



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Εργαστήριο Ατμοκινητήρων & Λεβήτων

Τομέας Θερμότητας της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών

ΔΙ ΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ
ΑΕΡΙΟΥ ΑΠΟ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ»**

Του Φοιτητή

Μάρκου Άγγελου

Επιβλέπων

**Καρέλλας Σωτήριος, Επίκουρος Καθηγητής,
Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ**

Αθήνα, Αύγουστος 2014

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Σύνοψη	10
Περίληψη	10
Πρόλογος και Ευχαριστίες	14
Εισαγωγή	15
 Κεφάλαιο 1ο: Θεωρία Ηλεκτρόλυσης	
1.1 Εισαγωγή	16
1.2 Αρχές λειτουργίας ηλεκτρόλυσης	16
1.2.1 Ηλεκτρόδια	17
1.2.2 Ηλεκτρολύτης	18
1.3 Θερμοδυναμική ηλεκτρόλυσης	20
1.4 Χημική κινητική ηλεκτρόλυσης	23
1.4.1 Απώλειες ρεύματος	24
1.4.2 Απώλειες τάσης	24
1.4.3 Ηλεκτροκαταλύτες	26
1.5 Βαθμός απόδοσης	26
1.6 Τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης	27
1.6.1 Συμβατική ηλεκτρόλυση	28
1.6.1.1 Περιγραφή του συστήματος	28
1.6.1.2 Συνθήκες λειτουργίας	29
1.6.1.3 Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής	30
1.6.1.4 Υλικά κατασκευής	30
1.6.1.5 Απώλειες και βαθμός απόδοσης	32
1.6.2 PEM ηλεκτρόλυση	32
1.6.2.1 Περιγραφή του συστήματος	33

1.6.2.2 Συνθήκες λειτουργίας	34
1.6.2.3 Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής	35
1.6.2.4 Υλικά κατασκευής	35
1.6.2.5 Απώλειες και βαθμός απόδοσης	37
1.6.3 SOEC ηλεκτρόλυση	37
1.6.3.1 Περιγραφή του συστήματος	38
1.6.3.2 Συνθήκες λειτουργίας	39
1.6.3.3 Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής	40
1.6.3.4 Υλικά κατασκευής	40
1.6.3.5 Απώλειες και βαθμός απόδοσης	41

Κεφάλαιο 2ο: Θεωρία Μεθανοποίησης

2.1 Εισαγωγή	42
2.2 Εφαρμογές – Χρήσεις	42
2.2.1 Καθαρισμός οξειδίων του άνθρακα κατά την αμμωνιοσύνθεση	42
2.2.2 Σύνθεση SNG από αεριοποίηση λιγνίτη και βιομάζας	43
2.2.3 Σύνθεση SNG από “πράσινο” υδρογόνο	43
2.2.4 Διαστημικές εφαρμογές	43
2.3 Ορισμοί μεθανοποίησης	44
2.3.1 Θερμοδυναμικοί ορισμοί	44
2.3.2 Κινητικοί ορισμοί	44
2.4 Θερμοδυναμική μεθανοποίησης	45
2.4.1 Θερμοδυναμική ανάλυση μεθανοποίησης CO	47
2.4.2 Θερμοδυναμική ανάλυση μεθανοποίησης CO ₂	50
2.4.3 Θερμοδυναμική ανάλυση συνμεθανοποίησης CO και CO ₂	53
2.5 Χημική κινητική μεθανοποίησης	54
2.5.1 Παράγοντες μεταβολής της κινητικής των αντιδράσεων	54

2.5.1.1 Καταλύτες	55
2.5.1.2 Διμεταλλικοί καταλύτες	57
2.5.1.3 Υποστηρικτές	59
2.5.1.4 Δηλητήρια	60
2.5.1.5 Ενισχυτές/Πρωθητές	60
2.5.2 Χημική κινητική του CO	61
2.5.3 Χημική κινητική του CO ₂	63
2.5.4 Χημική κινητική των CO και CO ₂	64
2.6 Ανταγωνιστικές αντιδράσεις	65
2.6.1 Water-gas shift	65
2.6.2 Εναπόθεση άνθρακα	66
2.6.3 Αναμόρφωση μεθανίου	67
2.7 Τεχνολογίες και μέθοδοι μεθανοποίησης	67
2.7.1 Μεθανοποίηση σταθερής κλίνης	68
2.7.2 Μεθανοποίηση ρευστοποιημένης κλίνης	71

Κεφάλαιο 3ο: Θεωρία Διαχωρισμού Αερίων

3.1 Εισαγωγή	74
3.2 Διαχωρισμός μέσω προσρόφησης	74
3.2.1 Εισαγωγή	74
3.2.2 Αρχή λειτουργίας	74
3.2.3 Περιγραφή του συστήματος	75
3.2.4 Προσροφήση για διαχωρισμό H ₂ και CO ₂ από CH ₄	76
3.2.5 Τεχνολογίες προσρόφησης	77
3.2.5.1 Προσρόφηση με εναλλαγή πίεσης – PSA	77
3.2.5.2 Προσρόφηση με εναλλαγή θερμοκρασίας – TSA	79
3.3 Διαχωρισμός μέσω μεμβρανών	80

3.3.1	Εισαγωγή	80
3.3.2	Μεμβράνες για διαχωρισμό H ₂ και CO ₂ από CH ₄	80
3.3.3	Αρχή λειτουργίας	81
3.3.4	Ταξινόμηση μεμβρανών	82
3.3.5	Μηχανισμοί διαχωρισμού πορωδών μεμβρανών	84
3.3.6	Μηχανισμός διαχωρισμού πυκνών μεμβρανών	85
3.3.7	Υλικά κατασκευής μεμβρανών	86
3.3.8	Μεμβράνες παλλαδίου και κράματά τους	88
3.4	Διαχωρισμός μέσω απορρόφησης	90
3.4.1	Εισαγωγή	90
3.4.2	Αρχή λειτουργίας	90
3.4.3	Περιγραφή του συστήματος	92
3.4.4	Απορρόφηση για διαχωρισμό H ₂ και CO ₂ από CH ₄	93
3.4.5	Τύποι απορρόφησης	94
3.4.5.1	Φυσική απορρόφηση	94
3.4.5.2	Χημική απορρόφηση	94

Κεφάλαιο 4ο: Μοντελοποίηση τεχνολογίας P2G στην Ελλάδα

4.1	Εισαγωγή	96
4.2	Πηγές προέλευσης CO ₂ και H ₂	96
4.3	Το δίκτυο του CO ₂	97
4.3.1	Περιγραφή του συστήματος	97
4.3.2	Προκαταρκτικοί υπολογισμοί	98
4.4	Οι εγκατεστημένες ΑΠΕ	99
4.4.1	Περιγραφή του συστήματος	101
4.4.2	Προκαταρκτικοί υπολογισμοί	104
4.5	Το δίκτυο του φυσικού αερίου	105

4.5.1 Περιγραφή του συστήματος	105
4.6 Περιγραφή της μονάδας power-to-gas	107
4.6.1 Συστατικά τμήματα της εγκατάστασης	108
4.6.2 Στάδια λειτουργίας της εγκατάστασης	112
4.7 Μοντελοποίηση παροχών και συγκεντρώσεων	115
4.7.1 Μαθηματικό μοντέλο παροχών	115
4.7.2 Μαθηματικό μοντέλο συγκεντρώσεων	116
4.8 Μοντελοποίηση της ηλεκτρόλυσης	118
4.8.1 Περιγραφή του συστήματος	118
4.9 Μοντελοποίηση της μεθανοποίησης	120
4.9.1 Περιγραφή του συστήματος	120
4.9.2 Μαθηματικό μοντέλο	121
4.9.3 Συνθήκες λειτουργίας και παραδοχές	123
4.10 Μοντελοποίηση του καθαρισμού των αερίων	126
4.10.1 Έγχυση υδρογόνου στο δίκτυο φυσικού αερίου	126
4.11 Μοντελοποίηση της ψύξης-θέρμανσης	127
4.11.1 Περιγραφή του συστήματος	127
4.11.2 Μαθηματικό μοντέλο εναλλακτών	128
4.11.3 Μαθηματικό μοντέλο συστήματος καύσης	129
4.12 Μοντελοποίηση του Η/Μ εξοπλισμού	132
4.12.1 Περιγραφή του συστήματος	132
4.12.2 Μαθηματικό μοντέλο	133
4.13 Μοντελοποίηση της απόδοσης	133
4.13.1 Απόδοση παραγωγής SNG	133
4.13.2 Απόδοση συμπαραγωγής SNG και θερμότητας	134

Κεφάλαιο 5ο: Τεχνοικονομική ανάλυση

5.1 Ηλεκτρόλυση	135
5.1.1 Προκαταρκτικοί υπολογισμοί	135
5.1.2 Αρχικά κόστη	136
5.1.3 Λειτουργικά κόστη	137
5.2 Μεθανοποίηση	138
5.2.1 Προκαταρκτικοί υπολογισμοί	138
5.2.2 Αρχικά κόστη	139
5.2.3 Λειτουργικά κόστη	141
5.3 Καθαρισμός αερίων	142
5.3.1 Προκαταρκτικοί υπολογισμοί	142
5.4 Ψύξη - Θέρμανση	144
5.4.1 Προκαταρκτικοί υπολογισμοί	144
5.4.2 Αρχικά κόστη	146
5.4.3 Λειτουργικά κόστη	148
5.5 ΗΜ εξοπλισμός	148
5.5.1 Προκαταρκτικοί υπολογισμοί	148
5.5.2 Αρχικά κόστη	149
5.5.3 Λειτουργικά κόστη	150
5.6 Βαθμός απόδοσης	151
5.6.1 Καθαρός (χημικός) βαθμός απόδοσης	151
5.6.2 Αξιοποίηση του θερμού νερού/ατμού	151
5.6.3 Αξιοποίηση των θερμών καυσαερίων	152
5.6.4 Βαθμός απόδοσης συμπαραγωγής	152
5.6.5 Ροή ισχύος και διάγραμμα Sankey	153

Κεφάλαιο 6ο: Αξιολόγηση βιωσιμότητας και συμπεράσματα

6.1 Αρχικά κόστη	156
6.2 Κόστη συντήρησης και λειτουργίας	158
6.2.1 Λειτουργικά κόστη	158
6.2.2 Κόστη συντήρησης και εργατικά	159
6.2.3 Κέρδη από πώληση θερμότητας	159
6.2.4 Τελικά συνολικά κόστη και σύγκριση	159
6.3 Συμπεράσματα – Προτάσεις	160
Βιβλιογραφία και άλλες πηγές	162
Παράρτημα Α	167
Παράρτημα Β	194
Παράρτημα Γ	196

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:	«Παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας»
ΦΟΙΤΗΤΗΣ:	Μάρκου Άγγελος
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:	Καρέλλας Σωτήριος, Επίκουρος Καθηγητής, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών
ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΑ ΕΤΗ:	2012-13 & 2013-14

Σύνοψη

Οι αυξημένες ενεργειακές απαιτήσεις της σημερινής εποχής έχουν οδηγήσει στην εκτεταμένη εκμετάλλευση των ορυκτών καυσίμων, με αποτέλεσμα οι διαθέσιμες ποσότητες συνεχώς να φθίνουν και να καθίσταται πιο ακριβή η πρόσβαση σε αυτές. Από την άλλη πλευρά, οι τεχνολογίες ΑΠΕ έχουν μεν σημειώσει σημαντική πρόοδο κατά το τελευταίο μισό αιώνα, όμως ο κυμαινόμενος χαρακτήρας τους και η συχνά χαμηλή τους απόδοση δυσχεραίνει την αξιοποίησή τους. Μια λύση στα δύο αυτά ζητήματα αναμένεται να δώσει η τεχνολογία “power-to-gas”, με τη παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου (SNG), που είναι ταυτόχρονα και ανανεώσιμο. Στη παρούσα διπλωματική εργασία, θα αναλυθούν οι επιμέρους διεργασίες της ηλεκτρόλυσης, μεθανοποίησης, και καθαρισμού αερίων που απαντώνται σε μια τυπική εγκατάσταση SNG, και θα διερευνηθούν οι δυνατότητες εφαρμογής της τεχνολογίας αυτής στην Ελλάδα, καθώς και το αντίστοιχο κόστος. Ως εφαρμογή, θα μοντελοποιηθεί, διαστασιολογηθεί και κοστολογηθεί μια εγκατάσταση παραγωγής SNG τροφοδοτούμενη από τα καυσαέρια του ελληνικού βορείου συστήματος ηλεκτροπαραγωγής και των ΑΠΕ της ευρύτερης περιοχής.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική χωρίζεται σε δύο μέρη: στη θεωρητική ανασκόπηση των συνιστάμενων τεχνολογιών που αποτελούν τη τεχνολογία “power-to-gas” και στη μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη τεχνικοοικονομική μελέτη της εφαρμογής της τεχνολογίας αυτής στην Ελλάδα.

Το θεωρητικό τμήμα αποτελείται από την ανάλυση των τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης, μεθανοποίησης και καθαρισμού των αερίων. Για τις δύο πρώτες περιπτώσεις,

επεξηγούνται οι βασικές έννοιες, γίνεται θερμοδυναμική και κινητική προσέγγιση και παρατίθενται εφαρμοσμένες μονάδες και συστήματα. Στη τρίτη περίπτωση, παρουσιάζονται, αναλύονται και μελετώνται οι υπάρχουσες εμπορικές τεχνολογίες και επιχειρείται μια σύγκριση μεταξύ τους.

Το υπολογιστικό τμήμα αποτελείται από το σχεδιασμό της εγκατάστασης, με την επιμέρους διαστασιολόγηση και κοστολόγηση των μονάδων ηλεκτρόλυσης, των αντιδραστήρων μεθανοποίησης, των εναλλακτών θερμότητας και του Η/Μ εξοπλισμού και εξοπλισμού θέρμανσης-ψύξης. Σε κάθε περίπτωση, αναλύονται οι συνθήκες λειτουργίας και επεξηγούνται οι παραδοχές που χρησιμοποιούνται.

Τέλος, διατίθενται παράρτηματα με συμπληρωματικούς πίνακες από το αρχείο excel της εργασίας, καθώς και επεξηγούνται έννοιες κατά τρόπο πιο εμπειριστατωμένο, αναφορικά με τμήματα της θεωρίας που ο συγγραφέας αισθάνθηκε πως έχριζαν περαιτέρω διευκρινίσεων.

GRADUATE THESIS: «SNG production from renewable energy sources»

STUDENT: Markou Angelos

SUPERVISOR: Karellas Sotirios, Assistant Professor, School of
Mechanical Engineering

ACADEMIC YEARS: 2012-13 & 2013-14

Abstract

The increased contemporary energy demands have led to the intensive exploitation of fossil fuels; as a result, the available resources continue to dwindle and accessibility to them becomes more and more expensive. On the other hand, while renewable energy technologies have made significant progress during the past half century, their fluctuating nature and often their low efficiency impedes their utilization. A solution to both these issues is expected to be provided by the power-to-gas technology, via the production of synthetic, and renewable, natural gas. In this particular thesis, the individual processes of water electrolysis, methanation and gas separation, that are typically encountered at an SNG plant, will be addressed, and the possibility of implementation of power-to-gas technology in Greece will be assessed, along with its adjacent cost. As a case study, a plant supplied with the flue gases of the northern Greek power generation plants as well as with renewable energy from the surrounding area, will be modelled, dimensioned and priced.

Summary

This degree thesis is divided in two parts: in the theoretical overview of the consisting processes that constitute the renewable power-to-gas concept and in the methodology that was applied for the technical and economical study concerning the application of this technology in Greece.

The theoretical part consists of a review on the processes of electrolysis, methanation and gas separation. For the first two cases, basic concepts are explained and a thermodynamics and kinetics approach is made, and applied modules and systems are referred. For the third case, commercial products and

technologies are addressed and discussed, and a comparison among them is attempted.

The numerical part consists of the calculations regarding the designing of the plant and the estimations on capital and operational costs, including the electrolysis modules, the methanation reactors, the heat exchangers, the electromechanical and heating & cooling equipment used. In every case, an overview of the operating conditions is given and the assumptions taken into account are addressed.

Finally, there are appendixes that provide additional tables from the excel file of the thesis, and concepts regarding parts of the theoretical section that the author felt they required further elaboration are more thoroughly addressed.

Πρόλογος και Ευχαριστίες

Η τεχνολογία “power-to-gas” είναι ένα ανερχόμενο concept, που αναμένεται να εδραιωθεί σημαντικά στο μέλλον. Η προώθηση της ενσωμάτωσης των ΑΠΕ και η παραγωγή ενός πρασίνου καυσίμου με υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο, με ταυτόχρονη δέσμευση ρύπων, φανερώνουν τον υποσχόμενο χαρακτήρα της. Καθώς όμως είναι ακόμα καινούργια και αποτελείται από πολλά επιμέρους στάδια, παρουσιάζει αρκετά περιθώρια βελτίωσης της συνολικής απόδοσης και μείωσης του τελικού κόστους (εγκατάστασης και λειτουργείας).

Στα πλαίσια αυτής της τεχνολογίας εκπονήθηκε η παρούσα διπλωματική, με γνώμονα τόσο τη παρουσίαση και ανάλυση των επιμέρους τεχνολογιών όσο και τη μελέτη σχεδιασμού μιας εγκατάστασης υπό το πρίσμα των ελληνικών δεδομένων. Αν και το ανανεώσιμο SNG τώρα κάνει τα πρώτα του βήματα στην Ευρώπη, ο ενεργειακός πλούτος (ήλιος, αέρας, νερό) που εξασφαλίζει το ανάγλυφο και η γεωγραφία της χώρας καθιστούν ταιριαστή τη τεχνολογία και θα ήταν σκόπιμη η μελέτη εφαρμογής της. Εξάλλου, μπορεί έτσι να επιτευχθεί και μια μερική απεξάρτηση από το εισαγόμενο φυσικό αέριο.

Η διπλωματική αυτή εργασία εκπονήθηκε από τον Μάρκου Άγγελο, φοιτητή της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη και την πολύτιμη καθοδήγηση του καθηγητή κου Καρέλλα Σωτηρίου, Δρ. Μηχανολόγου Μηχανικού TUM και Επίκουρου Καθηγητή ΕΜΠ (2011).

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως την υποψήφια διδάκτορα Κουτσούμπα Εφηγιάννα για την επίβλεψη, τη καθοδήγηση μα και το ενδιαφέρον της. Η συνεργασία της υπήρξε πολύ σημαντική για τη πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας. Θα ευχαριστήσω επίσης τον αδερφό μου, Μάρκου Παναγιώτη, για τη συμβολή του σε ορισμένα σχήματα.

Τέλος, θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω το Μετοχικό Ταμείο Ναυτικού του Πολεμικού Ναυτικού, στο οποίο υπηρετώ επί του παρόντος, για τη κατανόηση και έμπρακτη στήριξή του.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο κυμαινόμενος χαρακτήρας των ΑΠΕ δυσκολεύει την αξιοποίησή τους κατά βέλτιστο τρόπο, με αποτέλεσμα η ενσωμάτωσή τους στο δίκτυο ηλεκτροπαραγωγής να είναι ως ένα βαθμό προβληματική. Η εισαγωγή συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας μπορεί να μειώσει αντίστοιχα ζητήματα, αποθηκεύοντας περισευούμενη ισχύ σε περιόδους χαμηλής ζήτησης και επαναποδίδοντάς την σε περιόδους υψηλής.

Μία μέθοδος αποθήκευσης ενέργειας είναι μέσω της παραγωγής υδρογόνου, το οποίο αποτελεί καύσιμο και σύναμα φορέα ενέργειας. Τα συστήματα αυτά παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα, όπως η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα του υδρογόνου κατά μάζα, η δυνατότητα χρήσης του σε συσκευές υψηλής απόδοσης όπως οι κυψέλες καυσίμου και οι τεράστιες δυνατότητες αποθήκευσης, χωρίς να εμφανίζονται φαινόμενα αυτοαπωλειών (αυτοεκφόρτισης) που συνοδεύουν άλλες τεχνολογίες αποθήκευσης.

Εντούτοις, με το υδρογόνο προκύπτουν άλλα ζητήματα, όπως η χαμηλή κατ' όγκο του ενεργειακή πυκνότητα και άρα η απαίτηση για μετέπειτα συμπίεση, η δυσκολία αποθήκευσης λόγω του μεγέθους των μορίων του κ.α. Ως εκ τούτου, έχει προταθεί η περαιτέρω μετατροπή του σε μεθάνιο, μέσω μιας διαδικασίας γνωστής ως μεθανοποίηση. Πράγματι, το μεθάνιο αποτελεί ένα εμπορικό καύσιμο, που μπορεί τόσο να χρησιμοποιηθεί σε μοντέρνα συστήματα για καύση ή ηλεκτροπαραγωγή με πολύ υψηλή απόδοση όσο και να αποθηκευτεί και μεταφερθεί μέσω της τεράστιας υποδομής των δικτύων φυσικού αερίου.

Τα βασικά στάδια παραγωγής του ανανεώσιμου αυτού μεθανίου, υπό τη μορφή μίγματος αερίων πλούσιων σε αυτό, καθώς και της αναβάθμισής του σε φυσικό αέριο προδιαγραφών δικτύου, γίνεται με τα εξής βήματα:

1. Ηλεκτρόλυση νερού με ρεύμα από ΑΠΕ, προς παραγωγή υδρογόνου.
2. Μεθανοποίηση μέσω του υδρογόνου αυτού και δεσμευμένου διοξειδίου του άνθρακα, προς παραγωγή μεθανίου και νερού (ατμού).
3. Καθαρισμός του αερίου μίγματος που προκύπτει από υδρογόνο, ατμό και διοξείδιο του άνθρακα ως τα επίπεδα των προδιαγραφών.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία θα θεμελιωθεί το θεωρητικό υπόβαθρο αυτών των βημάτων και κατόπιν θα παρουσιαστεί μια τεχνικοοικονομική μελέτη της τεχνολογίας αυτής στην Ελλάδα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΘΕΩΡΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ

1.1 Εισαγωγή

Ηλεκτρόλυση του νερού ονομάζεται η διάσπασή του σε υδρογόνο και οξυγόνο, μέσω ηλεκτρικού ρεύματος. Αν και σήμερα υπάρχουν πολλές τεχνολογικές και σχεδιαστικές παραλλαγές, εντούτοις το κάθε ηλεκτρολυτικό κελί διαθέτει τέσσερα βασικά και αναπόσπαστα τμήματα: μια εξωτερική πηγή τροφοδοσίας ρεύματος, έναν ηλεκτρολύτη και δυο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο.

Όπως βέβαια έχει ήδη αναφερθεί, η ηλεκτρόλυση του νερού δε χρησιμοποιείται βιομηχανικά, μιας και η παραγωγή του υδρογόνου είναι οικονομικότερη από ορυκτά καύσιμα. Η εξάντληση όμως των φυσικών αποθεμάτων σε συνδυασμό με την εξέλιξη των τεχνολογιών ΑΠΕ και την ανάγκη ενσωμάτωσής τους, έστρεψε ξανά το ενδιαφέρον στην ηλεκτρόλυση κατά τις τελευταίες δεκαετίες. Επιπροσθέτως, η καθαρότητα που εξασφαλίζεται έναντι της αναμόρφωσης υδρογονανθράκων είναι πολύ υψηλότερη.

1.2 Αρχές λειτουργία ηλεκτρόλυσης

Η απαιτούμενη ενέργεια για τη μετατροπή των μορίων σε ιόντα και αντίστροφα στα ηλεκτρόδια, καθώς και για τη «μετανάστευσή» τους προς αυτά, προσδίδεται από εξωτερικό κύκλωμα με τη μορφή του συνεχούς ρεύματος.

Στα ηλεκτρόδια λαμβάνουν χώρα οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, δηλαδή αντιδράσεις ανταλλαγής ηλεκτρονίων και σχηματισμού/ διάσπασης μορίων και ιόντων: τα ηλεκτρόνια είτε απορροφώνται (δεσμεύονται) είτε απελευθερώνονται τόσο σε/από μόρια όσο και σε/από ιόντα. Τα μόρια κερδίζουν ή χάνουν ηλεκτρόνια και μετατρέπονται σε (φορτισμένα) ιόντα, τα οποία διαπερνούν τον ηλεκτρολύτη. Αντίστροφα, τα ιόντα, τα οποία κερδίζουν ή χάνουν ηλεκτρόνια, μετατρέπονται σε (ουδέτερα) μόρια και απομακρύνονται από τον ηλεκτρολύτη.

Σημείωση: **Οξειδοαναγωγικές** ονομάζονται οι αντιδράσεις κατά τις οποίες λαμβάνει χώρα τόσο οξείδωση όσο και αναγωγή. Οι αντιδράσεις αυτές εμφανίζονται σαν ζεύγη που πραγματοποιούνται σε διαφορετικά ηλεκτρόδια η κάθε μία – η αντίδραση στο κάθε ηλεκτρόδιο ονομάζεται ημιαντίδραση, ενώ η στάθμισή τους δείχνει την τελική (συνολική) αντίδραση. **Αναγωγή** ονομάζεται οποιαδήποτε χημική αντίδραση εμπλέκει τη λήψη (κέρδος) ηλεκτρονίων από μόριο ή ιόν, ενώ **οξείδωση** οποιαδήποτε εμπλέκει απομάκρυνση (απώλεια) ηλεκτρονίων.

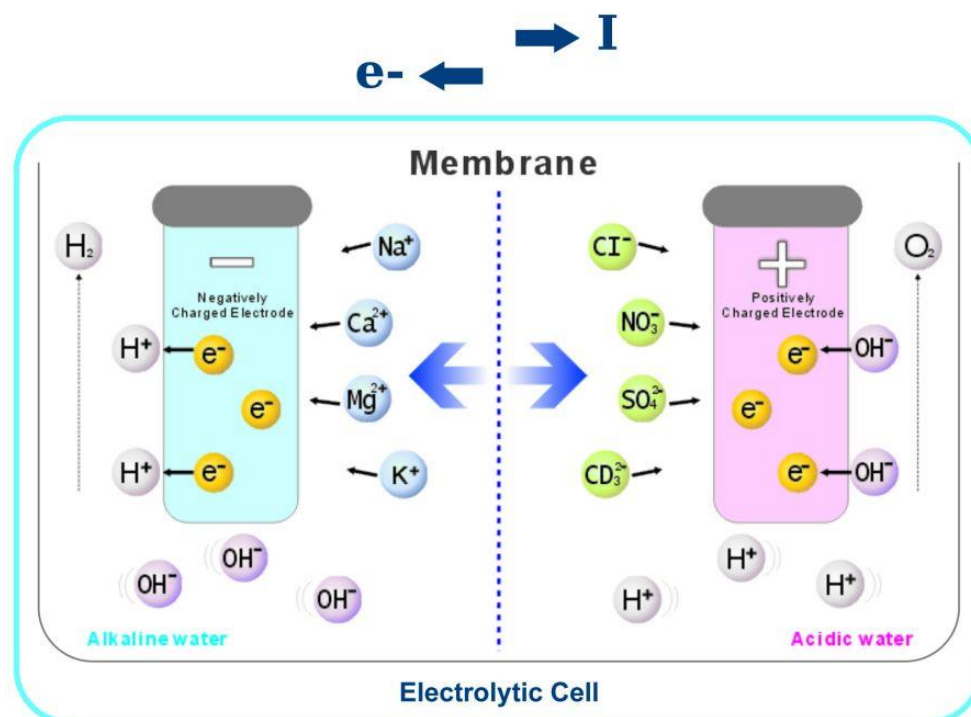
Ακολουθεί η ανάλυση των βασικών τμημάτων της ηλεκτρόλυσης.

1.2.1 Ηλεκτρόδια

Τα ηλεκτρόδια είναι καλοί ηλεκτρικοί αγωγοί (συνήθως μέταλλα), που οδηγούν το ρεύμα από το εξωτερικό κύκλωμα στον ηλεκτρολύτη και κατόπιν από αυτόν πίσω στο εξωτερικό κύκλωμα. Ονομάζονται άνοδος και κάθοδος, και η τάση που επιβάλλεται σε αυτά τους προσδίδει ετερόσημο φορτίο. Βρίσκονται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη (σε περίπτωση υγρού κελιού είναι βυθισμένα σε αυτόν) και συνήθως στην επιφάνειά τους ενσωματώνονται ηλεκτροκαταλύτες προς προώθηση των επιμέρους ημιαντιδράσεων, οι οποίες πραγματοποιούνται εκεί.

Σε ένα ηλεκτροχημικό κελί (γαλβανικό ή ηλεκτρολυτικό), τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται από την άνοδο στη κάθοδο. Επίσης, ανεξαρτήτως του τύπου του κελιού, η οξείδωση και η αναγωγή γίνονται πάντα στα συγκεκριμένα ηλεκτρόδια που τους αντιστοιχούν, με τα κατιόντα να κινούνται πάντα προς την κάθοδο και τα ανιόντα να απομακρύνονται από αυτή.

Κάτι τέτοιο όμως δεν ισχύει για τη φορά του ηλεκτρικού ρεύματος, που εξαρτάται από το τύπο του κελιού αναφοράς – στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης, η φορά του ρεύματος είναι αντίθετη της φοράς της ροής των ηλεκτρονίων. Αυτό οφείλεται στη σύμβαση σύμφωνα με την οποία το ρεύμα εξέρχεται από το θετικό πόλο της πηγής και εισέρχεται από τον αρνητικό της. Συνεπώς, η πολικότητα των ηλεκτροδίων αντιστρέφεται αναλόγα με τον τύπο του κελιού.



Σχήμα 1: Φορά ρεύματος και ηλεκτρονίων σε ηλεκτρολυτικό κελί

Ποιο αναλυτικά, για το κάθε ηλεκτρόδιο ισχύουν τα εξής:

- **Κάθοδος:** πρόκειται για το ηλεκτρόδιο στο οποίο πραγματοποιείται η **αναγωγή**, και παράγεται το **υδρογόνο**. Το φορτίο της είναι **αρνητικό** (και θετικό αντίστοιχα για γαλβανικά κελιά), συνεπώς εκεί συσσωρεύονται κατιόντα ή/και μόρια, λαμβάνουν ηλεκτρόνια και μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα/μόρια ή/και ανιόντα. Μέσω της καθόδου, τα ηλεκτρόνια εξέρχονται από τη πηγή, δεσμεύονται, κι έτσι εισέρχονται στον ηλεκτρολύτη τον οποίο και διασχίζουν.
- **Άνοδος:** πρόκειται για το ηλεκτρόδιο στο οποίο πραγματοποιείται η **οξειδωση**, και παράγεται **οξυγόνο**. Το φορτίο της είναι **θετικό** (και αρνητικό αντίστοιχα για γαλβανικά κελιά), συνεπώς εκεί συσσωρεύονται ανιόντα ή/και άτομα/μόρια, αποδίδουν ηλεκτρόνια και μετατρέπονται σε κατιόντα ή/και ουδέτερα μόρια. Μέσω της ανόδου, απελευθερώνονται τα ηλεκτρόνια, εγκαταλείπουν τον ηλεκτρολύτη και κατόπιν επανεισέρχονται στη συσκευή.

Τα ηλεκτρόδια πρέπει να κατασκευάζονται από υλικά ικανά να διατηρούν τη φυσική, μηχανική και χημική τους σταθερότητα, συχνά σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών λειτουργίας (θερμοκρασίας, πίεσης, φορτίου κ.α). Συχνά το ενεργό τμήμα τους μπορεί να αποτελείται από μια λεπτή λωρίδα, επιστρωμένη σε ένα ογκοδέστερο αδρανές τμήμα, ενώ συχνά μπορεί να χρησιμοποιείται κι ένας υποστηρικτής.

Τυπικά εμπεριέχουν κάποιον ηλεκτροκαταλύτη, ώστε να επιτυγχάνεται και να διατηρείται ο επιθυμητός ρυθμός της αντίδρασης ενώ παράλληλα να αποτρέπονται παράπλευρες ανεπιθύμητες αντιδράσεις. Η ηλεκτρική αγωγιμότητά τους θα πρέπει να είναι υψηλή, ώστε να μην χρειάζεται ν' αντισταθμίζεται με υψηλότερες τάσεις λόγω υψηλών απωλειών με τη μορφή θερμότητας. Τέλος, το κόστος τους θα πρέπει να κυμαίνεται σε βιώσιμα επίπεδα, όπως και η διάρκεια ζωής τους (μερικά χρόνια).

1.2.2 Ηλεκτρολύτης

Η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος προϋποθέτει αξιόλογη ηλεκτρική αγωγιμότητα του μέσου, κάτι που στο καθαρό νερό δεν υφίσταται. Εν γένει, η ηλεκτρική αγωγιμότητα εξαρτάται από την παρουσία ιόντων στο μέσο, τα οποία αποτελούν εκεί το φορέα του φορτίου και επιτρέπουν τη διέλευση του ρεύματος (εκτός του ηλεκτρολύτη, ο φορέας του φορτίου είναι τα ηλεκτρόνια).

Το καθαρό όμως νερό χαρακτηρίζεται από χαμηλό αυτοϊονισμό, συνεπώς είναι κακός ηλεκτρικός αγωγός. Αυτό οφείλεται στη χαμηλή σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης, που αντιστοιχεί στην αντίδραση $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ να βρίσκεται ιδιαίτερα μετατοπισμένη προς τα αριστερά (προς τη μεριά των αντιδρώντων). Ως εκ

τούτου, λίγα ανιόντα υδροξειδίου και κατιόντα οξωνίου υφίστανται στο μέσο, αδυνατώντας να επιτρέψουν αξιόλογη διέλευση ρεύματος.

Η βελτίωση της αγωγιμότητας του νερού μπορεί να γίνει με δύο τρόπους, είτε:

- με την αύξηση της τάσης τροφοδοσίας, οπότε και βελτιώνεται ο αυτοϊονισμός του νερού.
- με την προσθήκη ενός ηλεκτρολύτη, οπότε και αυξάνονται τα ιόντα στο μέσο.

Η αύξηση της τάσης ευνοεί τον (αυτό)ιονισμό του νερού, διότι πρόκειται για περίπτωση προσθήκης επιπλέον ενέργειας σε μια ενδόθερμη αντίδραση. Επίσης, ξεπερνιούνται έτσι κινητικά φράγματα, οπότε και αυξάνεται ο ρυθμός της αντίδρασης.

Η προσθήκη ενός ηλεκτρολύτη στο νερό ευνοεί την ύπαρξη ελεύθερων ιόντων. Ως ηλεκτρολύτης εννοείται μια ουσία, η οποία συνήθως εμπεριέχει ή μπορεί ν' απελευθερώνει ιόντα, ευνοώντας έτσι τη διεύλεση του ρεύματος. Τέτοιες ουσίες αποτελούν κυρίως οξέα, βάσεις και άλατα, ενώ όσο ισχυρότερο το οξύ ή η βάση, τόσο εντονότερη η επίδρασή τους. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τις εξισώσεις διάλυσής τους στο νερό (με Acid για οξύ και Base για βάση) :

- $H_xA + H_2O \leftrightarrow A^{x-} + xH_3O^+$ για οξύ κατά Arrhenius/Brønsted–Lowry
- $B(OH)_y \leftrightarrow B^{y+} + yOH^-$ για βάση κατά Arrhenius
- $B + yH^+ \leftrightarrow H_yB^{y+}$ για βάση κατά Brønsted–Lowry
- $B_xA_y \leftrightarrow xB^{y+} + yA^{x-}$ για άλας κατά Arrhenius/Brønsted–Lowry

Σημείωση: προς χάριν γενικότητας, τα οξέα εμφανίζονται ως πολυπρωτικά (και οι βάσεις ως πολυυδροξυλικές) στις εξισώσεις (για μονοπρωτικό ο δείκτης να είναι μονάδα, οπότε παραλείπεται), και προς χάριν απλότητας η διάλυσή τους στο νερό περιγράφεται από ένα μόνο βήμα (ενώ στη πραγματικότητα υφίστανται βήματα ίσα με το βαθμό πολυπρωτικότητας).

Παρουσία νερού, το οξύ ή η βάση ιονίζεται (ή δίσταται, ανάλογα τη βάση), με αποτέλεσμα να προκύπτουν κατιόντα υδρογόνου ή ανιόντα υδροξειδίου αντίστοιχα – το άλας πάντα δίσταται στα ιόντα των συστατικών του οξέων και βάσεων. Όσο ισχυρότερο το οξύ ή η βάση (ή το επιμέρους οξύ ή/και η επιμέρους βάση του άλατος), τόσο λιγότερο αμφίδρομη είναι η αντίδραση, με αποτέλεσμα την παρουσία περισσότερων ιόντων και λιγότερων μορίων. Γι' αυτό και καλύτερες ιδιότητες επιδεικνύουν ισχυρά οξέα όπως το υδροχλωρικό (HCl) και το θειικό

(H₂SO₄) και ισχυρές βάσεις όπως το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) και του καλίου (KOH), των οποίων οι αντιδράσεις ιοντισμού και διάστασης είναι πρακτικά μονόδρομες (μη αντιστρέψιμες).

Παρατήρηση: στη πραγματικότητα, τα κατιόντα υδρογόνου δεν υφίστανται στο μέσο “ως έχουν” κι ούτε παρατηρούνται σ’ αυτό, καθώς απορροφούνται από μόρια νερού, και σχηματίζουν υδροξόνια (ή αλλιώς ιόντα οξωνίου) H₃O⁺. Συνεπώς, η αναγραφή τόσο των H⁺ όσο και των H₃O⁺ στα προϊόντα ιοντισμού οξέως, καθώς και η στάθμισή τους, είναι έννοιες ταυτόσημες.

1.3 Θερμοδυναμική ηλεκτρόλυσης

Η ηλεκτρόλυση μοντελοποιείται για κάποια θερμοκρασία αναφοράς T με τις ακόλουθες σχέσεις:

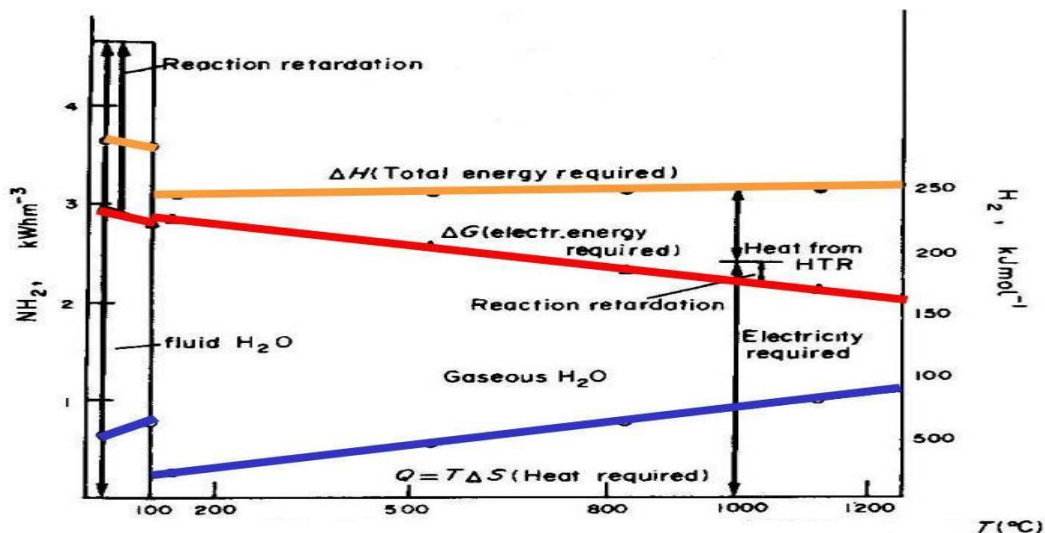
- $\Delta H_{cell} = \sum \Delta H_{products} - \sum \Delta H_{reactants}$
- $T \Delta S_{cell} = T \left(\sum \Delta S_{products} - \sum \Delta S_{reactants} \right)$

με ΔH την ενθαλπία σχηματισμού της εκάστοτε ένωσης, γι’ αυτό και για τα αντιδρώντα το πρόσημο είναι αρνητικό (ώστε να αντιστοιχεί στην ενθαλπία διάσπασης).

Η κατά Gibbs ελεύθερη ενέργεια ενός συστήματος (όπως το ηλεκτρολυτικό κελί) ορίζεται ως $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, οπότε προκύπτει και η σχέση

$\Delta G_{cell} = \sum \Delta G_{products} - \sum \Delta G_{reactants}$. Το μέγεθος αυτό εκφράζει τη θερμοδυναμικά ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να προσδοθεί (υπό τη μορφή ηλεκτρισμού), ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Η μεταβολή της ενθαλπίας του κελιού εκφράζει τις ολικές ενεργειακές απαιτήσεις της αντίδρασης ενώ η μεταβολή της εντροπίας (στην εκάστοτε θερμοκρασία) τη μέγιστη ενέργεια που μπορεί να προσδοθεί ως θερμότητα απορροφούμενη από το περιβάλλον.

Η εξάρτηση των μεγεθών αυτών από τη θερμοκρασία αναφοράς απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 1: Εξάρτηση απαιτούμενης θερμότητας και ηλεκτρισμού συναρτήση θερμοκρασίας

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η αντίδραση της ηλεκτρόλυσης είναι ενδόθερμη ($\Delta H > 0$) και όχι αυθόρμητη ($\Delta G > 0$). Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί πως αν και οι συνολικές ενεργειακές απαιτήσεις αυξάνονται, οι απαιτήσεις σε ηλεκτρική ενέργεια μειώνονται και η δυνατή συνεισφορά μέσω θερμότητας αυξάνει έντονα. Καθώς όμως το κόστος της θερμότητας είναι σημαντικά χαμηλότερο από αυτό του ηλεκτρισμού, η ηλεκτρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες είναι κάτι το επιθυμητό, ιδιαίτερα όταν υπάρχει διαθέσιμη μια πηγή θερμότητας (όπως από πυρηνική ενέργεια, θερμά καυσαέρια από βιομηχανία κ.α).

Η ελάχιστη ηλεκτρική ενέργεια που πρέπει να προσδοθεί προκειμένου να λάβει χώρα η αντίδραση αντιστοιχεί σε ηλεκτρικό δυναμικό κελιού προσδιοριζόμενο από

την εξίσωση $E_{cell}^r = -\frac{\Delta G_{cell}}{nF}$, όπου $n=2$ το πλήθος των ηλεκτρονίων που

συναλλάσσονται και $F=96.487 \text{ C/mole}$ η σταθερά του Faraday. Αυτή είναι η ελάχιστη τάση τροφοδοσίας που οριακά απαιτείται ώστε να αρχίσει να γίνεται η ηλεκτρόλυση (με μηδενικό ρυθμό) - το δυναμικό αυτό ονομάζεται αντιστρεπτό, θερμοδυναμικό ή δυναμικό ισορροπίας.

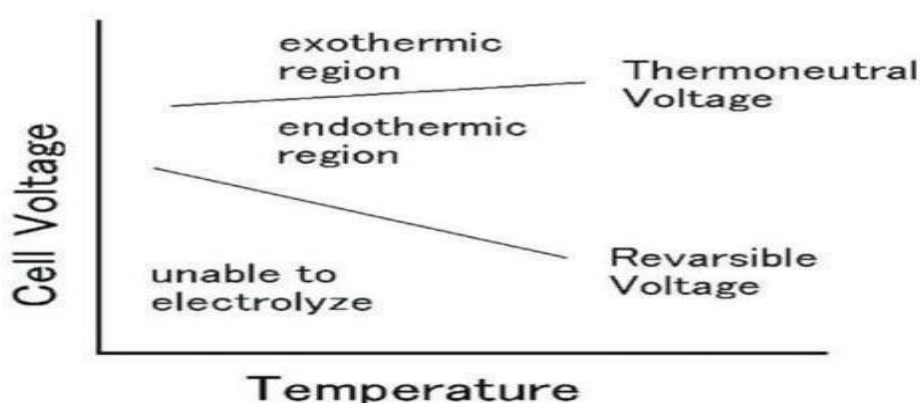
Σημείωση: το αρνητικό πρόσημο οφείλεται στο πρόσημο του δυναμικού του κελιού που είναι επίσης αρνητικό, μιας και αντιστοιχεί σε καταναλισκόμενη ενέργεια.

Στην πραγματικότητα όμως, υφίστανται απώλειες, οι οποίες είτε ως πτώσεις τάσης είτε ως ηλεκτρικές αντιστάσεις, απαιτούν τελικά μεγαλύτερη τάση τροφοδοσίας, δηλαδή προσδιδόμενη ηλεκτρική ενέργεια μεγαλύτερη από ΔG . Η ενέργεια αυτή εκφυλίζεται σε θερμότητα (φαινόμενο Joule), μα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το τμήμα της θερμικής συμβολής.

Εάν η θερμότητα αυτή ξεπερνάει τη μέγιστη δυνατή που μπορεί να απορροφηθεί στην εκάστοτε θερμοκρασία, τότε (θεωρώντας σταθερή τη θερμοκρασία αναφοράς

του κελιού) η περίσσεια απελευθερώνεται (εξώθερμη λειτουργία). Αντίθετα, εάν υπολείπεται, χρειάζεται να απορροφηθεί επιπλέον θερμότητα για τη κάλυψη των θερμικών αναγκών ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία σταθερή (ενδόθερμη λειτουργία). Στη περίπτωση που είναι ίσα, τότε το κελί πραγματοποιεί την αντίδραση της ηλεκτρόλυσης χωρίς συναλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον, καθώς αυτή που αντιστοιχεί στις απώλειες καταναλώνεται επακριβώς για τις ανάγκες της αντίδρασης (αδιαβατική λειτουργία) – η τάση που αντιστοιχεί στη περίπτωση αυτή λέγεται θερμοουδέτερη και προσδιορίζεται από την εξίσωση

$$E_{cell}^{th} = -\frac{\Delta H_{cell}}{nF} .$$



Διάγραμμα 2: Χαρακτήρας λειτουργίας του κελιού συναρτήση θερμοκρασίας

Για κάθε θερμοκρασία αναφοράς, η ηλεκτρόλυση δε μπορεί σε καμία περίπτωση να πραγματοποιηθεί κάτω από το αντιστρεπτό ηλεκτρικό δυναμικό του κελιού, μα μπορεί να πραγματοποιηθεί μεταξύ αντιστρεπτού και θερμοουδέτερου, ειδικά αν υπάρχει διαθέσιμη πηγή θερμότητας. Τόσο το θερμοουδέτερο όσο και το αντιστρεπτό δυναμικό μεταβάλλονται με τη θερμοκρασία, αφού σχετίζονται απευθείας με την απαιτούμενη ενέργεια για τη παραγωγή υδρογόνου και την ελάχιστη ηλεκτρική ενέργεια που μπορεί να προσδοθεί αντίστοιχα – το αντιστρεπτό όμως δυναμικό μεταβάλλεται πολύ εντονότερα από το θερμοουδέτερο.

Πέραν από την επίδραση της θερμοκρασίας, η επίδραση της πίεσης έχει ως εξής: σύμφωνα με την εξίσωση του Nernst, το ηλεκτρικό δυναμικό ενός κελιού μπορεί να γραφτεί συναρτήσει του προτύπου δυναμικού (δυναμικού σε πρότυπες συνθήκες

(συμβολίζεται με $^\circ$) ως $E_{cell} = E_{cell}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}} \right)$. Η επίδραση λοιπόν της

μεταβολής της πίεσης στο (αντιστρέψιμο) δυναμικό του κελιού είναι πολύ μικρή. Στο μη αντιστρέψιμο όμως δυναμικό η επίδραση είναι εντονότερη, διότι μειώνει την εσωτερική αντίσταση του κελιού και τον όγκο των φυσαλίδων, μειώνοντας έτσι τις απώλειες. Επίσης, η ηλεκτρόλυση σε υψηλότερες πιέσεις συνδυάζεται με μετέπειτα

χρήσεις του υδρογόνου, καθώς αυτό έχει μικρή πυκνότητα κατ' όγκο και για να χρησιμοποιηθεί πρέπει πρώτα να συμπιεστεί.

Η τάση που θα επιλεγεί για τη λειτουργία των κελιών καθορίζεται από τεχνοοικονομικούς παράγοντες και ανά περίπτωση. Σε περίπτωση που είναι διαθέσιμη πηγή θερμότητας, συνίσταται η λειτουργία σε χαμηλότερες της θερμοουδέτερης τάσεις - αντίθετα, σε περιπτώσεις εκτεταμένης διαθέσιμης ηλεκτρικής ενέργειας για ένα χρονικό διάστημα (όπως από ανεμογεννήτριες σε περιόδους υψηλών ταχυτήτων ανέμου και χαμηλής ζήτησης) συμφέρει η λειτουργία σε υψηλότερες τάσεις. Ουσιαστικά, υψηλότερες τάσεις αντιστοιχούν σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος, άρα και ρυθμούς παραγωγής μα και υψηλότερες επίσης απώλειες, άρα χαμηλότερη απόδοση. Γενικά πάντως, ο σχεδιασμός των κελιών θα πρέπει να στοχεύει σε λειτουργία επί θερμοουδέτερης τάσης, ώστε να μην τίθενται θέματα διαχείρισης της θερμότητας.

1.4 Χημική κινητική ηλεκτρόλυσης

Πέραν των θερμοδυναμικών περιορισμών, οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις των ηλεκτροχημικών κελιών (τόσο των ηλεκτρολυτικών όσο και των γαλβανικών) χαρακτηρίζονται και από κινητικά φράγματα. Η επιπλέον ενέργεια, που χρησιμοποιείται τόσο για την υπέρβαση των φραγμάτων αυτών όσο και για τη βελτίωση του ρυθμού της αντίδρασης, όπως εξηγήθηκε, καταλήγει να απορρίπτεται ως θερμότητα. Οι απώλειες αυτές μπορούν να διαιρεθούν σε απώλειες τάσης και σε απώλειες ρεύματος, με επιμέρους υποκατηγορίες ανά περίπτωση.

Οι απώλειες του ρεύματος μπορούν να υπολογιστούν συγκρίνοντας το απαραίτητο ρεύμα (ή φορτίο) για τη δημιουργία μιας ποσότητας προϊόντων έναντι του θεωρητικού (σύμφωνα με τους νόμους του Faraday για την ηλεκτρόλυση), ενώ οι απώλειες της τάσης από την επιπλέον τάση έναντι της θεωρητικής που χρειάζεται να εφαρμοστεί ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Οι μεν αντιστοιχούν σε αποπροσανατολισμένα ηλεκτρόνια ενώ οι δε σε εμφανιζόμενες υπερτάσεις.

Σημείωση: πόλωση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο το δυναμικό του κελιού που προκύπτει για μια συγκεκριμένη αντίδραση είναι μεγαλύτερο από το δυναμικό ισορροπίας - η διαφορά τους ονομάζεται υπέρταση, και εξαρτάται από τη πυκνότητα του ρεύματος. Σε γαλβανικά κελιά μειώνει την ωφέλιμη τάση/ ηλεκτρεγερτική δύναμη και σε ηλεκτροχημικά αυξάνει τις ανάγκες τάσης για τη διάσπαση.

Οι απώλειες γενικώς εξαρτώνται τόσο από το σχεδιασμό του κελιού όσο και από τις συνθήκες λειτουργίας, με αποτέλεσμα να μπορούν να διαφέρουν για την ίδια αντίδραση αισθητά ανά περίπτωση. Το υλικό των ηλεκτροδίων πάντως παίζει

σημαντικό ρόλο στην διαχείριση και των δύο απωλειών αυτών, όπως προκύπτει ακολούθως.

1.4.1 Απώλειες ρεύματος

Οι απώλειες του ρεύματος (faradaic/coulombic/current efficiency) εκφράζουν την ικανότητα μεταφοράς του ηλεκτρικού φορτίου κατά μια ηλεκτροχημική αντίδραση και την απόδοση με την οποία αυτή επιτυγχάνεται. Οι φορείς του ηλεκτρικού φορτίου αποτελούνται από τα ιόντα εντός του ηλεκτρολύτη και από τα ηλεκτρόνια εκτός του. Οι φορείς αυτοί μπορούν να συμμετάσχουν σε ανεπιθύμητες παράλληλες αντιδράσεις, με αποτέλεσμα να καταναλώνεται ρεύμα και να παράγεται λιγότερο υδρογόνο από αυτό που θα του αντιστοιχούσε. Για παράδειγμα, κατά την οξειδωση του νερού προς οξυγόνο κατά την ηλεκτρόλυση στην άνοδο, μπορεί να προκύψει και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Το αποτέλεσμα των απωλειών αυτών έγκειται σε χημικά παραπροϊόντα και σε θερμότητα.

Υπάρχει επίσης η περίπτωση τα ηλεκτρόνια να διαπεράσουν τον ηλεκτρολύτη και να ταξιδέψουν από την άνοδο στη κάθοδο, παρακάμπτοντας το ηλεκτρικό κύκλωμα και εισάγοντας επιπρόσθετες απώλειες. Μία άλλη δυνατή απώλεια είναι ο ανασυνδυασμός των προϊόντων προς αντιδρώντα, με αποτέλεσμα να δαπανάται ποσότητα ηλεκτρισμού με μηδενικό αποτέλεσμα.

Η απόδοση ρεύματος πάντως της ηλεκτρόλυσης είναι εν γένει πολύ υψηλή, της τάξης του 95%, με αποτέλεσμα να καθορίζεται ο συνολικός βαθμός απόδοσης από τις απώλειες τάσης.

1.4.2 Απώλειες τάσης

Οι απώλειες της τάσης (voltage efficiency) έγκεινται στο φαινόμενο κατά το οποίο η απαραίτητη τάση τροφοδοσίας για τη διεκπεραίωση της ηλεκτρόλυσης τελικά να προκύπτει μεγαλύτερη από τη θεωρητική (θερμοδυναμική). Καθώς εξαρτώνται από το σχεδιασμό του κελιού, την ενεργότητα των ηλεκτροδίων και τις συνθήκες λειτουργίας, μπορούν να διαφέρουν αρκετά ανά περίπτωση. Οι ημιαντιδράσεις των ηλεκτροδίων συντίθενται από πολλαπλά στοιχειώδη βήματα, με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται διαφόρων τύπων απώλειες. Μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

- Υπερτάσεις ενεργοποίησης ή αντίδρασης: πρόκειται για επιπρόσθετα δυναμικά που σχετίζονται με τους περιορισμούς από την ενέργεια ενεργοποίησης και τα κινηματικά φράγματα της εκάστοτε ημιαντίδρασης, και σχετίζονται με τη μεταφορά ηλεκτρονίων κατά αυτές (κινητική του φορτίου). Εμφανίζονται και στα δύο ηλεκτρόδια, και της ανόδου είναι σημαντικότερη καθώς η οξειδωση (που πραγματοποιείται εκεί) είναι

συνθετότερη ως αντίδραση. Είναι σημαντικότερες για χαμηλά ρεύματα και τάσεις.

- Υπερτάσεις συγκεντρώσεως: πρόκειται για επιπρόσθετα δυναμικά που σχετίζονται με τους περιορισμούς των φαινομένων μεταφοράς μάζας στον ηλεκτρολύτη και στη διεπιφάνειά του με τα ηλεκτρόδια. Σχετίζονται με τη μεταβολή της συγκέντρωσης των ιόντων κατά μήκος του ηλεκτρολύτη, καθώς ο ρυθμός με τον οποίο αυτά αλληλεπιδρούν (καταναλώνονται) με τα ηλεκτρόδια δεν ταυτίζεται με το ρυθμό κατά τον οποίο λαμβάνει χώρα η ημιαντίδραση εκεί. Σχετίζονται επίσης και με τη δημιουργία φυσαλίδων από την έκλυση του υδρογόνου και το οξυγόνου, οι οποίες μειώνουν την διαθέσιμη επιφάνεια επαφής ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Είναι σημαντικότερα για υψηλότερα ρεύματα και τάσεις.
- Ηλεκτρικές αντιστάσεις: πρόκειται για όλες τις πτώσεις τάσεις που οφείλονται στις ωμικές αντιστάσεις του κελιού. Αυτές περιλαμβάνουν απώλειες των ηλεκτροδίων, του ηλεκτρολύτη, του διαχωριστή καθώς και των επιμέρους διεπαφών και της συνδεσμολογίας του κυκλώματος. Όλες αυτές συν τις φυσαλίδες παράγουν θερμότητα σύμφωνα με το πρώτο νόμο του Joule για τις ωμικές αντιστάσεις.

Το πραγματικό (μη αντιστρεπτό) δυναμικό του κελιού μπορεί λοιπόν να δοθεί από την εξίσωση $E_{\text{cell}} = E_{\text{cell,r}} + \sum \eta + iR_{\text{cell}}$, δηλαδή το άθροισμα του αντιστρέψιμου δυναμικού, της συνολικής υπέρτασης ενεργοποίησης και συγκέντρωσης και των ωμικών απωλειών.

Επίσης, οι απώλειες τάσης αυξάνουν με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος – γεγονός προφανές για τις ωμικές απώλειες λόγω του όρου του ρεύματος. Όσον αφορά στις απώλειες από τις υπερτάσεις, ισχύει η εξίσωση του Tafel, δηλαδή

$$\eta = \frac{2,303RT}{anF} \log\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (\text{μετριέται συνήθως στη μορφή } \eta = a_c + b_c \log(i) \text{ με } a_c \text{ και } b_c$$

σταθερές), σύμφωνα με την οποία η υπέρταση (η) είναι ανάλογη του λογάριθμου της πυκνότητας του ρεύματος του κελιού (i).

Η ελαχιστοποίηση των αντιστάσεων της αντίδρασης απαιτεί τη χρήση κατάλληλων ηλεκτροκαταλυτών που να μπορούν να μειώσουν στο ελάχιστο τις υπερτάσεις των ηλεκτροδίων. Από την άλλη μεριά, η ελαχιστοποίηση των αντιστάσεων μεταφοράς και των ηλεκτρικών αντιστάσεων έγκειται στη βέλτιστη κατασκευή του κελιού, όπως με τη μείωση της απόστασης των ηλεκτροδίων και την επιλογή υλικών που μπορούν να εξασφαλίσουν υψηλή ιονική αγωγιμότητα ενώ παράλληλα αποτρέπουν την ανάμιξη των αερίων. Επίσης, οι ωμικές αντιστάσεις τείνουν να είναι χαμηλότερες κατά τις υψηλότερες πιέσεις.

1.4.3 Ηλεκτροκαταλύτες

Ηλεκτροκατάλυση είναι η διαδικασία βελτίωσης της κινητικής των ηλεκτροδίων. Οι ηλεκτροκαταλύτες επηρεάζουν την ενέργεια ενεργοποίησης της ηλεκτροχημικής αντίδρασης μειώνοντας τη σχετική υπέρταση ενεργοποίησης, ενώ η επίδρασή τους εξαρτάται από την ηλεκτρονιακή δομή του ηλεκτροδίου. Χρησιμοποιούνται για τη διευκόλυνση τη μεταφοράς του φορτίου ή/και για τη βελτίωση του ρυθμού των επιμέρους (ημι)αντιδράσεων. Μπορούν να είναι είτε τα ίδια τα ηλεκτρόδια, είτε υλικά κραματωμένα ή επιστρωμένα στην επιφάνειά τους, όπου και λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις. Κατ'αυτό το τρόπο μπορούν να βελτιωθούν ιδιότητες των ηλεκτροδίων όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα κ.α. Επίσης, ανάλογα με τις απαιτήσεις των επιμέρους ημιαντιδράσεων, μπορούν να αυξάνουν και την επιλεκτικότητα της επιθυμητής αντίδρασης έναντι ανταγωνιστικών.

Τα επιθυμητά χαρακτηριστικά ενός ηλεκτρολύτη είναι η μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος για τη μικρότερη υπέρταση. Συνεπώς, τα ηλεκτρόδια κατασκευάζονται με πορώδη μορφή, ώστε να αυξάνεται η ενεργή τους επιφάνεια. Το υλικό κατασκευής παίζει πολύ σημαντικό ρόλο, και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του ηλεκτρολύτη και από τις συνθήκες λειτουργίας. Η τελική τους επίδραση σχετίζεται με την ηλεκτρονιακή δομή του ηλεκτροδίου.

1.5 Βαθμός απόδοσης

Ως συνολικός βαθμός απόδοσης μπορεί να οριστεί το κλάσμα της θεωρητικής ενέργειας που θα πρέπει να παρέχει το εξωτερικό κύκλωμα, προς αυτή που στην πραγματικότητα απαιτείται να παρέχει, προκειμένου να λάβει χώρα η επιθυμητή αντίδραση, στους επιθυμητούς ρυθμούς. Πρακτικά, πρόκειται για το γινόμενο των βαθμών απόδοσης ως προς ρεύμα και ως προς τάση.

Αν ΔG η ελάχιστη απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια (όπως προκύπτει κατά Gibbs) για την εν λόγω θερμοκρασία, E_{loss} η επιπλέον ενέργεια (λόγω απωλειών ρεύματος και τάσης) που πρέπει να προσδοθεί και ΔH η συνολική ενέργεια που απαιτείται για την αντίδραση θερμοδυναμικά, ο βαθμός απόδοσης δίνεται από τη σχέση

$$\eta = \frac{\Delta H}{\Delta G + E_{loss}} .$$

Η απόδοση της ηλεκτρόλυσης μειώνεται αυξανόμενης της πυκνότητας ρεύματος που χρησιμοποιείται, μα το κόστος της μονάδας επίσης μειώνεται. Χρειάζεται λοιπόν συμβιβασμός μεταξύ του αρχικού κόστους (μικρότερη μονάδα) και του λειτουργικού κόστους (μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος).

Όσον αφορά στη πίεση, η ηλεκτρόλυση υπό υψηλές πιέσεις θεωρείται πιο αποδοτική ενεργειακά και οικονομικά από ατμοσφαιρική ηλεκτρόλυση και μετέπειτα συμπίεση. Επίσης, η απευθείας παραγωγή υδρογόνου υψηλής πίεσης (άνω από 32 bar), έναντι συμπίεσής του τη στιγμή της ανάγκης, βελτιώνει την ταχύτητα απόκρισης του συστήματος.

Στην πράξη, οι βαθμοί απόδοσης παρουσιάζουν έντονη κύμανση, αλλά τυπικά είναι μεταξύ 60-80%. Αυτό οφείλεται αφενώς στο διαφορετικό σχεδιασμό του κάθε κελιού (τεχνολογία ηλεκτρόλυσης, υλικά) κι αφετέρου στις διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας που επικρατούν κάθε φορά. Γενικά, τα κελιά τύπου PEM έχουν συνήθως καλύτερη απόδοση από αυτά της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης, ενώ η απόδοση των κελιών τύπου SOEC είναι αρκετά ανώτερη από τις άλλες δύο τεχνολογίες.

Αποδόσεις μεγαλύτερες από 100% είναι εφικτές, για λειτουργία του κελιού κάτω από τη θερμοουδέτερη τάση (και φυσικά άνω της αντιστρεπτής). Βέβαια, σε αυτή τη περίπτωση, χρειάζεται η συνεχής παροχή υψηλών ποσοτήτων θερμότητας.

1.6 Τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης

Ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας, υπάρχουν δύο κατηγορίες ηλεκτρόλυσης: χαμηλών και υψηλών θερμοκρασιών, με τη πρώτη κατηγορία να υποδιαιρείται σε αλκαλική και πολυμερούς μεμβράνης.

Αν και η ηλεκτρόλυση χαμηλών θερμοκρασιών είναι ώριμη τεχνολογία, χαρακτηρίζεται από υψηλή ηλεκτρική κατανάλωση, που υποβαθμίζει την ανταγωνιστικότητά της. Η ηλεκτρόλυση των υψηλών θερμοκρασιών παρουσιάζει καλύτερες προοπτικές, χάρη στις χαμηλότερες υπερτάσεις ενεργοποίησης και στις μειωμένες ανάγκες ρεύματος που απαιτούνται εκεί, μιας και η παραγόμενη θερμότητα καλύπτει τμήμα της απαιτούμενης ενέργειας.

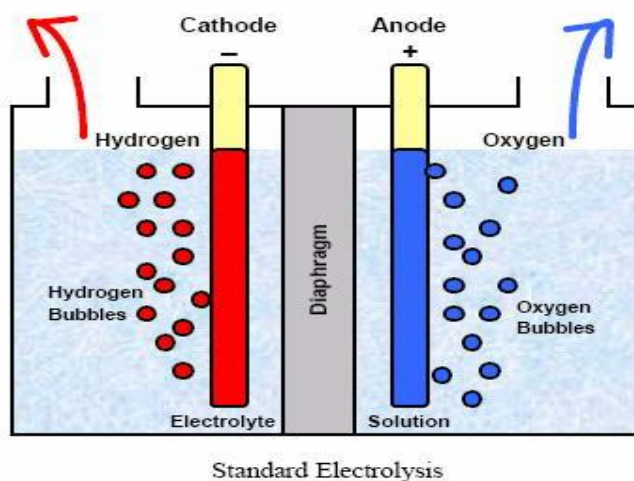
Εμπορικά, οι διαθέσιμες τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης σήμερα είναι αυτές των χαμηλών θερμοκρασιών, με τουλάχιστον 13 κατασκευαστές (3 για αλκαλική και 10 για πολυμερική). Οι μονάδες της πολυμερούς μεμβράνης, αν και αρκετά αποδοτικές, είναι περιορισμένες σε ισχύ της τάξεως των kW (από λίγα ως μερικές εκατοντάδες) ενώ της αλκαλικής μπορούν να φτάσουν ως κάμποσα MW. Η τεχνολογία τύπου SOEC βρίσκεται ακόμα σε στάδιο έρευνας και ανάπτυξης.

1.6.1 Συμβατική ηλεκτρόλυση

Ο όρος συμβατική ηλεκτρόλυση αναφέρεται στις εμπορικές τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται βιομηχανικά, και χαρακτηρίζονται από υδάτινο ηλεκτρολύτη. Η σημερινή της μορφή βασίζεται στα αρχικά μοντέλα των Nicholson-Carlisle και Ritter, που ανακάλυψαν το φαινόμενο περί το 1800, δηλαδή τη διάσπαση του νερού με τη χρήση ηλεκτροδίων βυθισμένων σε υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη υπό πηγή συνεχούς ρεύματος.

Το φαινόμενο αυτό μελετήθηκε αρχικά σε όξινο περιβάλλον, με αποτέλεσμα στις πρώτες εφαρμογές να χρησιμοποιείται οξύ ως ηλεκτρολύτης (θειικό ή φωσφορικό). Το περιβάλλον όμως αυτό δημιουργούσε προβλήματα σταθερότητας με τα ηλεκτρόδια, και ο διαβρωτικός χαρακτήρας του ηλεκτρολύτη ήταν έντονος – απαιτούνταν λοιπόν και ακριβότερα ηλεκτρόδια, όπως από ευγενή μέταλλα.

Πλέον, η εμπορική μορφή της ηλεκτρόλυσης που έχει επικρατήσει είναι η αλκαλική – έτσι, η διάβρωση μπορεί και ελέγχεται ευκολότερα και χρησιμοποιούνται φθηνότερα υλικά κατασκευής. Ήδη από το 1902, η τεχνολογία αυτή θεωρείται ώριμη και αποδεδειγμένη βιομηχανικά, με προϊόντα εμπορικά διαθέσιμα εδώ και πολλές δεκαετίες, προς παραγωγή υδρογόνου. Ως τεχνολογία, χαρακτηρίζεται από φθηνά υλικά, τόσο των ηλεκτροδίων όσο και του κελιού γενικότερα, μα και από χαμηλή απόδοση και ικανότητα παραγωγής υδρογόνου, καθώς και από ογκοδέστερα συστήματα.



Σχήμα 2: Μοντέλο αλκαλικής ηλεκτρόλυσης

1.6.1.1 Περιγραφή του συστήματος

Το αλκαλικό ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια με ενσωματωμένους ηλεκτροκαταλύτες, που από τη μια μεριά είναι συνδεδεμένα σε πηγή τάσης συνεχούς ρεύματος και από την άλλη είναι βυθισμένα σε ένα βασικό διάλυμα.

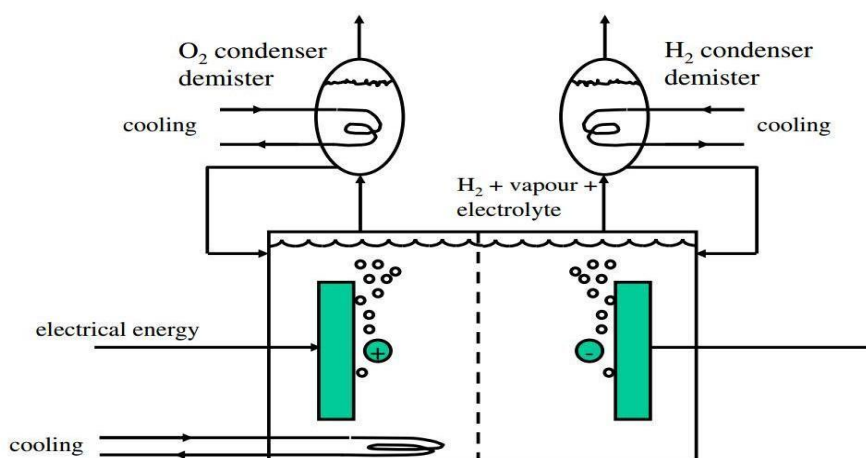
Ο ηλεκτρολύτης, εξού και το όνομα της εν λόγω τεχνολογίας, είναι μια (ισχυρή) βάση προερχόμενη από αλκάλια, όπως το υδροξείδιο του νατρίου ή το υδροξείδιο του καλίου, συγκέντρωσης μεταξύ 20%-40% (συνηθέστερα 25%-30%). Η διατήρηση της υψηλής συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη είναι πολύ σημαντική, διότι καθορίζει την ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία πρέπει να παραμένει υψηλή προκειμένου να αποφεύγεται η ανάγκη επιπλέον τάσης, για τη κάλυψη των ωμικών απωλειών.

Ο έντονος βασικός χαρακτήρας του ηλεκτρολύτη τον αναγκάζει να εμπεριέχεται σε μια κλειστή διάταξη ώστε να αποφεύγεται η επαφή με το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα – κάτι τέτοιο θα προκαλούσε εξουδετέρωση και κατακρήμνιση του άλατος. Μεταξύ των δύο υδροξειδίων, του καλίου απαντάται σχεδόν αποκλειστικά εμπορικά, διότι παρουσιάζει υψηλότερη αγωγιμότητα.

Τα δύο ηλεκτρόδια διαχωρίζονται από ένα πορώδες διάφραγμα, που επιτρέπει μόνο την διέλευση των ιόντων (ανιόντα υδροξειδίου) ενώ παράλληλα διαχωρίζει το υδρογόνο και το οξυγόνο, που παράγονται ως φυσαλίδες στη κάθοδο και στην άνοδο αντίστοιχα. Πρέπει να διατηρεί καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα μα κακή ηλεκτρονιακή, ώστε να μην διασχίζουν ηλεκτρόνια τον ηλεκτρολύτη, και να δημιουργούν έτσι απώλειες ρεύματος.

1.6.1.2 Συνθήκες λειτουργίας

Η θερμοκρασία λειτουργίας συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 40°C με 100°C (συνήθως 80-90°C, αν και για όξινη λειτουργούσε καλύτερα στους 140°C-150°C) ενώ η τυπική πίεση λειτουργίας σε 1 ως 30 bar. Λειτουργία κατά τις υψηλότερες πιέσεις και θερμοκρασίες προτιμάται, διότι δε χρειάζεται μετέπειτα συμπίεση του υδρογόνου μεν, και η αντίδραση είναι ενδόθερμη δε. Όσον αφορά στη καθαρότητα, συνήθως είναι μεγαλύτερη από 99,8%. Επίσης, τυπικές πυκνότητες ρεύματος αποτελούν τα 1000 με 3000 A m⁻².



Σχήμα 3: Διάταξη αλκαλικής ηλεκτρόλυσης

Η αυξημένη σταθερότητα όμως που παρέχει η τεχνολογία αυτή (με φθηνούς συγκριτικά καταλύτες) αντισταθμίζεται από άλλα προβλήματα, όπως την ανάγκη διαχείρισης του ηλεκτρολύτη (που είναι δεν παύει να είναι διαβρωτικός) και ελέγχου για αντικατάστασή του, την κακή λειτουργία σε υψηλές πιέσεις ή σε κυμαινόμενη πίεση και την ανάγκη καθαρισμού του του παραγόμενου υδρογόνου από ίχνη του υλεκτρολύτη (ειδικά σε συνθήκες χαμηλού φορτίου).

1.6.1.3 Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής

Σε αλκαλικό περιβάλλον, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:

- διάσταση ηλεκτρολύτη, σε κατιόντα καλίου και ανιόντα υδροξειδίου
- οξείδωση των ανιόντων υδροξειδίου στην άνοδο
- αναγωγή του νερού στη κάθοδο

Οι αντίστοιχες εξισώσεις είναι οι εξής (χρησιμοποιήθηκε KOH ως ο πιο χαρακτηριστικός βασικός ηλεκτρολύτης):

- $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$
- $2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$, $E^\circ = -0,83V$
- $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$, $E^\circ = 0,4 V$

Ουσιαστικά το υδροξείδιο του καλίου δίσταται πλήρως σε ανιόντα υδροξειδίου και κατιόντα καλίου. Κατόπιν, τα υδροξείδια που προκύπτουν (που είναι σημαντικά περισσότερα από αυτά που προκύπτουν από τον αυτοϊονισμό του νερού, καθώς η βάση είναι ισχυρή και το διάλυμα πυκνό) έλκονται από τη (θετικά φορτισμένη) άνοδο, όπου και μεταναστεύουν μέσω του περατού από αυτά διαφράγματος. Φτάνοντας εκεί οξειδώνονται προς (αέριο) οξυγόνο, νερό και ηλεκτρόνια, τα οποία μέσω του εξωτερικού κυκλώματος ταξιδεύουν στη κάθοδο και ανάγουν νερό προς (αέριο) υδρογόνο και νέα ανιόντα υδροξειδίου.

Σημείωση: αν και τα επιμέρους δυναμικά διαφέρουν σε σχέση με αυτά για ουδέτερο ή όξινο διάλυμα καθώς διαφοροποιούνται οι επιμέρους ημιαντιδράσεις, το δυναμικό του κελιού προκύπτει το ίδιο, μιας και πρόκειται για θερμοδυναμικό (και πρότυπο για τη συγκεκριμένη περίπτωση), άρα εξαρτάται μόνο από την αντίδραση.

1.6.1.4 Υλικά κατασκευής

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο ηλεκτρολύτης αποτελείται συνήθως από KOH (και πιο σπάνια από NaOH) - η ηλεκτρική όμως κατανάλωση μπορεί να μειωθεί σημαντικά με τη προσθήκη μικρής ποσότητας ιονικών ρευστών. Πρόκειται για οργανικές ενώσεις (υγρές σε θερμοκρασία δωματίου), που αποτελούνται αποκλειστικά από

ανιόντα και κατιόντα οπότε και ενισχύουν σημαντικά την ιονική αγωγιμότητα και σταθερότητα του ηλεκτρολύτη. Από την άλλη πλευρά, παρουσιάζουν υψηλό ιξώδες και χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, γεγονός ανασταλτικό για τη μεταφορά μάζας, με αποτέλεσμα να μειώνεται η πυκνότητα του ρεύματος και συνεπώς ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου. Τυπικό ιονικό ρευστό αποτελεί η αρωματική ετεροκυκλική ένωση ιμιδαζόλιο.

Το υλικό των ηλεκτροδίων θα πρέπει να διαθέτει καλή αντοχή στη διάβρωση, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή ικανότητα κατάλυσης (σε συνδυασμό με τον ηλεκτροκαταλύτη) και χαμηλή τιμή. Υλικά χαμηλού κόστους με χαμηλές υπερτάσεις αποτελούν το ανοξειδωτο ατσάλι και ο μόλυβδος, μα δεν μπορούν να ανταποκριθούν σε έντονα αλκαλικό περιβάλλον. Τα ευγενή μέταλλα (και τα οξειδιά τους) όπως το ρουθίνιο και το ιρίδιο αντισταθμίζουν τα προβλήματα αυτά, μα το υψηλό τους κόστος είναι αποτρεπτικό στη κατασκευή ογκώδων/μαζικών ηλεκτροδίων.

Ο συμβιβασμός των επιθυμητών ιδιοτήτων βρίσκεται στα στοιχεία μετάπτωσης, με το νικέλιο (συχνά τύπου Raney) να είναι το πιο δημοφιλές χάρη στην υψηλή του ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα καθώς και τη σταθερότητά του σε περιβάλλοντα με υψηλό pH. Παρουσία όμως υψηλών παροχών υδρογόνου, τείνουν επιφανειακά να σχηματίζονται υδρίδια νικελίου και να απενεργοποιείται αυτό ως καταλύτης. Άλλο υλικό, που βρίσκει συνήθως εφαρμογή στη κάθοδο, μπορεί να είναι το κοβάλτιο (συνήθως σε συνδυασμό με το νικέλιο). Επίσης, η πλατίνα μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε μόνη της είτε επικουρικά, βελτιώνοντας την απόδοση της κινητικής των ηλεκτροδίων αλλά αυξάνοντας το συνολικό κόστος της μονάδας. Τέλος, το βανάδιο έχει βρεθεί πως βοηθά στην επανενεργοποίηση καταλυτών νικελίου ενώ η επίστρωση σιδήρου τείνει να την αποτρέπει.

Συνοψίζοντας, τα συνηθέστερα υλικά κατασκευής της καθόδου είναι νικέλιο, ή ατσάλι επιστρωμένο με νικέλιο, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και πλατίνα ως πρόσμιξη. Όσον αφορά στην άνοδο, όπου η ημιαντίδραση έκλυσης οξυγόνου είναι πιο σύνθετη και απαιτητική (φαίνεται από τα εκάστοτε δυναμικά), χρησιμοποιούνται οξειδία του νικελίου, ή σύνθετα οξειδία νικελίου-κοβαλτίου ή/και σιδήρου, υποστηριζόμενα συνήθως σε τιτάνιο (σε μορφή μετάλλου ή οξειδίου).

Όσον αφορά στο υλικό του διαφράγματος, θα πρέπει να διαθέτει χαμηλή διαπερατότητα από αέρια, χαμηλή ιονική αντίσταση, μα υψηλή ηλεκτρονιακή αντίσταση. Θα πρέπει να είναι επίσης ανθεκτικό σε χημικές, θερμικές και μηχανικές καταπονήσεις. Παλιότερα, οι μεμβράνες αυτές είχαν ως βάση τον άσβεστο. Καθώς όμως ο άσβεστος αφενώς δεν είναι τόσο ανθεκτικός σε αλκαλικό περιβάλλον κι αφετέρου έχει βρεθεί να είναι τοξικός και επικίνδυνος για την υγεία, πλέον δε χρησιμοποιείται. Από το '70 και μετά, χρησιμοποιούνται πολυμερή υλικά, τα οποία

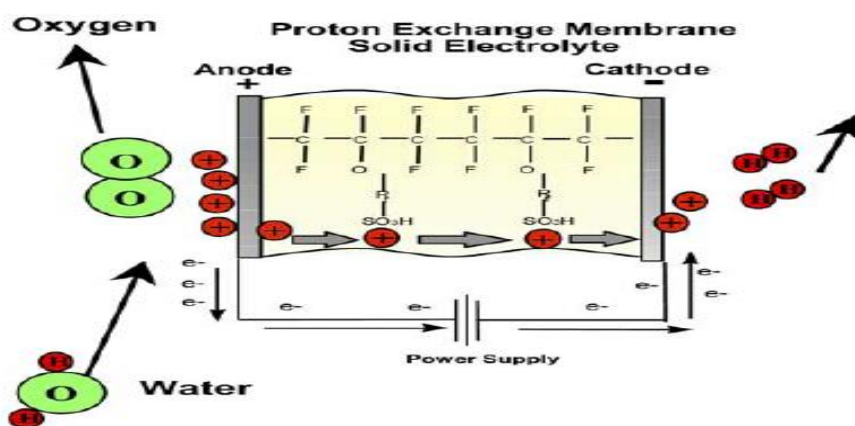
συνήθως βασίζονται στο υπερφθοροσουλφονικό οξύ, σε αρυλ-αιθέρες και στο πολυτετραφθοροαιθυλένιο.

1.6.1.5 Απώλειες και βαθμός απόδοσης

Οι απώλειες ρεύματος είναι χαμηλές (ισχύει γενικότερα στην ηλεκτρόλυση), με αποτέλεσμα η απόδοση ρεύματος να ξεπερνά τυπικά το 95%. Ο συνολικός λοιπόν βαθμός απόδοσης καθορίζεται πρακτικά από τις απώλειες τάσης. Συνεπώς, για συνήθεις τάσεις λειτουργίας στα 1,7-2,2 V με συνηθέστερα τα 2V, η απόδοση κυμαίνεται σε 70-80%, λαμβάνοντας υπόψιν την ανώτερη θερμογόνο ικανότητα του υδρογόνου (HHV), και περίπου 10% λιγότερο για τη κατώτερη θερμογόνο.

1.6.2 PEM Ηλεκτρόλυση

Η ηλεκτρόλυση τύπου PEM (Polymer Electrolyte Membrane ή Proton Exchange Membrane), γνωστή και ως SPE (Solid Polymer Electrolyte), αποτελεί μια νεότερη τεχνολογία, η οποία χαρακτηρίζεται από ηλεκτρολύτη υπό τη μορφή πολυμερούς μεμβράνης. Πρόκειται στην ουσία για αντίστροφη λειτουργία από τις κυψέλες καυσίμου τύπου PEM (αν και τα υλικά κατασκευής διαφοροποιούνται).



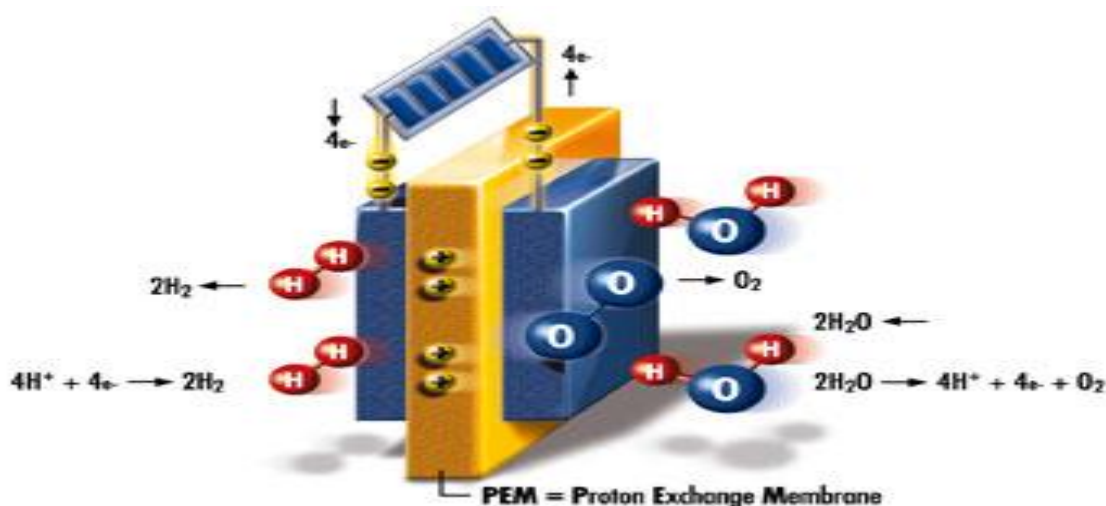
Σχήμα 4: Μοντέλο PEM ηλεκτρόλυσης

Εμφανίστηκε στις αρχές της δεκαετίας του '70 σε μικρή κλίμακα για στρατιωτικές και διαστημικές εφαρμογές, και κατά τις δεκαετίες του '70 και '80 άρχισε να αποκτά δημοτικότητα, κι από του '90 εμπορικότητα— είχε προηγηθεί το 1966 η ανακάλυψη του Nafion από την General Electric, για κυψέλες καυσίμου. Η ανάπτυξη της προωθήθηκε στα πλαίσια αντιστάθμισης των κυριότερων ζητημάτων της συμβατικής (αλκαλικής) ηλεκτρόλυσης, όπως η αδυναμία λειτουργίας σε μερικό και κυμαινόμενο φορτίο, και η λειτουργία σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος και πιέσεις. Επίσης, η χρήση της έχει μελετηθεί τόσο για στατικές όσο και για κινητές εφαρμογές, με την έρευνα να εστιάζει τώρα στην αυτοκίνηση.

1.6.2.1 Περιγραφή του συστήματος

Η αρχή λειτουργίας έχει ως εξής: επιβάλλοντας διαφορά δυναμικού σε ένα κελί το οποίο τροφοδοτείται με νερό, συνεχές ρεύμα το διαπερνά διαμέσου της πολυμερούς μεμβράνης, με αποτέλεσμα να απελευθερώνεται αέριο υδρογόνο στη κάθοδο και αέριο οξυγόνο στην άνοδο.

Είναι λοιπόν κατανοητό πως η φιλοσοφία κατασκευής διαφέρει πολύ από τη συμβατική ηλεκτρόλυση. Κατ' αρχάς, δεν χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα, ούτε ισχυρό οξύ ή βάση ως ηλεκτρολύτης. Αντίθετα, η τεχνολογία κάνει χρήση μιας στερεάς πολυμερούς μεμβράνης (ή καλύτερα, μιας αλληλουχίας μεμβρανών) ως ηλεκτρολύτη, η οποία είναι περατή μόνο από πρωτόνια. Το γεγονός ότι το κελί δεν είναι υγρό απλοποιεί σημαντικά το σχεδιασμό του κελιού, καθώς και βελτιώνει τις συνθήκες ασφαλείας. Όσον αφορά στο νερό τροφοδοσίας, θα πρέπει αυτό να είναι καθαρό, μιας και τυχόν προσμίξεις μπορούν να αποβούν επιζήμιες για τη μεμβράνη.



Σχήμα 5: Διάταξη PEM ηλεκτρόλυσης

Η μεμβράνη αυτή οδηγεί τα πρωτόνια από την άνοδο στη κάθοδο, ενώ παράλληλα δρα ως μόνωση μεταξύ των ηλεκτροδίων, εμποδίζοντας αφενός την επαφή τους κι αφετέρου τη διέλευση ηλεκτρονίων μέσω αυτής - και στις δύο περιπτώσεις, κάτι τέτοιο θα οδηγούσε σε βραχυκύκλωμα και απώλειες ρεύματος. Πέραν τούτων, δρα και ως διάφραγμα, εμποδίζοντας τη διέλευση του εκάστοτε αερίου και την ανάμιξή τους.

Επίσης, καθώς η μεμβράνη είναι περατή μόνο από πρωτόνια, δημιουργείται επί αυτής τοπικά όξινο περιβάλλον. Το περιβάλλον αυτό περιορίζει τις επιλογές των υλικών κατασκευής σε ευγενή μέταλλα (πχ Pt, Pd), σε οξείδια ευγενών μετάλλων (πχ RuO_2 και IrO_2) και μερικές ενώσεις του βολφραμίου (πχ WO_3 , WC) .

1.6.2.2 Συνθήκες λειτουργίας

Τυπικές θερμοκρασίες λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης τύπου PEM είναι οι 80°C – 90°C, δηλαδή εντός του εύρους της συμβατικής. Αντίστοιχα, τα εύρη πιέσεων κυμαίνονται από συνήθως από 8 μέχρι και 200 bar. Οι υψηλές αυτές πιέσεις, σε συνδυασμό με τις αυξομειώσεις κατά τη λειτουργία (όπως παύση, εκκίνηση, κυμαινόμενη λειτουργία) επιβάλλουν μηχανικές καταπονήσεις στο κελί. Όσον αφορά στην εκλυόμενη θερμότητα, η διαχείρισή της γίνεται με ανακυκλοφορία του νερού. Τόσο πάντως στην αλκαλική όσο και στη PEM ηλεκτρόλυση, η επίτευξη λειτουργίας σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποτελεί ένα σημαντικό ζήτημα. Πρέπει όμως να σημειωθεί πως αύξηση της θερμοκρασίας έχει βρεθεί πως προκαλεί και αύξηση της διαπερατότητας της μεμβράνης.

Η τεχνολογία αυτή χαρακτηρίζεται από πολλά πλεονεκτήματα έναντι της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης, με χαρακτηριστικότερα την ικανότητα λειτουργίας σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος (άρα υψηλότεροι ρυθμοί παραγωγής υδρογόνου) σε κελιά μη διαβρωτικά, πάχους λίγων χιλιοστών και την παραγωγή καθαρότερου υδρογόνου (99,999%). Το επίπεδο διαχωρισμού είναι ανώτερο, γεγονός σημαντικό όσον αφορά και στην ασφάλεια, καθώς το υδρογόνο είναι ιδιαίτερα εύφλεκτο μα και εκρηκτικό παρουσία οξυγόνου. Επίσης, ο βαθμός απόδοσής της είναι εν γένει μεγαλύτερος του αντίστοιχου της συμβατικής ηλεκτρόλυσης.

Τα στοιχεία όμως που προώθησαν την τεχνολογία αυτή έναντι της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης είναι η ταχύτερη απόκρισή της, η ικανότητα λειτουργίας σε μεγαλύτερα εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων, και σε συνθήκες είτε μερικού φορτίου είτε “υπερφόρτωσης” (overload). Επίσης, υπάρχει η δυνατότητα άμεσης απόκρισης και λειτουργίας σε μεταβλητές συνθήκες και φορτίο – κάτι τεχνοοικονομικά δυσχερές για την αλκαλική ηλεκτρόλυση. Βασικά προβλήματα όμως αποτελούν ο περιορισμένος σχετικά χρόνος ζωής του κελιού καθώς και τα υψηλά του κόστη.

Αν και οι ανάγκες του ηλεκτρικού δικτύου είναι σχετικά σταθερές και προβλέψιμες, όταν αυτές συνδέονται με κυμαινόμενες πηγές ενέργειας όπως η ηλιακή και η αιολική, η ζήτηση του δικτύου σπάνια ταυτίζεται με την παραγωγή από ΑΠΕ. Πρέπει λοιπόν η παραγόμενη ενέργεια κάπως να αποθηκεύεται, και μάλιστα αποδοτικά. Τα στοιχεία λοιπόν αυτά την καθιστούν ιδεατή για το συνδυασμό της με συστήματα ΑΠΕ, των οποίων ο (συχνά πολύ έντονα) κυμαινόμενος χαρακτήρας απαιτεί ευέλικτο χειρισμό.

1.6.2.3 Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής

Όπως έχει προαναφερθεί, το περιβάλλον που δημιουργείται λόγω της διέλευσης των πρωτονίων δημιουργεί τοπικά όξινο περιβάλλον στη μεμβράνη.

Οι ημιαντιδράσεις λοιπόν που πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια έχουν ως εξής:

- οξείδωση του νερού στην άνοδο
- αναγωγή των κατιόντων υδρογόνου στη κάθοδο

Οι αντίστοιχες εξισώσεις είναι οι εξής (οι ίδιες αντιστοιχούν και στην όξινη συμβατική ηλεκτρόλυση):

- $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$, $E^\circ = -1,229 \text{ V}$
- $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$, $E^\circ = 0 \text{ V}$ (εξ' ορισμού)

Ουσιαστικά, το νερό στην άνοδο οξειδώνεται προς (αέριο) οξυγόνο, κατιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια. Ενώ το οξυγόνο απομακρύνεται, τα κατιόντα υδρογόνου διασχίζουν τη μεμβράνη ενώ τα ηλεκτρόνια διασχίζουν το εξωτερικό κύκλωμα, και συναντιούνται στη κάθοδο. Εκεί, αυτά ανάγονται προς (αέριο) υδρογόνο, το οποίο κατόπιν επίσης απομακρύνεται.

1.6.2.4 Υλικά κατασκευής

Οι επιθυμητές ιδιότητες της μεμβράνης είναι η υψηλή αγωγιμότητα των πρωτονίων παράλληλα με χαμηλή αγωγιμότητα ηλεκτρονίων και άλλων ιόντων, και η χαμηλή διαπερατότητα από τα παραγόμενα αέρια, αμφίδρομα. Θα πρέπει επίσης να είναι ανθεκτική στο αναγωγικό περιβάλλον που δημιουργείται στη κάθοδο καθώς και στο έντονο οξειδωτικό περιβάλλον που δημιουργείται στην άνοδο. Συγκριτικά με τον υγρό ηλεκτρολύτη, η μεμβράνη είναι και πιο ευαίσθητη σε ακαθαρσίες. Επίσης, η λειτουργία της υποβαθμίζεται καθώς με το καιρό σιγά σιγά διασπάται και λεπταίνει.

Συνήθη υλικά κατασκευής αποτελούν απλούστερα ή με προσμίξεις πολυμερή, τα οποία παρουσιάζουν υψηλή μηχανική, χημική και θερμική αντοχή – τυπικά πάχη αποτελούν 20μm με 200 μm. Οι μεμβράνες όμως χρειάζεται να ενυδατώνονται (ειδάλλως επηρεάζεται η ικανότητα αγωγής πρωτονίων), με αποτέλεσμα η χρήση τους να μην επιτρέπει θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 80°C με 90°C – η συνεχής βέβαια παροχή νερού εξασφαλίζει την ενυδάτωση αυτή, σε αντίθεση με τις αντίστοιχες κυψέλες καυσίμου, όπου αποτελεί ένα ζήτημα. Χαρακτηριστικότερο προϊόν είναι το επονομαζώμενο Nafion® από τη DuPont, το οποίο είναι ένα σύνθετο

φθοροπολυμερές με διάφορες προσμίξεις. Άλλα συναφή προϊόντα είναι τα Fumarem[®], Flemion[®] και Aciplex[®].

Τα ηλεκτρόδια φτιάχνονται έτσι ώστε να επικαλύπτουν τη μεμβράνη εκατέρωθεν, και φέρουν ενσωματωμένους ηλεκτροκαταλύτες στην πορώδη επιφάνειά τους. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι συμβατικοί καταλύτες (όπως τα στοιχεία μετάπτωσης) δεν είναι σταθεροί σε όξινα περιβάλλοντα και διαβρώνονται, με αποτέλεσμα να απαιτείται η χρήση ευγενών μετάλλων. Το κυριότερο υλικό κατασκευής των ηλεκτροδίων αποτελεί το τιτάνιο, συνήθως στη μορφή του οξειδίου του και αποτελεί γενικότερα το υλικό κατασκευής (του σκελετού) του κελιού. Το χαμηλό (μηδενικό κατά σύμβαση) όμως δυναμικό της καθόδου επιτρέπει και τη χρήση άλλων υλικών για το ηλεκτρόδιο, με χαρακτηριστικότερη εναλλακτική τα φύλλα άνθρακα. Για την άνοδο όμως, το τιτάνιο παραμένει το υλικό επιλογής, αν και το έντονο τοπικό περιβάλλον τείνει να το απενεργοποιεί, αν δεν έχει λάβει κατάλληλη προεργασία.

Η πλατίνα αποτελεί τον συνηθέστερο καταλύτη της καθόδου, ενώ στις κυψέλες καυσίμου τύπου PEM χρησιμοποιείται και στα δύο ηλεκτρόδια. Στη περίπτωση της ηλεκτρόλυσης όμως, έχει κακή αγωγιμότητα ως υλικό ανόδου. Παραμένει όμως το υλικό αναφοράς για την ηλεκτροκατάλυση της καθόδου, χάρη στη σταθερότητά της και την ενεργότητά της. Επίσης, ορισμένες φορές αναμιγνύεται με ρουθίνιο, το οποίο είναι αρκετά ενεργό, μα και φθηνότερο – έτσι καθίσταται και ανθεκτική στο μονοξείδιο του άνθρακα, σε αντίθεση με τη καθαρή πλατίνα. Από την άλλη μεριά, το οξείδιο του ιριδίου, αν και σταθερότερο, δεν είναι τόσο ενεργό όσον αφορά την ημιαντίδραση της καθόδου.

Αν και το ρουθίνιο είναι το ενεργότερο υλικό για τη κατάλυση της ημιαντίδρασης της ανόδου, εντούτοις η περιορισμένη σταθερότητά του αποτρέπει τη χρήση του ως κύριο καταλύτη της ανόδου (το οξείδιό του οξειδώνεται περαιτέρω σε τάσεις άνω των 1,387 V). Προτιμάται λοιπόν το ιρίδιο, το οποίο αν και ακριβότερο και λιγότερο ενεργό, είναι πολύ πιο σταθερό. Για ακόμα καλύτερα αποτελέσματα, έχει προταθεί η χρήση ανάμεικτων οξειδίων ρουθηνίου και ιριδίου, συνδυάζοντας τα πλεονεκτήματα και αντισταθμίζοντας τα μειονεκτήματα του καθενός – προτιμούνται γενικώς τα οξείδια έναντι των αντίστοιχων μετάλλων, για καλύτερη σταθερότητα επί μακρόχρονης λειτουργίας.

Γενικά, το ηλεκτρόδιο της ανόδου έχει τη τάση να αδρανοποιείται, με αποτέλεσμα να απαιτείται επιπλέον τάση, ενώ της καθόδου να υπόκειται θραύση (ιδίως το τιτάνιο), λόγω της φύσης του υδρογόνου. Η ανάπτυξη φθηνότερων και ενεργότερων ανόδων είναι ένα ακόμα ζήτημα της τεχνολογίας αυτής.

1.6.2.5 Απώλειες και βαθμός απόδοσης

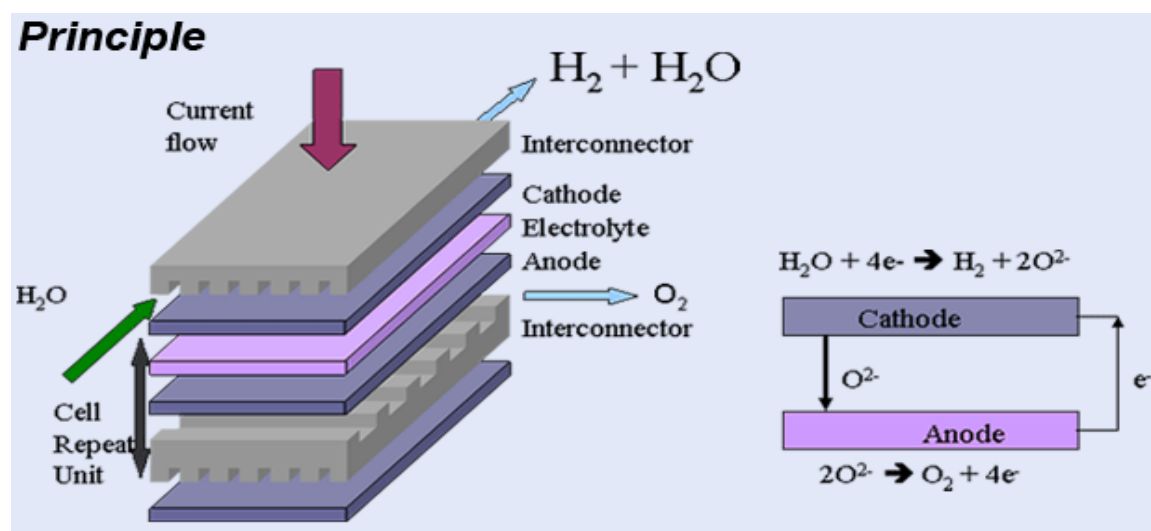
Το δυσκολότερο τμήμα της ηλεκτρόλυσης είναι η ημιαντίδραση της ανόδου, καθώς είναι πολύ σύνθετη (πολλαπλά ενδιάμεσα στάδια) ως αντίδραση. Συνεπώς, οι εντονότερες απώλειες οφείλονται στην υπέρταση της ανόδου, καθώς και στις ιονικές απώλειες από την αντίσταση της μεμβράνης (έως και κατά 90%) – οι ηλεκτρονιακές απώλειες και η υπέρταση της καθόδου συνεισφέρουν ελάχιστα.

Απώλειες ηλεκτρικής αγωγιμότητας των ηλεκτροδίων προκαλεί η πορώδης μορφή τους, που αυξάνει μεν την ενεργή επιφάνεια, μα αυξάνει επίσης και τη μέση διαδρομή του ρεύματος. Οι συνήθεις τάσεις λειτουργίας είναι τα 1,7 με 1,8 V, που αντιστοιχούν σε πυκνότητες ρεύματος ως και 10 A/cm² και βαθμό απόδοσης της τάξης του 88% (HHV), ενώ η απόδοση του ρεύματος μπορεί να φτάσει ως και το 98%.

Παρατήρηση: στη πράξη, η απόδοση της ηλεκτρόλυσης τύπου PEM είναι χαμηλότερη, διότι χρειάζεται να προσδοθεί επιπλέον ρεύμα προκειμένου να γίνει η απόσταξη του νερού. Προκειμένου να παραχθεί νερό απαιτούμενης καθαρότητας, ανά κανονικό κυβικό μέτρο παραγόμενου υδρογόνου χρειάζονται τουλάχιστον 0,73 kWh για μονή απόσταξη και 1,5 kWh για διπλή. Συγκριτικά, η τάση λειτουργίας 1,7V αντιστοιχεί σε κατανάλωση 4,07 ανά κανονικό κυβικό μέτρο παραγόμενου υδρογόνου.

1.6.3 SOEC ηλεκτρόλυση

Η ηλεκτρόλυση τύπου SOEC (Solid Oxide Electrolyser Cell) αποτελεί τεχνολογία η οποία κάνει χρήση στερεού (κεραμικού) ηλεκτρολύτη έναντι υδατικού διαλύματος ή μεμβράνης. Πρόκειται στην ουσία για αντίστροφη λειτουργία από κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC.



Σχήμα 6: Μοντέλο SOEC ηλεκτρόλυσης

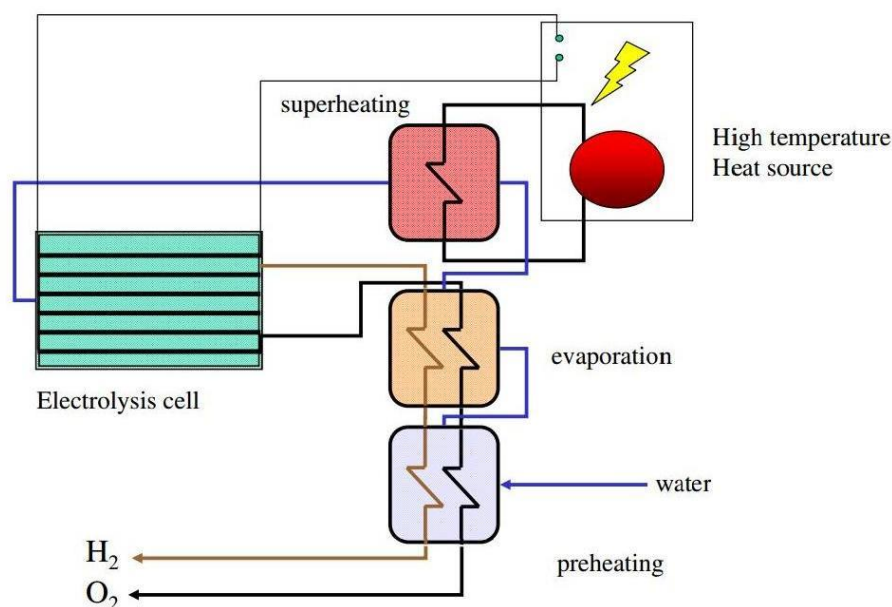
Ως τεχνολογία μπορεί να χρονολογηθεί από το 1902 (ταυτόχρονα με τις πρώτες εμπορικές μονάδες συμβατικής ηλεκτρόλυσης), όπου και αναπτύχθηκε από τον Nerst ο ηλεκτρολύτης YSZ για υψηλές θερμοκρασίες και ο οποίος αποτελεί τον ηλεκτρολύτη αναφοράς τόσο για SOFC όσο και για SOEC.

Αν και παλαιότερη στη σύλληψή της από την ηλεκτρόλυση τύπου PEM, καθυστέρησε να αναπτυχθεί λόγω των εξαιρετικά υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας που απαιτεί. Από τη δεκαετία του '80 όμως και μετά έχει ανανεωθεί το ενδιαφέρον, κυρίως λόγω της υψηλότερης απόδοσής της. Συνήθως μελετάται σε συνδυασμό με βιομηχανικές εγκαταστάσεις που διαχειρίζονται υψηλές θερμοκρασίες (700° - 1000°C), όπως τα πυρηνικά εργοστάσια.

1.6.3.1 Περιγραφή του συστήματος

Καθώς ο ηλεκτρολύτης είναι αυτός που χαρακτηρίζει το εκάστοτε σύστημα, η SOEC ηλεκτρόλυση είναι πιο κοντά στη PEM ηλεκτρόλυση παρά στην αλκαλική, λόγω του στερεού ηλεκτρολύτη. Η διαφορά έγκειται στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, η διαχείριση των οποίων απαιτεί άλλα υλικά κατασκευής. Μια ακόμα βασική διαφορά από τις άλλες τεχνολογίες είναι πως το νερό βρίσκεται πλέον σε μορφή ατμού.

Η αρχή λειτουργίας λοιπόν έχει ως εξής: επιβάλλοντας διαφορά δυναμικού σε ένα κελί το οποίο τροφοδοτείται με ατμό, συνεχές ρεύμα το διαπερνά διαμέσου του κεραμικού ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα να απελευθερώνεται αέριο υδρογόνο στη κάθοδο και αέριο οξυγόνο στην άνοδο.



Σχήμα 7: Διάταξη SOEC ηλεκτρόλυσης

Η τεχνολογία αυτή παρουσιάζει υψηλότερο βαθμό απόδοσης από τις άλλες δύο (και μάλιστα τον υψηλότερο βαθμό απόδοσης γενικότερα), χάρη στη βελτιωμένη θερμοδυναμική και χημική κινητική της αντίδρασης στις συνθήκες λειτουργίας. Οι

αυξημένες όμως θερμοκρασίες λειτουργίας απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους εκκίνησης και παύσης (αν κι όταν αποκατασταθεί η λειτουργία, μπορεί να διαχειρίζεται αποδοτικά μεταβολές του φορτίου), καθώς και προκύπτει ανάγκη για μέριμνα σε θέματα όπως η θερμική διαστολή και η χημική αστάθεια. Ένα επιπλέον ζήτημα είναι πως το νερό τροφοδοτείται πλέον σε μορφή ατμού, άρα αυτό που δεν αντέδρασε αναμιγνύεται με το παραγόμενο υδρογόνο και χρειάζονται περαιτέρω διαδικασίες για το διαχωρισμό κι απομάκρυνσή του.

Ένα αξιόλογο πάντως πλεονέκτημα της λειτουργίας στις θερμοκρασίες αυτές είναι η αντιστρεψιμότητα των μονάδων τύπου SOEC χωρίς ουσιαστική υποβάθμιση του βαθμού απόδοσης – στις υψηλότερες θερμοκρασίες οι αντιδράσεις είναι πιο αντιστρέψιμες. Εάν αποσυνδεθεί η εξωτερική πηγή και τροφοδοτηθεί με καύσιμο όπως υδρογόνο (ή μεθάνιο κι άλλοι υδρογονάνθρακες), σε συνδυασμό με οξυγόνο (ή και ατμοσφαιρικό αέρα), μπορεί να λειτουργήσει ως κυψέλη καυσίμου. Κάτι τέτοιο δε μπορεί να γίνει στις μονάδες τύπου PEM, οι οποίες αδυνατούν να δουλέψουν αντίστροφα χωρίς κάποια επίπτωση στην απόδοση, καθώς συνήθως σχεδιάζονται βέλτιστα προς μια κατεύθυνση. Στη συμβατική ηλεκτρόλυση δεν τίθεται καν η έννοια της αντιστρεψιμότητας.

Σημείωση: η υποβάθμιση ενός τέτοιου συστήματος είναι εντονότερη κατά τη λειτουργία του ως ηλεκτρολυτικό κελί παρά ως γαλβανικό.

1.6.3.2 Συνθήκες λειτουργίας

Ως ηλεκτρόλυση υψηλών θερμοκρασιών χαρακτηρίζεται αυτή που λαμβάνει χώρα σε περιοχές 700°C - 1000°C, με τα τυπικά εύρη λειτουργίας της τεχνολογίας SOEC να εξαρτώνται κάθε φορά από το υλικό του ηλεκτρολύτη (συνήθως 800°C - 1000°C για YSZ). Πάντως, καθώς ο βασικός σχεδιασμός προβλέπει την αγωγή ανιόντων οξυγόνου, η ιονική περατότητά του συναντά κινητικά φράγματα για θερμοκρασίες κάτω από 600°C.

Καθώς η αντίδραση της ηλεκτρόλυσης είναι αυξανόμενως ενδόθερμη συναρτήσει της θερμοκρασίας, ευνοείται στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Επιπροσθέτως, το θερμότερο αυτό περιβάλλον συνεισφέρει περισσότερο στις ενεργειακές της ανάγκες, με αποτέλεσμα να απαιτείται λιγότερος ηλεκτρισμός, ο οποίος είναι και ακριβότερος. Για παράδειγμα, η αναλογία $\Delta G/\Delta H$ είναι περίπου 93% στους 100°C και περίπου 70% στους 1000°C.

Η λειτουργία του συστήματος σε αυτές τις ακραίες συνθήκες έχει έντονο αντίκτυπο στα υλικά, με αποτέλεσμα να είναι συχνό το φαινόμενο της αποκόλλησης του ηλεκτροδίου του οξυγόνου. Το γεγονός αυτό είναι χαρακτηριστικό κατά τη μακρόχρονη λειτουργία του συστήματος, εμποδίζοντας έτσι τη πρακτική χρήση της τεχνολογίας αυτής για τη παραγωγή υδρογόνου.

Μια εναλλακτική που μελετάται είναι η χρήση ηλεκτρολυτών περατών από κατιόντα υδρογόνου (πρωτόνια). Το πλεονέκτημα αυτής της εναλλακτικής είναι πως ο ατμός που δεν αντιδρά θα είναι σε διαφορετικό ρεύμα από το υδρογόνο, επιτρέποντας

έτσι πολύ καθαρό προϊόν. Επιπροσθέτως, δε θα υπάρχουν τα ανάλογα κινητικά φράγματα (για την αγωγή των ανιόντων οξυγόνου), οπότε και θα είναι δυνατή η λειτουργία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης, πειράματα έχουν δείξει πως οι αγωγοί πρωτονίων μπορούν να άγουν και ανιόντα σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Προς το παρόν πάντως, τίθενται θέματα με τη χημική τους σταθερότητα, καθώς και με την αλληλεπίδρασή τους με τα άλλα συστατικά του κελιού.

1.6.3.3 Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής

Όπως έχει προαναφερθεί, αναλόγως του υλικού του, ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι περατός από ανιόντα ή/και κατιόντα. Ο τυπικός σχεδιασμός για τη τεχνολογία αυτή πάντως προβλέπει την αγωγή ανιόντων οξυγόνου, δημιουργώντας τοπικά βασικό περιβάλλον κατά μήκος του ηλεκτρολύτη.

Οι ημιαντιδράσεις λοιπόν που πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια έχουν ως εξής:

- αναγωγή του νερού στη κάθοδο
- οξείδωση των ανιόντων οξυγόνου στην άνοδο

Οι αντίστοιχες εξισώσεις είναι οι εξής (διαφέρουν από της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης):

- $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$
- $O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$

Ουσιαστικά, το νερό στη κάθοδο ανάγεται προς (αέριο) υδρογόνο και ανιόντα οξυγόνου. Ενώ το υδρογόνο απομακρύνεται, ανιόντα οξυγόνου διασχίζουν τον ηλεκτρολύτη και καταλήγουν στην άνοδο. Εκεί, οξειδώνονται προς (αέριο) οξυγόνο, το οποίο κατόπιν επίσης απομακρύνεται, και παράγονται ηλεκτρόνια, που μέσω του εξωτερικού κυκλώματος οδηγούνται στη κάθοδο, για εκ νέου αναγωγή του νερού εκεί.

Στη περίπτωση ηλεκτρολυτών περατών από πρωτόνια, οι εξισώσεις των αντιδράσεων συμπίπτουν με αυτές της PEM ηλεκτρόλυσης (τοπικά όξινο περιβάλλον).

1.6.3.4 Υλικά κατασκευής

Τα υλικά κατασκευής του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί τύπου SOEC είναι αντίστοιχα με αυτά ενός γαλβανικού τύπου SOFC, μιας και όπως έχει ήδη εξηγηθεί, οι μονάδες αυτές δουλεύουν πολύ ικανοποιητικά κι αμφίδρομα. Επίσης, σε αυτές τις θερμοκρασίες λειτουργίας τα φράγματα ενεργοποίησης είναι αρκετά μειωμένα, με αποτέλεσμα να μην απαιτείται η χρήση ακριβών καταλυτών όπως η πλατίνα. Τυπικά πάχη είναι μερικές εκατοντάδες μικρόμετρα, με τον ηλεκτρολύτη και την άνοδο να έχουν αντίστοιχα πάχη ενώ η κάθοδος είναι λεπτότερη (ενδεικτικά: 300 μm, 250 μm και 100 μm αντίστοιχα).

Ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από μια πυκνή στρώση κεραμικού υλικού, με δημοφιλέστερο το YSZ, δηλαδή διοξείδιο του ζirkονίου (zirconia, ZrO_2) σταθεροποιημένο με 8% κατά mole οξείδιο του υτρίου (yttria, Y_2O_3). Το υλικό αυτό παρουσιάζει υψηλή ιονική αγωγιμότητα, καθώς και χημική και θερμική σταθερότητα σε θερμοκρασίες λειτουργίας $800^{\circ}C-1000^{\circ}C$. Αντίστοιχο υλικό είναι το ScSZ, δηλαδή ζirkονία σταθεροποιημένη με οξείδιο του σκανδίου (scandia, Sc_2O_3).

Για χαμηλότερες θερμοκρασίες ($600^{\circ}C-800^{\circ}C$), έχουν προταθεί ηλεκτρολύτες με βάση οξείδια λανθανίου-γαλλίου, συχνά με προσμίξεις στροντίου και μαγνησίου (Mg), καθώς και διάφοροι ηλεκτρολύτες με βάση το δημήτριο (Ce) διαφόρων προσμίξεων, όπως το σκάνδιο, το γαδολίνιο (Gd) και το σαμάριο (Sm) – τα υλικά αυτά έχουν βρεθεί να παρουσιάζουν ιονικές αγωγιμότητες ακόμα μεγαλύτερες από το YSZ. Καθώς όμως σε υψηλότερες τάσεις το δημήτριο τείνει να ανάγεται (από τετρασθενές σε τρισθενές) και να υποβαθμίζεται η ιονική του αγωγιμότητα, είναι αμφίβολη η χρήση του σαν υλικό κατά την ηλεκτρόλυση.

Ως υλικό της καθόδου είθισται να χρησιμοποιείται ένα πορώδες κεραμομεταλλικό (Ni-YSZ), αποτελούμενο από YSZ (κεραμικό οξείδιο) και νικέλιο (μέταλλο). Αν και προτιμάται χάρη στην ιδιότητα επικόλλησής του στον ηλεκτρολύτη, σε συνθήκες υψηλών παροχών ατμού υποβαθμίζεται η λειτουργία του, και τα σωματίδια του νικελίου τείνουν να οξειδώνονται (προς οξείδιο του νικελίου). Εναλλακτικά υλικά, που έρευνες δείχνουν μάλιστα πως είναι πιο ενεργά από το Ni-YSZ, αποτελούν νικέλιο με SDC, δηλαδή οξείδιο του δημητρίου με προσμίξεις οξειδίου του σαμαρίου (samarium, Sm_2O_3), καθώς και σύνθετα οξείδια του τιτανίου και του δημητρίου ή το LSCM, δηλαδή μαγγανίτης λανθανίου-στροντίου-χρωμίου.

Τέλος, ως υλικό της ανόδου είθισται να χρησιμοποιείται το LSM, δηλαδή μαγγανίτης λανθανίου-στροντίου ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$), συνήθως σε συνδυασμό με το YSZ. Άλλα υλικά κατασκευής που έχουν προταθεί είναι ο φερρίτης λανθανίου-στροντίου (LSF), ο φερρίτης λανθανίου-στροντίου-χαλκού (LSCuF) και ο φερρίτης λανθανίου-στροντίου-κοβαλτίου (LSCoF). Τα υλικά αυτά φέρονται ως πιο ενεργά καταλυτικά από το LSM κατά την ηλεκτρόλυση, μα για αντιστρέψιμη λειτουργία το LSM φαίνεται να παραμένει σταθερότερο. Γενικώς στην άνοδο, οι υψηλές μερικές πιέσεις του οξυγόνου υποβαθμίζουν τη ποιότητα της ηλεκτρόλυσης και μειώνουν τη σταθερότητα του ηλεκτροδίου, οδηγώντας ακόμα και σε αποκόλληση.

1.6.3.5 Απώλειες και βαθμός απόδοσης

Οι υψηλές θερμοκρασίες του κελιού μειώνουν και την εσωτερική του αντίσταση, άρα και τις ωμικές απώλειες. Στις υψηλές θερμοκρασίες όπου πραγματοποιείται η ηλεκτρόλυση τύπου SOEC, η μέση τάση λειτουργίας είναι περίπου 1 - 1,1 V, που αντιστοιχεί σε βαθμό απόδοσης ως και 135% (με 1,29V η θερμοουδέτερη τάση). Το ποσοστό αυτό προκύπτει μεγαλύτερο του 100%, διότι το κελί λειτουργεί κάτω από τη θερμοουδέτερη τάση. Βέβαια, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η ενέργεια που πρέπει να καταναλωθεί για την ατμοποίηση του νερού, σε περίπτωση που αυτό τροφοδοτείται ως υγρό. Τέλος, ο βαθμός απόδοσης του ρεύματος αγγίζει το 100%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΙΑ ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ

2.1 Εισαγωγή

Μεθανοποίηση ονομάζεται η αντίδραση του υδρογόνου με τα οξείδια του άνθρακα (καταλυτική υδρογόνωση οξειδίων του άνθρακα) προς σχηματισμό μεθανίου και νερού, με τυπικές θερμοκρασίες λειτουργίας τους 200-400°C, και πιέσεις ως 10 MPa. Πρόκειται για τις εξής δύο αντιδράσεις:

- $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, με $\Delta H_{298\text{K}} = -206,1 \text{ kJ/mol}$ για το μονοξείδιο του άνθρακα.
- $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, με $\Delta H_{298\text{K}} = -165,0 \text{ kJ/mol}$ για το διοξείδιο του άνθρακα.

Οι αντιδράσεις αυτές είναι ιδιαιτέρως εξώθερμες, με αποτέλεσμα η διαχείριση της εκλυόμενης θερμότητας να αποτελεί ένα πολύ σημαντικό ζήτημα, παράλληλα με τον σχεδιασμό ενός συστήματος κατάλυσης ικανό να διατηρήσει την ενεργότητά του κατά τη παρατεταμένη έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες.

2.2 Εφαρμογές-Χρήσεις

Η μεθανοποίηση χρησιμοποιείται σε εφαρμογές που εστιάζουν είτε στη διάσπαση (άρα απομάκρυνση) των οξειδίων του άνθρακα είτε στην αξιοποίηση του παραγόμενου μεθανίου. Οι κυριότερες εφαρμογές είναι στην αμμωνιοσύνθεση, στη σύνθεση SNG και στο διάστημα.

2.2.1 Καθαρισμών οξειδίων του άνθρακα κατά την αμμωνιοσύνθεση

Η βιομηχανική παραγωγή της αμμωνίας γίνεται με την μέθοδο των Haber–Bosch, σύμφωνα με την αντίδραση $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$. Το υδρογόνο προέρχεται από την αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό (ιδίως του μεθανίου) καθώς και από την μετέπειτα αντίδραση water-gas shift. Αν και τα οξείδια του άνθρακα δεσμεύονται και αφαιρούνται μετά τη παραγωγή του υδρογόνου, εντούτοις κατάλοιπά τους ενδέχεται ακόμα να υπάρχουν. Αυτά όμως είναι τοξικά για τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται, οπότε η αφαίρεσή τους γίνεται μέσω της μεθανοποίησης (μιας και το μεθάνιο είναι αδρανές).

2.2.2 Σύνθεση SNG από αεριοποίηση λιγνίτη και βιομάζας:

Αεριοποίηση είναι η διαδικασία κατά την οποία ορυκτά και άλλα οργανικά καύσιμα μετατρέπονται μέσω ατμού ή/και οξυγόνου σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας (>700°C, ~1000°C), σε υδρογόνο, οξείδια του άνθρακα, μεθάνιο, ατμό, μερικούς υψηλότερους υδρογονάνθρακες και ποσότητες από ακαθαρσίες τύπου θείου και χλωρίου (η σύσταση εξαρτάται από την εκάστοτε τεχνολογία και συνθήκες). Το παραγόμενο αέριο (αέριο σύνθεσης) μπορεί μετά να μεθανοποιηθεί, αφού προηγουμένως καθαριστεί και βελτιωθεί η σύστασή του σε μονοξείδιο (και μειωθεί σε διοξείδιο) του άνθρακα μέσω ενός αντιδραστήρα reverse water-gas shift.

Τα πλεονεκτήματα είναι πως το αέριο σύνθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές υψηλότερης απόδοσης (κυψέλες καυσίμου, συνδυασμένος κύκλος), ενώ η τέφρα και σχετικοί ρύποι εξαλείφονται. Μειονέκτημα βέβαια αποτελούν τα επιπρόσθετα κόστη, μα και η μειωμένη ποσότητα του καυσίμου (λόγω της μερικής καύσης). Σε περίπτωση βιομάζας, το αέριο καύσιμο που προκύπτει είναι ανανεώσιμο.

2.2.3 Σύνθεση SNG από “πράσινο” υδρογόνο (power to gas)

Πρόκειται για την εφαρμογή που πραγματεύεται η παρούσα εργασία, και αναλύεται εξ'ολοκλήρου σε αυτή. Συνοπτικά, ηλεκτρικό ρεύμα προερχόμενο από ΑΠΕ χρησιμοποιείται για την ηλεκτρόλυση του νερού και τη παραγωγή υδρογόνου, το οποίο αντιδρά με διοξείδιο του άνθρακα είτε ατμοσφαιρικό είτε δεσμευμένο από κάποιον θερμικό σταθμό.

2.2.4 Διαστημικές εφαρμογές

Στις επανδρωμένες αποστολές, βασικό πρόβλημα αποτελεί αφενώς το διοξείδιο του άνθρακα από την εκπνοή, που πρέπει να διαχωρίζεται και κατόπιν να αποβάλλεται στο διάστημα (αναξιοποίητο), κι αφετέρου το οξυγόνο για την αναπνοή, που (πέραν του αποθηκευμένου) πρέπει να παράγεται συνεχώς μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού. (ενώ το υδρογόνο θεωρείται παραπροϊόν και επίσης δεν αξιοποιείται, μα απορρίπτεται), υπαγορεύοντας την ανάγκη μεγάλων αποθηκευτικών διατάξεων νερού για τις ανάγκες του πληρώματος.

Δεδομένου του περιορισμού του χώρου και της δυσκολίας ανεφοδιασμού, το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στον εξής κύκλο αντιδράσεων, προς αξιοποίηση και βέλτιστη διαχείριση όλων των πόρων: το οξυγόνο από την ηλεκτρόλυση (η οποία τροφοδοτείται από φωτοβολταϊκά στοιχεία) αποθηκεύεται για την αναπνοή, ενώ το υδρογόνο οδηγείται να αντιδράσει με το διοξείδιο του άνθρακα που προκύπτει από την αναπνοή, παράγοντας μεθάνιο (που αποθηκεύεται ή απορρίπτεται) και νερό, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχειν ή και να ηλεκτρολυθεί ξανά.

Επίσης, εικάζεται ότι περαιτέρω διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να ανακτηθεί από την πλούσια ατμόσφαιρα του Άρη (~96% σύσταση) ή να αποδεσμευτεί από τα πετρώματα του Άρη ή της Σελήνης, ενώ το μεθάνιο να χρησιμοποιηθεί σε προωθητικό καύσιμο (σε ενδεχόμενες στατικές διαστημικές εφαρμογές) ή να πυρολυθεί προς υδρογόνο (που χρησιμοποιείται περαιτέρω όπως περιγράφηκε προηγουμένως) και πυρολυτικό γραφίτη (που μπορεί να αφαιρεθεί εύκολα, ή να οξειδωθεί με διοξείδιο του άνθρακα προς μονοξείδιο και να αφαιρεθεί).

2.3 Ορισμοί μεθανοποίησης

Ακολουθούν οι ορισμοί εννοιών που χρησιμοποιούνται εκτεταμένα στη μεθανοποίηση. Θα δοθεί ο διεθνής (αγγλικός) όρος, ο ελληνικός (κατά κοντινότερη προσέγγιση) και θα γίνει μια περιγραφή του τι εκφράζουν.

2.3.1 Θερμοδυναμικοί ορισμοί

Γράφοντας τα οξείδια του άνθρακα στη μορφή CO_x , όπου $x=1$ για το μονοξείδιο (άρα και παραλείπεται) και $x=2$ για το διοξείδιο, προκύπτουν οι ακόλουθοι ορισμοί:

- Μετατροπή (conversion) του CO_x : moles CO_x που αντέδρασαν/ moles CO_x που τροφοδοτήθηκαν.
- Επιλεκτικότητα (selectivity) ως προς CH_4 : moles CH_4 που δημιουργήθηκαν/ moles CO_x που αντέδρασαν
- Απόδοση παραγωγής (yield) του CH_4 : CO_x conversion x CH_4 selectivity

Η επιλεκτικότητα μπορεί να εξαρτάται από την πίεση, τη θερμοκρασία, τον ειδικό όγκο, το σχήμα και το μέγεθος του καταλύτη, τη γεωμετρία του αντιδραστήρα κ.α. Σύγκριση θα πρέπει να γίνεται σε σταθερή θερμοκρασία, πίεση μα και μετατροπή.

2.3.2 Κινητικοί ορισμοί

Όσον αφορά στον καταλύτη, η (ειδική) ενεργότητα του εκφράζεται ως “turnover frequency”, δηλαδή προϊόν που σχηματίζονται ανά μεταλλικό site ανά χρόνο.

- TOF (turnover frequency): πλήθος μορίων προϊόντων που σχηματίζονται ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου ή
- TOF (turnover frequency): πλήθος μορίων προϊόντος που σχηματίζονται ανά ενεργό site (εάν είναι γνωστό) στη μονάδα του χρόνου.
- TOT (turnover time): ο χρόνος που απαιτείται για το σχηματισμό προϊόντων μορίων, δηλαδή ισχύει $TOT = 1/TOF$.
- TOR (turnover rate) : $TOF \times \text{Surface area}$

- TON (turnover number) : $TOF \times Time$, όπου time ο ολικός χρόνος αντίδρασης (TON=1 για στοιχειομετρικές συνθήκες)

Η TOF λαμβάνει τιμές από 0.0001 ως 100 στη βιομηχανία, μα οι αξιόλογες τιμές είναι από 100 και άνω – ο ρυθμός μπορεί να ρυθμιστεί με τη θερμοκρασία.

2.4 Θερμοδυναμική μεθανοποίησης

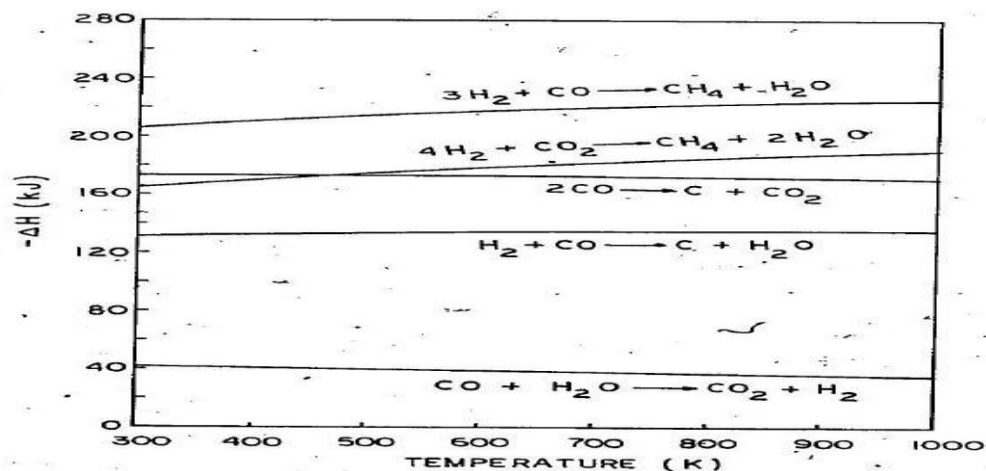
Με χρήση της μεθόδου ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενθαλπίας κατά Gibbs, τόσο για τη περίπτωση της μεθανοποίησης του μονοξειδίου όσο και του διοξειδίου, προκύπτουν οι εξής αντιδράσεις:

α/α	αντίδραση	ΔH_{298K} (kJ/mol)	ονομασία
R1	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-206,1	Μεθανοποίηση CO
R2	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165,0	Μεθανοποίηση CO ₂
R3	$2CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$	-247,3	Αντίστροφη αναμόρφωση CH ₄ -CO ₂
R4	$2CO \leftrightarrow C + CO_2$	-172,4	αντίδραση Boudouard
R5	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41,2	Αντίδραση water-gas shift
R6	$CH_4 \leftrightarrow 2H_2 + C$	74,8	Διάσπαση CH ₄
R7	$CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O$	-131,3	Αναγωγή CO
R8	$CO_2 + 2H_2 \leftrightarrow C + 2H_2O$	-90,1	Αναγωγή CO ₂

Πίνακας 1: Αντιδράσεις μεθανοποίησης και λοιπές ανταγωνιστικές αντιδράσεις [21]

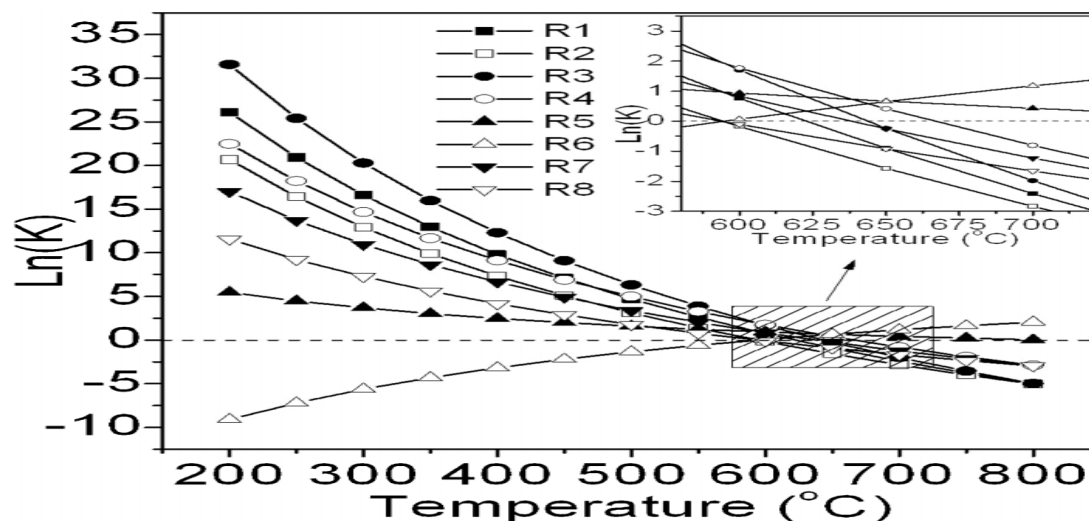
Η ολική ενέργεια κατά Gibbs ενός συστήματος λαμβάνει ελάχιστη τιμή κατά τη χημική ισορροπία, οπότε γνωρίζοντας όλες τις πιθανές αντιδράσεις, η κατανομή των προϊόντων προσδιορίζεται θερμοδυναμικά με χρήση μαθηματικών εργαλείων.

Η επίδραση πάντως της εξωθερμικότητας συναρτήση της αύξησης της θερμοκρασίας δεν φαίνεται να είναι πολύ σημαντική.



Διάγραμμα 3: Ενθαλπίες αντίδρασης μεθανοποίησης συναρτήση θερμοκρασίας [33]

Όσον αφορά στις σταθερές ισορροπίας της εκάστοτε αντίδρασης, υπολογίστηκαν και απεικονίζονται στο ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 4: Σταθερές αντιδράσεων K συναρτήση της θερμοκρασίας [21]

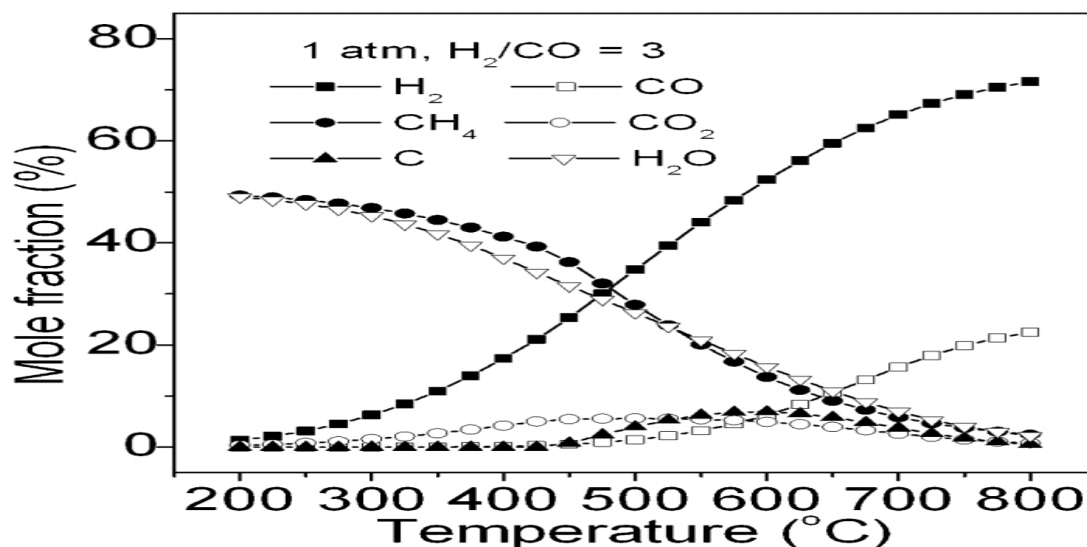
Από τον Πίνακα 1 και το Διάγραμμα 4 προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Μιας και σχεδόν όλες οι αντιδράσεις (συμπεριλαμβανομένων των R1 και R2, όπου εντοπίζεται το ενδιαφέρον) είναι εξώθερμες (αρνητική μεταβολή ενθαλπίας), η αύξηση της θερμοκρασίας με βάση την αρχή του LeChatelier θα δρα ανασταλτικά και θα τείνει να τις εμποδίσει.
- Αντίστοιχα, μιας και οι R1 και R2 είναι αντιδράσεις στις οποίες τα moles των προϊόντων είναι λιγότερα από τα moles των αντιδρώντων (αντιδράσεις μειούμενου όγκου), η αύξηση της πίεσης με βάση την αρχή του LeChatelier θα δρα ευνοϊκά και θα τείνει να τις προωθήσει.
- Το CO δύναται να μετατραπεί (καταναλωθεί) σε πολύ μεγάλο βαθμό, μιας και συμμετέχει σε πολλές δυνατές αντιδράσεις (R1, R3, R4, R5 και R7).
- Το CO₂ είναι αρκετά δυσκολότερο να μετατραπεί πλήρως, μιας και παράγεται από πολλές αντιδράσεις (R3, R4, R5).
- Η επικάλυψη του C προέρχεται κυρίως από την αντίδραση Boudouard, μιας και το K της (σταθερά αντίδρασης) είναι πολύ μεγαλύτερο των R6, R7 και R8. Παρουσία όμως καταλύτη, όπως το νικέλιο, υφίσταται και η αντίδραση $2C + 2H_2O \rightarrow CH_4 + CO_2$ που τον καταναλώνει.

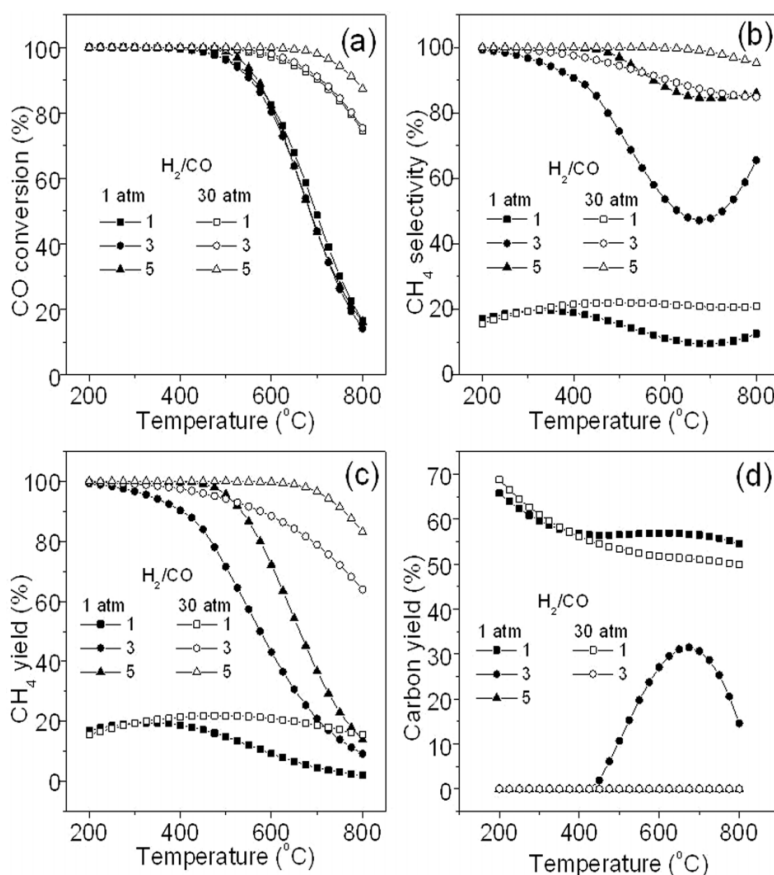
Βέβαια τα συμπεράσματα αυτά αναφέρονται σε θερμοδυναμικό επίπεδο, ενώ στη πράξη οι σταθερές ισορροπίας των εκάστοτε αντιδράσεων σε συνδυασμό με τους ανά περίπτωση καταλύτες επηρεάζουν/αλλοιώνουν σημαντικά τα αποτελέσματα. Χρειάζεται λοιπόν να ακολουθεί σύγκριση των υπολογισμών με πειραματικά αποτελέσματα, ώστε να εντοπίζονται οι κινητικοί περιορισμοί (hindrances), δηλαδή αντιδράσεις όπου θερμοδυναμικά επιτρέπονται μα κινητικά καταστέλλονται.

2.4.1 Θερμοδυναμική ανάλυση μεθανοποίησης CO

Σε συνθήκες μελέτης πίεσης 1 atm και στοιχειομετρικής αναλογίας υδρογόνου – μονοξειδίου του άνθρακα ($H_2/CO = 3:1$), προκύπτει πως στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (200°C – 450°C) παράγεται κυρίως μεθάνιο και νερό, ελάχιστο διοξείδιο του άνθρακα ενώ δεν επικάθεται καθόλου άνθρακας.

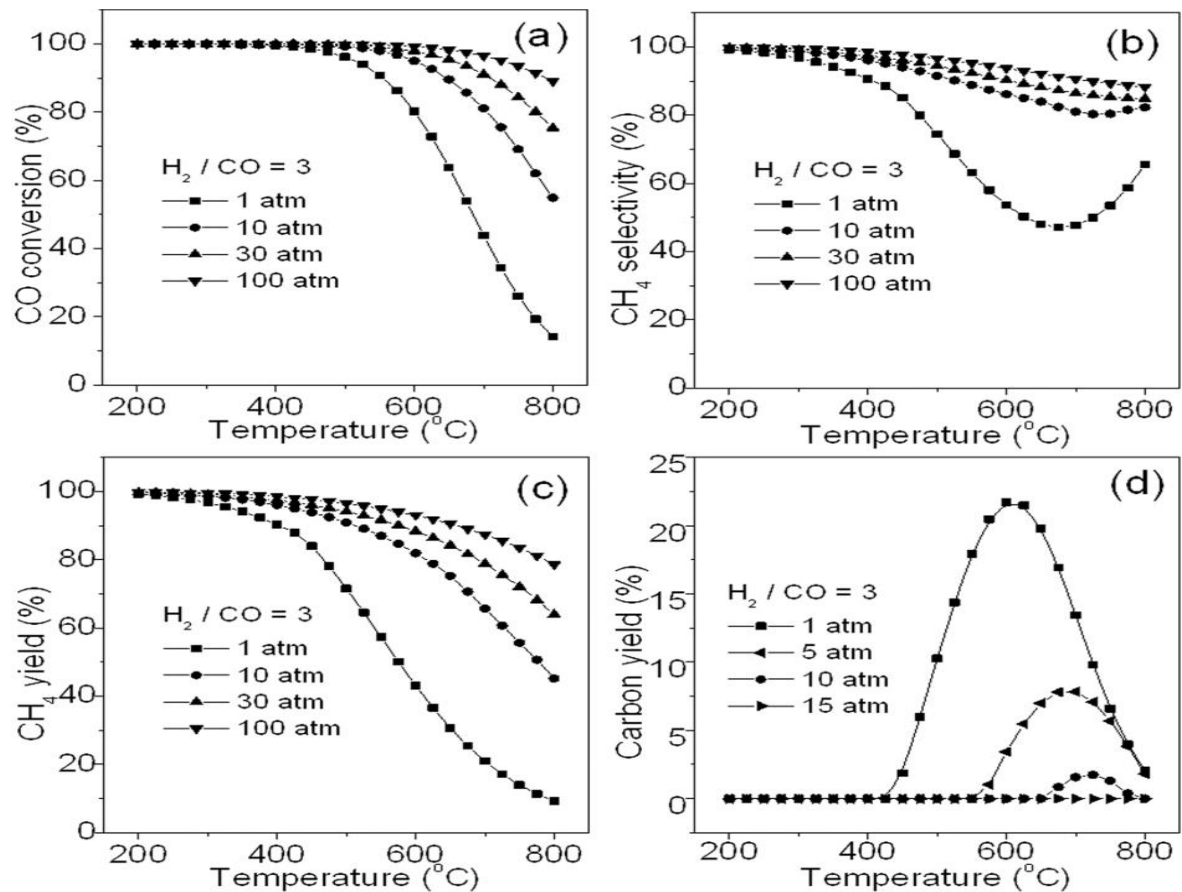


Διάγραμμα 5: Βαθμός μετατροπής CO συναρτήση θερμοκρασίας και στοιχειομετρίας [21]



Επίδραση του λόγου H_2/CO : η αναλογία αυτή καθορίζεται σε ένα σημαντικό βαθμό από την αντίδραση water-gas shift. Η μετατροπή του CO δεν φαίνεται να επηρεάζεται ιδιαίτερα από το λόγο αυτό (είτε για >3 , είτε για <3) αν και όσο περισσότερο το H_2 τόσο το καλύτερο. Η επιλεκτικότητα όμως αυξάνεται αισθητά με την αύξηση του H_2 ενώ για υποστοιχειομετρικό, πέφτει σημαντικά. Αντίστοιχα συμπεριφέρεται και το παραγόμενο CH_4 . Όσον αφορά την απόθεση C, για υπερστοιχειομετρικό H_2 πρακτικά εξαλείφεται ενώ για υποστοιχειομετρικό εντείνεται (και πέφτει πιο ομαλά με την αύξηση της θερμοκρασίας έναντι της καμπύλης που κάνει κατά τη στοιχειομετρική συγκέντρωση).

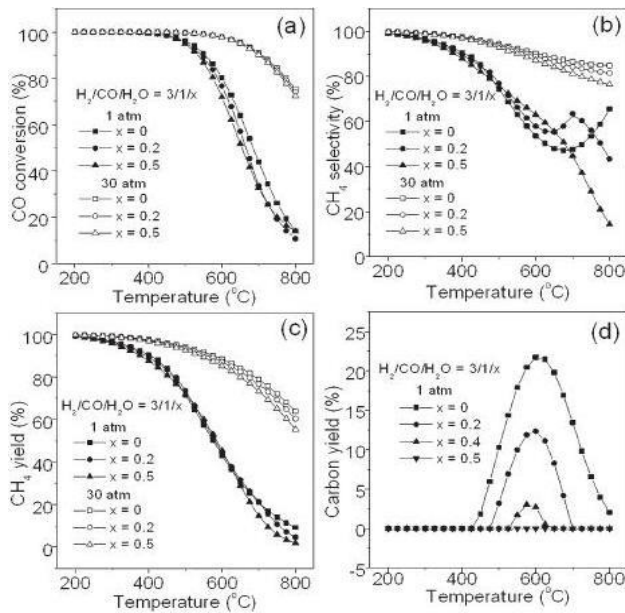
Διάγραμμα 6: Επίδραση στοιχειομετρίας σε βαθμό μετατροπής CO, σ' επιλεκτικότητα ως προς CH_4 , σε απόδοση παραγωγής CH_4 και σε επικαθήσεις C συναρτήση θερμοκρασίας [21]



Διάγραμμα 7: Επίδραση πίεσης σε βαθμό μετατροπής CO, σ' επιλεκτικότητα ως προς CH₄, σε απόδοση παραγωγής CH₄ και σε επικαθήσεις C συναρτήσει θερμοκρασίας [21]

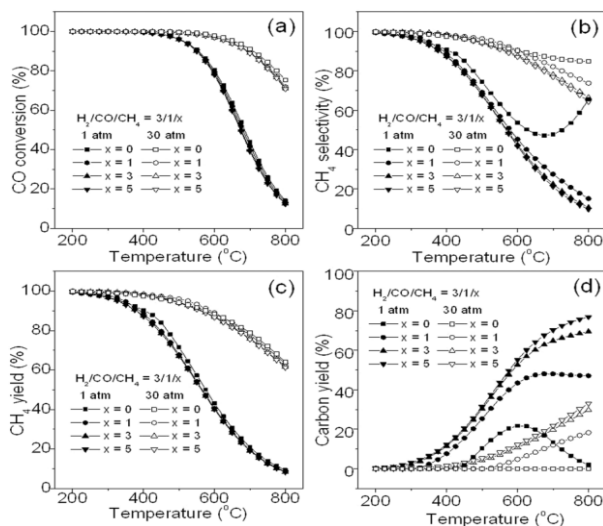
Επίδραση της θερμοκρασίας: με την αύξηση της θερμοκρασίας, η παραγωγή του CH₄ και η επιλεκτικότητα μειώνονται (καθώς η αντίδραση είναι εξώθερμη) ενώ παράλληλα αυξάνεται το H₂, το CO και το CO₂ που δεν έχουν αντιδράσει. Επίσης, από τους 450°C και πάνω παρατηρείται και εναπόθεση C, μιας και από εκεί η αντίδραση Boudouard γίνεται ευκολότερα (όπως φαίνεται από τις σταθερές) από την μεθανοποίηση του CO – αυξανόμενη της θερμοκρασίας αυξάνεται κι αυτή, αλλά από τους 600°C και μετά οι αντίστροφες αντιδράσεις των R7 και R8 θεωρείται πως κυριαρχούν, καταναλώνοντας τον C, μέχρις ότου ρίξουν τη συγκέντρωσή του σε αμελητέο επίπεδο γύρω στους 800°C.

Επίδραση της πίεσης: αύξηση της πίεσης τείνει να επιφέρει αύξηση της μετατροπής του CO στην ίδια θερμοκρασία. Αντίστοιχα είναι τα αποτελέσματα στην επιλεκτικότητα και στην παραγωγή CH₄ – όχι μόνο είναι υψηλότερα, αλλά φθίνουν και με μικρότερους ρυθμούς όταν αυξάνεται η θερμοκρασία. Η διαφορά είναι έντονη από 1 atm σε 10 ή/και σε 30 atm, αλλά παραπάνω οι διαφορές είναι αμελητέες ενώ το κόστος με το οποίο αυτό θα συνοδευόταν θα ανέβαινε ραγδαία. Όσον αφορά στην απόθεση του C, είναι μειούμενη με την αύξηση της πίεσης και πρακτικά μηδενίζεται για πιέσεις άνω των 15 atm.



Επίδραση του νερού: η προσθήκη ατμού αποτελεί μια συνηθισμένη βιομηχανική διαδικασία για την αποφυγή επικαθήσεων άνθρακα. Σε υψηλές θερμοκρασίες μειώνεται ελαφρά τόσο η μετατροπή όσο και η επιλεκτικότητα (άρα και η απόδοση μετατροπής). Η εναπόθεση άνθρακα όμως αναστέλλεται σημαντικά αυξανόμενη της συγκέντρωσης νερού (μιας κι εμποδίζονται οι αντιδράσεις R7 και R8), μπωρώντας ως και να εξαλειφθεί.

Διάγραμμα 8: Επίδραση προσθήκης ατμού σε βαθμό μετατροπής CO, σ' επιλεκτικότητα ως προς CH₄, σε απόδοση παραγωγής CH₄ και σε επικαθήσεις C συναρτήση θερμοκρασίας [21]



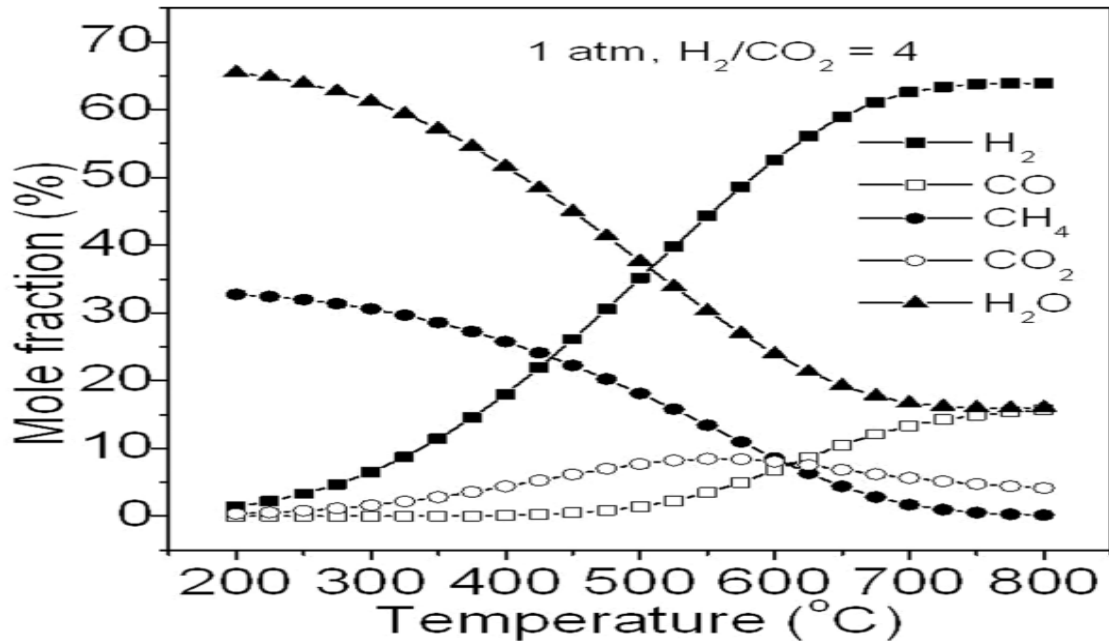
Επίδραση του μεθανίου: η ύπαρξη (λόγω αρχικής συγκέντρωσης στο αέριο τροφοδοσίας ή λόγω ανακυκλοφορίας αερίου) μεθανίου επηρεάζει πολύ ελαφρά τη μετατροπή, την επιλεκτικότητα μα και τη απόδοση παραγωγής. Αντίθετα, από τους 400°C και άνω, η εναπόθεση άνθρακα γίνεται ιδιαίτερα έντονη λόγω της R6 (διάσπασης μεθανίου), που είναι ενδόθερμη και χρησιμοποιεί ως αντιδρών το μεθάνιο.

Διάγραμμα 9: Επίδραση μεθανίου σε βαθμό μετατροπής CO, σ' επιλεκτικότητα ως προς CH₄, σε απόδοση παραγωγής CH₄ και σε επικαθήσεις C συναρτήση θερμοκρασίας [21]

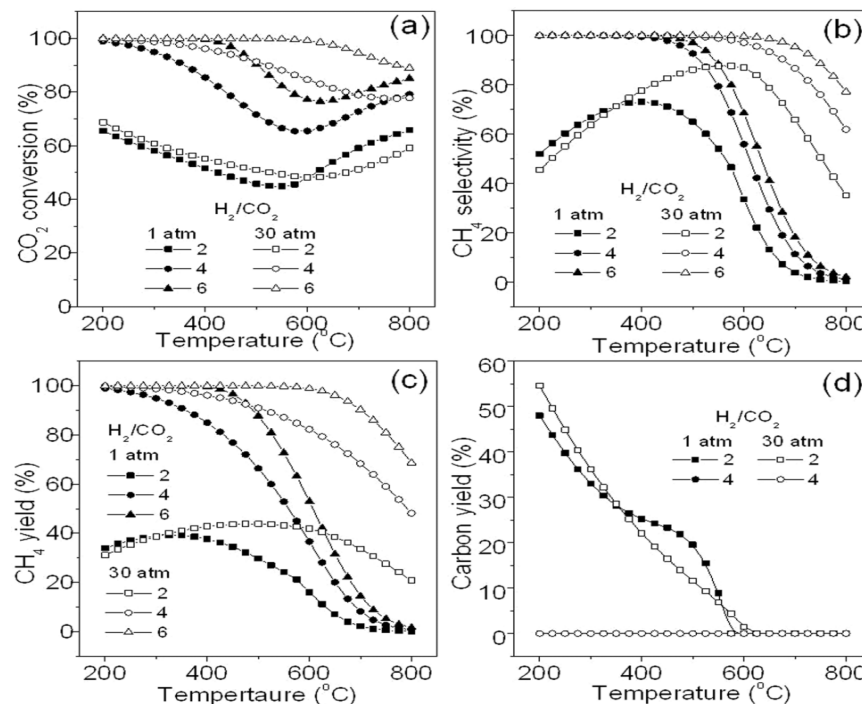
Συμπεραίνεται λοιπόν πως ο συνδυασμός χαμηλών θερμοκρασιών, υψηλής πίεσης και μεγάλου λόγου H₂/CO ευνοεί θερμοδυναμικά κατά το βέλτιστο την μεθανοποίηση του CO. Σημειώνεται επίσης ότι η προσθήκη ατμού στα αντιδρώντα μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στην αποφυγή επικαθήσεων του άνθρακα, εις βάρος όμως τόσο της μετατροπής του μονοξειδίου του άνθρακα (σε μικρότερο βαθμό), όσο και της επιλεκτικότητας και της παραγωγής μεθανίου. Όσον αφορά σε παρουσία μεθανίου στα αντιδρώντα, η επίδραση είναι ισχνή εκτός από τις υψηλότερες θερμοκρασίες, όπου ευνοείται η διάσπασή του κι άρα οι επικαθήσεις άνθρακα.

2.4.2 Θερμοδυναμική ανάλυση μεθανοποίησης CO₂

Σε συνθήκες μελέτης πίεσης 1 atm και στοιχειομετρικής αναλογίας υδρογόνου – διοξειδίου του άνθρακα ($H_2/CO_2 = 4:1$), προκύπτει πως στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (200°C – 450°C) παράγεται κυρίως μεθάνιο και νερό, μα και λίγο μονοξείδιο. Επίσης, δεν φαίνεται να υπάρχει αξιόλογη απόθεση άνθρακα.

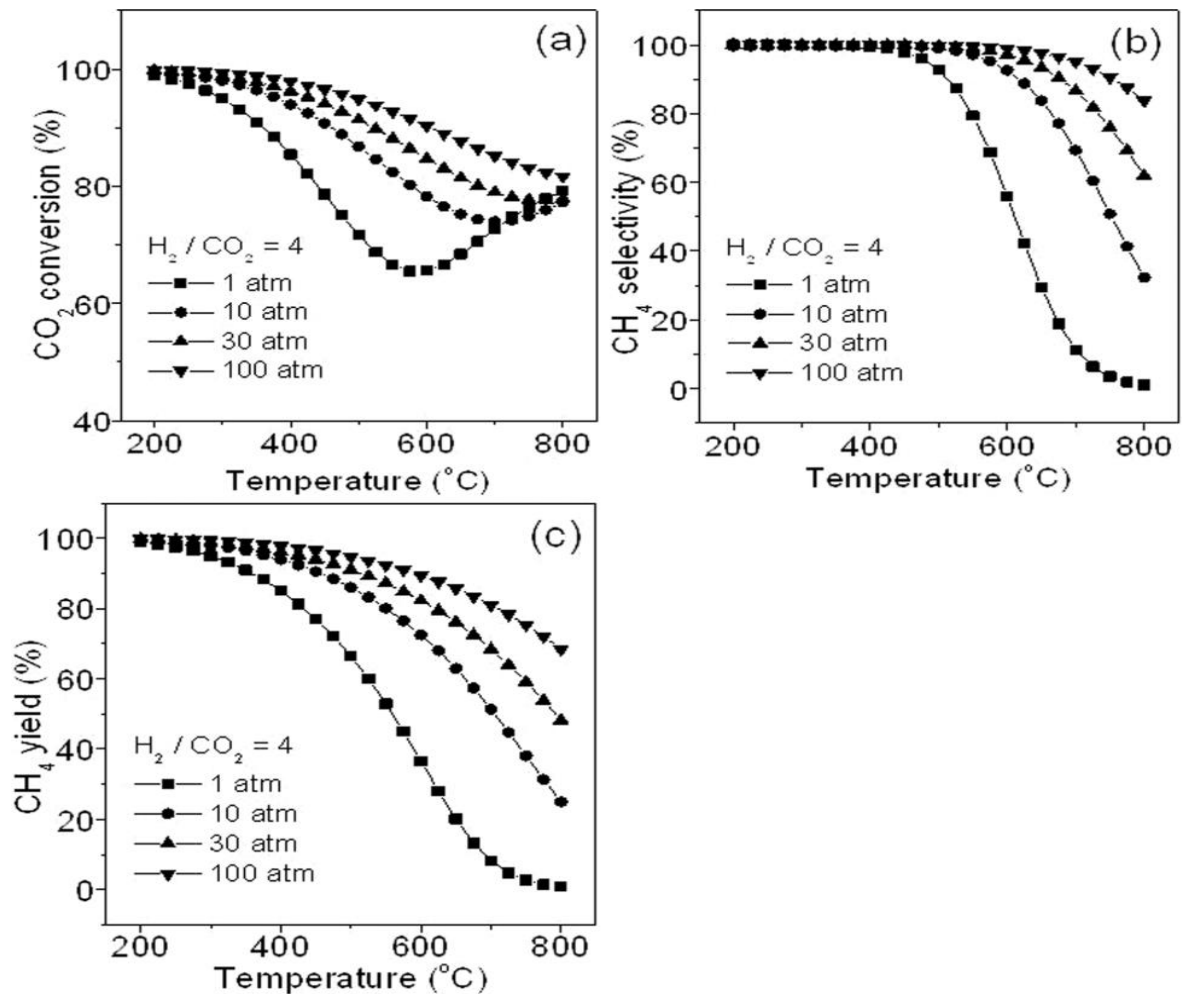


Διάγραμμα 10: Βαθμός μετατροπής CO₂ συναρτήση θερμοκρασίας και στοιχειομετρίας [21]



Επίδραση του λόγου H_2/CO_2 :
 αύξηση του λόγου H_2/CO_2 άνω του στοιχειομετρικού οδηγεί σε αισθητά καλύτερη μετατροπή του CO₂, καλύτερη επιλεκτικότητα και καλύτερη απόδοση CH₄. Αντιθέτως, υποστοιχειομετρικός λόγος μειώνει έντονα τα παραπάνω μεγέθη. Εναπόθεση άνθρακα εμφανίζεται μονάχα για υποστοιχειομετρικό λόγο σε συνδυασμό με χαμηλή πίεση ενώ στις άλλες περιπτώσεις δεν παρατηρείται καθόλου.

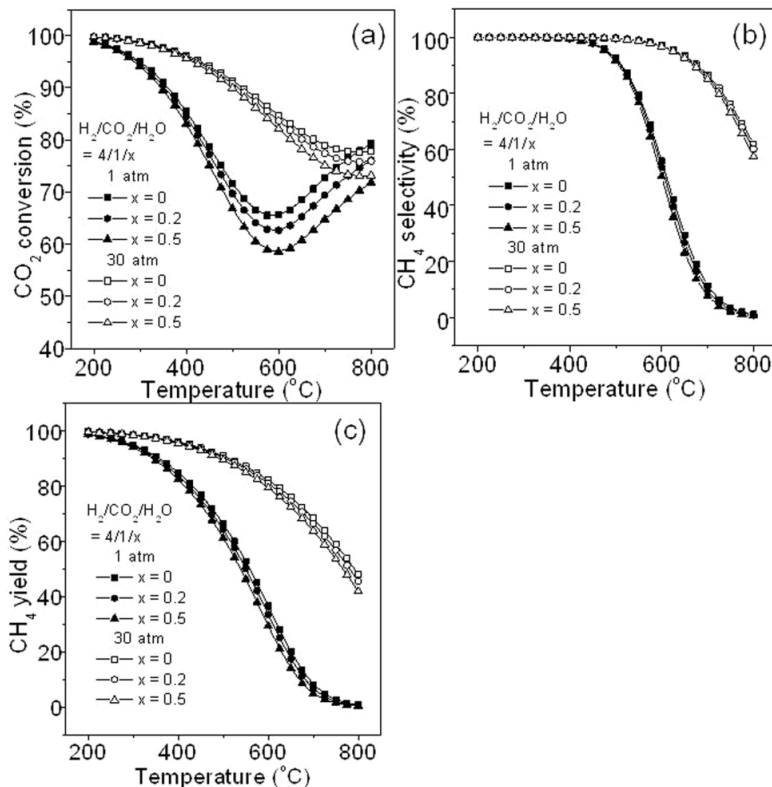
Διάγραμμα 11: Επίδραση στοιχειομετρίας σε βαθμό μετατροπής CO₂, σ' επιλεκτικότητα ως προς CH₄, σε απόδοση παραγωγής CH₄ και σε επικαθήσεις C συναρτήση θερμοκρασίας [21]



Διάγραμμα 12: Επίδραση πίεσης σε βαθμό μετατροπής CO₂, σ' επιλεκτικότητα ως προς CH₄, σε απόδοση παραγωγής CH₄ και σε επικαθήσεις C συναρτήση θερμοκρασίας [21]

Επίδραση της θερμοκρασίας: με την αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται και η παραγωγή του παραπροϊόντος CO (εξαιτίας αντίστροφης αντίδρασης water gas shift) ενώ παράλληλα μειώνονται η μετατροπή του CO₂ και του H₂, μα και η παραγωγή του CH₄. Αυτό αιτιολογείται διότι η μεθανοποίηση του CO₂ είναι ισχυρά εξώθερμη, οπότε η αύξηση της θερμοκρασίας την αναστέλει σημαντικά. Άνω όμως των 550°C - 600°C η reversed water-gas shift κυριαρχεί, οπότε η συγκέντρωση του CO₂ αρχίζει και μειώνεται.

Επίδραση της πίεσης: άυξηση της πίεσης τείνει να αυξήσει την μετατροπή του CO₂ στην ίδια θερμοκρασία - η διαφορά είναι ιδιαίτερα έντονη από 1 atm σε 10 atm, ενώ περεταίρω σε 30 atm κι 100 atm λιγότερη και σημαντικότερη μόνο στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Αντίστοιχα είναι τα αποτελέσματα στην επιλεκτικότητα και στην παραγωγή CH₄ - όχι μόνο είναι υψηλότερα, αλλά φθίνουν και με μικρότερους ρυθμούς όταν αυξάνεται η θερμοκρασία. Δεν παρατηρείται εναπόθεση άνθρακα, που εκτιμάται πως οφείλεται στον παραγόμενο ατμό από τη μεθανοποίηση.



Επίδραση του νερού:

προσθήκη ατμού προκαλεί μηδαμινή μείωση τόσο στην μετατροπή όσο και στην επιλεκτικότητα, άρα και στην απόδοση παραγωγής μεθανίου. Καθώς όμως δεν παρατηρείται εναπόθεση άνθρακα, ο ατμός δε συνεισφέρει στην αποτροπή της. Αυτό αιτιολογείται με τη απουσία της R4 (αντίδρασης Boudouard) για τη μεθανοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα, η οποία, όπως προαναφέρθηκε, αποτελεί την κύρια πηγή επικαθίσεων άνθρακα.

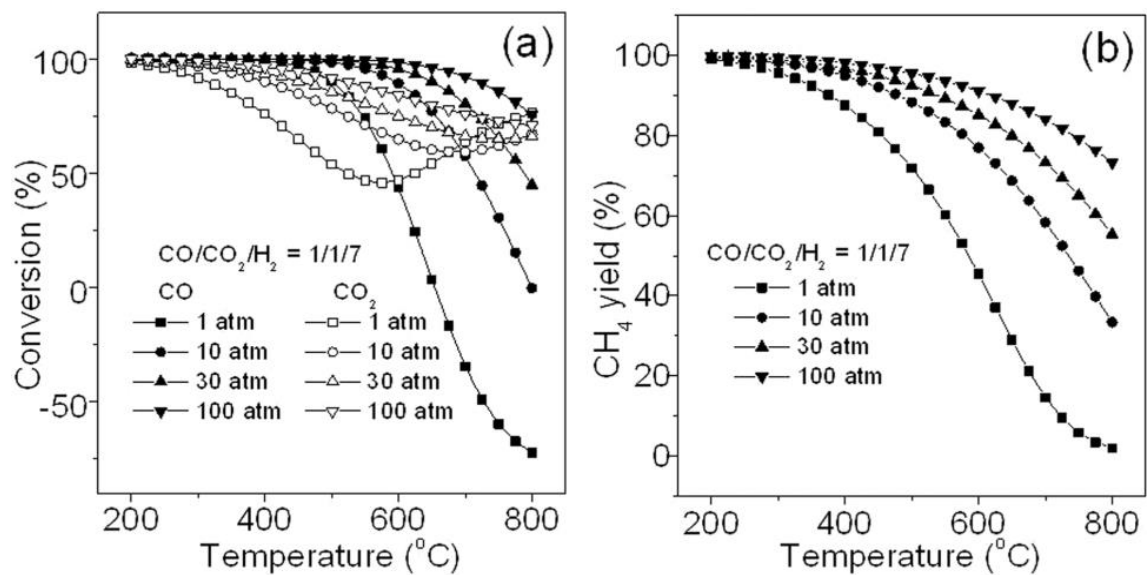
Διάγραμμα 13: Επίδραση προσθήκης ατμού σε βαθμό μετατροπής CO₂, σ' επιλεκτικότητα ως προς CH₄, σε απόδοση παραγωγής CH₄ και επικαθίσεις C συναρτήση θερμοκρασίας [21]

Παρατήρηση: Αν και δεν έγινε δυνατό να συμπεριληφθεί σχήμα που να αναπαριστά την επίδραση της ύπαρξης μεθανίου στο αέριο τροφοδοσίας κατά τη μεθανοποίηση διοξειδίου του άνθρακα, τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι αντίστοιχα με του μονοξειδίου, δηλαδή αμελητέα επίδραση σε απόδοση παραγωγής με έντονη αύξηση επικαθίσεων άνθρακα στις υψηλότερες θερμοκρασίες, λόγω της (R6).

Συμπεραίνεται λοιπόν πως ο συνδυασμός χαμηλών θερμοκρασιών, υψηλής πίεσης και μεγάλου λόγου H₂/CO₂ ευνοεί θερμοδυναμικά κατά το βέλτιστο τρόπο την μεθανοποίηση του CO₂. Επίσης, η προσθήκη ατμού στα αντιδρώντα οδηγεί σε μικρή μείωση της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα και σε μη σημαντική μεταβολή της επιλεκτικότητας ως προς μεθάνιο και της απόδοσης παραγωγής του, κατά μια σχετική αντιστοιχία με το μονοξείδιο – αν και η έλλειψη απόθεσης άνθρακα την κάνει περιττή. Αντίστοιχα, η προσθήκη μεθανίου μπορεί να προκαλέσει μονάχα επικαθίσεις άνθρακα, κι αυτό στις υψηλότερες θερμοκρασίες.

2.4.3 Θερμοδυναμική ανάλυση συνμεθανοποίησης CO και CO₂

Για μίγματα οξειδίων του άνθρακα, τα αποτελέσματα που προέκυψαν συνάδουν με τα επιμέρους αποτελέσματα αυτών. Πιο αναλυτικά, για (στοιχειομετρική) αναλογία CO/CO₂/H₂ (δηλαδή 1:1:7), η υψηλή πίεση σε συνδυασμό με χαμηλή θερμοκρασία έδωσε βέλτιστες μετατροπές των οξειδίων καθώς και βέλτιση απόδοση παραγωγής μεθανίου – η επιλεκτικότητα δεν αναγράφεται διότι δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί κάθε φορά το επιμέρους οξείδιο που παρήγαγε το μεθάνιο. Επίπροσθέτως, αύξηση του υδρογόνου πέραν του στοιχειομετρικού αναμένεται να βελτιώσει ακόμα περισσότερο τις επιδόσεις.



Διάγραμμα 14: Επίδραση πίεσης σε βαθμό μετατροπής CO και CO₂, και σε απόδοση παραγωγής CH₄ συναρτήση θερμοκρασίας [21]

Παρατηρείται επίσης πως η μετατροπή του CO είναι πολύ υψηλότερη από αυτή του CO₂, ιδιαίτερα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Πάνω όμως από κάποια θερμοκρασία (μεγαλύτερη για μεγαλύτερη πίεση – λόγω χάρη στη περίπτωση της 1 atm είναι άνω των 600°C), η μετατροπή του CO πέφτει ραγδαία και υστερεί τελικά αυτής του CO₂, λόγω της έντονης παρουσίας της αντίστροφης αντίδρασης water-gas shift. Όσον αφορά την έλλειψη απόθεσης C, αυτή αποδίδεται στο παραγόμενο νερό από τη μεθανοποίηση του CO₂.

Τέλος, προσθήκη ατμού αναμένεται να έχει την ίδια επίδραση όπως στις επιμέρους μεθανοποιήσεις, δηλαδή μικρή μείωση της μετατροπής των οξειδίων του άνθρακα, αμελητέα επίδραση στις επιλεκτικότητες ως προς μεθάνιο και στην απόδοση αυτού, και μείωση των επικαθήσεων άνθρακα, αν και δεν παρατηρείται στην περίπτωση αυτή ούτως ή άλλως.

2.5 Χημική κινητική μεθανοποίησης

Όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια, ο ακριβής μηχανισμός της μεθανοποίησης τόσο του μονοξειδίου όσο και του διοξειδίου του άνθρακα δεν είναι πλήρως κατανοητός. Συνεπώς, η κινητική προσέγγιση των αντιδράσεων και των ρυθμών τους γίνεται είτε με το απλούστερο μοντέλο του νόμου των δυνάμεων είτε με πιο σύνθετα μοντέλα (όπως των Langmuir-Hinshelwood κ.α).

Όσον αφορά στη σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης, μπορεί να εκφραστεί απλούστερα με την εξίσωση του Arrhenius ή με συνθετότερα μοντέλα. Η εξίσωση του Arrhenius απαιτεί λίγα δεδομένα, βασίζεται σε ημιεμπειρικές και πειραματικές σχέσεις και μπορεί να εφαρμοστεί σε περιορισμένο εύρος συνθηκών κάθε φορά, μα είναι αρκετά ακριβής και απλή συγκριτικά με τα συνθετότερα κινητικά μοντέλα, στα οποία χρειάζεται να είναι γνωστή πληθώρα κινητικών παραμέτρων (γεγονός επίπονο, μιας και πολλές χρειάζεται να προσδιοριστούν πειραματικά στην εκάστοτε περίπτωση).

2.5.1 Παράγοντες μεταβολής της κινητικής των αντιδράσεων

Και στις δύο πάντως περιπτώσεις μεθανοποίησης ισχύει ότι αν και οι χαμηλές θερμοκρασίες ευνοούν θερμοδυναμικά τις αντιδράσεις, εντούτοις πρέπει να ξεπεραστούν κινητικά φράγματα προκειμένου να επιτευχθούν αξιόλογοι ρυθμοί αντίδρασης. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο των αντιδρώντων κατά τις χαμηλές θερμοκρασίες, και αντιμετωπίζεται με τη προσθήκη καταλύτη. Οι καταλύτες αυτοί θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από υψηλή επιλεκτικότητα προς το μεθάνιο (μιας και υπάρχουν ανταγωνιστικές αντιδράσεις) καθώς και θερμική αντοχή (σταθερότητα), ώστε να μην υποβαθμίζεται η λειτουργία τους στα θερμοκρασιακά εύρη των αντιδράσεων. Έχει αποδειχτεί πως οι καταλύτες που είναι αποτελεσματικοί στον ένα τύπο μεθανοποίησης είναι επίσης και στον άλλο.

Επίσης, η προσθήκη προσμίξεων, όπως δεύτερα μέταλλα, υποστηρικτές και ενισχυτές/προωθητές μπορεί να προκαλέσει δραματικές αλλαγές στην ενεργότητα, την επιλεκτικότητα καθώς και την αντίσταση σε δηλητήρια - η προσθήκη στοιχείων ηλεκτροθετικού χαρακτήρα (όπως ελαφρά μέταλλα σαν το κάλιο) μπορεί να επηρεάσει την επιλεκτικότητα ορισμένων μετάλλων μετάπτωσης (συνηθισμένοι καταλύτες) ενώ η προσθήκη στοιχείων ηλεκτραρνητικού χαρακτήρα (όπως το θείο) μπορεί να μειώσει σημαντικά την ενεργότητά τους. Οι προσθήκες αυτές ουσιαστικά αναδιαμορφώνουν γεωμετρικά τα μέταλλα στη δομή τους άρα ανακατανέμουν και το ηλεκτρονιακό φορτίο, που καθορίζει τη συμπεριφορά τους. Αν και τα φαινόμενα αυτά είναι γνωστά στη βιομηχανία, εντούτοις οι μηχανισμοί τους δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητοί.

2.5.1.1 Καταλύτες

Εντατικές και μακροχρόνιες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί προκειμένου να καταγραφεί και να αξιολογηθεί η ενεργότητα και επιλεκτικότητα των διαφόρων καταλυτών. Η όξινη φύση των οξειδίων του άνθρακα χρειάζεται ένα καταλυτικό περιβάλλον με βασικές ιδιότητες, όπως τα μέταλλα της ομάδας VIII του περιοδικού πίνακα, που είθισται να χρησιμοποιούνται ως καταλύτες για τη μεθανοποίηση, είτε ως έχουν, είτε υποστηριζόμενα, είτε κι ως δεύτερα μέταλλα ενός διμεταλλικού συστήματος.

Periodic Table of Elements

For elements with no stable isotopes, the mass number of the isotope with the longest half-life is in parentheses.

Design and Interface Copyright © 1997 Michael Dayah (michael@dayah.com) <http://www.ptable.com>

Σχήμα 8: Περιοδικός πίνακας των στοιχείων

Πρόκειται για τις τρεις τριάδες των μετάλλων μετάπτωσης που απαρτίζουν την 8^η, 9^η και 10^η στήλη του περιοδικού πίνακα, δηλαδή τα **Fe** (σίδηρος), **Co** (κοβάλτιο), **Ni** (νικέλιο), **Ru** (ρουθήνιο), **Rh** (ρόδιο), **Pd** (παλλάδιο), **Os** (όσμιο), **Ir** (ιρίδιο) και **Pt** (λευκόχρυσος).

Οι σειρές ενεργότητας έχουν υπολογιστεί από διάφορους ερευνητές ανά καιρούς, κι αν και δεν υπάρχει γενική ομοφωνία, είναι γενικώς αποδεκτό ότι το ρουθήνιο είναι ο ενεργότερος καταλύτης ενώ το νικέλιο είναι επίσης αρκετά ενεργό. Ενδεικτικά δίνονται δύο σειρές ενεργότητα, ως εξής:

Ru > Ir > Rh > Ni > Co > Os > Pt > Fe > Pd και **Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir**

Οι καταλύτες μπορούν να βρίσκονται είτε απευθείας σε μεταλλική μορφή, είτε ως οξείδια μετάλλων – στη δεύτερη περίπτωση συνήθως ανάγονται ώστε να μετατραπούν στα αντίστοιχα μέταλλα, κάτι που συχνά γίνεται με παροχή ρεύματος καθαρού υδρογόνου ή υδρογόνου-αζώτου. Ενδεικτικά για το νικέλιο, η αντίδραση είναι $\text{NiO} + \text{H}_2 = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$, με $\Delta H_{573\text{K}} = -0,8 \text{ kcal/mol}$, ενώ η θερμότητα που εκλύεται οδηγεί σε αμελητέα αύξηση της θερμοκρασίας του ρεύματος.

Στον σχηματισμό του καταλύτη, το μέγεθος και το σχήμα αποτελούν ένα συμβιβασμό μεταξύ της επιθυμίας ελαχιστοποίησης της διάχυσης μέσω των πόρων του (μικρό μέγεθος) και της πτώσης πίεσης (μεγάλο μέγεθος).

Επιθυμητές ιδιότητες του καταλύτη είναι η θερμική αντοχή και η υψηλή ενεργότητα.

- Η θερμική συμπεριφορά του καταλύτη σχετίζεται με την αντοχή του στη πυροσυσσωμάτωση, όπου μπορεί να αλλοιωθεί και να απωλέσει τα ενεργά του κέντρα (ο υποστηρικτής μπορεί να εμποδίζει το φαινόμενο αυτό, άρα και το σχηματισμό μεγαλύτερων κρυστάλλων, με μικρότερη επιφάνεια και ενεργότητα).
- Η ενεργότητα του καταλύτη συσχετίζεται με την επιφάνειά του, (συνήθως αφού αυτός αναχθεί). Επιθυμητός είναι ο σχηματισμός πολύ μικρών κρυστάλλων και η εκτεταμένη διασπορά τους ώστε να είναι όλο και περισσότεροι διαθέσιμοι για την αντίδραση (επιτυγχάνεται καλύτερα με υποστηρικτή).

Όσον αφορά στο χρόνο ζωής του, αυτός εξαρτάται αφενώς από τον τρόπο κατασκευής κι αφετέρου από τη θερμοκρασία λειτουργίας και την παρουσία δηλητηρίων στο ρεύμα του αερίου. Ένας μέσος συνηθισμένος χρόνος ζωής είναι τα 3 με 5 χρόνια – κατόπιν ο καταλύτης θα πρέπει να καθαριστεί και να επαν-ενεργοποιηθεί, και μετά από ορισμένους τέτοιους κύκλους τελικά να αλλαχτεί.

Από τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται στη μεθανοποίηση (είναι αντίστοιχοι και στις δύο περιπτώσεις) αξίζει να συζητηθούν περαιτέρω το νικέλιο και το ρουθίνιο:

- Το **νικέλιο** είναι ο καταλύτης που χρησιμοποιείται παραδοσιακά στη βιομηχανία (καταλύτης αναφοράς), ενώ σε αυτόν μελετούσε ο Sabatier τη μεθανοποίηση. Αποτελεί τη συνηθέστερη επιλογή καθώς συνδυάζει αποτελεσματικά ενεργότητα, επιλεκτικότητα (ως προς μεθάνιο) και κόστος. Συνοδεύεται όμως και από ορισμένα προβλήματα, όπως χειροτέρευση της λειτουργίας του σε υψηλότερες θερμοκρασίες (αφενώς λόγω της πυροσυσσωμάτωσης κι αφετέρου λόγω μπλοκαρίσματος του από επικαθίσεις άνθρακα), η ανάγκη αναγωγής του (γιατί συνήθως υφίσταται σε μορφή οξειδίου) και η έντονη καταστολή του παρουσία ενώσεων του θείου (δηλητηρίαση). Επίσης, στις χαμηλές θερμοκρασίες το μονοξείδιο αλληλεπιδρά συνήθως μαζί του και σχηματίζει ορισμένα σύμπλοκα άνθρακα.

- Το **ρουθίνιο** έχει καταγραφεί ως ο καταλύτης με την μεγαλύτερη ενεργότητα καθώς και επιλεκτικότητα προς μεθάνιο. Η χρήση του όμως αναστέλλεται σημαντικά από το υψηλό του κόστος και τη χαμηλή του διαθεσιμότητα. Επίσης, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σχηματίζει κι ως παραπροϊόντα υψηλότερους υδρογονάνθρακες (εξού και χρήση του βιομηχανικά στη διεργασία Fischer–Tropsch).

Παρακάτω επίσης παρατίθενται χαρακτηριστικά που αναφέρονται βιβλιογραφικά για διάφορους άλλους καταλύτες.

- Ο σίδηρος και το κοβάλτιο, αν κι έχουν σχετικά αντίστοιχη ενεργότητα με το νικέλιο, έχουν επίσης σημαντική επιλεκτικότητα προς μεγαλύτερους υδρογονάνθρακες, γεγονός ανεπιθύμητο. Επίσης, αυτοί και η πλατίνα (λευκόχρυσος) είναι πολύ ευάλωτοι σε ενώσεις του θείου και του χλωρίου.
- Το ρουθίνιο πάντως, το παλλάδιο και η πλατίνα είναι σταθεροί (θερμικά) στις συνθήκες λειτουργίας και πολύ πιο ενεργοί στην μεθανοποίηση.
- Το μολυβδένιο και το βολφράμιο, που έχουν επίσης προταθεί ως καταλύτες, είναι μεν ανθεκτικά στη δηλητηρίαση από θείο, αλλά δεν έχουν αξιόλογη ενεργότητα και επιλεκτικότητα ως προς μεθάνιο.
- Το ρόδιο παρουσιάζει αντίστοιχες ιδιότητες με το ρουθίνιο, δηλαδή υψηλές καταλυτικές ιδιότητες μα και κόστος, γι' αυτό και χρησιμοποιούνται οξειδία υποστηρικτών (πχ. TiO_2 , SiO_2 , MgO και Al_2O_3) τόσο για τη βελτίωση της απόδοσης όσο και για τη μείωση του κόστους τους.

2.5.1.2 Διμεταλλικοί καταλύτες

Οι καταλυτικές ιδιότητες μεταλλικών επιφανειών μπορούν να επηρεαστούν σε μεγάλο βαθμό με τη προσθήκη ενός δευτέρου μετάλλου, κυρίως μεταπτώσεως. Σε αρκετές περιπτώσεις, κάτι τέτοιο μπορεί να βελτιώσει τόσο την ενεργότητα (προωθώντας ένα ή περισσότερα στάδια της αντίδρασης) και την επιλεκτικότητα (μπλοκάροντας ενεργά κέντρα που μπορούσαν να ευνοήσουν ανταγωνιστικές αντιδράσεις) του καταλύτη, όσο και την σταθερότητά του. Άλλες ιδιότητες που μπορούν να προσδοθούν είναι η ελλάτωση της ενέργειας ενεργοποίησης, η αντοχή σε δηλητήρια και η μείωση των θερμοκρασιών στις οποίες ξεκινά και σ' αυτές που πραγματοποιείται βέλτιστα η αντίδραση. Η έρευνα σήμερα εστιάζει στη κατανόηση της επιρροής της αλληλεπίδρασης των δύο μετάλλων τόσο στη ελάχιστη απαιτούμενη επιφάνεια (πλήθος επιφανειακών ατόμων) για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση όσο και στην αλλαγή των ιδιοτήτων, που οφείλονται στην αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων του διμεταλλικού συστήματος.

Οι βασικοί λόγοι της σχετικά αργής ανάπτυξης της επιστήμης μεικτών καταλυτών είναι η έντονη πολυπλοκότητά τους σε σχέση με τους απλούς μεταλλικούς καταλύτες (όπως τα πολλαπλά στάδια οξειδωσης κ.α).

Παρακάτω επίσης παρατίθενται χαρακτηριστικά που αναφέρονται βιβλιογραφικά για διάφορα μέταλλα που χρησιμοποιούνται σε διμεταλλικούς καταλύτες.

- Το **νικέλιο** (Ni) αποτελεί επίσης τον καταλύτη αναφοράς στους διμεταλλικούς καταλύτες, χρησιμοποιούμενο ως βάση (κύριο μέταλλο) στο οποίο προστίθεται ένα δεύτερο για βελτίωση των ιδιοτήτων του και αντιμετώπιση των βασικών προβλημάτων του.
- Ο **σίδηρος** (Fe) φέρεται να εμποδίζει την απενεργοποίηση του καταλύτη καθώς και βελτιώνει τη μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα, ενώ η επιλεκτικότητα προς μεθάνιο έναντι υψηλότερων καταλυτών γίνεται αυξάνοντας τα ποσοστά του νικελίου (με Ni/Fe>1 για καλύτερα αποτελέσματα) – εικάζεται μάλιστα πως η μετατροπή που επιτυγχάνεται είναι ανώτερη τόσο από μεμονωμένο νικέλιο όσο και από σίδηρο.
- Το πιο αποτελεσματικό οξείδιο για προσθήκη στο οξείδιο του νικελίου από τις σπάνιες γαίες θεωρείται από ορισμένους ερευνητές το **πρασεοδύμιο** (Pr).
- Άλλα πρόσθετα που έχουν προταθεί για τη μεθανοποίηση μονοξειδίου του άνθρακα είναι το **σαμάριο** (Sm), το **δημήτριο** (Ce), το **λανθάνιο** (La), το **μαγνήσιο** (Mg) και το **ύτριο** (Y), καθώς και το **παλλάδιο** (Pd), ο **λευκόχρυσος** (Pt), το **όσμιο** (Os), το **κοβάλτιο** (Co), το **ιρίδιο** (Ir), το **ζιρκόνιο** (Zr), το **ρουθίνιο** (Ru), το **ρόδιο** (Rh), το **θόριο** (Th) και το **βολφράμιο** (W).
- Έρευνες για το διοξείδιο του άνθρακα έδειξαν ότι η απόδοση παραγωγής μεθανίου σε καταλύτη με βάση το νικέλιο είχε, συναρτήση του δευτέρου μετάλλου, την εξής ακόλουθη σειρά: **Mg<Y<Ni<Zr<Fe**. Άλλες αναφορές για το μονοξείδιο τοποθετούν την ενεργότητα δευτέρου μετάλλου ως εξής: **Ni>Co>Fe**.
- Όσον αφορά στην ελάχιστη θερμοκρασία έναρξης της αντίδρασης του διοξειδίου του άνθρακα, η σειρά διαμορφώνεται ως εξής: **Fe<Zr<Ni<Y<Mg**, ενώ η αλληλεπίδραση μετάλλων και υποστηρικτή (που μειώνει την απόδοση του καταλύτη) ακολουθεί την ίδια σειρά.

Φαίνεται λοιπόν πως εν γένει η προσθήκη σιδήρου ευνοεί τόσο την ελαχιστοποίηση της θερμοκρασίας έναυσης της αντίδρασης όσο και την απόδοση παραγωγής μεθανίου, και στις δύο μεθανοποιήσεις.

2.5.1.3 Υποστηρικτές

Ως υποστηρικτής στη χημεία ονομάζεται ένα υλικό πάνω στο οποίο προσδένεται ο καταλύτης και είναι συνήθως στερεό με μεγάλη επιφάνεια. Καθώς στην ετερογενή κατάλυση η πραγματοποίηση των αντιδράσεων εντοπίζεται στα επιφανειακά άτομα του καταλύτη, γίνεται προσπάθεια να αυξηθεί η επιφάνεια του καταλύτη αυτή, κατανέμοντάς τον (απλώνοντάς τον) πάνω στον υποστηρικτή, που μπορεί να είναι αδρανής ή να συμμετέχει στην αντίδραση. Οι συνηθέστεροι υποστηρικτές είναι πυρίμαχα οξείδια, όπως του αλουμινίου, του πυριτίου και του τιτανίου, που είναι οι κυριότεροι υποστηρικτές για χαμηλές θερμοκρασίες (της τάξης των 200-300°C). Πρέπει να είναι θερμικά, μηχανικά και χημικά σταθεροί, ώστε να αντέχουν συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας ή οξειδοαναγωγής (για ενεργοποίηση ή καθαρισμό και επανενεργοποίηση του καταλύτη).

Υποστηρικτές χρησιμοποιούνται οπουδήποτε είναι εφικτό, ώστε να ενισχύσουν το σχηματισμό και τη διατήρηση (σταθεροποίηση) μεγάλης ενεργής επιφάνειας του καταλύτη, με σκοπό την αύξηση της απόδοσης και τη μείωση του κόστους ακριβών καταλυτών (ειδικά για σπάνια και ευγενή μέταλλα όπως το ρουθίνιο και το ρόδιο). Μπορούν να δράσουν επίσης ως σταθεροποιητές, προς αποφυγή της επίτηξης των ενεργών κέντρων κατά την αντίδραση (η αλουμίνα θεωρείται πως αποτρέπει πλήρως το φαινόμενο αυτό και ακολουθείται από τη síλικά και τη τιτάνια). Ανάλογα όμως με την αντίδραση και τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται, η χρήση τους μπορεί να επιφέρει μεταβολές (ευνοϊκές ή μη) στις καταλυτικές ιδιότητες (όπως τη τροποποίηση της ενεργότητας και της επιλεκτικότητας), που εξαρτώνται από παράγοντες όπως το μέγεθος των σωματιδίων και την αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου και υποστηρικτή. Η ικανότητα διασποράς πάντως του καταλύτη στον υποστηρικτή είναι όλο και μικρότερη αυξανόμενου του φορτίου του καταλύτη (αναλογία καταλύτη-υποστηρικτή).

Τα συνήθη υλικά που χρησιμοποιούνται, όπως έχει προαναφερθεί, είναι μεταλλικά οξείδια. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές, έχουν προταθεί τα εξής: La_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO , MgO , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , MgO , CaO , BeO , SiO_2 κ.α.

2.5.1.4 Δηλητήρια

Ουσίες κι ενώσεις που δρουν ανασταλτικά στη λειτουργία του καταλύτη, είτε απενεργοποιώντας τον είτε καταστρέφοντάς τον, ονομάζονται δηλητήρια. Τόσο ο ρυθμός της αντίδρασης όσο και ο βαθμός απόδοσης παρουσία δηλητηρίου μειώνονται, και συχνά η μείωση αυτή είναι ραδαγία.

Παρατήρηση: εάν οι μεταβολές που αυτά προκαλούν είναι αντιστρεπτές, συνήθως χαρακτηρίζονται ως αναστολείς (ενώ ως δηλητήρια για τις μη αντιστρεπτές).

Διαδικασίες αντιστροφής της δηλητηρίασης αποτελούν η θέρμανση, η πλύση με νερό ή απλά η απομάκρυνση του δηλητηρίου από την παροχή των αντιδρώντων.

Η δράση τους μπορεί να επεξηγηθεί ηλεκτρονικά και φυσικοχημικά:

- Σε ηλεκτρονικό επίπεδο, πρόκειται για ουσίες με έντονο ηλεκτραρνητικό χαρακτήρα. Προσμίξεις που τις εμπεριέχουν έχουν τη τάση να “τραβούν” ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ηλεκτρονική πυκνότητα του καταλύτη, άρα και η ενεργότητά του.
- Σε φυσικοχημικό επίπεδο, υπάρχει επιφανειακά είτε προσρόφηση στο καταλύτη είτε επικάλυψη στα ενεργά κέντρα του, με αποτέλεσμα αυτά να μπλοκάρονται και να παρεμποδίζεται εκεί η παρουσία/πρόσδεση των αντιδρώντων.

Στη μεθανοποίηση, όπου οι εμπορικοί καταλύτες έχουν βάση το νικέλιο, το σημαντικότερο δηλητήριο αποτελεί το θείο, το οποίο προσροφάται έντονα σ’ αυτό στις περισσότερες συνθήκες, και ιδιαίτερα στις τυπικές θερμοκρασίες της μεθανοποίησης (~ 300°C). Μελέτες έχουν δείξει πως το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι οι ενώσεις του θείου καταστέλλουν την προσρόφηση του μονοξειδίου (και του διοξειδίου αντίστοιχα) στον καταλύτη, λόγω της κάλυψης των ενεργών του κέντρων από αυτές. Πέρα από τις ενώσεις του θείου, δηλητήρια αποτελούν επίσης ενώσεις του χλωρίου και (σε μικρότερο βαθμό) του φωσφόρου.

2.5.1.5 Ενισχυτές/Πρωθητές

Ρόλο αντίστροφο από αυτό των δηλητηρίων έχουν οι ονομαζόμενοι ενισχυτές/πρωθητές (promoters), οι οποίοι χρησιμοποιούνται επικουρικά στο καταλύτη (χωρίς οι ίδιοι να έχουν καταλυτικές ιδιότητες) για βελτίωση της επιλεκτικότητας του ως προς κάποιες αντιδράσεις και για την βελτίωση της απόδοσής του σε αυτές. Συνεισφέρουν με πολλούς διαφορετικούς τρόπους, όπως με το να βοηθούν στη διασπορά του καταλύτη (αύξηση επιφάνειας), να δένονται με τα αντιδρώντα, να αφαιρούν ανεπιθύμητα προϊόντα και επικαθήσεις κ.α.

Αν και ως ηλεκτροθετικές προσμίξεις (όπως αλκάλια και αλκαλικές γαίες) θα περίμενε κανείς να έχουν το αντίθετο αποτέλεσμα με τις αρνητικές (δηλαδή την βελτίωση της απόδοσης παραγωγής μεθανίου), στην πραγματικότητα αυτό ισχύει μόνο σε μερικά στάδια της αντίδρασης και όχι εντελώς. Για παράδειγμα, κατά τη μεθανοποίηση μονοξειδίου του άνθρακα σε καταλύτη από νικέλιο επικαλυμμένο από κάλιο, μια έρευνα έδειξε πως ναι μεν η διάσπαση του μονοξειδίου εντείνεται, όμως ευνοείται η επιλεκτικότητα προς υψηλότερους υδρογονάνθρακες.

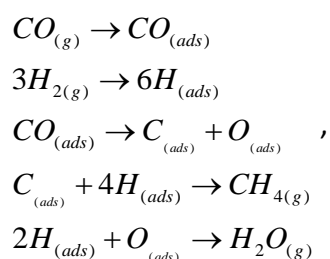
Ορισμένοι από τους προωθητές που αναφέρονται βιβλιογραφικά είναι το **κάλιο** (K) από τα αλκάλια και το **μαγνήσιο** (Mg), το **ασβέστιο** (Ca) και το **στρόντιο** (Sr) από τις αλκαλικές γαίες.

2.5.2 Χημική κινητική του CO

Αν και η έρευνα στο τομέα της μεθανοποίησης του μονοξειδίου του άνθρακα έχει υπάρξει ως τώρα εκτενής, εντούτοις ο μηχανισμός της δεν έχει ακόμα ξεκαθαριστεί. Βιβλιογραφικά, δεν υπάρχει κάποιο ομόφωνα αποδεχτό κινητικό μοντέλο για αυτή. Το γεγονός αυτό αποδίδεται σε διάφορους παράγοντες, όπως στις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία, μερική πίεση, δομή του αντιδραστήρα, καταλύτη, υποστηρικτή κ.α.) που επικρατούν στις εκάστοτε μελέτες ή στο εκάστοτε μοντέλο του ρυθμού που επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί (πχ Arrhenius power law ή Langmuir-Hinshelwood κ.α.).

Δύο είναι οι κύριοι μηχανισμοί στους οποίους συγκλίνει η επιστημονική κοινότητα – στον πρώτο θεωρείται πως δημιουργείται ένα σύμπλοκο ως ενδιάμεσο προϊόν ενώ στον δεύτερο θεωρείται πως το μονοξείδιο προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη, διασπάται σε άνθρακα και κατόπιν υδρογονώνεται. Οι δύο λοιπόν μηχανισμοί (ως προς τα ενδιάμεσα προϊόντα) που έχουν προταθεί μπορούν συνοπτικά να αναπαρασταθούν ως εξής:

- Δημιουργία συμπλόκου CH_xO στην επιφάνεια του καταλύτη, όπου ο τριπλός δεσμός του άνθρακα με το οξυγόνο σπάει καθώς υδρογόνο ενσωματώνεται στο μόριο δημιουργώντας υδροξύλια, ενώ κατόπιν το οξυγόνο αφαιρείται (δεσμευόμενο από επιπλέον υδρογόνο) ως νερό από το σύμπλοκο.
- Δημιουργία άνθρακα από επιφανειακή διάσπαση του μονοξειδίου, όπου το οξυγόνο αφαιρείται από το διοξείδιο σαν άτομο οξυγόνου, και κατόπιν υδρογονώνεται προς νερό ως εξής:



Παρατήρηση: η αντίδραση υδρογόνωσης του μονοξειδίου έχει μελετηθεί βιομηχανικά εκτεταμένα και στα πλαίσια της μεθόδου Fischer-Tropsch $(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{(2n+2)} + nH_2O$, προς σύνθεση υψηλότερων αλκανίων.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα πειράματα έχουν δείξει πως ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται έντονα από τις μερικές πιέσεις του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα. Για την ακρίβεια, η παρουσία του υδρογόνου δρούσε ευνοϊκά ενώ του μονοξειδίου ανασταλτικά. Βιβλιογραφικά, η τάξη της αντίδρασης ως προς το μονοξείδιο κυμαίνεται από -0,9 σε 0,7 ενώ για το υδρογόνο από 0,8 ως 1,4.

Έχουν ανά καιρούς προταθεί από διάφορους ερευνητές ποικίλες εκφράσεις του ρυθμού της αντίδρασης, οι οποίες επισυνάπτονται στον πίνακα που ακολουθεί:

ερευνητής	αντίδραση	συνθήκες
Luyten, Junger	$k * p_{H_2}^{0,9} * p_{CO}^{0,2}$	T=573K, H ₂ /CO: 1-6, νικέλιο σε kieselguhr
Karn, Shultz, Anderson	$k * p_{H_2}^{1,33} * p_{CO}^{-0,13}$	ρουθίνιο
Vannice	$k * p_{H_2}^{0,8} * p_{CO}^{-0,3}$	νικέλιο σε αλουμίνα
Randhara et al	$k * p_{CO}^{0,7}$	νικέλιο, T: 458-573K, CO: 500-900 ppm
	$k * p_{CO}$	ρουθίνιο, T: 458-573K, CO: 500-900 ppm
Akers, White	$\frac{k * p_{CO} * p_{H_2}^3}{(a + b * p_{CO} + c * p_{CO_2} + d * p_{CH_4})^4}$	P _{atm} , βιομηχανικό νικέλιο σε kieselguhr, T: 573-623K, H ₂ /CO: 1,2-4
Schoubye	$\frac{k * p_{H_2}^4}{\left(1 + k_2 * \left(\frac{p_{CO}}{p_{H_2}}\right)\right)^{0,5}}$	-
Van Herwijnen et al	$\frac{k_1 * p_{CO}}{(1 + k_2 * p_{CO})^2}$	υποστηριζόμενο νικέλιο, T: 443-483K, P _{CO} <2kPa
Lee et al	$\frac{k_1 * p_{CO} * p_{H_2}^{0,5}}{(1 + k_2 * p_{H_2} + k_3 * p_{CH_4})}$	-
Huang, Richardson	$\frac{k_1 * p_{CO} * p_{H_2}^{0,5}}{(1 + k_2 * p_{CO})^2}$	νικέλιο σε kieselguhr 8%Ni/(SiO ₂ -Al ₂ O ₃)
Ho, Harriot	$\frac{k_1 * p_{CO} * p_{H_2}}{(1 + k_2 * p_{CO} + k_3 * p_{H_2})^2}$	-

Πίνακας 2: Προτεινόμενες εκφράσεις ρυθμού αντίδρασης μεθανοποίησης CO [33]

2.5.3 Χημική κινητική του CO₂

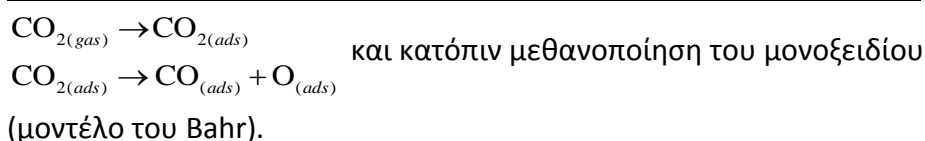
Η αντίδραση μεθανοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα αναφέρεται συχνά και ως αντίδραση του Sabatier, προς τιμήν του ομώνυμου Βέλγου χημικού που την ανακάλυψε στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, μελετώντας την καταλυτική υδρογόνωση με νικέλιο σε υδρογονάνθρακες. Σε σύγκριση με το μονοξείδιο του άνθρακα, δεν έχει δοθεί πολλή έμφαση στη μελέτη της, λόγω του περιορισμένου εμπορικού της ενδιαφέροντος – με την προώθηση όμως του SNG, υπήρξε μια νέα τάση για έρευνα.

Έχουν όμως προσδιορισθεί πειραματικά και καταγραφεί τα εξής, συγκριτικά με τη μεθανοποίηση του μονοξειδίου:

- Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι χαμηλότερη, της τάξης ως και 40 kJ/mole (εξαρτάται βέβαια από τους καταλύτες και άλλους παράγοντες).
- Ο ρυθμός αντίδρασης είναι υψηλότερος.
- Η επιλεκτικότητα των καταλυτών (ίδιοι και στις δύο περιπτώσεις) ως προς το μεθάνιο είναι υψηλότερη.
- Ο βαθμός μετατροπής του οξειδίου και συνεπώς η παραγωγή μεθανίου είναι χαμηλότερη (η υδρογόνωση είναι δυσκολότερη, λόγω των δύο διπλών δεσμών έναντι του τριπλού).
- Το διοξείδιο δεν υδρογονώνεται παρουσία μονοξειδίου, ακόμα και σε ελάχιστες συγκεντρώσεις (δηλαδή μόνο όταν εξαντληθεί πρώτα όλο το μονοξείδιο αρχίζει να αντιδρά το διοξείδιο).

Ο μηχανισμός της αντίδρασής του επίσης δεν είναι πλήρως αποσαφηνισμένος, με δύο κύριες εναλλακτικές θεωρίες να επικρατούν – στη πρώτη θεωρείται πως το διοξείδιο μετατρέπεται κατ'αρχάς σε μονοξείδιο, το οποίο κατόπιν μεθανοποιείται (σύμφωνα με όσα γράφτηκαν παραπάνω) και στη δεύτερη θεωρείται πως δημιουργείται ενδιάμεσο σύμπλοκο στην αέρια κυρίως φάση, χωρίς να μεσολαβήσει μονοξείδιο του άνθρακα. Οι δύο λοιπόν μηχανισμοί (ως προς τα ενδιάμεσα προϊόντα) που έχουν προταθεί μπορούν συνοπτικά να αναπαρασταθούν ως εξής:

- Διάσπαση σε μονοξείδιο του άνθρακα και κατόπιν μεθανοποίησή του:



- Δημιουργία ενός συμπλόκου CH₂O_γ στην επιφάνεια του καταλύτη: όπου οι διπλοί δεσμοί των ατόμων των οξυγόνων με το άτομο του άνθρακα σπάνε από το υδρογόνο και σχηματίζονται υδροξύλια, τα οποία υδρογονώνονται

περαιτέρω, με αποτέλεσμα το οξυγόνο να δεσμεύεται από το υδρογόνο σχηματίζοντας νερό και στον άνθρακα να μένουν μόνο υδρογόνα, άρα μεθάνιο (μοντέλο του Medsford, και μετέπειτα του Pichler).

Τα πειράματα έχουν δείξει πως ο ρυθμός της αντίδρασης έχει διαφορετική εξάρτηση από τα αντιδρώντα σε σχέση με τη μεθανοποίηση του μονοξειδίου. Η παρουσία του διοξειδίου αυξάνει το ρυθμό έως ένα μέγιστο και μετά τείνει να τον μειώσει, ενώ του υδρογόνου επίσης αυξάνει το ρυθμό, αλλά με μειούμενο ρυθμό αυξανόμενης της συγκέντρωσης. Οι τιμές των μερικών τάξεων της αντίδρασης, που είναι κοινώς αποδεκτές, είναι 0,5 για το διοξείδιο και μηδέν για το υδρογόνο.

Έχουν ανά καιρούς προταθεί από διάφορους ερευνητές ποικίλες εκφράσεις του ρυθμού της αντίδρασης, οι οποίες επισυνάπτονται στον πίνακα που ακολουθεί:

ερευνητής	αντίδραση	συνθήκες
Dew and coworkers	$\frac{k_1 * p_{CO_2} * p_{H_2}^4}{(1 + k_2 * p_{H_2} + k_3 * p_{CO_2})^5}$	νικέλιο σε kieselguhr, 0,2-3 Μpa
	$\frac{k_1 * p_{CO_2}^{0,5} * p_{H_2}^2}{(1 + k_2 * p_{H_2})^3}$	νικέλιο σε kieselguhr, 0,2 Μpa
Solc	$\frac{k_1 * p_{CO_2}^{0,5} * p_{H_2}}{(1 + k_2^{0,5} * p_{H_2}^{0,5})^3}$	περίσσεια H ₂ σε νικέλιο-χρώμιο
Van Herwijnen et al	$\frac{k_1 * p_{CO_2}}{(1 + k_2 * p_{CO_2})}$	υποστηριζόμενο νικέλιο, T: 473-503K, P _{CO₂} <2kPa

Πίνακας 3: Προτεινόμενες εκφράσεις ρυθμού αντίδρασης μεθανοποίησης CO₂ [33]

2.5.4 Χημική κινητική των CO και CO₂

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το διοξείδιο του άνθρακα δεν υδρογονώνεται παρουσία μονοξειδίου. Ως εκ τούτου, θα πρέπει να αντιδράσει πρώτα όλο το μονοξείδιο ώστε να ξεκινήσει να αντιδρά το διοξείδιο, κάτι που σημαίνει πως θα απαιτούνταν μεγάλοι χρόνοι παραμονής και όγκος αντιδραστήρα. Πέραν από τη θερμότητα, θα πρέπει επίσης να αφαιρείται και το νερό, διότι αλλιώς η ισορροπία της μεθανοποίησης του διοξειδίου θα μετακινούταν αριστερά. Επίσης, τα δυο οξείδια του άνθρακα μαζί με τον ατμό και το υδρογόνο θα αντιδρούσαν μέσω των water-gas shift και reverse water-gas shift, περιπλέκοντας περαιτέρω τα πράγματα. Συνεπώς, για μεγάλες συγκεντρώσεις οξειδίων του άνθρακα (δηλαδή στοιχειομετρικές και άνω), η συνμεθανοποίηση δεν φαίνεται τόσο ελκυστική επιλογή.

2.6 Ανταγωνιστικές αντιδράσεις

Στο σημείο αυτό αναλύονται οι κυριότερες ανταγωνιστικές αντιδράσεις (και προϊόντα) που μπορούν να εμφανιστούν κατά τη μεθανοποίηση των οξειδίων του άνθρακα.

2.6.1 Water-gas shift

Η απόδοση της αντίδρασης αυτής στα ελληνικά γίνεται συνήθως με τους όρους αντίδραση μετατόπισης, αντίδραση μετατροπής υδαταερίου και αντίδραση μετατροπής υδραερίου. Αυτή και η αντίστροφή της (reverse water-gas shift) αποτελούν σημαντικές αντιδράσεις κατά τη μελέτη της μεθανοποίησης, καθώς επηρεάζουν τους λόγους H_2/CO_2 και H_2/CO , και συνεπώς την παραγωγή του μεθανίου. Επίσης, καθώς η σταθερά ισορροπίας της είναι μικρή, αμφότερες βρίσκονται κοντά σε ισορροπία. Έτσι, οι συγκεντρώσεις των επιμέρους συστατικών πρακτικά είναι αυτές που καθορίζουν την κατεύθυνση παρά οι συνθήκες.

- Αντίδραση water-gas shift ($CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$): πρόκειται για μια ελαφρώς εξώθερμη αντίδραση, που γίνεται εμφανής κατά τη μεθανοποίηση του μονοξειδίου του άνθρακα, για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $300^\circ C$. Βιομηχανικά, χρησιμοποιείται εκτεταμένα στη τεχνολογία “coal to SNG”, με δικό της αντιδραστήρα (ή ενσωματωμένο στους άλλους) μεταξύ αεριοποίησης και μεθανοποίησης, ώστε να αυξηθεί σε αξιόλογα επίπεδα το υδρογόνο στο αέριο τροφοδοσίας. Κατά τη μεθανοποίηση πάντως το νερό/ατμός θα πρέπει να αφαιρείται διαρκώς, ώστε να αποτρέπει η αντίδραση και συνεπώς η κατανάλωση CO προς σχηματισμό CO_2 έναντι CH_4 .
- Αντίδραση reverse water-gas shift ($CO_2+H_2 \rightarrow CO+H_2O$): κατ’ αντιστοιχία της WGS στη μεθανοποίηση του μονοξειδίου, η RWGS αντίστοιχα εμφανίζεται κατά τη μεθανοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα. Καθώς όμως είναι (ελαφρώς) ενδόθερμη σαν αντίδραση, δεν ευνοείται στις χαμηλές θερμοκρασίες που δουλεύει η μεθανοποίηση – επίσης, οι συμβατικοί καταλύτες μεθανοποίησης δεν είναι τόσο επιλεκτικοί ως προς αυτήν. Η RWGS θερμοδυναμικά είναι δυνατή από τους $700^\circ F$ ($371^\circ C$) και άνω, ενώ γίνεται σημαντική σε θερμοκρασίας της τάξης των $525-550^\circ C$ και άνω.

Η WGS καταλύεται από διάφορες ενώσεις, με τις αρχικές βιομηχανικά να βασίζονταν σε οξείδιο του σιδήρου, σε θερμοκρασίες περί των $570-820 K$, ενώ πλέον χρησιμοποιούνται καταλύτες από χαλκό υποστηριζόμενο σε μονοξείδιο του ζirkονίου σε θερμοκρασίες περί των $470-530 K$ και καλύτερο βαθμό απόδοσης, ενώ το κέσιο έχει προταθεί ως υποστηρικτής.

Καθώς όμως η WGS είναι εύκολα αντιστρέψιμη αντίδραση, οι καταλύτες της συχνά χρησιμοποιούνται για την RWGS. Οι συνηθέστεροι καταλύτες που έχουν μελετηθεί

είναι αυτοί με βάση το χαλκό, ενώ έχουν προταθεί δεύτερα μέταλλα όπως το νικέλιο και το ζirkόνιο, καθώς και υποστηρικτές γι' αυτά όπως η αλουμίνα ή η síλικά. Η ανάγκη προσθήκης του οφείλεται στο γεγονός ότι ενώ η RWGS είναι ενδόθερμη, σε υψηλές θερμοκρασίες ο χαλκός χάνει τη σταθερότητά του και τίκεται, απαιτώντας ένα δεύτερο μέταλλο (με το σίδηρο το κυριότερο) για την αποτροπή του φαινομένου ή/και κάποιον υποστηρικτή, όπως οξειδίο του καλίου. Το δημήτριο έχει επίσης προταθεί για τις υψηλές καταλυτικές του ιδιότητες για την αντίδραση αυτή.

2.6.2 Εναπόθεση άνθρακα

Η εναπόθεση άνθρακα είναι ένα ανεπιθύμητο φαινόμενο, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε απενεργοποίηση του καταλύτη με κάλυψη των ενεργών κέντρων, φράξιμο των πόρων και υποβάθμιση του υποστηρικτή κ.α. Επικαθήσεις άνθρακα μπορούν να οφείλονται σε τέσσερις αντιδράσεις (R4, R6, R7, R8), με κυριότερες τις R4 και R6, όπου:

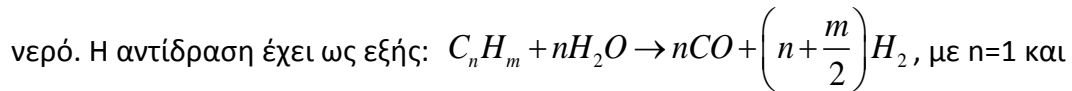
- R4 η αντίδραση Boudouard: $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$. Πρόκειται για εξώθερμη αντίδραση, με τη σημαντικότερη επίδραση στην εναπόθεση άνθρακα και γίνεται παρουσία μονοξειδίου. Είναι ιδιαίτερα έντονη στη περιοχή των 180-200°C (~ 470 K).
- R6 η αντίδραση διάσπασης μεθανίου: $\text{CH}_4 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$. Πρόκειται για ενδόθερμη αντίδραση, η οποία λαμβάνει χώρα τόσο κατά τη μεθανοποίηση του μονοξειδίου όσο και κατά του διοξειδίου. Αυξανόμενη της θερμοκρασίας γίνεται σημαντική, ειδικά από τους 400-500°C και άνω (680K), όπου ο άνθρακας είναι πλέον γραφίτης, και ευνοείται έναντι του σχηματισμού μεθανίου.

Οι επικαθήσεις πάντως των χαμηλών θερμοκρασιών (λόγω της R4) ήταν πολύ ασταθείς σε αντίθεση με αυτές των υψηλών (λόγω της R6). Η αφαίρεσή τους μπορεί να γίνει με υδρογόνο ή νερό ενδόθερμα, σε θερμοκρασίες ανάλογες το τύπο του άνθρακα και της αντιδραστικότητάς του – κάτω των 650 K όμως ο άνθρακας έχει τη μορφή καρβιδίου και αφαιρείται εύκολα (πχ με υδρογόνο) ενώ άνω έχει μορφή γραφίτη, που αποτελεί δηλητήριο.

Όσον αφορά στην αποτροπή τους, καθοριστικό ρόλο παίζουν ο λόγος του υδρογόνου προς το οξειδίο του άνθρακα καθώς και η πίεση του αερίου τροφοδοσίας – υψηλός λόγος τις αποτρέπει ενώ υψηλή πίεση χαμηλώνει τον ελάχιστο λόγο από τον οποίο και πάνω δεν εμφανίζονται. Υποστοιχειομετρικό υδρογόνο αυξάνει τις επικαθήσεις, μιας και δεν καταλαμβάνει τόσο μεγάλο τμήμα της επιφάνειας του καταλύτη, οπότε δεν υδρογονώνει τον επιφανειακό άνθρακα με επαρκή ρυθμό για να μην συσσωρεύεται.

2.6.3 Αναμόρφωση μεθανίου

Η αντίδραση αυτή είναι πρακτικά η αντίστροφη της μεθανοποίησης, όπου ατμός αντιδρά με έναν υδρογονάνθρακα ή με μια αλκοόλη και παράγει μονοξείδιο του άνθρακα και νερό, ενώ μπορεί και να αντιδράσει προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η αντίδραση έχει ως εξής:



Επίσης, προκειμένου να αυξηθεί το παραγόμενο υδρογόνο, συνήθως ακολουθείται και από μια water-gas shift reaction, σε χαμηλότερη βέβαια θερμοκρασία.

Πρόκειται για μία ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση, που εμφανίζεται σε θερμοκρασίες άνω των 400°C (γίνεται αυθόρμητη από θερμοκρασίες άνω των 450-500°C και κυριαρχεί άνω των 650°C), καθώς και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις νερού (έναντι του παραγόμενου από τη μεθανοποίηση).

Αποτελεί τη βασικότερη μα και φθηνότερη βιομηχανική διεργασία παραγωγής υδρογόνου (της τάξης του 90% του συνολικά παραγόμενου), με κυριότερες χρήσεις την αμμωνιοσύνθεση και τη διύλιση του περελαίου και τυπικές θερμοκρασίες τους 700-1100°C (συνήθως 800°C). Χρησιμοποιεί καύσιμα όπως το φυσικό αέριο, μεθανόλη, αιθανόλη και βενζίνη (πχ σε εφαρμογές αυτοκίνησης) ενώ οι καταλύτες είναι αντιστοιχεί της μεθανοποίησης (δηλαδή τυπικά με βάση το νικέλιο), οπότε συνοδεύεται κι από αντίστοιχα προβλήματα (πυροσυσσωμάτωση, επικαθίσεις άνθρακα, δηλητηρίαση από θείο κ.α.). Η απόδοση τοποθετείται σε 65% με 75% και άνω.

2.7 Τεχνολογίες και μέθοδοι μεθανοποίησης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η μεθανοποίηση του μονοξειδίου του άνθρακα έχει μελετηθεί εκτενώς και αποτελεί σήμερα εμπορική και state-of-the-art τεχνολογία, αντίθετα με του διοξειδίου που είναι περισσότερο σε στάδιο έρευνας κι ανάπτυξης (περιορισμένες εφαρμογές, μικρής κλίμακας, πειραματικές κ.α). Επιπροσθέτως, υπενθυμίζεται ότι οι βιομηχανικές εφαρμογές της μεθανοποίησης ανάγονται στον καθαρισμό των οξειδίων του άνθρακα από το υδρογόνο κατά την αμμωνιοσύνθεση και στην αναβάθμιση του αέριου σύνθεσης σε SNG μετά την αεριοποίηση. Ως εκ τούτου, η περιγραφή των τεχνολογιών θα εστιάσει στις υπάρχουσες μεθόδους, με έμφαση σε αυτές που σχετίζονται με την αεριοποίηση, καθώς αυτές διαχειρίζονται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οξειδίων του άνθρακα έναντι των καταλοίπων στην αμμωνιοσύνθεση, προσεγγίζοντας περισσότερο το “power to gas concept”.

Η βασική διαφορά είναι ότι στη μεθανοποίηση αμιγούς διοξειδίου του άνθρακα, η υψηλότερη συγκέντρωση σε συνδυασμό με την εξωθερμικότητα της αντίδρασης

απαιτεί ιδιαίτερη μέριμνα για την απαγωγή της θερμότητας, που με την θερμοκρασιακή αύξηση που αυτή επάγει αφενώς ρίχνει την απόδοση (θερμοδυναμική αναστολή) κι αφετέρου καταστρέφει τους καταλύτες (κινητική αναστολή). Επίσης, σε υψηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζεται η R6, που είναι μάλιστα ενδόθερμη, με αποτέλεσμα να μειώνεται περαιτέρω η απόδοση παραγωγής σε μεθάνιο και να αυξάνονται οι επικαθίσεις (άρα επιπλέον υποβάθμιση του καταλύτη).

Γ' αυτό το λόγο, χρειάζεται οι αντιδραστήρες (που μοντελοποιούνται συνήθως ως αδιαβατικοί), να προσεγγίσουν μια ισοθερμοκρασιακή συμπεριφορά λειτουργίας, η οποία θα κυμαίνεται εντός του βέλτιστου εύρους θερμοκρασιών για την εν λόγω αντίδραση. Ιδιαίτερη μέριμνα πρέπει να δοθεί στη κατάλληλη ψύξη των αντιδραστήρων καθώς και στη κατασκευή τους από υλικά με βελτιωμένη ικανότητα μεταφοράς θερμότητας.

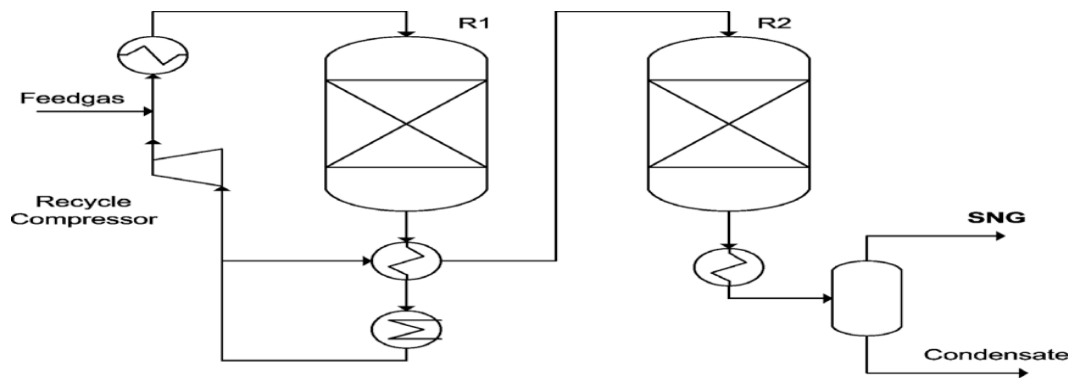
Σε βιομηχανικό επίπεδο, οι τυπικές συνθήκες λειτουργίας είναι 300°C και 30 atm επί καταλύτη από νικέλιο, ενώ δύο είναι οι κύριες τεχνολογίες μεθανοποίησης:

- Σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης
- Σε αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης

2.7.1 Μεθανοποίηση σταθερής κλίνης

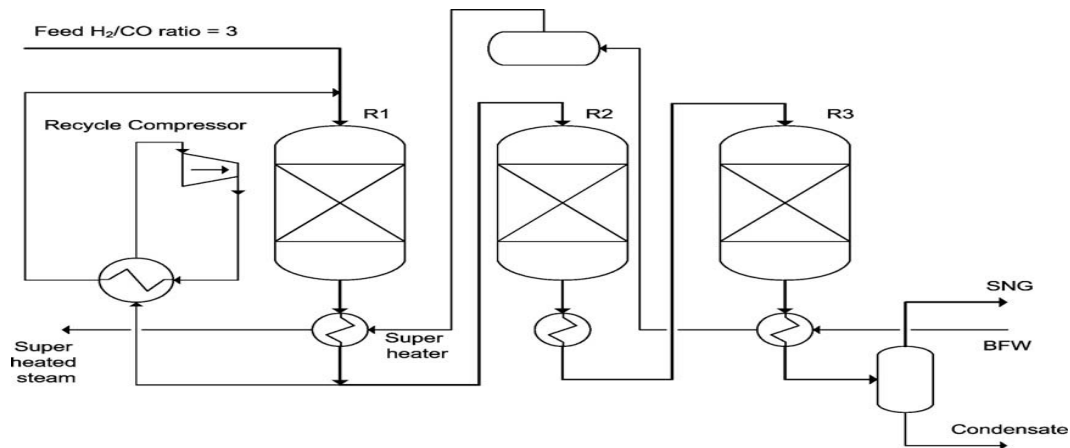
Οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης αποτελούν τη παλιότερη και απλούστερη μορφή αντιδραστήρων. Στην πράξη, χρησιμοποιούνται αλληπάλληλοι αντιδραστήρες στη σειρά, για καλύτερη ρύθμιση και έλεγχο. Ο ισοθερμοκρασιακός χαρακτήρας προσεγγίζεται με ενδιάμεσες ψύξεις του αερίου στις εξόδους του κάθε αντιδραστήρα ή/και με την ανακυκλοφορία ψυγμένου τμήματος του αερίου στον αντιδραστήρα που προηγείται, ψύχοντας μεν το κύριο ρεύμα και βελτιώνοντας δε την απόδοση. Ανά καιρούς έχουν προταθεί και εφαρμοστεί διάφορες διατάξεις, όπως:

- Lurgi process: μια από τις παλαιότερες μεθόδους, όπου η μεθανοποίηση γίνεται σε δύο σειριακές σταθερές κλίνες με ενδιάμεση ανακυκλοφορία του αερίου.



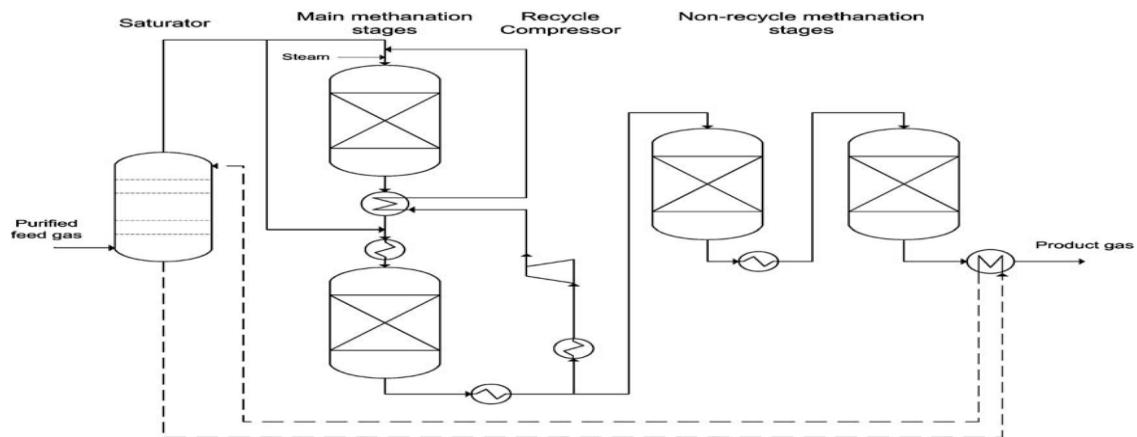
Σχήμα 9: Διάταξη τύπου Lurgi process [27]

- **TREMP process:** με 3 αδιαβατικές κλίνες στη σειρά συμπεριλαμβανομένης ανακυκλοφορίας, η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει αναμόρφωση του μεθανίου με υψηλά ποσά θερμότητας που λαμβάνονται από πυρηνική ενέργεια (τμήμα EVA), μεταφορά του αερίου σύνθεσης μέσω σωληνώσεων σε περιοχή θερμικών αναγκών, και επαναμετατροπή του εκεί σε μεθάνιο (τμήμα ADAM), κλείσιμο του κύκλου και παραλαβή θερμότητας.



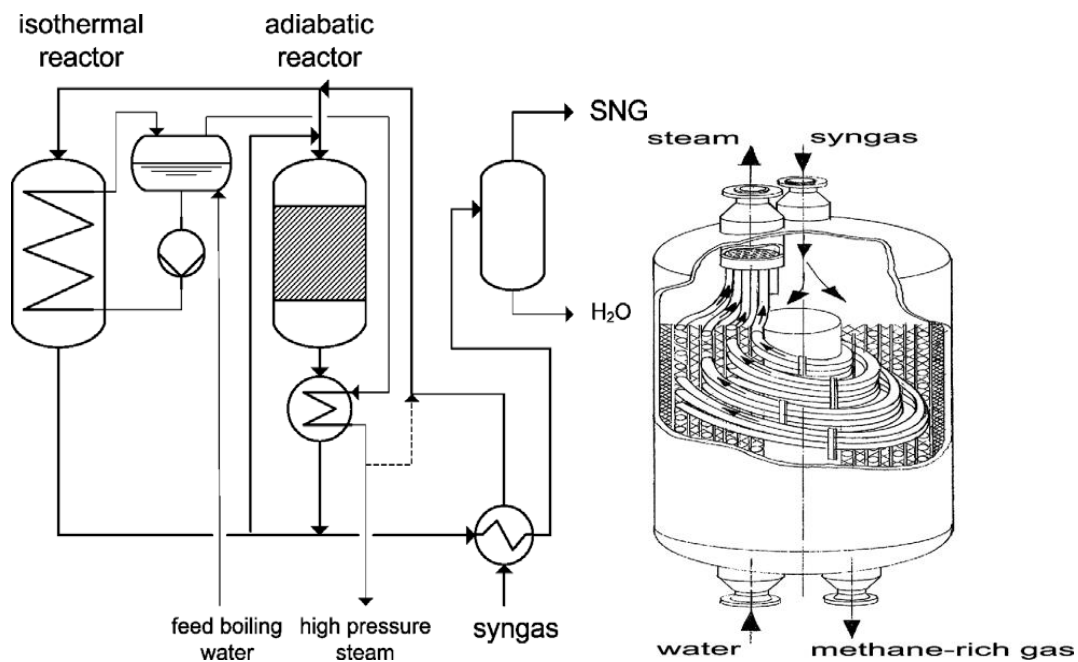
Σχήμα 10: Διάταξη τύπου TREMP process [27]

- **HICOM process:** στη περίπτωση αυτή συνδυάζονται η μετατροπή (shift) και η μεθανοποίηση μαζί, με το διοξείδιο να αφαιρείται μετά. Το αέριο τροφοδοσίας (καθαρό από προσμίξεις) διέρχεται μέσα από μια αλληλουχία αντιδραστήρων σταθερής κλίνης, με ένα μέρος από τους αρχικούς να ψύχεται και ν' ανακυκλώνεται προς έλεγχο της θερμοκρασίας και ένα άλλο να περνάει μέσω ενός ή περισσοτέρων αντιδραστήρων χαμηλής θερμοκρασίας, όπου το εναπομένον μονοξείδιο και υδρογόνο μετατρέπονται σε μεθάνιο και διοξείδιο. Επιπλέον ατμός προστίθεται στον πρώτο αντιδραστήρα μεθανοποίησης προς αποφυγή της εναπόθεσης άνθρακα και της τήξης των καταλυτών. Το μεγαλύτερο μέρος της εκλυόμενης θερμότητας χρησιμοποιείται στη παραγωγή ατμού υψηλής πίεσης, ενώ η θερμότητα από τις τελευταίες βαθμίδες χρησιμοποιείται για το ζέσταμα νερού, που προθερμαίνει το αέριο πριν την την είσοδό του στη μονάδα μεθανοποίησης.



Σχήμα 11: Διάταξη τύπου HICOM process [27]

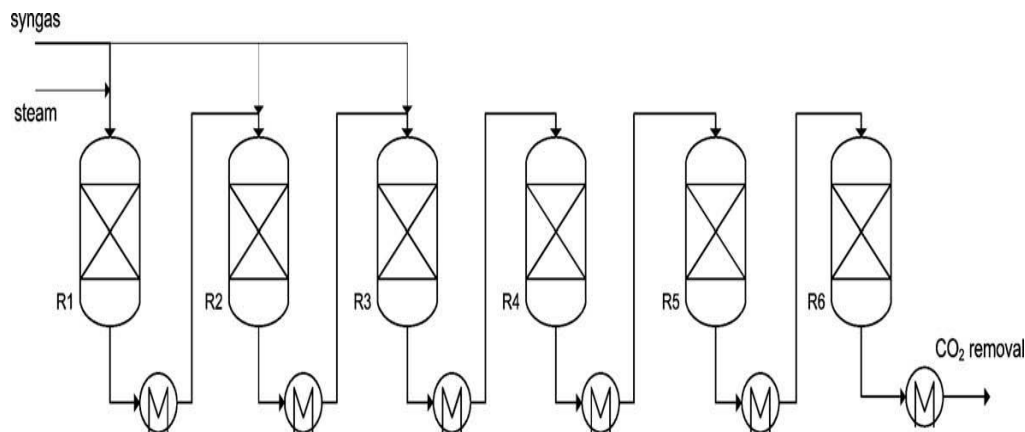
- Linde process: πρόκειται για το συνδυασμό ενός πειραματικού ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα (με ενσωματωμένες τους ψυκτικές σωλήνες στη κλίνη του καταλύτη, άρα έμμεση ανταλλαγή θερμότητας) κι ενός αδιαβατικού. Η θερμότητα που προκύπτει από τη μεθανοποίηση θα παράγει ατμό, του οποίου τμήμα θα εισάγεται στο μίγμα του αερίου τροφοδοσίας προκειμένου να μειώνεται η πιθανότητα επικάθησης άνθρακα. Κατόπιν το αέριο θα πρέπει να εισάγεται στον ισοθερμοκρασιακό και στον αδιαβατικό αντιδραστήρα μεθανοποίησης, τα παραγόμενα αέρια και από τους δύο αντιδραστήρες θα αναμιγύονται, θα ψύχονται και το νερό θα συμπυκνώνεται κι αφαιρείται.



Σχήμα 12: Διάταξη και αντιδραστήρας τύπου Linde SNG process [27]

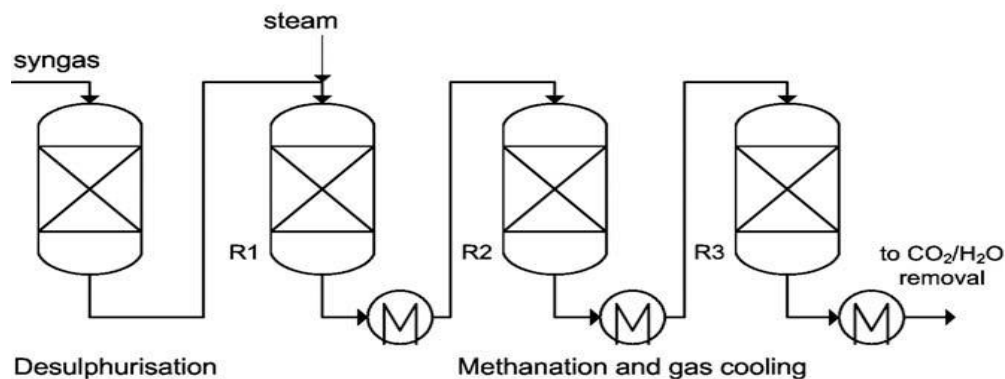
- RPM process: πρόκειται για μεθανοποίηση υψηλών θερμοκρασιών και χωρίς ανακύκλωση αερίου. Η διεργασία πραγματοποιείται σε 4 με 6 σειριακούς αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, με ενδιάμεση ψύξη του αερίου. Το προς μετατροπή αέριο εισέρχεται σε διαφορετικές αναλογίες στις πρώτες 3 ή 4

βαθμίδες και από τη δεύτερη και μετά ανακατεύεται με το προϊόν, ενώ ατμός εισάγεται στη πρώτη βαθμίδα.



Σχήμα 13: Διάταξη τύπου RPM process [27]

- **ICI/Koppers process:** κατ' αντιστοιχία της RMP process, πρόκειται για καταλυτική μεθανοποίηση υψηλής θερμοκρασίας και χωρίς ανακύκλωση. Η διεργασία πραγματοποιείται σε 3 σειριακούς αντιδραστήρες σταθερής κλίνης με ενδιάμεση ψύξη του αερίου. Στις προδιαγραφές η θερμοκρασία εισόδου του πρώτου αντιδραστήρα ρυθμίζεται, ενώ η ποσότητα του ατμού προστίθεται κατά τέτοιον τρόπο ώστε να μην ξεπερνιέται στην έξοδο μια κάποια θερμοκρασία.



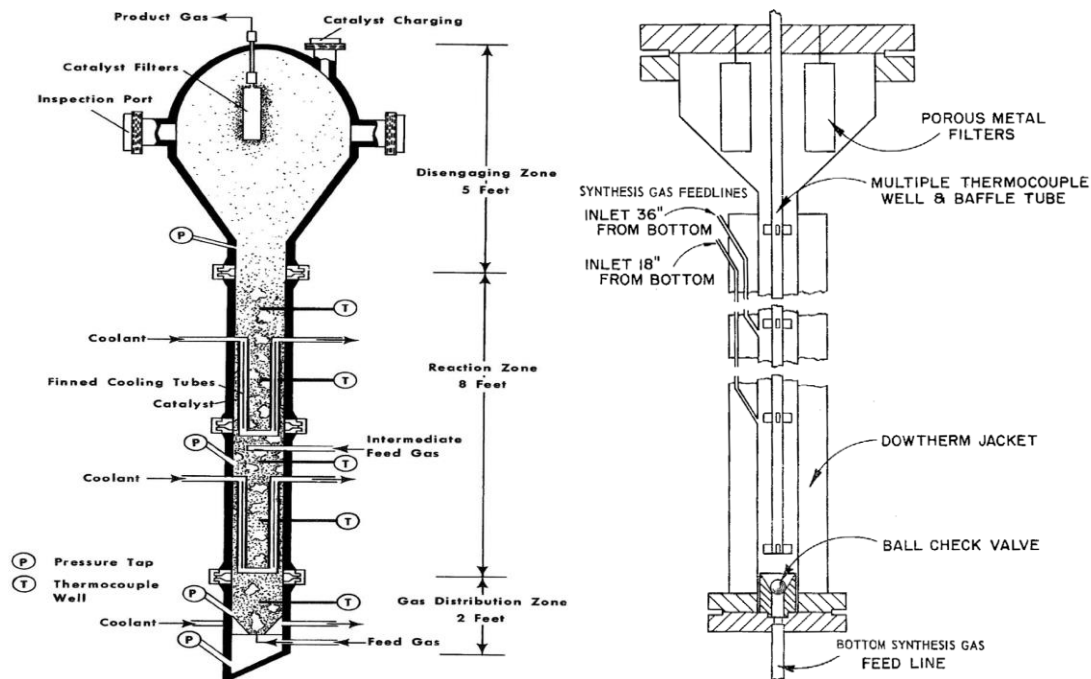
Σχήμα 14: Διάταξη τύπου ICI process [27]

2.7.2 Μεθανοποίηση ρευστοποιημένης κλίνης

Οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης χρησιμοποιούνται ευρέως για ετερογενή κατάλυση υψηλά εξώθερμων αντιδράσεων σε μεγάλη κλίμακα. Χάρη στην ανάμιξη που επιτυγχάνεται και στους υψηλούς συντελεστές μεταφοράς θερμότητας, οι συνθήκες που επικρατούν προσεγγίζουν την ισοθερμοκρασιακή συμπεριφορά, επιτρέποντας έτσι απλό και εύκολο έλεγχο.

Όσον αφορά στη μεταφορά θερμότητας και μάζας, είναι αρκετά υψηλές σε σύγκριση με τη σταθερή κλίνη. Επίσης, είναι πολύ ευκολότερη η αφαίρεση, η προσθήκη και η αλλαγή του καταλύτη και οι διαδικασίες αυτές μπορούν να γίνονται χωρίς διακοπή, κατά τη διάρκεια λειτουργίας. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει όμως να δίνεται στη φθορά από τριβή (attrition) και στη παράσυρση (entrainment) των σωματιδίων του καταλύτη.

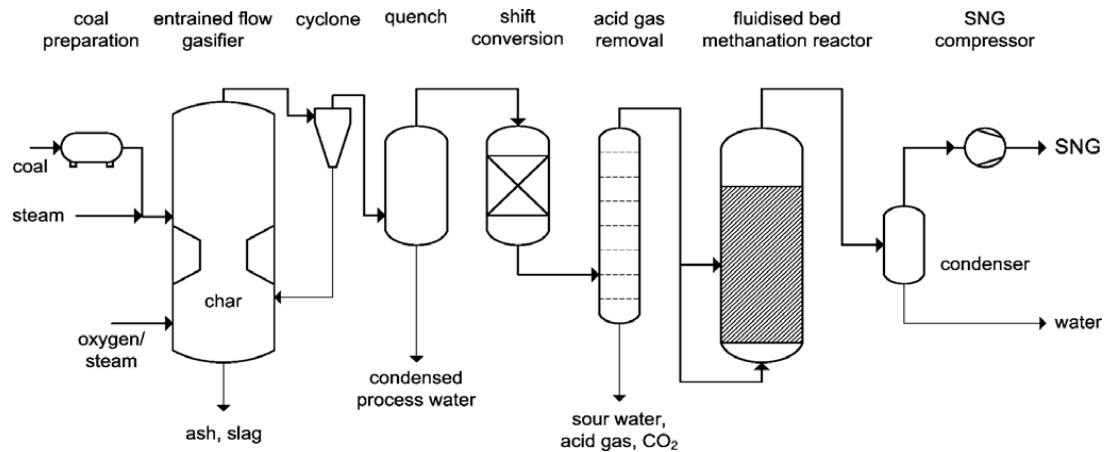
Η τροφοδοσία του αερίου σύνθεσης γίνεται από μία ή/και περισσότερες εισόδους, είτε συνολικά από κάτω είτε κατα μήκος της κλίνης, λόγω του θερμοκρασιακού εύρους που προκύπτει (όσο χειρότερη η ανάμιξη, τόσο εντονότερη η εμφάνιση και διασπορά θερμοκρασιακών ζωνών) – σε καμμία περίπτωση όμως δε συγκρίνεται με το εύρος που εμφανίζεται στη σταθερή κλίνη.



Σχήμα 15: Κατασκευαστικά σχέδια αντιδραστήρων τύπου ρευστοποιημένης κλίνης [27]

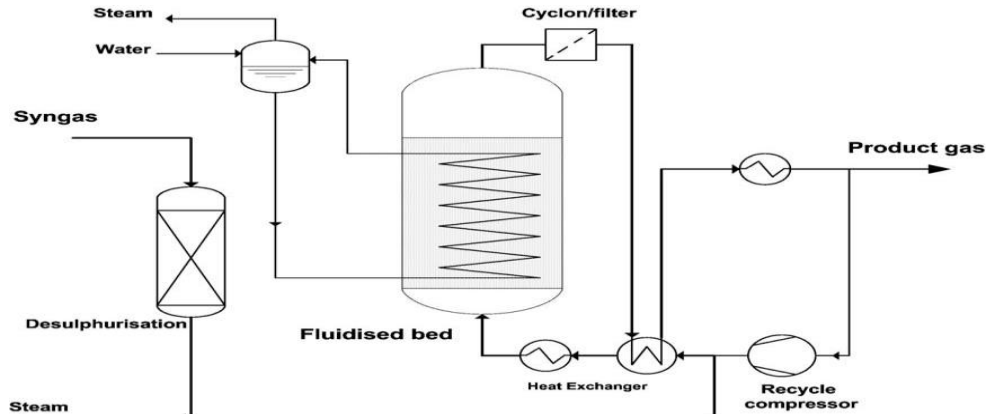
Έχουν μελετηθεί διάφορες διατάξεις αντιδραστήρων, με μία ή περισσότερες βαθμίδες ενδιάμεσης εισαγωγής αερίου, με αρχικό project αυτό του Bureau of Mines. Τα δύο χαρακτηριστικότερα projects έκτοτε είναι τα εξής:

- **Bi-Gas process:** όπου μετά την αεριοποίηση του λιγνίτη σε έναν αντιδραστήρα δύο βαθμίδων και καθαρισμό των όξινων συστατικών (υδροθείο και διοξείδιο του άνθρακα), το παραγόμενο αέριο σύνθεσης οδηγείται σε ένα καταλυτικό αντιδραστήρα μεθανοποίησης, με μια ενδιάμεση εισαγωγή αερίου και δύο σωληνώσεις για ψύξη, μέσω εναλλαγής θερμότητας, ενώ επιπλέον ψύξη εφαρμόζεται την είσοδο του αερίου, που έχει σχήμα κωνικό και περιβάλλεται από ψυκτικό μανδύα, με ορυκτέλαιο.



Σχήμα 16: Διάταξη τύπου Bi-Gas process [27]

- Comflux process: όπου στο καθαρισμένο από υδρόθειο αέριο σύνθεσης προστίθεται ατμός, με αποτέλεσμα την αντίδραση water-gas shift και τη μεθανοποίηση σε ένα βήμα (με έναν αντιδραστήρα), που αντιστοιχεί σε σημαντικά οικονομικά οφέλη στη βιομηχανία. Ο ατμός προκύπτει από τη ψύξη με νερό μέσω εναλλάκτη θερμότητας του αντιδραστήρα, ενώ τμήμα του παραγόμενου αερίου ανακυκλοφορεί.

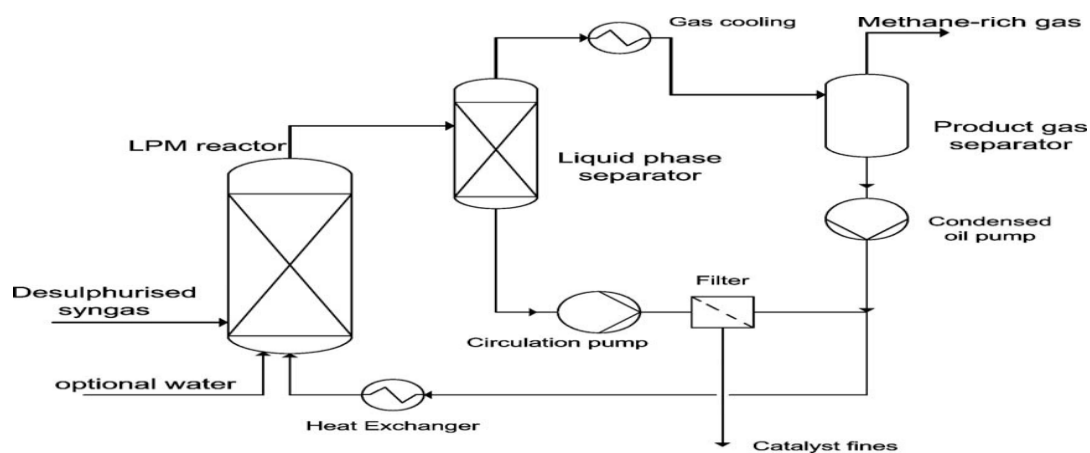


Σχήμα 17: Διάταξη τύπου Comflux process [27]

Πέραν των μεθόδων αυτών, έχουν προταθεί και μελετώνται και διάφορες άλλες ακόμα, όπως για παράδειγμα:

- Synthane project: όπου το τοίχωμα του αντιδραστήρα έχει επιστρωθεί από νικέλιο Raney, που δρα ως καταλύτης. Η απαγωγή της θερμότητας γίνεται μέσω του τοιχώματος με οργανικό υγρό ψυκτικό και η πτώση πίεσης που παρατηρείται κατά μήκος του αντιδραστήρα είναι πολύ χαμηλή.
- Liquid phase methanation project: όπου το αέριο εισέρχεται μαζί με το ψυκτικό (ορυκτέλαιο) μέσα σε έναν αντιδραστήρα τριών φάσεων τύπου ρευστοποιημένης κλίνης. Κατά την έξοδό του, το παραγόμενο αέριο

διαχωρίζεται από το υγρό, το οποίο φιλτράρεται και στέλνεται να ανακυκλοφορήσει στον αντιδραστήρα, και κατόπιν καθαρίζεται. Ανακυκλοφορία αερίου δεν απαιτείται.



Σχήμα 18: Διάταξη τύπου Liquid phase methanation process [27]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΑΕΡΙΩΝ

3.1 Εισαγωγή

Το SNG που θα έχει παραχθεί από τη μεθανοποίηση του υδρογόνου της ηλεκτρόλυσης και του διοξειδίου του άνθρακα θα πρέπει να αναβαθμιστεί ποιοτικά, σε ποιότητα τέτοια που να πληρεί τις προδιαγραφές του δικτύου φυσικού αερίου, στο οποίο θα εγχυθεί. Κάτι τέτοιο συνεπάγεται με την αύξηση του περιεχομένου σε μεθάνιο άνω από το ελάχιστο όριο, καθώς και μείωση των ανεπιθύμητων προσμίξεων κάτω από τα αντίστοιχα μέγιστα όρια. Στη προκειμένη περίπτωση, οι προσμίξεις αυτές είναι το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο που δεν αντέδρασαν, καθώς και το νερό (ατμός) που παρήχθη. Στη συνέχεια περιγράφονται οι κυριότερες τεχνολογίες διαχωρισμού αερίων.

3.2 Διαχωρισμός μέσω προσρόφησης

3.2.1 Εισαγωγή

Προσρόφηση ονομάζεται η φυσική δέσμευση των μορίων ενός ρευστού (υγρού ή αερίου) στην επιφάνεια ενός στερεού, όταν βρίσκονται στην εγγύτητά της. Τα προσροφητικά υλικά είναι στερεά και πορώδη, με μεγάλη ειδική επιφάνεια. Καθώς τα μόρια διαφορετικών στοιχείων/ενώσεων αλληλεπιδρούν διαφορετικά με την επιφάνεια του προσροφητή, καθίσταται δυνατός ο διαχωρισμός τους. Πρόκειται για φαινόμενο επιφανειακό.

3.2.2 Αρχή λειτουργίας

Όταν το προσροφητικό υλικό έρθει σε επαφή με το ρευστό, μετά από συγκεκριμένο χρονικό διάστημα επιτεύεται μια κατάσταση ισορροπίας. Η ισορροπία αυτή καθορίζει το θερμοδυναμικό όριο στο φορτίο του προσροφητικού για μια συγκεκριμένη κατάσταση του ρευστού, όσον αφορά στη συγκέντρωση, τη πίεση και τη θερμοκρασία. Με το που αυτή επέλθει, η ικανότητα προσρόφησης σταματά και το προσροφητικό υλικό πρέπει να αναγεννηθεί.

Ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη αυτής της κατάστασης ισορροπίας καθορίζεται από τους παραπάνω παράγοντες, μα και από άλλους όπως το μέγεθος των πόρων του προσροφητή συγκριτικά με το μέγεθος των μορίων του ρευστού, τη ταχύτητα προσρόφησης κ.α. Για σύνθετο μίγμα, για το κάθε επιμέρους συστατικό θα επέλθει μια ξεχωριστή ισορροπία, η οποία θα αντικατοπτρίζει την ικανότητα προσρόφησης του. Στο ακόλουθο σχήμα απεικονίζεται η προσροφητική αυτή ικανότητα για ορισμένα τυπικά συστατικά αερίων μιγμάτων της βιομηχανίας.



Σχήμα 19: Ικανότητα προσρόφησης χαρακτηριστικών στοιχείων και ενώσεων

Η λειτουργία διαχωρισμού βασίζεται στην αρχή ότι το λιγότερο προσροφόμενο (ελαφρύτερο) συστατικό θα διαπεράσει τη στήλη γρηγορότερα από τα υπόλοιπα. Προκειμένου να επιτευχθεί διαχωρισμός πρώτου και τα υπόλοιπα (βαρύτερα) συστατικά διαπεράσουν τη στήλη, θα πρέπει η τροφοδοσία να διακόπτεται και το προσροφητικό να αναγεννάται, με εκρόφηση των βαρέων συστατικών. Καθώς η σταθερά της προσρόφησης αντιστοιχεί κάθε φορά σε συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας (σύσταση, θερμοκρασία, πίεση), η αναγέννηση του προσροφητικού είναι δυνατή αλλάζοντας μία από αυτές τις παραμέτρους της διεργασίας.

Καθώς βέβαια πρέπει να πραγματοποιηθεί και το δεύτερο στάδιο (εκρόφηση) πρώτου να μπορέσει να επαναληφθεί το πρώτο (προσρόφηση), αυτές οι τεχνολογίες διαχωρισμού δεν είναι αδιάλλειπτες, μα έχουν χρόνους διαρκείας

κύκλου εξαρτώμενους από την εκάστοτε μέθοδο. Η χρήση πολλαπλών παράλληλων στηλών όμως μπορεί να προσδώσει συνεχή χαρακτήρα λειτουργίας.

3.2.3 Περιγραφή του συστήματος

Οι έρευνες στις τεχνολογίες διαχωρισμού μέσω προσρόφησης έχουν δείξει ότι η καθαρότητα και ο βαθμός ανάκτησης αποτελούν σχεδιαστικά δύο ανταγωνιστικά χαρακτηριστικά. Σημαντικό ρόλο παίζει και το ποιό είναι το επιθυμητό αέριο προς διαχωρισμό, δηλαδή αν είναι αυτό που δεσμεύεται περισσότερο ή λιγότερο στο προσροφητικό υλικό. Προκειμένου να αντιμετωπιστεί αυτό το ζήτημα, δίνεται σε κάθε στήλη έμφαση στη καθαρότητα, ενώ η χρήση πολλαπλών στηλών σειριακά εξασφαλίζει καλύτερη ρύθμιση άρα και ανάκτηση του επιθυμητού συστατικού. Ενδεικτικά, για τη κυριότερη μέθοδο που χρησιμοποιείται σήμερα (τη PSA, που αναλύεται στη συνέχεια) έχουν καταχωρηθεί πατέντες μέχρι και για 16 στήλες και ανάκτηση κοντά στο 90%. Οι τυπικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται είναι σταθεροποιημένης (σταθερής) κλίνης.

Η συμπεριφορά μιας διάταξης προσρόφησης, πέραν από τη μέθοδο που χρησιμοποιεί για το διαχωρισμό, εξαρτάται σε πολύ σημαντικό βαθμό από το προσροφητικό υλικό που χρησιμοποιείται, καθώς και από την ικανότητα αναγέννησής του. Κατά τα τελευταία 60 χρόνια, η ανάπτυξη της τεχνολογίας των υλικών ήταν εκτεταμένη – ως αποτέλεσμα, ανακαλύφθηκαν αρκετά πορώδη υλικά με επιθυμητά χαρακτηριστικά. Τα κυριότερα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι ο ζεόλιθος και ο ενεργός άνθρακας, με την επιλεκτικότητα του καθενός να διαφοροποιείται για το κάθε συστατικό προς καθαρισμό. Έτσι, για σύνθετα μίγματα αερίων χρησιμοποιούνται πολλαπλοί προσροφητές διαφόρων στρωμάτων. Άλλα υλικά μπορούν να αποτελέσουν η σίλικα και η αλουμίνα.

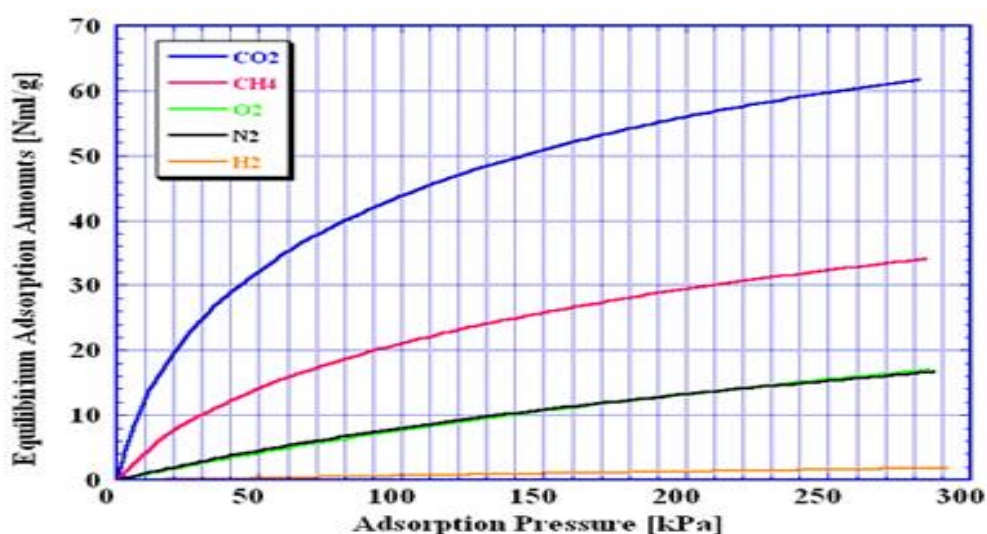
3.2.4 Προσροφήση για διαχωρισμό H_2 και CO_2 από CH_4

Οι τεχνολογίες προσρόφησης βρίσκουν κυρίως εφαρμογή στην αφαίρεση του διοξειδίου του άνθρακα κατά το τελευταίο στάδιο της βιομηχανικής παραγωγής του υδρογόνου (μέσω αναμόρφωσης υδρογονανθράκων). Χρησιμοποιούνται επίσης σε διωλιστήρια για την απομάκρυνση του υδρόθειου από τη παροχή τροφοδοσίας του υδρογόνου. Μια ακόμα εφαρμογή είναι ο διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα από το βιοαέριο, προς αύξηση του περιεχομένου του μεθανίου και επίτευξη προδιαγραφών φυσικού αερίου.

Η ικανότητα διαχωρισμού έγκειται στη διαφορά των δυνάμεων πρόσδεσης των μορίων του ρευστού με τη στερεή επιφάνεια. Συστατικά που είναι ιδιαίτερα πτητικά με χαμηλή πολικότητα (όπως το υδρογόνο) δε μπορούν στη πράξη να προσροφηθούν, σε αντίθεση με μόρια όπως του αζώτου, των οξειδίων του

άνθρακα, υδρογονανθράκων και ατμού. Συνεπώς, το υδρογόνο μπορεί να διαχωριστεί εύκολα, καθώς εξέρχεται από τη στήλη χωρίς κάποια κατακράτηση.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται οι ισοθερμοκρασιακές καμπύλες προσρόφησης για τέσσερα βασικά συστατικά του συνθετικού φυσικού αερίου. Η ισορροπία των δύο κύριων ρύπων (υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα) του φυσικού αερίου διαφοροποιείται αισθητά από αυτή του μεθανίου, με αποτέλεσμα να είναι δυνατός ο διαχωρισμός.



Διάγραμμα 15: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες προσρόφησης συναρτήση θερμοκρασίας

3.2.5 Τεχνολογίες προσρόφησης

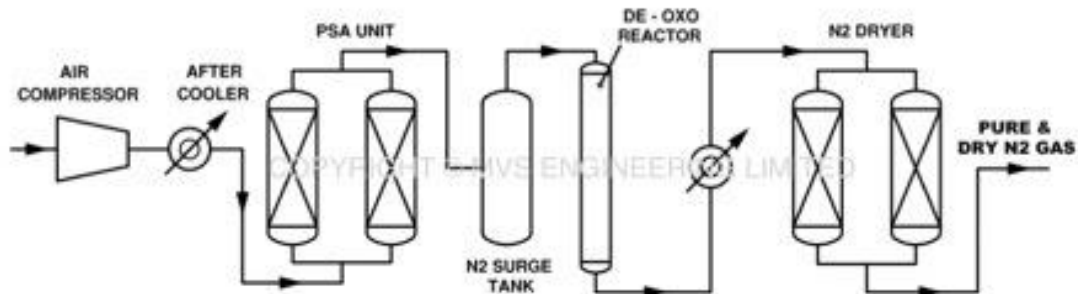
Οι εμπορικές τεχνολογίες διαχωρισμού αερίων μέσω προσρόφησης δουλεύουν μέσω της μεθόδου της εναλλαγής (swing). Με τη χρήση δύο βημάτων ανά κύκλο, στα οποία εναλλάσσεται μία από τις παραμέτρους της σταθεράς προσρόφησης, πραγματοποιείται προσρόφηση και κατόπιν εκρόφηση και αναγέννηση του προσροφητικού. Οι κυριότερες εμπορικές τεχνολογίες είναι μέσω εναλλαγής πίεσης και μέσω εναλλαγής θερμοκρασίας.

3.2.5.1 Προσρόφηση με εναλλαγή πίεσης - PSA

Όταν η αναγέννηση του προσροφητικού γίνεται μειώνοντας την ολική πίεση του συστήματος, η διεργασία ορίζεται ως προσρόφηση με εναλλαγή πίεσης (PSA), λόγω της εναλλαγής μεταξύ της υψηλής πίεσης της τροφοδοσίας και της χαμηλής πίεσης της αναγέννησης. Η ιδέα κατοχυρώθηκε ως πατέντα το 1932, μα η πρώτη εφαρμογή δε παρουσιάστηκε παρά 30 χρόνια αργότερα.

Όσο υψηλότερη η πίεση, τόσο περισσότερο αέριο μπορεί να προσροφηθεί μέχρις ότου να κορεστεί το προσροφητικό. Τυπικές τιμές πίεσης για το στάδιο της προσρόφησης είναι 10-40 bar ενώ για το στάδιο της εκρόφησης λίγο άνω της

ατμοσφαιρικής – η θερμοκρασία λειτουργίας είναι επίσης παραπλήσια της θερμοκρασίας δωματίου και επιθυμείται να διατηρείται πρακτικά σταθερή κατά το κύκλο.



Σχήμα 20: Διάταξη διαχωρισμού αερίων μέσω PSA

Συνήθως, η PSA προτιμάται από άλλες διεργασίες όταν η συγκέντρωση των συστατικών προς αφαίρεση είναι σημαντική (από 1-2 % και άνω). Σε τέτοιες συνθήκες, επιτυγχάνεται γρήγορη πλήρωση της στήλης με το βαρύ συστατικό και, καθώς η πίεση μπορεί να μεταβληθεί γρήγορα, ο χρόνος μεταξύ προσρόφησης και αναγέννησης είναι ισορροπημένος. Για χαμηλότερες συγκεντρώσεις, το στάδιο της προσρόφησης μπορεί να διαρκέσει πολύ περισσότερο, οπότε κι άλλες επιλογές όπως η TSA πρέπει να λαμβάνονται υπόψη.

Ένας σημαντικός παράγοντας που θα πρέπει επίσης να λαμβάνεται υπόψη είναι τα θερμικά φαινόμενα που εμφανίζονται στα δύο στάδια. Εάν προηγείται συμπίεση για να επιτευχθεί η υψηλή πίεση του πρώτου σταδίου θα εκλύεται και θερμότητα, ενώ κατά την αποτόνωση του δεύτερου σταδίου θα καταναλώνεται θερμότητα. Τα φαινόμενα αυτά υποβαθμίζουν την ικανότητα προσρόφησης και εκρόφησης αντίστοιχα, ενώ η απόδοση του αδιαβατικού κύκλου είναι πάντα μειωμένη σε σχέση με του ισοθερμοκρασιακού. Μπορεί βέβαια να προβλεφθεί στο σχεδιασμό η αντιστάθμιση της καταναλισκόμενης θερμότητας κατά την εκρόφηση από την παραγόμενη κατά τη προσρόφηση.

Μια σχεδιαστική παραλλαγή του κύκλου είναι η αναγέννηση του προσροφητικού να λαμβάνει χώρα σε συνθήκες κενού, αυξάνοντας βέβαια τις ενεργειακές απαιτήσεις του συστήματος μα και βελτιώνοντας και αρκετά την απόδοση. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται VPSA (Vacuum Pressure Swing Adsorption). Άλλες παραλλαγές του κύκλου μπορούν να στοχεύσουν στη μείωση του συνολικού χρόνου του κάθε κύκλου – για διάρκεια κάτω των 30 δευτερολέπτων, η μέθοδος ονομάζεται ταχεία PSA (Rapid – RPSA). Τέτοια τεχνολογία χρησιμοποιούν οι φορητές μονάδες οξυγόνου.

Η διάρκεια ενός τυπικού κύκλου είναι της τάξης των 10 λεπτών. Κατά το χρόνο αυτό, το προσροφητικό χρησιμοποιείται τόσο για τη προσρόφηση όσο και για την εκρόφηση μιας συγκεκριμένης ποσότητας αερίου. Σε κάθε στήλη, η ποσότητα που προσροφήθηκε κατανέμεται σε μια αρχική ζώνη, όπου επιτεύεται η ισορροπία, και

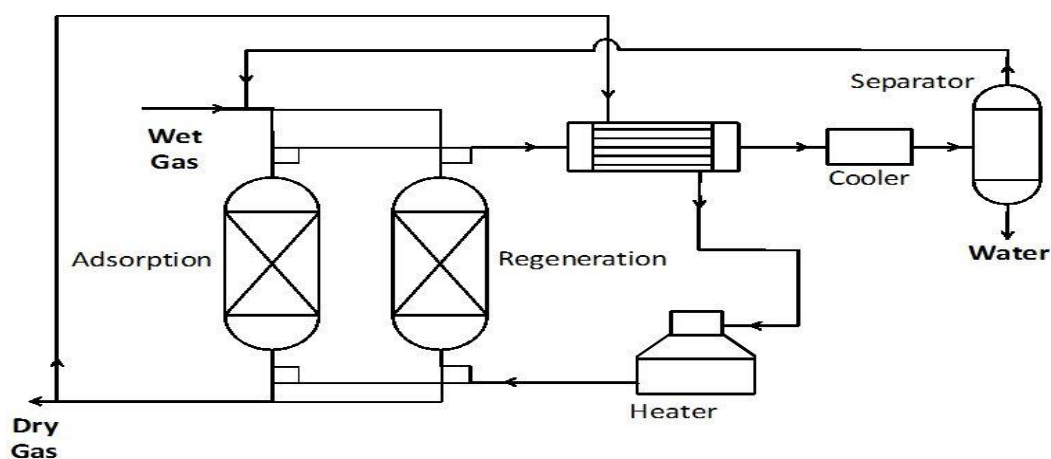
σε μία ζώνη “μεταφοράς μάζας” προς το τέλος της στήλης, όπου το προσροφητικό δεν είναι πλήρως κορεσμένο. Η δεύτερη αυτή ζώνη σχετίζεται με κινητικούς περιορισμούς διάχυσης κατά μήκος του προσροφητικού και αξονικής διασποράς.

3.2.5.2 Προσρόφηση με εναλλαγή θερμοκρασίας - TSA

Η προσρόφηση με εναλλαγή θερμοκρασίας (TSA) είναι μια άλλη μέθοδος για την αναγέννηση μιας κλίνης προσροφητικού “φορτωμένου” με ένα προς καθαρισμό αέριο. Σαν διεργασία, έχει πατενταριστεί νωρίτερα από την PSA και χρησιμοποιείται εμπορικά από το '60 για τη ξήρανση συμπιεσμένου αέρα και φυσικού αερίου, καθώς και σε εφαρμογές καθαρισμού όπως το διοξείδιο του άνθρακα από τον αέρα.

Καθώς η αυξομείωση της θερμοκρασίας είναι εν γένει δυσκολότερη και γίνεται με αργότερους ρυθμούς συγκριτικά με της πίεσης, ο τυπικός κύκλος της διεργασίας αυτής διαρκεί περισσότερο (μερικές ώρες). Αυτό οφείλεται στο ότι απαιτείται χρόνος κατά τη ψύξη και τη θέρμανση για τη συναλλαγή της θερμότητας, που απαιτείται για τη προσρόφηση και την εκρόφηση αντίστοιχα.

Η ικανότητα προσρόφησης επηρεάζεται αντίστροφα από τη θερμοκρασία απ' ότι με την πίεση – έτσι, η αναγέννηση επιτυγχάνεται μέσω της αύξησης της θερμοκρασίας. Στο πρώτο στάδιο, η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες της τάξης των 40°C ενώ στο δεύτερο, η εκρόφηση πραγματοποιείται αυξάνοντας τη θερμοκρασία άνω των 120°C. Προτού μπορέσει να επαναληφθεί ο κύκλος, θα πρέπει η κλίνη να ξαναψυχθεί στην αρχική θερμοκρασία.



Σχήμα 21: Διάταξη διαχωρισμού αερίων μέσω TSA

Σε αντίθεση με την PSA, η TSA προτιμάται όταν οι συγκεντρώσεις των ουσιών που επιθυμείται να αφαιρεθούν μέσω της δέσμευσής τους στο προσροφητικό (βαριές) είναι χαμηλές. Γενικότερα, η TSA προτιμάται έναντι της PSA στις εξής περιπτώσεις:

- Σε πιέσεις κάτω από 4 bar.

- Όταν τα λειτουργικά κόστη της PSA προκύπτουν πολύ υψηλά (η TSA συνήθως χαρακτηρίζεται από χαμηλότερα λειτουργικά μα μεγαλύτερα αρχικά κόστη).
- Όταν δεν είναι δυνατή η επίτευξη υψηλής καθαρότητας μέσω PSA, ενδέχεται να γίνεται μέσω TSA.

Γενικά, μια σχετικά μικρή μεταβολή της θερμοκρασίας μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό την προσροφητική ικανότητα του υλικού. Μπορούν έτσι να αποφευχθούν πολύ υψηλές θερμοκρασίες, που θα μπορούσαν και να αλλοιώσουν το προσροφητικό υλικό.

3.3 Διαχωρισμός μέσω μεμβρανών

3.3.1 Εισαγωγή

Οι μεμβράνες εξασφαλίζουν το διαχωρισμό συστατικών μέσω επιλεκτικής μεταφοράς μάζας μεταξύ δύο ρευμάτων, καθώς είτε επιτρέπουν σε ένα συστατικό των αερίων μειγμάτων να περάσει ταχύτερα από τα υπόλοιπα, είτε είναι περατές κάθε φορά από μονάχα κάποια συστατικά. Βρίσκουν εφαρμογή τόσο σε υγρά, όσο και σε αέρια μείγματα. Χαρακτηρίζονται μορφολογικά από διατάξεις με τις δύο διαστάσεις (μήκος, πλάτος) τους να είναι πολύ μεγαλύτερες της τρίτης (πάχος), μέσω της οποίας πραγματοποιείται η μεταφορά της μάζας. Ο κινητήριος μηχανισμός μπορεί να είναι η διαφορά της πίεσης, της θερμοκρασίας, της συγκέντρωσης, του ηλεκτρικού δυναμικού κ.α.

Ο διαχωρισμός υγρών μιγμάτων ήταν ήδη γνωστός από το 1748 (Nollet), ενώ για αέρια μίγματα εφαρμοζόταν από το 1940 για τον εμπλουτισμό του ουρανίου - για τη βιομηχανία εμφανίστηκε από το 1979. Η πρόοδος που έχει επιτευχθεί στο τομέα τους το τελευταίο μισό αιώνα είναι αξιοσημείωτη.

Αν και υπάρχουν πολλές σχεδιαστικές παραλλαγές, τα γενικά πλεονεκτήματα των τεχνολογιών αυτών είναι τα χαμηλά λειτουργικά κόστη, η δυνατότητα συνεχούς λειτουργίας και η ευκολία συνδυασμού τους προς μεγαλύτερα συστήματα. Μειονεκτήματα αποτελούν ο μικρός χρόνος ζωής και η υποβάθμιση της λειτουργίας τους (αναλόγως και τεχνολογίας/υλικού κατασκευής), ο συμβιβασμός μεταξύ ροής και επιλεκτικότητας και η γραμμική (και μη εκθετική) οικονομία κλίμακάς τους.

3.3.2 Μεμβράνες για διαχωρισμό H₂ και CO₂ από CH₄

Οι μεμβράνες μπορούν να παρέχουν μια ελκυστική εναλλακτική έναντι της PSA και του κρυογονικού διαχωρισμού για την απομόνωση του υδρογόνου από ρεύματα αερίων, αναλόγως την επιθυμητή κλίμακα παραγωγής και καθαρότητα του προϊόντος. Η αρχή λειτουργίας τους είναι πως, για τα υλικά κατασκευής που επιλέγονται, μόνο το υδρογόνο μπορεί να διεισδύσει στη μεμβράνη. Ο μηχανισμός κατά τον οποίο αυτό επιτυγχάνεται εξαρτάται από το τύπο της μεμβράνης, μα

συνήθως η κινητήρια δύναμη είναι η μερική πίεση του υδρογόνου στη τροφοδοσία, συγκρινόμενη με αυτή του ρεύματος διαπέρασης της μεμβράνης.

Από την άλλη μεριά, τα μόρια του διοξειδίου του άνθρακα δεν είναι τόσο μικρά, με αποτέλεσμα την ανάγκη ορθής επιλογής υλικού της μεμβράνης για τη δυνατότητα διέλευσής τους ή συγκράτησής τους, ανάλογα και τα άλλα συστατικά και τον επιθυμητό μηχανισμό διαχωρισμού. Σήμερα αναπτύσσονται μεμβράνες με παρουσία διαλυτών ώστε να συνδυάσουν τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών και των διαλυμάτων διαχωρισμού. Συνεπώς, η τεχνολογία των μεμβρανών δίνει έμφαση στο υδρογόνο.

Για πολύ καιρό, το βάρος της έρευνας και ανάπτυξης έπεφτε στις πολυμερικές μεμβράνες, με αποτέλεσμα να έχουν σήμερα μεγάλο εύρος εφαρμογών και μικρό σχετικό κόστος. Η αδυναμία λειτουργίας όμως σε υψηλές θερμοκρασίες και η χαμηλότερη χημική σταθερότητά τους, έστρεψε το ενδιαφέρον προς τις ανόργανες, και ιδιαίτερα τις κεραμικές μεμβράνες, κατά τη τελευταία δεκαετία.

Τα δύο βασικά πεδία εφαρμογής τους σήμερα εντοπίζονται:

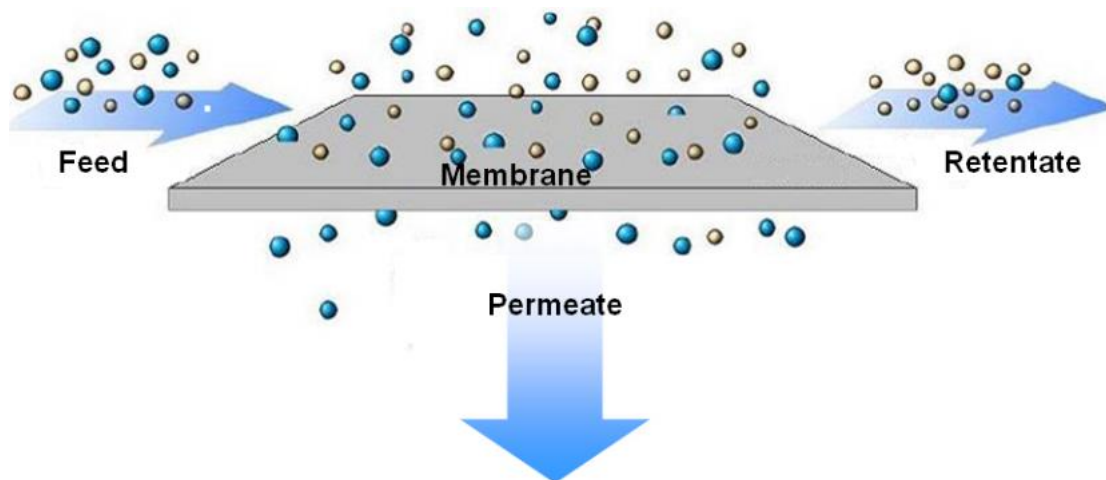
- στη βιομηχανία της αμμωνίας, από το 1979, για την ανάκτηση του υδρογόνου από τα προϊόντα (με πολυμερείς μεμβράνες).
- στη βιομηχανία των ηλεκτρονικών, από το 1995 (με μεμβράνες παλλαδίου).

Η τεχνολογία είναι σε στάδιο έρευνας κι ανάπτυξης για άλλες εφαρμογές, όπως στα διυλιστήρια και σε μονάδες συνδυασμένου κύκλου με ενσωματωμένη αεριοποίηση (IGCC). Πρέπει εδώ να σημειωθεί πως οι περισσότερες μεμβράνες είναι ευπαθείς σε συνήθεις ενώσεις που απαντώνται κατά τη παραγωγή SNG από λιγνίτη, όπως το υδρόθειο (H_2S), η αμμωνία (NH_3), ο υδράργυρος (Hg) και άλλα ίχνη μετάλλων.

3.3.3 Αρχή λειτουργίας

Σύμφωνα με το ακόλουθο σχήμα, το μίγμα τροφοδοσίας (feed) κατευθύνεται στη μεμβράνη, την οποία μέρος του διαπερνά (permeate) ενώ το υπόλοιπο τελικά την εγκαταλείπει (retentate). Η πλευρά της μεμβράνης που έρχεται σε επαφή με το ρεύμα τροφοδοσίας ονομάζεται και ανάντι (upstream) πλευρά, κι αντίστοιχα η άλλη κατάντι (downstream).

Συχνά στη κατάντι μεριά ένα ρεύμα συμπαράσυρσης (πχ άζωτο) εξασφαλίζει την απαγωγή των συστατικών που διαπερνούν τη μεμβράνη, χαμηλώνοντας τη μερική πίεση και επιτρέποντας τη διέλευση μεγαλύτερων ποσοτήτων. Αυτό οφείλεται στο ότι ο συνηθέστερος κινητήριο μηχανισμός είναι η διαφορά της πίεσης των δύο ρευμάτων.



Σχήμα 22: Διάταξη διαχωρισμού αερίων μέσω μεμβράνης

Το σχήμα αυτό μπορεί να περιγράψει εν γένει ένα οποιοδήποτε σύστημα μεμβρανών. Η επίδοση (performance) και απόδοση (efficiency) συνήθως υπολογίζονται συναρτήσει της ροής διαμέσου της μεμβράνης και της επιλεκτικότητας της μεμβράνης ως προς το εκάστοτε συστατικό.

Η ροή μπορεί να μετρηθεί ως όγκος/μάζα ανά χρόνο (flow) ή και ανά επιφάνεια (flux), ενώ η επιλεκτικότητα μπορεί (παραδείγματος χάριν για δύο συστατικά) να υπολογιστεί από τη σχέση $\alpha_{A/B} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B}$, με y_A και y_B τα κλάσματα των συστατικών

A και B στη κατάντι και x_A και x_B στην ανάντι πλευρά αντίστοιχα. Χαρακτηριστικά του συστήματος αποτελούν επίσης τα ακόλουθα δύο μεγέθη:

- ανάκτηση (recovery): το ποσοστό της παροχής τροφοδοσίας που διαπερνά τη μεμβράνη. Δίνεται από τη σχέση $S = \frac{q_p}{q_f}$.
- ελάττωση όγκου: ο λόγος της αρχικής παροχής τροφοδοσίας προς την υπολειμματική παροχή. Δίνεται από τη σχέση $VR = \frac{q_f}{q_r}$.

3.3.4 Ταξινόμηση μεμβρανών

Οι μεμβράνες μπορούν να ταξινομηθούν σε διάφορες κατηγορίες, ανάλογα με τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά τους. Η κυριότερη ταξινόμηση που γίνεται είναι ως προς τη δομή της μεμβράνης και το μηχανισμό μεταφοράς διαμέσου της. Πιο συγκεκριμένα, διαχωρίζονται σε:

- Πορώδεις μεμβράνες, που επιτρέπουν τη μεταφορά μέσω των πόρων τους
- Πυκνές μεμβράνες, που επιτρέπουν τη μεταφορά μέσω του όγκου (bulk) του υλικού τους.

Άλλες κατηγορίες ταξινόμησης φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα και περιγράφονται ακολούθως.

	Dense Polymer	Microporous Ceramic	Dense Ceramic	Porous Carbon	Dense Metallic
Temperature Range	<100°C	200°–600°C	600°–900°C	500°–900°C	300°–600°C
H ₂ Selectivity	Low	Moderate	Very high	Low	Very high
H ₂ Flux	Low	High	Moderate	Moderate	High
Known Poisoning Issues	HCl, SO _x , CO ₂		H ₂ S	Strong vapors, organics	H ₂ S, HCl, CO
Example Materials	Polymers	Silica, alumina, zirconia, titania, zeolites	SrCeO _{3-δ} , BaCeO _{3-δ}	Carbon	Palladium alloys, Pd–Cu, Pd–Au
Transport Mechanism	Solution/diffusion	Molecular sieving	Solution/diffusion	Surface diffusion, molecular sieving	Solution/diffusion

Πίνακας 4: Ταξινόμηση μεμβρανών

Μια άλλη κατηγορία αποτελεί το υλικό κατασκευής. Πιο συγκεκριμένα, οι μεμβράνες μπορούν να διακριθούν σε:

- Οργανικές μεμβράνες
 - Πολυμερείς/πολυμερικές
- Ανόργανες μεμβράνες
 - Άνθρακα
 - Γυάλινες
 - Μεταλλικές
 - Κεραμικές

Μια ακόμα κατηγορία μπορεί να είναι η γεωμετρία κατασκευής. Πιο συγκεκριμένα, διαχωρίζονται σε:

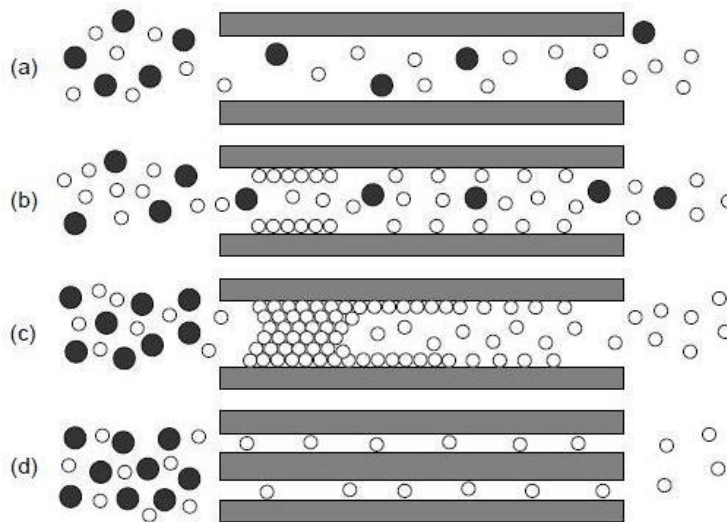
- Σωληνοειδείς μεμβράνες, οι οποίες είναι εύκολες στο καθαρισμό και παρουσιάζουν καλά υδροδυναμικά χαρακτηριστικά, μα είναι ογκώδεις και ακριβές.
- Μεμβράνες κοίλων ινών, που αποτελούν πρακτική και φθηνή λύση, χάρη στην υψηλή τους πυκνότητα και την αντοχή τους σε υψηλές πιέσεις.
- Μεμβράνες σπειροειδούς περιέλιξης, που είναι πιο συμπαγείς, έχουν καλή αναλογία όγκου/επιφάνειας και χαμηλότερα κόστη κατασκευής και λειτουργίας, μα καθαρίζονται δύσκολα και δεν είναι κατάλληλες για ροές με μεγάλα ιζήδη.

- Επίπεδες μεμβράνες, που έχουν μέσες αναλογίες όγκου/επιφάνειας, είναι επιρρεπείς σε φράξιμο και δύσκολες στο καθαρισμό, είναι ακριβές και δεν είναι κατάλληλες για ροές με μεγάλα ιζήδη.

Επίσης, μπορεί να υπάρχει σταδιακή μετάβαση από μια πυκνή μεμβράνη σε έναν πορώδη υποστηρικτή. Οι μεμβράνες που αποτελούνται από πολλαπλά στρώματα διαφορετικών υλικών χαρακτηρίζονται ως σύνθετες.

3.3.5 Μηχανισμοί διαχωρισμού πορωδών μεμβρανών

Μπορούν να χρησιμοποιηθούν 4 δυνατοί μηχανισμοί διάχυσης για να περιγράψουν το διαχωρισμό σε πορώδεις μεμβράνες, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις, τα μόρια μπορεί να κινούνται διαμέσου τους μεμβράνης μέσω περισσοτέρων του ενός. Οι μηχανισμοί αυτοί, που απεικονίζονται και στο ακόλουθο σχήμα, είναι οι εξής:



Σχήμα 23: Μηχανισμοί μεταφοράς σε πορώδεις μεμβράνες

- Διάχυση κατά Knudsen, που εμφανίζεται όταν η μέση διαδρομή μεταξύ των μορίων του αερίου είναι συγκρίσιμη με τη διάμετρο του πόρου (και ιδίως για αέρια χαμηλής πυκνότητας). Τότε, τα μόρια του αερίου συγκρούονται πιο συχνά με τα τοιχώματα του πόρου παρά μεταξύ τους, και τα ελαφρύτερα μόρια είναι αυτά που συνήθως διαπερνούν τους πόρους. Η επιλεκτικότητα τους είναι χαμηλή, και γενικά η χαμηλότερη εκ των μηχανισμών αυτών.
- Επιφανειακή διάχυση, που μπορεί να εμφανιστεί παράλληλα με την διάχυση κατά Knudsen, για ορισμένα εύρη θερμοκρασιών και διαμέτρους πόρων. Τα μόρια του αερίου προσροφώνται στα πορώδη τοιχώματα της μεμβράνης και μεταναστεύουν κατά μήκος της επιφάνειάς της. Έτσι, αυξάνει μεν η διαπερατότητα των συστατικών που προσροφώνται εντονότερα, και μειώνεται δε η ενεργή διάμετρος του πόρου, άρα και η επιλεκτικότητα.
- Τριχοειδής συμπύκνωση, που εμφανίζεται κυρίως για μικρούς πόρους και χαμηλές θερμοκρασίες, όταν ένα από τα συστατικά συμπυκνώνεται εντός

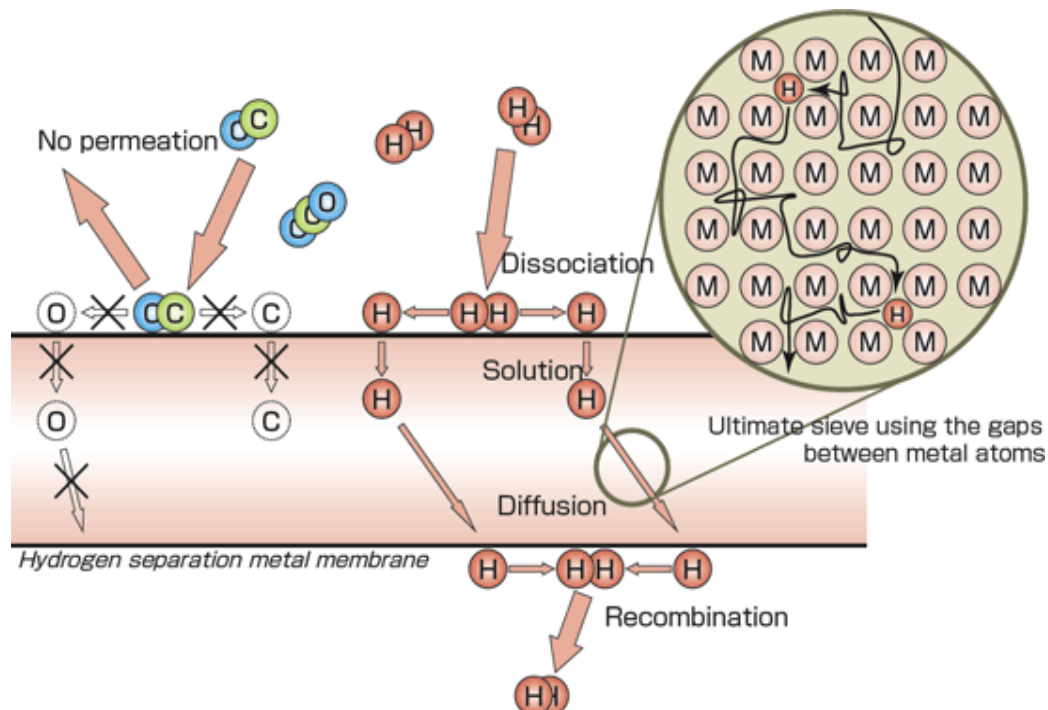
των πόρων, εξαιτίας των δυνάμεων που αναπτύσσονται κατά το τριχοειδές φαινόμενο. Όταν οι πόροι έχουν γεμίσει, μόνο τα διαλυτά στο συμπύκνωμα συστατικά μπορούν να διαπεράσουν τη μεμβράνη. Αν οι πόροι είναι μικροί και ομογενείς, καθώς και ομοιόμορφα κατανεμημένοι στη μεμβράνη, επιτυγχάνονται υψηλές επιλεκτικότητες. Ο μηχανισμός αυτός ευνοεί τη μεταφορά των σχετικά μεγάλων μορίων.

- Μοριακό κόσκινο, που εμφανίζεται για επαρκώς μικρούς πόρους (3.0-5.2 Å). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να διαχωρίσει μόρια που διαφέρουν κατά τη κινητική τους διάμετρο ενώ το μέγεθος του πόρου γίνεται τόσο μικρό, όπου μόνο τα μικρότερα μόρια αερίου μπορούν να διαπεράσουν την μεμβράνη. Οι επιλεκτικότητες που προκύπτουν είναι αρκετά μεγάλες.

3.3.6 Μηχανισμός διαχωρισμού πυκνών μεμβρανών

Ο μηχανισμός διαχωρισμού για τις πυκνές μεμβράνες είναι αυτός της διάλυσης-διάχυσης, σύμφωνα με τον οποίο τα μόρια του αερίου διασπώνται σε άτομα στην επιφάνεια της μεμβράνης, όπου και δεσμεύονται. Κατόπιν, διασχίζουν τη μεμβράνη μέσω τη διάχυσή τους επί αυτής και ανασυνδέονται προς μόρια στην άλλη πλευρά της, απ' όπου και απελευθερώνονται.

Όπως θα εξηγηθεί παρακάτω, ο κυριότερος εκπρόσωπος πυκνών μεμβρανών για το διαχωρισμό υδρογόνου έχει ως βάση το παλλάδιο. Ως εκ τούτου, η περιγραφή του μηχανισμού τυπικά γίνεται με βάση τις μεμβράνες αυτές.



Σχήμα 24: Μηχανισμός μεταφοράς σε πυκνές μεμβράνες

Τα βασικά βήματα του μηχανισμού είναι τα εξής:

1. Προσρόφηση (adsorption) στη μεμβράνη
2. Διαχωρισμός (dissociation) στην επιφάνειά της
3. Διάλυση (dissolution) στο πλέγμα της
4. Διάχυση (diffusion) κατά μήκος της
5. Επανένωση (recombination) στο άλλο άκρο της
6. Εκρόφηση (desorption) από τη μεμβράνη

Το υδρογόνο, σε αντίθεση με άλλα συστατικά των αερίων ρευμάτων, μπορεί να πραγματοποιήσει αυτά τα βήματα εύκολα, με αποτέλεσμα να μπορεί να διαπεράσει εκλεκτικά τη μεμβράνη και να διαχωριστεί από τα υπόλοιπα σε πολύ μεγάλο βαθμό.

3.3.7 Υλικά κατασκευής μεμβρανών

Τα υλικά που έχουν ανά καιρούς προταθεί και δοκιμαστεί είναι πολλά, και σε συνδυασμό με τη δομή της μεμβράνης που χρησιμοποιείται, μπορούν να προσδώσουν πολλές και διαφορετικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά.

❖ Πολυμερείς ή πολυμερικές μεμβράνες

Πρόκειται για πυκνές μεμβράνες, που μπορούν να υποδιαιρεθούν σε υαλοειδείς (glassy) και λαστιχοειδείς (rubbery), ανάλογα με τη κατασκευή τους κάτω ή άνω της μεταβατικής θερμοκρασίας (glass transition). Αν και οι μεν υπερτερούν στην επιλεκτικότητα και οι δε στη ροή, και οι δύο όμως παρουσιάζουν σχετικά μεσαίες ροές και επιλεκτικότητες. Λειτουργούν τυπικά σε θερμοκρασίες 90-100°C, έχουν χαμηλό κόστος και καλή οικονομία κλίμακας, μα χαμηλή μηχανική αντοχή καθώς και χημική ανοχή σε ενώσεις όπως HCl, SO_x, και CO₂. Αποτελούν εξελιγμένη κι εμπορική τεχνολογία.

❖ Μεμβράνες άνθρακα

Οι μεμβράνες αυτές μπορούν να υποδιαιρεθούν σε τύπου μοριακού κοσκίνου (molecular sieving) και επιφανειακής διάχυσης (surface diffusion), με τη πρώτη υποκατηγορία να είναι πιο υποσχόμενη σε παροχή, επιλεκτικότητα και σταθερότητα. Σα τεχνολογία όμως δεν είναι ακόμα διαθέσιμη εμπορικά σε μεγάλη κλίμακα, ενώ τα κόστη είναι προς το παρόν πολύ υψηλά. Λειτουργεί σε τυπικές θερμοκρασίες 500-900°C, σε μη οξειδωτικά περιβάλλοντα, και έχει περιορισμό στο μέγεθος λόγω ευθραυστότητας.

❖ Γυάλινες μεμβράνες

Δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικές όσον αφορά στο διαχωρισμό του υδρογόνου, λόγω της χαμηλής τους επιλεκτικότητας. Είναι πορώδεις, και όσο μικρότεροι είναι οι πόροι τόσο μεγαλώνει η επιλεκτικότητα μα και μειώνεται η ροή. Το ανώτατο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας τους είναι οι 400-500°C.

❖ Κεραμικές μεμβράνες

Οι κεραμικές μεμβράνες κατασκευάζονται, είτε σε πορώδη μορφή είτε σε πυκνή, από το συνδυασμό ενός μετάλλου με ένα μη-μέταλλο, υπό τη μορφή ενός οξειδίου, νιτριδίου ή καρβιδίου. Συνήθως αποτελούνται από δύο στιβάδες: τη μεμβράνη διαχωρισμού καθαυτή και μια πυκνότερη και πιο πορώδη στιβάδα υποστηρικτή. Συνήθη υλικά κατασκευής είναι η αλουμίνα, η ζirkονία, η τιτανία και η síλικά. Η επιλεκτικότητα εξαρτάται από τα υλικά κατασκευής, και είναι πολλά υποσχόμενη για το υδρογόνο.

Οι πυκνές κεραμικές μεμβράνες έχουν πάρα πολύ καλή επιλεκτικότητα ως προς το υδρογόνο, μιας και μόνο τα ιόντα του (πρωτόνια) μπορούν να τις διαπεράσουν. Προτιμητέα υλικά είναι τα SrCeO_3 και BaCeO_3 ενώ στις τυπικές θερμοκρασίες λειτουργίας (600-900°C) επιτυγχάνονται αξιόλογες ροές. Η χημική σταθερότητα όμως παρουσία ενώσεων όπως το CO_2 και το H_2S αποτελεί μείζον θέμα. Γενικά, σαν τεχνολογία είναι ακόμα σε αρχικό στάδιο ανάπτυξης.

Το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας για τις πορώδεις μεμβράνες κυμαίνεται στους 200-600°C. Αντιμετωπίζουν όμως θέματα αστάθειας, ειδικά παρουσία ατμού - ο υποστηρικτής αναμένεται να βοηθήσει σε αυτό το θέμα, ειδικά με τροποποιημένες μεμβράνες από síλικά με ομάδες μεθυλίου. Γενικά, σαν επιμέρους τεχνολογία είναι ακόμα σε στάδιο έρευνας και ανάπτυξης.

Μια ξεχωριστή κατηγορία των πορωδών κεραμικών μεμβρανών αποτελούν αυτές με ζεολίθους. Τα υλικά αυτά έχουν έμφυτα κανάλια στη κρυσταλλική τους δομή, που δρουν ως μοριακό κόσκινο – η επίτευξη διαχωρισμού μικρών μορίων (όπως το υδρογόνο) όμως είναι περιορισμένη και η κατασκευή μεγάλων και λεπτών πλακών από ζεόλιθο είναι ακόμα προβληματική. Είναι ακόμα σε πολύ αρχικό στάδιο ανάπτυξης.

Γενικότερα, οι κεραμικές μεμβράνες απαιτούν ακόμα σημαντική ανάπτυξη ώστε να γίνουν ανταγωνιστική τεχνολογία, ενώ οι εφαρμογές τους βρίσκονται σε εργαστηριακή κλίμακα.

❖ Μεταλλικές μεμβράνες

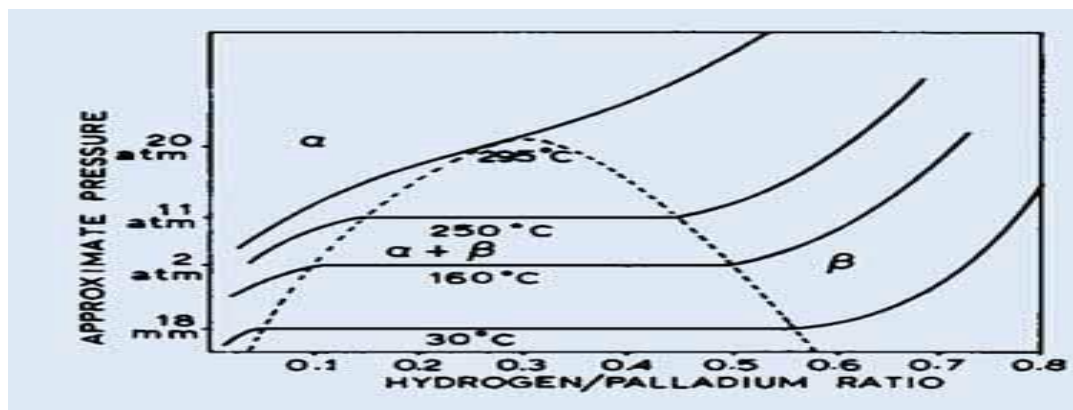
Όταν απαιτείται πολύ υψηλής καθαρότητας υδρογόνο, οι πυκνές μεταλλικές μεμβράνες αποτελούν μια καλή εναλλακτική λύση. Ειδικά το παλλάδιο και τα κράματά του είναι εξαιρετικά επιλεκτικά, καθώς μόνο το υδρογόνο μπορεί να τα διαπεράσει. Οι ροές είναι μέσες, ενώ για τη βελτίωσή τους και παράλληλα τη βελτίωση της αντοχής και τη μείωση του κόστους, συνήθως το ακριβό παλλάδιο αποτίθεται κατά λεπτές στρώσεις σε έναν πορώδη κεραμικό ή μεταλλικό υποστηρικτή. Καθώς πρακτικά αυτές είναι οι μόνες μεταλλικές μεμβράνες που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό του υδρογόνου, και ταυτόχρονα οι πιο υποσχόμενες από θέμα ροής και επιλεκτικότητας, θα μελετηθούν ακολούθως εκτενέστερα.

3.3.8 Μεμβράνες παλλαδίου και κράματά τους

Στο παλλάδιο, σε σχέση με άλλα μέταλλα, μπορούν να διαλυθούν μεγάλες ποσότητες υδρογόνου χωρίς να υποβαθμίζεται παράλληλα η ολκιμότητα. Σε συνδυασμό με τον υψηλό ρυθμό διάχυσης που επιτρέπει το πλέγμα του, το υλικό αυτό καθίσταται πολλά υποσχόμενο για τη κατασκευή μεμβρανών διαχωρισμού υδρογόνου. Επίσης, καθώς το παλλάδιο (και τα κράματά του) στις τυπικές θερμοκρασίες λειτουργίας είναι πρακτικά αδιαπέραστο από άλλα αέρια, ουσιαστικά το υδρογόνο φιλτράρεται επιλεκτικά μέσω αυτού. Ο συνηθέστερος τύπος τέτοιων μεμβρανών είναι ένας μεταλλικός σωλήνας από κράμα παλλαδίου-αργύρου.

Το σημαντικότερο πρόβλημα που σχετίζεται με τις μεμβράνες καθαρού παλλαδίου είναι το φαινόμενο ευθραυστότητας λόγω του υδρογόνου. Σε θερμοκρασίες κάτω από 300°C και πιέσεις κάτω από 20 atm, η αύξηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου (υπό τη μορφή υδριδίου) οδηγεί στο σχηματισμό μίας β-φάσης, η οποία θα συνυπάρχει με την α-φάση. Το πλέγμα της β-φάσης είναι αισθητά πιο διογκωμένο, της τάξης του 10% κατ'όγκο. Συνεπώς, η ανάπτυξή της εντός της α-φάσης οδηγεί στην ανάπτυξη τάσεων και καταπονήσεων του υλικού, με αποτέλεσμα την υποβάθμιση (ψαθυρότητα) και τελικά καταστροφή της μεμβράνης μετά από μερικούς κύκλους παρουσίας/απουσίας υδρογόνου και μεταβάσεων από τη μία φάση στην άλλη.

Οι ισοθερμοκρασιακές καμπύλες πίεσης-συγκέντρωσης ενός τέτοιου συστήματος δίνονται στο ακόλουθο σχήμα.

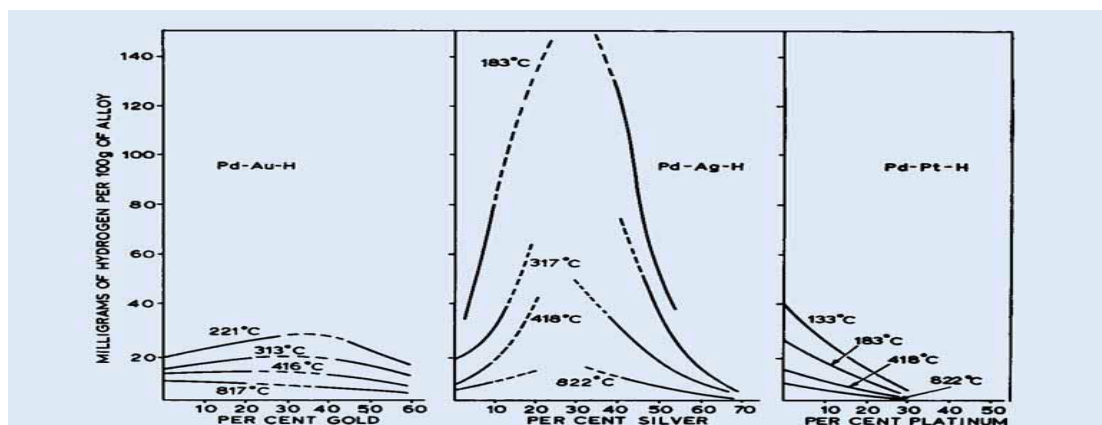


Διάγραμμα 16: Φάσεις παλλαδίου συναρτήση πίεσης, θερμοκρασίας και παρουσίας H₂

Μια μέθοδος για την αποφυγή της εναλλαγής των φάσεων είναι να εξασφαλίζεται πως η μεμβράνη θα λειτουργεί πάντοτε σε συνθήκες που θα αντιστοιχούν στην α-φάση, διατηρώντας τη θερμοκρασία άνω των 300°C ή τουλάχιστον ψύχοντας μόνο εν απουσία υδρογόνου. Έτσι, η αλλοίωση της μεμβράνης μπορεί να μειωθεί σημαντικά.

Προκειμένου να ξεπεραστούν τα μειονεκτήματα της χρήσης καθαρού μετάλλου ως υλικό της μεμβράνης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί κράμα παλλάδιου όπως ο χρυσός, ο άργυρος και ο χαλκός. Συγκεκριμένα, ο άργυρος ανταγωνίζεται το υδρογόνο ως ηλεκτρονιοδότης στο παλλάδιο, με αποτέλεσμα να αποτρέπει την αλληλεπίδρασή του με αυτό. Το δεύτερο μέταλλο που θα χρησιμοποιηθεί, θα πρέπει να αποτρέπει την εναλλαγή φάσεων διατηρώντας υψηλή (κι ενδεχομένως βελτιώνοντας) την ικανότητα και ρυθμό διαπέρασης του υδρογόνου. Επιθυμητό χαρακτηριστικό είναι επίσης η αντοχή σε δηλητήρια (όπως το θείο, το χλώριο, και το μονοξείδιο του άνθρακα) που μπορούν να μειώσουν σημαντικά τη ροή, ενώ η ικανότητα κατεργασίας του κράματος προς λεπτά φιλμ ή σωλήνες δε θα πρέπει να υποβαθμίζεται.

Η ανακάλυψη ότι η προσθήκη 20% αργύρου και άνω στο παλλάδιο δημιουργεί κράμα με σταθεροποιημένες διαστάσεις πλέγματος, μιας και η θερμοκρασία της μεταβολής φάσης πέφτει στους 20°C, αποτέλεσε μια μεγάλη καινοτομία στο τομέα. Ανακαλύφθηκε επίσης ότι ο άργυρος βελτιώνει τη διαπερατότητα του παλλάδιου στο υδρογόνο, ενισχύοντας το ρυθμό διάχυσής του. Ο ρυθμός αυτός βρέθηκε να μεγιστοποιείται για περιεχόμενο αργύρου περίπου 23-25%, ενώ η διαπερατότητα στις τιμές αυτές έως και διπλασιάζεται (συγκριτικά με το καθαρό παλλάδιο). Αυξανόμενου όμως του περιεχομένου πάνω από ένα ποσοστό, η διαπερατότητα αρχίζει και μειώνεται.



Διάγραμμα 17: Σύγκριση διαγραμμάτων φάσεων παλλάδιου για χρυσό, άργυρο και πλατίνα

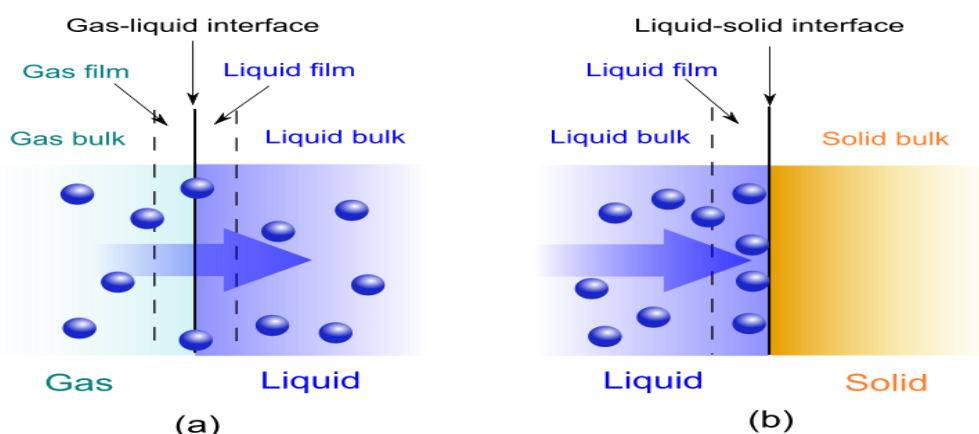
Η κορυφή που εμφανίζεται στα κράματα με άργυρο είναι εξαιρετικά υψηλή συγκριτικά με τα κράματα με χρυσό και με χαλκό, που είναι άλλα στοιχεία της ομάδας IB του περιοδικού πίνακα και έχουν εξίσου μελετηθεί ως υποψήφια δεύτερα υλικά. Συγκεκριμένα για το χρυσό, προσθήκη ως και 20% στη σύσταση του κράματος βρέθηκε να βελτιώνει τη διαπερατότητα, μα η επίδραση αντιστρέφεται για μεγαλύτερα ποσοστά. Παρόλα αυτά, τα κράματα παλλάδιου-χρυσού προκύπτουν ανθεκτικότερα σε δηλητηρίαση από θείο με αποτέλεσμα να αποτελούν ενδιαφέρουσες εναλλακτικές για αέρια με συγκεντρώσεις υδρόθειου, παρά τα υποδεέστερα χαρακτηριστικά τους όσον αφορά τη ροή.

Όσον αφορά στο χαλκό, τα συμπεράσματα είναι αντίστοιχα, με βέλτιστα αποτελέσματα για φορτίο 40%, όπου και υφίσταται ένα απότομο μέγιστο, που σχετίζεται με τη δομή του πλέγματος της α-φάσης του κράματος. Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί πως το κόστος του παλλαδίου είναι μεγαλύτερο από του χρυσού, του αργύρου και του χαλκού, με αποτέλεσμα η χρήση κραμάτων να προσφέρει και οικονομικά οφέλη.

3.4 Διαχωρισμός μέσω απορρόφησης

3.4.1 Εισαγωγή

Η απορρόφηση είναι η διεργασία κατά την οποία μια ουσία ενσωματώνεται σε μια άλλη, διαφορετικής φάσης, ομοιόμορφα ανά τον όγκο της, όπως κάποιο αέριο διαλυόμενο σε ένα υγρό. Η ενσωμάτωση αυτή μπορεί να γίνεται είτε μέσω φυσικής πρόσδεσης είτε μέσω δημιουργίας (χημικών) δεσμών. Απορρόφηση μπορεί να πραγματοποιηθεί επίσης και μεταξύ ενός υγρού κι ενός στερεού (πχ σε τζελ), και διαφοροποιείται από τη προσρόφηση, η οποία αντιστοιχεί σε επιφανειακή πρόσδεση κάποιας ουσίας σε μια άλλη στερεή (στους πόρους της).



Σχήμα 25: Απεικόνιση και σύγκριση απορρόφησης και προσρόφησης

Τυπική εφαρμογή είναι ο καθαρισμός των καυσαερίων από τους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς ή του αντλούμενου φυσικού αερίου από όξινα αέρια, όπως το υδρόθειο και το διοξείδιο του άνθρακα. Επίσης, χρήση βρίσκει κατά βιομηχανική παραγωγή αμμωνίας για τη δέσμευση του υδρόθειου.

3.4.2 Αρχή λειτουργίας

Η απορρόφηση αερίων αποτελεί μια διαδικασία κατά την οποία ένα αέριο μίγμα έρχεται σε επαφή τυπικά με ένα υγρό μη πτητικό, με σκοπό την επιλεκτική διάλυση ενός ή περισσοτέρων συστατικών του σε αυτό, και τη δημιουργία έτσι ενός

διαλύματος. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το υγρό είναι χημικά αντιδραστικό με αποτέλεσμα να δεσμεύει σε αυτό τις διαλυόμενες ουσίες.

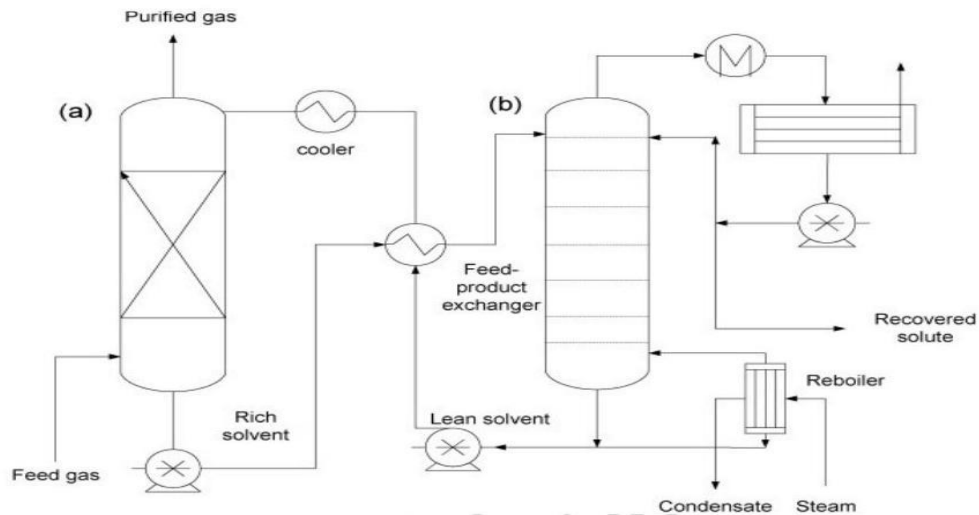
Κατά τη μεταφορά μάζας που λαμβάνει χώρα στη διεργασία αυτή, τα συστατικά του αερίου που ενσωματώνονται στην υγρή φάση λέγεται πως απορροφώνται από το υγρό. Το αντίθετο συμβαίνει κατά την εκρόφιση, όπου η μεταφορά μάζας γίνεται από την υγρή προς την αέρια φάση. Σε κάθε περίπτωση, το σύστημα θεωρείται πως λειτουργεί ισοθερμοκρασιακά ενώ το υγρό θεωρείται μη πτητικό, με αποτέλεσμα τη μη μεταφορά μορίων από την υγρή στην αέρια φάση. Τέλος, τα συστατικά του αερίου μίγματος που τελικά δεν ενσωματώνονται στο υγρό θεωρούνται μη διαλυτά σε αυτό.

Η απορρόφιση αερίων τυπικά στοχεύει στο διαχωρισμό όξινων προσμίξεων από αέρια ρεύματα. Πρόκειται για ενώσεις όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το υδρόθειο (H_2S), το διοξείδιο του θείου (SO_2) και ορισμένες άλλες οργανικές ενώσεις που μπορεί να περιέχουν θείο. Σημαντικότερες είναι οι πρώτες δύο ενώσεις, που απαντώνται συνήθως σε συγκεντρώσεις εύρους 5-15% για ποικίλα μίγματα αερίων εμφανιζόμενων σε βιομηχανικές δραστηριότητες. Εξίσου συχνή “ακαθαρσία” είναι το νερό, που μπορεί να αφαιρεθεί είτε μέσω προσρόφισης είτε μέσω απορρόφισης. Άλλες τέτοιες “ακαθαρσίες” ενδεχεται να αποτελούν το οξυγόνο, το άζωτο και η αμμωνία ανά περίπτωση.

Η επιλογή του υγρού απορροφητή (απορροφητικού υλικού) εξαρτάται από τις επιμέρους συγκεντρώσεις στο αέριο ρεύμα και από τον επιθυμητό βαθμό καθαρισμού (αποδεκτό ποσοστό προσμίξεων στο τελικό ρεύμα).

- Για υψηλό τέτοιο ποσοστό, της τάξης του 10-50%, συχνά οι ενώσεις αυτές μπορούν να διαλυθούν κατά ένα μεγάλο βαθμό σε ένα μη πτητικό και μη αντιδραστικό υγρό. Ένα τέτοιο υγρό καλείται φυσικός διαλύτης.
- Για χαμηλότερες συγκεντρώσεις, της τάξης του 1%, προτιμάται η χρήση υγρού, το οποίο να πραγματοποιεί ταχέως αντιστρεπτές αντιδράσεις με τις ακαθαρσίες αυτές. Ένα τέτοιο αντιδραστικό υγρό καλείται χημικός διαλύτης.
- Για ακόμα χαμηλότερες συγκεντρώσεις, ενδέχεται να χρησιμοποιηθεί υγρό που να αντιδρά μη αναστρέψιμα – πρόκειται για μια ακριβή εναλλακτική λύση, που μπορεί επίσης να παράγει και στερεά απόβλητα.

Και στις δύο περιπτώσεις πάντως, τελικά θα προκύψει υγρό με δεσμευμένες τις ακαθαρσίες σε μεγάλες συγκεντρώσεις.



Σχήμα 26: Διάταξη διαχωρισμού αερίων μέσω απορρόφησης

Η ανάκτηση του απορροφητικού (εκρόφηση – εκγύμνωση) συνήθως επιτυγχάνεται με τη θέρμανση του ρευστού, ώστε οι ακαθαρσίες να εξατμιστούν και να απελευθερωθούν με τη μορφή φυσαλίδων. Η διαδικασία αυτή μπορεί να ενισχυθεί με τη διοχέτευση ενός αδρανούς αερίου στο θερμασμένο ρευστό, ώστε να συμπαρασύρει τις ακαθαρσίες. Το κόστος όμως της θέρμανσης αυτής είναι υψηλό, με αποτέλεσμα να αναζητούνται κι άλλες μέθοδοι για μεγάλες παροχές. Καθώς η μεταβολή της πίεσης είναι συνήθως φθηνότερη από την μεταβολή της θερμοκρασίας, έμφαση δίνεται στην έρευνα απορροφητικών υλικών ευαίσθητων στη μεταβολή της πίεσης.

3.4.3 Περιγραφή του συστήματος

Οι διεργασίες της απορρόφησης και της εκγύμνωσης πραγματοποιούνται σε διατάξεις που ονομάζονται πύργοι. Ο υγρός διαλύτης εισέρχεται από τη κορυφή ενώ το αέριο ρεύμα εισέρχεται από τον πυθμένα. Το διάλυμα ρέει κατά αντιστροφή με το υπόλοιπο αέριο, που απομακρύνεται από τη κορυφή του πύργου, και κατόπιν απομακρύνεται από το πυθμένα. Ένας δεύτερος πύργος σε σειρά για αναγέννηση ή εκρόφηση ανακτά το διαλύτη για ανακύκλωση και τη διαλυμένη ουσία ως προϊόν.

Κατά το σχεδιασμό των διατάξεων απορρόφησης (και εκρόφησης), η παροχή του αερίου ρεύματος, η συγκέντρωσή του, και η πίεση της λειτουργίας συνήθως καθορίζονται από τις συνθήκες της διεργασίας. Η πτώση πίεσης στον απορροφητή, ο βαθμός ανάκτησης, και η επιλογή του διαλύτη βρίσκονται στις προδιαγραφές ή είναι κατασκευαστικές παράμετροι. Στο σχεδιασμό θα πρέπει να αποφασιστεί πώς θα είναι το εσωτερικό του πύργου, το ύψος και η διάμετρος της συσκευής, ο λόγος αερίου/υγρού κ.α.

Οι τυπικότερες διατάξεις τέτοιων πύργων είναι οι στήλες με πληρωτικό υλικό και οι στήλες με δίσκους, με τις μεν να προτιμώνται λόγω της μεγάλης διεπιφάνειας

υγρού-αερίων που επιτυγχάνεται. Γενικά, πληρωτικού υλικού χρησιμοποιούνται για στήλες μικρής διαμέτρου (< 1 m), διαβρωτικές εργασίες και για χαμηλή πτώση πίεσης, ενώ δίσκων χρησιμοποιούνται για διαμέτρους μεγαλύτερους του 1 m, μικρές παροχές υγρού, καθώς και εκεί που επιθυμείται εσωτερική ψύξη.

Το ύψος των στηλών καθορίζεται από τις συνθήκες μεταφοράς μάζας που επιτυγχάνονται. Επίσης, συχνά το υγρό είναι χημικά αντιδραστικό, δεσμεύοντας τα αέρια που διαλύονται σε αυτό. Κατά την απορρόφηση η πίεση λειτουργίας θα πρέπει να είναι υψηλή και θερμοκρασία λειτουργίας χαμηλή ώστε να μειώνεται ο απαραίτητος αριθμός των βαθμίδων και να βελτιώνεται η ροή απορρόφησης – το αντίθετο ισχύει για την εκρόφηση. Θα πρέπει βέβαια η πίεση και η θερμοκρασία να μην είναι υπερβολικά υψηλές και χαμηλές αντίστοιχα, ώστε να συμπυκνώνεται η αέρια τροφοδοσία.

Ως πληρωτικό υλικό χρησιμοποιούνται κομμάτια ενός αδρανούς υλικού, στοιβαγμένα είτε τυχαία είτε σε συγκεκριμένες δομές/διατάξεις. Αν και η πρώτη περίπτωση είναι συνηθέστερη και φθηνότερη, η δεύτερη είναι αποδοτικότερη έως και κατά 30%. Σε κάθε περίπτωση, το ζητούμενο είναι η υψηλή παροχή του ρευστού και η μεγάλη διεπιφάνεια υγρού και αερίων. Οι δύο όμως αυτές ιδιότητες είναι αντιφατικές μεταξύ τους, καθώς η υψηλή παροχή ρευστού αντιστοιχεί σε λίγα και μεγάλα κανάλια στη στήλη ενώ η μεγάλη διεπιφάνεια σε πολλά μικρά κανάλια. Συνεπώς, προκειμένου να επιτευχθεί γρήγορη ροή σε μεγάλη διεπιφάνεια, χρειάζονται κάθε φορά σχεδιαστικοί συμβιβασμοί.

3.4.4 Απορρόφηση για διαχωρισμό H_2 και CO_2 από CH_4

Η διαφοροποίηση στη διαλυτότητα του κάθε συστατικού είναι αποτέλεσμα των διαφορετικών ενδομοριακών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ της κάθε διαλυόμενης αέριας ουσίας και του εκάστοτε υγρού διαλύτη. Γι' αυτό το λόγο, διαφορετικός διαλύτης κάθε φορά θα ευνοεί περισσότερο ή λιγότερο το διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα ή του υδρογόνου.

Ο διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα από ρεύματα φυσικού αερίου, και γενικότερα η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα μέσω απορρόφησης, αποτελεί διεργασία τεχνολογικά ώριμη και εμπορική. Σε βιομηχανικό μάλιστα επίπεδο, αποτελεί τη συνηθέστερη τεχνολογία δέσμευσης, είτε με τη φυσική είτε με τη χημική οδό.

Ο διαχωρισμός του υδρογόνου από ρεύματα φυσικού αερίου είναι μια διαδικασία δυσκολότερη. Παλαιότερα, κάτι τέτοιο γινόταν μέσω αντιρροής του αερίου μίγματος με ρεύμα υγρού αζώτου, το οποίο και απορροφούσε το μεθάνιο. Για τα δεδομένα της βιομηχανικής αμμωνιοσύνθεσης η μέθοδος αυτή ήταν επαρκής, μιας και δεν αποτελούσαν πρόβλημα οι προσμίξεις αζώτου που προέκυπταν στο ρεύμα

του διαχωρισμένου υδρογόνου. Σήμερα η έρευνα επικεντρώνεται σε διαλύτες με σημαντική διαλυτότητα για μεθάνιο και όσο το δυνατό πιο χαμηλή για υδρογόνο. Τέτοιες ενώσεις έχουν βρεθεί να είναι ο υγροποιημένος άνθρακας και υδρογονάνθρακες όπως το αιθάνιο και το προπάνιο, όπου κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες (χαμηλής τυπικά θερμοκρασίας) ευνοούν εξαιρετικά την απορρόφηση του μεθανίου κι ελάχιστα του υδρογόνου.

3.4.5 Τύποι απορρόφησης

Υπάρχουν δύο τύποι διεργασιών απορρόφησης, ανάλογα με το αν υφίσταται χημική αντίδραση μεταξύ του διαλύτη και των διαλυόμενων ουσιών. Η περίπτωση όπου ο διαλύτης δεν αντιδρά με τις διαλυόμενες ουσίες αντιστοιχεί στη φυσική απορρόφηση ενώ όταν πραγματοποιείται κάποια χημική αντίδραση μεταξύ τους σε χημική απορρόφηση.

Οποιοσδήποτε από τους δύο τύπους μπορεί να είναι αντιστρεπτός ή μη. Για παράδειγμα, η φυσική απορρόφηση μικρών ποσοτήτων οξυγόνου στο νερό μπορεί να αντιστραφεί θερμαίνοντάς το. Η αντιδραστική απορρόφηση όξινων αερίων από υδατικά διαλύματα αιθυλαμινών μπορεί να αντιστραφεί με απόσταξη του διαλύματος. Η αντιδραστική απορρόφηση όμως του διοξειδίου του άνθρακα από υδροξείδιο του νατρίου δεν είναι αντιστρέψιμη (εξουδετέρωση και κατακρίμνηση άλατος) ή οικονομική διεργασία, κι έχει νόημα μόνο για πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

3.4.5.1 Φυσική απορρόφηση

Η φυσική απορρόφηση ενός αερίου έχει να κάνει με τη μεταφορά μάζας που υφίσταται μεταξύ του αερίου μίγματος και του υγρού, καθώς και με τον ρυθμό με τον οποίο το αέριο διαχέεται στο υγρό. Οι παράμετροι από τις οποίες εξαρτάται είναι η πίεση, η θερμοκρασία και η διαλυτότητα του κάθε αερίου στο εκάστοτε απορροφητικό υλικό.

Τυπικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι το νερό και διάφοροι υδρογονάνθρακες.

Οι φυσικοί διαλύτες είναι ευκολότεροι στην αναγέννηση, όμως θεωρείται ότι δεσμεύουν λιγότερες προσμίξεις από το αρχικό ρεύμα.

3.4.5.2 Χημική απορρόφηση

Η χημική απορρόφηση υπονοεί τη πραγματοποίηση χημικής αντίδρασης μεταξύ του απορροφητή και της απορροφώμενης ουσίας. Ορισμένες φορές, μπορεί και να υφίσταται παράλληλα με τη φυσική απορρόφηση. Οι παράμετροι από τις οποίες εξαρτάται, πέραν της θερμοκρασίας και της πίεσης, είναι η στοιχειομετρία της αντίδρασης και η συγκέντρωση των αντιδρώντων.

Οι χημικές αντιδράσεις μπορούν να βελτιώσουν το ρυθμό απορρόφησης, τη χωρητικότητα του διαλύτη καθώς και την επιλεκτικότητα ως προς τη δέσμευση συγκεκριμένων ειδών αερίων. Μπορούν επίσης να μετατρέψουν επιβλαβείς χημικές ενώσεις σε πιο ασφαλείς μορφές.

Τυπικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι υδατικά διαλύματα monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), diethyleneglycol (DEG) ή triethyleneglycol (TEG), όπου μια αντιστρέψιμη χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ POWER-TO-GAS ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

4.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό μοντελοποιείται η εφαρμογή της τεχνολογίας power-to-gas στο βόρειο σύστημα, χρησιμοποιώντας υδρογόνο που παράγεται από το ρεύμα τοπικών ΑΠΕ και διοξείδιο του άνθρακα που έχει δεσμευτεί από τους θερμικούς σταθμούς της βόρειας Ελλάδας.

4.2 Πηγές προέλευσης CO₂ και H₂

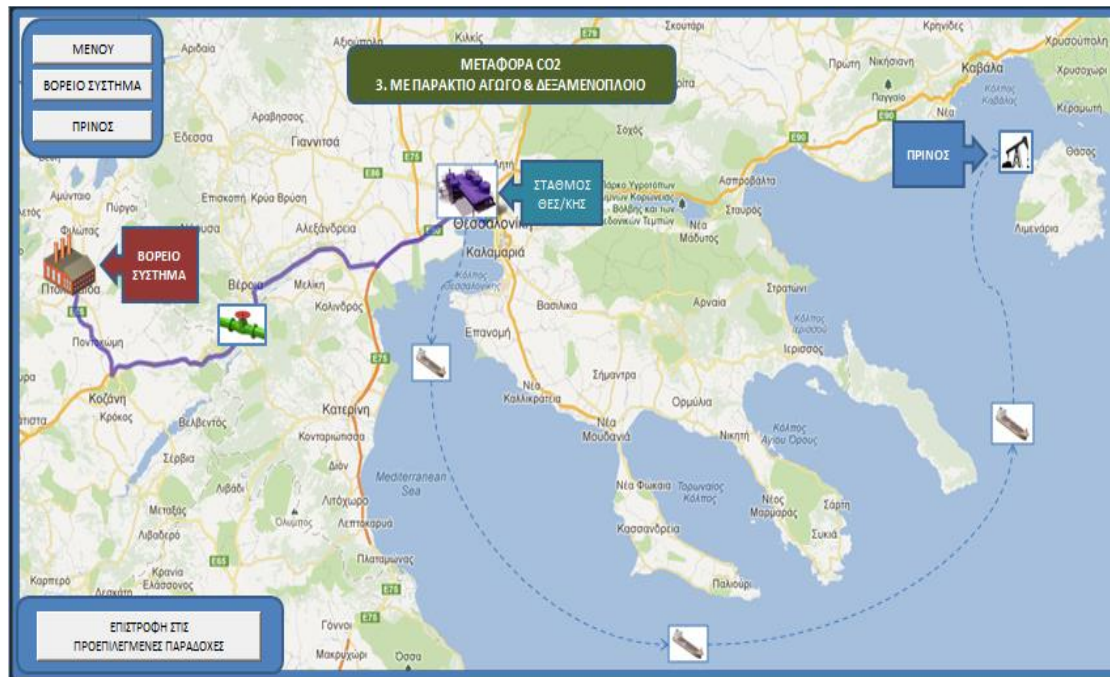
Σύμφωνα με την αντίδραση της μεθανοποίησης $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$, τα απαραίτητα συστατικά που πρέπει να τροφοδοτηθούν ως αντιδρώντα είναι το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα. Το πρώτο δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση ενώ το δεύτερο υπάρχει, αλλά ως πολύ αραιό συστατικό του ατμοσφαιρικού αέρα. Στην παρούσα διπλωματική:

- Η παραγωγή του υδρογόνου θα γίνει μέσω ηλεκτρόλυσης, με το ηλεκτρικό ρεύμα να προέρχεται από εγκατεστημένες ΑΠΕ. Έτσι, το παραγόμενο υδρογόνο, και κατά συνέπεια το SNG, θα έχει ανανεώσιμο χαρακτήρα.
- Η απομόνωση του διοξειδίου του άνθρακα είναι εξαιρετικά ενεργοβόρα να γίνει από τον ατμοσφαιρικό αέρα, καθώς η χαμηλή του συγκέντρωση εκεί θα απαιτούσε τεράστιες και ακριβές μονάδες. Συνίσταται λοιπόν η δέσμευσή του σε εστίες παραγωγής του, όπως οι θερμικοί σταθμοί, όπου η συγκέντρωσή του είναι σαφώς μεγαλύτερη (~ 4- 14%, ανάλογα το καύσιμο και το τύπο του θερμικού σταθμού).

Οι αξιοποιήσιμες παροχές των δύο αντιδρώντων που θα προκύψουν, θα πρέπει κατόπιν να συγκριθούν αναμεταξύ τους με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης. Έτσι, αυτό που θα καθορίσει τις τελικές παροχές θα είναι το υποστοιχειομετρικό συστατικό.

4.3 Το δίκτυο του CO₂

Στην εργασία «ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ CO₂ ΓΙΑ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ» μελετήθηκαν σενάρια δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα από το βόρειο σύστημα ηλεκτροπαραγωγής, και η μεταφορά του προς ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου στα κοιτάσματα του Πρίνου. Από τα σενάρια αυτά, βέλτιστο κρίθηκε εκείνο που πρότεινε τη μεταφορά του με υπέργειο αγωγό έως έξω από τη Θεσσαλονίκη, και τη διανομή του από εκεί ως τη Θάσο με δεξαμενόπλοια, δεδομένης της γεωγραφίας της περιοχής υλοποίησης. [4]



Σχήμα 27: Σχηματική απεικόνιση συστήματος διανομής CO₂ [4]

4.3.1 Περιγραφή του συστήματος

Το δεσμευόμενο αέριο είναι υψηλής καθαρότητας (>99.9% χάρη στη τεχνολογία δέσμευσης των αμινών από τα καυσαέρια των σταθμών), οπότε δε συνοδεύεται από επιβλαβείς ενώσεις που μπορούν να δράσουν ως δηλητήρια καταλυτών (για παράδειγμα το υδρόθειο). Τεχνικά, προτιμάται η μεταφορά του σε συνθήκες υψηλής πίεσης στους αγωγούς και χαμηλής θερμοκρασίας στα δεξαμενόπλοια. Συνεπώς, στους μεν βρίσκεται συνήθως σε κατάσταση υπερκρίσιμου ρευστού (όπου η πυκνότητα είναι σχετικά υψηλή και το ιξώδες σχετικά χαμηλό) ενώ στα δε υγροποιημένο.

Σημείωση: Γενικά πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία δεν υφίστανται ξεχωριστά υγρή ή αέρια φάση. Η περιοχή της υπερκρίσιμης φάσης είναι σε πιέσεις και θερμοκρασίες πάνω από τις κρίσιμες και η «πυκνή» φάση σε πιέσεις πάνω από την κρίσιμη αλλά θερμοκρασίες κάτω από την κρίσιμη. [4]

Καθώς από τα δύο υποσυστήματα μεταφοράς είναι πρακτικότερη η απομάστευση του διοξειδίου του άνθρακα από το παράκτιο αγωγό, είναι ευνόητο πως η μελέτη της μεθανοποίησης θα εστιάσει σε αυτόν. Οι προδιαγραφές μεταφοράς είναι πίεση 125 bar και θερμοκρασία 24,25°C, ενώ ο αγωγός έχει την ικανότητα μεταφοράς μάζας 67 kg/s.

4.3.2 Προκαταρκτικοί υπολογισμοί

Οι υπολογισμοί θα πραγματοποιηθούν μέσω παροχών κανονικών κυβικών μέτρων ή αντίστοιχα μέσω παροχών mol, ώστε να μπορούν να είναι μεταξύ τους συγκρίσιμες μεταξύ διαφόρων θέσεων, ανεξαρτήτως των συνθηκών που επικρατούν σε αυτές. Εξάλλου, οι εκφράσεις αυτές είναι πολύ βολικές κατά τους υπολογισμούς στις χημικές αντιδράσεις.

Σύμφωνα με τη καταστατική εξίσωση, ισχύει $pV = nRT$, οπότε για τις παροχές μετατρέπεται σε $pQ = NRT$, με p [Pa] τη πίεση, Q [m³/s] την ογκομετρική παροχή, T [K] τη θερμοκρασία, R [J/K mol] τη σταθερά των αερίων και N [mol/s] τη παροχή κατά mole.

Για πίεση 1 atm και θερμοκρασία 0°C, οι συνθήκες ονομάζονται πρότυπες. Καθώς λοιπόν τα υπόλοιπα μεγέθη της καταστατικής εξίσωσης είναι καθορισμένα, η μετάβαση από παροχή mole σε παροχή κανονικού όγκου είναι μια απλή αναλογία. Επίσης, η παροχή μάζας, η οποία επίσης δε μεταβάλλεται από τις συνθήκες (σύμφωνα με την αρχή διατήρησής της), μπορεί να υπολογιστεί σε οποιαδήποτε θέση πολλαπλασιάζοντας τη παροχή όγκου με τη πυκνότητα που της αντιστοιχεί.

Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, για πυκνότητα διοξειδίου του άνθρακα σε κανονικές συνθήκες $\rho=1,963$ kg/m³, προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα:

m (kg/s)	ρ (kg/m ³) STP	Q (m ³ /h) STP	N (mol/h)
67	1,963	122862,5	5481818,2

Πίνακας 3: χαρακτηριστικά και ιδιότητες του τροφοδοτούμενου CO₂

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, θα χρειαζόταν τετραπλάσιο (από στοιχειομετρία) υδρογόνο, δηλαδή παροχή 21927272,7 mol/h.

Σημείωση: εναλλακτικά, θα μπορούσαν να είχαν χρησιμοποιηθεί οι κανονικές συνθήκες ως συνθήκες αναφοράς, δηλαδή πίεση 1 atm και θερμοκρασία 20°C.

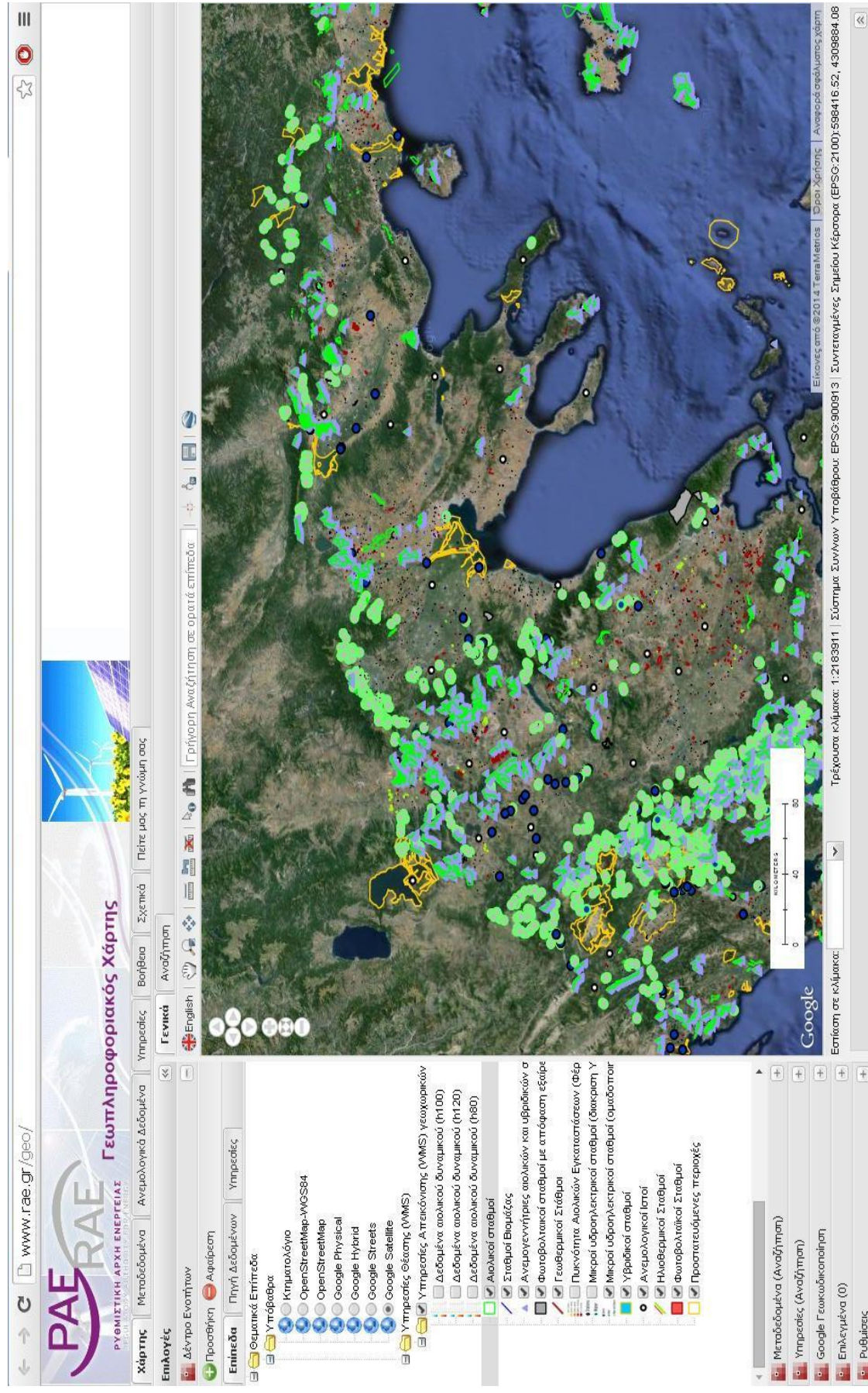
4.4 Οι εγκατεστημένες ΑΠΕ

Το “πράσινο” υδρογόνο θα είναι προϊόν ρεύματος ηλεκτρόλυσης, προερχόμενο από μονάδες ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Τέτοιες μονάδες είναι τα φωτοβολταϊκά συστήματα, οι ανεμογεννήτριες, η βιομάζα και τα μικρά υδροηλεκτρικά (τα μεγάλα δε θεωρούνται ΑΠΕ λόγω των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκύπτουν από τη κατασκευή τους).

Η περιοχή μελέτης εστιάστηκε στα γεωγραφικά διαμερίσματα της Μακεδονίας και της Θράκης, και άντλησε στοιχεία από τα αρχεία της ΡΑΕ σχετικά με τις προαναφερθείσες τεχνολογίες. Οι αιτήσεις για εγκατάσταση τέτοιων συστημάτων, που παρουσιάζονται στη συνέχεια, βρέθηκαν και ταξινομήθηκαν ανάλογα τον τύπο της τεχνολογίας και το στάδιο αξιολόγησης που έχουν περάσει.

Επίσης, στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται κι ένα εργαλείο της ιστοσελίδας (<http://www.rae.gr/geo/>), που πρόκειται στην ουσία για έναν γεωπληροφοριακό χάρτη που απεικονίζει με σχηματικό και χρωματικό κώδικα τις διάφορες αιτήσεις ανά περιοχή.

Ο χάρτης αυτός περιλαμβάνει αιολικά πάρκα όπως και μεμονωμένες ανεμογεννήτριες αιολικών και υβριδικών σταθμών, φωτοβολταϊκά πάρκα και σταθμούς, σταθμούς βιομάζας και γεωθερμίας, καθώς επίσης και μικρά υδροηλεκτρικά έργα και υβριδικές μονάδες. Υπάρχουν και άλλα δεδομένα για εγκαταστάσεις όπως ανεμολογικοί ιστοί και ηλιοθερμικοί σταθμοί



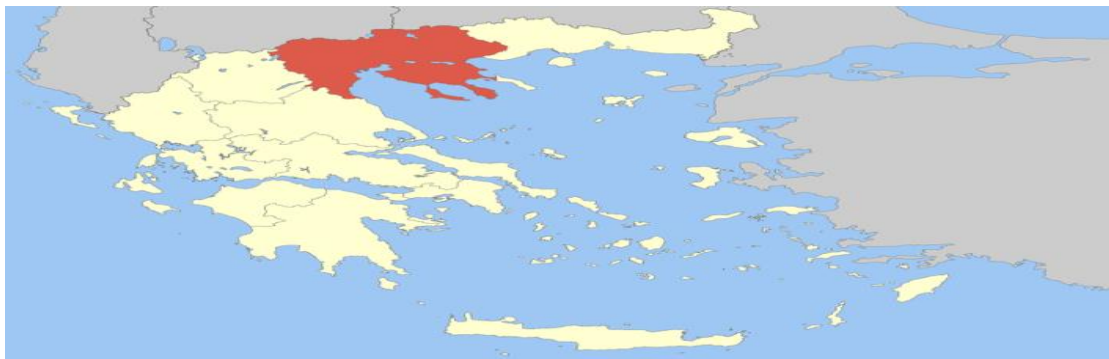
Σχήμα 28: Γεωπληροφοριακός χάρτης ΑΠΕ της ΡΑΕ

4.4.1 Περιγραφή του συστήματος

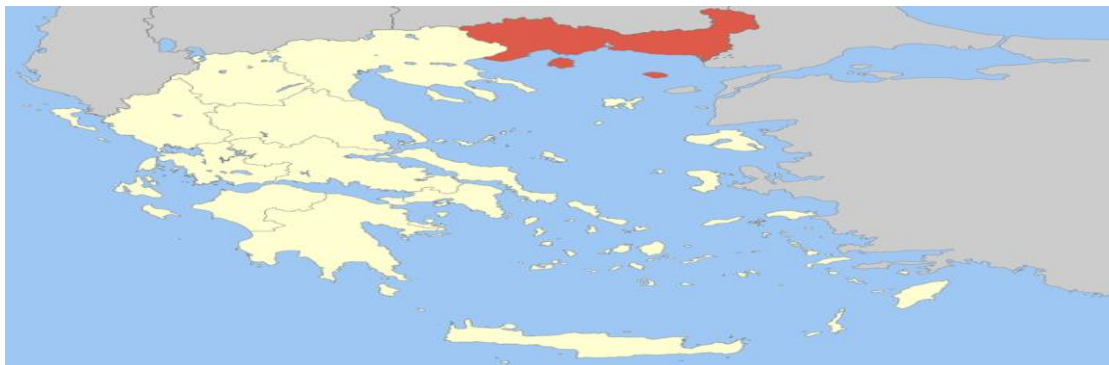
Ως περιοχή μελέτης επιλέχθηκαν οι περιφέρειες της Δυτικής, της Κεντρικής και της Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης.



Σχήμα 29: Γεωγραφική απεικόνιση Δυτικής Μακεδονίας



Σχήμα 30: Γεωγραφική απεικόνιση Κεντρικής Μακεδονίας



Σχήμα 31: Γεωγραφική απεικόνιση Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης

Τα κριτήρια της επιλογής αυτής είναι τα εξής δύο:

- ✓ Ο αγωγός που προτάθηκε από την εργασία «ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ CO₂ ΓΙΑ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ» και πάνω στον οποίο βασίστηκε και μοντελοποιήθηκε η τροφοδοσία του διοξειδίου του άνθρακα ξεκινά από τους θερμικούς σταθμούς της Δυτικής Μακεδονίας (Μελίτης, Αμυνταίου-Φιλώτα, Πτολεμαΐδας, Καρδιάς και Αγ. Δημητρίου) και καταλήγει λίγο έξω από τη Θεσσαλονίκη.

- ✓ Ο αγωγός του φυσικού αερίου, αφού δεχθεί τα δύο ρεύματα τροφοδοσίας από Ρωσία (Σιδηρόκαστρο) και από Τουρκία (Κήποι), διασχίζει τη Μακεδονία και στη συνέχεια κατευθύνεται προς τα νότια.

Στο βόρειο λοιπόν σύστημα ηλεκτροπαραγωγής, οι ευρύτερες περιοχές που περικλείουν τον αγωγό του φυσικού αερίου και τον αγωγό του διοξειδίου του άνθρακα ανήκουν στη περιοχή μελέτης. Οι εγκατεστημένες ΑΠΕ που βρίσκονται εκεί είναι διασυνδεδεμένες με το δίκτυο, οπότε και το τροφοδοτούν με όλη τη παραγόμενη ενέργειά τους. Αυτή είναι και η ισοδύναμη ενέργεια που θα λαμβάνεται από το δίκτυο για την ηλεκτρόλυση.

Από τα αρχεία της ΡΑΕ, προέκυψε ο ακόλουθος συγκεντρωτικός πίνακας. Αυτός αφορά μόνο σε αιτήσεις για ΑΠΕ που έχουν κατατεθεί στη ΡΑΕ κι έχουν λάβει έως και άδεια λειτουργίας, δηλαδή που έχουν ήδη :

1. θετική αξιολόγηση
2. άδεια παραγωγής
3. ΕΠΟ
4. άδεια εγκατάστασης

Η άδεια λειτουργίας είναι στην ουσία το τελευταίο στάδιο μιας μακρόχρονης σειράς αδειοδοτήσεων που πρέπει να πραγματοποιηθούν, και τα MW που αντιστοιχούν σε αυτά μπορούν στη πράξη να θεωρηθούν ως εγκατεστημένα. Σε μία ενδεχόμενη μελλοντική μελέτη φυσικά, περισσότερες αιτήσεις ενδέχεται να έχουν φτάσει ως το στάδιο της άδειας λειτουργίας, αυξάνοντας έτσι τα ωφέλιμα MW.

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζεται ποσοτικά η αναλογία των αιτήσεων που έχουν λαβει άδεια παραγωγής σε σχέση με τις υπόλοιπες άδειες.

Άδειες	Αιολικά (MW)	ΜΥΗΕ (MW)	Βιομάζα (MW)	Φ/Β (MW)
Με Άδεια Λειτουργίας	305,2	56,6	10,9	48,5
Με Άδεια Εγκατάστασης	309,1	21,4	16,4	202,6
Με ΕΠΟ	677,8	37,5	13,5	493,1
Με Άδεια Παραγωγής	5512,2	269,1	118,3	1621,3
Με Άδεια Παραγωγής + Υπό Αξιολόγηση	10683,1	312,7	159,8	1721,3

Πίνακας 4: Αιτούμενα MW συναρτήση τεχνολογίας και βαθμού αδειοδότησης

Αυτό όμως δε σημαίνει πως η συνολική ισχύς τους είναι και η πραγματικά ωφέλιμη ισχύς με την οποία προμηθεύουν το δίκτυο.

Ακολουθεί ο συγκεντρωτικός πίνακας για τις ΑΠΕ με άδεια λειτουργίας, σύμφωνα με τα στοιχεία από τις βάσεις δεδομένων της ΡΑΕ.

ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ	ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ	Με Άδεια ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	
		Πλήθος	Σύνολο Ισχύος (MW)
Δυτική Μακεδονία	Αιολικά	1	24,0
	ΜΥΗΕ	3	5,0
	Βιομάζα	0	0,0
	Γεωθερμία	0	0,0
	Φ/Β	4	7,8
	Ηλιοθερμικά	0	0,0
ΣΥΝΟΛΟ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΣ		8	36,8
Κεντρική Μακεδονία	Αιολικά	3	41,0
	ΜΥΗΕ	30	48,6
	Βιομάζα	3	10,9
	Γεωθερμία	0	0,0
	Φ/Β	13	15,2
	Ηλιοθερμικά	0	0,0
ΣΥΝΟΛΟ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΣ		49	115,7
Ανατολική Μακεδονία και Θράκη	Αιολικά	13	240,2
	ΜΥΗΕ	3	3,0
	Βιομάζα	0	0,0
	Γεωθερμία	0	0,0
	Φ/Β	11	25,5
	Ηλιοθερμικά	0	0,0
ΣΥΝΟΛΟ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΣ		27	268,7
ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΕΛΕΤΗΣ (ΒΟΡΕΙΟ ΣΥΣΤΗΜΑ)	Αιολικά	17	305,2
	ΜΥΗΕ	36	56,6
	Βιομάζα	3	10,9
	Γεωθερμία	0	0
	Φ/Β	28	48,5
	Ηλιοθερμικά	0	0

Πίνακας 5: MW με άδεια λειτουργίας συναρτήση τεχνολογίας ΑΠΕ

4.4.2 Προκαταρκτικοί υπολογισμοί

Στη πραγματικότητα, ο κυμαινόμενος χαρακτήρας που χαρακτηρίζει τις ΑΠΕ εκφράζεται με έναν συντελεστή εκμεταλλευσιμότητας για τη κάθε τεχνολογία, που πολλαπλασιαζόμενος με την αντίστοιχη εγκατεστημένη ισχύ δίνει την ισχύ που πρακτικά εισάγεται στο δίκτυο. Μέσω του συντελεστή αυτού μπορούν να εκφραστούν φαινόμενα όπως:

- η μεταβαλλόμενη ταχύτητα του αέρα, και καταστάσεις όπως η νηνημία
- η μεταβαλλόμενη ροή των ποταμών, λόγω υδατοπτώσεων ή ξηρασίας
- η μεταβαλλόμενη ηλιοφάνεια, τόσο κατά την ημέρα/νύχτα όσο και εποχιακά

Για αυτό το λόγο, ορίζονται συντελεστές εκμεταλλευσιμότητας για τη κάθε τεχνολογία, οι οποίοι αντικατοπτρίζουν το ωφέλιμο ποσοστό της ισχύος που παρέχεται στο δίκτυο έναντι της εγκατεστημένης.

Η κάθε όμως ΑΠΕ χαρακτηρίζεται από διαφορετική εγγυημένη τιμή αγοράς ρεύματος από τον παραγωγό, στα πλαίσια προώθησης επιμέρους τεχνολογιών ένεκεν κοινωνικοπολιτικών και τεχνοοικονομικών κριτηρίων (<http://www.lagie.gr/>).

Αντιπροσωπευτικές τιμές για τους συντελεστές αυτούς δίνονται στον ακόλουθο πίνακα, καθώς και η προκύπτουσα ωφέλιμη ισχύς και το κόστος που της αντιστοιχεί κάθε φορά. Η πραγματική ισχύς που προσδίδεται στο δίκτυο προκύπτει από τη σταθμισμένη ωφέλιμη ισχύ της κάθε τεχνολογίας (ανάλογα με το ποσοστό της επί της συνολικής).

ΑΠΕ	ΕΓΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΗ ΙΣΧΥΣ (MW)	CF (%)	ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ ΙΣΧΥΣ ΣΤΟ ΔΙΚΤΥΟ (MW)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΕ (%)	ΚΟΣΤΟΣ (€/MWh)
Αιολικά	305,2	30	91,6	67,9	87,85
Μικρά Υδροηλεκτρικά	56,6	50	28,3	21,0	87,85
Βιομάζα	10,9	70	7,6	5,7	175
Φωτοβολταϊκά	48,5	15	7,3	5,4	218,49

Πίνακας 6: Συντελεστές εκμεταλλευσιμότητας και τιμολόγηση συναρτήση τεχνολογίας ΑΠΕ

Σταθμίζοντας λοιπόν τις ισχύεις με τους αντίστοιχους συντελεστές εκμετάλλευσης, προκύπτει τελικά ωφέλιμη ισχύς ίση με 134,8 MW και ισοσταθμισμένο κόστος ρεύματος απο ΑΠΕ ίσο με 99,84 €/MWh. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής, παράγραφο 6.3, θα γίνει μια ανάλυση ευαισθητοποίησης για διάφορες τιμές αγοράς ηλεκτρικού ρεύματος.

Όπως θα φανεί από τους παρακάτω υπολογισμούς (παράγραφος 5.1), η παροχή του υδρογόνου θα είναι 1037357,2 mol/h, οπότε θα είναι οι ΑΠΕ εκείνες που θα καθορίσουν τις παροχές. Η στοιχειομετρική παροχή λοιπόν του διοξειδίου του άνθρακα θα είναι το ¼ αυτής, δηλαδή 259339,3 mol/h, που αντιστοιχεί στο 4,73% του διαθέσιμου (από τον αγωγό).

Συνεπώς, η ανάκτηση πετρελαίου θα μπορεί πρακτικά να συνεχίσει να γίνεται όπως προτάθηκε στη μελέτη, με 95,27% διαθεσιμότητα εργαζόμενου μέσου.

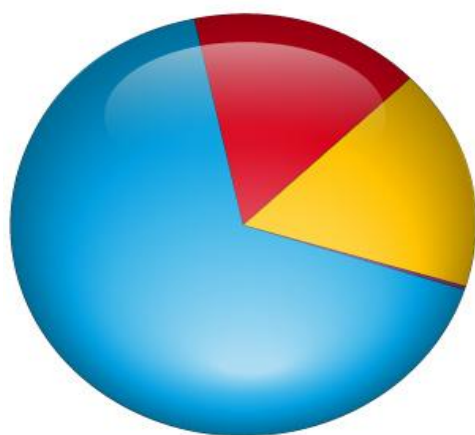
4.5 Το δίκτυο του φυσικού αερίου

Το παραγόμενο SNG οφείλει να πληρεί τις προδιαγραφές του ελληνικού δικτύου φυσικού αερίου. Οι προδιαγραφές αναφέρονται τόσο στις συνθήκες που επικρατούν στον αγωγό (πίεση, θερμοκρασία κ.α), όσο και στη σύσταση του αερίου.

4.5.1 Περιγραφή του συστήματος

Το φυσικό αέριο εισέρχεται στην Ελλάδα από 3 σημεία:

- συμπιεσμένο, μέσω αγωγού στο Σιδηρόκαστρο, από την ρωσική εταιρία παροχής Gazprom
- συμπιεσμένο, μέσω αγωγού στους Κήπους, από τη τουρκική εταιρία παροχής BOTAS
- υγροποιημένο, μέσω δεξαμενόπλοιων στη Ρεβυθούσα, από την αλγερινή εταιρία παροχής Sonatrach



Συμβολαιοποιημένες Ποσότητες ΔΕΠΑ

67% ■ Gazprom

16% ■ Sonatrach (LNG)

17% ■ BOTAS

Σχήμα 32: Σύσταση μίγματος εισαγόμενου φυσικού αερίου, κατά ΔΕΠΑ

Σύμφωνα με τη ΔΕΠΑ (<http://www.depa.gr/>), η συνολική ποσότητα που εισάγεται ετησίως μπορεί να φτάσει ως και τα 4,2 δισεκατομμύρια Nm³, ενώ η συμμετοχή του κάθε παρόχου είναι αυτή του προηγούμενου σχήματος.

Το ελληνικό δίκτυο φυσικού αερίου απεικονίζεται στο επόμενο σχήμα, με διαφορετικούς χρωματισμούς για τους αγωγούς διανομής αναλόγως με το αν βρίσκονται εν λειτουργία, υπό κατασκευή, υπό βασικό σχεδιασμό ή τέλος, υπό προκαταρκτική μελέτη.



Σχήμα 33: Το ελληνικό σύστημα διανομής φυσικού αερίου, κατά ΔΕΣΦΑ

Οι προδιαγραφές του φυσικού αερίου ποικίλουν ανάλογα με τον πάροχο (ΔΕΣΦΑ, ΔΕΠΑ κ.οκ), μα είναι κοινώς αποδεκτό ότι η συγκέντρωση του μεθανίου θα πρέπει να είναι από 75% και άνω, ενώ του διοξειδίου του άνθρακα από 3% και κάτω. Όσον αφορά στις συνθήκες λειτουργίας, αν και η πίεση σχεδιασμού είναι οι 70 atm, τα 55 barg αντιστοιχούν σε δυνατή πίεση εισόδου στους υποσταθμούς της Θεσσαλονίκης (σύμφωνα με ΔΕΣΦΑ - www.desfa.gr), ενώ οι θερμοκρασίες στον αγωγό κυμαίνονται από 0°C ως 50°C.

Συνεπώς, επιλέχθηκαν ως συνθήκες αναφοράς τα 55 barg και οι 25°C και όρια για διοξείδιο του άνθρακα 3% (max) και 75% (min) για μεθάνιο.

4.6 Περιγραφή της μονάδας power-to-gas

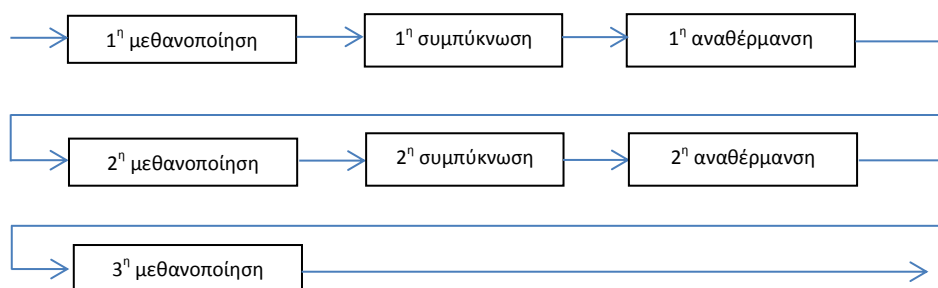
Όπως έχει επεξηγηθεί στη θεωρία, η μεθανοποίηση είναι μια ιδιαίτερα εξώθερμη αντίδραση, που αποδίδει όμως βέλτιστα σε ένα συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών – οι άνω περιορισμοί που τίθενται είναι θερμοδυναμικής φύσεως ενώ οι κάτω χημικής κινητικής. Κρίνεται λοιπόν απαραίτητος ο σχεδιασμός της εγκατάστασης, με τέτοιο τρόπο ώστε ο εκάστοτε αντιδραστήρας να προσεγγίζει την ισοθερμοκρασιακή λειτουργία (έναντι της αδιαβατικής).

Ο σχεδιασμός αυτός βέβαια δεν αρκεί από μόνος του, διότι ένας αντιδραστήρας δεν είναι επαρκώς αποδοτικός ώστε να παράξει αέριο πλούσιο σε μεθάνιο στο επίπεδο των προδιαγραφών του φυσικού αερίου. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιούνται περισσότεροι αντιδραστήρες, σειριακά.

Πέραν όμως του μεθανίου που παράγεται στον καθένα, παράγεται επίσης και νερό. Το νερό στα προϊόντα είναι κάτι το ανεπιθύμητο, καθώς θα οδηγήσει προς τ' αριστερά την ισορροπία στους ακόλουθους αντιδραστήρες (και μάλιστα συσσωρευτικά) ενώ η συγκέντρωσή του ενδέχεται να μπλοκάρει ενεργά κέντρα, δυσκολεύοντας έτσι την αντίδραση. Συνεπώς, μετά από κάθε αντιδραστήρα θα πρέπει μέσω κάποιας διεργασίας να αφαιρείται. Η κυριότερη διεργασία που χρησιμοποιείται γι' αυτό το σκοπό είναι η συμπύκνωση.

Βέβαια, η συμπύκνωση του νερού προϋποθέτει ψύξη του, άρα και απόκλιση από τη θερμοκρασία σχεδιασμού του επόμενου μεθανοποιητή. Συνεπώς, μετά από κάθε συμπυκνωτή θα πρέπει να γίνεται και μία αναθέρμανση, ως το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας της μεθανοποίησης.

Οι διεργασίες λοιπόν αυτές εν γένει είτε απορροφούν είτε αποδίδουν ενέργεια, υπό μορφή θερμότητας. Ο ορθός σχεδιασμός από τον μηχανικό επιβάλλει τη διαχείριση της θερμότητας αυτής, χρησιμοποιώντας τοπικές περισσείες για κάλυψη των αναγκών σε άλλες θέσεις. Θεωρώντας λοιπόν ένα απλουστευτικό διάγραμμα, προκύπτουν ορισμένα προκαταρκτικά συμπεράσματα.



Σχήμα 34: Δομικό διάγραμμα διεργασιών κύκλου μεθανοποίησης

Παρατήρηση: Στο σχήμα σκόπιμα δεν συμπεριλήφθηκαν ο 3^{ος} συμπυκνωτής και αναθερμαντής, διότι στη πραγματικότητα υπεισέρχονται κι άλλοι παράγοντες, όπως ο καθαρισμός του αερίου και οι απαιτούμενες τελικές προδιαγραφές εξόδου του

από την εγκατάσταση. Το σημαντικό είναι το αέριο να εισερχεται σε κάθε μεθανοποιητή ξηρό και εντός του θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Για μονοβηματική θεώρηση συμπύκνωσης και αναθέρμανσης, μπορούν να γίνουν μερικοί προκαταρκτικοί θερμοδυναμικοί υπολογισμοί.

	1 ^η μεθανοποίηση	1 ^η συμπύκνωση	1 ^η αναθέρμανση	2 ^η μεθανοποίηση	2 ^η συμπύκνωση	2 ^η αναθέρμανση	3 ^η μεθανοποίηση
T (K)	573,15	505,4	548,2	548,2	502,10	526,00	526,00
q (kW)	50427,1	4375,5	-635,9	9797,3	683,72	-181,6	1901,8

Πίνακας 7: Θερμικά ισοζύγια ανά χαρακτηριστικές θέσεις της εγκατάστασης

Το πρόσημο είναι θετικό για την έκλυση θερμότητας κι αρνητικό για την απορρόφηση. Η θερμότητα κάθε φορά προκύπτει από τη σχέση $q = \dot{m}\Delta(c_p T)$, μεταξύ της θερμοκρασίας εξόδου (λειτουργίας) από τον προηγούμενο μεθανοποιητή και της θερμοκρασίας κορεσμού για τη συμπύκνωση, και, μεταξύ της θερμοκρασίας κορεσμού και της θερμοκρασίας εισόδου (λειτουργίας) στον επόμενο μεθανοποιητή για την αναθέρμανση.

Είναι εμφανές πως η θερμότητα από κάθε συμπύκνωση επαρκεί για τις ανάγκες της επόμενης αναθέρμανσης, ενώ η θερμότητα από τις μεθανοποιήσεις, που είναι και σημαντικά μεγαλύτερη, μπορεί να αξιοποιηθεί ατόφια. Έτσι, η περισσευούμενη αυτή θερμότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε άλλα σημεία της εγκατάστασης, όπως για τη προθέρμανση των αντιδρώντων.

4.6.1 Συστατικά τμήματα της εγκατάστασης

Τα βασικά συστατικά μέρη μιας εγκατάστασης power-to-gas είναι το σύστημα ηλεκτρόλυσης, το σύστημα μεθανοποίησης και το σύστημα καθαρισμού των αερίων. Επίσης, είναι ακόμα απαραίτητα ένα σύστημα ψύξης-θέρμανσης καθώς και Η/Μ εξοπλισμός.

- Το σύστημα της ηλεκτρόλυσης θα αποτελείται από τις μονάδες τύπου PEM, οι οποίες θα λειτουργούν σε παράλληλη συνδεσμολογία, παράγοντας έτσι αθροιστικά υδρογόνο και οξυγόνο. Το υδρογόνο υψηλής πίεσης που θα προκύπτει θα στέλνεται για προθέρμανση και κατόπιν για μεθανοποίηση ενώ το οξυγόνο μπορεί να αποθηκεύεται ή να αποβάλλεται στο περιβάλλον. Στο σύστημα θα πρέπει να εμπεριέχεται επίσης ένα υποσύστημα καθαρισμού του νερού τροφοδοσίας, καθώς οι πολυμερείς μεμβράνες παρουσιάζουν μηδαμινή αντοχή σε ακαθαρσίες.
- Το σύστημα της μεθανοποίησης θα αποτελείται από αντιδραστήρες στη σειρά, στους οποίους το διοξείδιο του άνθρακα θα αντιδρά με υδρογόνο και θα

παράγεται νερό. Τα αντιδρώντα θα τροφοδοτούνται από τις μονάδες ηλεκτρόλυσης και από τον αγωγό CO₂, αφού προηγουμένως αποκτήσουν τη πίεση και θερμοκρασία των προδιαγραφών του πρώτου αντιδραστήρα. Εξερχόμενο από το κάθε αντιδραστήρα (πλην του τελευταίου), το μίγμα των αερίων θα οδηγείται σε συμπυκνωτή, όπου θα ψύχεται μέχρι τη θερμοκρασία συμπύκνωσης του νερού (στις αντίστοιχες πιέσεις) και κατόπιν, αφού το νερό έχει απομακρυνθεί, σε αναθερμαντή, όπου θα αναθερμαίνεται έως τη θερμοκρασία λειτουργίας του επόμενου αντιδραστήρα. Μετά τον τελευταίο αντιδραστήρα, το μίγμα θα ψύχεται και θα οδηγείται κατόπιν στο συμπιεστή.

➤ Το σύστημα καθαρισμού τυπικά περιλαμβάνει υποσύστημα καθαρισμού του διοξειδίου του άνθρακα και καθαρισμού του υδρογόνου (η απομάκρυνση του νερού γίνεται μέσω των συμπυκνώσεων). Οι επιμέρους θέσεις τους στην εγκατάσταση εξαρτώνται από τις εκάστοτε τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται και από τις συνθήκες λειτουργίας που αυτές επιβάλλουν. Σίγουρα όμως θα βρίσκονται μετά το τελευταίο αντιδραστήρα μεθανοποίησης, καθώς σε αυτόν πραγματοποιούνται οι τελικές χημικές αντιδράσεις, άρα και διαμορφώνονται οι τελικές ποσότητες του κάθε συστατικού.

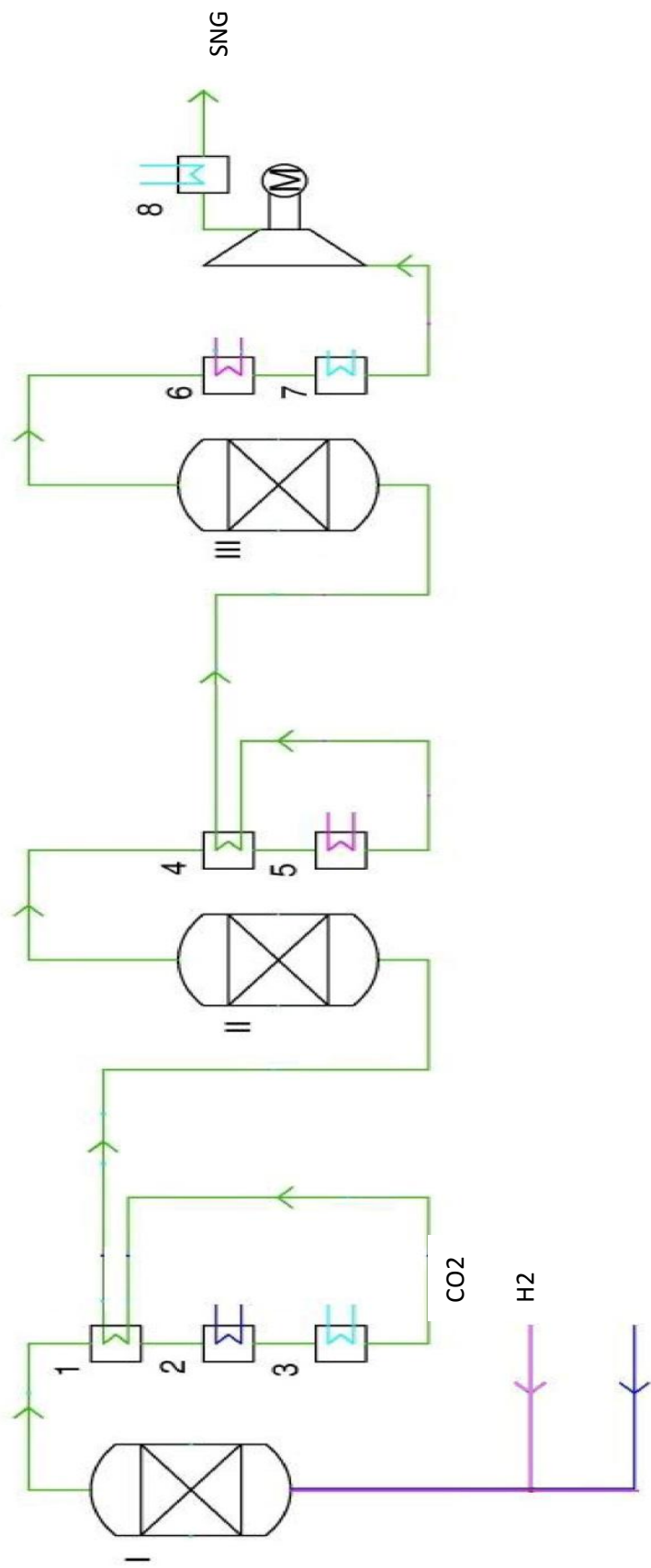
➤ Το σύστημα ψύξης-θέρμανσης θα αποτελείται από εναλλάκτες θερμότητας οι οποίοι θα είναι υπεύθυνοι για τη διαχείριση της θερμότητας στους εξής τομείς:

- τη προθέρμανση του διοξειδίου του άνθρακα και του υδρογόνου
- τη συμπύκνωση του αερίου μίγματος μετά από κάθε αντιδραστήρα
- την αναθέρμανση του (ξηρού πλέον) μίγματος
- τη ψύξη του αερίου μίγματος στα τελικά στάδια των διεργασιών (πριν από συμπιεστή και πριν από την είσοδο στο δίκτυο του φυσικού αερίου)

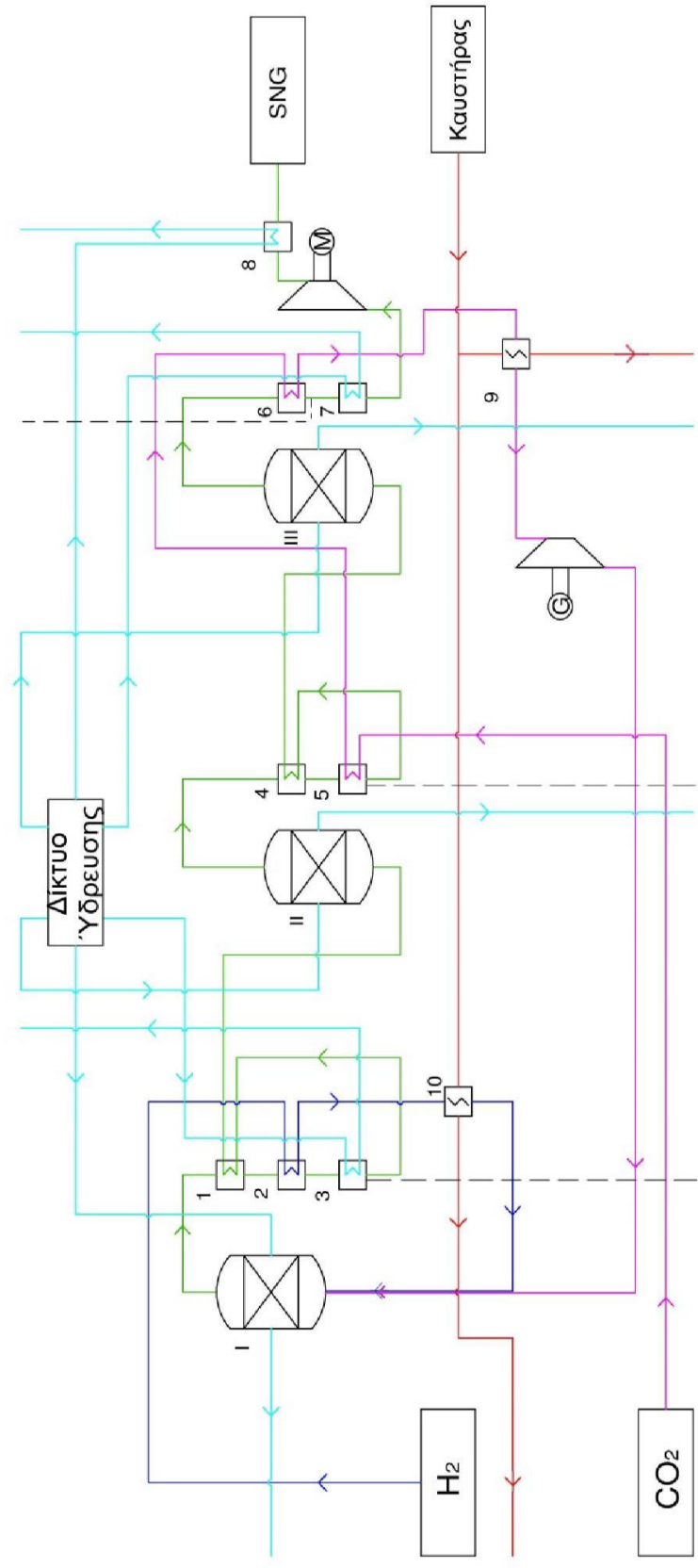
Αν και η θερμότητα που εκλύεται από τις διάφορες διεργασίες υπερκαλύπτει σημαντικά την απαιτούμενη, εντούτοις λόγω κατασκευαστικών περιορισμών (pinch point) μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο ως ένα βαθμό. Παρά την ανακόμιση και τη βέλτιστη αξιοποίηση της θερμότητας, επιπλέον θερμότητα θα πρέπει να παρέχεται από καυστήρα στα αντιδρώντα, για την εισαγωγή τους στο πρώτο αντιδραστήρα επί της θερμοκρασίας λειτουργίας του.

➤ Ο ηλεκτρομηχανολογικός εξοπλισμός θα αποτελείται από:

- ένα στρόβιλο, για την εκτόνωση του διοξειδίου του άνθρακα πριν αυτό οδηγηθεί στο πρώτο αντιδραστήρα μεθανοποίησης (μιας και βρισκόταν σε αρκετά υψηλότερη πίεση).
- ένα συμπιεστή, για τη συμπίεση του SNG που προκύπτει έως την πίεση διανομής του δικτύου του φυσικού αερίου (που είναι επίσης πιο υψηλή).



Σχήμα 35: Διαγραμματική απεικόνιση ροής SNG



Σχήμα 36: Διαγραμματική απεικόνιση εγκατάστασης

4.6.2 Στάδια λειτουργίας της εγκατάστασης

Το πλήθος των αντιδραστήρων που υποδεικνύουν οι υπολογισμοί είναι 3. Η διαδικασία υπολογισμού, όπως θα εξηγηθεί στη συνέχεια, είναι η προσθήκη αντιδραστήρων και ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων που προκύπτουν, για κάποιο δεδομένο βαθμό απόδοσης, έως ότου επιτευχθούν οι προδιαγραφές του SNG για έγχυση στο δίκτυο. Με βάση αυτούς, τις συνθήκες των αντιδρώντων και τις προδιαγραφές των προϊόντων, η εγκατάσταση σχεδιάστηκε ως εξής:

1. Το υδρογόνο, που παράγεται από τις μονάδες ηλεκτρόλυσης, οδηγείται ως ψυχρό ρεύμα στον εναλλάκτη (2) του βήματος 11, όπου και προθερμαίνεται χάρη στη συμπύκνωση του αερίου μίγματος.
2. Το προθερμασμένο υδρογόνο οδηγείται σε επόμενο εναλλάκτη (10) ως ψυχρό ρεύμα. Εκεί θερμαίνεται χάρη στα καυσαέρια προερχόμενα από τον καυστήρα, ως τη θερμοκρασία λειτουργίας του πρώτου αντιδραστήρα.
3. Το υδρογόνο οδηγείται στο πρώτο αντιδραστήρα, όντας στις συνθήκες λειτουργίας του θεωρητικά ισόθερμου.
4. Το διοξείδιο το άνθρακα, που τροφοδοτείται από τον αγωγό του, οδηγείται ως ψυχρό ρεύμα στον εναλλάκτη (5) του βήματος 16, όπου και προθερμαίνεται χάρη στη συμπύκνωση του αερίου μίγματος.
5. Το προθερμασμένο διοξείδιο του άνθρακα οδηγείται ως ψυχρό ρεύμα στον εναλλάκτη (6) του βήματος 19. Εκεί θερμαίνεται περαιτέρω χάρη στη ψύξη του αερίου μίγματος.
6. Το θερμασμένο διοξείδιο του άνθρακα οδηγείται σε επόμενο εναλλάκτη (9) ως ψυχρό ρεύμα. Εκεί θερμαίνεται χάρη στα καυσαέρια προερχόμενα από τον καυστήρα, ως τη θερμοκρασία λειτουργίας του στροβίλου που ακολουθεί.
7. Το αναθερμασμένο διοξείδιο του άνθρακα οδηγείται στο στρόβιλο, όπου εκτονώνεται έως τη πίεση λειτουργίας της μεθανοποίησης. Ως αποτέλεσμα, ψύχεται ως τη θερμοκρασία λειτουργίας του πρώτου αντιδραστήρα.
8. Το διοξείδιο του άνθρακα οδηγείται στο πρώτο αντιδραστήρα, όντας στις συνθήκες λειτουργίας του.

9. Το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα, όντας στις συνθήκες λειτουργίας (πίεση, θερμοκρασία, λόγος συγκεντρώσεων) του πρώτου αντιδραστήρα (I), εισέρχονται σε αυτόν. Εκεί αντιδρούν, παράγοντας μεθάνιο και νερό (ατμό).
10. Ο παραγόμενος ατμός και το μεθάνιο, μαζί με το υδρογόνο και το διοξείδιο που δεν αντέδρασαν, οδηγούνται στον εναλλάκτη θερμότητας (1) ως θερμό ρεύμα. Εκεί, το ψυχόμενο υγρό μίγμα θερμαίνει το ξηρό μίγμα που προκύπτει δύο στάδια παρακάτω. Το νερό παραμένει κατά την έξοδό του υπέρθερμος ατμός.
11. Το αέριο μείγμα οδηγείται σε επόμενο εναλλάκτη (2) ως θερμό ρεύμα. Εκεί, ενώ αυτό συμπυκνώνεται, προθερμαίνει το υδρογόνο που τροφοδοτείται από τις μονάδες ηλεκτρόλυσης. Το νερό κατά την έξοδό του είναι σε κατάσταση υγρού ατμού.
12. Το αέριο μείγμα οδηγείται σε επόμενο εναλλάκτη (3) ως θερμό ρεύμα. Εκεί, αυτό ψύχεται έως ότου το νερό να μετατραπεί πλήρως σε κορεσμένο, με τη χρήση νερού ψύξης από το δίκτυο. Το κορεσμένο νερό στη συνέχεια αφαιρείται.
13. Το ξηρό πλέον αέριο μείγμα οδηγείται πάλι στον εναλλάκτη (1) του βήματος 10, αυτή τη φορά ως ψυχρό ρεύμα. Εκεί θερμαίνεται χάρη στο υγρό ρεύμα, έως τη θερμοκρασία λειτουργίας του δεύτερου αντιδραστήρα.
14. Το αέριο μείγμα οδηγείται στο δεύτερο αντιδραστήρα (II), όντας στις συνθήκες λειτουργίας του. Εκεί αντιδρά, καταναλώνοντας περαιτέρω υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα και παράγοντας περαιτέρω μεθάνιο και νερό (ατμό).
15. Το υγρό πλέον αέριο μείγμα οδηγείται σε επόμενο εναλλάκτη (4) ως θερμό ρεύμα. Εκεί, το ψυχόμενο υγρό μίγμα θερμαίνει το ξηρό μίγμα που προκύπτει ένα στάδιο παρακάτω. Το νερό παραμένει κατά την έξοδό του υπέρθερμος ατμός.
16. Το αέριο μείγμα οδηγείται σε επόμενο εναλλάκτη (5) ως θερμό ρεύμα. Εκεί, ενώ αυτό συμπυκνώνεται, προθερμαίνει το διοξείδιο του άνθρακα που τροφοδοτείται από τον αγωγό του. Το νερό κατά την έξοδό του είναι σε κατάσταση κορεσμένου νερού, οπότε και αφαιρείται.

17. Το ξηρό πλέον αέριο μείγμα οδηγείται πάλι στον εναλλάκτη (4) του βήματος 15, αυτή τη φορά ως ψυχρό ρεύμα. Εκεί θερμαίνεται χάρη στο υγρό ρεύμα, έως θερμοκρασία λειτουργίας του τρίτου αντιδραστήρα.
18. Το αέριο μείγμα οδηγείται στο τρίτο αντιδραστήρα (III), όντας στις συνθήκες λειτουργίας του. Εκεί αντιδρά, καταναλώνοντας περαιτέρω υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα και παράγοντας περαιτέρω μεθάνιο και νερό (ατμό).
19. Το υγρό πλέον αέριο μείγμα οδηγείται σε επόμενο εναλλάκτη (6) ως θερμό ρεύμα. Εκεί, το ψυχόμενο υγρό μίγμα θερμαίνει περαιτέρω το διοξείδιο του άνθρακα που προθερμάνθηκε στον εναλλάκτη (5) του βήματος 16 νωρίτερα. Το νερό κατά την έξοδό του είναι σε κατάσταση υπόψυκτου νερού, οπότε και απομακρύνεται.
20. Το ξηρό πλέον αέριο μείγμα οδηγείται σε επόμενο εναλλάκτη (7) ως θερμό ρεύμα. Εκεί, αυτό ψύχεται ως τη θερμοκρασία λειτουργίας του συμπιεστή που ακολουθεί, με τη χρήση νερού από το δίκτυο.
21. Το αέριο μείγμα οδηγείται στο συμπιεστή, όπου συμπιέζεται έως τη πίεση των προδιαγραφών του δικτύου φυσικού αερίου. Ως αποτέλεσμα, επίσης θερμαίνεται.
22. Το συμπιεσμένο πλέον αέριο μίγμα οδηγείται σε επόμενο εναλλάκτη (8) ως θερμό ρεύμα. Εκεί, αυτό ψύχεται έως τη θερμοκρασία των προδιαγραφών του δικτύου φυσικού αερίου, με τη χρήση νερού από το δίκτυο.
23. Το αέριο μείγμα είναι πλέον SNG προδιαγραφών φυσικού αερίου, οπότε και εξερχόμενο από τον εναλλάκτη (8), εγχέεται στο δίκτυο φυσικού αερίου.

Σημείωση: στο σχήμα δεν περιλαμβάνονται διατάξεις καθαρισμού, γιατί σύμφωνα με τις παραδοχές και τους υπολογισμούς που έγιναν, δεν απαιτούνται τελικά. Η σχετική ανάλυση πραγματοποιείται στη παράγραφο 4.10.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να ειπωθεί πως, προκειμένου να γίνει καλύτερη προανάμιξη των αρχικών αντιδρώντων αερίων, θα ήταν επιθυμητή η ύπαρξη μιας ζώνης προανάμιξης μεταξύ του πρώτου αντιδραστήρα και αυτών δηλαδή (βήματα 3, 8 και 9). Μια τέτοια διάταξη θα μπορούσε να είναι μια κλίνη με αδρανή χαλαζία.

4.7 Μοντελοποίηση παροχών και συγκεντρώσεων

Στη συνέχεια θα περιγραφεί η μοντελοποίηση των εξισώσεων για τις παροχές και για τις συγκεντρώσεις. Οι εξισώσεις αυτές θα δοθούν σε γενική μορφή, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν παραμετρικά για το πλήθος των αντιδραστήρων. Θα πρέπει να σημειωθεί πως στα πλαίσια αυτής της μελέτης η αντίδραση θεωρείται πως πραγματοποιείται στοιχειομετρικά και πως ο βαθμός απόδοσης είναι σταθερός.

4.7.1 Μαθηματικό μοντέλο παροχών

Η αντίδραση της μεθανοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα έχει ως εξής:
 $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$. Θεωρώντας ότι στη τροφοδοσία υπάρχει μόνο διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, οι παροχές mole τους εκφράζονται ως $N_{CO_2}^{(αρχ)}$ και $N_{H_2}^{(αρχ)}$ αντίστοιχα (για αέρια, οι παροχές mole αντιστοιχούν σε παροχές όγκων). Τα προϊόντα (και αντιδρώντα που δεν αντέδρασαν) θα προκύψουν ως εξής:

- Υδρογόνο: $N_{H_2}^{(1)} = (1-\eta)N_{H_2}^{(0)}$
- Διοξείδιο του άνθρακα: $N_{CO_2}^{(1)} = (1-\eta)N_{CO_2}^{(0)}$
- Μεθάνιο: $N_{CH_4}^{(1)} = \eta N_{CO_2}^{(0)}$
- Νερό (ατμός): $N_{H_2O}^{(1)} = 2N_{CO_2}^{(0)}$

Όπου η ο βαθμός απόδοσης και με τον εκθέτη σε παρένθεση να αντιπροσωπεύει το πλήθος των αντιδράσεων που έχουν προηγηθεί. Το 0 αντιστοιχεί σε καμμία αντίδραση άρα στα αντιδρώντα ενώ το 1 στα προϊόντα (με την ευρεία έννοια, συμπεριλαμβάνοντας τα αντιδρώντα που δεν αντέδρασαν) της πρώτης αντίδρασης. Άρα $N_{H_2}^{(0)} = N_{H_2}^{(αρχ)}$ και $N_{CO_2}^{(0)} = N_{CO_2}^{(αρχ)}$.

Γενικότερα, καθώς η παροχή των μονάδων ηλεκτρόλυσης είναι αυτή που θα καθορίσει τις υπόλοιπες παροχές, είναι προτιμότερο να εκφραστούν τα πάντα ως προς το υδρογόνο. Συνεπώς:

- Υδρογόνο: $N_{H_2}^{(1)} = (1-\eta)N_{H_2}^{(0)}$
- Διοξείδιο του άνθρακα: $N_{CO_2}^{(1)} = \frac{(1-\eta)}{4} N_{H_2}^{(0)}$
- Μεθάνιο: $N_{CH_4}^{(1)} = \frac{\eta}{4} N_{H_2}^{(0)}$
- Νερό (ατμός): $N_{H_2O}^{(1)} = \frac{1}{2} N_{H_2}^{(0)}$

Οι εξισώσεις αυτές μπορούν να γενικευτούν για z (πλήθους) αντιδράσεις, είτε με τη χρήση της τιμής της παροχής του υδρογόνου του προηγούμενου βήματος (βηματική

προσέγγιση – ακολουθείται σε κάθε βήμα η παραπάνω διαδικασία) είτε με τη χρήση της αρχικής παροχής του υδρογόνου ως εξής:

- Υδρογόνο: $N_{H_2}^{(z)} = (1-\eta)^z N_{H_2}^{(0)}$
- Διοξείδιο του άνθρακα: $N_{CO_2}^{(z)} = \frac{(1-\eta)^z}{4} N_{H_2}^{(0)}$
- Μεθάνιο: $N_{CH_4}^{(z)} = \frac{\eta}{4} N_{H_2}^{(0)} \sum_1^z (1-\eta)^{z-1}$
- Νερό (ατμός): $N_{H_2O}^{(z)} = \frac{\eta}{2} N_{H_2}^{(0)} \sum_1^z (1-\eta)^{z-1}$

Στη πραγματικότητα, εφόσον θα μεσολαβούν και συμπυκνώσεις, η παροχή του νερού θα μηδενίζεται και θα προκύπτει εκ νέου μετά από κάθε αντίδραση. Λαμβάνοντάς το λοιπόν υπόψιν, η έκφραση της παροχής για το νερό γίνεται:

- $N_{H_2O}^{(z)} = \frac{\eta}{2} N_{H_2}^{(0)} (1-\eta)^{z-1}$

4.7.2 Μαθηματικό μοντέλο συγκεντρώσεων

Ενώ οι εκφράσεις των συγκεντρώσεων προκύπτουν τυπικά σε κάθε βήμα (z) διαιρώντας την επιμέρους παροχή του κάθε συστατικού με το ολικό άθροισμα, προκειμένου να προκύψει το απαραίτητο z, δηλαδή το πλήθος των αντιδραστήρων, ώστε να βγούν οι παροχές σε κάθε βήμα, ακολουθείται η εξής διαδικασία.

Σε κάθε αντίδραση, η συγκέντρωση του κάθε συστατικού μπορεί να υπολογιστεί ανεξαρτήτως των παροχών, καθώς αυτές απλοποιούνται εφόσον όλα τα συστατικά εκφράζονται συναρτήσει ενός. Η μέθοδος αυτή είναι βηματική, και με συστατικό αναφοράς το διοξείδιο του άνθρακα προκύπτει:

- Υδρογόνο: $X_{H_2}^{(z)} = \frac{4(1-\eta)}{(5-2\eta) + \frac{X_{CH_4}^{(z-1)}}{X_{CO_2}^{(z-1)}}}$
- Διοξείδιο του άνθρακα: $X_{CO_2}^{(z)} = \frac{(1-\eta)}{(5-2\eta) + \frac{X_{CH_4}^{(z-1)}}{X_{CO_2}^{(z-1)}}}$
- Μεθάνιο: $X_{CH_4}^{(z)} = \frac{\frac{X_{CH_4}^{(z-1)}}{X_{CO_2}^{(z-1)}} + \eta}{(5-2\eta) + \frac{X_{CH_4}^{(z-1)}}{X_{CO_2}^{(z-1)}}}$
- Νερό (ατμός): $X_{H_2O}^{(z)} = \frac{2\eta}{(5-2\eta) + \frac{X_{CH_4}^{(z-1)}}{X_{CO_2}^{(z-1)}}}$

Οι παραπάνω εκφράσεις αφορούν την έξοδο του (z) αντιδραστήρα κάθε φορά. Κατόπιν συμπύκνωσης (ή/και αναθέρμανσης, που δεν επηρεάζει όμως τις συγκεντρώσεις), οι εξισώσεις θα διαμορφώνονται για αυτή τη κατάσταση (z') που θα ακολουθεί τη (z) ως εξής:

- Υδρογόνο:
$$X_{H_2}^{(z')} = \frac{X_{H_2}^{(z)}}{X_{H_2}^{(z)} + X_{CO_2}^{(z)} + X_{CH_4}^{(z)}}$$
- Διοξείδιο του άνθρακα:
$$X_{CO_2}^{(z')} = \frac{X_{CO_2}^{(z)}}{X_{H_2}^{(z)} + X_{CO_2}^{(z)} + X_{CH_4}^{(z)}}$$
- Μεθάνιο:
$$X_{CH_4}^{(z')} = \frac{X_{CH_4}^{(z)}}{X_{H_2}^{(z)} + X_{CO_2}^{(z)} + X_{CH_4}^{(z)}}$$

Υπολογίζοντας σε κάθε βήμα τις συγκεντρώσεις και αντιπαραβάλλοντάς τες με τις απαιτήσεις του δικτύου διανομής του φυσικού αερίου, προκύπτει το πλήθος των αντιδραστήρων που θα χρειαστούν. Βέβαια, σε περίπτωση που θα χρειαστεί καθαρισμός του υδρογόνου ή/και του διοξειδίου, θα ακολουθηθεί διαδικασία αντίστοιχη της συμπύκνωσης για το κάθε συστατικό, οπότε και θα προσδιοριστεί το νέο πλήθος των απαραίτητων αντιδραστήρων.

Τέλος, σαν επαλήθευση, οι συγκεντρώσεις μπορούν να υπολογιστούν εκ νέου διαιρώντας σε κάθε σημείο (z) την εκάστοτε παροχή με τη συνολική, δηλαδή:

- Υδρογόνο:
$$X_{H_2}^{(z)} = \frac{N_{H_2}^{(z)}}{N_{H_2}^{(z)} + N_{CO_2}^{(z)} + N_{CH_4}^{(z)} + N_{H_2O}^{(z)}}$$
- Διοξείδιο του άνθρακα:
$$X_{CO_2}^{(z)} = \frac{N_{CO_2}^{(z)}}{N_{H_2}^{(z)} + N_{CO_2}^{(z)} + N_{CH_4}^{(z)} + N_{H_2O}^{(z)}}$$
- Μεθάνιο:
$$X_{CH_4}^{(z)} = \frac{N_{CH_4}^{(z)}}{N_{H_2}^{(z)} + N_{CO_2}^{(z)} + N_{CH_4}^{(z)} + N_{H_2O}^{(z)}}$$
- Νερό (ατμός):
$$X_{H_2O}^{(z)} = \frac{N_{H_2O}^{(z)}}{N_{H_2}^{(z)} + N_{CO_2}^{(z)} + N_{CH_4}^{(z)} + N_{H_2O}^{(z)}}$$

Προφανώς κατά τη συμπύκνωση μηδενίζεται το $N_{H_2O}^{(z)}$, άρα και το $X_{H_2O}^{(z)}$.

4.8 Μοντελοποίηση της ηλεκτρόλυσης

Από τις υπάρχουσες τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης που περιγράφηκαν προηγουμένως, η παρούσα εργασία μελετάει τη χρήση αυτής του τύπου PEM. Η σύγκριση με τις άλλες δύο τεχνολογίες έχει ως εξής:

- Η αλκαλική ηλεκτρόλυση είναι πιο δόκιμη και φθηνότερη (700-1300 \$/kW), όμως είναι λιγότερο αποδοτική και η διαχείριση του επικίνδυνου καυστικού ηλεκτρολύτη είναι προβληματική. Επίσης, μιας και το ρεύμα προέρχεται από ισοδύναμο ανανεώσιμου ρεύματος που παρέχεται από ΑΠΕ, το φορτίο θα εξαρτάται και από τις ανάγκες του δικτύου. Η κύμανσή του αυτή δε συνάδει με την αργή απόκριση της συμβατικής ηλεκτρόλυσης, που πραγματοποιείται επίσης και εις βάρος της απόδοσης.
- Η ηλεκτρόλυση τύπου SOEC, αν και αποδοτικότερη, βρίσκεται ακόμα σε αρχικά στάδια εμπορικής εφαρμογής, με αποτέλεσμα να υπάρχουν προς το παρόν μόνο μονάδες SOFC που μπορούν να λειτουργήσουν αντίστροφα. Όπως όμως αναφέρθηκε νωρίτερα, η έρευνα έχει δείξει πως τα υλικά για αμιγώς ηλεκτρολυτικά κελιά πρέπει να τροποποιηθούν, ώστε να αντιμετωπίζεται το δυσχερέστο περιβάλλον με ότι αυτό συνεπάγεται (όπως αποκολλήσεις κ.ο.κ). Επίσης, πέραν από το υψηλό κόστος των κυψελών καυσίμου SOFC (20000 \$/kW), η απουσία πηγής θερμότητας στο υπό μελέτη σύστημα προϋποθέτει τη δαπάνη μεγάλων ποσών ενέργειας προκειμένου να επιτευχθούν οι θερμοκρασίες λειτουργίας της τεχνολογίας αυτής.

Συνεπώς, αν και η τεχνολογία τύπου PEM δεν χαιρεί του επιπέδου της εξέλιξης και της εμπορικής εφαρμογής της συμβατικής ηλεκτρόλυσης ή της απόδοσης της τεχνολογίας τύπου SOEC, αποτελεί ωστόσο μια ρεαλιστική επιλογή που φαίνεται να αντιστοιχεί καλύτερα στις συνθήκες λειτουργίας μιας μονάδας power-to-gas.

4.8.1 Περιγραφή του συστήματος

Ο σχεδιασμός του συστήματος βασίστηκε σε υπάρχουσες μονάδες PEM που βρίσκονται στην αγορά. Κατόπιν βιβλιογραφικής έρευνας, εντοπίστηκαν τα ακόλουθα εμπορικά προϊόντα.

Σημείωση: η ονομαστική ισχύς δε συμπεριλαμβανόταν στα φυλλάδια του κατασκευαστή, μα υπολογίστηκε πολλαπλασιάζοντας την παροχή του παραγόμενου υδρογόνου επί την απόδοση παραγωγής του. Επίσης, καθώς η θερμοκρασία λειτουργίας δε δίνεται στις προδιαγραφές, θα υποτεθούν οι 85°C, μιας και τα κελιά τύπου PEM λειτουργούν τυπικά στις θερμοκρασίες 80-90°C.

	Μοντέλο κουψέλης	παροχή H2 (Nm ³ /h)	πίεση H2 (barg)	καθαρότητα H2 (%)	απόδοση (kWh/Nm ³)	ονομαστική ισχύς (kW)
link	HPac 10	0,6	15	99,99	5,00	3
link	HPac 40	2,4	15	99,99	4,80	12
link	Hogen S10	0,282	13,8	99,99	6,70	2
link	Hogen S20	0,564	13,8	99,99	6,70	4
link	Hogen S40	1,128	13,8	99,99	6,70	8
link	Hogen H2m	2,148	15/30	99,99	7,30	16
link	Hogen H4m	4,302	15/30	99,99	7,00	31
link	Hogen H6m	6,456	15/30	99,99	6,80	44
link	Hogen C 10	10	30	99,99	6,20	62
link	Hogen C 20	20	30	99,99	6,00	120
link	Hogen C 30	30	30	99,99	5,80	174
link	Hogen GC 4800	0,288	14	99,99	13,89	4
link	HLYZER 1	1	8	99,99	6,70	6,7
link	HLYZER 2	2	8	99,99	6,70	13,4

Πίνακας 8: Εμπορικά μοντέλα μονάδων ηλεκτρόλυσης τύπου PEM

Λόγω οικονομίας κλίμακας και πίεσης λειτουργίας, επιλέχθηκε το μοντέλο Hogen C30 (<http://www.pogc.com.au/brochures/Proton-On-Site/HOGEN-C-Series.pdf>) της “Proton OnSite”, καθώς χαρακτηρίζεται από τη μεγαλύτερη ισχύ και πολύ καλή (συγκριτικά) απόδοση. Το πλήθος λοιπόν των μονάδων που θα χρησιμοποιηθούν προκύπτει από τη διαίρεση της συνολικής ισχύος που τροφοδοτούν οι ΑΠΕ του πεδίου μελέτης στο δίκτυο προς την ισχύ (ονομαστική) της μονάδας. Προφανώς, ο αριθμός που προκύπτει πρέπει να στογγυλοποιηθεί στον επόμενο μεγαλύτερο ακέραιο. Προκύπτει έτσι η ανάγκη 775 μονάδων.



Σχήμα 37: Μοντέλο Hogen C30, της Proton OnSite

Σύμφωνα με την “Proton OnSite”, ο χρόνος ζωής για τις παρούσες μεμβράνες κυμαίνεται στις 55000 ώρες λειτουργίας, αν και σε ανακοίνωσή της κάνει λόγο για 70000. Για λειτουργία λοιπόν επί μισής διάρκειας του έτους, ο χρόνος ζωής διαμορφώνεται στα 12-16 χρόνια – θα ληφθούν τα 15 χρόνια ως έτη αναφοράς. [5][66] [67]

4.9 Μοντελοποίηση της μεθανοποίησης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι υπάρχοντες εμπορικοί αντιδραστήρες σχετίζονται με τη μεθανοποίηση του μονοξειδίου του άνθρακα. Μαζί με το υδρογόνο, το μονοξείδιο αποτελεί το κύριο συστατικό του αερίου σύνθεσης, που παράγεται από την αεριοποίηση στερεών καυσίμων όπως ο λιγνίτης ή η βιομάζα. Στο τομέα της μεθανοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα, η τεχνολογία είναι κυρίως σε στάδιο έρευνας και ανάπτυξης παρά σε εμπορικό, ενώ οι κυριότερες εφαρμογές είναι διαστημικές (από τη NASA), και μικρής κλίμακας. Ως εκ τούτου, η μοντελοποίηση που παρουσιάζεται στη παρούσα εργασία αποτελεί προϊόν της προσπάθειας συνδυασμού των εμπορικών τεχνολογιών του μονοξειδίου του άνθρακα με τα διαστημικά μοντέλα του διοξειδίου του άνθρακα.

4.9.1 Περιγραφή του συστήματος

Οι αντιδραστήρες μεθανοποίησης του αερίου σύνθεσης απαντώνται σε δύο βασικές μορφές: σταθεροποιημένης κλίνης και ρευστοποιημένης κλίνης. Ενώ οι μεν είναι κατασκευαστικά απλούστεροι και χρησιμοποιούνται συνήθως πολλοί σειριακά (με ενδιάμεσες ψύξεις), οι δε θεωρούνται αποδοτικότεροι, καθώς εξασφαλίζουν ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας χάρη στη καλύτερη ανάμιξη και διαθέτουν επίσης υψηλότερους συντελεστές μεταφοράς θερμότητας. [1]

Προκειμένου να ξεπεραστούν τα μειονεκτήματα και των δύο αυτών διατάξεων, επιλέχθηκε να μελετηθεί μία τρίτη, αυτή του αντιδραστήρα πολλαπλών αυλών. Πρόκειται στην ουσία για μια τροποποιημένη μονάδα σταθεροποιημένης κλίνης, όπου οι πολλαπλές κλίνες αποτελούνται από παράλληλα διατεταγμένους αυλούς πληρωμένους με καταλύτη, στο εξωτερικό των οποίων ρέει ένα θερμικά αγωγίμο ρευστό. Έτσι, εξασφαλίζεται καλή ρύθμιση της θερμότητας και ομοιόμορφη κατανομή των χρόνων παραμονής σε μια διάταξη όχι ιδιαίτερα σύνθετη. Πρόκειται στην ουσία για μια διάταξη ανάλογη ενός εναλλάκτη θερμότητας κελύφους-αυλών αντιρροής στημένο κάθετα, όπου το αέριο τροφοδοσίας θα διέρχεται από τους αυλούς ανοδικά που θα είναι γεμάτοι με καταλύτη και το ψυκτικό μέσο κατακόρυφα από το κέλυφος, απάγοντας τη θερμότητα και διατηρώντας τη θερμοκρασία σταθερή (ισοθερμοκρασιακή λειτουργία). [1]

Καθώς η ροή μέσα σε σταθεροποιημένες κλίνες τείνει να προσεγγίσει την εμβολική ροή, κατά τον προσχεδιασμό του ο αντιδραστήρας θα μοντελοποιηθεί ως ένας εμβολικής ροής. Οι αντιδραστήρες αυτοί έχουν τη μορφή απλών η πολλαπλών σωλήνων μέσα σε ένα κυλινδρικό κέλυφος, ιδιαίτερα όταν υπάρχουν ανάγκες για τον έλεγχο της θερμοκρασίας. Ο τυπικός τους σχεδιασμός αντιστοιχεί σε κυλινδρικά δοχεία στα οποία το αντιδρών είτε ρέει απευθείας (τυπική σταθεροποιημένη κλίνη), είτε ρέει σε πολλαπλούς αυλούς, που είναι τοποθετημένοι παράλληλα (τροποποιημένη σταθεροποιημένη κλίνη). Τα αντιδρώντα ρευστά θεωρείται πως

κινούνται εντός των σωλήνων χωρίς ανάδρομη ανάμιξη και χωρίς ακτινικές διαβαθμίσεις της συγκέντρωσης. Επίσης, οι συνθήκες που επικρατούν είναι μόνιμης κατάστασης, έτσι ώστε τα προφίλ της συγκέντρωσης και της θερμοκρασίας κατά μήκος του αντιδραστήρα να μην αλλάζουν με το χρόνο. [1]

Σημείωση: παρόμοιοι αντιδραστήρες ερευνήθηκαν από τον Lurgi για ισοθερμοκρασιακή σύνθεση μεθανόλης, ενώ αντίστοιχα η “Linde-engineering” χρησιμοποιεί σήμερα για την ισοθερμοκρασιακή σύνθεση μεθανόλης παραπλήσιους αντιδραστήρες, με τη σχεδιαστική διαφορά ότι ο καταλύτης και τα αέρια βρίσκονται στο κέλυφος ενώ το ψυκτικό περνάει μέσω των αυλών. [25]

4.9.2 Μαθηματικό μοντέλο

Η εμβολική ροή μπορεί να περιγραφεί σύμφωνα με την εξίσωση $\frac{V_r}{F / \rho_{cat}} = \int_0^X \frac{dX}{r}$,

όπου V_r [m³] ο συνολικός όγκος του αντιδραστήρα, ρ_{cat} [kg/m³] η πυκνότητα του καταλύτη, F [mol/s] ο σταθερός ρυθμός της τροφοδοσίας, X η κλασματική μετατροπή της τροφοδοσίας σε κάποιο σημείο του αντιδραστήρα και r [mol/kg s] ο ρυθμός της αντίδρασης.

Όπως έχει ήδη εξηγηθεί, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι πολύ εξεζητημένος και δεν υπάρχει γενική έκφρασή του που να μπορεί να ισχύσει σε κάθε περίπτωση, καθώς δεν υπάρχει ακόμα κοινή αποδοχή περιγραφής του μηχανισμού της αντίδρασης. Γι' αυτό και θα πρέπει να μοντελοποιείται κάθε φορά ανά περίπτωση. Σύμφωνα την εργασία “A membrane-based reactive separation system for CO₂ removal in a life support system”, για συνθήκες κοντά σε αυτές του ενδιαφέροντος (οι οποίες θα περιγραφούν ακολούθως), ο ρυθμός της αντίδρασης και οι σταθερές του μπορούν να δοθούν από τις εξής εξισώσεις: [2]

$$r = k \frac{K_{CO_2} K_{H_2}^4 P_{CO_2} P_{H_2}^4}{(1 + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2} P_{H_2})^5} (1 - \beta), \text{ όπου}$$

- $\beta = 1 - \frac{1}{K_{eq}} \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{CO_2} P_{H_2}^4}$
- $k = 1,0635 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-113497,4}{RT}\right)$
- $K_{CO_2} = 9,099 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{69691,8}{RT}\right)$
- $K_{H_2} = 9,6104 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{39942,0}{RT}\right)$

Πρόκειται για μια εξίσωση μορφής Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), όπου p_i [atm] η μερική πίεση του εκάστοτε συστατικού i , k [mol/g h] η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης, K_{CO_2} και K_{H_2} [1/atm] οι σταθερές προσρόφησης των CO_2 και H_2 αντίστοιχα, ενώ K_{eq} η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης. Καθώς όμως το ρεύμα τροφοδοσίας που εισέρχεται σε κάθε αντιδραστήρα μεθανοποίησης είναι απαλλαγμένο από νερό (στο πρώτο αντιδραστήρα δεν υπάρχει χάρη στην ηλεκτρόλυση χαμηλών θερμοκρασιών ενώ στους επόμενους δύο προηγείται κάθε φορά συμπύκνωση και απομάκρυνσή του), η παράμετρος β μηδενίζεται.

Για να μπορέσει να μπει η έκφραση αυτή του ρυθμού της αντίδρασης στο ολοκλήρωμα, θα πρέπει πρώτα να γίνουν ορισμένες μετατροπές (πέρα από τις μονάδες), προκειμένου να εισαχθεί το μέγεθος X που είναι και η μεταβλητή της ολοκλήρωσης.

- ❖ Έστω ένα συστατικό i , το οποίο πριν από την είσοδό του σε έναν αντιδραστήρα βρίσκεται σε ποσότητα $n_i^{αρχ}$ mole. Σε ένα οποιοδήποτε σημείο καθ' ύψος του αντιδραστήρα, η ποσότητα του συστατικού i είναι n_i και έχει αντιδράσει κατά ένα ποσοστό X . Αυτό σημαίνει πως έχει αντιδράσει ποσότητα $X n_i^{αρχ}$, ενώ παραμένει ποσότητα $(1-X) n_i^{αρχ}$.
- ❖ Από τον ορισμό της μερικής πίεσης και τη καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων, ισχύουν σ' ένα οποιοδήποτε σημείο τα ακόλουθα:

$$p_i = y_i p_{ολ} = \frac{n_i}{n_{ολ}} \frac{n_{ολ} RT}{V} = \frac{n_i RT}{V} = \frac{n_i^{αρχ} (1-X) RT}{V} = \frac{n_i^{αρχ}}{n_{ολ}^{αρχ}} \frac{n_{ολ}^{αρχ} RT}{V} (1-X) = y_i^{αρχ} p_{ολ}^{αρχ} (1-X)$$

όπου y_i η συγκέντρωση του συστατικού i .

Η εξίσωση λοιπόν του ρυθμού της αντίδρασης τροποποιείται ως εξής:

$$r = k \frac{K_{CO_2} K_{H_2}^4 y_{CO_2}^{αρχ} p_{ολ}^{αρχ} (1-X) (y_{H_2}^{αρχ})^4 (p_{ολ}^{αρχ})^4 (1-X)^4}{\left(1 + K_{CO_2} y_{CO_2}^{αρχ} p_{ολ}^{αρχ} (1-X) + K_{H_2} y_{H_2}^{αρχ} p_{ολ}^{αρχ} (1-X)\right)^5} = k \frac{K_{CO_2} K_{H_2}^4 (y_{CO_2}^{αρχ}) (y_{H_2}^{αρχ})^4}{\left(\frac{1}{p_{ολ}^{αρχ} (1-X)} + (K_{CO_2} y_{CO_2}^{αρχ} + K_{H_2} y_{H_2}^{αρχ})\right)^5}$$

Εισάγοντας λοιπόν την εξίσωση υπό αυτή τη μορφή στο ολοκλήρωμα, οι όροι που δεν εμπεριέχουν το X μπορούν να βγούν απ' έξω. Το ολοκλήρωμα μπορεί να λυθεί αναλυτικά, θέτοντας τους εξής μετασχηματισμούς:

- $a = \frac{1}{k K_{CO_2} K_{H_2}^4 (y_{CO_2}^{αρχ}) (y_{H_2}^{αρχ})^4}$
- $b = p_{ολ}^{αρχ}$
- $c = K_{CO_2} y_{CO_2}^{αρχ} + K_{H_2} y_{H_2}^{αρχ}$

Το ολοκλήρωμα πλέον είναι της μορφής $\int \frac{dX}{r} = a \int \left(\frac{1}{b(1-X)} + c \right) dX$. Χρειάζεται

ένας ακόμα μετασχηματισμός πριν την ολοκλήρωσή του, το $Z=(1-X)$, διότι η λύση εμπεριέχει λογάριθμο και δημιουργείται πρόβλημα λόγω της ποσότητας αυτής – με τον μετασχηματισμό όμως αυτό παρακάμπτεται. Η γενική λύση είναι:

$$\int \frac{dZ}{r} = -a \left[\frac{1}{4b^5 Z^4} + \frac{5c}{3b^4 Z^3} + \frac{5c^2}{b^3 Z^2} + \frac{10c^3}{b^2 Z} - \frac{5c^4 \log(Z)}{b} - c^5 Z \right], \text{ οπότε για } Z=(1-X)$$

είναι:

$$\int \frac{dX}{r} = a \left[\frac{1}{4b^5(1-X)^4} + \frac{5c}{3b^4(1-X)^3} + \frac{5c^2}{b^3(1-X)^2} + \frac{10c^3}{b^2(1-X)} - \frac{5c^4 \log(1-X)}{b} - c^5(1-X) \right]$$

Η ολοκλήρωση γίνεται στο διάστημα $[0, X]$, όπου το X αυτό αντιστοιχεί στο βαθμό μετατροπής του CO_2 (και του H_2 , διότι αφού η αντίδραση είναι στοιχειομετρική, αυτά ταυτοίζονται).

4.9.3 Συνθήκες λειτουργίας και παραδοχές

Βιομηχανικά, η μεθανοποίηση του μονοξειδίου του άνθρακα πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες της τάξης των 250-300°C και πιέσεις 10-30 atm, σε καταλύτες με βάση το νικέλιο. Οι επιλογές που έγιναν για το διοξείδιο του άνθρακα θα περιγραφούν εδώ:

- Ως μελετούμενο υλικό καταλύτη επιλέχθηκε το ίδιο υλικό που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη [2] από την οποία λήφθηκαν οι εξισώσεις για το ρυθμό της αντίδρασης. Πρόκειται για τον καταλύτη με την εμπορική ονομασία KATALCO 11-4, που αποτελείται από οξείδιο του νικελίου υποστηριζόμενο σε οξείδιο του μαγνησίου (35% NiO, 4% MgO κατά βάρος).
- Τόσο η ενέργεια ενεργοποίησης όσο και ο προεκθετικός όρος προσδιορίζονται απευθείας από την έκφραση της σταθεράς του ρυθμού της αντίδρασης ($E_a = 113497,4 \text{ J/mol}$ και $A = 1,0635 \times 10^{11} \text{ mol/h g}$), όπως περιγράφεται στην μελέτη αναφοράς. Η βιβλιογραφική ενέργεια ενεργοποίησης ενός τέτοιου καταλύτη ποικίλει (ανάλογα τη διαδικασία κατασκευής του καταλύτη και με το φορτίο του, καθώς κι αναλόγως των συνθηκών λειτουργίας, ιδιαίτερα τη θερμοκρασία) τυπικά από τα 85 kJ/mol ως τα 115 kJ/mol. Αντιθέτως, ο προεκθετικός όρος (A) προσδιορίζεται πειραματικά κάθε φορά, οπότε συνιστάται η αποφυγή της χρήσης βιβλιογραφικών τιμών. [2][33]
- Το θερμοκρασιακό εύρος που επιλέχθηκε είναι οι 250-300°C, καθώς η σημαντική πλειοψηφία των ερευνητών υποδεικνύουν τη θερμοκρασιακή

αυτή περιοχή ως βέλτιστη (σε άλλες αναφορές από 200°C με 300°C ενώ σε άλλες από 300°C με 350°C). Οι 300°C βρέθηκαν επίσης ως η πιο αξιόλογη για τη μετατροπή του CO₂ στη μελέτη αναφοράς των εξισώσεων, για το εύρος 225-300 °C που πραγματοποιήθηκε, γι' αυτό και επιλέχθηκε ως η θερμοκρασία λειτουργίας του πρώτου αντιδραστήρα. Πρέπει ακόμα να σημειωθεί πως οι θερμοκρασίες αυτές είναι επαρκώς χαμηλές για να είναι θερμοδυναμικά αποδοτική η μεθανοποίηση μα και επαρκώς υψηλές για να είναι ενεργός και ο καταλύτης. Θα πρέπει να διατηρούνται σταθερές κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μέσω κατάλληλης ψύξης, ώστε αυτή να πραγματοποιείται ισοθερμοκρασιακά. [2]

- Όσον αφορά στη πίεση λειτουργίας (του πρώτου αντιδραστήρα, από τον οποίο προκύπτουν με βάση τις παραδοχές των απωλειών και οι υπόλοιπες), επιλέχθηκαν τα 30,7 barg, που αντιστοιχούν στα 30 barg πίεσης εξόδου του υδρογόνου από τις μονάδες PEM μείον απώλειες κατά τη θέρμανσή του λόγω των εναλλακτών. Γενικώς, οι υψηλότερες πιέσεις ευνοούν την μεθανοποίηση, ενώ η πίεση αυτή είναι μια τυπική τιμή για τις βιομηχανικές μονάδες μεθανοποίησης αερίου σύνθεσης. Δυστυχώς, η μελέτη αναφοράς [2] περιορίζεται σε πιέσεις 1-3 atm, που είναι αρκετά χαμηλότερες. Παρ' όλα αυτά, στη μελέτη εκείνη φαίνεται πως η μεταβολή της μετατροπής του CO₂ από 1 σε 2 ατμόσφαιρες είναι πολύ μικρότερη απ' ό,τι από δύο σε τρεις, κι αυτή η σύγκλιση αναμένεται από τη θερμοδυναμική να συνεχίζει – στα 30,7 barg λοιπόν η απόκλιση δεν αναμένεται μειωμένη λόγω της σύγκλισης.
- Ο λόγος H₂/CO₂ είναι μια σημαντική σχεδιαστική παράμετρος προς επιλογή. Εν γένει, η απόδοση είναι υψηλότερη για υπερστοιχειομετρικούς λόγους, μα η περίσσεια αυτή του υδρογόνου αντιστοιχεί και σε πιο υψηλή συγκέντρωση στα προϊόντα. Τα τελικά όμως προϊόντα πρέπει να ανταποκρίνονται σε κάποιες προδιαγραφές, στις οποίες το υδρογόνο δεν είναι αποδεχτό, με αποτέλεσμα να χρειάζονται μεγαλύτερες μονάδες καθαρισμού. Μιας και οι μονάδες καθαρισμού είναι αρκετά ακριβές, η υπερδιαστασιολόγησή τους δεν δικαιολογεί την ελαφρώς βελτιωμένη απόδοση του υπερστοιχειομετρικού μίγματος, οπότε και τελικά επιλέγεται H₂/CO₂= 4 (στοιχειομετρικό).
- Η επιλογή του βαθμού απόδοσης αποτέλεσε ένα ακόμα μείζον ζήτημα μελέτης, έρευνας και συζήτησης στην εν λόγω εργασία, μιας και εξαρτάται από όλες τις παραπάνω παραμέτρους. Βιβλιογραφικά, πηγές αναφέρουν ως αξιοπρεπείς και βελτιωμένες τις τιμές για καταλύτες με βάση το νικέλιο από 60% ως και 90%, για διαφορετικούς υποστηρικτές, φορτία και συνθήκες λειτουργίας. Η παραδοχή που λήφθηκε κατά την εργασία αυτή ήταν του 80%, που αφενώς αντιστοιχεί σε μια ενδιάμεση τιμή κι αφετέρου

ταυτοίζεται με τη συνιστώμενη τιμή του Sterner, ο οποίος μελέτησε το power-to-gas εκτενώς στη διδακτορική του διατριβή. [3]

- Τέλος, η επιλεκτικότητα ως προς CH₄ είναι πάρα πολύ υψηλή (>90%) για τις συγκεκριμένες συνθήκες και υλικά, τόσο θερμοδυναμικά όσο και κινητικά, με αποτέλεσμα να μπορούν να αμεληθούν οι ανταγωνιστικές αντιδράσεις (όπως έχει ήδη εξηγηθεί στο αντίστοιχο θεωρητικό τμήμα), δηλαδή :
- Η RWGS, που ευνοείται θερμοδυναμικά πάνω από τους 370°C και κινητικά από καταλύτες με βάση το χαλκό, καθώς και η αντίστροφη της (WGS) δε λήφθηκαν υπόψη για τον ιδανικό ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα της παρούσας εργασίας..
 - Η επικάθηση άνθρακα, είτε από την αντίδραση διάσπασης μεθανίου (methane cracking), που γίνεται έντονη από 450-500°C ενώ από την αντίδραση Boudouard, που γίνεται εντονότερη στους 180-200°C μπορεί να αμεληθεί, με τη παραδοχή απουσίας μονοξειδίου. Εξάλλου, από στοιχειομετρικούς λόγους υδρογόνου-διοξειδίου και άνω θερμοδυναμικά φαίνεται πως δεν υφίστανται επικαθίσεις άνθρακα, κυρίως χάρη στο παραγόμενο υδρατμό. Ο σχεδιασμός γίνεται για το βέλτιστο σημείο λειτουργίας και ιδανικό αντιδραστήρα. Για την αντιμετώπιση επικαθίσεων άνθρακα κατά τη λειτουργία σε αδιαβατικούς ή πολυτροπικούς αντιδραστήρες, ένα ποσό ατμού εισέρχεται στον αντιδραστήρα.
 - Η αναμόρφωση του μεθανίου, που είναι στην ουσία η αντίστροφη αντίδραση από τη μεθανοποίηση. Είναι ενδόθερμη και αρχίζει να ευνοείται θερμοδυναμικά αντίστοιχα από τους 450-500°C και να γίνεται σημαντική γύρω από τους 800°C. Μπορεί λοιπόν, για τις χαμηλές συγκριτικά θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις νερού της μεθανοποίησης, να αγνοηθεί.

Οπότε και θα θεωρηθεί στους υπολογισμούς ότι η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα ουσιαστικά ισοδυναμεί με την απόδοση παραγωγής μεθανίου.

Παρατήρηση: το μοντέλο του ρυθμού της αντίδρασης που υιοθετήθηκε χρησιμεύει μόνο για την εύρεση των διαστάσεων του αντιδραστήρα μεθανοποίησης. Καθώς ο ρυθμός της αντίδρασης υπολογίστηκε με μοντέλο για χαμηλότερες πιέσεις ενώ ευνοείται σε υψηλότερες, ενδέχεται τελικά το σφάλμα να εκφράζεται ως υπερδιαστασιολόγηση των αντιδραστήρων. Όπως όμως θα φανεί, το κόστος των αντιδραστήρων είναι χαμηλότερης τάξης μεγέθους από αυτό της ηλεκτρόλυσης, συνεπώς δε θα επηρεάσει τόσο έντονα το συνολικό κόστος. Εξάλλου, η διαστασιολόγηση έτσι βρίσκεται επί της ασφαλούς πλευράς.

Παρατήρηση: ο βαθμός απόδοσης θα έπρεπε να μεταβάλλεται σε κάθε αντιδραστήρα, μιας και η συγκέντρωση των προϊόντων αυξάνει (αν και το νερό αφαιρείται) οπότε θερμοδυναμικά, με βάση την αρχή του Le Chatelier, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τ' αριστερά. Ο βαθμός απόδοσης όμως της μεθανοποίησης θα μπορούσε να είχε ληφθεί και υψηλότερος και σταδιακά να μειωνόταν – θεωρώντας τον σταθερό ουσιαστικά χρησιμοποιείται ένας κοινός ισοδύναμος βαθμός απόδοσης. Από κινητικής πλευράς, το μεθάνιο έχει βρεθεί να μην έχει κάποια αξιόλογη επίδραση στο ρυθμό της αντίδρασης. [24][28]

Σημείωση: κατά τη μοντελοποίηση εκλέγεται μόνο η θερμοκρασία λειτουργίας του πρώτου αντιδραστήρα, ενώ των υπολοίπων δύο προσδιορίζεται από την ικανότητα της αναθέρμανσης σε συνδυασμό με τους περιορισμούς που επιβάλλονται λόγω pinch point (όπως αυτό ορίζεται και εξηγείται παρακάτω), με τη προϋπόθεση βέβαια ότι προκύπτουν εντός του θερμοκρασιακού εύρους των 250-300°C. Έτσι, δεν χρειάζεται να λειτουργούν και οι τρεις αντιδραστήρες στους 300°C, οπότε να απαιτείται να καταναλωθεί και τμήμα του παραγόμενου καυσίμου για την επιπλέον θέρμανση.

4.10 Μοντελοποίηση του καθαρισμού των αερίων

Καθώς το επιθυμητό προϊόν είναι το μεθάνιο, το μίγμα αερίων πρέπει να καθαριστεί σε αποδεκτό βαθμό από τα υπόλοιπα συστατικά, δηλαδή από το νερό που παράχθηκε και το υδρογόνο και από το διοξείδιο του άνθρακα που δεν αντέδρασαν. Στη παραπάνω βέβαια περιγραφή θεωρείται πως δεν υφίστανται ανταγωνιστικές αντιδράσεις, με αποτέλεσμα το τελικό μίγμα να αποτελείται από ένα συνδυασμό των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης της μεθανοποίησης.

Στο σημείο όμως αυτό, θα πρέπει να γίνει αναφορά στο ενδεχόμενο ενσωμάτωσης του υδρογόνου στο δίκτυο του φυσικού αερίου, όπως αυτό περιγράφεται στην ακόλουθη ενότητα.

4.10.1 Έγχυση υδρογόνου στο δίκτυο φυσικού αερίου

Ένας αγωγός μεθανίου-υδρογόνου δεν είναι κάτι το καινούργιο στη σύλληψη, διότι αντίστοιχο ήταν το φωταέριο, που χρησιμοποιούταν παλιά για το φωτισμό στα αστικά κέντρα, και ακόμα και σήμερα ως καύσιμο. Ήδη γερμανικές και γαλλικές εταιρίες έχουν πραγματοποιήσει δοκιμές έγχυσης, ενώ έχουν δημοσιευτεί αρκετές κι εκτεταμένες μελέτες σχετικά με την επίδραση και τους περιορισμούς αυτής της ιδέας. Επίσης, το υδρογόνο θα μπορεί να διαχωρίζεται κάθε φορά αν υπάρχει ανάγκη σε διάφορες εξόδους του αγωγού, και να χρησιμοποιείται ανεξάρτητα από το φυσικό αέριο, που θα καταλήγει να είναι σχεδόν καθαρό μεθάνιο. [53],[54]

Οι εφαρμογές που πραγματοποιήθηκαν έθεσαν ως μέγιστο το 2% κατ' όγκο, ιδίως για παλιότερους αγωγούς και για υποδίκτυα διανομής. Οι μελέτες δείχνουν ότι από άποψη ασφαλείας, ο λόγος μπορεί να φτάσει ως το 28%, ενώ από 20% και κάτω ο κίνδυνος ανάφλεξης είναι αμελητέος. Όσον αφορά στη ευθραυστότητα του μετάλλου του αγωγού, προβλήματα προκύπτουν για περιεκτικότητες και πιέσεις άνω από 50% και 140 bar αντίστοιχα. Τα συμπεράσματα των ερευνητών είναι πως η ενσωμάτωση υδρογόνου της τάξης του 10-15% είναι εφικτή, χωρίς ή με ελάχιστες μετατροπές της υπάρχουσας υποδομής. [55],[56]

Η συγκέντρωση του υδρογόνου στο παραγόμενο SNG είναι 3,1% (όπως θα φανεί στη συνέχεια – παράγραφος 5.5.1), δηλαδή αρκετά χαμηλή συγκριτικά με το όριο 10-15% για ασφαλή ενσωμάτωση. Συνεπώς, αν και δεν προβλέπεται στις προδιαγραφές, στα πλαίσια αποδοχής, εφαρμογής και εδραίωσης της τεχνολογίας power-to-gas στην Ελλάδα μπορεί να γίνει η εκτίμηση ότι θα επιτραπεί κάτι τέτοιο. Εξάλλου, το SNG είναι πολύ πλουσιότερο σε μεθάνιο από οποιασδήποτε προέλευσης φυσικό αέριο που φτάνει στην Ελλάδα, οπότε και παρά το ποσοστό του υδρογόνου σε αυτό, η θερμογόνος ικανότητα θα παραμένει υψηλή.

4.11 Μοντελοποίηση της ψύξης - θέρμανσης

Από τις μονάδες ηλεκτρόλυσης και τον αγωγό του διοξειδίου στην είσοδο της εγκατάστασης ως τον αγωγό φυσικού αερίου στην έξοδο της εγκατάστασης μεσολαβούν πολλές ενδόθερμες κι εξώθερμες διεργασίες, με αποτέλεσμα να απαιτείται πολύ συχνά η διαχείριση τη θερμότητας και η ανταλλαγής της. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω εναλλακτών θερμότητας.

4.11.1 Περιγραφή του συστήματος

Οι διαδικασίες που αναφέρθηκαν προηγουμένως περιλαμβάνουν συμπυκνώσεις, ψύξεις, προθερμάνσεις και αναθερμάνσεις. Για λόγους κατασκευαστικής απλότητας μα και κόστους, οι εναλλάκτες σχεδιάστηκαν να λειτουργούν με εργαζόμενο μέσο νερό, προερχόμενο από το δίκτυο της ΕΥΔΑΠ. Το δίκτυο παρέχει νερό υπό θερμοκρασίας 10-15°C και πίεση 1-12 bar, με επιδιωκόμενη τα 3-4 με 6 bar. Θα θεωρηθούν λοιπόν ως συνθήκες αναφοράς οι 10°C και τα 5 bar. [58] [59]

Δε θα χρησιμοποιούν όλοι οι εναλλάκτες βέβαια νερό ως εργαζόμενο μέσο, καθώς σχεδιάστηκε το κύκλωμα με γνώμονα την ορθή αξιοποίηση της απορριπτόμενης θερμότητας. Έτσι, η εκλυόμενη θερμότητα από τις ψύξεις και τις συμπυκνώσεις χρησιμοποιείται για αναθερμάνσεις και προθερμάνσεις, με αποτέλεσμα τα εργαζόμενα μέσα να είναι και τα αέρια. Στη παρούσα εργασία, θα παρέχεται θερμότητα από τα θερμά καυσαέρια του καυστήρα για τα τελικά στάδια των προθερμάνσεων.

Με τον όρο pinch point εννοείται η ελάχιστη θερμοκρασιακή διαφορά που θα πρέπει να υφίσταται σε κάθε σημείο του εναλλάκτη μεταξύ του θερμού και του ψυχρού ρεύματος. Καθώς όλοι οι εναλλάκτες έχουν σχεδιαστεί ως αντιρροής (για καλύτερη μεταφορά θερμότητας), αυτό εκφράζεται με τη διαφορά της θερμοκρασίας μεταξύ εισόδου ψυχρού – εξόδου θερμού ρεύματος και εξόδου ψυχρού – εισόδου θερμού ρεύματος, για τα άκρα του εναλλάκτη. Όσο καλύτερος κατασκευαστικά είναι ένας εναλλάκτης, τόσο χαμηλότερη είναι αυτή η διαφορά. Για ανάλογες με την εργασία αυτή βιομηχανικές εφαρμογές, μια διαφορά των 20°C μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτική και ικανοποιητική.

Όσον αφορά τις απώλειες, που εκφράζονται με τη μορφή πτώσεων πίεσης, αυτές μοντελοποιήθηκαν θεωρώντας 3% μείωση της πίεσης κατά τη μεθανοποίηση και 1% κατά τη ψύξη-θέρμανση. Τα νούμερα αυτά είναι σε φυσιολογικά εύρη, και η τριπλάσια πτώση πίεσης της μεθανοποίησης οφείλεται στη παρουσία του καταλύτη, που γεμίζοντας τους αυλούς παρεμποδίζει τη κυκλοφορία του ρευστού.

4.11.2 Μαθηματικό μοντέλο εναλλακτών

Ο κάθε εναλλάκτης (συμπεριλαμβανομένων και μεθανοποιητών) μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση $q = \dot{m}_{cold} \Delta(cpT)_{cold} = -\dot{m}_{hot} \Delta(cpT)_{hot}$. Το μείον μπαίνει στο θερμό ρεύμα διότι, εφόσον αυτό ψύχεται, πέφτει η θερμοκρασία του οπότε η θερμοκρασιακή διαφορά τελικού-αρχικού βγαίνει αρνητική.

Σε κάθε εναλλάκτη λοιπόν, αφού αξιοποιήθηκε με γνώμονα το pinch point η θερμότητα των αερίων ρευμάτων, χρησιμοποιήθηκε ψυκτικό νερό από το δίκτυο και καυσαέριο από καυστήρες για τη διαχείριση της θερμότητας σε κάθε θέση. Σε πολλές περιπτώσεις βέβαια, μπορεί να αλλάξει η φάση ενός συστατικού (του νερού), με αποτέλεσμα να πρέπει να προστεθεί κι ένας όρος που να αναπαριστά τη λανθάνουσα θερμότητα. Εξ' ορισμού, ο όρος αυτός είναι $T\Delta S$, με T τη θερμοκρασία συμπύκνωσης (κορεσμού) για τη συγκεκριμένη πίεση και ΔS τη μεταβολή της εντροπίας στην εν λόγω θερμοκρασία (που παραμένει σταθερή μέχρι να αλλάξει η φάση).

Είναι πρακτικότερο όμως η θερμότητα (όχι μόνο η λανθάνουσα) να υπολογίζεται μέσω της μεταβολής των ενθαλπιών, δηλαδή από τη σχέση $q = \dot{m}\Delta H$, ώστε να ενσωματώνονται αυτόματα στους υπολογισμούς και οι περιπτώσεις αλλαγής φάσης. Από την άλλη μεριά, ενώ με τη προηγούμενη μέθοδο για κάθε θερμοκρασία θα έπρεπε κανείς να γνωρίζει για κάθε θερμοκρασία (και πίεση) μόνο την ειδική θερμοχωρητικότητα, τώρα θα πρέπει να γνωρίζει και την ενθαλπία.

Επίσης, αυτός ο τρόπος είναι πρακτικότερος για τη περίπτωση της μεθανοποίησης, όπου λαμβάνει χώρα και χημική αντίδραση. Έτσι, χρησιμοποιείται η τροποποιημένη εξίσωση $q = -\eta\dot{m}\Delta H_{reaction}$ ή $q = -\eta\dot{N}\Delta H_{reaction}$, όπου πολλαπλασιάζοντας τη μάζα ή

την παροχή κατά mol των αντιδρώντων (και όχι όλων των συστατικών του αερίου μίγματος) επί το βαθμό απόδοσης της αντίδρασης και την ειδική μεταβολή της ενθαλπίας που τη συνοδεύει (εκφρασμένη κάθε φορά στις κατάλληλες μονάδες), προκύπτει η θερμότητα που εκλύεται (το μείον είναι διότι η μεταβολή της ενθαλπίας είναι αρνητική για εξώθερμες αντιδράσεις).

Η θερμοδυναμική επίλυση σε κάθε εναλλάκτη έγινε ως εξής:

- Για τους εναλλάκτες στους οποίους και τα δύο ρεύματα αποτελούνται από το αέριο τροφοδοσίας, οι παροχές μάζας και οι θερμοκρασίες εισόδου τόσο του ψυχρού όσο και του θερμού ρεύματος είναι καθορισμένες, οπότε υπολογίζονται οι θερμοκρασίες των ρευμάτων εξόδου και το πόση θερμότητα μπορεί να μεταφερθεί μέσω περιορισμών από pinch point.
- Για τους εναλλάκτες στους οποίους το ένα ρεύμα αποτελείται από αέριο τροφοδοσίας και το άλλο από νερό, η συναλλασόμενη θερμότητα και το θερμό ρεύμα είναι καθορισμένα, οπότε από περιορισμούς που επιβάλλει το pinch point υπολογίζεται η απαιτούμενη ποσότητα του ψυκτικού (νερού) και η θερμοκρασία εξόδου του.
- Για τους εναλλάκτες στους οποίους το ένα ρεύμα αποτελείται από αέριο τροφοδοσίας και το άλλο από θερμά καυσαέρια, η συναλλασόμενη θερμότητα και το ψυχρό ρεύμα είναι καθορισμένα, οπότε μέσω εκτιμήσεων για το pinch point και τη θερμοκρασία λειτουργίας του καυστήρα μπορεί και υπολογίζεται η απαιτούμενη ποσότητα καυσαερίου (άρα και καυσίμου) που χρειάζεται.

4.11.3 Μαθηματικό μοντέλο συστήματος καύσης

Για την εύρεση των απαιτούμενων θερμικών χαρακτηριστικών των καυσαερίων στους εναλλάκτες 9 και 10, οπότε κατά συνέπεια και της ανάγκης σε κατανάλωση καυσίμου στον καυστήρα, θα πρέπει να ληφθούν υπόψιν οι σχετικές χημικές αντιδράσεις καθώς και να γίνουν ορισμένες παραδοχές.

Για καύσιμο τύπου φυσικού αερίου όπως το SNG, χρήση υπερστοιχειομετρικού κατά 10% αέρα αποτελεί τυπική τιμή, δηλαδή $\lambda=1,1$. Επίσης, αντιπροσωπευτική τιμή απόδοσης για το καυστήρα μπορεί να αποτελέσει το $\eta_b=0,99$, λόγω και της (αέριας) φύσης του καυσίμου, άρα της ευκολότερης ανάμιξης και της απουσίας τέφρας. Τέλος, όσον αφορά στη θερμοκρασία εξόδου των καυσαερίων από το καυστήρα, θεωρείται ότι οι 800°C είναι μια ρεαλιστική τιμή.

Τα επιμέρους καύσιμα που απαρτίζουν το SNG είναι το υδρογόνο και το μεθάνιο. Οι στοιχειομετρικές εξισώσεις καύσης τους είναι οι εξής:

- $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ και
- $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

Στη πραγματικότητα, πέραν της υπερστοιχειομετρικής καύσης, τα καύσιμα θα καούν με ατμοσφαιρικό αέρα αποτελούμενο μόνο από 21% οξυγόνο, και με το υπόλοιπο 79% να είναι άζωτο (αγνοώντας και άλλα συστατικά πολύ μικρότερων συγκεντρώσεων). Συνεπώς, θεωρώντας ότι το άζωτο δεν αντιδρά (μη τοπικά θερμοκρασιακά μέγιστα και άρα παραγωγή NO_x), αυτό διατηρείται ως ποσότητα.

Από την άλλη μεριά, θεωρώντας βέβαια και πως η καύση είναι τέλεια (βέλτιστη ανάμιξη και θερμοκρασιακό προφίλ, άρα απουσία μονοξειδίου του άνθρακα και αιθάλης) το υδρογόνο και το μεθάνιο δεν αντιδρούν πλήρως, μα κατά το βαθμό απόδοσης του καυστήρα. Έτσι, τα αντιδρώντα τελικά αποτελούνται από το SNG (υδρογόνο, μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και νερό) και από τον ατμοσφαιρικό αέρα (οξυγόνο και άζωτο), ενώ τα καυσαέρια θα αποτελούνται από το υδρογόνο, το μεθάνιο και το οξυγόνο που δεν αντέδρασαν, το νερό (ατμό) και το διοξείδιο του άνθρακα που προϋπήρχαν μα και παρήχθησαν, και το άζωτο, που δε συμμετείχε στις αντιδράσεις.

Όσον αφορά στις συνθήκες λειτουργίας του καυστήρα, ισχύουν τα εξής: η λειτουργία του θα θεωρηθεί ισόθλιπτη, με αποτέλεσμα η πίεση να παραμένει σταθερή. Καθώς τα καυσαέρια που εξέρχονται από αυτόν και κατόπιν από τους εναλλάκτες 9 και 10 καταλήγουν στο περιβάλλον, έχουν τελική πίεση ίση με την ατμοσφαιρική. Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψιν και τις απώλειες των εναλλακτών αυτών (πτώση πίεσης $\sim 1\%$), σημαίνει πως η πίεση λειτουργίας του καυστήρα μπορεί να σχεδιαστεί λίγο μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής, δηλαδή στα 1,0235 bar.

Αναφορικά με την είσοδο του καυστήρα, ο αέρας χρειάζεται κάποιο σύστημα προσαγωγής (όπως ανεμιστήρες) προσαρμοσμένο σε αυτόν, που θα αυξάνει ελαφρώς τη πίεσή του (από ατμοσφαιρική) έως τη πίεση λειτουργίας του. Στη περίπτωση του SNG, η πίεσή του θα κατέβει από τα 25,86 bar στα 1,0235 bar μέσω σωληνώσεων (αλλαγές διαμέτρων) και βαλβίδων κ.ο.κ. Επίσης, θεωρείται πως και η θερμοκρασία του κατ' αυτόν το τρόπο δε μεταβάλλεται. Έτσι, εφόσον η θερμοκρασία του αέρα είναι αυτή του περιβάλλοντος ($25^\circ C$), η συνολική θερμοκρασία του μίγματος αέρα-καυσίμου θα προκύψει από τη στάθμιση των θερμοκρασιών με βάση τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις (σύσταση μίγματος).

Σύμφωνα λοιπόν με όλα όσα περιγράφηκαν παραπάνω, ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις για το μίγμα αέρα-καυσίμου:

- $N_{H_2} = X_{H_2} * N_{SNG}$
- $N_{CH_4} = X_{CH_4} * N_{SNG}$
- $N_{CO_2} = X_{CO_2} * N_{SNG}$
- $N_{H_2O} = X_{H_2O} * N_{SNG}$
- $N_{O_2} = \lambda * (2N_{CH_4} + \frac{1}{2}N_{H_2}) = \lambda * N_{SNG} * (2X_{CH_4} + \frac{1}{2}X_{H_2})$
- $N_{N_2} = \frac{X_{N_2}}{X_{O_2}} * N_{O_2} = \frac{X_{N_2}}{X_{O_2}} * \lambda * N_{SNG} * (2X_{CH_4} + \frac{1}{2}X_{H_2})$

Κατόπιν της καύσεως, με βάση όσα περιγράφηκαν παραπάνω, ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις για τα θερμά καυσαέρια:

- $N'_{H_2} = (1 - \eta_b) * N_{H_2} = (1 - \eta_b) * X_{H_2} * N_{SNG}$
- $N'_{CH_4} = (1 - \eta_b) * N_{CH_4} = (1 - \eta_b) * X_{CH_4} * N_{SNG}$
- $N'_{CO_2} = N_{CO_2} + \eta_b * N_{CH_4} = N_{SNG} * (X_{CO_2} + \eta_b * X_{CH_4})$
- $N'_{H_2O} = \eta_b * (2N_{CH_4} + N_{H_2}) = \eta_b * N_{SNG} * (2X_{CH_4} + X_{H_2})$
- $N'_{N_2} = N_{N_2} = \frac{X_{N_2}}{X_{O_2}} * \lambda * N_{SNG} * (2X_{CH_4} + \frac{1}{2}X_{H_2})$
- $N'_{O_2} = (2N_{CH_4} + \frac{1}{2}N_{H_2})(\lambda - 1) + (2N_{CH_4} + \frac{1}{2}N_{H_2})(1 - \eta_b) = (\lambda - \eta_b) * N_{SNG} * (2X_{CH_4} + \frac{1}{2}X_{H_2})$

Καθώς οι απαιτούμενες θερμότητες για τα τελευταία στάδια της θέρμανσης του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα έχουν βρεθεί (τα ψυχρά ρεύματα των εναλλακτών 9 και 10 είναι γνωστά, γιατί έχουν ήδη περιγραφεί πλήρως οι θέσεις πριν και μετά από αυτά), το άθροισμά τους δίνει τις συνολικές θερμικές ανάγκες που πρέπει να καλυφθούν στους εναλλάκτες 9 και 10. Επίσης, έχουν προσδιοριστεί και τα χαρακτηριστικά των καυσαερίων (θερμοκρασίες, θερμοχωρητικότητα και πιέσεις) εκατέρωθεν των εναλλακτών, με αποτέλεσμα οι μόνοι άγνωστοι στα ενεργειακά ισοζύγια των εναλλακτών ($q_{hot} = q_{cold}$) να είναι οι παροχές μάζας των καυσαερίων, σύμφωνα με τις σχέσεις $\dot{m}_{flue_gas} \Delta(cpT) = \dot{m}_{hydrogen} \Delta(cpT)$ και $\dot{m}_{flue_gas} \Delta(cpT) = \dot{m}_{carbon_dioxide} \Delta(cpT)$. Οι παροχές μάζας των θερμών καυσαερίων για τους εναλλάκτες 9 και 10 προκύπτουν αντίστοιχα 0,803 και 0,681 kg/s.

Δεδομένων τώρα των σχέσεων $\dot{m} = \rho * Q$ και $p * Q = N * R * T$, μπορεί η παροχή μάζας να εκφραστεί συναρτήση των παροχών mol όλων των συστατικών i με την εξίσωση $\dot{m} = \frac{R * T}{p} * \sum (\rho_i * N_i)$. Τα N_i όμως έχουν όλα εκφραστεί συναρτήση N_{SNG} και X_i (τα οποία είναι δεδομένα λόγω της γνωστής σύστασης του SNG), με αποτέλεσμα το N_{SNG} να βγαίνει εκτός του \sum και να λύνεται η εξίσωση ως προς αυτό.

Στη συνέχεια, μπορούν να υπολογιστούν όλα τα N_i και N'_i , και μέσω αυτών τα Y_i και Y'_i , δηλαδή οι συστάσεις του μίγματος αέρα-καυσίμου και των καυσαερίων.

4.12 Μοντελοποίηση του H/M εξοπλισμού

Είναι προφανές ότι άλλες συνθήκες επικρατούν στον αγωγό προσαγωγής του διοξειδίου του άνθρακα, άλλες στον αγωγό προσαγωγής του υδρογόνου και άλλες είναι οι συνθήκες που θα πρέπει να επικρατούν βάση προδιαγραφών στον αγωγό απαγωγής του SNG. Επειδή οι διαφορετικές αυτές συνθήκες πρέπει τελικά να αντιστοιχιστούν στις συνθήκες λειτουργίας των αντιδραστήρων μεθανοποίησης, χρειάζονται επιμέρους διεργασίες. Όπως περιγράφηκε προηγουμένως, η αναγωγή της θερμοκρασίας γίνεται με ψυχρό νερό από το δίκτυο ύδρευσης και θερμά καυσαέρια από ένα καυστήρα, μέσω εναλλακτών. Όσον αφορά στην αναγωγή της πίεσης, αυτή γίνεται μέσω στροβίλων και συμπιεστών.

4.12.1 Περιγραφή του συστήματος

Η εγκατάσταση έχει σχεδιαστεί έτσι, ώστε να αξιοποιείται κατά το δυνατό η απορριπτόμενη θερμότητα από τις εξώθερμες διεργασίες μέσω των εναλλακτών. Η πτώση πίεσης που παρουσιάζεται κατά τη χρήση τους έχει επίσης συμπεριληφθεί στους υπολογισμούς, οπότε και δεν έχει σχέση με αυτή την ενότητα. Αυτά που όμως είναι σχετικά, είναι τα βήματα 7 και 21 που περιγράφηκαν νωρίτερα, δηλαδή η εκτόνωση και η συμπίεση αντίστοιχα.

- **Εκτόνωση**: η πίεση τροφοδοσίας του διοξειδίου του άνθρακα από τον αγωγό του είναι 125 bar και η θερμοκρασία του 24,25°C, ενώ η πίεση λειτουργίας του πρώτου αντιδραστήρα μεθανοποίησης είναι 30,7 bar και η θερμοκρασία του 300°C – το αέριο θα πρέπει να εκτονωθεί και να θερμανθεί. Πρέπει όμως να αναλογιστεί κανείς ότι η εκτόνωση επάγει ψύξη, και αν προηγηθεί, θα μειώσει σε απαγορευτικά επίπεδα τη θερμοκρασία. Γι' αυτό και προηγείται η θέρμανση, και μάλιστα ως τους 414,88°C, ώστε με την εκτόνωση μετά να φτάσει στους 300°C.
- **Συμπίεση**: η πίεση του πρώτου αντιδραστήρα μεθανοποίησης είναι 30,7 bar και η θερμοκρασία του 300°C ενώ όταν το αέριο μίγμα φτάσει να εξέρχεται από τον τρίτο αντιδραστήρα, θα έχει θερμοκρασία 252,85°C και η πίεση θα έχει πέσει ως τα 26,38 bar λόγω των εναλλακτών (συμπεριλαμβανομένων των αντιδραστήρων). Καθώς όμως οι προδιαγραφές του SNG προϋποθέτουν πίεση 55 barg και θερμοκρασία 25°C, θα χρειαστεί συμπίεση και ψύξη – η ψύξη μάλιστα θα γίνει σε δύο στάδια, πριν και μετά το συμπιεστή. Πριν το συμπιεστή η ψύξη γίνεται για 3 λόγους:

- για την αξιοποίηση της θερμότητας για τη περαιτέρω θέρμανση του διοξειδίου του άνθρακα
- για την είσοδο άρα και έξοδο αερίων χαμηλότερης θερμοκρασίας στο συμπιεστή, διότι η συμπίεση προκαλεί θέρμανση και ειδικά στην έξοδο η θερμοκρασία θα έφτανε σε πολύ υψηλές τιμές
- για την είσοδο άρα και έξοδο αερίων απαλλαγμένων από ατμό/νερό, η συμπύκνωση του οποίου θα καταπονούσε με τις σταγόνες τα πτερύγια του συμπιεστή

Η θερμότητα βέβαια που παράγεται από τη συμπίεση πρέπει επίσης να αφαιρεθεί, οπότε γίνεται και μια ψύξη κατόπιν. Η συμπίεση λοιπόν γίνεται σε λίγο μεγαλύτερη πίεση, καθώς προβλέπονται και οι απώλειες των εναλλακτών.

4.12.2 Μαθηματικό μοντέλο

Αν $T_{t,in}$ και $T_{t,out}$ [K] οι (ολικές) θερμοκρασίες εισόδου και εξόδου, η_{is} ο εκάστοτε ισεντροπικός βαθμός απόδοσης, Π_c και Π_T οι λόγοι πίεσης και γ ο εκάστοτε λόγος αερίου, ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις:

- $T_{t,out} = T_{t,in} \left[1 + \frac{1}{\eta_{is,C}} \left(\Pi_c^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \right]$, για τη συμπίεση
- $T_{t,out} = T_{t,in} \left[1 - \eta_{is,T} \left(1 - \Pi_T^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right) \right]$, για την εκτόνωση

Με $\Pi_c = \frac{P_{t,out,C}}{P_{t,in,C}}$, $\Pi_T = \frac{P_{t,in,T}}{P_{t,out,T}}$, $\frac{\gamma-1}{\gamma} = \sum \frac{R_i'}{c_{p,i}} X_i$ και $R_i' = \frac{R}{M_{r,i}}$, με M_r το μοριακό βάρος

Στη περίπτωση του στροβίλου υπάρχει μόνο διοξείδιο του άνθρακα, άρα το άθροισμα (Σ) εκφυλίζεται ενώ στη περίπτωση του συμπιεστή, λαμβάνονται ισοδύναμα c_p και R' μέσω στάθμισης (από τις συγκεντρώσεις) των επιμέρους συστατικών.

4.13 Μοντελοποίηση της απόδοσης

Η απόδοση της εγκατάστασης θα γίνει συγκρίνοντας τα ενεργειακά περιεχόμενα των στοιχείων εισόδου και εξόδου της. Θα εκφραστεί τόσο ο καθαρός βαθμός απόδοσης, δηλαδή ως προς το παραγόμενο SNG, και ο μικτός βαθμός απόδοσης, που λαμβάνει υπόψιν και την αξιοποιήσιμη θερμότητα.

4.13.1 Απόδοση παραγωγής SNG

Η ενεργειακή είσοδος της εγκατάστασης είναι το ηλεκτρικό ρεύμα από τις ΑΠΕ. Το ρεύμα αυτό καταλήγει ως θερμότητα (απώλεια) κατά την ηλεκτρόλυση και ως

χημική ενέργεια του συντιθέμενου υδρογόνου. Στη συνέχεια, μέσω της μεθανοποίησης και των λοιπών διεργασιών, η ενέργεια καταλήγει σε επιπλέον θερμότητα και σε χημική ενέργεια του συντιθέμενου SNG. Μπορεί λοιπόν να οριστεί ένας βαθμός απόδοσης της εγκατάστασης, ως εξής: $\eta_{SNG} = \frac{P_{chemical}}{P_{electrical}}$, όπου $P_{chemical}$ η χημικά αποθηκευμένη στο SNG ισχύς.

4.13.2 Απόδοση συμπαραγωγής SNG και θερμότητας

Πέραν της ενέργειας που δεσμεύτηκε χημικά στο SNG, ένα μεγάλο ποσοστό της αρχικής ηλεκτρικής ενέργειας εισόδου κατέληξε σε θερμότητα, η οποία απομακρύνθηκε μέσω του νερού τροφοδοσίας (που δεν ηλεκτρολύθηκε). Επίσης, στο SNG αποθηκεύτηκε και θερμική ενέργεια (λόγω της θέρμανσης των αντιδρώντων), η οποία αξιοποιήθηκε ως έναν (επιτρεπτό) βαθμό για τις θερμικές ανάγκες της εγκατάστασης. Η υπόλοιπη θερμότητα τελικά απομακρύνθηκε μέσω του ψυκτικού νερού και των καυσαερίων. Η θερμική όμως αυτή ενέργεια μπορεί να πωληθεί, μετατρέποντας την εγκατάσταση σε μονάδα συμπαραγωγής SNG και θερμότητας.

Μολονότι όλα τα επιμέρους ρεύματα του θερμασμένου ψυκτικού μπορούν εν δυνάμει να αξιοποιηθούν περαιτέρω, καθώς φέρουν αποθηκευμένη θερμότητα σε σχέση με τη τροφοδοσία τους, δηλαδή το νερό του δικτύου, θα πρέπει να αξιολογηθεί τρόπος τινά η ικανότητά τους προς εκμετάλλευση. Επίσης, δυνατότητα εκμετάλλευσης θεωρητικά υφίσταται και για τα 3 συμπυκνώματα που έχουν αφαιρεθεί από το αέριο τροφοδοσίας πριν την αναθέρμανσή του, με τη παροδοχή ότι πρόκειται για καθαρό νερό. Επιπροσθέτως, τα καυσαέρια ενδέχεται να είναι αρκετά θερμά μετά τη θέρμανση των αντιδρώντων, ώστε να αξιοποιηθούν και μετέπειτα κάπου.

Μπορεί πλέον να οριστεί και ένας συνολικός βαθμός απόδοσης της εγκατάστασης που θα είναι (με βάση το βαθμό απόδοσης για παραγωγή SNG) της μορφής:

$$\eta_{total} = \frac{P_{chemical} + P_{thermal}}{P_{electrical}}, \text{ όπου } P_{thermal} \text{ η αξιοποιήσιμη θερμική ισχύς.}$$

Η ενέργεια που υφίσταται δεσμευμένη μετά την ηλεκτρόλυση είναι ουσιαστικά η χημική και η θερμική του SNG. Εάν λοιπόν η θερμική ήταν εξ'ολοκλήρου αξιοποιήσιμη (γιατί η χημική θεωρείται πως είναι πλήρως), τότε ο βαθμός απόδοσης της συμπαραγωγής θα ταυτιζόταν με το βαθμό απόδοσης της ηλεκτρόλυσης (μιας και έχει ήδη αναφερθεί πως η θερμότητα από την ηλεκτρόλυση είναι επίσης μη αξιοποιήσιμη). Πρέπει λοιπόν να προσδιοριστεί, εάν υπάρχει, η μη εκμεταλλεύσιμη θερμότητα και κατόπιν να υπολογιστεί.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΤΕΧΝΟΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι διαδικασίες διαστασιολόγησης και κοστολόγησης των επιμέρους τμημάτων της εγκατάστασης, τα οποία μοντελοποιήθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Για το κάθε τμήμα θα πραγματοποιούνται ορισμένοι προκαταρκτικοί υπολογισμοί των οποίων τα αποτελέσματα θα εκτίθενται σε αντίστοιχους πίνακες, και κατόπιν θα υπολογίζονται στα σταθερά και μεταβλητά κόστη που σχετίζονται με το τμήμα αυτό.

5.1 Ηλεκτρόλυση

5.1.1 Προκαταρκτικοί υπολογισμοί

Ο βαθμός απόδοσης της ηλεκτρόλυσης μπορεί να εκφραστεί ως ο λόγος της ισχύος εισόδου προς την ισχύ εξόδου. Θεωρώντας ότι το νερό τροφοδοσίας είναι του δικτύου κι άρα δε συνεισφέρει θερμικά, η ολική απαραίτητη ισχύς για την ηλεκτρόλυση καλύπτεται από την ηλεκτρική ισχύ του δικτύου, ενώ η ισχύς εξόδου αποτελείται από τη χημική ενέργεια του υδρογόνου που παρήχθη – η υπόλοιπη κατέληξε ως θερμότητα, που αποβλήθηκε μέσω του ψυκτικού. Μπορεί λοιπόν να υπολογιστεί ο βαθμός απόδοσης από τη σχέση $\eta_e = \frac{N_{H_2} HHV_{H_2}}{P_e}$, με N_{H_2} [mole/s] τη παροχή του παραγόμενου υδρογόνου, HHV_{H_2} [kJ/mole] την ανώτερη θερμογόνο ικανότητά του και P_e την ηλεκτρική ισχύ από το δίκτυο. Για $N_{H_2} = 288,2$ mole/s και $HHV_{H_2} = 285,83$ kJ/mole προκύπτει τελικά $\eta = 61,12\%$.

Άρα, η θερμότητα που καλείται να απομακρύνει το ψυκτικό είναι $(1-\eta) \cdot P_e$, δηλαδή 52,4 MW. Η ψύξη ουσιαστικά επιτυγχάνεται μέσω του νερού τροφοδοσίας, που χρησιμοποιείται στην ηλεκτρόλυση. Όσο από αυτό αντιδρά, θερμαίνεται ως τη θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελών, ενώ όσο δεν αντιδρά, απομακρύνει τη περισσευούμενη αυτή θερμότητα, που οφείλεται στη μη ιδανική αντίδραση της ηλεκτρόλυσης.

Το νερό προέρχεται από το δίκτυο της ΕΥΔΑΠ, τυπικών προδιαγραφών πίεσης 5 bar και θερμοκρασίας 10°C. Συνεπώς, θεωρώντας πως η θερμοκρασία του αυξάνει ως τη θερμοκρασία λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης, δηλαδή τους 85°C, προκύπτει από τη σχέση $\dot{m} = \frac{q}{\Delta(c_p T)}$ παροχή μάζας νερού ίση με 165,65 kg/s.

Παρατήρηση: ο βαθμός αυτός απόδοσης στην ουσία ενσωματώνει και το βαθμό απόδοσης του καθαρισμού του νερού, καθώς η διεργασία αυτή είναι ενσωματωμένη στα εν λόγω κελιά. Αυτό ισχύει και για την ηλεκτρική κατανάλωση του κελιού, δηλαδή αυτή αντιστοιχεί και για ηλεκτρόλυση και καθαρισμό.

Εν συνεχεία, μπορεί να υπολογιστεί και η απαιτούμενη ποσότητα του νερού τροφοδοσίας, με βάση τη στοιχειομετρία και την απόδοση της ηλεκτρόλυσης. Καθώς το νερό είναι σε υγρή μορφή, δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων άρα να προσδιοριστεί η παροχή όγκου από εκεί (ώστε πολλαπλασιαζόμενη με τη πυκνότητα να δώσει παροχή μάζας).

Χρησιμοποιείται έτσι η παροχή των mol: για την αντίδραση $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$, η παροχή του υδρογόνου ισούται στοιχειομετρικά με αυτή του νερού. Διαιρώντας και με την απόδοση της ηλεκτρόλυσης, προκύπτει η παροχή τροφοδοσίας του νερού, που είναι ίση με 471,5 mol/s. Εξ' ορισμού όμως, το πλήθος των moles ισούται με τη μάζα προς το μοριακό βάρος, οπότε για τους ρυθμούς τους αντίστοιχα. Πολλαπλασιάζοντας λοιπόν με το μοριακό βάρος του νερού (0,018 kg/mole), προκύπτει $m=8,487 \text{ kg/s}$ – η ποσότητα αυτή εντάσσεται στα 165,65 kg/s.

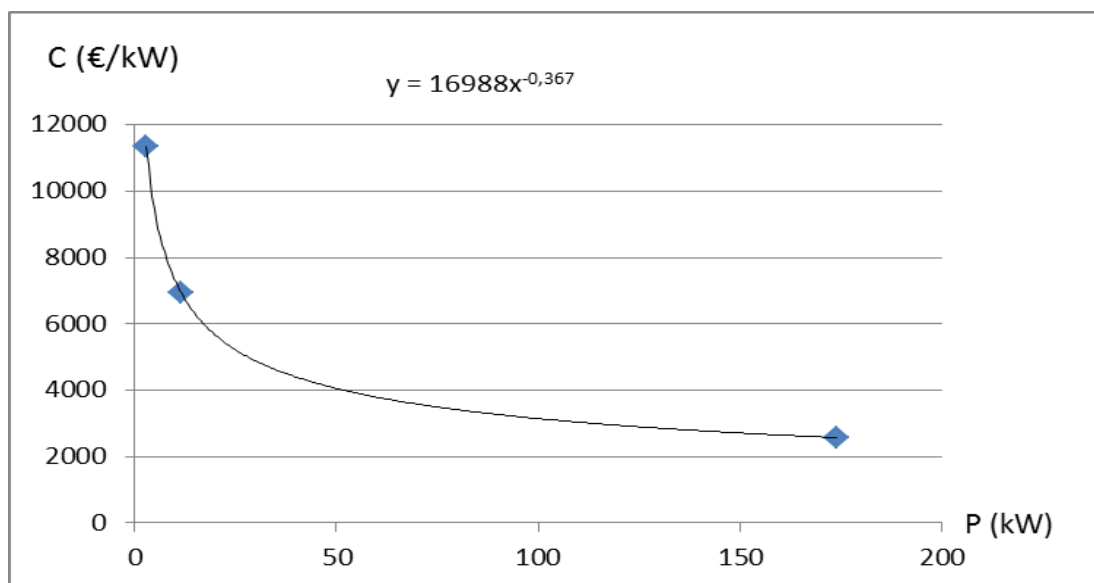
Σημείωση: η αντίδραση που πραγματοποιείται στους μεθανοποιητές παράγει νερό ως προϊόν, το οποίο απομακρύνεται μέσω συμπύκνωσης. Το προϊόν αυτό έπειτα από καθαρισμό θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μειώνοντας τη τροφοδοσία νερού δικτύου.

5.1.2 Αρχικά κόστη

Η συνολική λοιπόν παροχή του υδρογόνου θα προκύπτει από το γινόμενο του πλήθους των μονάδων επί τη παροχή της μονάδας του μοντέλου επιλογής. Η ποσότητα αυτή θα είναι 23250 Nm³/h ή αλλιώς 1037357,2 mol/h. Είναι εμφανές πως η παροχή αυτή είναι πολύ χαμηλότερη από αυτή που θα απαιτούσε η στοιχειομετρική κάλυψη της παροχής του αγωγού του διοξειδίου του άνθρακα, με αποτέλεσμα και να είναι αυτή που θα διαμορφώνει τελικά τις παροχές τροφοδοσίας.

Για τον υπολογισμό του κόστους χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα που βρέθηκαν για ορισμένες μονάδες, από τα οποία μπόρεσαν να γενικευτούν τα συμπεράσματα για κάθε μονάδα. Πιο συγκεκριμένα, κατέστη δυνατή η επικοινωνία μόνο με την “ITM Power”, σύμφωνα με την οποία το κόστος των μοντέλων ΗΡac 10 και ΗΡac 40 ανέρχεται σε 23750 £ και σε 60000 £ αντίστοιχα, ενώ για το καθαρισμό του νερού απαιτείται επίσης συσκευή κόστους 3200 £. Το κόστος του καθαρισμού πρέπει να ενσωματωθεί στο κόστος του κάθε μοντέλου, διότι το μοντέλο της “Proton OnSite” έχει ενσωματωμένο σύστημα καθαρισμού. Λαμβάνοντας υπόψιν αναλογία

στερλίνας/ευρώ περίπου ίση με 0,791, συντέθηκε με βάση αυτά τα δύο κόστη μια συνάρτηση ειδικού κόστους (€/kW) και ονομαστικής ισχύος. Η συνάρτηση βρέθηκε να είναι η $y = 16988x^{-0,367}$, της οποίας η γραφική παράσταση έχει ως εξής:



Διάγραμμα 18: Συνάρτηση ανηγμένου κόστους και ισχύος ηλεκτρολυτικών κελιών

Το ειδικό κόστος λοιπόν του μοντέλου Hogen C30 φέρεται να αντιστοιχεί σε 2564 €/kW, δηλαδή σε 446135,8 € ανά μονάδα ηλεκτρόλυσης. Το συνολικό κόστος για τις μονάδες ηλεκτρόλυσης θα προκύψει πολλαπλασιάζοντας το πλήθος των μονάδων με το κόστος της μονάδας, οπότε τελικά αυτό προκύπτει 345755247,2 €.

Όπως θα φανεί στη συνέχεια, το κόστος αυτό αποτελεί το σημαντικότερο τμήμα του συνολικού κόστους της εγκατάστασης.

5.1.3 Λειτουργικά κόστη

Τα λειτουργικά κόστη είναι στην ουσία το ηλεκτρικό ρεύμα που καταναλώνεται για την ηλεκτρόλυση και το νερό που καταναλώνεται για την αντίδραση και τη ψύξη.

Με τη παραδοχή πως η εγκατάσταση λειτουργεί το 50% του χρόνου (δηλαδή 4380 ώρες ετησίως), προσομοιώνεται η λειτουργία κατά τις ώρες μη αιχμής, όπου υπάρχει χαμηλή ζήτηση. Το κόστος αγοράς του ρεύματος είναι ένα σύνθετο θέμα, που πρέπει να συμφωνηθεί εκ των προτέρων – δεν είναι βιώσιμο ούτε λογικό να αγοράζεται ανανεώσιμο ρεύμα, που είναι εξαιρετικά ακριβό, για χρήση κατά τις ώρες χαμηλής ζήτησης στην ίδια τιμή με τις ώρες αιχμής. Θα πρέπει λοιπόν να γίνει ένας διακανονισμός (λ.χ. με κάλυψη κόστους από κρατικούς φορείς ή κάποιο άλλο σενάριο) για την τελική τιμή.

Η τιμή αυτή διαμορφώνεται σύμφωνα με το σταθμισμένο κόστος πώλησης της κίλοβατώρας από τον παραγωγό ενέργειας στη ΔΕΗ. Για χάριν πληρότητας, ο

πίνακας που προέκυψε στη παράγραφο 4.4.1 θα ξαναπαρουσιαστεί εδώ, σε μια πιο απλοποιημένη μορφή.

	P (MW)	X (%)	κόστος αγοράς (€/MWh _e)
αιολικά	91,6	67,9	87,85
μικρά υδροηλεκτρικά	28,3	21	87,75
βιομάζα	7,6	5,7	175
φωτοβολταϊκά	7,3	5,4	218,49

Πίνακας 9: Σύσταση ενεργειακού μίγματος ΑΠΕ και επιμέρους εγγυημένη τιμολόγηση

Το σταθμισμένο κόστος αγοράς προκύπτει πολλαπλασιάζοντας το ποσοστό της συνολικής ηλεκτρικής ισχύος κατά την οποία συνεισφέρει η κάθε ΑΠΕ επί τη τιμή αγοράς της από τον παραγωγό, σύμφωνα με το σύστημα εγγυημένων τιμών του ΛΑΓΗΕ (www.lagie.gr). Η τιμή αυτή διαμορφώνεται στα 99,84 €/MWh.

Το κόστος αυτό αντιστοιχεί σε μεγαβατώρα ηλεκτρική. Αν πολλαπλασιαστεί με την απόδοση της κάθε μονάδας (5,8 kWh/Nm³), με την κανονική παροχή όγκου του παραγόμενου υδρογόνου (23250 m³/h) και τις ετήσιες ώρες λειτουργίας (4380), προκύπτει πως το καθαρό κόστος ανέρχεται στα 58967729,1 € ετησίως (για αγορά ανανεώσιμου ρεύματος δίχως έκπτωση). Η αντίστοιχη σχέση που εκφράζει τα παραπάνω είναι $K = K_{MWh} * Q * \eta * t$.

Τα λειτουργικά κόστη που σχετίζονται με το νερό θα υπολογιστούν όλα μαζί στη παράγραφο 6.2.

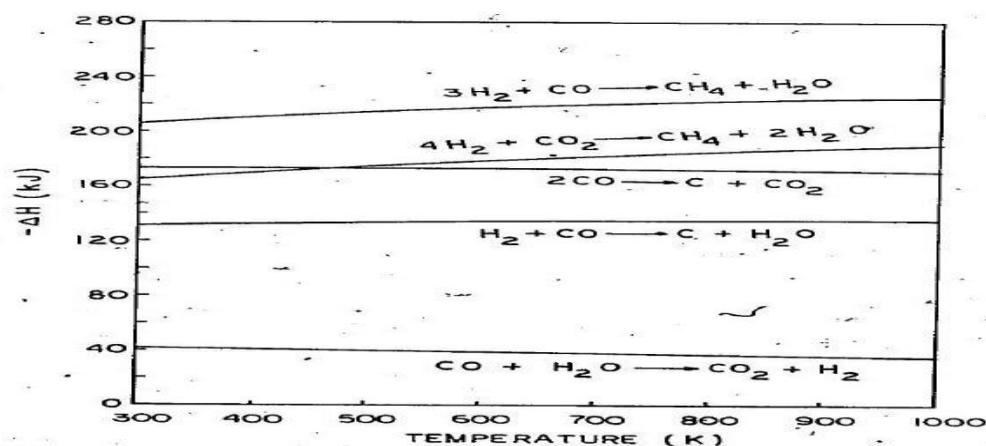
5.2 Μεθανοποίηση

5.2.1 Προκαταρκτικοί υπολογισμοί

Η μεθανοποίηση έχει μοντελοποιηθεί πλήρως στη παράγραφο 4.9.2 και οι εξισώσεις που την διέπουν έχουν προσδιοριστεί. Συνεπώς, οι αντιδραστήρες μπορούν εύκολα να διαστασιοποιηθούν. Σε αντίθεση όμως με τους απλούς εναλλάκτες (που θα περιγραφούν στη συνέχεια), το γεγονός ότι λαμβάνει χώρα αντίδραση απαιτεί τον υπολογισμό της ενθαλπίας αντίδρασης προτού γίνει οτιδήποτε άλλο.

Το $\Delta H_{reaction}$ στην εργασία αυτή λήφθηκε από το εξής διάγραμμα (που είχε παρουσιαστεί νωρίτερα στη θεωρία της μεθανοποίησης) και είναι σε μονάδες **kJ/mol**.

Επίσης, για τους υπολογισμούς από εδώ και πέρα λήφθηκε ισοτιμία \$/€ ίση με 1,343.



Διάγραμμα 3: Ενθαλπίες αντίδρασης μεθανοποίησης συναρτήση θερμοκρασίας [33]

Προκύπτει λοιπόν ο ακόλουθος πίνακας:

αντιδραστήρας	I	II	III
T_{reaction} (K)	573,15	548,20	526
$\Delta H_{\text{reaction}}$ (kJ/mol)	-175	-170	-165

Πίνακας 10: Ενθαλπίες αντίδρασης μεθανοποιητών

5.2.2 Αρχικά Κόστη

Το κόστος των αυλοφόρων αντιδραστήρων ροής με εσωτερικούς αυλούς μπορεί συχνά να υπολογιστεί θεωρώντας τη μονάδα του αντιδραστήρα ισοδύναμη με έναν εναλλάκτη θερμότητας. Συνεπώς, ο προκαταρκτικός υπολογισμός του κόστους ανάγεται στον υπολογισμό του κόστους εναλλάκτη κελύφους-αυλών.

Ο όγκος του αντιδραστήρα υπολογίζεται λοιπόν από τη σχέση $V_r = \frac{F}{\rho_{cat}} \int \frac{dX}{r}$.

αντιδραστήρας	I	II	III
όγκος (m ³)	13,43	12,85	22,71

Πίνακας 11: Όγκοι αντιδραστήρων

Ο όγκος αυτός αντιστοιχεί στον ωφέλιμο όγκο επί του οποίου λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Συνεπώς, στον αντιδραστήρα που έχει μοντελοποιηθεί ως εναλλάκτης θερμότητας κελύφους-αυλών, ο όγκος αυτός αντιστοιχεί στο συνολικό όγκο των αυλών. Λαμβάνοντας ως διάμετρο και ως μήκος αυλού τα 0,038 m και τα 6 m

αντίστοιχα, ο όγκος του αυλού προκύπτει $V = \pi L \left(\frac{d}{2}\right)^2 = 0,0068 \text{ m}^3$, με αποτέλεσμα

το (στρογγυλοποιημένο) πλήθος των αυλών να διαμορφώνεται για κάθε εναλλάκτη ως εξής:

αντιδραστήρας	I	II	III
πλήθος αυλών	1974	1889	3338

Πίνακας 12: Πλήθος αυλών αντιδραστήρων

Η επιφάνεια συναλλαγής θερμότητας του εναλλάκτη θα αντιστοιχεί το γινόμενο του πλήθους των αυλών, επί τη πλευρική τους επιφάνεια. Συνεπώς, για πλευρική επιφάνεια αυλού $A = \pi dL = 0,72 \text{ m}^2$, η συνολική επιφάνεια συναλλαγής του κάθε εναλλάκτη προκύπτει ίση με:

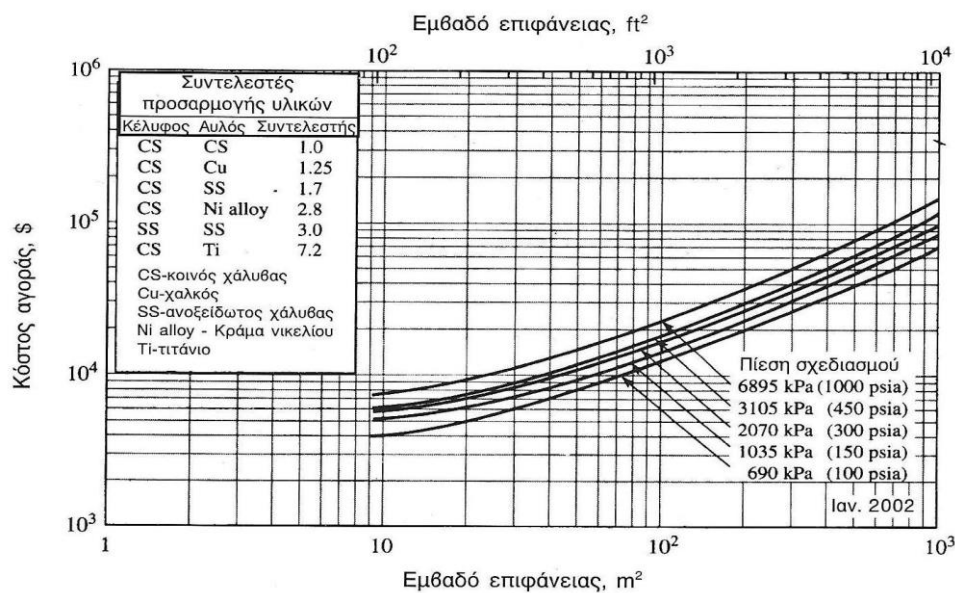
αντιδραστήρας	I	II	III
επιφάνεια (m ²)	1413,9	1353,1	2391

Πίνακας 13: Επιφάνεια συναλλαγής θερμότητας αντιδραστήρων

Από το ακόλουθο λοιπό διάγραμμα, μπορεί να προσδιοριστεί το κόστος του εναλλάκτη συναρτήση της επιφάνειας συναλλαγής του. Πρέπει βέβαια να γίνουν διορθώσεις (μέσω των δύο διαγραμμάτων που ακολουθούν), που συσχετίζονται με το μήκος του, τη διάμετρό του, το υλικό κατασκευής και τη πίεση λειτουργίας (τα τελευταία δύο γίνονται απευθείας στο αρχικό διάγραμμα).

Ως υλικό κατασκευής επιλέχθηκε ο ανοξείδωτος χάλυβας, κυρίως καθώς ο απλός χάλυβας δεν θα ήταν ανθεκτικός στο παραγόμενο ατμό.

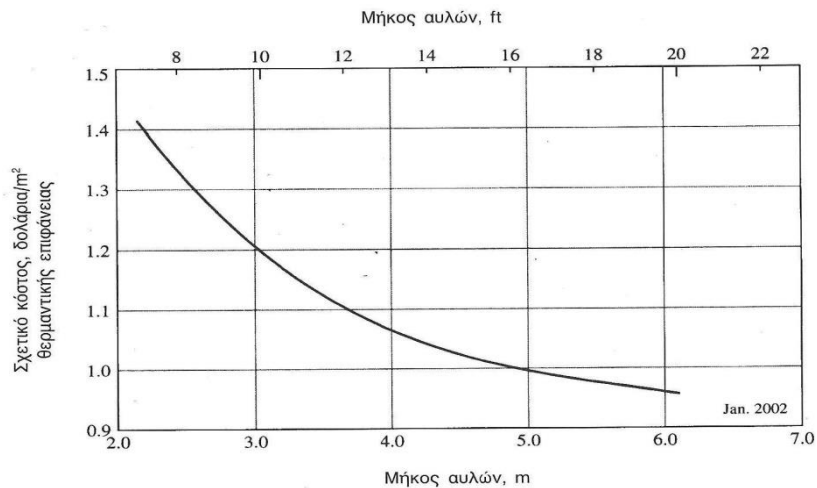
Σημείωση: Το Διάγραμμα 19 επιτρέπει υπολογισμούς για αντιδραστήρες με επιφάνεια συναλλαγής ως και 1000 m², η οποία υστερεί αυτής και των τριών αντιδραστήρων. Συνεπώς, τόσο ο πρώτος και όσο ο δεύτερος αντιδραστήρας θα απαρτίζονται από δύο μικρότερους αντιδραστήρες (μισής επιφάνειας ο καθένας) ενώ ο τρίτος θα απαρτίζεται από τρεις μικρότερους αντιδραστήρες. Σε κάθε περίπτωση, οι αντιδραστήρες αυτοί θα λειτουργούν παράλληλα.



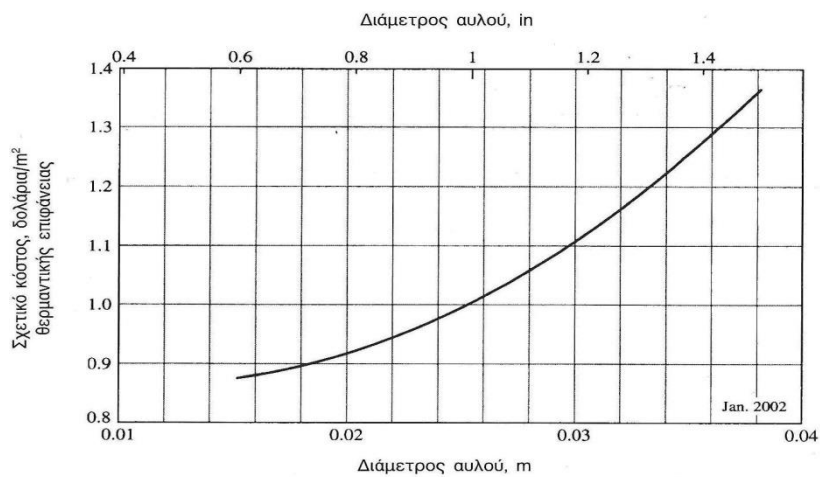
Διάγραμμα 19: Κόστος εναλλακτών συναρτήση επιφάνειας συναλλαγής και λοιπών παραμέτρων [1]

	κόστος (\$)	διόρθωση μήκους	διόρθωση διαμέτρου	διόρθωση υλικού	τελικό κόστος (\$)	τελικό κόστος (€)
αντιδραστήρας I	164000	0,97	1,37	3	653818,8	486834,5
αντιδραστήρας II	156000	0,97	1,37	3	621925,2	463086,5
αντιδραστήρας III	270000	0,97	1,37	3	1076409	801495,9

Πίνακας 14: Κόστη αντιδραστήρων



Διάγραμμα 20: Διόρθωση κόστους συναρτήση μήκους αυλού [1]



Διάγραμμα 21: Διόρθωση κόστους συναρτήση διαμέτρου αυλού [1]

5.2.3 Λειτουργικά κόστη

Τα κόστη λειτουργίας ανάγονται στο υλικό του καταλύτη και στο νερό τροφοδοσίας για ψύξη. Τα λειτουργικά κόστη που σχετίζονται με το νερό θα υπολογιστούν όλα μαζί στη παράγραφο 6.2.

Η ποσότητα του καταλύτη που χρειάζεται μπορεί να υπολογιστεί χοντρικά, πολλαπλασιάζοντας τον όγκο των αυλών επί τη πυκνότητά του, καθώς θεωρείται

πως οι αυλοί είναι γεμισμένοι με τα pellets του καταλύτη. Βέβαια, κάτι τέτοιο στη πράξη είναι ανέφικτο, αφενώς λόγω περιορισμών της γεωμετρίας (αν και τόσο ο αυλός όσο και ο καταλύτης είναι κυλινδρικής μορφής) κι αφετέρου λόγω της ανάγκης διαπέρασης του αερίου τροφοδοσίας διαμέσου του καταλύτη. Για τυπικές τιμές 40-60%, μπορεί λοιπόν να ληφθεί ένας βαθμός πλήρωσης της τάξης του 50%. Έτσι, για πυκνότητα $\rho_{cat}= 1180 \text{ kg/m}^3$ και για το συγκεκριμένο βαθμό πλήρωσης, σε κάθε αντιδραστήρα η ποσότητα του καταλύτη και το αντίστοιχο κόστος διαμορφώνονται ως εξής:

αντιδραστήρας	I	II	III
μάζα (kg)	7921,9	7580,4	13399,1
κόστος (€)	4570,1	4373,2	7730

Πίνακας 15: Κόστος καταλύτη

Σημείωση: καθώς τα δεδομένα για τα κόστη λήφθηκαν από εξαγωγές της Ινδίας, θεωρήθηκε η ισοτιμία ρουπίας Ινδίας / ευρώ ίση με 80,661.

Σύμφωνα με τον κατασκευαστή, έχουν επιτευχθεί χρόνοι ζωής έως και 20 έτη. Στη παρούσα εργασία κρίθηκε ρεαλιστική η αποδοχή ως ωφέλιμο χρόνο ζωής διάρκεια αντίστοιχη με το χρόνο ζωής της μεμβράνης της ηλεκτρόλυσης, δηλαδή τα 15 έτη (με τα οποία και διαιρέθηκαν τα τελικά κόστη).

5.3 Καθαρισμός των αερίων

5.3.1 Προκαταρκτικοί υπολογισμοί

Καθώς η συγκέντρωση των συστατικών του αερίου μίγματος μεταβάλλεται μόνο κατά τη μεθανοποίηση λόγω της αντίδρασης και κατά τη συμπύκνωση λόγω της αφαίρεσης νερού, η μεταβολή της μπορεί να εκφραστεί στον ακόλουθο πίνακα, θεωρώντας ένα απλουστευτικό μοντέλο αντιδράσεων – απομακρύνσεων νερού.

X (%)	τροφοδοσία	1 ^η μεθανοποίηση	1 ^η απομάκρυνση νερού	2 ^η μεθανοποίηση	2 ^η απομάκρυνση νερού	3 ^η μεθανοποίηση	3 ^η απομάκρυνση νερού
CO ₂	20,00	5,88	11,11	2,70	3,45	0,73	0,78
H ₂	80,00	23,53	44,44	10,81	13,79	2,92	3,10
CH ₄	0,00	23,53	44,44	64,86	82,76	90,51	96,12
H ₂ O	0,00	47,06	0,00	21,62	0,00	5,84	0,00

Πίνακας 16: Συγκεντρώσεις συστατικών αερίου μίγματος στις κυριότερες θέσεις

Σύμφωνα με τις προδιαγραφές που ορίζει η ΔΕΣΦΑ, το μεθάνιο δεν θα πρέπει ν' αντιστοιχεί σε λιγότερο από 75% κατ' όγκο (άρα και κατά mol) και διοξείδιο του άνθρακα δε θα πρέπει να ξεπερνά το 3%. Για το νερό δεν αναφέρεται ρητά κάτι, μα

η συγκέντρωσή του θα πρέπει να είναι μηδαμινή, μιας και δε πρόκειται για καύσιμο, οπότε η παρουσία του υποβαθμίζει τη θερμογόνο ικανότητα του μίγματος. Για το υδρογόνο επίσης δεν γίνεται αναφορά, μα τα συμπεράσματα είναι αντίστοιχα, μιας και η θερμογόνος του κατ' όγκο (αυτή είναι η σημαντική για αέρια μίγματα) είναι πολύ χαμηλότερη αυτής του μεθανίου, λόγω της πολύ χαμηλής του πυκνότητας ($0,089 \text{ kg/m}^3$ έναντι $0,714 \text{ kg/m}^3$ για μεθάνιο).

Συνεπώς, όσον αφορά τα 4 συστατικά του αερίου μίγματος, ο καθαρισμός θα πρέπει να στραφεί στις εξής κατευθύνσεις ανάλογα με το καθένα:

- Μεθάνιο: το παραγόμενο SNG προκύπτει εξαιρετικά πλούσιο σε μεθάνιο, ξεπερνώντας κατά πολύ την ελάχιστη απαίτηση της ΔΕΣΦΑ. Επιπροσθέτως, οποιαδήποτε άλλη διαδικασία καθαρισμού πραγματοποιηθεί, θα αυξήσει ακόμα περισσότερο τη συγκέντρωσή του.
- Νερό: το παραγόμενο SNG προκύπτει ελεύθερο από νερό, με αποτέλεσμα να μη χρειάζεται καμμία περαιτέρω διαδικασία για το καθαρισμό του. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις ενδιάμεσες συμπυκνώσεις που προηγήθηκαν, πριν τους δύο αντιδραστήρες και το συμπιεστή, για τη βέλτιστη λειτουργία τους. Ανάγκη καθαρισμού του βέβαια θα υπήρχε σε περίπτωση επαναχρησιμοποίησης, όπως για παράδειγμα κατά τη τροφοδοσία της ηλεκτρόλυσης.
- Διοξείδιο του άνθρακα: το παραγόμενο SNG προκύπτει εξαιρετικά καθαρό από διοξείδιο του άνθρακα, όντας αρκετά κάτω από το όριο της ΔΕΣΦΑ. Συνεπώς, δε χρειάζεται καμμία περαιτέρω διαδικασία για το καθαρισμό του.
- Υδρογόνο: καθώς δεν υπάρχει κάποια προδιαγραφή γι' αυτό, θεωρητικά αποδεκτή είναι μόνο η μηδενική του συγκέντρωση στο παραγόμενο SNG, με αποτέλεσμα να χρειάζεται περαιτέρω καθαρισμός.

Προκύπτει λοιπόν πως το παραγόμενο SNG χρήζει καθαρισμού μόνο όσον αφορά στο υδρογόνο. Από τις διαθέσιμες εμπορικές τεχνολογίες που έχουν περιγραφεί νωρίτερα, ως πιο ενδιαφέρουσα για τη δουλειά αυτή φαίνονται να είναι οι μεμβράνες. Πράγματι, με τη χρήση μεμβρανών παλλαδίου, ή ακόμα καλύτερα αργύρου-παλλαδίου (για να υπάρχει πολύ μεγαλύτερη θερμοκρασιακή ευχέρεια, καθώς και μικρότερο κόστος) το υδρογόνο μπορεί να καθαριστεί σε διάφορες πιθανές εναλλακτικές θέσεις (όπου επικρατούν και διαφορετικές συνθήκες).

Οι θέσεις αυτές βέβαια θα πρέπει να είναι μετά από το τελευταίο αντιδραστήρα μεθανοποίησης, ώστε να έχουν διαμορφωθεί οι τελικές ποσότητες (κι όχι οι τελικές συγκεντρώσεις του κάθε συστατικού). Καθώς ο κινητήριος μηχανισμός της εν λόγω

τεχνολογίας είναι η διαφορά της πίεσης, για ατμοσφαιρική πίεση διυθήματος συμφέρει να γίνει ο καθαρισμός σε θέσεις με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη πίεση – πρέπει όμως να γίνει κι ένας συμβιβασμός, καθώς υπάρχουν περιορισμοί της αντοχής της μεμβράνης σε πολύ υψηλές πιέσεις.

Σύμφωνα όμως με τις ανωτέρω μελέτες και παραδοχές της παραγράφου 4.10.1, μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι δε θα απαιτηθεί τελικά καθαρισμός ούτε για το υδρογόνο, με αποτέλεσμα το SNG να παράγεται απευθείας έτοιμο προς έγχυση στο δίκτυο του φυσικού αερίου.

5.4 Ψύξη - Θέρμανση

5.4.1 Προκαταρκτικοί υπολογισμοί

Για τη ψύξη (με νερό) των αντιδραστήρων προκύπτει ο ακόλουθος πίνακας:

Αντιδραστήρας	q (kW)	m (kg/s) νερού	ΔT (K) νερού
I	50427,1	16,917	270,00
II	9797,3	3,345	245,05
III	1901,8	0,651	222,85

Πίνακας 17: Θερμικά χαρακτηριστικά αντιδραστήρων

Σύμφωνα με την αρίθμηση των εναλλακτών όπως αυτή παρουσιάζεται στο διάγραμμα της εγκατάστασης, για τους εναλλάκτες όπου η ψύξη του αερίου μίγματος γίνεται με νερό, προκύπτει ο ακόλουθος πίνακας:

Εναλλάκτης	q (kW)	m (kg/s) νερού	ΔT (K) νερού
3	2438,3	0,880	202,25
7	836,2	0,304	160,15
8	235,3	0,844	66,68

Πίνακας 18: Θερμικά χαρακτηριστικά εναλλακτών

Σύμφωνα με την αρίθμηση του διαγράμματος των εναλλακτών, για τους εναλλάκτες όπου η ψύξη του αερίου μίγματος γίνεται παράλληλα με την αναθέρμανσή του σε μια μετέπειτα θέση, προκύπτει ο ακόλουθος πίνακας:

Εναλλάκτης	q (kW)	ΔT (K) θερμού ρευματος	ΔT (K) ψυχρού ρεύματος
1	635,9	48,25	42,80
4	181,6	26,10	23,90

Πίνακας 19: Θερμικά χαρακτηριστικά εναλλακτών

Σύμφωνα με την αρίθμηση του διαγράμματος των εναλλακτών, για τους εναλλάκτες όπου η ψύξη του αερίου μίγματος γίνεται μέσω της θέρμανσης των αντιδρώντων, προκύπτει ο ακόλουθος πίνακας:

Εναλλάκτης	q (kW)	ΔT (K) θερμού ρευματος	ΔT (K) ψυχρού ρεύματος
2	1241,6	19,50	146,75
5	846,9	20,00	98,10
6	460,50	52,70	110,50

Πίνακας 20: Θερμικά χαρακτηριστικά εναλλακτών

Σημείωση: η θερμοκρασιακή μεταβολή των θερμών ρευμάτων στο 3^ο και τον 8^ο εναλλάκτη οφείλεται στην εκεί συμπύκνωση του νερού, άρα στη λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης.

Σύμφωνα με την αρίθμηση των εναλλακτών όπως αυτή παρουσιάζεται στο διάγραμμα της εγκατάστασης, για τους εναλλάκτες όπου η θέρμανση του αερίου μίγματος γίνεται μέσω των θερμών καυσαερίων του καυστήρα, προκύπτει ο ακόλουθος πίνακας:

Εναλλάκτης	q (kW)	m (kg/s) καυσαερίου	ΔT (K) καυσαερίου
9	683,6	0,803	547,15
10	580,6	0,681	548,25

Πίνακας 21: Θερμικά χαρακτηριστικά εναλλακτών

Όσον αφορά στις συστάσεις του μίγματος αέρα-καυσίμου και των καυσαερίων (Y_i και Y'_i), αυτές μπορούν να υπολογιστούν από τις μοντελοποιημένες εξισώσεις της παραγράφου 4.11.3, αφού υπολογιστούν πρώτα όλα τα N_i και N'_i . Η σύσταση των καυσαερίων δεν αλλοιώνεται στους εναλλάκτες 9 και 10, οπότε και απελευθερώνεται ως έχει στην ατμόσφαιρα. Προκύπτει λοιπόν ο ακόλουθος πίνακας:

	Είσοδος καυστήρα	Έξοδος καυστήρα	Έξοδος εναλλακτών
Y (%) CO ₂	0,07	8,62	8,62
Y (%) H ₂	0,28	0,00	0,00
Y (%) CH ₄	8,62	0,09	0,09
Y (%) H ₂ O	0,00	17,37	17,37
Y (%) O ₂	19,12	1,91	1,91
Y (%) N ₂	71,92	72,01	72,01

Πίνακας 22: Σύσταση αέρα-καυσίμου και καυσαερίων

Τελικά, θα προκύψει πως η ανάγκη σε καύσιμο ανέρχεται στα $N_{SNG} = 17314,3 \text{ mol/h}$, που αντιστοιχεί στο 6,47% του συνολικά παραγόμενου SNG.

5.4.2 Αρχικά κόστη

Τα κόστη των εναλλακτών θα υπολογιστούν συναρτήσει της επιφάνειας συναλλαγής τους. Η επιφάνεια συναλλαγής θα προκύψει από τη σχέση $q = UA(LMTD)$, όπου U [W/m^2K] ο ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας και $LMTD$ [K] η μέση λογαριθμική θερμοκρασιακή διαφορά, που δίνεται από τη σχέση

$$LMTD = \frac{(T_{h,in} - T_{c,out}) - (T_{h,out} - T_{c,in})}{\ln\left(\frac{T_{h,in} - T_{c,out}}{T_{h,out} - T_{c,in}}\right)}$$

Οι τιμές του U μπορούν να ληφθούν ημιεμπειρικά συναρτήσει των δύο ρευμάτων. Από τις μέσες τιμές που δίνονται στο βιβλίο «ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΓΙΑ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥΣ», προέκυψαν κι ορισμένες παραδοχές, με αποτέλεσμα τον ακόλουθο πίνακα: [1]

ρευστό 1	ρευστό 2	U (W/m^2K)
αέριο	νερό	250
αέριο	ατμός	250
ατμός	νερό	3500
νερό	νερό	2500
ατμός+νερό	αέριο	250
ατμός+αέριο	αέριο	250
ατμός+νερό	νερό	3000
ατμός+νερό+αέριο	αέριο	250

Πίνακας 23: Ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας συναρτήσει ρευμάτων

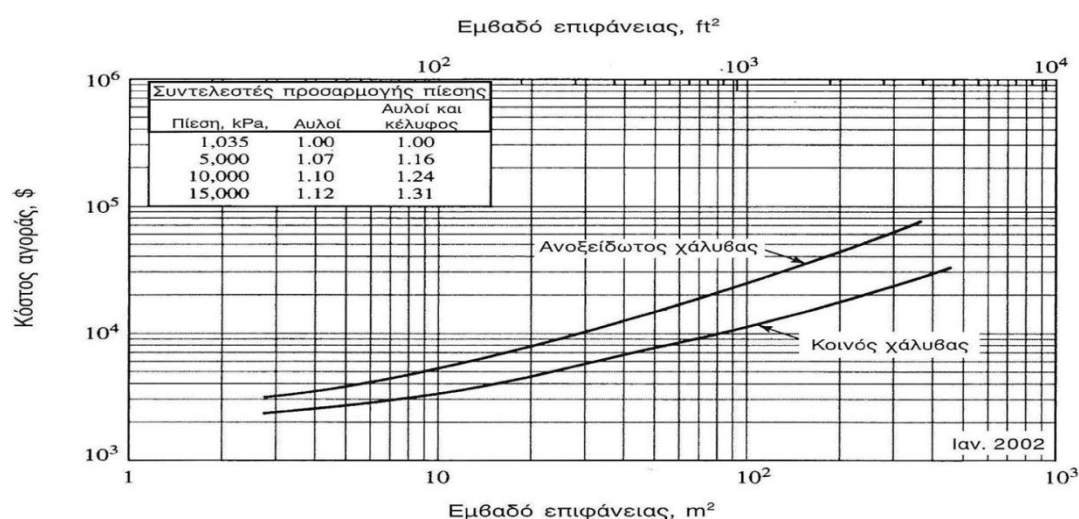
Με τον όρο αέριο εννοείται είτε το SNG και τ' αντιδρώντα του, είτε τα καυσαέρια, ενώ νερό ή ατμός αντιστοιχεί στο ψυκτικό μα και στην υγρασία στο SNG. Προκύπτει λοιπόν ο ακόλουθος πίνακας:

εναλλάκτης	$T_{hot,in}$ (K)	$T_{hot,out}$ (K)	$T_{cold,in}$ (K)	$T_{cold,out}$ (K)	LMTD	q (kW)	X (%) νερού ή ατμού	U (W/m^2K)
1	573,15	524,90	505,40	548,20	22,11	635,9	47,06	250
2	524,90	505,40	358,15	504,90	63,74	1241,6	47,06	250
3	505,40	505,40	283,15	485,40	83,99	2438,3	47,06	1544
4	548,20	522,10	502,10	526,00	21,08	181,6	21,62	250
5	522,10	502,10	297,40	395,50	162,53	846,9	21,62	250
6	526,00	473,30	395,50	506,00	42,55	460,5	5,84	250
7	473,3	303,15	283,15	443,30	24,66	836,2	0,00	250
8	369,83	298,15	283,15	349,83	17,38	235,3	0,00	250
9	1073,15	526,00	506,00	688,03	123,44	683,6	0,00	250
10	1073,15	524,90	504,90	573,15	149,12	580,6	0,00	250

Πίνακας 24: Θερμικά χαρακτηριστικά εναλλακτών

Σημείωση: Οι 4 λοιπόν πρώτες τιμές δίνονται στο βιβίο ενώ οι ακόλουθες 4 λήφθηκαν με τη παραδοχή ότι το νερό (ή ο ατμός) όταν συνυπάρχει και αλληλεπιδρά με αέριο καθορίζει το U, ενώ όταν αλληλεπιδρά με νερό λαμβάνεται η σταθμισμένη τιμή ανάλογα με τη συγκέντρωσή του.

Οι αντιδραστήρες της μεθανοποίησης, αν και πρακτικά εναλλάκτες ως προς την μοντελοποίησή τους, έχουν διαστασιολογηθεί και κοστολογηθεί ξεχωριστά προηγουμένως. Η κοστολόγηση λοιπόν των υπολοίπων γίνεται σύμφωνα με το ακόλουθο διάγραμμα, στο οποίο και γίνεται διόρθωση της πίεσης – οι υπόλοιπες διαστάσεις (μήκος και διάμετρος αυλών) λαμβάνονται ως έχουν.

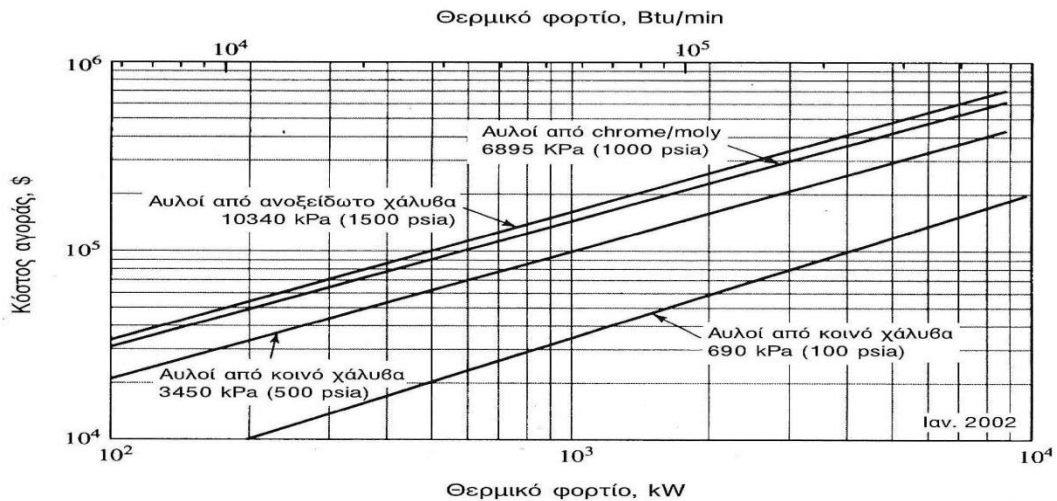


Διάγραμμα 22: Κόστος εναλλακτών συναρτήση επιφάνειας συναλλαγής και λοιπών παραμέτρων [1]

εναλλάκτης	A (m ²)	κόστος (\$)	μέγιστη πίεση (kPa)	διόρθωση πίεσης	τελικό κόστος (\$)	τελικό κόστος (€)
1	115,03	28000	2978,20	1	28000	20848,8
2	77,92	20000	3101,33	1	20000	14892,0
3	28,83	10000	2918,94	1	10000	7446,0
4	34,46	12000	2803,05	1	12000	8935,2
5	20,84	8000	12500,00	1,24	9920	7386,4
6	43,28	14000	12375,00	1,24	17360	12926,3
7	135,62	32000	2611,82	1	32000	23827,3
8	56,61	16000	5657,90	1,16	18560	13819,8
9	22,15	8000	12251,25	1,24	9920	7386,4
10	15,57	6500	3085,78	1	6500	4839,9

Πίνακας 25: Κόστη εναλλακτών

Όσον αφορά στον καυστήρα, σύμφωνα με το ακόλουθο σχήμα το κόστος του θα προκύψει 40000 \$, δηλαδή 29784 € για θερμικό φορτίο 1264,3 kW και πίεση λειτουργίας 102,3 kPa.



Διάγραμμα 23: Κόστος καυστήρα συναρτήση θερμικού φορτίου και πίεσης [1]

5.4.3 Λειτουργικά κόστη

Τα κόστη λειτουργίας ανάγονται στο νερό τροφοδοσίας για ψύξη, καθώς και στο κόστος παραγωγής των θερμών καυσαερίων για τη θέρμανση. Εφόσον τα καυσαέρια θα παραχθούν μέσω της καύσης τμήματος του προκύπτοντος SNG, το κόστος ουσιαστικά εκφράζεται με μείωση του τελικού προϊόντος, άρα απόδοσης. Τα λειτουργικά κόστη που σχετίζονται με το νερό θα υπολογιστούν όλα μαζί στη παράγραφο 6.2.

Τελικά, το ωφέλιμο SNG σχετικά με αυτό που παράγεται συνολικά είναι το 93,53%.

5.5 Η/Μ εξοπλισμός

5.5.1 Προκαταρκτικοί υπολογισμοί

Ένας τυπικός ισεντροπικός βαθμός απόδοσης τόσο στρόβιλων όσο και συμπιεστών είναι το 85%, ενώ τα μορακά βάρη του διοξειδίου του άνθρακα, του μεθανίου και του υδρογόνου (σε καμμία από τις δύο περιπτώσεις δεν υπάρχει νερό) είναι αντίστοιχα 44,16 και 2 g/mol. Για 100% λοιπόν συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα στο στρόβιλο και 0,78% διοξειδίου του άνθρακα, 3,1% υδρογόνου και 96,12% μεθανίου στο συμπιεστή, μπορούν να υπολογιστούν τα μεγέθη και κατόπιν να υπολογιστούν τα μηχανικά έργα (ή ισχύς καλύτερα) που παράγει ο στρόβιλος και καταναλώνει ο συμπιεστής.

Η ισχύς δίνεται από τη σχέση $P = \dot{m}\Delta H$, με τη μεταβολή της ενθαλπίας να είναι αρνητική για την παραγωγή ισχύος (στρόβιλος) και θετική για τη κατανάλωση (συμπιεστής). Προκύπτει (σε απόλυτες τιμές) $P_T=364$ kW και $P_C=295,97$ kW, οπότε ο στρόβιλος μπορεί να καλύψει τις απαιτήσεις του συμπιεστή, και του περισσεύει και λίγη ακόμα ισχύς για τη κάλυψη διάφορων μικροαναγκών της εγκατάστασης (λόγου

χάρη την ηλεκτρική κατανάλωση ανεμιστήρα για τη προσαγωγή του αέρα στο καυστήρα).

Για $\eta_{is} = 0,85$, προκύπτει ο ακόλουθος πίνακας για τις στροβιλομηχανές:

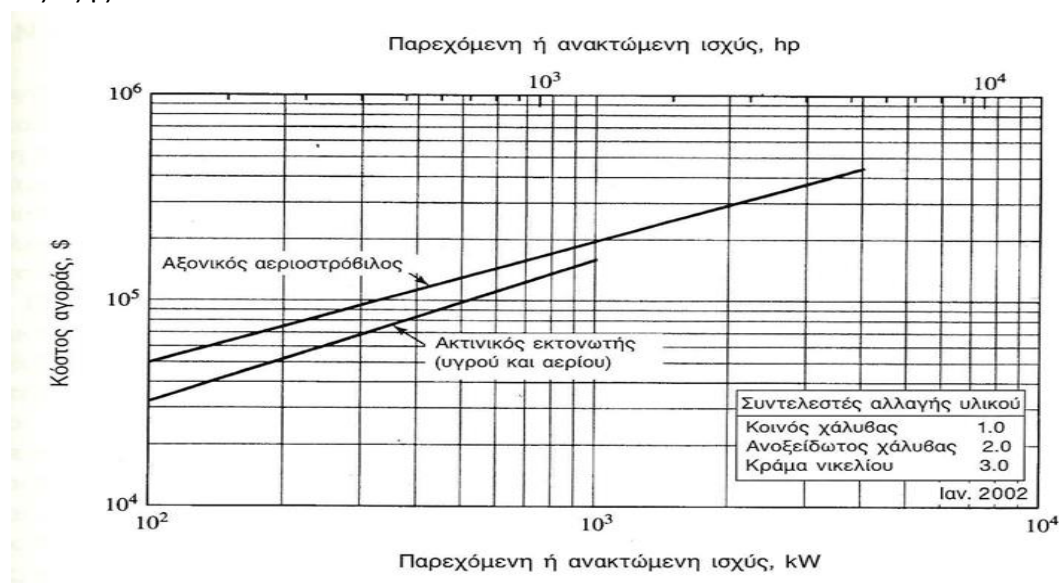
	m (kg/s)	Π	R' (J/kg K)	γ	P (kW)
στρόβιλος	3,170	3,95	188,95	0,16	364,00
συμπιεστής	1,097	2,19	629,85	0,29	295,97

Πίνακας 26: Θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά στροβιλομηχανών

5.5.2 Αρχικά κόστη

Τα κόστη θα υπολογιστούν συναρτήση του φορτίου της κάθε μηχανής, από τα ακόλουθα διαγράμματα. Η χρήση ανοξείδωτου χάλυβα δεν απαιτείται ούτε στο στρόβιλο ούτε στο συμπιεστή, καθώς στον μεν τροφοδοτείται καθαρό διοξείδιο του άνθρακα και στο δε μίγμα αερίων χωρίς ατμό. Συνεπώς, εκτιμάται πως ο κοινός χάλυβας αρκεί. Κάτι άλλο που θα πρέπει να σημειωθεί, είναι πως για τέτοιους λογους πίεσης (και στα όρια αυτής της απόδοσης) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακτινικές στροβιλομηχανές, που είναι και φθηνότερες.

Το διάγραμμα του κόστους του στρόβιλου και ο πίνακας των αποτελεσμάτων έχουν ως εξής:

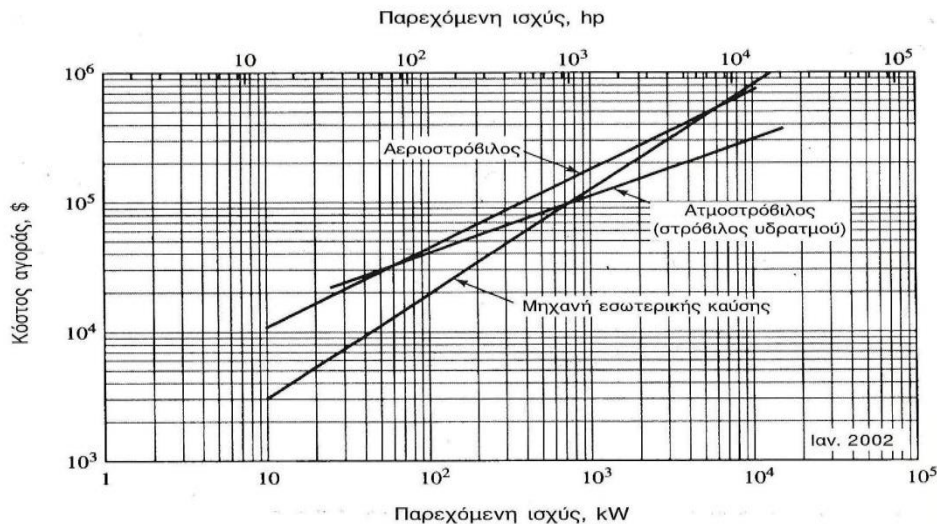


Διάγραμμα 24: Κόστος στρόβιλου συναρτήση ονομαστικής ισχύος [1]

P (Kw) στρόβιλου	κόστος (\$)	διόρθωση υλικού	τελικό κόστος (\$)	τελικό κόστος (€)
364	80000	1	80000	59568,1

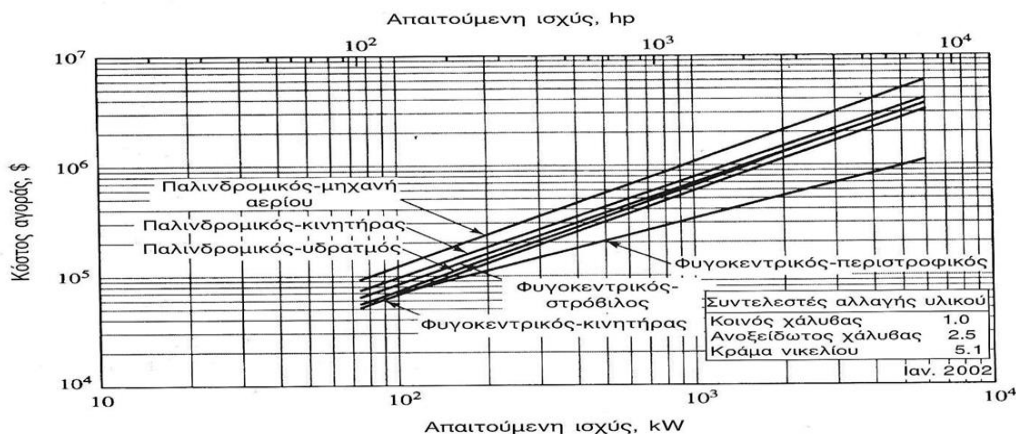
Πίνακας 27: Κόστος στρόβιλου

Στο κόστος όμως αυτό θα πρέπει να προστεθεί και της ηλεκτρογεννήτριας/ηλεκτροκινητήρα, για τη μετατροπή του μηχανικού έργου σε ηλεκτρισμό. Συνεπώς, το τελικό λοιπόν κόστος του στρόβιλου αυξάνεται κατά 95000 \$, δηλαδή 70737,2 €.



Διάγραμμα 25: Κόστος ηλεκτρογεννήτριας συναρτήση ονομαστικής ισχύος [1]

Το διάγραμμα του κόστους του συμπιεστή (συμπεριλαμβανομένου όμως εδώ και του ηλεκτροκινητήρα) και ο πίνακας των αποτελεσμάτων έχουν ως εξής:



Διάγραμμα 26: Κόστος συμπιεστή και κινητήρα συναρτήση ονομαστικής ισχύος [1]

P (Kw) συμπιεστή	κόστος (\$)	διόρθωση υλικού	τελικό κόστος (\$)	τελικό κόστος (\$)
295,97	160000	1	160000	111690,2

Πίνακας 28: Κόστος συμπιεστή και ηλεκτροκινητήρα

5.5.3 Λειτουργικά κόστη

Τα λειτουργικά κόστη του ηλεκτρομηχανολογικού εξοπλισμού είναι ουσιαστικά η κατανάλωση του ρεύματος. Καθώς όμως ο στρόβιλος παράγει μεγαλύτερο μηχανικό έργο από αυτό που καταναλώνει ο συμπιεστής, αντί να υφίστανται κόστη λειτουργίας εμφανίζεται περίσσεια ισχύος. Η ισχύς αυτή μπορεί να θεωρηθεί ότι χρησιμοποιείται σε άλλες μικροεφαρμογές της εγκατάστασης, όπως εξηγήθηκε προηγουμένως. Ως εκ τούτου, δεν λογίζονται λειτουργικά κόστη Η/Μ εξοπλισμού.

5.6 Βαθμός απόδοσης

5.6.1 Καθαρός (χημικός) βαθμός απόδοσης

Η P_{chemical} υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας την ωφέλιμη παροχή κατά mol (93,53% της ολικής – το υπόλοιπο χρησιμοποιήθηκε στο καυστήρα για το τελικό στάδιο της θέρμανσης των αντιδρώντων) του SNG επί την ισοδύναμη ανώτερη θερμογόνο ικανότητά του. Άρα, για $N_{\text{SNG}}=69,53 \text{ mol/s}$ και $\text{HHV}=864,72 \text{ kJ/mol}$, και $P_{\text{electrical}}=134,765 \text{ MW}$, προκύπτει $P_{\text{chemical}}=59,1 \text{ MW}$ και $\eta_{\text{SNG}}=44,62\%$.

Η ανώτερη θερμογόνος ικανότητα του SNG υπολογίζεται ισοσταθμίζοντας αυτές των συστατικών του. Εφόσον καύσιμα είναι μόνο το υδρογόνο και το μεθάνιο, τότε για συγκεντρώσεις $X_{\text{H}_2}=3,1\%$ και $X_{\text{CH}_4}=96,12\%$ κι αντίστοιχα θερμογόνους ικανότητες $\text{HHV}_{\text{H}_2}=285,83$ και $\text{HHV}_{\text{CH}_4}=890,37$ προκύπτει $\text{HHV}_{\text{SNG}}=864,72 \text{ kJ/mol}$. [60]

5.6.2 Αξιοποίηση του θερμού νερού/ατμού

Η αξιολόγηση στη περίπτωση αυτή θα γίνει με βάση τη τελική θερμοκρασία του ρευστού. Η θερμοκρασία αυτή προσαγωγής μεταβάλλεται εποχιακά, καθώς το χειμώνα οι θερμικές ανάγκες είναι υψηλότερες. Ενδεικτικά ελληνικά δεδομένα πάντως, για εγκαταστάσεις του βορείου συστήματος, έχουν ως εξής:

- Πτολεμαΐδα: 55-80°C για το δίκτυο του καταναλωτή [61]
- Σέρρες: κατά μέσο όρο 105°C για το υπέρθερμο νερό προσαγωγής [62]
- Κοζάνη: 90-120°C για το υπέρθερμο νερό προσαγωγής [63]
- Αμυνταίο - Φιλώτας: 80-120°C για το υπέρθερμο νερό προσαγωγής [64]

Οι θερμοκρασίες αυτές βρίσκονται σε μια αντιστοιχία μεταξύ τους (η πρώτη αν αναλογιστεί κανείς το pinch point και την ικανότητα θερμικής συναλλαγής των εναλλακτών που χρησιμοποιούνται). Ως εκ τούτου, για να μπορεί να πωλείται σε ετήσια βάση το θερμό νερό/ατμός, θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από αντίστοιχες θερμοκρασίες. Ως θερμοκρασία αναφοράς μπορούν να οριστούν χωρίς βλάβη της γενικότητας (με βάση τις παραπάνω τιμές) οι 100°C.

Το νερό θα μπορεί να χρησιμοποιείται (αφού τροποποιηθεί η πίεσή του στις εκάστοτε προδιαγραφές των αγωγών) ως υπέρθερμο νερό προσαγωγής ενώ ο ατμός για τη θέρμανση νερού. Τα ρεύματα ενδιαφέροντος είναι τα ακόλουθα:

	T (°C) εξόδου	φάση ρευστού
Τροφοδοσία και ψύξη PEM	85	υγρή
Ψύξη αντιδραστήρα I	280,00	αέρια
Ψύξη αντιδραστήρα II	255,05	αέρια
Ψύξη αντιδραστήρα III	232,85	αέρια

Ψύξη εναλλάκτη 3	212,25	αέρια
Ψύξη εναλλάκτη 7	170,15	αέρια
Ψύξη εναλλάκτη 8	76,68	υγρή
Συμπύκνωμα εναλλάκτη 3	232,25	υγρή
Συμπύκνωμα εναλλάκτη 5	228,95	υγρή
Συμπύκνωμα εναλλάκτη 6	226,30	υγρή

Πίνακας 29: Θερμοκρασίες θερμού ψυκτικού ανά θέση

Προκύπτει λοιπόν το συμπέρασμα ότι το νερό τροφοδοσίας των ηλεκτρολυτικών κελιών και του εναλλάκτη 8 δεν είναι θερμοκρασιακά επαρκές. Συνεπώς, η θερμότητα προς εκμετάλλευση θα προκύψει από τα υπόλοιπα ρεύματα.

5.6.3 Αξιοποίηση των θερμών καυσαερίων

Η αξιολόγηση στη περίπτωση αυτή θα γίνει προσδιορίζοντας τη διαθέσιμη θερμότητα που είναι εκμεταλλεύσιμη, με τη μοντελοποίηση ενός εναλλάκτη για την αξιοποίηση των θερμών καυσαερίων.

Όσον αφορά στο θερμό ρεύμα, οι δύο παροχές καυσαερίων θα αναμιγνύονται, με αποτέλεσμα να προκύπτει είσοδος ροής μάζας 1,484 kg/s και θερμοκρασίας 252,35°C (από τη στάθμιση των θερμοκρασιών των δύο παροχών). Όσον αφορά στη θερμοκρασία εξόδου, αυτή προκύπτει από τη θερμοκρασία εισόδου του ψυχρού ρεύματος σε συνδυασμό με τους περιορισμούς από pinch point. Συνεπώς, για νερό από δίκτυο ως ψυχρό ρευστό, προκύπτει θερμοκρασία εξόδου των καυσαερίων 30°C. Συνεπώς, η εκμεταλλεύσιμη θερμότητα τελικά ανέρχεται σε 268,1 kW, σύμφωνα με τη σχέση $q = \dot{m} * \Delta(c_p * T)$.

Όσον αφορά στο ψυχρό ρεύμα και στη κοστολόγηση του εναλλάκτη, αυτά έγκεινται στον αποδέκτη της θερμότητας αυτής. Πάντως, εφόσον το νερό προέρχεται από το δίκτυο, είναι πίεσης 5 bar και θερμοκρασίας 10°C, ορίζοντας έτσι την είσοδο του ψυχρού ρεύματος. Για την έξοδό του, η θερμοκρασία θα ρυθμιστεί στη (μέση) θερμοκρασία παροχής θερμού νερού τηλεθέρμανσης, δηλαδή τους 100°C. Εφόσον όλα τα άλλα μεγέθη είναι γνωστά, μπορεί πλέον και να υπολογιστεί η απαιτούμενη ποσότητα νερού που χρειάζεται.

5.6.4 Μεικτός βαθμός απόδοσης (συμπαραγωγής)

Προέκυψε τελικά πως το θερμό νερό (θερμασμένο ψυκτικό) του εναλλάκτη 8 δεν είναι αρκετά θερμό, άρα ο μεικτός βαθμός απόδοσης δε θα ταυτίζεται με την απόδοση της ηλεκτρόλυσης. Πρέπει να υπολογιστεί ποσοστικά η “μη συμβολή” του.

Εφόσον όμως η θερμότητα ορίζεται μεταξύ μιας αρχικής και μιας τελικής κατάστασης, προκειμένου να ληφθεί ένα ποσοτικό μέγεθος, θα γίνει σύγκριση ως προς τη θερμοϊσχύ των θερμών ρευμάτων. Με τον όρο θερμοϊσχύ εννοείται το γινόμενο της παροχής μάζας και της ενθαλπίας (σε αντίθεση με τη διαφορά

ενθαλπιών, που θα όριζε ροή θερμότητας) - η αξιοποιήσιμη θερμοϊσχύς θα προκύψει ως ποσοστό της ολικής. Προκύπτει συνεπώς ο ακόλουθος πίνακας:

	m (kg/s)	H (kJ/kg)	P (kW)
ψύξη αντιδραστήρα I	16,917	3023,42	51147,2
ψύξη αντιδραστήρα II	3,345	3023,42	10113,3
ψύξη αντιδραστήρα III	0,651	3023,42	1968,2
ψύξη εναλλάκτη 3	1,317	2882,24	3795,9
ψύξη εναλλάκτη 7	0,304	2790,88	848,4
ψύξη εναλλάκτη 8	0,844	321,43	271,3
συμπύκνωμα εναλλάκτη 3	2,075	1003,66	2082,6
συμπύκνωμα εναλλάκτη 5	0,415	990,63	411,1
συμπύκνωμα εναλλάκτη 6	0,083	978,97	81,3

Πίνακας 30: Σύγκριση θερμοϊσχύος εναλλακτών και αντιδραστήρων

Άρα, η θερμοϊσχύς που αντιστοιχεί στο εξερχόμενο ψυκτικό του εναλλάκτη 8 αναλογεί στο 0,38% της συνολικής (των θερμασμένων ψυκτικών και των συμπυκνωμάτων). Συνεπώς, προκύπτει $\eta_{total}=60,73\%$.

5.6.5 Ροή ισχύος και διάγραμμα Sankey

Η ροή της ισχύος (ή ενέργειας) συνηθίζεται να δίνεται μέσω ενός διαγράμματος Sankey, αποτελούμενο από βέλη με πάχη ενδεικτικά του ροϊκού μεγέθους που απεικονίζουν.

Συνεπώς, για το σχεδιασμό του προσδιορίζεται καταρχάς η ισχύς σε κάθε σημείο, και με βάση αυτή προσδιορίζονται κατόπιν τα ποσοστά που αντιστοιχούν στο κάθε ρεύμα, από την είσοδο ως την έξοδο.

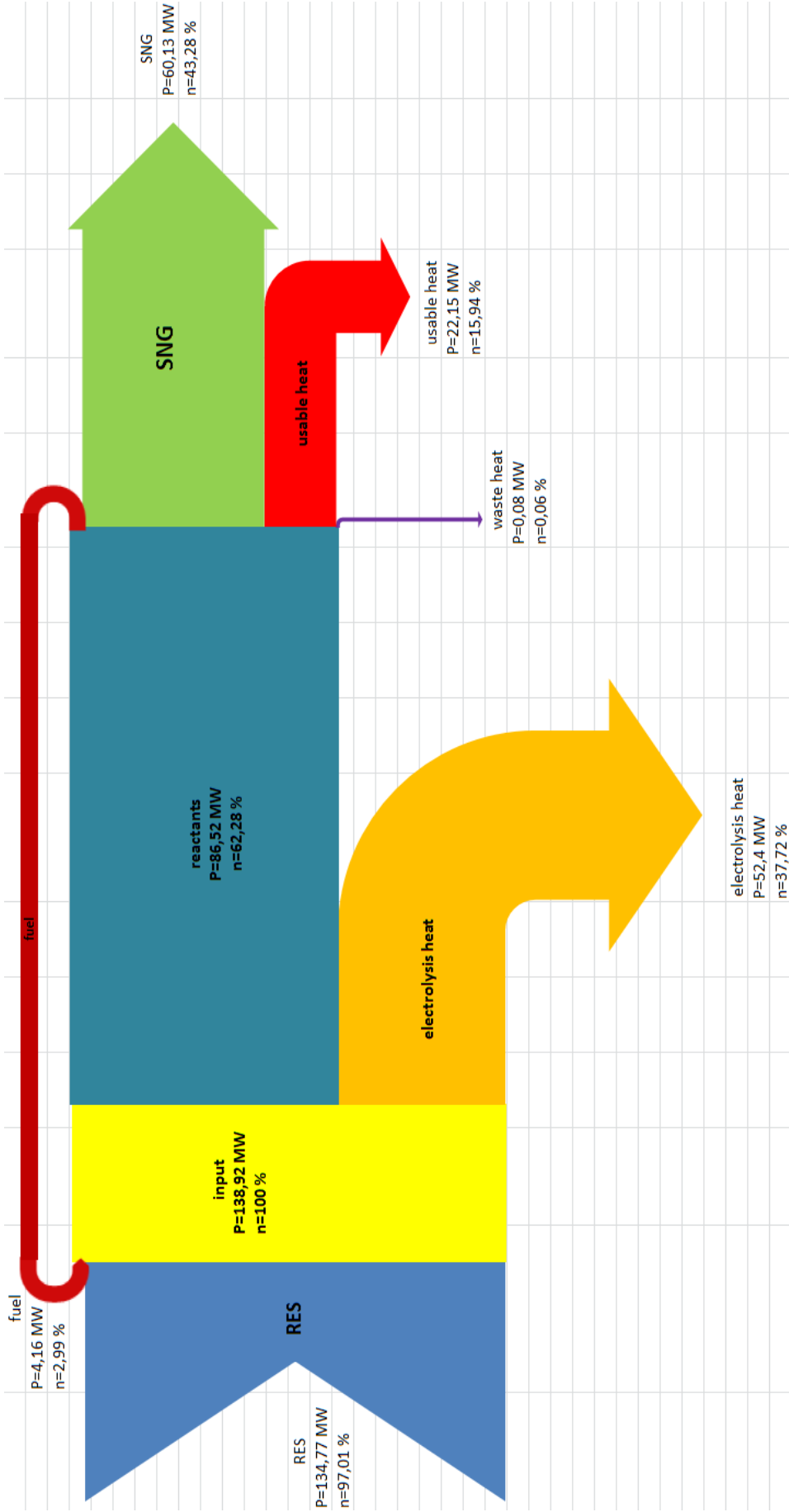
Η είσοδος λοιπόν, αποτελείται από την ηλεκτρική ισχύ από τις ΑΠΕ καθώς και από τη θερμική ισχύ των καυσαερίων από τη καύση του καυσίμου. Έξοδοι αποτελούν η θερμική ισχύς που απορρίφθηκε κατά την ηλεκτρόλυση, η ωφέλιμη και μη ωφέλιμη θερμική ισχύς από τη μεθανοποίηση και τις λοιπές διεργασίες (αυτή των καυσαερίων ουσιαστικά ανακυκλοφορεί) και από τη χημική ισχύ του παραγόμενου SNG.

- ❖ Η ισχύς από τις ΑΠΕ έχει ήδη υπολογιστεί νωρίτερα (παράγραφος 4.4.2) στα 134,77 MW, ενώ η ισχύς από το καύσιμο υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας τη θερμογόνο ικανότητά του επί τη παροχή του κατά mol, στα 4,16 MW. Συνεπώς, η ισχύς εισόδου ανέρχεται στα 138,92 MW, και μπορούν πλέον με βάση αυτή να οριστούν τα ποσοστά που αντιστοιχούν τα ρεύματα. Προκύπτει λοιπόν $\eta_{RES}=97,01\%$ και $\eta_{fuel}=2,99\%$.

- ❖ Η ισχύς από τη θερμότητα που απορρίπτεται κατά την ηλεκτρόλυση είχε υπολογιστεί νωρίτερα (παράγραφος 4.8.2) στα 52,4 MW, οπότε προκύπτει ποσοστό $n_{\text{electrolysis_heat}}=37,72\%$.
- ❖ Η ισχύς που είναι δεσμευμένη στα αντιδρώντα λοιπόν προκύπτει από τη διαφορά της ισχύος εισόδου και της θερμικής ισχύος της ηλεκτρόλυσης, δηλαδή 86,52 MW. Το αντίστοιχο ποσοστό προκύπτει $n_{\text{reactants}}=62,28\%$.
- ❖ Η ισχύς των αντιδρώντων κατανέμεται στη συνέχεια σε θερμική ισχύ καυσίμου (που έχει ήδη υπολογιστεί, μαζί και με το ποσοστό της), σε λοιπή αξιοποιήσιμη ή η θερμική ισχύ, και σε ισχύ δεσμευμένη στο SNG. Αυτή του SNG υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας τη θερμογόνο ικανότητά του επί τη παροχή του κατά mol, ενώ η υπόλοιπη που περισσεύει αντιστοιχεί σε 0,38% μη αξιοποιήσιμη και 99,62% αξιοποιήσιμη (παράγραφος 4.13.2.3). Προκύπτει τελικά $n_{\text{SNG}}=43,28\%$ για 60,13 MW SNG, $n_{\text{waste_heat}}=0,06\%$ για 0,08 θερμικά MW, και $n_{\text{usable_heat}}=15,94\%$ για 22,15 θερμικά MW.

Παρατήρηση: Τα “n” δεν ταυτίζονται με τους βαθμούς απόδοσης μα αναφέρονται στο ποσοστό στο οποίο ανάγεται το κάθε ρεύμα σχετικά με την είσοδο. Η διαφοροποίηση προκύπτει διότι στην είσοδο έχει ληφθεί υπόψιν η ανακυκλοφορία θερμότητας των καυσαερίων λόγω της καύσης του καυσίμου, ενώ στον ορισμό της απόδοσης της ηλεκτρόλυσης μπαίνει στον παρονομαστή μόνο η ηλεκτρική ενέργεια, δηλαδή από τα ΑΠΕ. Έτσι, οι ακόλουθοι βαθμοί απόδοσης, που βασίζονται σε αυτόν της ηλεκτρόλυσης, προκύπτουν διαφοροποιημένοι.

Μέσω των παραπάνω υπολογισμών, από το excel της εργασίας προκύπτει το εξής διάγραμμα Sankey:



Σχήμα 38: Διάγραμμα Sankey

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΒΙΩΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η βιωσιμότητα μιας επένδυσης για εγκατάσταση μονάδας SNG στην Ελλάδα θα αξιολογηθεί με βάση την οικονομική ανάλυση που ακολουθεί. Τα κόστη που της αντιστοιχούν αποτελούνται από το αρχικό κεφάλαιο, που θα πρέπει να δαπανηθεί για τη κατασκευή και το στήσιμο της εγκατάστασης, και από τα κόστη συντήρησης και λειτουργίας που θα επιφέρει η λειτουργία της μονάδας.

Εφόσον τα κόστη αυτά έχουν ήδη υπολογιστεί για κάθε επιμέρους σύστημα, χρειάζεται πλέον να αθροιστούν και να αναχθούν με κάτι συγκρίσιμο, όπως τη τιμή αγοράς της θερμικής μεγαβατώρας ή του κανονικού κυβικού μέτρου φυσικού αερίου από το ελληνικό δίκτυο. Επίσης, τα κόστη αυτά θα προσαυξηθούν με διάφορους συντελεστές λόγω κι άλλων παραγόντων που θα πρέπει να ληφθούν υπόψη.

Η μεθοδολογία που θα χρησιμοποιηθεί βασίστηκε στη μελέτη «Feasibility and economic evaluation of lignite-to-SNG systems», και τροποποιήθηκε σύμφωνα με τις ανάγκες της παρούσας εργασίας. [65]

6.1 Αρχικά κόστη

Στο παρακάτω πίνακα έχουν ομαδοποιηθεί τα κόστη ανά σύστημα:

Ηλεκτρολυτικά κελιά	345755247,2 €
Αντιδραστήρες	1751416,9 €
Εναλλάκτες θερμότητας	122308,3 €
Η/Μ εξοπλισμός	119136,3 €
Καυστήρας	29784,1 €

Πίνακας 31: Αρχικά κόστη εγκατάστασης

Είναι προφανές πως οι μονάδες ηλεκτρόλυσης αποτελούν το συντριπτικά μεγαλύτερο τμήμα, ενώ τα υπόλοιπα κόστη είναι τάξεις μεγέθους χαμηλότερα.

Τα κόστη βέβαια αυτά, δεν είναι τα τελικά. Όπως εξηγήθηκε, μέσω μιας σειράς συντελεστών θα ενσωματωθούν πολλοί ακόμα παράγοντες που επιδρούν στα αρχικά κόστη.

- Το συνολικό κόστος του εξοπλισμού προκύπτει από το αρχικό κόστος των συστημάτων αυτών, προσαυχόμενο με ένα 5% για έργα πολιτικού μηχανικού, ένα ακόμα 5% για σωληνώσεις και ένα 2,5% για συστήματα ελέγχου. Προκύπτει έτσι το κόστος της μονάδας ίσο με 391250129,3€.

- Το συνολικό κόστος της εγκατάστασης περιλαμβάνει το κόστος της μονάδας που υπολογίστηκε, συν μια προσαύξηση 10% για τους μηχανικούς και την επίβλεψη, και άλλο 10% για τα συστήματα ασφαλείας. Προκύπτει έτσι το κόστος της εγκατάστασης ίσο με 469500155,2 €.
- Το συνολικό κεφάλαιο περιλαμβάνει ακόμα κόστη για άδειες, για ανταλλακτικά, για κεφάλαιο εκκίνησης και αποθέματος κ.α., που συνολικά θα αντιστοιχούν σε ένα ακόμα 4,5%. Το αρχικό λοιπόν κεφάλαιο εκτιμάται στα 490627662,2 €.

Η αναγωγή των απόλυτων αυτών τιμών κόστους μπορούν να αντιστοιχηθούν σε ειδικά κόστη με τη διαδικασία που θα περιγραφεί ακολούθως. Κατ' αρχάς, θα χρειαστεί να υπολογιστούν τα συνολικά κανονικά κυβικά μέτρα SNG που παράγονται κατά τη διάρκεια του έτους, καθώς και οι θερμικές μεγαβατώρες που τους αντιστοιχούν.

Βέβαια, καθώς το 6,47% του παραγόμενου SNG καταναλώνεται για τη παραγωγή θερμών καυσαερίων, θα πρέπει ως παροχές να ληφθούν οι ωφέλιμες.

Για λειτουργία 4380 ωρών ετησίως (50% του έτους), αθροίζοντας τις παροχές όγκου του κάθε συστατικού και πολλαπλασιάζοντας με τις ώρες αυτές, προκύπτει ο παραγόμενος όγκος σε κανονικά κυβικά μέτρα.

t (h)	Q (Nm ³ /h)	V (Nm ³)
4380	5610,4	24573723,91

Πίνακας 32: Ετήσια παραγωγή SNG σε κανονικά κυβικά μέτρα

Αν τώρα πολλαπλασιαστεί το άθροισμα των παροχών mol με τη θερμογόνο ικανότητά τους (στις κατάλληλες μονάδες) και με τις ετήσιες ώρες λειτουργίας, προκύπτει η ισοδύναμη ενέργεια του SNG σε θερμικά MJ και κατόπιν MWh.

HHV (kJ/mole)	N (mole/s)	q (kW)	t (h)	E (MWh)
864,72	69,5	60128,0	4380	263360,5

Πίνακας 33: Ετήσια παραγωγή SNG σε θερμικές μεγαβατώρες

Τα ειδικά κόστη ανά κανονικό κυβικό μέτρο και ανά θερμική μεγαβατώρα διαμορφώνονται ως $K=20 \text{ €/Nm}^3$ και $K=1863 \text{ €/MWh}$.

Τα κόστη όμως αυτά θα πρέπει να αναχθούν και να καταμεριστούν σε ετήσια βάση, ώστε μαζί με τα λειτουργικά να μπορούν να δώσουν μια έκφραση του κόστους του SNG που να περιλαμβάνει το κόστος παραγωγής του και τις αποσβέσεις της εγκατάστασης για το χρονικό ορίζοντα της επένδυσης. Αυτό θα γίνει με ένα συντελεστή αναγωγής που θα εκφράζει την ετήσια επιβάρυνση του κεφαλαίου και θα προσδίδει ετήσια ομοιογένεια.

Θεωρώντας ως χρονικό ορίζοντα της επένδυσης τα 15 χρόνια και ως επιτόκιο 8%, ο συντελεστής επικαιροποίησης μπορεί να προκύψει από την εξής σχέση:

$$a = \frac{i \cdot (1+i)^n}{(1+i)^n - 1}$$

- Η επιλογή n=15 έτη είναι μια ρεαλιστική τιμή γενικά, ενώ στη περίπτωση της παρούσας μελέτης ταυτοίζεται και με το μέσο χρόνο ζωής των μεμβρανών, άρα και του συστήματος ηλεκτρόλυσης (που καθορίζει και τα αρχικά και λειτουργικά κόστη)
- Η επιλογή i=8% είναι επίσης μια ρεαλιστική τιμή, η οποία μπορεί να περιλαμβάνει επιτόκια δανεισμού, τη χρονική αξία του χρήματος, το πληθωρισμό, το ρίσκο κ.α.

Ο συντελεστής επικαιροποίησης λοιπόν προκύπτει $a=0,117$. Συνεπώς, τα ανηγμένα ειδικά κόστη προκύπτουν $K'=2,3 \text{ €/Nm}^3$ και $K'=217,6 \text{ €/MWh}$, χάρη στο πολλαπλασιασμό των ειδικών κοστών με το συντελεστή επικαιροποίησης, δηλαδή $K' = aK$

6.2 Κόστη συντήρησης και λειτουργίας

Τα λειτουργικά κόστη επιμερίζονται στο κόστος του τροφοδοτούμενου ρεύματος και νερού για την ηλεκτρόλυση, στο κόστος του τροφοδοτούμενου νερού για ψύξη και το κόστος του καταλύτη. Η ηλεκτρική κατανάλωση του συμπιεστή (και των ανεμιστήρων στη προσαγωγή του καυστήρα) δεν περιλαμβάνεται διότι καλύπτεται από το στρόβιλο, ενώ η κατανάλωση καυσίμου στο καυστήρα οδηγεί σε μείωση του ωφέλιμου παραγόμενου SNG κι όχι σε λειτουργικό κόστος καθαυτό.

6.2.1 Λειτουργικά κόστη

- ❖ Το κόστος του ρεύματος έχει προκύψει από την αναγωγή του γενικού κόστους (που έχει υπολογιστεί νωρίτερα) σε ειδικά κόστη. Πιο συγκεκριμένα, προκύπτει στα $2,4 \text{ €/Nm}^3$ και $223,9 \text{ €/MWh}$.
- ❖ Το κόστος του καταλύτη έχει υπολογιστεί, οπότε διαιρώντας με τα κανονικά κυβικά μέτρα και με τις θερμικές μεγαβατώρες αντίστοιχα, καθώς και με το χρονικό ορίζοντα της επένδυσης, προκύπτει (αθροιστικά για τους αντιδραστήρες) στα $0,0007 \text{ €/Nm}^3$ και $0,06 \text{ €/MWh}$.
- ❖ Το κόστος του νερού (τροφοδοσίας και ψυκτικού) θα υπολογιστεί αθροίζοντας όλες τις παροχές και πολλαπλασιάζοντάς τες με το ανοιγμένο κόστος του νερού, που η ΕΥΔΑΠ κοστολογεί σε $0,98 \text{ €/m}^3$ για τη κατηγορία II (βιομηχανικό – επαγγελματικό τιμολόγιο) και για άνω των 1000 m^3 μηνιαίως

(http://www.eydap.gr/media/clientservice/timologio_16_12_13.pdf). Για τις συνθήκες του νερού που θεωρήθηκαν (δηλαδή πίεση 5 bar και θερμοκρασία 10°C), η πυκνότητά του είναι 999,89 kg/ m³, οπότε το ειδικό κόστος προκύπτει στα 0, 1 €/Nm³ και 11,1 €/MWh.

6.2.2 Κόστη συντήρησης και εργατικά

Τα κόστη συντήρησης θα ληφθούν με τη παραδοχή ότι αποτελούν το 2% του συνολικού κόστους του εξοπλισμού, δηλαδή 6955557,9 €. Συνεπώς, το ειδικό κόστος προκύπτει ως 0,3 €/Nm³ και 26,4 €/MWh.

Όσον αφορά στα εργατικά, θα θεωρηθεί πως η εγκατάσταση στελεχώνεται από 3 ομάδες των 10 ατόμων η κάθε μια (βάρδιες), με ετήσιο μισθό εργαζομένου τις 18000 €. Επίσης, θα προστεθεί στα συνολικά αυτά έξοδα για μισθούς ένα 10% για επιβλέπον προσωπικό και διαχείρισης. Αυτά λοιπόν προκύπτουν στο σύνολο 594000 €, άρα το ειδικό κόστος 0,02 €/Nm³ και 2,3 €/MWh.

Τέλος, θα προστεθεί και ένα 10% επί του κόστους συντήρησης και των συνολικών εργατικών, για διάφορα μικροκόστη και άλλους αστάθμητους παράγοντες. Έτσι, συνολικά αυτά τα ειδικά κόστη προκύπτουν ως 0,3 €/Nm³ και 31,5 €/MWh.

6.2.3 Κέρδη από πώληση θερμότητας

Το κέρδος από τη πώληση της θερμότητας για τηλεθέρμανση θα προκύψει από τις αξιοποιήσιμες παροχές, όπως υπολογίστηκαν και συγκεντρώθηκαν προηγουμένως. Σύμφωνα με το ΔΕΥΑΚ της Κοζάνης (http://www.deyakozanis.gr/?page_id=29) όσον αφορά τη κοστολόγηση, η τιμή πώλησης με βάση τα στοιχεία του 2011-2012 ανερχόταν στα 0,0435 €/kWh θερμού νερού που παρέχεται.

Η θερμική ισχύς που είναι αξιοποιήσιμη υπολογίστηκε στο 16,11% (διαφορά βαθμού απόδοσης συμπαραγωγής και βαθμού απόδοσης για SNG) της ηλεκτρικής ισχύος εισόδου, άρα 21,7 MW. Προκύπτουν συνεπώς 95092,6 MWh θερμικές, άρα τα ετήσια έσοδα αντιστοιχούν σε 11948135,6 €. Άρα, τα ειδικά κέρδη θα διαμορφωθούν σε 0,5 €/Nm³ και 45,4 €/MWh

6.2.4 Τελικά συνολικά κόστη και σύγκριση

Η διαμόρφωση του τελικού κόστους θα γίνει αθροίζοντας όλα τα επιμέρους κόστη, αρχικά και ΣΛ. Κάνοντας την πράξη αυτή, προκύπτει το ειδικό κόστος τελικά στα 5,19 €/Nm³ και 484,3 €/MWh.

Αν από τα κόστη αυτά αφαιρεθούν τα κέρδη από τη πώληση της θερμότητας κατά τηλεθέρμανση, τα κόστη τροποποιούνται σε 4,70 €/Nm³ και 438,9 €/MWh.

Θεωρώντας πως η τιμή πώλησης του SNG θα ισούται με το ειδικό κόστος παραγωγής του, μπορεί να γίνει μία σύγκριση με το φυσικό αέριο. Υπάρχουν 5 κατηγορίες, ανάλογα με τον καταναλωτή. Για τον Ιούλιο του 2014 λοιπόν, σύμφωνα με τα δεδομένα της εταιρίας παροχής αερίου Θεσσαλονίκης που είναι το εγγύτερο σύστημα (<http://www.epathsaloniki.gr/index.php?cid=80&mn=29>), το κόστος αγοράς φυσικού αερίου χωρίς φόρους διαμορφώνεται ως εξής:

Σημείωση: Η τρίτη στήλη θα υπολογιστεί από τη δεύτερη, με βάση τη θερμογόνο που δώθηκε ως 11,3565 kWh/ Nm³ από την εταιρία για το συγκεκριμένο μήνα.

κατηγορία	€/MWh	€/Nm ³
T1 (μαγείρεμα – ζεστό νερό)	56,3	0,64
T2 (αυτόνομη/ανεξάρτητη θέρμανση)	45	0,51
T3 (επαγγελματική χρήση/ κεντρική θέρμανση)	46,6	0,53
T3C (συμπαραγωγή)	39,6	0,45
T3D (κλιματισμός)	39,6	0,45

Πίνακας 34: Κόστος φυσικού αερίου στο βόρειο σύστημα

Είναι λοιπόν εμφανές, πως το SNG είναι πολύ ακριβότερο από το συμβατικό φυσικό αέριο. Με μια μέση τιμή στα 45,4 €/MWh και 0,52 €/Nm³, θα προκύψει 9,66 φορές ακριβότερο.

6.3 Συμπεράσματα – Προτάσεις

Εκ πρώτης όψεως, το κόστος του παραγόμενου SNG προκύπτει υπερβολικά υψηλό για να μπορεί να θεωρηθεί μια τέτοια επένδυση βιώσιμη, με τη συντριπτική πλειοψηφία του κόστους αυτού να οφείλεται στις μονάδες ηλεκτρολύσης. Θα πρέπει όμως να ληφθούν ορισμένα ζητήματα υπόψιν, που έχουν συμβάλει στο μέγεθος αυτό του κόστους.

- Το ρεύμα που χρησιμοποιείται αγοράζεται στη τιμή πώλησής του από τους παραγωγούς ενέργειας στο σύστημα - η τιμή αυτή είναι αρκετά υψηλότερη σε σχέση με του συμβατικού, στα πλαίσια προώθησης των ΑΠΕ. Η εγκατάσταση όμως σχεδιάστηκε να λειτουργεί κατά το 50% του έτους, δηλαδή ιδεατά κατά τις ώρες χαμηλής ζήτησης καθημερινά, ώστε το ρεύμα να αξιοποιείται βέλτιστα. Κρίνεται οξύμωρο λοιπόν το ανεπιθύμητο κατά τις ώρες εκείνες ρεύμα να αγοράζεται στην ίδια τιμή με αυτό των ωρών αιχμής.
- Η τεχνολογία ηλεκτρολύσης τύπου PEM είναι ακόμα υπό στάδιο έρευνας και ανάπτυξης, και η πρόοδος που σημειώνεται είναι συνεχής και αξιοσημείωτη. Συνεπώς, σε διάστημα λίγων ετών αναμένεται να έχει βελτιωθεί τόσο ο χρόνος ζωής (άρα μείωση του συντελεστή επικαιροποίησης), όσο και ο βαθμός απόδοσης (άρα μείωση του ρεύματος, οπότε του λειτουργικού

κόστους). Παράλληλα, με την έρευνα στα υλικά, αναμένεται η αντικατάσταση ακριβών μετάλλων όπως η πλατίνα, με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του κόστους. Τέλος, αναμένεται επίσης η κατασκευή μεγαλύτερων μονάδων, με αποτέλεσμα να βελτιωθεί περαιτέρω η οικονομία κλίμακας.

- Το παραγόμενο SNG είναι ανανεώσιμο και μη εισαγόμενο. Αυτό θα πρέπει να ληφθεί υπόψη στη φορολόγησή του, και να μην επιβαρύνεται από σχετικούς φόρους και δασμούς (οι οποίοι αντίστοιχα αυξάνουν το κόστος του φυσικού αερίου πάνω από τις τιμές που αναγράφηκαν παραπάνω).
- Το παραγόμενο SNG συμβάλλει στην ενεργειακή απεξάρτηση της χώρας, καθώς παράγεται από τους φυσικούς πόρους της (ήλιος, νερό, αέρας κλπ). Έτσι, αν και πάντα θα προκύπτει ακριβότερο από το συμβατικό φυσικό αέριο, η παραγωγή του δε θα εξαρτάται από εξωτερικούς παράγοντες (όπως τα συμβάντα με το ρώσικο φυσικό αέριο). Πρόκειται για ένα άμεσης διαθεσιμότητας καύσιμο πολύ υψηλής ποιότητας, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συστήματα υψηλής απόδοσης και τελευταίας τεχνολογίας, όπως θερμοηλεκτρικοί σταθμοί συνδιασμένου κύκλου.
- Η παραγωγή του SNG συμβάλλει στην προώθηση της ένταξης των ΑΠΕ (η επιτυχία του πιλοτικού σταθμού θα ενθαρρύνει την εγκατάσταση περισσότερων ΑΠΕ και την ενσωμάτωσή τους σε μονάδες power-to-gas). Έτσι, καθώς και το φυσικό αέριο καίγεται σε συστήματα υψηλότερης απόδοσης και παράγει λιγότερους ρύπους, ευνοείται σιγά-σιγά η απεξάρτηση από τα στερεά καύσιμα, και ιδιαίτερα το λιγνίτη, με ότι αυτό συνεπάγεται.
- Τέλος, επιπλέον κέρδη μπορούν να επιτευχθούν από τη πώληση του παραγόμενου από την ηλεκτρόλυση οξυγόνου. Το οξυγόνο βέβαια αυτό παράγεται σε ατμοσφαιρική πίεση κι ενδέχεται να χρειάζεται να περάσει από ορισμένα στάδια καθαρισμού από τυχόν υδρατμούς που μπορεί να έχουν προκύψει στην άνοδο, καθώς και να συμπιεστεί μετέπειτα. Είναι όμως σίγουρα εκμεταλλεύσιμο, και αποτελεί πάγια τακτική η πώλησή του. Χρήση βρίσκει σε αναπνευστικές συσκευές πχ σε νοσοκομεία, ή σε εφαρμογές θερμικών κατεργασιών όπως αυτές της κοπής και των συγκολλήσεων κ.ο.κ. Χρησιμοποιείται επίσης σε συστήματα καύσης με καθαρό οξυγόνο (oxy-fuel). Το κόστος πάντως, σύμφωνα με την ιστοσελίδα <http://www.chemicool.com/elements/oxygen.html>, για υψηλής καθαρότητας οξυγόνο ανέρχεται στα 0,3\$/100gr και για χαμηλότερης ως και 0,02\$/100gr.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΙ ΑΛΛΕΣ ΠΗΓΕΣ

- [1]. **Max Peters, Klaus Timmerhaus, Ronald West**, “Plant design and economics for chemical engineers” (1991), Fifth edition
- [2]. **Hyun Tae Hwang, Aadesh Harale, Paul K.T. Liu, Muhammad Sahimi, Theodore T. Tsotsis**, “A membrane-based reactive separation system for CO₂ removal in a life support system” (2008), © 2008 Elsevier B.V. , doi:10.1016/j.memsci.2008.02.018
- [3]. **Michael Sterner**, “Bioenergy and renewable power methane in integrated 100% renewable energy systems - Limiting global warming by transforming energy systems” (2009), © 2009, Kassel university press GmbH, Kassel, www.upress.uni-kassel.de
- [4]. **Βερναρδάκης Ιωάννης**, “ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ CO₂ ΓΙΑ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ” (2012), Διπλωματική Εργασία MSc «Παραγωγή και Διαχείριση Ενέργειας»
- [5]. **Tom Smolinka**, “Overview on water electrolysis for hydrogen production and storage” (2012), Production and Storage Symposium - Water electrolysis and hydrogen as part of the future Renewable Energy System, Copenhagen/Denmark, May 10, 2012
- [6]. **Diogo M. F. Santos, César A. C. Sequeira, José L. Figueiredo**, “Hydrogen production by alkaline water electrolysis” (2013), Quím. Nova vol.36 no.8 São Paulo, 2013
- [7]. **Isao Abe**, “Alkaline Water Electrolysis”, Energy Carriers and Conversion Systems, Vol.I - Alkaline Water Electrolysis
- [8]. **A.M. Fernández and U. Cano**, “Alkaline Electrolysis with Skeletal Ni Catalysts” (2012), Electrolysis – Chapter 1, InTech
- [9]. **Everett Anderson**, “Recent Advances in Cost & Efficiency for PEM Electrolysis” (2012), Proton Technical Forum, 25 April 2012
- [10]. <http://www.corrosionpedia.com/definition/92/anode-corrosion-efficiency>
- [11]. <http://www.elygrid.com/alkaline-electrolysis/>
- [12]. <http://corrosion-doctors.org/Corrosion-Kinetics/Overpotential-definition.htm>
- [13]. **Sune D Ebbesen**, “Solid Oxide Electrolysis Cells - High pressure operation” (2012), Water electrolysis and hydrogen as part of the future Renewable Energy System, Copenhagen, May 10-11 2012

- [14]. **M. A. Laguna-Bercero**, "Recent advances in high temperature electrolysis using Solid Oxide Fuel Cells: A review" (2012)
- [15]. **Svein Sunde**, "Electrolysis for hydrogen production" (2006), Haldor Topsøe Catalysis Forum, Hornbæk, Denmark, August 24 – 25, 2006
- [16]. **Dimitrios Tsiplakides**, "PEM water electrolysis fundamentals" (2012)
- [17]. **Emmanuel Zoulias, Elli Varkaraki, Nicolaos Lymberopoulos, Christodoulos N. Christodoulou and George N. Karagiorgis**, "A review on water electrolysis"
- [18]. <http://solidcell.com/techElectrolyzer.htm>
- [19]. http://www.ika.rwth-aachen.de/r2h/index.php/On-site_Electrolysis
- [20]. **K. E. Ayers, E. B. Anderson, C. B. Capuano, B. D. Carter, L. T. Dalton, G. Hanlon, J. Manco, and M. Niedzwiecki**, "Research Advances Towards Low Cost, High Efficiency PEM Electrolysis" (2010), Proton Energy Systems
- [21]. **Jiajian Gao, Yingli Wang, Yuan Ping, Dacheng Hu, Guangwen Xu, Fangna Gu and Fabing Su**, "A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas" (2011), RSC Advances, 2012, 2, 2358–2368
- [22]. **Peter J. Lunde and Frank L. Kester**, "Kinetics of carbon dioxide methanation on a ruthenium catalyst", Hamilton Standard Division, United Aircraft Corporation
- [23]. **Christian Junaedi, Kyle Hawley, Dennis Walsh, Subir Roychoudhury, Morgan B. Abney and Jay L. Perry**, "Compact and Lightweight Sabatier Reactor for Carbon Dioxide Reduction" (2011)
- [24]. **D. E. Peebles, D. W. Goodman, J. M. White**, "Methanation of Carbon Dioxide on Ni(100) and the Effects of Surface Modifiers" (1983), J. Phys. Chem. 1003, 87, 4378-4387
- [25]. <http://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/coal-to-sng>
- [26]. **Paul Ratnasamy**, "Heterogenous catalysis – An introduction", National Chemical Laboratory, Pune-411008, India
- [27]. **Jan Kopyscinski, Tilman J. Schildhauer, Serge M.A. Biollaz**, "Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009" (2010), General Energy Research Department, Paul Scherrer Institut, CH-5232 Villigen PSI, Switzerland

- [28]. **Jan Kopyscinski**, "Production of synthetic natural gas in a fluidized bed reactor - Understanding the hydrodynamic, mass transfer, and kinetic effects" (2010)
- [29]. **J. R. H. Ross**, "Metal Catalysed Methanation and Steam Reforming" (1985)
- [30]. **Wan Azelee, Wan Abu Bakar, Mohd Yusuf Othman, Rusmidah Ali, Ching Kuan Yong**, "Nickel Oxide Based Supported Catalysts for the In-situ Reactions of Methanation and Desulfurization in the Removal of Sour Gases from Simulated Natural Gas" (2008), Springer Science+Business Media, LLC 2008
- [31]. **S. Kent Hoekman, Amber Broch, Curt Robbins, Rick Purcell, John Ralston**, "CO₂ Recycling via Reaction with Hydrogen" (2009), EUEC Energy and Environment Conference, Phoenix, Arizona, February 4, 2009
- [32]. **D.P. VanderWiel, J.L. Zilka-Marco, Y. Wang, A.Y. Tonkovich, R.S. Wegeng**, "Carbon Dioxide Conversions in Microreactors", Pacific Northwest National Laboratory, P.O. Box 999, MSIN K8-93, Richland, WA 99352
- [33]. **Chung Boon Lee**, "Methanation of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on Raney Nickel, and Computer Simulation of Chain Growth in the Fischer-Tropsch Synthesis" (1982), Open Access Dissertations and Theses, Paper 1548
- [34]. **José A. Rodriguez and D. Wayne Goodman**, "Catalytic Activation of CO Over Single Crystals" (1991), New Trends in CO Activation – Chapter 3
- [35]. **A. Hamid Khan Tahir**, "Methanation – Bimetallic Catalysts" (1992)
- [36]. **Sunhwan Hwang, Ung Gi Hong, Joongwon Lee, Joon Hyun Baik, Dong Jun Koh, Hyojun Lim, In Kyu Song**, "Methanation of Carbon Dioxide Over Mesoporous Nickel–M–Alumina (M = Fe, Zr, Ni, Y, and Mg) Xerogel Catalysts: Effect of Second Metal" (2012), Springer Science+Business Media, LLC 2012
- [37]. **George W. Bridger and Colin Woodward**, "Formulation and operation of methanation catalysts", Research Department, Imperial Chemical Industries Limited, Agricultural Division, P O Box 6, Billingham, Teesside, TS23 1LE, England
- [38]. **Carlos A. Grande**, "Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation" (2012), ISRN Chemical Engineering, Volume 2012 (2012), Article ID 982934, 13 pages
- [39]. <http://www.xebecinc.com/technology-what-is-tsa.php>
- [40]. http://www.jechem.co.jp/shirasagi_e/tech/psa.html
- [41]. http://www.linde-engineering.com/internet.global.lindeengineering.global/en/images/HA_H_1_1_e_12_150dpi19_6130.pdf

- [42]. **Gennady S. Burkhanov, Nelli B. Gorina, Natalia B. Kolchugina and Nataliya R. Roshan**, "Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures" (2011), *Platinum Metals Rev.*, 2011, 55, (1), 3–12
- [43]. **Ralph vanWissen, Michael Golombok, J.J.H. Brouwers**, "Separation of carbon dioxide and methane in continuous countercurrent gas centrifuges" (2005), *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 4397 – 4407
- [44]. **A. G. Knapton**, "Palladium Alloys for Hydrogen Diffusion Membranes: A Review of High Permeability Materials" (1977), *Platinum Metals Rev.*, 1977, 21, (2), Group Research Centre, Johnson Matthey & Co Limited
- [45]. http://www.separationprocesses.com/Absorption/GA_Chp03.htm
- [46]. [http://en.citizendium.org/wiki/Absorption_\(chemistry\)](http://en.citizendium.org/wiki/Absorption_(chemistry))
- [47]. <http://158.110.32.35/CLASS/IMP-CHIM/C9-Cussler.pdf>
- [48]. <http://www.chem1.com/acad/webtext/dynamics/dynamics-3.html>
- [49]. <http://www.chemguide.co.uk/physical/basicrates/introduction.html#top>
- [50]. http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Kinetics/Modeling_Reaction_Kinetics/Temperature_Dependence_of_Reaction_Rates/The_Arrhenius_Law/Arrhenius_Equation
- [51]. <http://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY461/notes/2011/ch09.pdf>
- [52]. **Hsin Chu**, "Catalyst Deactivation" (2005), Dept. of Environmental Engineering, National Cheng Kung University
- [53]. <http://theenergyloft.wordpress.com/2013/07/24/power-to-gas-moves-from-theory-to-reality/>
- [54]. <http://www.itm-power.com/news-item/injection-of-hydrogen-into-the-german-gas-distribution-grid/>
- [55]. **Marc Melaina, Michael Penev, Darlene Steward, Olga Antonia, Brian Bush, Brent Daniel, Donna Heimiller**, "Hydrogen Infrastructure Cost Estimates -&- Blending Hydrogen into Natural Gas Pipelines" (2012), National Renewable Energy Laboratory Golden, Colorado
- [56]. **M. W. Melaina, O. Antonia, and M. Penev**, "Blending Hydrogen into Natural Gas Pipeline Networks: A Review of Key Issues" (2013), Prepared under Task No. HT12.2010, National Renewable Energy Laboratory

- [57]. **John Ralston**, "The Sabatier Reaction, Possible Solution to CO₂ Emissions" (2010), By John Ralston, President, RITA
- [58]. http://www.eydap.gr/index.asp?a_id=72
- [59]. <http://8gym-perist.att.sch.gr/Programes/water/water5.htm>
- [60]. <http://www.industrialheating.com/articles/90561-calculating-the-heat-of-combustion-for-natural-gas>
- [61]. http://www.tpt.gr/pdf/kanonismos_leitourgias_diktiou_dethp.pdf
- [62].
http://thermieserres.gr/index.php?option=com_content&view=article&id=48:faqs&catid=36:faqs&Itemid=41
- [63]. http://www.deyakozanis.gr/?page_id=7
- [64]. http://www.exakm.gr/old_website_en/download/AMINTEO_DH.pdf
- [65]. **E.I.Koytsoumpa, S. Karellas, K. D.Panopoulos, E. Kakaras**, "Feasibility and economic evaluation of lignite-to-SNG systems" (2013), Laboratory of Steam Boilers and Thermal Plants, National Technical University of Athens
- [66]. **E. Anderson, K. Ayers, C. Capuano and S. Szymanski**, "Long Life PEM Water Electrolysis Stack Experience and Future Directions" (2013), Technical Forum, Hannover Messe, Germany, 9 April 2013
- [67]. <http://www.fuelcelltoday.com/news-archive/2012/june/proton-onsite-electrolyser-achieves-70,000-hour-operational-lifetime>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Επισυνάπτονται ακολούθως πίνακες με τα χαρακτηριστικά των εναλλακτών, καθώς και τα διαγράμματα που προκύπτουν από αυτούς μέσω της μεθόδου ανάλυσης pinch point. Στα διαγράμματα αυτά, στο κατακόρυφο άξονα αναπαρίστανται οι θερμοκρασίες των δύο ρευμάτων ενώ στον οριζόντιο η μεταβολή της ενθαλπίας (πρακτικά η συναλλασσόμενη θερμότητα). Προκειμένου να αναπαρασταθεί η θερμότητα, επιλέγεται ως αρχικό σημείο το 1/4 αυτής και ως τελικό τα 5/4 αυτής, ώστε ουσιαστικά η διαφορά (την οποία απεικονίζει ο άξονας) να αντιστοιχεί στη συναλλασσόμενη θερμότητα.

Για το προσδιορισμό των θερμοχωρητικοτήτων και των ενθαλπιών συναρτήση της θερμοκρασίας και της αντίστοιχης πίεσης, χρησιμοποιήθηκε η βάση δεδομένων από την ιστοσελίδα <http://www.peacesoftware.de/einigewerte/>, για όλα τα συστατικά του αερίου μίγματος πλην του υδρογόνου.

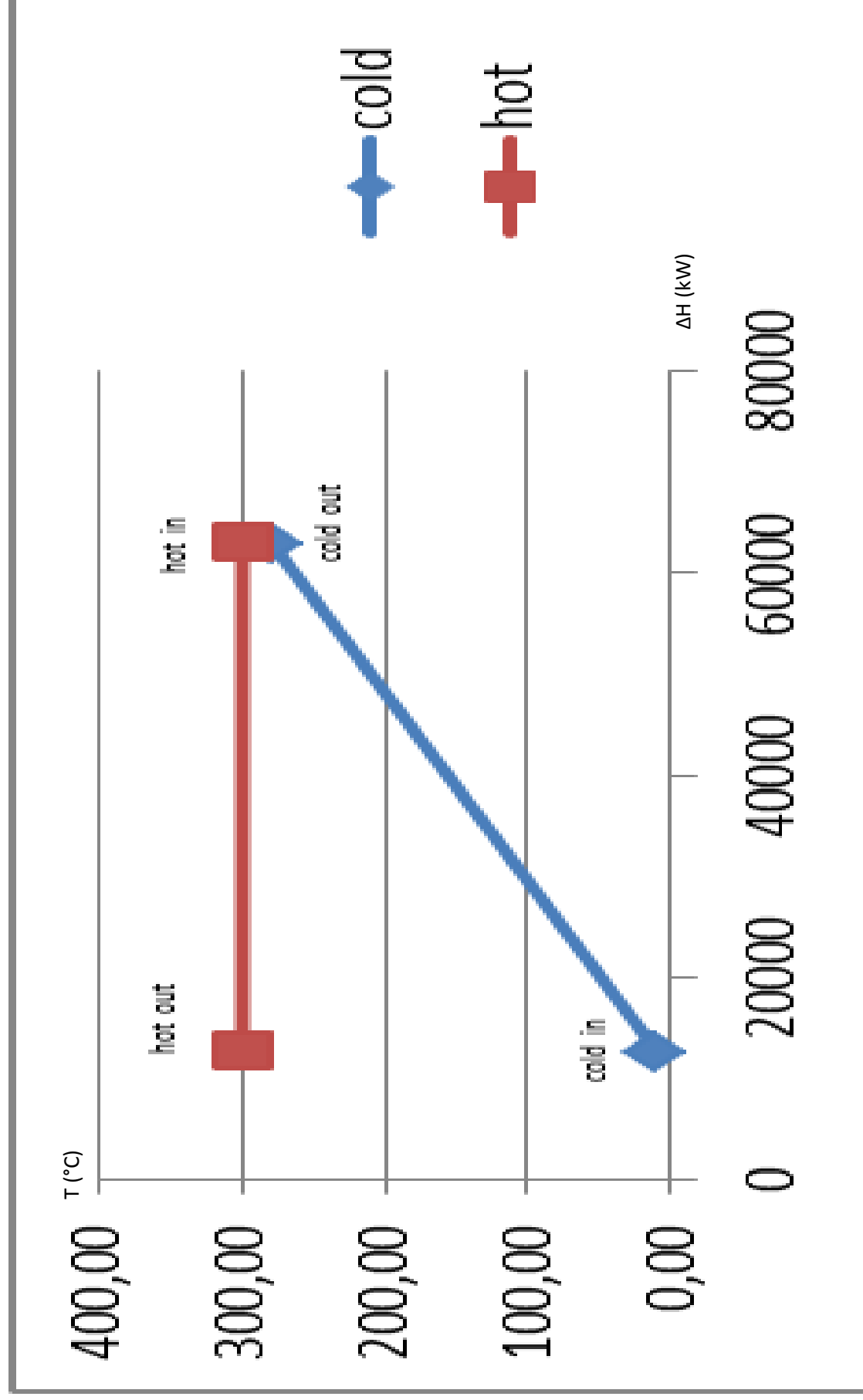
Όσον αφορά στο υδρογόνο, σύμφωνα με την ακόλουθη ιστοσελίδα - <http://www.bnl.gov/magnets/staff/gupta/cryogenic-data-handbook/Section3.pdf> - η θερμοχωρητικότητα πρακτικά δεν εξαρτάται από τη πίεση στα θερμοκρασιακά εύρη στα όρια μελέτης της παρούσας εργασίας, οπότε αυτή υπολογίστηκε συναρτήση της θερμοκρασίας μόνο, σύμφωνα με τα σχετικά δεδομένα της ιστοσελίδας http://www.engineeringtoolbox.com/hydrogen-d_976.html. Από αυτή την ιστοσελίδα υπολογίστηκαν επίσης τιμές και για το οξυγόνο για συνθήκες που ξέφευγαν από τα διαθέσιμα όρια της προηγούμενης σελίδας (και φυσικά ήταν σε αντίστοιχη πίεση με τα παρεχόμενα δεδομένα της βάσης της σελίδας <http://www.engineeringtoolbox.com>)

Οι πίνακες και τα αντίστοιχα διαγράμματα προέρχονται από το αρχείο excel της εργασίας.

reactor I	stream	water
m (kg/s)	3,746	16,917
p (bar) in	30,70	5,00
T (K) in	573,15	283,15
cp (kJ/kg K) in	11,850	4,194
p (bar) out	29,78	4,95
T (K) out	573,15	553,15
cp (kJ/kg K) out	5,434	2,066
reaction	ΔH (kJ/mol)	-175
	q (kW)	50427,1
water	H (kJ/kg) hot	3023,42
	H (kJ/kg) cold	42,51
	hot in	hot out
N (mol/h)	1296696,6	881753,7
CO2	259339,3	51867,9
H2	1037357,2	207471,4
CH4	0,0	207471,4
H2O	0,0	414942,9
	hot in	hot out
Q (m ³ /s) STP	8,073	5,490
CO2	1,615	0,323
H2	6,458	1,292
CH4	0,000	1,292
H2O	0,000	2,583

reactor I	
q (kW)	50427,09
q (kW) ref in	12606,77
q (kW) ref out	63033,86
T (°C) cold in	10,00
T (°C) cold out	280,00
T (°C) hot out	300,00
T (°C) hot in	300,00

Πίνακας 34: Χαρακτηριστικά θερμότητας και μάζας αντιδραστήρα I

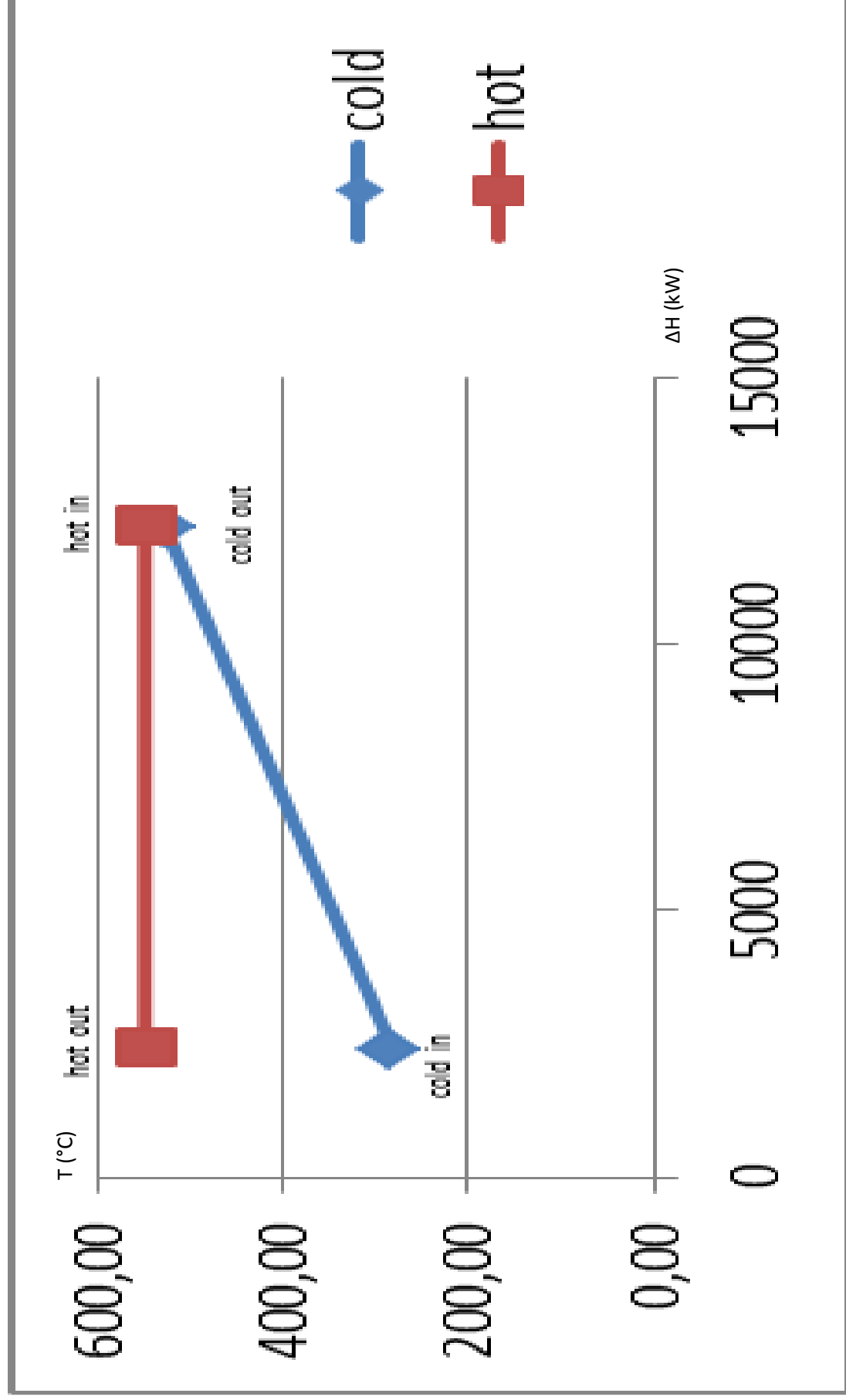


Διάγραμμα 27: Ανάλυση pinch point αντιδραστήρα Ι

reactor II	stream	water
m (kg/s)	1,671	3,345
p (bar) in	28,90	5,00
T (K) in	548,20	283,15
cp (kJ/kg K) in	7,963	4,194
p (bar) out	28,03	4,95
T (K) out	548,20	528,20
cp (kJ/kg K) out	4,196	2,074
reaction	ΔH (kJ/mol)	-170
	q (kW)	9797,3
water	H (kJ/kg) hot	2971,78
	H (kJ/kg) cold	42,51
	hot in	hot out
N (mol/h)	466810,8	383822,2
CO ₂	51867,9	10373,6
H ₂	207471,4	41494,3
CH ₄	207471,4	248965,7
H ₂ O	0,0	82988,6
	hot in	hot out
Q (m ³ /s) STP	2,906	2,390
CO ₂	0,323	0,065
H ₂	1,292	0,258
CH ₄	1,292	1,550
H ₂ O	0,000	0,517

reactor II	
q (kW)	9797,263
q (kW) ref in	2449,316
q (kW) ref out	12246,58
T (°C) cold in	283,15
T (°C) cold out	528,20
T (°C) hot out	548,20
T (°C) hot in	548,20

Πίνακας 35: Χαρακτηριστικά θερμότητας και μάζας αντιδραστήρα II

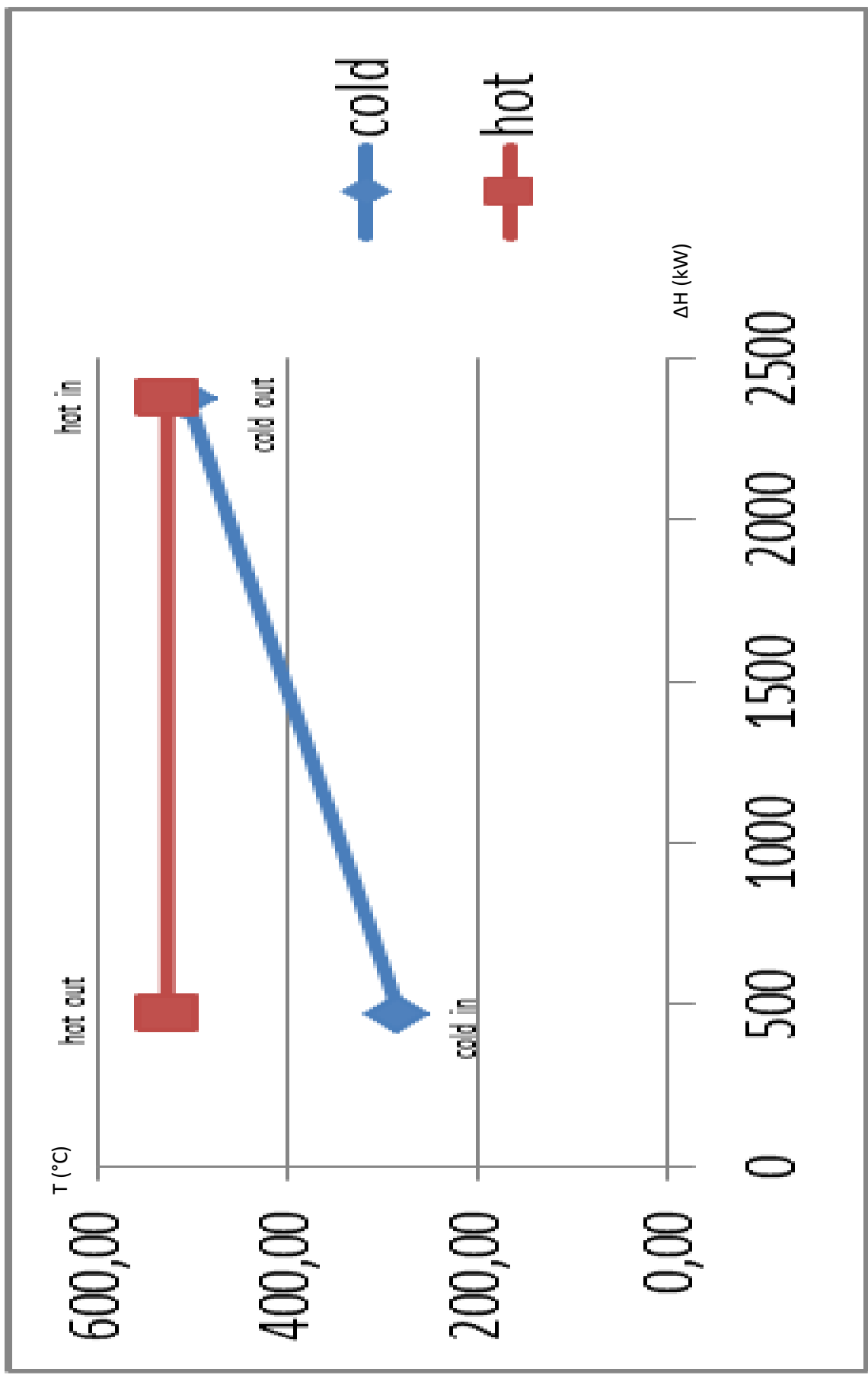


Διάγραμμα 28: Ανάλυση pinch point αντιδραστήρα II

reactor III	stream	water
m (kg/s)	1,256	0,651
p (bar) in	27,20	5,00
T (K) in	526,00	283,15
cp (kJ/kg K) in	4,551	4,194
p (bar) out	26,38	4,95
T (K) out	526,00	506,00
cp (kJ/kg K) out	3,343	2,092
reaction	ΔH (kJ/mol)	-165
	q (kW)	1901,8
water	H (kJ/kg) hot	2922,23
	H (kJ/kg) cold	42,51
	hot in	hot out
N (mol/h)	383822,2	284235,9
CO ₂	10373,6	2074,7
H ₂	41494,3	8298,9
CH ₄	248965,7	257264,6
H ₂ O	82988,6	16597,7
	hot in	hot out
Q (m ³ /s) STP	1,873	1,770
CO ₂	0,065	0,013
H ₂	0,258	0,052
CH ₄	1,550	1,602
H ₂ O	0,000	0,103

reactor III	
q (kW)	1901,822
q (kW) ref in	475,4554
q (kW) ref out	2377,277
T (°C) cold in	283,15
T (°C) cold out	506,00
T (°C) hot out	526,00
T (°C) hot in	526,00

Πίνακας 36: Χαρακτηριστικά θερμότητας και μάζας αντιδραστήρα III



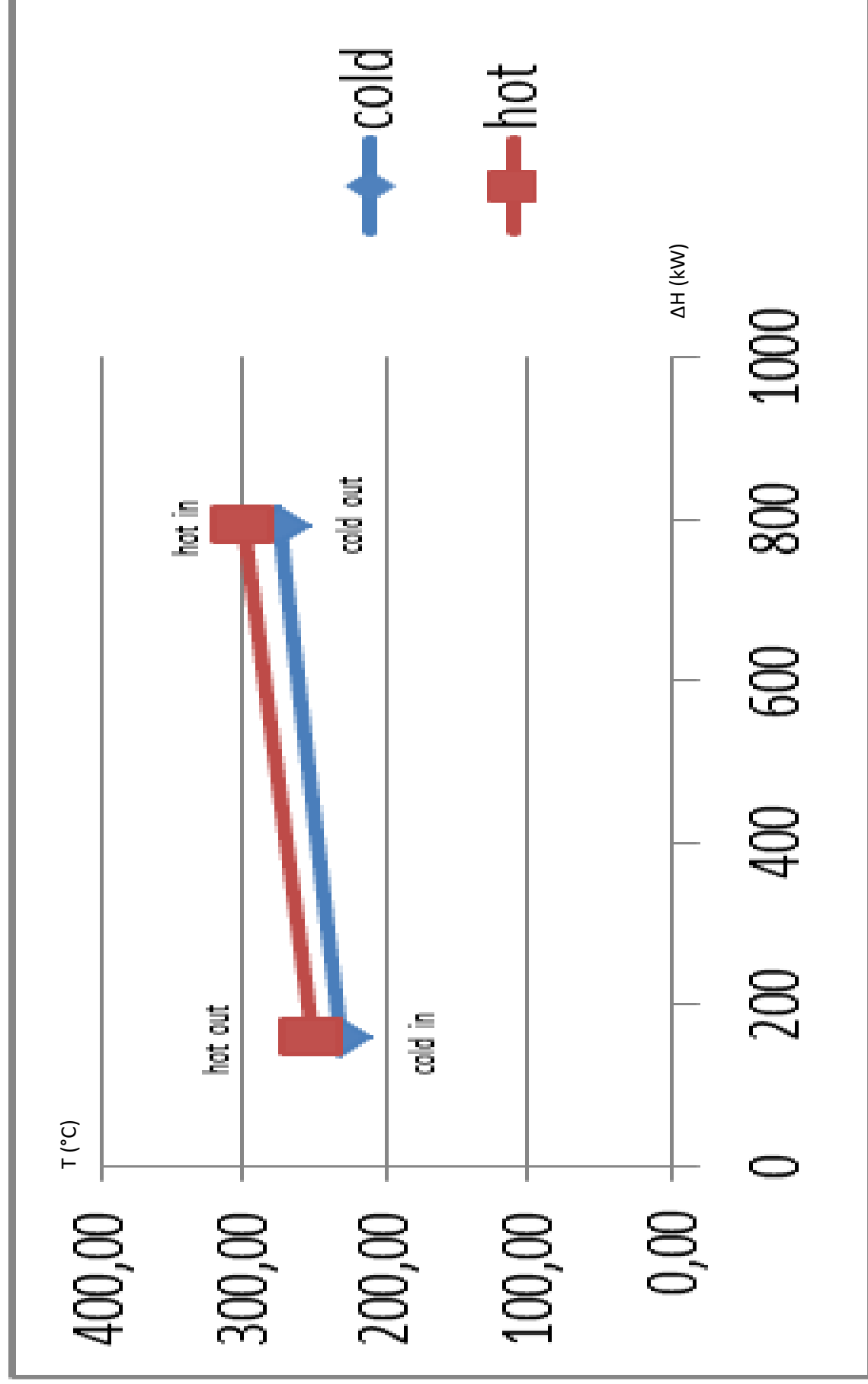
Διάγραμμα 29: Ανάλυση pinch point αντιδραστήρα III

heat exchanger 1	p (bar)	T (K)	cp (kJ/kg K)	m (kg/s)
hot in	29,78	573,15	5,434	3,746
hot out	29,48	524,90	5,610	3,746
cold in	29,19	505,40	7,884	1,671
cold out	28,90	548,20	7,963	1,671
q (kW) used	635,9		T (K) stream	524,90

	hot in	cold in	hot out	cold out
cp (kJ/kg K)	5,434	7,884	5,610	7,963
CO2	1,088	1,057	1,066	1,076
H2	14,540	14,510	14,520	14,530
CH4	3,207	2,965	3,035	3,117
H2O	2,538	4,701	3,011	2,691
	hot in	cold in	hot out	cold out
N (mol/h)	881753,7	466810,8	881753,7	466810,8
CO2	51867,9	51867,9	51867,9	51867,9
H2	207471,4	207471,4	207471,4	207471,4
CH4	207471,4	207471,4	207471,4	207471,4
H2O	414942,9	0,0	414942,9	0,0
	hot in	cold in	hot out	cold out
Q (m ³ /s) STP	5,490	2,906	5,490	2,906
CO2	0,323	0,323	0,323	0,323
H2	1,292	1,292	1,292	1,292
CH4	1,292	1,292	1,292	1,292
H2O	2,583	0,000	2,583	0,000

heat exchanger 1	
q (kW)	635,9357
q (kW) ref in	158,9839
q (kW) ref out	794,9196
T (°C) cold in	232,25
T (°C) cold out	275,05
T (°C) hot out	251,75
T (°C) hot in	300,00

Πίνακας 37: Χαρακτηριστικά θερμότητας και μάζας εναλλάκτη 1



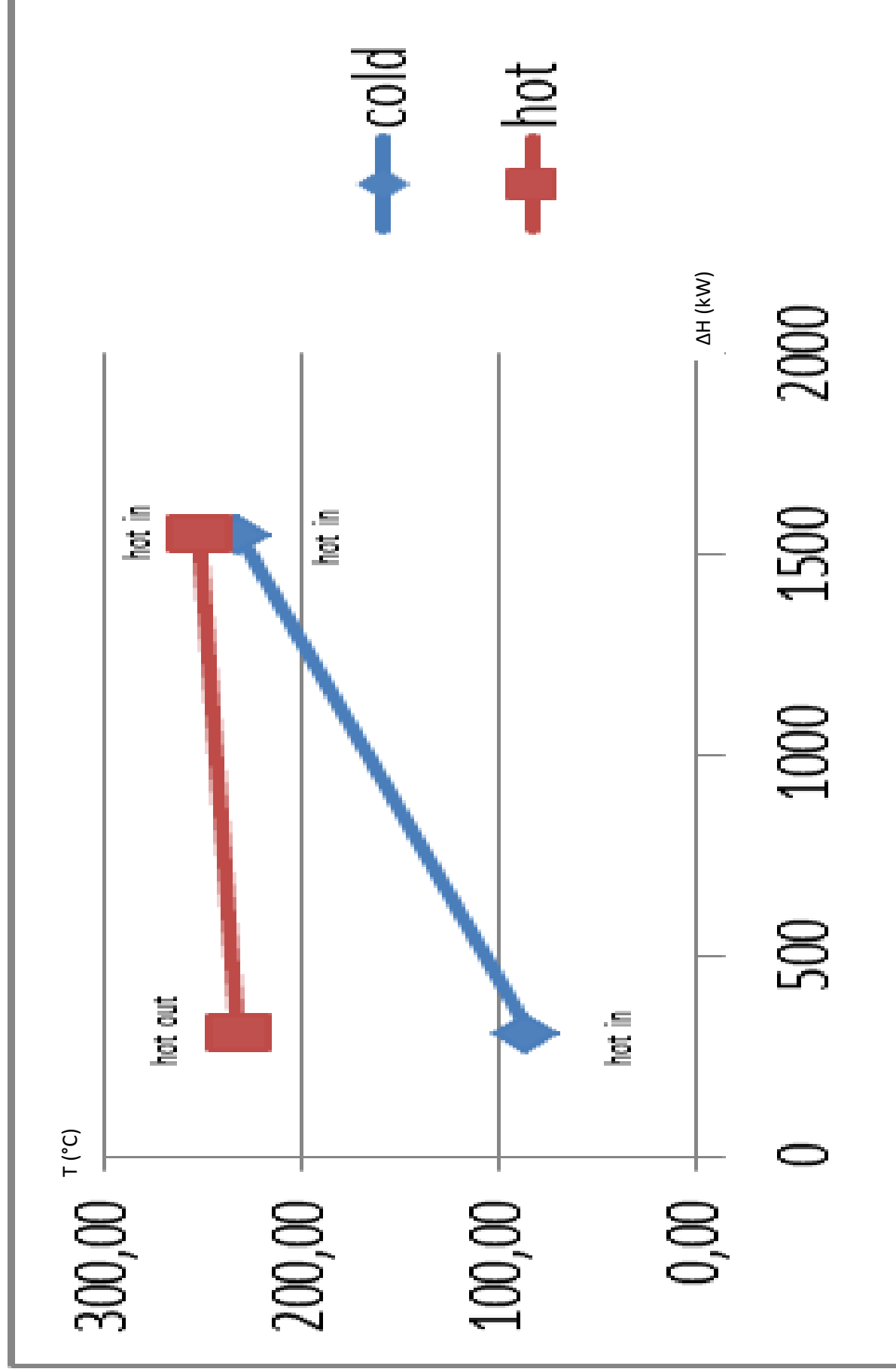
Διάγραμμα 30: Ανάλυση pinch point εναλλάκτη 1

heat exchanger 2	p (bar)	T (K)	cp (kJ/kg K)	m (kg/s)
hot in	29,48	524,90	5,610	3,746
hot out	29,19	505,40	6,386	3,746
cold in	31,01	358,15	14,440	0,576
cold out	30,86	504,90	14,510	0,576
cp (kJ/kg K) steam	3,58		T (K) stream	505,40
cp (kJ/kg K)	5,86		q (kW) used	1241,6

	hot in	cold in	hot out	cold out
cp (kJ/kg K)	5,610	14,440	6,386	14,510
CO2	1,066	-	1,057	-
H2	14,520	14,440	14,510	14,510
CH4	3,035	-	2,965	-
H2O	3,011	-	4,701	-
	hot in	cold in	hot out	cold out
N (mol/h)	881753,7	1037357,2	881753,7	1037357,2
CO2	51867,9	-	51867,9	-
H2	207471,4	1037357,2	207471,4	1037357,2
CH4	207471,4	-	207471,4	-
H2O	414942,9	-	414942,9	-
	hot in	cold in	hot out	cold out
Q (m ³ /s) STP	5,490	6,458	5,490	6,458
CO2	0,323	-	0,323	-
H2	1,292	6,458	1,292	6,458
CH4	1,292	-	1,292	-
H2O	2,583	-	2,583	-

heat exchanger 2	
q (kW)	1241,609
q (kW) ref in	310,4022
q (kW) ref out	1552,011
T (°C) cold in	85,00
T (°C) cold out	231,75
T (°C) hot out	232,25
T (°C) hot in	251,75

Πίνακας 38: Χαρακτηριστικά θερμότητας και μάζας εναλλάκτη 2



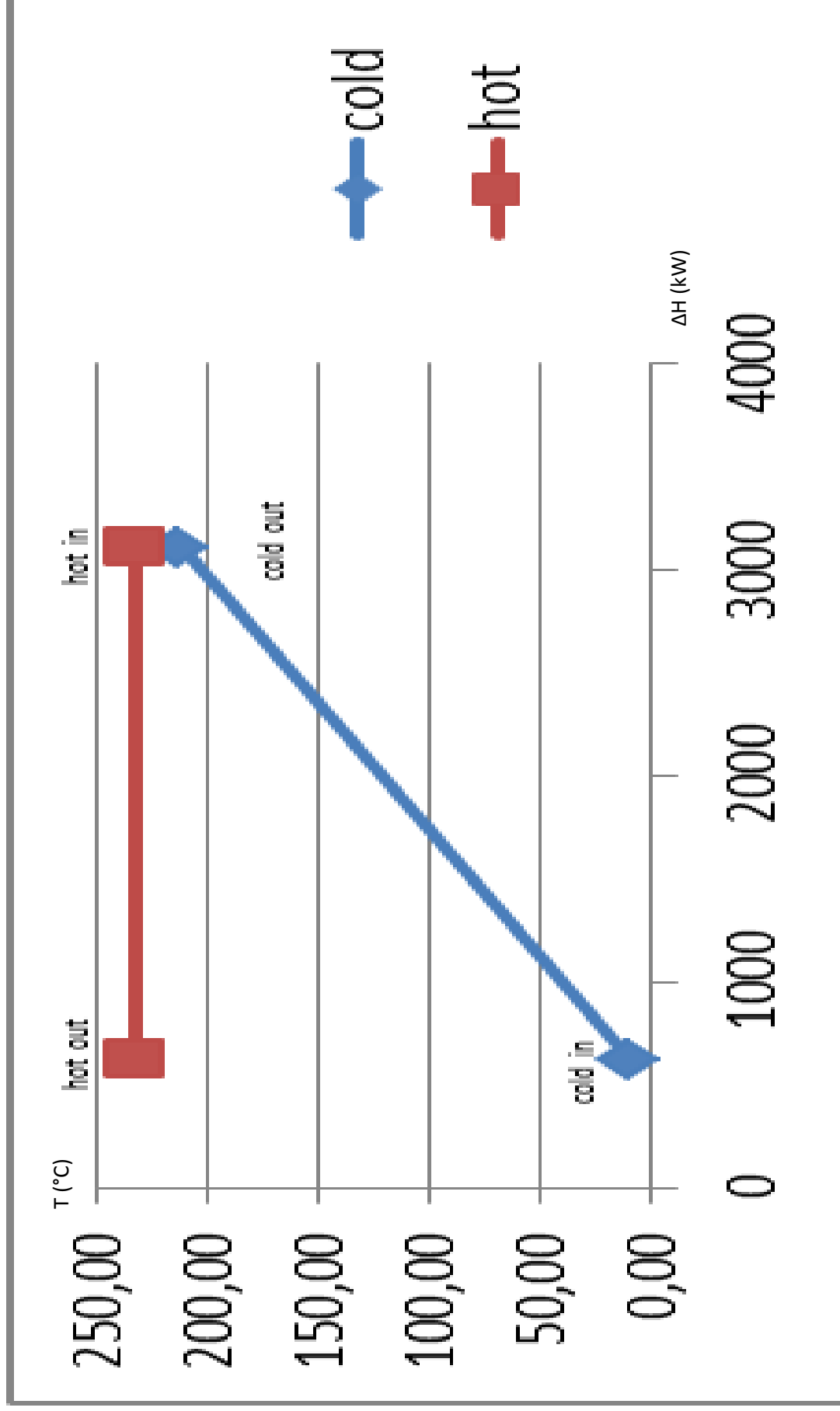
Διάγραμμα 31: Ανάλυση pinch point εναλλάκτη 2

heat exchanger 3	stream (hot)	water (cold)
m (kg/s)	3,746	0,880
p (bar) in	29,19	5,00
T (K) in	505,40	283,15
cp (kJ/kg K) in	6,386	4,194
p (bar) out	29,19	4,95
T (K) out	505,40	485,40
cp (kJ/kg K) out	6,386	2,118
water saturation	H (kJ/kg) hot	2803,22
	H (kJ/kg) cold	1000,79
water evaporation	H (kJ/kg) hot	2882,24
	H (kJ/kg) cold	42,51
saturation	T (K)	505,4

	hot in	hot out
N (mol/h)	881753,7	881753,7
CO2	51867,9	51867,9
H2	207471,4	207471,4
CH4	207471,4	207471,4
H2O	414942,9	414942,9
	hot in	hot out
Q (m ³ /s) STP	5,490	5,490
CO2	0,323	0,323
H2	1,292	1,292
CH4	1,292	1,292
H2O	2,583	2,583
q (kW) saturation	3739,5	
q (kW) left	2497,9	

heat exchanger 3	
q (kW)	2497,919
q (kW) ref in	624,4797
q (kW) ref out	3122,398
T (°C) cold in	10,00
T (°C) cold out	212,25
T (°C) hot out	232,25
T (°C) hot in	232,25

Πίνακας 39: Χαρακτηριστικά θερμότητας και μάζας εναλλάκτη 3



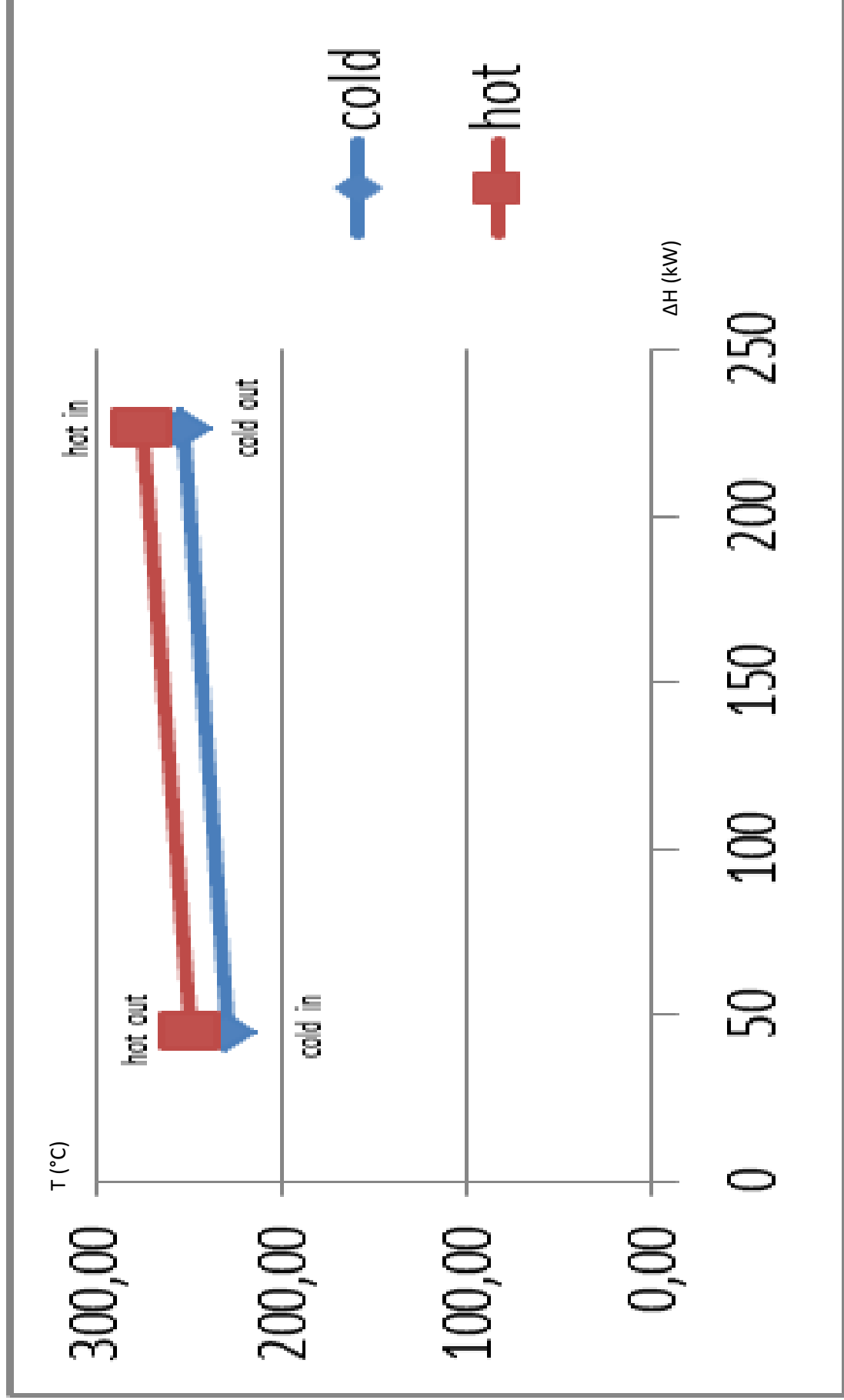
Διάγραμμα 32: Ανάλυση pinch point εναλλάκτη 3

heat exchanger 4	p (bar)	T (K)	cp (kJ/kg K)	m (kg/s)
hot in	28,03	548,20	4,196	1,671
hot out	27,75	522,10	4,198	1,671
cold in	27,47	502,10	4,480	1,256
cold out	27,20	526,00	4,551	1,256
q (kW) used	181,6		T (K) stream	522,10

	hot in	cold in	hot out	cold out
cp (kJ/kg K)	4,196	4,480	4,198	4,551
CO2	1,075	1,053	1,062	1,064
H2	14,530	14,510	14,520	14,520
CH4	3,116	2,951	3,022	3,035
H2O	2,660	4,675	2,955	2,865
	hot in	cold in	hot out	cold out
N (mol/h)	383822,2	300833,6	383822,2	300833,6
CO2	10373,6	10373,6	10373,6	10373,6
H2	41494,3	41494,3	41494,3	41494,3
CH4	248965,7	248965,7	248965,7	248965,7
H2O	82988,6	0,0	82988,6	0,0
	hot in	cold in	hot out	cold out
Q (m ³ /s) STP	2,390	1,873	2,390	1,873
CO2	0,065	0,065	0,065	0,065
H2	0,258	0,258	0,258	0,258
CH4	1,550	1,550	1,550	1,550
H2O	0,517	0,000	0,517	0,000

heat exchanger 4	
q (kW)	181,6195
q (kW) ref in	45,40486
q (kW) ref out	227,0243
T (°C) cold in	228,95
T (°C) cold out	252,85
T (°C) hot out	248,95
T (°C) hot in	275,05

Πίνακας 40: Χαρακτηριστικά θερμότητας και μάζας εναλλάκτη 4



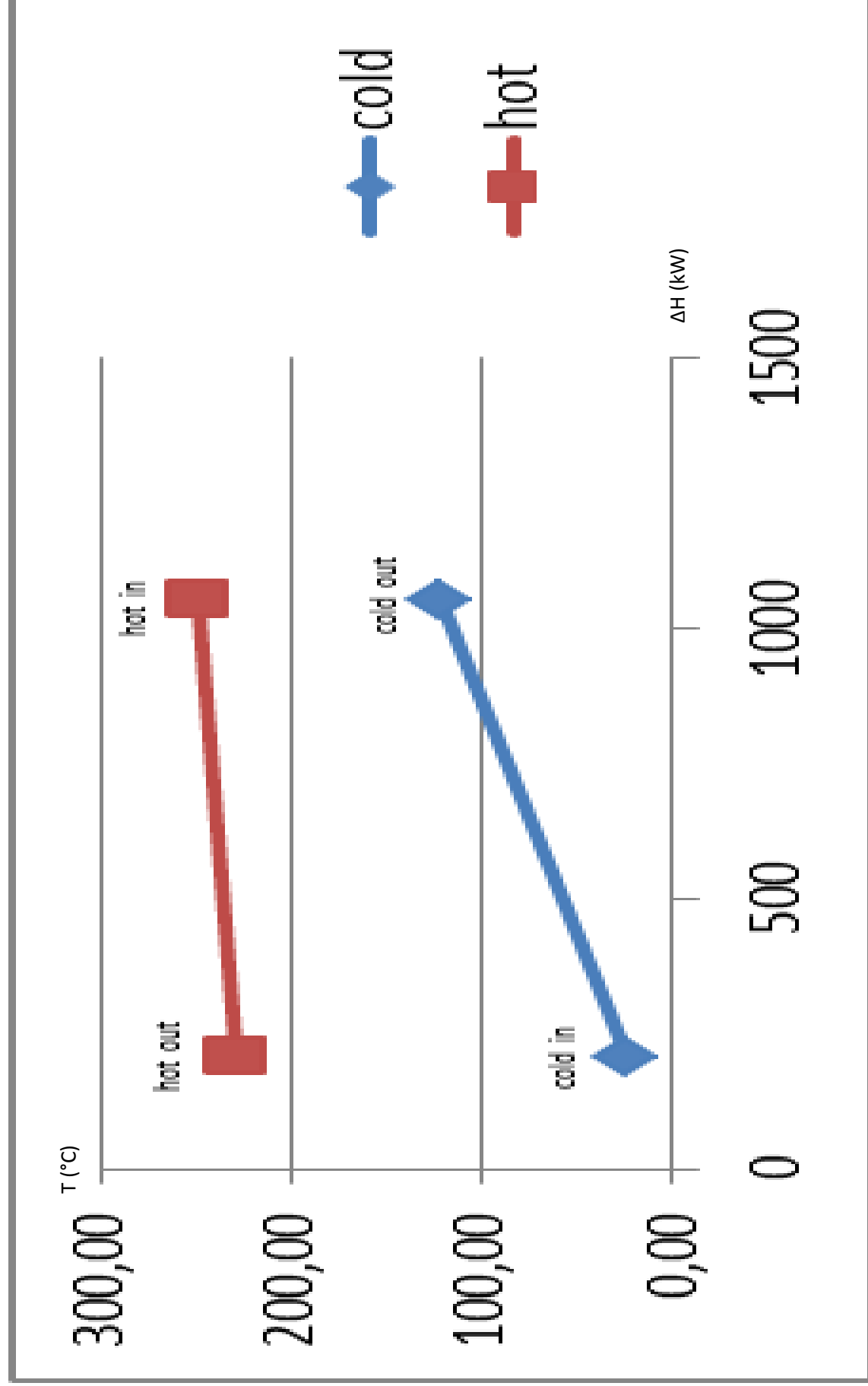
Διάγραμμα 33: Ανάλυση pinch point εναλλάκτη 4

heat exchanger 5	p (bar)	T (K)	cp (kJ/kg K)	m (kg/s)
hot in	27,75	522,10	4,198	1,671
hot out	27,47	502,10	4,522	1,671
cold in	125,00	297,40	2,670	3,170
cold out	123,75	395,50	1,596	3,170
H (kJ/kg) steam	2803		H (kJ/kg) CO2 in	250,84
H (kJ/kg) water	985,29		H (kJ/kg) CO2 out	518,04
q (kW) latent offered	754,2		q (kW) used	846,9
q (kW) direct offered	80,1		T (K) saturation	502,10

	hot in	cold in	hot out	cold out
cp (kJ/kg K)	4,198	2,670	4,522	1,596
CO2	1,062	2,670	1,053	1,596
H2	14,520	-	14,510	-
CH4	3,022	-	2,951	-
H2O	2,955	-	4,675	-
	hot in	cold in	hot out	cold out
N (mol/h)	383822,2	259339,3	383822,2	259339,3
CO2	10373,6	259339,3	10373,6	259339,3
H2	41494,3	-	41494,3	-
CH4	248965,7	-	248965,7	-
H2O	82988,6	-	82988,6	-
	hot in	cold in	hot out	cold out
Q (m ³ /s) STP	2,390	1,615	2,390	1,615
CO2	0,065	1,615	0,065	1,615
H2	0,258	-	0,258	-
CH4	1,550	-	1,550	-
H2O	0,517	-	0,517	-

heat exchanger 5	
q (kW)	846,9446
q (kW) ref in	211,7361
q (kW) ref out	1058,681
T (°C) cold in	24,25
T (°C) cold out	122,35
T (°C) hot out	228,95
T (°C) hot in	248,95

Πίνακας 41: Χαρακτηριστικά θερμότητας και μάζας εναλλάκτη 5



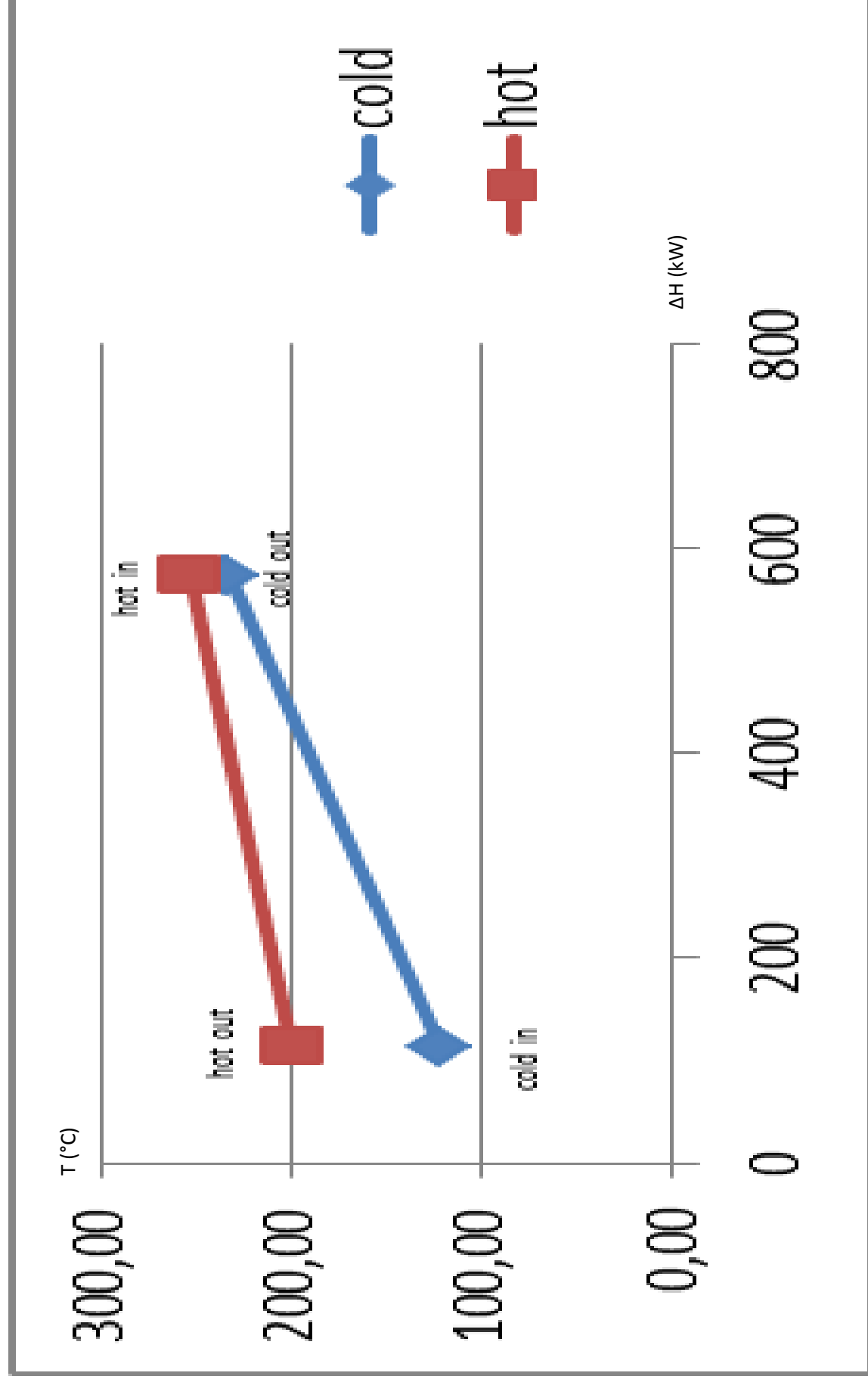
Διάγραμμα 34: Ανάλυση pinch point εναλλάκτη 5

heat exchanger 6	p (bar)	T (K)	cp (kJ/kg K)	m (kg/s)
hot in	26,38	526,00	3,343	1,256
hot out	26,12	473,30	3,270	1,256
cold in	123,75	395,50	1,596	3,170
cold out	122,51	506,00	1,209	3,170
H (kJ/kg) steam	2802,67		H (kJ/kg) CO2 in	518,04
H (kJ/kg) water	972,66		H (kJ/kg) CO2 out	663,29
q (kW) latent	151,9		q (kW) used	460,4
q (kW) direct	308,6		T (K) saturation	499,45

	hot in	cold in	hot out	cold out
cp (kJ/kg K)	3,343	1,596	3,270	1,209
CO2	1,062	1,596	1,037	1,209
H2	14,520	-	14,505	-
CH4	3,034	-	2,847	-
H2O	2,822	-	4,489	-
	hot in	cold in	hot out	cold out
N (mol/h)	284235,9	259339,3	284235,9	259339,3
CO2	2074,7	259339,3	2074,7	259339,3
H2	8298,9	-	8298,9	-
CH4	257264,6	-	257264,6	-
H2O	16597,7	-	16597,7	-
	hot in	cold in	hot out	cold out
Q (m ³ /s) STP	1,770	1,615	1,770	1,615
CO2	0,013	1,615	0,013	1,615
H2	0,052	-	0,052	-
CH4	1,602	-	1,602	-
H2O	0,103	-	0,103	-

heat exchanger 6	
q (kW)	460,39932
q (kW) ref in	115,09983
q (kW) ref out	575,49915
T (°C) cold in	122,35
T (°C) cold out	232,85
T (°C) hot out	200,15
T (°C) hot in	252,85

Πίνακας 42: Χαρακτηριστικά θερμότητας και μάζας εναλλάκτη 6



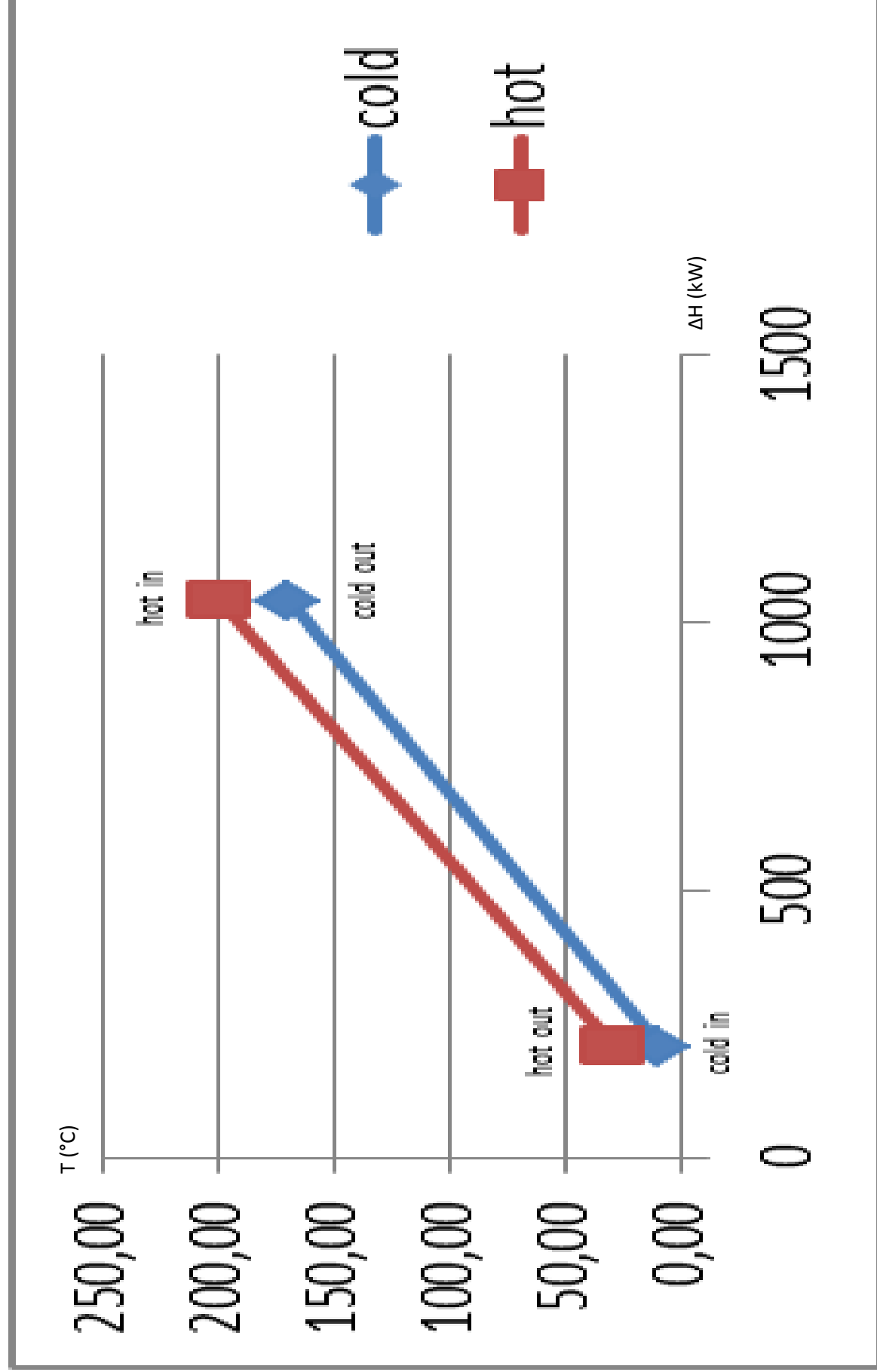
Διάγραμμα 35: Ανάλυση pinch point εναλλάκτη 6

heat exchanger 7	stream (hot)	water (cold)
m (kg/s)	1,173	0,304
p (bar) in	26,12	5,00
T (K) in	473,30	283,15
cp (kJ/kg K) in	3,270	4,194
p (bar) out	25,86	4,95
T (K) out	303,15	443,30
cp (kJ/kg K) out	2,755	2,248
gas	q (kW)	836,2
water	H (kJ/kg) hot	2790,88
	H (kJ/kg) cold	42,51

	hot in	hot out
N (mol/h)	267638,2	267638,2
CO2	2074,7	2074,7
H2	8298,9	8298,9
CH4	257264,6	257264,6
H2O	0,0	0,0
	hot in	hot out
Q (m ³ /s) STP	1,666	1,666
CO2	0,013	0,013
H2	0,052	0,052
CH4	1,602	1,602
H2O	0,000	0,000

heat exchanger 7	
q (kW)	836,1854
q (kW) ref in	209,04635
q (kW) ref out	1045,2317
T (°C) cold in	10,00
T (°C) cold out	170,15
T (°C) hot out	30,00
T (°C) hot in	200,15

Πίνακας 43: Χαρακτηριστικά θερμότητας και μάζας εναλλάκτη 7



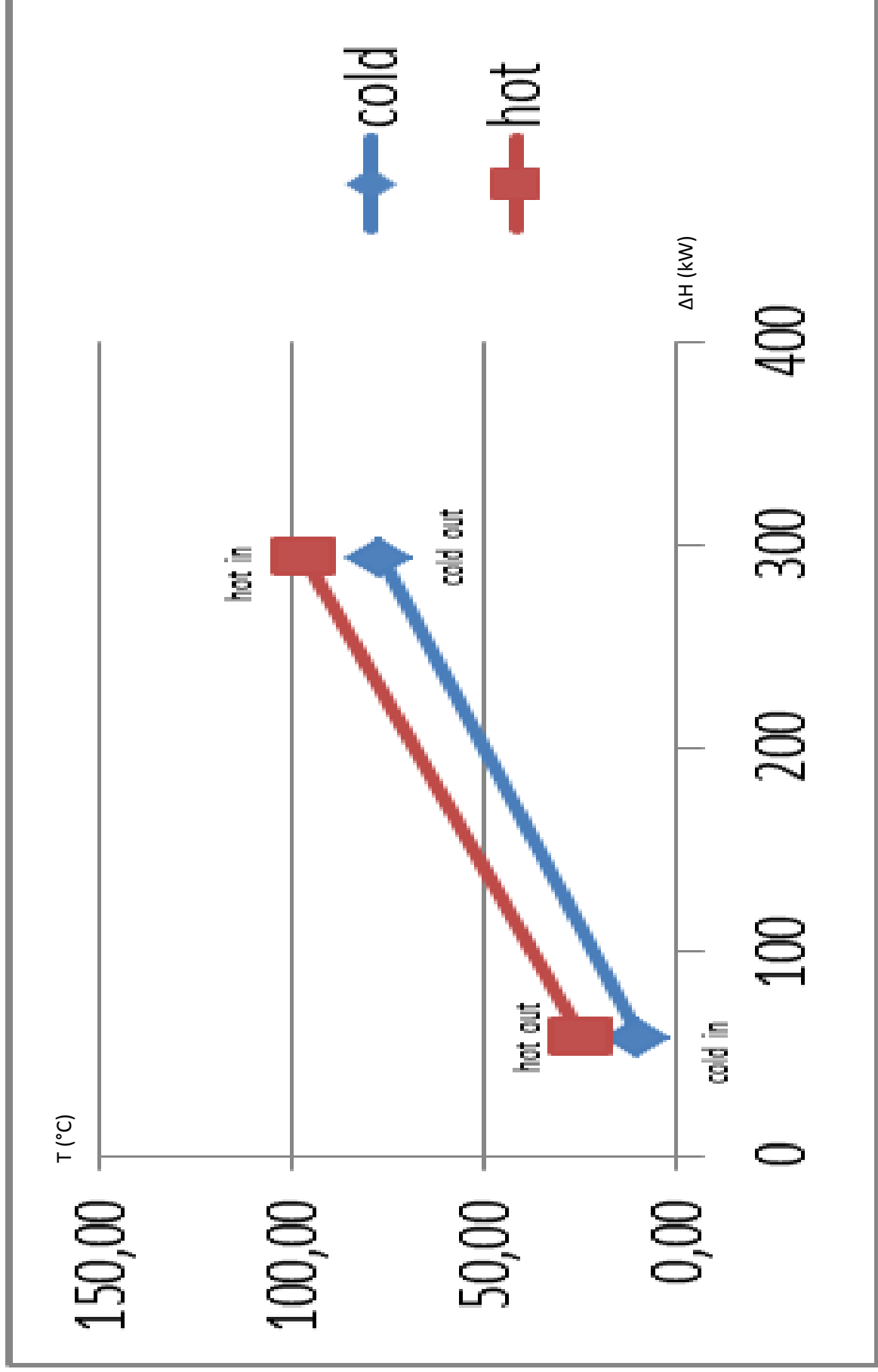
Διάγραμμα 36: Ανάλυση pinch point εναλλάκτη 7

heat exchanger 8	stream (hot)	water (cold)
m (kg/s)	1,097	0,844
p (bar) in	56,58	5,00
T (K) in	369,83	283,15
cp (kJ/kg K) in	2,987	4,194
p (bar) out	56,01	4,95
T (K) out	298,15	349,83
cp (kJ/kg K) out	2,986	4,192
gas	q (kW)	235,3
water	H (kJ/kg) hot	321,43
	H (kJ/kg) cold	42,51

	hot in	hot out
N (mol/h)	250323,9	250323,9
CO2	1940,5	1940,5
H2	7762,0	7762,0
CH4	240621,4	240621,4
H2O	0,0	0,0
	hot in	hot out
Q (m ³ /s) STP	1,558	1,558
CO2	0,012	0,012
H2	0,048	0,048
CH4	1,498	1,498
H2O	0,000	0,000

heat exchanger 8	
q (kW)	235,29592
q (kW) ref in	58,823979
q (kW) ref out	294,11989
T (°C) cold in	10,00
T (°C) cold out	76,68
T (°C) hot out	25,00
T (°C) hot in	96,68

Πίνακας 44: Χαρακτηριστικά θερμότητας και μάζας εναλλάκτη 8

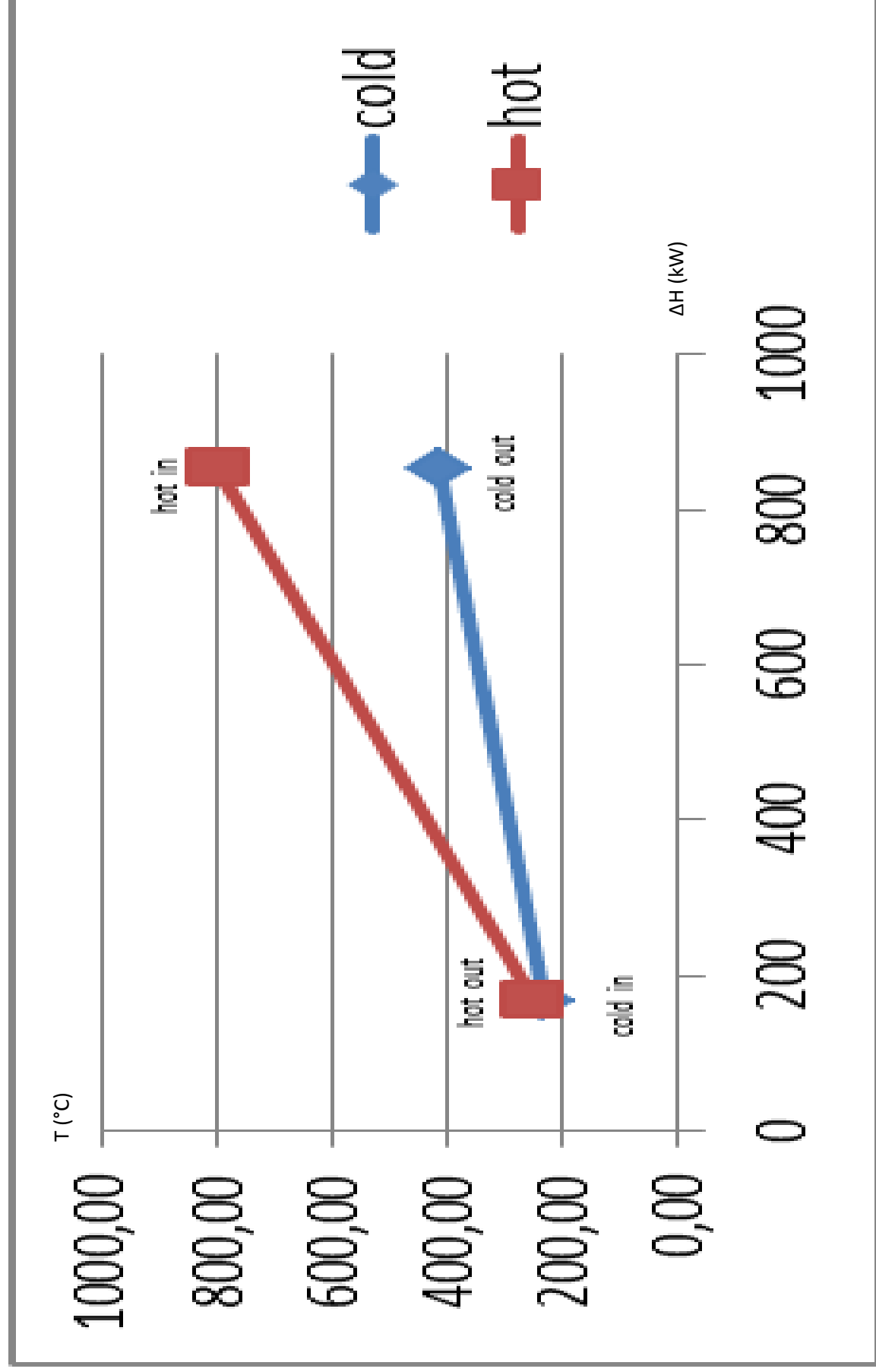


Διάγραμμα 37: Ανάλυση pinch point εναλλάκτη 8

heat exchanger 9	carbon dioxide	flue gas
m (kg/s)	3,170	0,803
p (bar) in	122,51	1,02
T (K) in	506,00	1073,15
cp (kJ/kg K) in	1,210	1,392
p (bar) out	121,29	1,01
T (K) out	688,03	526,00
cp (kJ/kg K) out	1,187	1,221
carbon dioxide	H (kJ/kg) cold	663,29
	H (kJ/kg) hot	878,97
	q (kW)	683,6
flue gas	H (kJ/kg) hot	1493,54
	H (kJ/kg) cold	642,22

heat exchanger 9	
q (kW)	683,64148
q (kW) ref in	170,91037
q (kW) ref out	854,55185
T (°C) cold in	232,85
T (°C) cold out	414,88
T (°C) hot out	252,85
T (°C) hot in	800,00

Πίνακας 45: Χαρακτηριστικά θερμότητας και μάζας εναλλάκτη 9

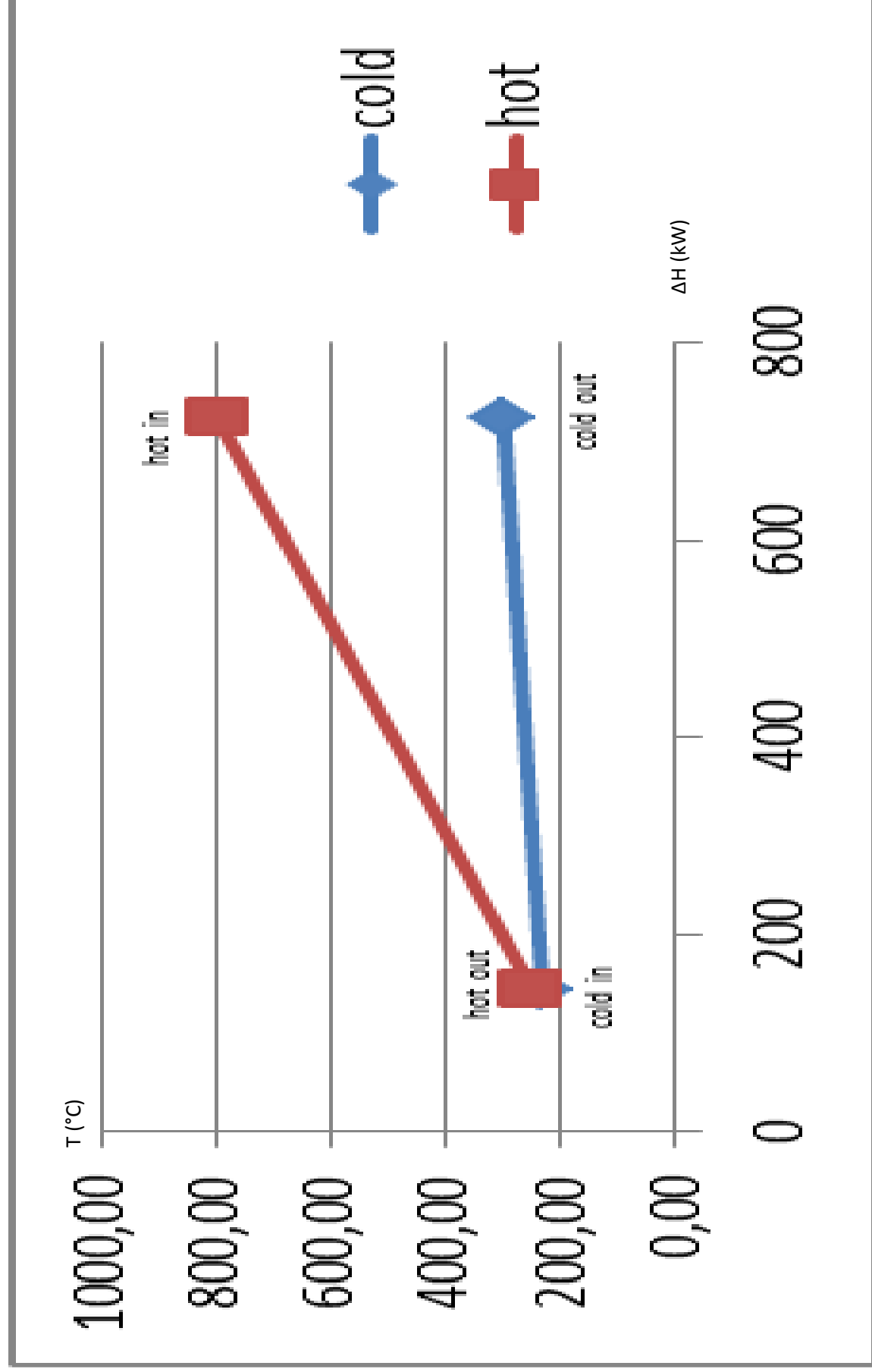


Διάγραμμα 38: Ανάλυση pinch point εναλλάκτη 9

heat exchanger 10	hydrogen	flue gas
m (kg/s)	0,576	0,681
p (bar) in	30,86	1,02
T (K) in	504,90	1073,15
cp (kJ/kg K) in	14,510	1,392
p (bar) out	30,70	1,01
T (K) out	573,15	524,90
cp (kJ/kg K) out	14,540	1,221
hydrogen	H (kJ/kg) cold	7326,10
	H (kJ/kg) hot	8333,60
	q (kW)	580,6
flue gas	H (kJ/kg) hot	1493,54
	H (kJ/kg) cold	640,83

heat exchanger 10	
q (kW)	580,63306
q (kW) ref in	145,15826
q (kW) ref out	725,79132
T (°C) cold in	231,75
T (°C) cold out	300,00
T (°C) hot out	251,75
T (°C) hot in	800,00

Πίνακας 46: Χαρακτηριστικά θερμότητας και μάζας εναλλάκτη 10



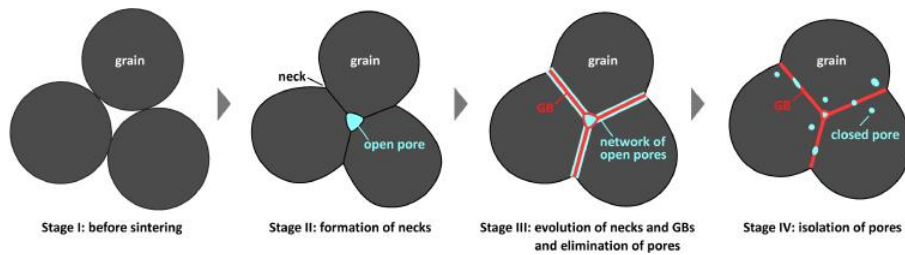
Διάγραμμα 39: Ανάλυση pinch point εναλλάκτη 10

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Στο παράρτημα αυτό περιγράφεται το φαινόμενο της πυροσυσσωμάτωσης και εξηγείται η επίδρασή του στην απόδοση των καταλυτών.

Πυροσυσσωμάτωση

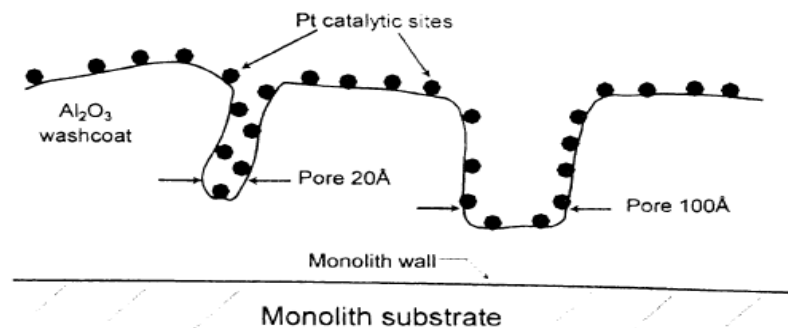
Πυροσυσσωμάτωση ή επίτηξη (sintering) ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία κονιοποιημένα υλικά μετατρέπονται, αυξανόμενης της θερμοκρασίας, σε ένα (πυκνότερο) συσσωμάτωμα. Είναι φαινόμενο εξαρτώμενο από την ατομική διάχυση, συνεπώς η αύξηση της θερμοκρασίας το εντείνει – να σημειωθεί πως η θερμοκρασία δεν χρειάζεται να είναι τόσο υψηλή όσο το σημείο τήξης.



Σχήμα 39: Βηματική αναπαράσταση επίτηξης

Ουσιαστικά, τα άτομα της κονιοποιημένης ουσίας διαχέονται σε γειτονικά σωματίδια, επικολλούνται εκεί και σχηματίζουν ένα συμπαγές σύμπλοκο. Επίσης, για μεγάλη πυκνότητα (δηλαδή φορτίο, άρα λόγο καταλύτη προς υποστηρικτή) καθώς και για πιο ομοιογενή κατανομή, είναι μικρότερος ο όγκος των πόρων, άρα ευκολότερο το φαινόμενο – τελικά, τείνουν να καλυφθούν οι πόροι και να αυξηθεί η πυκνότητα.

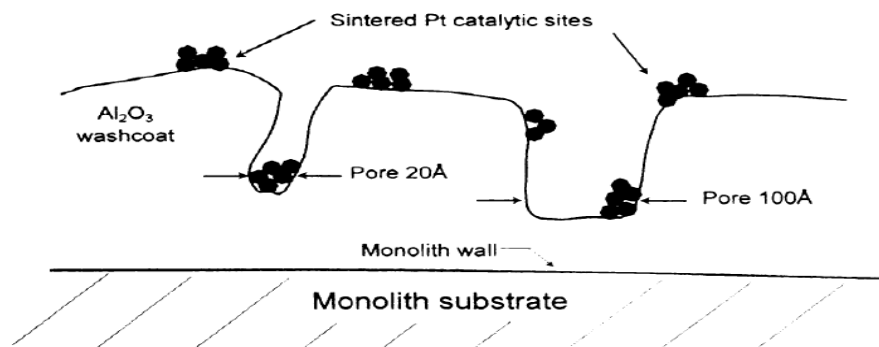
Σε ένα καταλύτη με ιδανική διασπορά, το κάθε άτομο/μόριο του ενεργού συστατικού (καταλύτη) είναι διαθέσιμο στα προϊόντα, ως εξής:



Σχήμα 40: Ιδανική διασπορά καταλύτη σε υποστηρικτή [52]

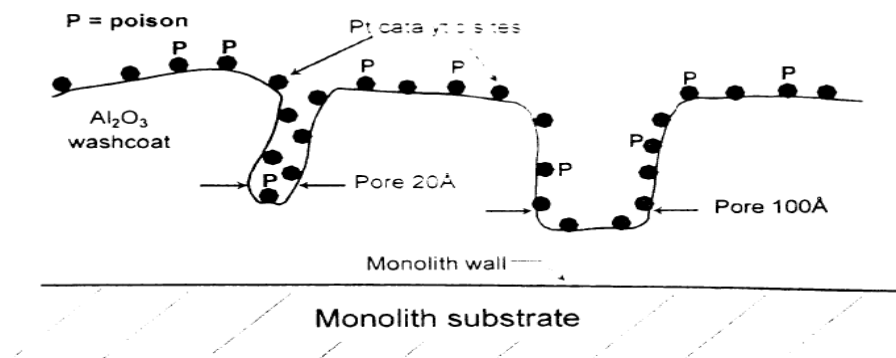
Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, τα σωματίδια του καταλύτη (και του υποστηρικτή ενδεχομένως) επιτίκονται, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται μικροκρύσταλλοι που

συνεχίζουν να μεγαλώνουν, με συνέπεια την απώλεια της ενεργής επιφάνειας άρα της καταλυτικής ικανότητας, άρα ως εξής:



Σχήμα 41: Επίτηξη καταλύτη επί υποστηρικτή [52]

Στο σημείο αυτό μπορεί να γίνει μια αντιστοίχιση με τα δηλητήρια, όπου αντιδρούν με τα ενεργά κέντρα (ή με τον υποστηρικτή), δεσμεύοντάς τα και καθιστώντας τα μερικώς ή εντελώς αδρανή (επιλεκτική δηλητηρίαση).



Σχήμα 42: Δηλητηρίαση καταλύτη επί υποστηρικτή [52]

Όπως και να 'χει, τελικά η ικανότητα του καταλύτη καταστέλλεται λόγω του φαινομένου αυτού στις υψηλότερες θερμοκρασίες και ο ρυθμός του παραγόμενου μεθανίου μειώνεται. Ειδικότερα για τον δημοφιλέστερο καταλύτη, δηλαδή το νικέλιο, το φαινόμενο είναι ιδιαίτερα έντονο, και χρήζει αντιμετώπισης είτε μέσω υποστηρικτή ή/και με προσθήκη ενός δευτέρου μετάλλου είτε με προσεκτική ρύθμιση της θερμοκρασίας και διαχείριση της εκλυόμενης θερμότητας.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

Στο παράρτημα αυτό περιγράφεται η θεωρία του ρυθμού της αντίδρασης μέσω του μοντέλου του νόμου των δυνάμεων (power rate law) και του μοντέλου των Langmuir-Hinshelwood . Περιγράφεται επίσης και η έκφραση της σταθεράς του ρυθμού της αντίδρασης με βάση την εξίσωση του Arrhenius καθώς και το φαινόμενο της αντιστάθμισης.

Ρυθμός της αντίδρασης

Έστω αντίδραση $aA + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$, όπου:

- A, B τα αντιδρώντα
- C, D τα προϊόντα
- α, β, γ και δ οι στοιχειομετρικοί συντελεστές

Σε αυτή τη περίπτωση, ο ρυθμός της αντίδρασης (η ταχύτητα δηλαδή με την οποία εξελίσσεται) μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση $r = k[A]^x[B]^y$, όπου :

- r ο ρυθμός της αντίδρασης
- k η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης
- $[A], [B]$ οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων
- x, y οι μερικές τάξεις της αντίδρασης ως προς A και B αντίστοιχα

Η σχέση αυτή ονομάζεται power rate law και βασίζεται στην ισοθερμοκρασιακή σχέση του Freundlich. Αν και είναι εμπειρική, η χρήση της είναι συνηθισμένη κατά τη μελέτη της κινητικής των αντιδράσεων. Αν και η απλή της μορφή διευκολύνει τη χρήση της και η ακρίβειά της στα εύρη λειτουργίας της εκάστοτε αντίδρασης είναι αξιόλογη, θα πρέπει να χρησιμοποιείται μάλλον σα μέτρο σύγκρισης και κατά μελέτες προδιαστασιολόγησης, παρά για γενικευμένα συμπεράσματα σε οποιοσδήποτε συνθήκες λειτουργίας και καθορισμό του κινητικού μοντέλου της αντίδρασης. Η βάση της σχέσης αυτής είναι ότι θεωρεί τη κάθε αντίδραση στοιχειώδη (χωρίς ενδιάμεσα στάδια).

Παρατήρηση: ο ρυθμός της αντίδρασης μπορεί επίσης να εκφραστεί συναρτήσει των μερικών πιέσεων των αντιδρώντων αντί των συγκεντρώσεών τους, σε μια αντίστοιχη σχέση της μορφής $r = kP_A^x P_B^y$ (οι μερικές πιέσεις και οι συγκεντρώσεις στη περίπτωση αερίων είναι έννοιες παραπλήσιες).

Μια πιο σύνθετη προσέγγιση γίνεται μέσω της εξίσωσης Langmuir-Hinshelwood,

που είναι της μορφής $r = \frac{k p_A^x p_B^y}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^n}$, με K_i τη σταθερά προσρόφησης του

αντιδρώντος i . Πρόκειται για μια πιο ρεαλιστική προσέγγιση, που κάνει βέβαια μερικές παραδοχές, όπως πιο είναι το καθοριστικό βήμα της αντίδρασης (αυτό που συμβαίνει με τον πιο αργό ρυθμό).

Ο ρυθμός της αντίδρασης (και η σταθερά του ρυθμού) έχει μονάδες που εξαρτώνται από τη τάξη της αντίδρασης καθαυτής (δηλαδή το άθροισμα των επιμέρους μερικών της τάξεων), καθώς και από το χρησιμοποιούμενο μοντέλο. Σημειώνεται εδώ πως τα x και y δεν ταυτίζονται εν γένει με τα στοιχειομετρικά α και β , παρά μόνο όταν οι αντιδράσεις είναι στοιχειώδεις (γίνονται δηλαδή σε μόνο ένα βήμα/στάδιο) – ειδάλλως παίρνουν διαφορετικές τιμές που εξαρτώνται από τις συνθήκες που επικρατούν και από το μηχανισμό της αντίδρασης, κι υπολογίζονται πάντα πειραματικά.

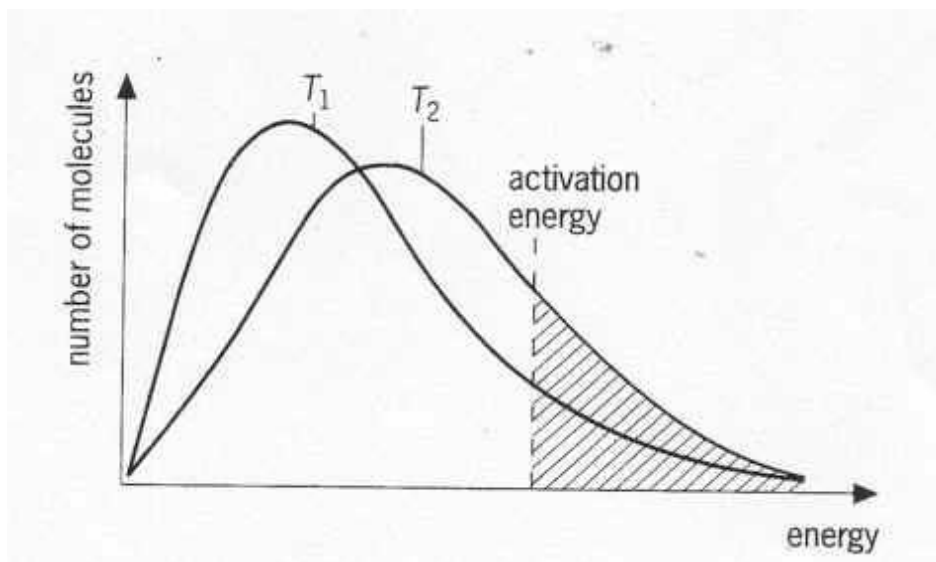
Η “σταθερά” της αντίδρασης καθορίζεται από διάφορες παραμέτρους που επηρεάζουν το ρυθμό της, με σημαντικότερη την επίδραση της θερμοκρασίας.

Εξίσωση του Arrhenius

Η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης μπορεί να εκφραστεί με βάση την εξίσωση του Arrhenius. Πρόκειται για μία εμπειρική έκφραση, που συνδυάζει τις έννοιες της ενέργειας ενεργοποίησης και της κατανομής Boltzmann. Αν και είναι απλουστευτική, καθώς αγνοεί παραμέτρους όπως τυχόν ενδιάμεσα βήματα της αντίδρασης, δεν παύει να είναι απλή κι εύχρηστη στην εφαρμογή της και να δίνει αρκετά ακριβή αποτελέσματα. Η εξίσωση είναι $k = A e^{\frac{E_a}{RT}}$, όπου:

- A ο προεκθετικός όρος
- R η παγκόσμια σταθερά των αερίων
- E_a η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης

Σύμφωνα με το μοντέλο της collision theory, οι χημικές αντιδράσεις κάθε φορά πραγματοποιούνται μέσω της σύγκρουσης των αντιδρώντων μορίων, ενώ μόνο όταν η μέση κινητική τους ενέργεια (όρος R^*T) ξεπερνά ένα ελάχιστο ενεργειακό κατώφλι (ενέργεια ενεργοποίησης) καθίσταται η σύγκρουση επιτυχής, προκαλείται αντίδραση και σχηματίζονται προϊόντα. Καθώς λοιπόν σε μια θερμοκρασία T τα μόρια των αερίων έχουν (όχι τις ίδιες μα) ενέργειες που μπορούν να περιγραφούν από μια κατανομή Maxwell-Boltzmann, δεν θα είναι η κάθε σύγκρουση επιτυχής παρά μονάχα ένα ποσοστό.



Διάγραμμα 40: Κατανομή Boltzmann

Σημείωση: η collision theory βασίζεται στη κινητική θεωρία των αερίων, οπότε βρίσκει καλύτερη εφαρμογή σε χημικές αντιδράσεις σε αέρια φάση, όπως η μεθανοποίηση. Η ανταγωνιστική θεωρία (transition state theory) θεωρεί μια μεταβατική κατάσταση μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων με τοπική δημιουργία ενός συμπλόκου, και βρίσκει εφαρμογή κυρίως σε αντιδράσεις καταλυόμενες από ένζυμα.

Ο προεκθετικός όρος αποτελεί μια σταθερά αναλογίας ενδεικτική της συχνότητας/πλήθους των συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων (κατ' αντιστοιχία με το k για τη συχνότητα/πλήθος επιτυχημένων συγκρούσεων) και προσδιορίζεται πειραματικά. Αν κι εξαρτάται (σε μικρό βαθμό) από τη θερμοκρασία, στη πράξη η εξάρτηση αυτή καλύπτεται από την (πολύ εντονότερη) εξάρτηση του εκθετικού όρου, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται ως σταθερά για μικρά θερμοκρασιακά εύρη.

Ο εκθετικός όρος αναπαριστά το ποσοστό των μορίων στο αέριο με ενέργειες τουλάχιστον ίσες της ενέργειας ενεργοποίησης στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, δηλαδή τη πιθανότητα η κάθε σύγκρουση να οδηγήσει σε αντίδραση. Σε περίπτωση λοιπόν αύξησης της θερμοκρασίας ή μείωσης της ενέργειας ενεργοποίησης (όπως μέσω ενός καταλύτη), αυξάνει η πιθανότητα αντίδρασης/πλήθος μορίων με επαρκή ενέργεια για να ξεπεράσουν το ενεργειακό κατώφλι της αντίδρασης.

Σε αντιδράσεις των οποίων ο ρυθμός επαληθεύεται πειραματικά ότι υπακούει στην εξίσωση του Arrhenius, είθισται να πλοτάρεται το k συναρτήσει της θερμοκρασίας και να αντιπαραβάλλεται με την λογαριθμισμένη εξίσωση του Arrhenius, που αντιστοιχεί σε φθίνουσα ευθεία της μορφής $\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$, την επονομαζόμενη Arrhenius plot. Έτσι, η ενέργεια ενεργοποίησης προσδιορίζεται από

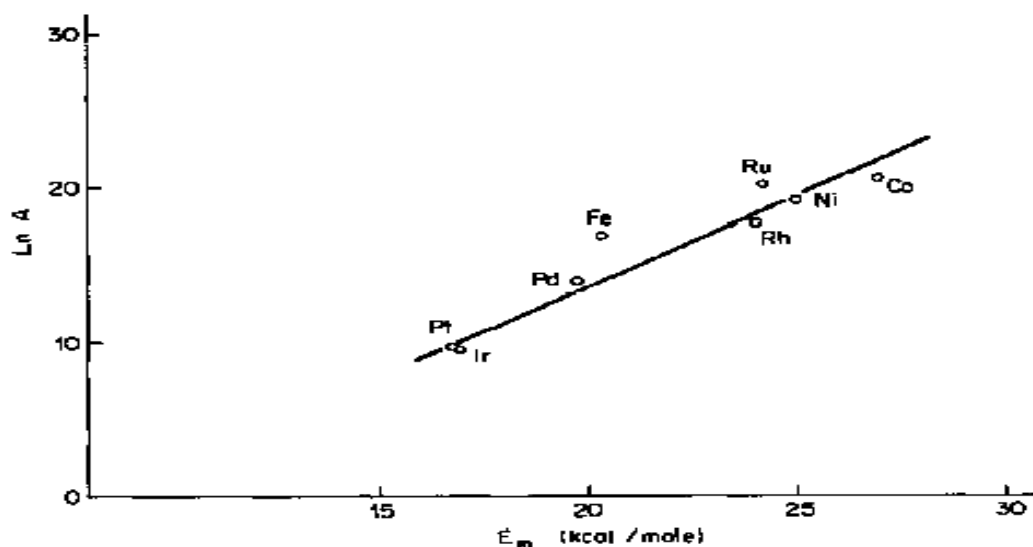
τη κλίση και ο προεκθετικός όρος από την τομή με το κατακόρυφο άξονα, συναρτήση της θερμοκρασίας.

Σημείωση: Ενέργεια ενεργοποίησης ονομάζεται η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να αρχίσει η χημική αντίδραση. Για να πραγματοποιείται η αντίδραση με ουσιαστικό ρυθμό, θα πρέπει να υπάρχει αντίστοιχα ένας σημαντικός αριθμός ατόμων με ενέργειες ίσες ή μεγαλύτερες από αυτή. Στη πράξη, στο θερμοκρασιακό εύρος που λαμβάνεται η ισχύς της εξίσωσης του Arrhenius, η εξάρτησή της από τη θερμοκρασία μπορεί να αμεληθεί, λόγω της άμεσης εξάρτησης του k καθαυτού – έτσι, εντός της περιοχής εγκυρότητας της εξίσωσης του Arrhenius, η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να προσδιοριστεί από τη σταθερά της αντίδρασης σε οποιαδήποτε θερμοκρασία. Επίσης, η χρήση καταλύτη δύναται να μειώσει την απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης, οδηγώντας την αντίδραση από ένα εναλλακτικό, χαμηλότερο ενεργειακά ενδιάμεσο μονοπάτι.

Φαινόμενο της αντιστάθμισης

Σε μια δεδομένη αντίδραση, για διαφορετικούς καταλύτες, ο προεκθετικός όρος (A) αυξάνεται γραμμικά με την ενέργεια ενεργοποίησης, ώστε η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης (k) να μην μεταβάλλεται. Πρόκειται για το φαινόμενο της αντιστάθμισης (compensation). [26]

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εκφραστεί με τη συνάρτηση $\ln A = a + \frac{E_a}{R\theta}$, όπου a είναι μια σταθερά και θ η ισοκίνητική θερμοκρασία όταν οι ρυθμοί αντίδρασης σε όλους τους καταλύτες είναι ίσοι και να παρασταθεί για τη μεθανοποίηση του μονοξειδίου του άνθρακα με το ακόλουθο σχήμα:



Διάγραμμα 41: Φαινόμενο αντιστάθμισης για τη μεθανοποίηση του CO [26]

Γνωρίζοντας λοιπόν τον καταλύτη (ή καλύτερα την ενέργεια ενεργοποίησης για τον συγκεκριμένο καταλύτη), προσδιορίζεται ο προεκθετικός όρος από την τεταγμένη της ευθείας.