία και πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα, παρουσία καταλύτη. Σε αντίθεση με τον αντιδραστήρα μετατόπισης(Shift Reactor), εδώ η χημική ισορροπία επηρεάζεται και από την πίεση λειτουργίας. Αυτό οφείλεται στην αντίδραση μεθανοποίησης (methanation reaction). Η διαδικασία αυτή οδηγεί στην παραγωγή μεθανίου. Οι περισσότερες από τις αντιδράσεις που συμβαίνουν μέσα στον μεθανοποιητή είναι εξαιρετικά εξώθερμες και άρα, για την εξασφάλιση της ομαλής λειτουργίας του αντιδραστήρα, είναι απαραίτητη η απαγωγή της εκλυόμενης θερμότητας από τον μεθανοποιητή, μέσω του συστήματος ψύξης.

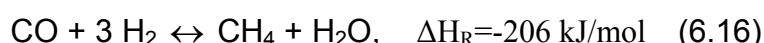
### 6.5.3 Μοντελοποίηση του μεθανοποιητή στο MDK

Η μοντελοποίηση του αντιδραστήρα γίνεται με βάση δύο χημικές εξισώσεις:

- αντίδραση μετατόπισης νερού αερίου(water-gas shift reaction) (6.6)



- αντίδραση μεθανοποίησης (methanation reaction)



Το υπολογιστικό μοντέλο ισχύει όταν το μείγμα βρίσκεται σε χημική ισορροπία.

### Περιγραφή του μοντέλου

Στο μοντέλο αυτό θεωρούμε γνωστή την σύσταση του αερίου εισόδου και θέλουμε να υπολογίσουμε την σύσταση του αερίου εξόδου.

Τα συστατικά που δέχεται το πρόγραμμα ως σύσταση είναι:

WATER, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, AR, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>.

Το ρεύμα που εισέρχεται (feed gas) στον Methanator δεν περιέχει WATER, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S και O<sub>2</sub>, άρα:

$$n_{\text{WATER}}=n_{\text{C}_2\text{H}_6}=n_{\text{C}_3\text{H}_8}=n_{\text{SO}_2}=n_{\text{O}_2}=n_{\text{H}_2\text{S}}=0 \quad (6.17)$$

Τα συστατικά AR και N<sub>2</sub> δεν συμμετέχουν στην αντίδραση, άρα:

$$n_{\text{AR,feed}}=n_{\text{AR,drain}} \quad (6.18)$$

$$n_{\text{N}_2,\text{feed}}=n_{\text{N}_2,\text{drain}} \quad (6.19)$$

Περιγράφοντας γενικά το μοντέλο, θεωρούμε ότι έχουμε έξι αγνώστους τους οποίους θέλουμε να προσδιορίσουμε:  $n_{\text{CH}_4}$ ,  $n_{\text{CO}}$ ,  $n_{\text{CO}_2}$ ,  $n_{\text{H}_2}$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  και την μάζα του ψυκτικού μέσου  $m_{\text{cool}}$ , ώστε η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα να παραμένει σταθερή.

Άρα χρειαζόμαστε και έξι εξισώσεις, οι οποίες είναι:

- Αρχή διατήρησης μάζας του C μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων:

$$(n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_4})_{\text{drain}} = (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_4})_{\text{feed}} \quad (6.20)$$

- Αρχή διατήρησης μάζας του H μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων:

$$(2 \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} + 4 \cdot n_{\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2})_{\text{drain}} = (2 \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} + 4 \cdot n_{\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2})_{\text{feed}} \quad (6.21)$$

- Αρχή διατήρησης μάζας του O μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων:

$$(n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CO}} + 2 \cdot n_{\text{CO}_2})_{\text{drain}} = (n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CO}} + 2 \cdot n_{\text{CO}_2})_{\text{feed}} \quad (6.22)$$



- Εξίσωση χημικής ισορροπίας της αντίδρασης μετατόπισης νερού-αερίου:

$$K_{shift} = \frac{P_{CO_2} * P_{H_2}}{P_{CO} * P_{H_2O}} = \frac{n_{CO_2} * n_{H_2}}{n_{CO} * n_{H_2O}} \Leftrightarrow \quad (6.23)$$

$$K_{shift} * n_{CO} * n_{H_2O} - n_{H_2} * n_{CO_2} = 0$$

- Εξίσωση χημικής ισορροπίας της αντίδρασης μεθανοποίησης:

$$K_{meth} = \frac{P_{CH_4} * P_{H_2O} * \left(\frac{1,013}{P}\right)^2}{P_{H_2}^3 * P_{CO}} = \frac{n_{CH_4} * n_{H_2O} * \left(\frac{1,013}{P}\right)^2}{n_{H_2}^3 * n_{CO}} \Leftrightarrow$$

$$K_{meth} * n_{H_2}^3 * n_{CO} - n_{CH_4} * n_{H_2O} * \left(\frac{1,013}{P}\right)^2 = 0 \quad (6.24)$$

όπου  $p_i$  οι μερικές πιέσεις των συστατικών και  $p$  η ολική πίεση του μίγματος.

- Αρχή διατήρησης της ενέργειας:

$$m_{feed} * h_{feed} = m_{drain} * h_{drain} + Q \quad (6.25)$$

όπου η καθολική ενθαλπία  $h_i(T)$  ορίζεται σαν το άθροισμα της ενθαλπίας σχηματισμού σε μια προκαθορισμένη θερμοκρασία αναφοράς  $T_{ref}$  και της ενθαλπίας που σχετίζεται μόνο με την μεταβολή της θερμοκρασίας, την αισθητή μεταβολή της ενθαλπίας  $\Delta h_s$ , δηλαδή:

$$h_i(T) = h_{f,i}(T_{ref}) + \Delta h_{s,i}(T) \quad (6.26) \quad \text{και}$$

$$Q = m_{cool} * h_{cool,out} - m_{cool} * h_{cool,in} \quad (6.27) \quad ,$$

η θερμότητα που εκλύεται από τις αντιδράσεις και πρέπει να απαχθεί από τον μεθανοποιητή μέσω του ψυκτικού υγρού.

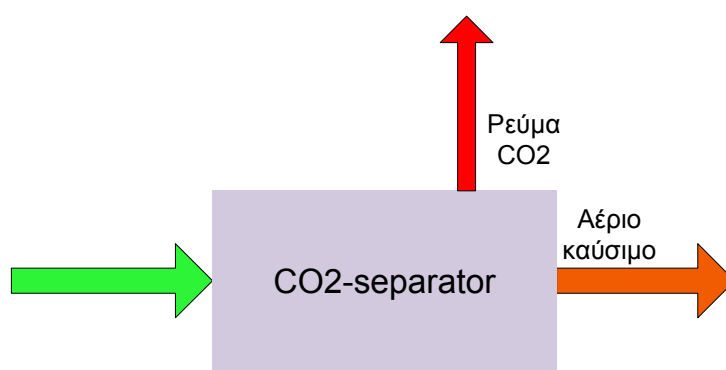
## 6.6 Μονάδα διαχωρισμού του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub> removal unit)

### 6.6.1.Χρησιμότητα της μονάδας διαχωρισμού διοξειδίου του άνθρακα

Το αέριο που έχει παραχθεί από τον μεθανοποιητή περιέχει μεγάλο ποσοστό H<sub>2</sub>O και CO<sub>2</sub>. Στη συνέχεια το αέριο αυτό ψύχεται ώστε να συμπυκνωθεί ο υδρατμός, που έχει προκύψει λόγω της μεθανοποίησης. Προκειμένου να ικανοποιηθούν οι προδιαγραφές του συνθετικού φυσικού αερίου, πρέπει να δεσμευτεί το διοξείδιο του άνθρακα από το αέριο μίγμα. Θεωρήσαμε ότι οι μέθοδοι αυτές επιτυγχάνουν δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα σε ποσοστό  $\eta=90\%$ . Βάσει αυτού σχεδιάστηκε μία μονάδα διαχωρισμού του διοξειδίου του άνθρακα .

### 6.6.2 Μοντελοποίηση της μονάδας διαχωρισμού του διοξειδίου του άνθρακα ( CO<sub>2</sub> removal unit) στο MDK

Η μονάδα διαχωρισμού του διοξειδίου του άνθρακα έχει μία είσοδο για το αέριο που έχει παραχθεί ( $m_{\text{feed,gas}}$ ) και δύο εξόδους : μία για το ρεύμα του διοξειδίου του άνθρακα που έχει προκύψει από τον διαχωρισμό ( $m_{\text{CO}_2,\text{sep}}$ ) και μία για το αέριο που μας ενδιαφέρει ( $m_{\text{drain,gas}}$ ). Η μονάδα αυτή απεικονίζεται σχηματικά ως εξής:



Σχήμα 6.13: Σκαρίφημα μονάδας διαχωρισμού διοξειδίου του άνθρακα

## Περιγραφή του μοντέλου

Τα συστατικά που δέχεται το πρόγραμμα ως σύσταση είναι:

WATER, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, AR, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>.

Στο μοντέλο αυτό θεωρούμε γνωστή την σύσταση του αερίου εισόδου και τον βαθμό απόδοσης του συστήματος δέσμευσης του CO<sub>2</sub> και θέλουμε να υπολογίσουμε την σύσταση του αερίου εξόδου.

Η μοντελοποίηση γίνεται ως εξής:

- Συνολικός Ισολογισμός μάζας στον διαχωριστή

$$m_{\text{feed,gas}} + m_{\text{CO}_2,\text{sep}} = m_{\text{drain,gas}} \quad (6.28)$$

- Διατήρηση μάζας του CH<sub>4</sub>

$$m_{\text{CH}_4,\text{feed}} = m_{\text{CH}_4,\text{drain}} \quad (6.29)$$

- Διατήρηση μάζας του CO

$$m_{\text{CO},\text{feed}} = m_{\text{CO},\text{drain}} \quad (6.30)$$

- Διατήρηση μάζας του H<sub>2</sub>

$$m_{\text{H}_2,\text{feed}} = m_{\text{H}_2,\text{drain}} \quad (6.31)$$

- Διατήρηση μάζας του H<sub>2</sub>O

$$m_{\text{H}_2\text{O},\text{feed}} = m_{\text{H}_2\text{O},\text{drain}} \quad (6.32)$$

- Μάζα CO<sub>2</sub> που δεσμεύεται

$$m_{\text{CO}_2,\text{sep}} = \eta * m_{\text{feed,gas}} \quad (6.33)$$

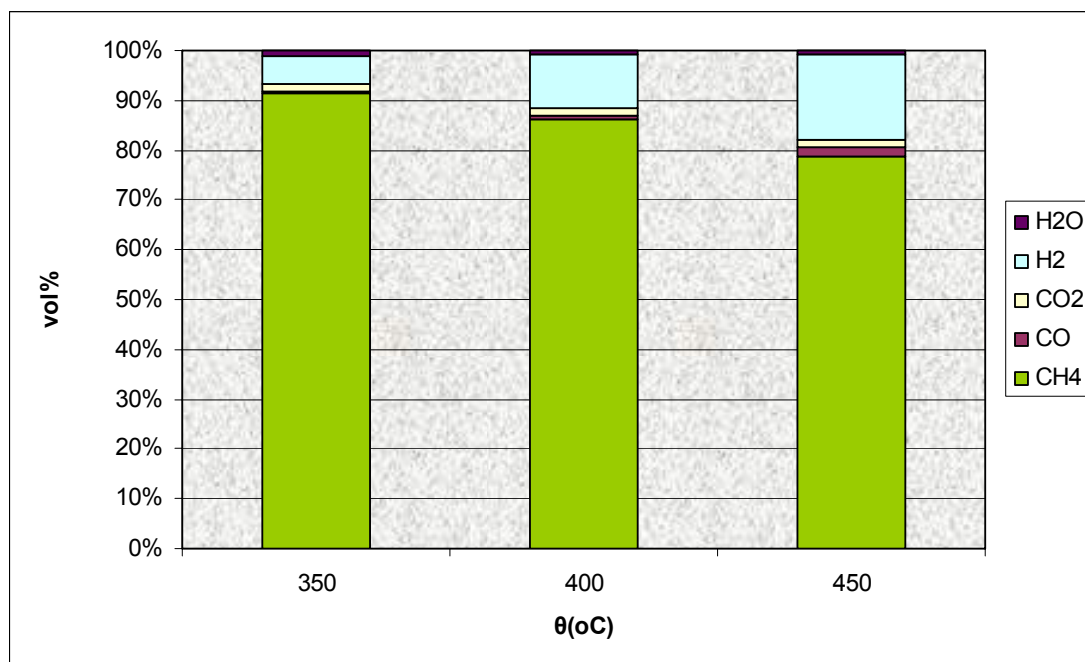
- Διατήρηση της ενέργειας

$$m_{\text{feed,gas}} * h_{\text{feed,gas}} + m_{\text{CO}_2,\text{sep}} * h_{\text{CO}_2,\text{sep}} = m_{\text{drain,gas}} * h_{\text{drain,gas}} \quad (6.34)$$

όπου η καθολική ενθαλπία  $h_i(T)$  ορίζεται σαν το άθροισμα της ενθαλπίας σχηματισμού σε μια προκαθορισμένη θερμοκρασία αναφοράς  $T_{ref}$  και της ενθαλπίας που σχετίζεται μόνο με την μεταβολή της θερμοκρασίας, την αισθητή μεταβολή της ενθαλπίας  $\Delta h_s$ , δηλαδή:

$$h_i(T) = h_{f,i}(T_{ref}) + \Delta h_{s,i}(T)$$

Η σύσταση του αερίου μετά τον μεθανοποιητή, αφού υποστεί συμπύκνωση και δέσμευση του CO<sub>2</sub>, δηλαδή του SNG, συναρτήσκει της θερμοκρασίας λειτουργίας του μεθανοποιητή φαίνεται στο σχήμα



**Σχήμα 6.14:** Σύσταση SNG συναρτήσκει της θερμοκρασίας μεθανοποίησης

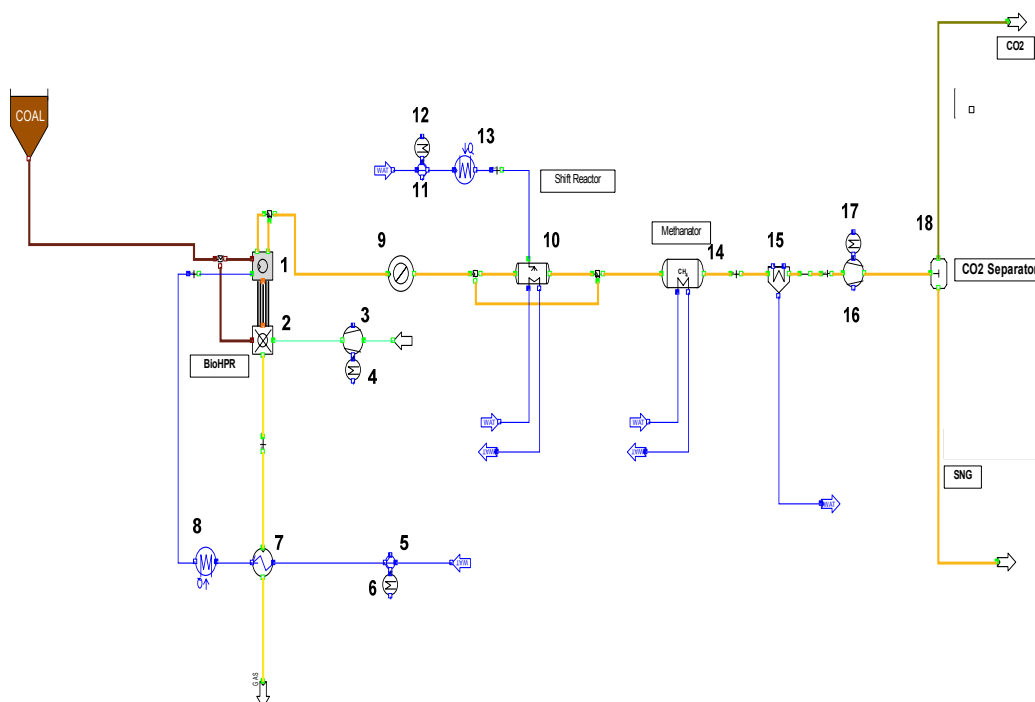
Από το σχήμα 6.14, συμπεραίνουμε ότι η παραγωγή CH<sub>4</sub> ευνοείται από τις χαμηλές θερμοκρασίες. Το αποτέλεσμα αυτό εξηγείται βάσει της αρχής του Le Châtelier, καθώς η αντίδραση μεθανοποίησης είναι εξώθερμη.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup>

### ΠΡΟΣΟΜΙΩΣΗ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ ΑΠΟ ΑΛΛΟΘΕΡΜΙΚΗ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΑ

#### 7.1 Παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου από μονάδα αεριοποίησης γαιάνθρακα ισχύος εισόδου 5 MW

Η προσομοίωση της εγκατάστασης παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου από μονάδα αεριοποίησης γαιάνθρακα ισχύος εισόδου 5MW φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 7.1: Εγκατάσταση παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου

### Περιγραφή της εγκατάστασης

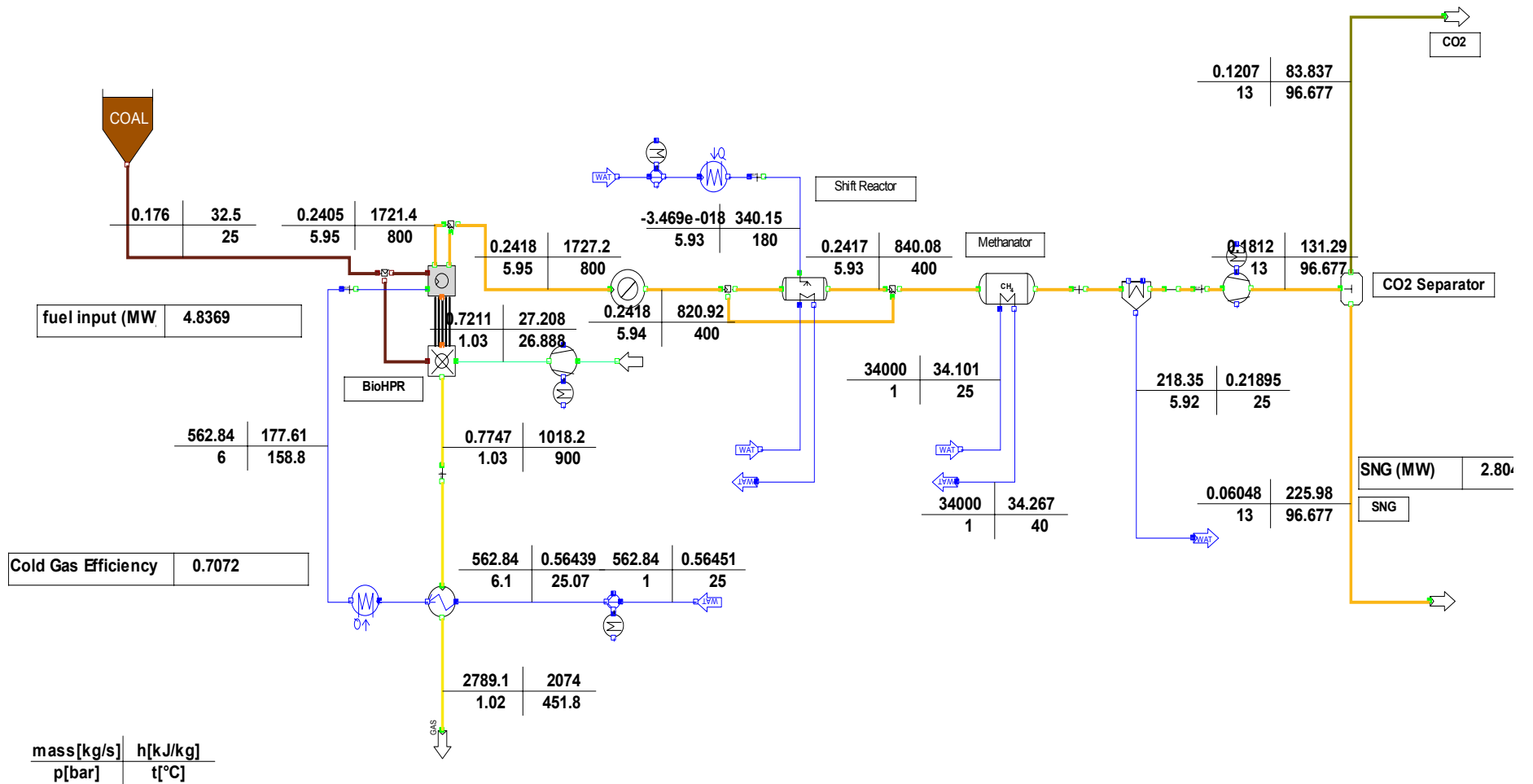
Το σύστημα παραγωγής του συνθετικού φυσικού αερίου αποτελείται από:

- τον κυρίως αεριοποιητή (αναμορφωτή) (1) στον οποίο εισέρχεται το στερεό καύσιμο, ο υδρατμός ως μέσο αεριοποίησης και θερμότητα μέσω των θερμοσωλήνων
- τον θάλαμο καύσης (2), όπου καίγεται ένα μέρος του καυσίμου ώστε να παραχθεί η απαραίτητη για την αεριοποίηση θερμότητα
- τον συμπιεστή (3), οποίος αυξάνει την πίεση του αέρα πριν την είσοδό του στον θάλαμο καύσης
- τον κινητήρα (4), ο οποίος κινεί τον συμπιεστή (3)
- την αντλία (5), η οποία αυξάνει την πίεση του μέσου αεριοποίησης στην πίεση λειτουργίας του αεριοποιητή
- τον κινητήρα (6), ο οποίος κινεί την αντλία (5)
- τον εναλλάκτη θερμότητας (7), ο οποίος εκμεταλλεύεται την αισθητή θερμότητα των καυσαερίων του θαλάμου καύσης για να ατμοποιήσει το νερό
- την εξωτερική πηγή θερμότητας (8), η οποία χρησιμοποιείται όταν η θερμότητα των καυσαερίων δεν επαρκεί για να ατμοποιηθεί όλη η ποσότητα του μέσου αεριοποίησης
- τον εναλλάκτη θερμότητας θερμικής κατανάλωσης (9), ο οποίος χρησιμοποιείται για να μειώσει την θερμοκρασία του αερίου σύνθεσης πριν την είσοδό του στον αντιδραστήρα μετατόπισης νερού-αερίου (Shift Reactor)
- τον αντιδραστήρα μετατόπισης νερού-αερίου (Shift Reactor) (10)
- την αντλία (11), η οποία αυξάνει την πίεση του νερού στην πίεση λειτουργίας του Shift Reactor
- τον κινητήρα (12), ο οποίος κινεί την αντλία (11)
- την εξωτερική πηγή θερμότητας (13), η οποία δίνει την απαραίτητη θερμότητα για την ατμοποίηση του νερού
- τον μεθανοποιητή (14)
- τον συμπυκνωτή (15)
- τον συμπιεστή (16), ο οποίος προκαλεί στο αέριο την απαραίτητη για τον διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα αύξηση πίεσης
- τον κινητήρα (17), ο οποίος κινεί τον συμπιεστή (16)
- την μονάδα διαχωρισμού του διοξειδίου του άνθρακα (18)

Η κατά μάζα σύσταση του γαιάνθρακα που εισέρχεται στον αεριοποιητή είναι:

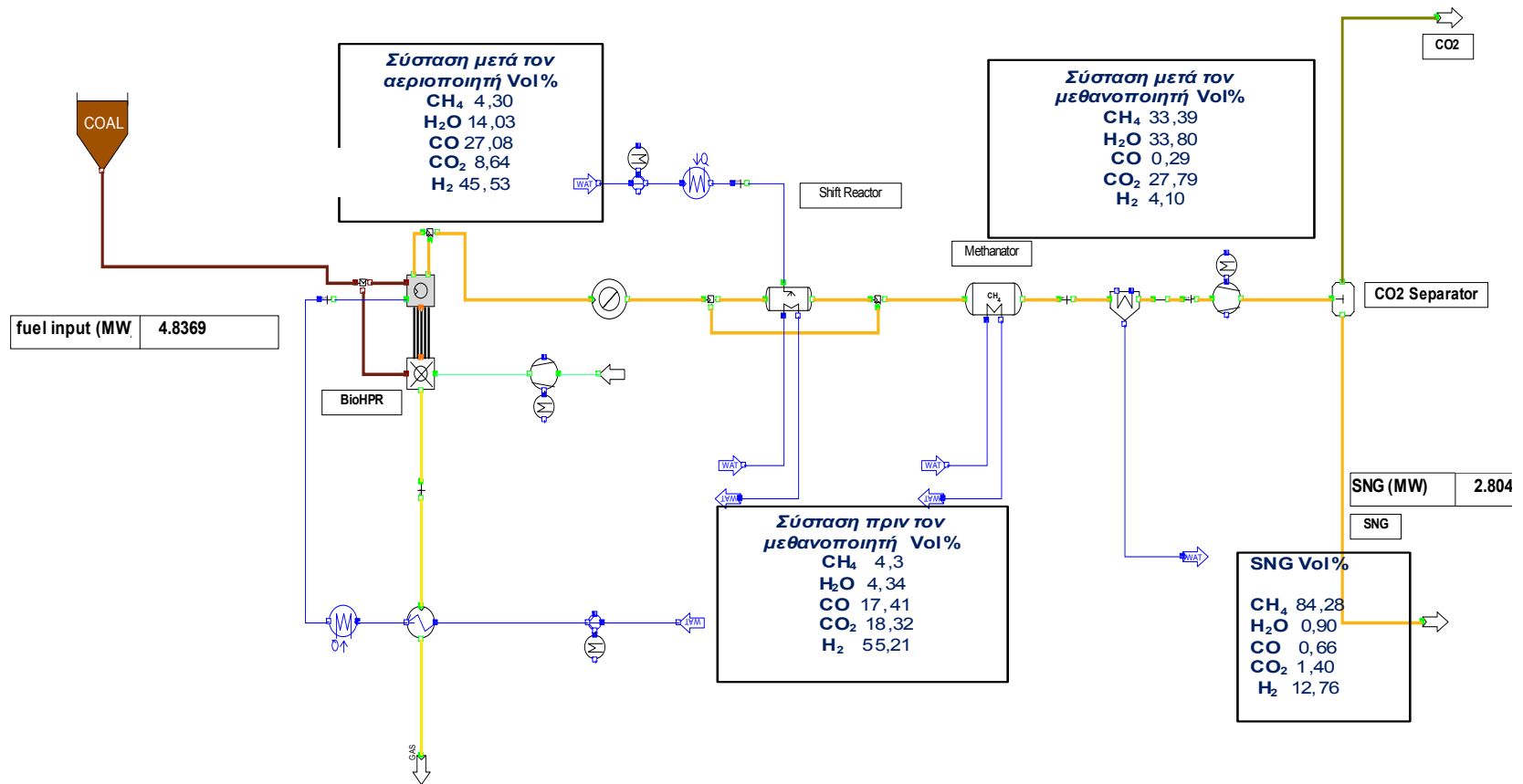
C	71,13%
H	3,27%
N	1,64%
O	4,01%
S	0,00%
W	1,22%
ASH	18,73%

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στην παράγραφο 6.2.4, το  $x_{D,\min}$  που αντιστοιχεί στο καύσιμό μας είναι  $x_{D,\min} = 1,3037$  και η παράμετρος  $\sigma$  της αεριοποίησης είναι  $\sigma = 1,5$ .



Σχήμα 7.2: Παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου από μονάδα αεριοποίησης γαιάνθρακα 5MW



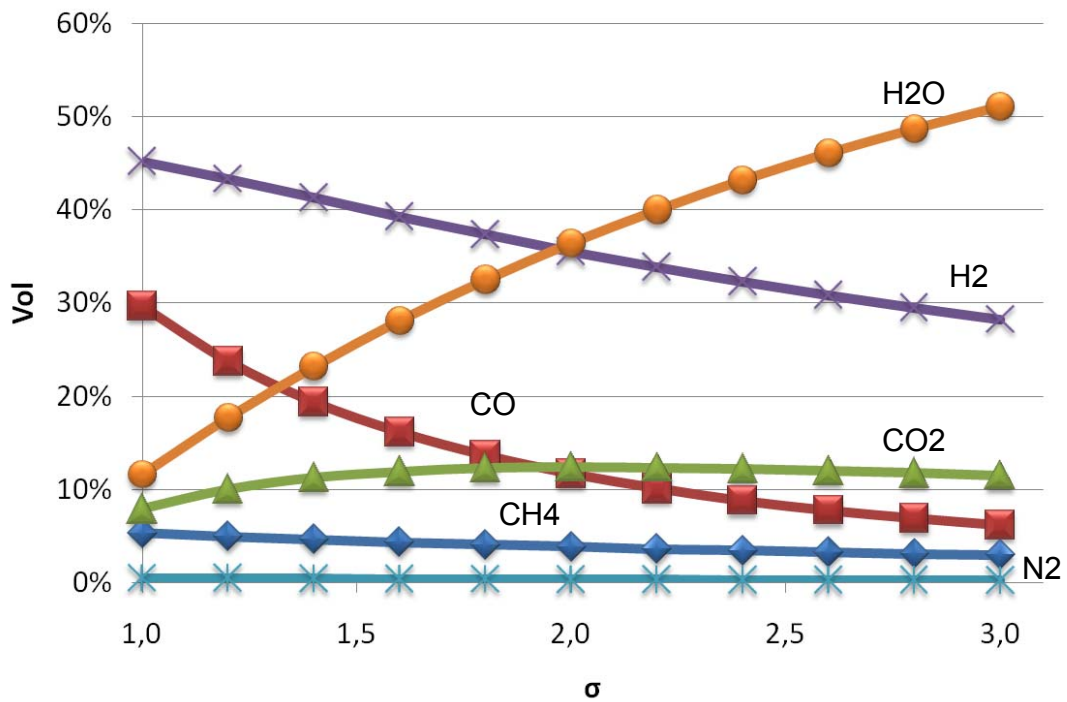


Σχήμα 7.3: Σύσταση αερίου σε διάφορα στάδια της διαδικασίας παραγωγής SNG από μονάδα αεριοποίησης γαιάνθρακα 5MW

**Πίνακας 7.1: Παράμετροι Συστήματος 5MW Παραγωγής SNG**

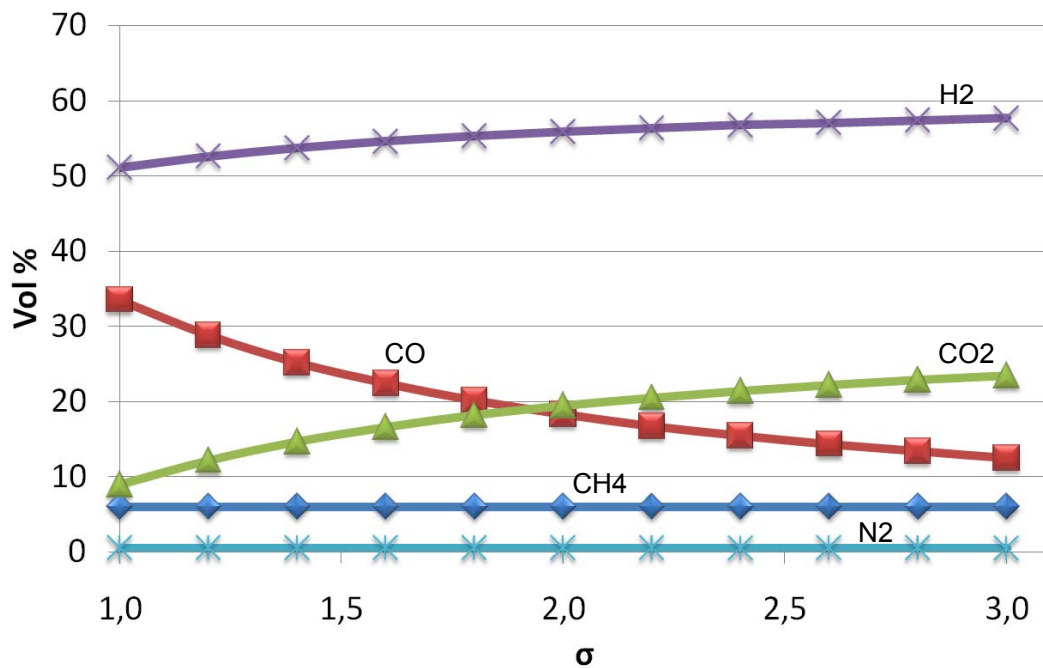
Αεριοποιητής			
Εισερχόμενο καύσιμο	$m_B$	0,67	tn/h
Εισερχόμενος ατμός	$m_{H_2O}$	0,78	tn/h
Ροή θερμότητας από θερμοσωλήνες	$Q_{trans}$	1.003	kW
Λόγος αέρα	$\lambda$	1,2	-
Θερμογόνος ικανότητα αερίου σύνθεσης	$H_u$	14145	kJ/kg
σίγμα	$\sigma$	1,5	-
θερμοκρασία	$\theta$	800	°C
πίεση	$p$	6	bar
Αντιδραστήρας μετατόπισης			
Εισερχόμενο αέριο	$m_{gas}$	0,87	tn/h
Εισερχόμενος ατμός	$m_{water,in}$	0,14	tn/h
Εξερχόμενος ατμός	$m_{water,out}$	0,04	tn/h
Προστιθέμενος ατμός	$m_{add}$	0	tn/h
H <sub>2</sub> /CO προ αντιδραστήρα	H <sub>2</sub> /CO	1,68	-
H <sub>2</sub> /CO μετά αντιδραστήρα	H <sub>2</sub> /CO	3,17	-
θερμοκρασία	$\theta$	400	°C
πίεση	$p$	5,94	bar
Σταθερά χημικής ισορροπίας αντίδρασης μετατόπισης	$K_{sh}$	13,39	-
Θερμογόνος ικανότητα αερίου εξόδου από Shift	$H_u$	13893	kJ/kg
Νερό ψύξης	$m_{cool}$	3,27	tn/h
Μεθανοποιητής			
Εισερχόμενο αέριο	$m_{gas}$	0,87	tn/h
θερμοκρασία	$\theta$	400	°C
πίεση	$p$	5,93	bar
Σταθερά χημικής ισορροπίας αντίδρασης μετατόπισης	$K_{sh}$	11,72	-
Σταθερά χημικής ισορροπίας αντίδρασης μεθανοποίησης	$K_{meth}$	16243	-
Θερμογόνος ικανότητα αερίου εξόδου από μεθανοποιητή	$H_u$	11599	kJ/kg
Νερό ψύξης	$m_{cool}$	37,69	tn/h
Επιδόσεις			
Βαθμός ψυχρού αερίου (Cold gas efficiency)	$\eta_{CG}$	70,72	%
Ολικός βαθμός απόδοσης	$\eta_{Tot}$	56,10	%
Θερμογόνος ικανότητα SNG	$H_u$	46375	kJ/kg
Ισχύς παραγόμενου SNG	$P_{SNG}$	2,8	MW

Η σύσταση του παραγόμενου αερίου σε υγρή βάση που προκύπτει από τον αεριοποιητή , μεταβάλλοντας το  $\sigma$  από 1 έως 3 φαίνεται στο σχήμα 7.4.

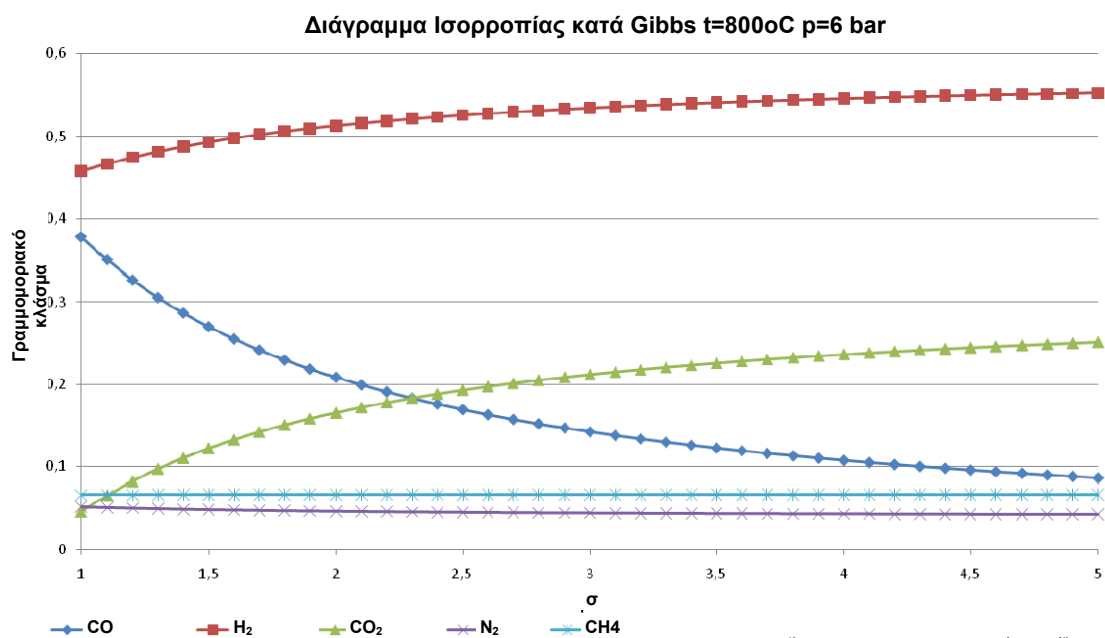


**Σχήμα 7.4:** Σύσταση αερίου σύνθεσης σε υγρή βάση συναρτήσει του  $\sigma$

Η σύσταση του αερίου που προκύπτει από τον αεριοποιητή σε ξηρή βάση, μεταβάλλοντας το  $\sigma$  από 1 έως 3 φαίνεται στο σχήμα 7.5.



Σχήμα 7.5: Σύσταση αερίου σύνθεσης σε ξηρή βάση συναρτήσει του  $\sigma$

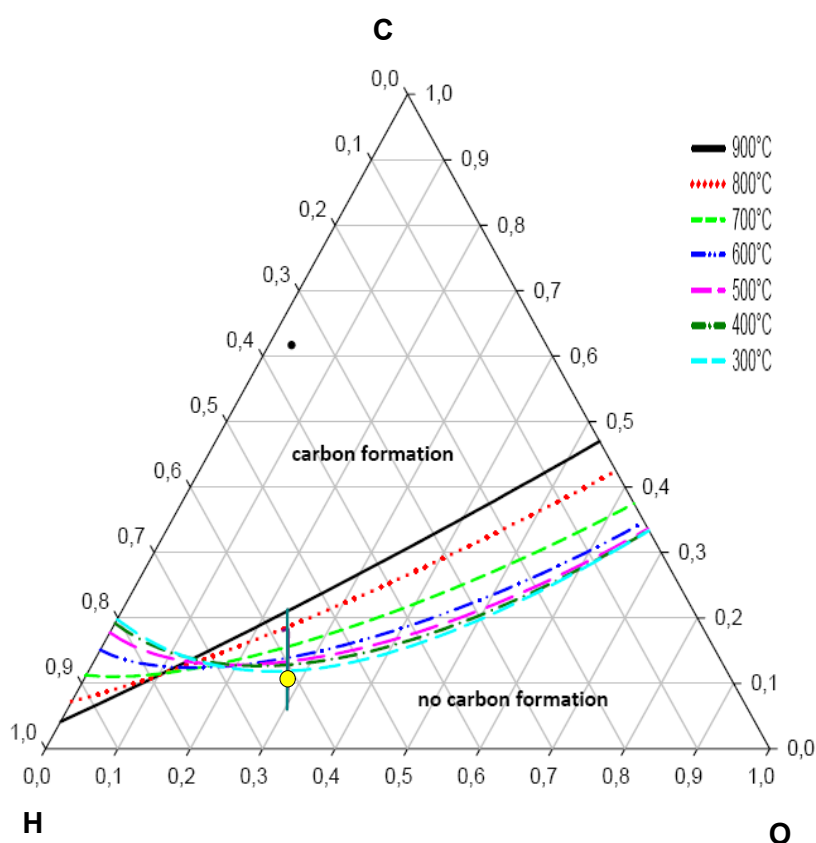


Σχήμα 7.6: Σύσταση του αερίου σύνθεσης σε ξηρή βάση από DMT [23]

Το διάγραμμα που προέκυψε συμφωνεί με το διάγραμμα της DMT για τις συστάσεις του παραγόμενου αερίου από υπολογιστικό μοντέλο αλοθερμικού αντιδραστήρα σε συνθήκες λειτουργίας  $\theta=800^{\circ}\text{C}$  και  $p=6\text{bar}$  και άρα

επαληθεύεται η ορθότητα του μοντέλου της αεριοποίησης. Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται το  $\sigma$ , δηλαδή η προσθήκη ατμού στον αεριοποιητή, μειώνεται η συγκέντρωση του CO και αυξάνονται οι συγκεντρώσεις των  $H_2$  και  $CO_2$ . Η μεταβολή αυτή ερμηνεύεται μέσω της αντίδρασης μετατόπισης (shift reaction) βάσει της αρχής του Le Châtelier. Οι συστάσεις των  $CH_4$  και  $N_2$  παραμένουν σχεδόν σταθερές.

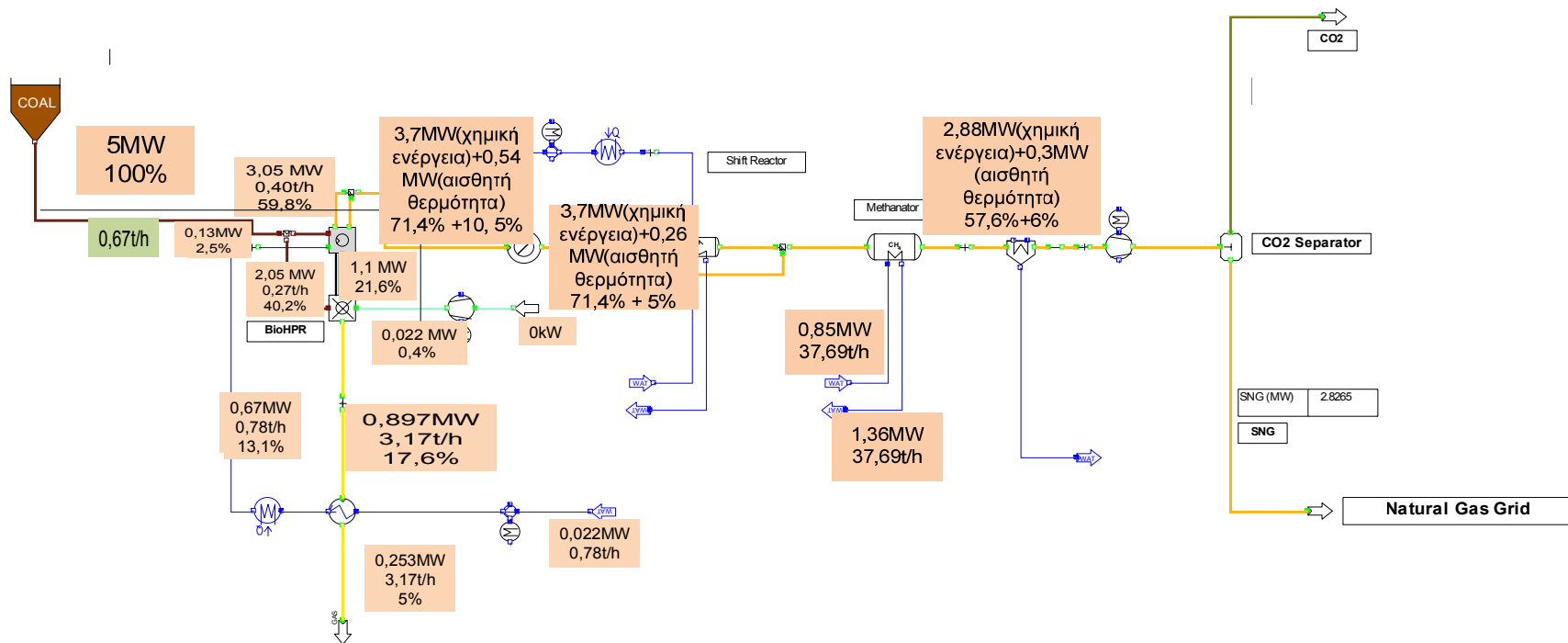
Στον αεριοποιητή θέσαμε τον παράγοντα  $\sigma=1,5$ , και έτσι προέκυψε λόγος  $H_2/CO=3,17>3$  μετά τον αντιδραστήρα μετατόπισης. Η αναλογία αυξήθηκε λόγω της μείωσης της θερμοκρασίας στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  μέσω της υγρασίας που υπήρχε ήδη στο αέριο, και κατά συνέπεια δεν χρειάστηκε να προσθέσουμε ατμό στον Shift Reactor, αφού δεν υπάρχει κίνδυνος σχηματισμού στερεού άνθρακα. Το κίτρινο σημείο στο τρίγωνο ισορροπίας, δείχνει ότι βρισκόμαστε από την ασφαλή πλευρά.



**Σχήμα 7.7:** Έλεγχος σχηματισμού ή μη στερεού άνθρακα μέσω τριγωνικού διαγράμματος CHO [23]

Αναλυτικά η ροή ενέργειας της διαδικασίας παραγωγής SNG από αεριοποίηση γαιάνθρακα ισχύος εισόδου 5MW φαίνεται στο σχήμα 7.8.

Από το διάγραμμα ροής της ενέργειας παρατηρούμε ότι από τα 5MW που εισάγονται στο σύστημα παράγονται περίπου 2,9MW SNG. Η ενέργεια που μεταφέρει το καυσαέριο που εξέρχεται από τον Θάλαμο Καύσης του BioHPR είναι 0,9MW, δηλαδή το 17,6% της εισερχόμενης ισχύος. Μέρος όμως της ισχύος αυτής αξιοποιείται για την θέρμανση του μέσου αεριοποίησης. Έτσι μόνο το 5% χάνεται στο περιβάλλον. Σημαντικές απώλειες στο περιβάλλον έχουμε στον μεθανοποιητή, όπου η θερμότητα που παράγεται δεν χρησιμοποιείται. Στην παρούσα εγκατάσταση η θερμότητα αυτή φτάνει στο 10% της εισερχόμενης ισχύος.



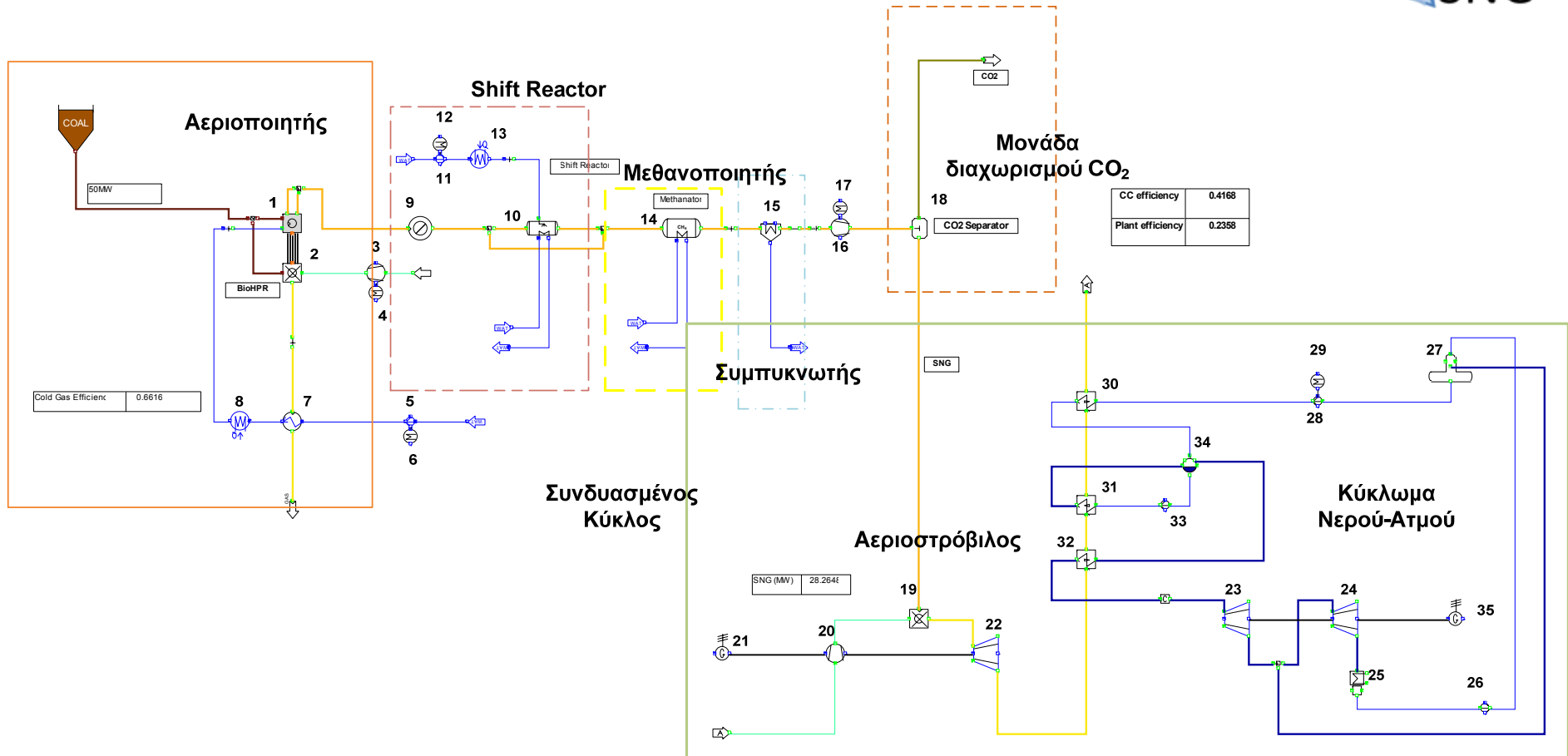
Σχήμα 7.8: Ροή ενέργειας διαδικασίας παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου από μονάδα αεριοποίησης 5MW

## 7.2. Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από μονάδα αεριοποίησης γαιάνθρακα ισχύος εισόδου 50MW

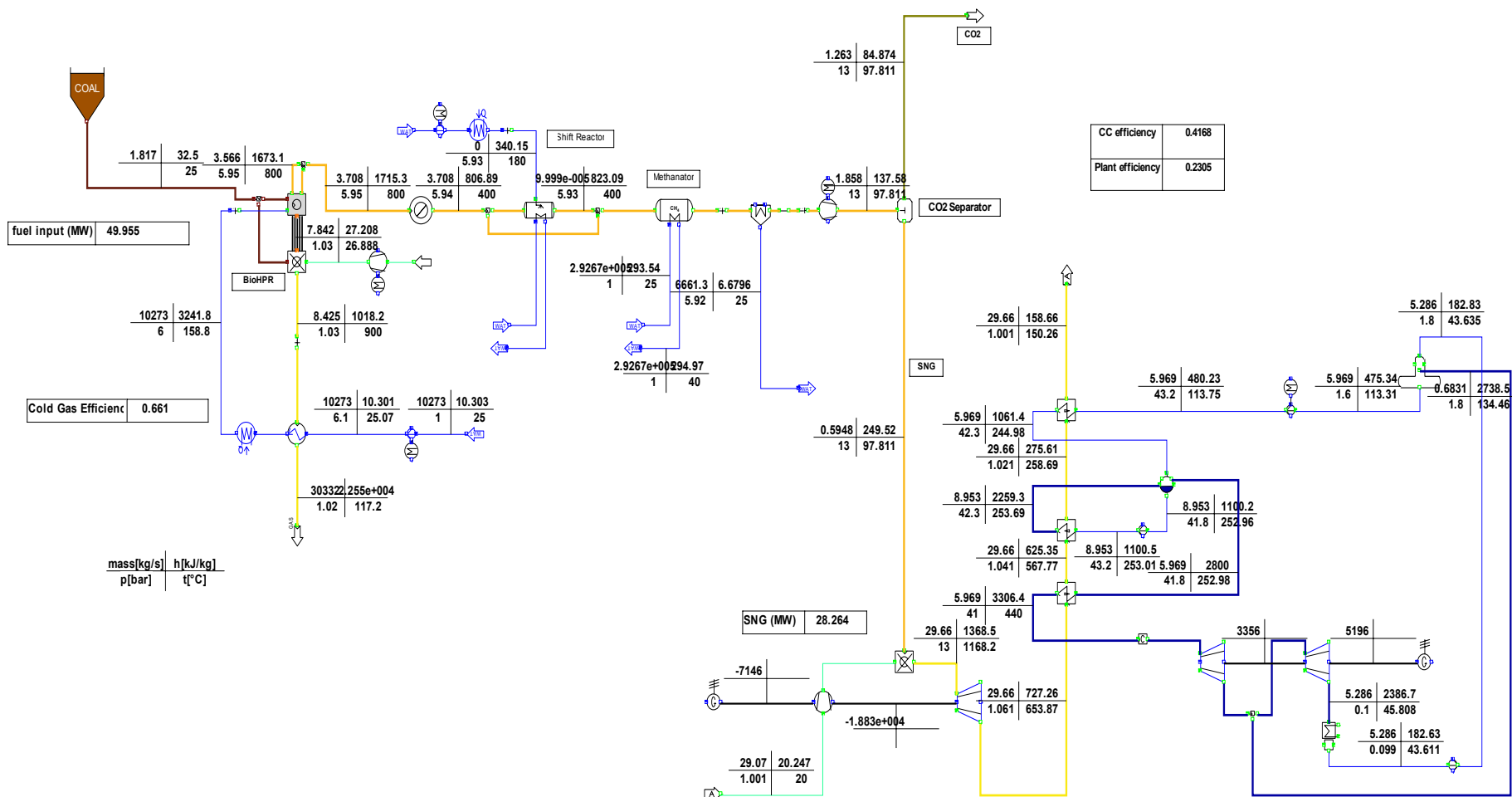
Η προσομοίωση της διαδικασίας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από αεριοποίηση γαιάνθρακα φαίνεται στο σχήμα 6.9, το οποίο αποτελείται από :

- τον κυρίως αεριοποιητή (1) στον οποίο εισέρχεται το στερεό καύσιμο, ο υδρατμός ως μέσο αεριοποίησης και θερμότητα μέσω των θερμοσωλήνων
- τον θάλαμο καύσης (2), όπου καίγεται ένα μέρος του καυσίμου ώστε να παραχθεί η απαραίτητη για την αεριοποίηση θερμότητα
- τον συμπιεστή (3), οποίος αυξάνει την πίεση του αέρα πριν την είσοδό του στον θάλαμο καύσης
- τον κινητήρα (4), ο οποίος κινεί τον συμπιεστή (3)
- την αντλία (5), η οποία αυξάνει την πίεση του μέσου αεριοποίησης στην πίεση λειτουργίας του αεριοποιητή
- τον κινητήρα (6), ο οποίος κινεί την αντλία (5)
- τον εναλλάκτη θερμότητας (7), ο οποίος εκμεταλλεύεται την αισθητή θερμότητα των καυσαερίων του θαλάμου καύσης για να ατμοποιήσει το νερό
- την εξωτερική πηγή θερμότητας (8), η οποία χρησιμοποιείται όταν η θερμότητα των καυσαερίων δεν επαρκεί για να ατμοποιηθεί όλη η ποσότητα του μέσου αεριοποίησης
- τον εναλλάκτη θερμότητας θερμικής κατανάλωσης (9), ο οποίος χρησιμοποιείται για να μειώσει την θερμοκρασία του αερίου σύνθεσης πριν την είσοδό του στον αντιδραστήρα μετατόπισης νερού-αερίου (Shift Reactor)
- τον αντιδραστήρα μετατόπισης νερού-αερίου (Shift Reactor) (10)
- την αντλία (11), η οποία αυξάνει την πίεση του νερού στην πίεση λειτουργίας του Shift Reactor
- τον κινητήρα (12), ο οποίος κινεί την αντλία (11)
- την εξωτερική πηγή θερμότητας (13), η οποία δίνει την απαραίτητη θερμότητα για την ατμοποίηση του νερού
- τον μεθανοποιητή (14)
- τον συμπυκνωτή (15)
- τον συμπιεστή (16), ο οποίος προκαλεί στο αέριο την απαραίτητη για τον διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα αύξηση πίεσης
- τον κινητήρα (17), ο οποίος κινεί τον συμπιεστή (16)
- την μονάδα διαχωρισμού του διοξειδίου του άνθρακα (18)
- τον θάλαμο καύσης(19) του αεριοστροβίλου
- τον συμπιεστή (20) του αεριοστροβίλου
- την γεννήτρια (21)
- τον στρόβιλο (22) του αεριοστροβίλου

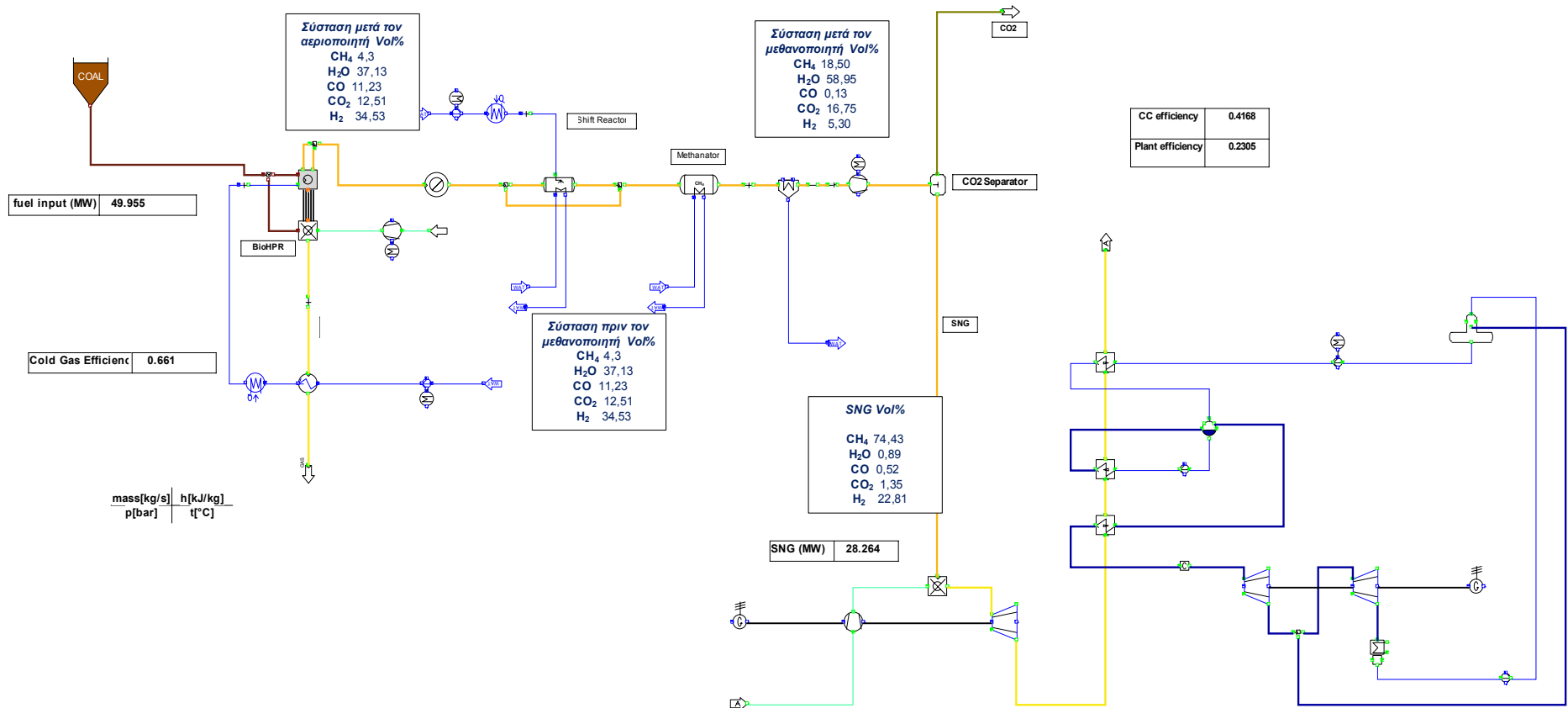




Σχήμα 7.9: Εγκατάσταση ηλεκτροπαραγωγής με χρήση συνθετικού φυσικού αερίου από μονάδα αεριοποίησης γαιάνθρακα 50MW



Σχήμα 7.10: Ηλεκτροπαραγωγή με χρήση συνθετικού φυσικού αερίου από μονάδα αεριοποίησης γαιάνθρακα 50MW



Σχήμα 7.11: Σύσταση αερίου σε διάφορα στάδια της διαδικασίας παραγωγής SNG από μονάδα αεριοποίησης γαιάνθρακα 50MW

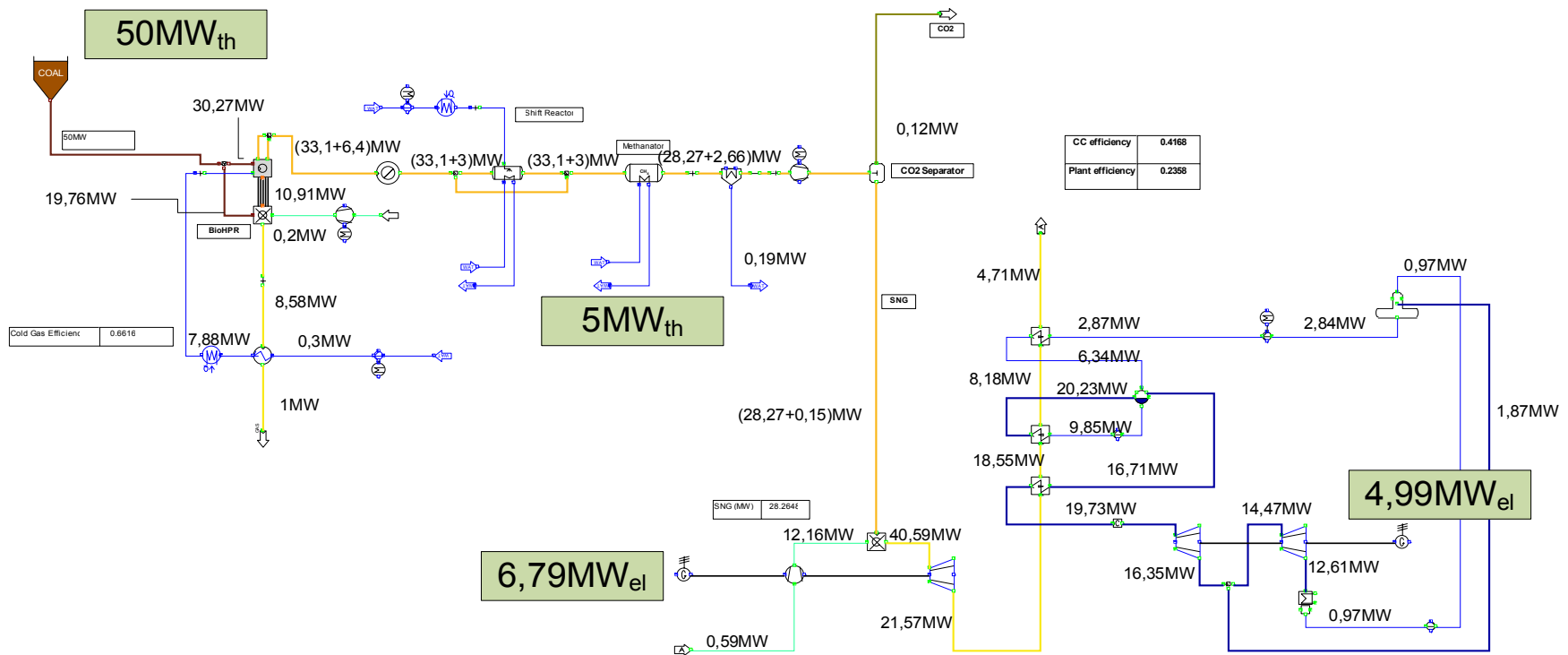
**Πίνακας 7.2: Παράμετροι Συστήματος 50MW Παραγωγής SNG**

Αεριοποιητής			
Εισερχόμενο καύσιμο	$m_B$	6,54	tn/h
Εισερχόμενος ατμός	$m_{H_2O}$	10,27	tn/h
Ροή θερμότητας από θερμοσωλήνες	$Q_{trans}$	10.913	kW
Λόγος αέρα	$\lambda$	1,2	-
Θερμογόνος ικανότητα αερίου σύνθεσης	$H_u$	8911,8	kJ/kg
σίγμα	$\sigma$	2	-
θερμοκρασία	$\theta$	800	°C
πίεση	$p$	6	bar
Μεθανοποιητής			
Εισερχόμενο αέριο	$m_{gas}$	13,35	tn/h
θερμοκρασία	$\theta$	400	°C
πίεση	$p$	5,93	bar
Σταθερά χημικής ισορροπίας αντίδρασης μετατόπισης	$K_{sh}$	11,72	-
Σταθερά χημικής ισορροπίας αντίδρασης μεθανοποίησης	$K_{meth}$	16243	-
Θερμογόνος ικανότητα αερίου εξόδου από μεθανοποιητή	$H_u$	7621,7	kJ/kg
Νερό ψύξης	$m_{cool}$	292,67	tn/h
Επιδόσεις			
Βαθμός ψυχρού αερίου (Cold gas efficiency)	$\eta_{CG}$	66,16	%
Βαθμός απόδοσης συνδυασμένου κύκλου	$\eta_{cc}$	41,68	%
Ολικός βαθμός απόδοσης	$\eta_{Tot}$	23,05	%
Θερμογόνος ικανότητα SNG	$H_u$	47517	kJ/kg

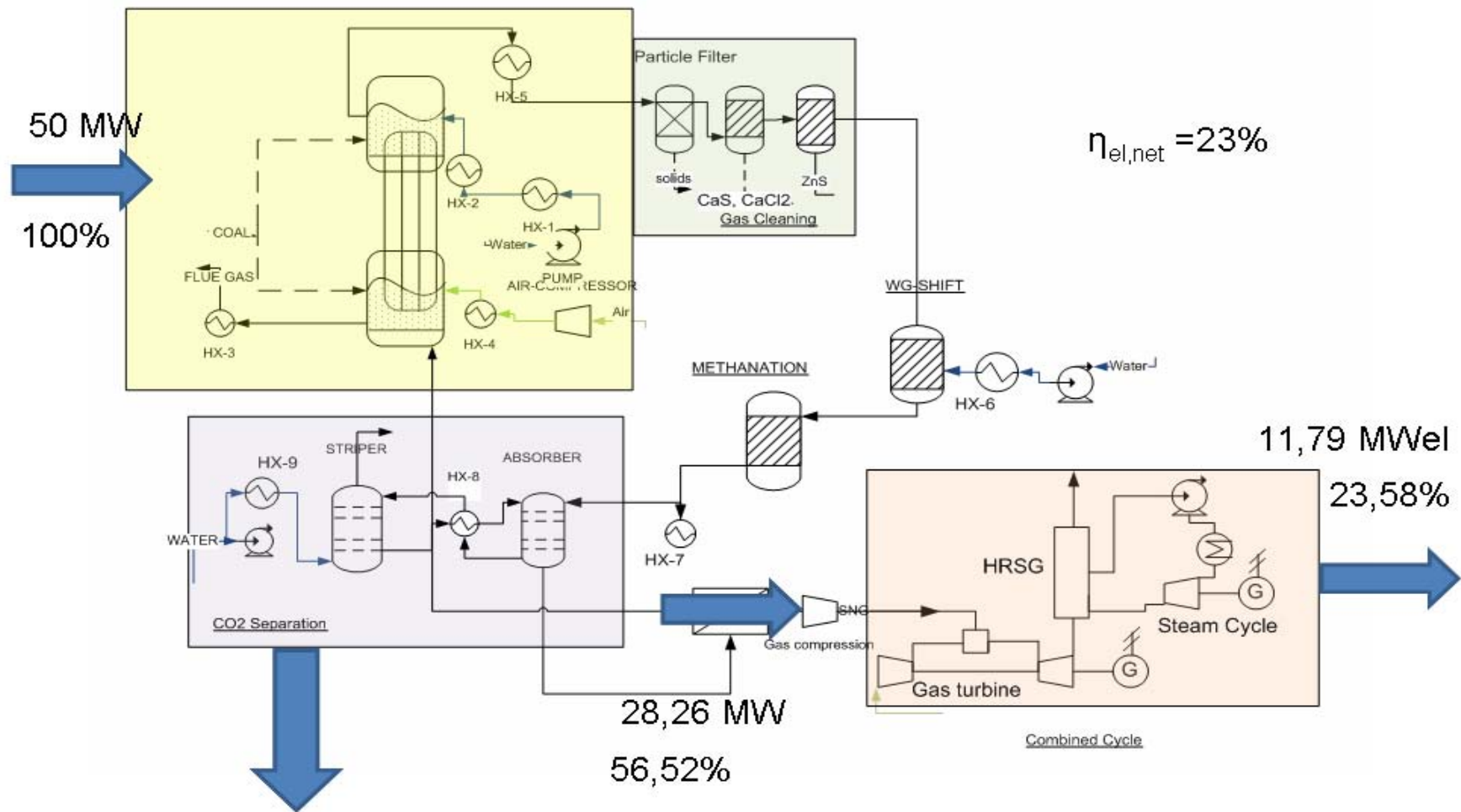
Στην περίπτωση αυτή ο λόγος  $H_2/CO$  είναι 3,075 όταν το αέριο εξέρχεται από τον αεριοποιητή λόγω του  $\sigma=2$  που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την περίπτωση και κατά συνέπεια δεν χρειάζεται να διέλθει από τον αντιδραστήρα μετατόπισης (Shift Reactor)

Αναλυτικά η ροή ενέργειας της διαδικασίας ηλεκτροπαραγωγής με SNG από αεριοποίηση γαιάνθρακα ισχύος εισόδου 50 MW φαίνεται στο σχήμα 7.12 και ένα συνοπτικό διάγραμμα της απόδοσης του συστήματος στο σχήμα 7.13.

Παρατηρούμε και σε αυτή την περίπτωση ότι έχουμε σημαντικά ποσά απορριπτόμενης ενέργειας (waste heat) στον μεθανοποιητή.



Σχήμα 7.12: Ροή Ενέργειας Μονάδας Ηλεκτροπαραγωγής με SNG από μονάδα αεριοποίησης άνθρακα 50MW



Σχήμα 7.13: Απόδοση συστήματος ηλεκτροπαραγωγής από αεριοποίηση γαιάνθρακα 50MW [22]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8<sup>ο</sup>

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αναφέρεται στην παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου από αεριοποίηση γαιάνθρακα και στη συνέχεια την χρήση του στο δίκτυο του φυσικού αερίου και σε μονάδα συνδυασμένου κύκλου.

Για το σκοπό αυτό μοντελοποιήθηκε ο αντιδραστήρας μετατόπισης (Shift Reactor), ο μεθανοποιητής και η μονάδα διαχωρισμού CO<sub>2</sub>, με βάση την χημική ισορροπία των αντιδράσεων, ενώ το μοντέλο του αεριοποιητή που χρησιμοποιήθηκε υπήρχε ήδη. Η αλλαγή που έγινε στον αεριοποιητή ήταν ο εκ νέου υπολογισμός του  $x_{D,\min}$  που αντιστοιχεί στο καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε και όχι στη βιομάζα σύμφωνα με την οποία είχε γίνει η αρχική μοντελοποίηση. Επίσης, διασταυρώθηκαν οι παραγόμενες συστάσεις από τον αεριοποιητή συναρτήσει του  $\sigma$  με τις συστάσεις που είχαν δοθεί από την DMT, και επαληθεύτηκε η εγκυρότητα του μοντέλου, όπως φάνηκε από τα διαγράμματα 7.5 και 7.6.

Όσον αφορά στον αντιδραστήρα μετατόπισης, διαπιστώθηκε ότι για δεδομένη σύσταση εισόδου, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, απαιτείται η προσθήκη περισσότερου ατμού στον αντιδραστήρα, ώστε να γίνει ο λόγος στο αέριο σύνθεσης πριν το μεθανοποιητή H<sub>2</sub>/CO>3.

Στη συνέχεια η εγκατάσταση αυτή χρησιμοποιήθηκε για παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου από αεριοποίηση γαιάνθρακα ισχύος εισόδου 5 MW. Προέκυψαν 2,8MW αερίου και ο συνολικός βαθμός απόδοσης της εγκατάστασης ήταν 56,1%, ο οποίος θεωρείται υψηλός. Η θερμογόνος ικανότητα του SNG είναι 46375 KJ/kg. Η παροχή μάζας του γαιάνθρακα ήταν 0,67 tn/h. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκε  $\sigma=1,5$  και ο λόγος H<sub>2</sub>/CO στο αέριο εξόδου από τον αεριοποιητή στους 800°C ήταν 1,68. Λόγω όμως της πτώσης της θερμοκρασίας στους 400 °C πριν τον αντιδραστήρα μετατόπισης, ο λόγος αυτός αυξήθηκε στο (H<sub>2</sub>/CO)=3,17, καθώς αντέδρασε ο υδρατμός που υπήρχε ήδη μέσα στο αέριο. Όπως επιβεβαιώθηκε και από το σχήμα 7.7, δεν υπήρχε κίνδυνος σχηματισμού στερεού άνθρακα και κατά συνέπεια δεν προστέθηκε επιπλέον υδρατμός στον αντιδραστήρα μετατόπισης.

Για να ικανοποιηθούν οι ιδιαίτερες απαιτήσεις ψύξης των δύο αντιδραστήρων απαιτούνται 3,27 tn/h ψυκτικού νερού στον αντιδραστήρα μετατόπισης και 37,69 tn/h ψυκτικού νερού στον μεθανοποιητή.

Η επόμενη εφαρμογή αφορούσε στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από συνδυασμένο κύκλο, ο οποίος είχε συζευχθεί με μονάδα αεριοποίησης γαιάνθρακα ισχύος εισόδου 50MW. Από την εγκατάσταση προέκυψαν 11,79 MW<sub>el</sub> με συνολικό βαθμό απόδοσης της εγκατάστασης 23%. Η παροχή του γαιάνθρακα ήταν 6,54 tn/h και η θερμογόνος ικανότητα του παραγόμενου SNG 47517 KJ/kg. Ο βαθμός απόδοσης του συνδυασμένου κύκλου ήταν 41,68%.

Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκε  $\sigma=2$  στον αεριοποιητή, καθώς η παροχή καυσίμου ήταν αρκετά μεγάλη και η τιμή του  $\sigma$  πρέπει να εξασφαλίζει την ρευστοποίηση της κλίνης και την αεριοποίηση όλου του καυσίμου. Ο λόγος H<sub>2</sub>/CO στο αέριο εξόδου από τον αεριοποιητή στους 800°C ήταν 3,075>3 και με την μείωση της θερμοκρασίας στους 400 °C, ο λόγος αυτός οδηγήθηκε σε αύξηση. Γι' αυτόν το λόγο, στην περίπτωση αυτή παρακάμψαμε τον αντιδραστήρα μετατόπισης. Θα παρουσίαζε ενδιαφέρον να διερευνηθεί πότε συμφέρει να χρησιμοποιηθεί μεγαλύτερη τιμή του παράγοντα  $\sigma$  στον αεριοποιητή και να αποφευχθεί η προσθήκη ατμού στον αντιδραστήρα μετατόπισης, καθώς στην πρώτη περίπτωση παρουσιάζονται ενεργειακές απώλειες από την θέρμανση μεγαλύτερης ποσότητας ατμού στους 800 °C και στη συνέχεια την ψύξη του στους 400 °C, ενώ στην δεύτερη η εγκατάσταση είναι πιο πολύπλοκη..

Για την επίτευξη της απαραίτητης ψύξης στον μεθανοποιητή απαιτείται παροχή ψυκτικού μέσου 292,67 tn/h, η οποία αντιστοιχεί σε απώλειες 5 MW<sub>th</sub>. Η απορριπτόμενη αυτή θερμότητα είναι εξαιρετικά μεγάλη και οδηγεί σε πτώση του βαθμού απόδοσης του συστήματος.

Ως συνέχεια της παρούσας εργασίας θα μπορούσε να εξεταστεί κατά πόσο θα μπορούσε η θερμότητα αυτή να «ενσωματωθεί» στον κύκλο, αν θα μπορούσε δηλαδή να χρησιμοποιηθεί για να καλύψει τις ανάγκες του αλλοθερμικού αεριοποιητή, ή να χρησιμοποιηθεί για διάφορες προθερμάνσεις στον συνδυασμένο κύκλο ή σε έναν επιπλέον κύκλο νερού ατμού. Τότε θα μπορεί να υπάρχει σαφής εικόνα των δυνατοτήτων ενός τέτοιου συστήματος και θα δοθεί η δυνατότητα μιας τεχνοοικονομικής μελέτης της τεχνολογίας αυτής.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

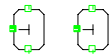
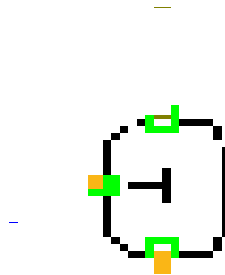
- 1.ΚΑΚΑΡΑΣ ΕΜΜ., “Θερμοηλεκτρικοί Σταθμοί” , 2<sup>η</sup> έκδοση, Εκδόσεις Φούντας,2005
- 2.ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ Ν., “ Ατμοπαραγωγή Ι-Γενικές Αρχές”, Εκδόσεις Συμείων
- 3.ΚΑΡΕΛΛΑΣ Σ., “ Online analysis of the composition of biogenous gases and their effect on microturbine and fuel cell systems”,VDI Verlag GmbH , Stuttgart 2005
- 4.KARL J. “Distributed Generation of Substitute Natural Gas from Biomass”,16<sup>th</sup> European Biomass Conference and Exhibition, June 2008, Valencia, Spain
- 5.ΓΡΑΜΜΕΛΗΣ Π., “Ηλεκτροπαραγωγή από άνθρακα-Παρούσα κατάσταση και διεθνείς τάσεις”, Αθήνα, Ιούλιος 2008
6. Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης, Ινστιτούτο Τεχνολογίας και Εφαρμογών Στερεών Καυσίμων,  
<http://www.allaboutenergy.gr/>
- 7.BREAULT R., “ Gasification Processes Old and New: A Basic Review of the Major Technologies”,Energies 2010 (3) 216-240
- 8.BRIDGEWATER ,A .V., The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation, Fuel 74 (5) (1995)
- 9.ΠΑΝΟΥΣΗΣ Γ., “ Συμπαγωγικά συστήματα αξιοποίησης παραγόμενου αερίου από στερεό δευτερογενές καύσιμο”, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο 2009
- 10.BRAM VAN DER DRIFT, “Gasification for 2<sup>nd</sup> generation fuels”,ECN,TU/Eindhoven, November 2008
- 11.ΦΟΥΝΤΗ Μ., “Θεωρία Καύσης και Συστήματα Καύσης”, Αθήνα 2005
- 12.STRAKEY J., “Methanation in Coal Gasification Processes”, Energy Research and Development Administration, Pittsburgh,1975
- 13.HILLER H.,Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry“ Gas Production”,2002
- 14.KOPYSCINSKI J., “Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass- A technology review from 1950 to 2009,Fuel (2010)
15. Technology Watch,Τεχνολογικό Παρατηρητήριο Ενέργειας Δυτικής Μακεδονίας,tw.innopolos-wm.eu
- 16.ΚΟΥΚΟΥΖΑΣ Ν., “Τεχνολογίες Δέσμευσης CO<sub>2</sub>”,Αθήνα,2008
- 17.ΚΑΚΑΡΑΣ ΕΜΜ., “Καθαρές Τεχνολογίες Παραγωγής Ενέργειας από

- στερεά καύσιμα”,2008
- 18.ΚΑΚΑΡΑΣ ΕΜΜ.,ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΣ Δ.,ΚΑΡΕΛΛΑΣ Σ., “ Αντιρρυπαντική Τεχνολογία Θερμικών Σταθμών”,2008
- 19.Agnion GmbH,[www.agnion.com](http://www.agnion.com)
20. Y. CHOI, H. STENGER, “Water gas Shift Reactor kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen”, Journal of Power Sources 124 (2003)
- 21.KARL J. “Dezentrale Energiesysteme: Neue Technologien im liberalisierten Energiemarkt”, 2. Auflage, Verlag Oldenbourg
22. KARELLAS S., “ Cycle Layout for a 5 MW/ 50MW plant, Athens 2010
23. Technische Universität Gratz, “Gaszusammensetzung aus der Kohlevergasung-CO<sub>2</sub>free SNG ”,4.Februar 2010

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Οι εξισώσεις μοντελοποίησης του αντιδραστήρα μετατόπισης (Shift Reactor), του αντιδραστήρα μεθανοποίησης και της μονάδας διαχωρισμού CO<sub>2</sub> δίνονται στο παρόν παράρτημα

### CO2 separator



fenergy:

$$(\text{feed\_gas.Composition.fhf0()}) + \text{feed\_gas.h}) * \text{feed\_gas.mass} + (\text{feed\_nero.Composition.fhf0()}) + \text{feed\_nero.h}) * \text{feed\_nero.mass} = (\text{drain\_gas.Composition.fhf0()}) + \text{drain\_gas.h}) * \text{drain\_gas.mass};$$

fWATER:  $\text{drain\_gas.Composition.WATER} * \text{drain\_gas.mass} = 0.0;$

fAR:  $\text{drain\_gas.Composition.AR} * \text{drain\_gas.mass} = \text{feed\_gas.Composition.AR} * \text{feed\_gas.mass};$

fN2:  $\text{drain\_gas.Composition.N2} * \text{drain\_gas.mass} = \text{feed\_gas.Composition.N2} * \text{feed\_gas.mass};$

fC2H6:  $\text{drain\_gas.Composition.C2H6} * \text{drain\_gas.mass} = 0.0;$

fC3H8:  $\text{drain\_gas.Composition.C3H8} * \text{drain\_gas.mass} = 0.0;$

fO2:  $\text{drain\_gas.Composition.O2} = 0;$

fH2S:  
drain\_gas.Composition.H2S\*drain\_gas.mass=feed\_gas.Composition.H2S\*feed\_gas.mass;

fSO2: drain\_gas.Composition.SO2\*drain\_gas.mass=0;

fC:  
(12.011/44.0098\*drain\_gas.Composition.CO2+12.011/28.0104\*drain\_gas.Composition.CO  
+12.011/16.0426\*drain\_gas.Composition.CH4)\*drain\_gas.mass=

(12.011/44.0098\*feed\_gas.Composition.CO2+12.011/28.0104\*feed\_gas.Composition.CO  
+12.011/16.0426\*feed\_gas.Composition.CH4)\*feed\_gas.mass;

fH:  
(2.0158/34.0758\*drain\_gas.Composition.H2S+2.0158/18.0152\*drain\_gas.Composition.H2O  
+4.0316/16.0426\*drain\_gas.Composition.CH4+drain\_gas.Composition.H2)\*drain\_gas.mass=

(2.0158/34.0758\*feed\_gas.Composition.H2S+2.0158/18.0152\*feed\_gas.Composition.H2O+  
4.0316/16.0426\*feed\_gas.Composition.CH4+feed\_gas.Composition.H2)\*feed\_gas.mass+  
2.0158/18.0152\*feed\_nero.Composition.H2O\*feed\_nero.mass;

fO:  
(15.994/18.0152\*drain\_gas.Composition.H2O+15.994/28.0104\*drain\_gas.Composition.CO  
+31.9988/44.0098\*drain\_gas.Composition.CO2)\*drain\_gas.mass=

(15.994/18.0152\*feed\_gas.Composition.H2O+15.994/28.0104\*feed\_gas.Composition.CO  
+31.9988/44.0098\*feed\_gas.Composition.CO2)\*feed\_gas.mass+15.994/18.0152\*feed\_nero.Composition.H2O\*  
feed\_nero.mass;

fshift:  
K\_SH(drain\_gas.t)\*drain\_gas.Composition.CO/28.0104\*drain\_gas.Composition.H2O/18.0152-

drain\_gas.Composition.CO2/44.0098\*drain\_gas.Composition.H2/2.0158=0.0;

#fanalogia: drain\_gas.Composition.H2/2.0158-  
3\*drain\_gas.Composition.CO/28.0104=0;

fdp\_g: feed\_gas.p-delta\_p\_gas=drain\_gas.p;

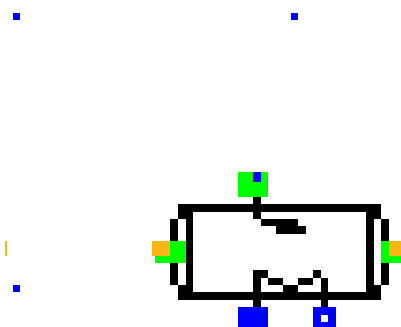
fMG\_i:

MG\_i=drain\_gas.Composition.AR/39.948+drain\_gas.Composition.CH4/16.04  
26+drain\_gas.Composition.CO/28.0104+drain\_gas.Composition.CO2/44.009  
8

+drain\_gas.Composition.H2/2.0158+drain\_gas.Composition.H2O/18.0152+dr  
ain\_gas.Composition.H2S/34.0758+drain\_gas.Composition.N2/28.0134;

fdp\_nero: feed\_nero.p-delta\_p\_nero=drain\_gas.p;

## Shift Reactor



fenergy:

$(\text{feed\_gas.Composition.fhf0() + feed\_gas.h}) * \text{feed\_gas.mass} + (\text{feed\_nero.Composition.fhf0() + feed\_nero.h}) * \text{feed\_nero.mass} = (\text{drain\_gas.Composition.fhf0() + drain\_gas.h}) * \text{drain\_gas.mass};$

fWATER:  $\text{drain\_gas.Composition.WATER} * \text{drain\_gas.mass} = 0.0;$

fAR:  $\text{drain\_gas.Composition.AR} * \text{drain\_gas.mass} = \text{feed\_gas.Composition.AR} * \text{feed\_gas.mass};$

fN2:  $\text{drain\_gas.Composition.N2} * \text{drain\_gas.mass} = \text{feed\_gas.Composition.N2} * \text{feed\_gas.mass};$

fC2H6:  $\text{drain\_gas.Composition.C2H6} * \text{drain\_gas.mass} = 0.0;$

fC3H8:  $\text{drain\_gas.Composition.C3H8} * \text{drain\_gas.mass} = 0.0;$

fO2:  $\text{drain\_gas.Composition.O2} = 0;$

fH2S:

$\text{drain\_gas.Composition.H2S} * \text{drain\_gas.mass} = \text{feed\_gas.Composition.H2S} * \text{feed\_gas.mass};$

fSO2:  $\text{drain\_gas.Composition.SO2} * \text{drain\_gas.mass} = 0;$

fC:

$(12.011/44.0098 * \text{drain\_gas.Composition.CO2} + 12.011/28.0104 * \text{drain\_gas.Composition.CO} + 12.011/16.0426 * \text{drain\_gas.Composition.CH4}) * \text{drain\_gas.mass} =$

(12.011/44.0098\*feed\_gas.Composition.CO2+12.011/28.0104\*feed\_gas.Composition.CO  
+12.011/16.0426\*feed\_gas.Composition.CH4)\*feed\_gas.mass;

fH:

(2.0158/34.0758\*drain\_gas.Composition.H2S+2.0158/18.0152\*drain\_gas.Composition.H2O

+4.0316/16.0426\*drain\_gas.Composition.CH4+drain\_gas.Composition.H2)\*drain\_gas.mass=

(2.0158/34.0758\*feed\_gas.Composition.H2S+2.0158/18.0152\*feed\_gas.Composition.H2O+

4.0316/16.0426\*feed\_gas.Composition.CH4+feed\_gas.Composition.H2)\*feed\_gas.mass+  
2.0158/18.0152\*feed\_nero.Composition.H2O\*feed\_nero.mass;

fO:

(15.994/18.0152\*drain\_gas.Composition.H2O+15.994/28.0104\*drain\_gas.Composition.CO

+31.9988/44.0098\*drain\_gas.Composition.CO2)\*drain\_gas.mass=

(15.994/18.0152\*feed\_gas.Composition.H2O+15.994/28.0104\*feed\_gas.Composition.CO

+31.9988/44.0098\*feed\_gas.Composition.CO2)\*feed\_gas.mass+15.994/18.0152\*feed\_nero.Composition.H2O\*  
feed\_nero.mass;

fshift:

K\_SH(drain\_gas.t)\*drain\_gas.Composition.CO/28.0104\*drain\_gas.Composition.H2O/18.0152-

drain\_gas.Composition.CO2/44.0098\*drain\_gas.Composition.H2/2.0158=0.0;

#fanalogia: drain\_gas.Composition.H2/2.0158-  
3\*drain\_gas.Composition.CO/28.0104=0;

fdp\_g: feed\_gas.p-delta\_p\_gas=drain\_gas.p;

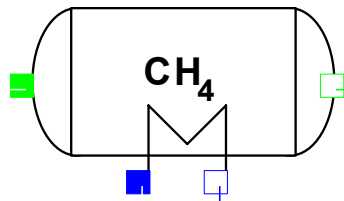
fMG\_i:

MG\_i=drain\_gas.Composition.AR/39.948+drain\_gas.Composition.CH4/16.0426+drain\_gas.Composition.CO/28.0104+drain\_gas.Composition.CO2/44.0098

+drain\_gas.Composition.H2/2.0158+drain\_gas.Composition.H2O/18.0152+drain\_gas.Composition.H2S/34.0758+drain\_gas.Composition.N2/28.0134;

fdp\_nero: feed\_nero.p-delta\_p\_nero=drain\_gas.p;

### Methanator



```
# CO + 3 H2 <-> CH4 + H2O    Methanation
#-----
-
# CO + H2O <-> H2 + CO2    Shift
#-----
---
```

#fmass: drain\_gas.mass=feed\_gas.mass;

fO2: drain\_gas.Composition.O2=0;

fenergy:  
(feed\_gas.Composition.fhf0()+feed\_gas.h)\*feed\_gas.mass=(drain\_gas.Composition.fhf0()+drain\_gas.h)\*drain\_gas.mass+Q;

fcool\_med\_q: Q=cool\_out.mass\*cool\_out.h-cool\_in.mass\*cool\_in.h;

fcool\_m: cool\_in.mass=cool\_out.mass;

fcool\_p: cool\_in.p=cool\_out.p;

#f\_htc\_area: Q=htc\_area\*(drain\_gas.t-cool\_out.t);

#fh1:  
h\_react=(feed\_gas.Composition.fhf0()+feed\_gas.h)\*feed\_gas.mass;

#fh\_2  
h\_prod=(drain\_gas.Composition.fhf0()+drain\_gas.h)\*drain\_gas.mass;

fWATER: drain\_gas.Composition.WATER\* drain\_gas.mass = 0.0;

fAR: drain\_gas.Composition.AR\* drain\_gas.mass=



$\text{feed\_gas.Composition.AR} * \text{feed\_gas.mass};$   
fN2:  $\text{drain\_gas.Composition.N2} * \text{drain\_gas.mass} =$   
 $\text{feed\_gas.Composition.N2} * \text{feed\_gas.mass};$   
fO:  
 $(15.9994/18.0152 * \text{drain\_gas.Composition.H2O} + 15.9994/28.0104 * \text{drain\_gas.Composition.CO}$   
 $+ 31.9988/44.0098 * \text{drain\_gas.Composition.CO2}) * \text{drain\_gas.mass} =$   
 $(15.9994/18.0152 * \text{feed\_gas.Composition.H2O} + 15.9994/28.0104 * \text{feed\_gas.Composition.CO}$   
 $+ 31.9988/44.0098 * \text{feed\_gas.Composition.CO2}) * \text{feed\_gas.mass};$   
fSO2:  $\text{drain\_gas.Composition.SO2} * \text{drain\_gas.mass} = 0.0;$   
fC:  
 $(12.011/44.0098 * \text{drain\_gas.Composition.CO2} + 12.011/28.0104 * \text{drain\_gas.Composition.CO}$   
 $+ 12.011/16.0426 * \text{drain\_gas.Composition.CH4}) * \text{drain\_gas.mass} =$   
 $(12.011/44.0098 * \text{feed\_gas.Composition.CO2} + 12.011/28.0104 * \text{feed\_gas.Composition.CO}$   
 $+ 12.011/16.0426 * \text{feed\_gas.Composition.CH4}) * \text{feed\_gas.mass};$   
fC2H6:  $\text{drain\_gas.Composition.C2H6} * \text{drain\_gas.mass} = 0.0;$   
fC3H8:  $\text{drain\_gas.Composition.C3H8} * \text{drain\_gas.mass} = 0.0;$   
fH2S:  
 $\text{drain\_gas.Composition.H2S} * \text{drain\_gas.mass} = \text{feed\_gas.Composition.H2S} * \text{feed\_gas.mass};$   
fH:  
 $(4.0316/16.0426 * \text{drain\_gas.Composition.CH4} +$   
 $\text{drain\_gas.Composition.H2}$   
 $+ 2.0158/18.0152 * \text{drain\_gas.Composition.H2O} + 2.0158/34.0758 * \text{drain\_gas.Composition.H2S}) * \text{drain\_gas.mass}$   
 $= (4.0316/16.0426 * \text{feed\_gas.Composition.CH4} + \text{feed\_gas.Composition.H2}$   
 $+ 2.0158/18.0152 * \text{feed\_gas.Composition.H2O} + 2.0158/34.0758 * \text{feed\_gas.Composition.H2S}) * \text{feed\_gas.mass};$   
fshift:  
 $(10^{K\_SH(\text{drain\_gas.t})} * \text{drain\_gas.Composition.CO} / 28.0104 * \text{drain\_gas.Composition.H2O} / 18.0152 -$

drain\_gas.Composition.CO2/44.0098\*drain\_gas.Composition.H2/2.0158)\*1e4  
=0.0;

fsteamReform:

((1/(10^K\_SR(drain\_gas.t)))\*drain\_gas.Composition.H2^3/2.0158^3\*drain\_gas.Composition.CO/28.0104\*(drain\_gas.p/1.01325)^2-

drain\_gas.Composition.CH4/16.0426\*drain\_gas.Composition.H2O/18.0152\*M  
G\_i^2)\*1e4=0.0;

fdp\_g: feed\_gas.p-delta\_p\_gas=drain\_gas.p;

fMG\_i:

MG\_i=(drain\_gas.Composition.AR/39.948+drain\_gas.Composition.CH4/16.04  
26+drain\_gas.Composition.CO/28.0104+drain\_gas.Composition.CO2/44.009  
8

+drain\_gas.Composition.H2/2.0158+drain\_gas.Composition.H2O/18.0152+dr  
ain\_gas.Composition.H2S/34.0758+drain\_gas.Composition.N2/28.0134);