



Διπλωματική Εργασία

Διεργασίες δέσμευσης του διοξειδίου
του άνθρακα και μετατροπής του σε
οργανικές ενώσεις



2020

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Τομέας II : Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και
Συστημάτων

**Διεργασίες δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα
και μετατροπής του σε οργανικές ενώσεις**

Φοιτητής : Αλέξανδρος Αναγνώστου

Επιβλέπων Καθηγητής : Κωνσταντίνος Φιλιππόπουλος

Αθήνα, Φεβρουάριος 2020

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Χημικών Διεργασιών του τομέα II Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων. Πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη του καθηγητή Κωνσταντίνου Φιλιππόπουλου και τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά για την συμβολή και την καθοδήγηση του.

Σκοπός της εργασίας είναι η διερεύνηση του θέματος αξιοποίησης του CO₂ με βάση τις τεχνολογίες που είναι εμπορικά διαθέσιμες και εκείνες που είναι ακόμα σε πειραματικό στάδιο. Πιο συγκεκριμένα, οι τεχνολογίες αυτές αφορούν τους τρεις βασικούς πυλώνες για την αξιοποίηση του CO₂, οι οποίοι είναι η δέσμευση, η αποθήκευση και η μετατροπή του. Απώτερος στόχος για την χρήση τους είναι η μείωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα, ώστε να καταπολεμηθεί η κλιματική αλλαγή. Τέλος, εκτελούνται προσομοιώσεις των σημαντικότερων διεργασιών μετατροπής, οι οποίες αποτελούν την βάση για μια ολοκληρωμένη αξιολόγηση μεταξύ τους.

Περίληψη

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που απασχολούν όλον τον πλανήτη είναι το Φαινόμενο του Θερμοκηπίου και η κλιματική αλλαγή. Αίτια τους είναι η απότομη αύξηση των εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα τις τελευταίες δεκαετίες. Ο IPCC προειδοποιεί ότι για να αποφευχθούν οι χειρότερες επιπτώσεις θα πρέπει οι εκπομπές να μειωθούν κατά 45%, με σημείο αναφοράς το 2010, μέχρι το 2030 και να μηδενιστούν μέχρι το 2050. Αυτοί οι στόχοι απαιτούν δραστικά μέτρα για επιτευχθούν.

Κάποια από αυτά τα μέτρα αποτελούν οι αλλαγές στον τωρινό τρόπο ζωής με σκοπό την μείωση του αριθμού των εκπομπών. Ωστόσο, μόνο αυτό δεν αρκεί. Είναι σημαντικό να εφαρμοστούν πρακτικές τεχνητής μείωσης του CO₂ στα αέρια ρεύματα που αποβάλλονται στην ατμόσφαιρα. Τον ρόλο αυτό τον συμπληρώνουν οι τρεις βασικές τεχνολογίες αξιοποίησης του CO₂, οι οποίες είναι η δέσμευση, η αποθήκευση και η μετατροπή του. Η δέσμευση του CO₂ αφορά τον διαχωρισμό του από τα ρεύματα εκπομπών ή ακόμα και από τον ίδιο τον αέρα με σκοπό την δημιουργία καθαρών ρευμάτων CO₂. Το μεγάλο μειονέκτημα των μεθόδων δέσμευσης είναι οι μεγάλες καταναλώσεις ενέργειας που μειώνουν την συνολική απόδοση των εργοστασίων παραγωγής ενέργειας. Οι τεχνολογίες αποθήκευσης παίζουν σημαντικό ρόλο για την βραχυπρόθεσμη μείωση του CO₂, οι οποίες όμως κρύβουν πολλούς κινδύνους για την ομαλή λειτουργία των οικοσυστημάτων. Η καλύτερη μακροπρόθεσμη λύση είναι η μετατροπή του δεσμευμένου CO₂ σε άλλα χρήσιμα προϊόντα. Προτιμάται η μετατροπή σε καύσιμα λόγω της μεγάλης ζήτησης τους, άλλα και ως αντικαταστάτη των ορυκτών καυσίμων.

Με την παρασκευή καυσίμων από το CO₂ που παράγεται με την καύση τους, δημιουργείται ένας κύκλος άνθρακα που προάγει την βιωσιμότητα των κοινωνιών σε βάθος χρόνου. Ωστόσο, ένας άλλος παράγοντας για την πραγματοποίηση του κύκλου είναι η τροφοδότηση του με ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές. Επίσης, είναι ζωτικής σημασίας η εύρεση ενός καινούργιου κοινού φορέα που θα αποθηκεύει αυτήν την ενέργεια. Ιδανικά, αυτός ο φορέας θα είναι το υδρογόνο, όμως για πρακτικούς λόγους με βάση τα τωρινά δεδομένα, οι ενώσεις DME και ΜΕΟΗ είναι πιο ελκυστικές.

Για αυτό το λόγο, επιλέχθηκαν τρεις διεργασίες για να προσομοιωθούν στο πρόγραμμα Aspen Plus v8.8 με σκοπό την εξαγωγή δεδομένων για αυτές. Οι διεργασίες είναι η μετατροπή σε ΜΕΟΗ, σε DME και απευθείας σε υδρογονάνθρακες. Μέσα από την προσομοίωση υπολογίστηκαν οι αποδόσεις των διεργασιών ως προς τον άνθρακα, οι απαιτήσεις σε ενέργεια και η έμμεση παραγωγή CO₂ λόγω αυτών. Στην συνέχεια, με την βοήθεια του προγράμματος Aspen Energy Analyzer έγινε μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων με εφαρμογή εναλλακτών ανάμεσα στα ρεύματα των διεργασιών.

Abstract

One of the major problems facing the whole world is the Greenhouse Effect and climate change. Their cause is the sharp increase in CO₂ emissions to the air in recent decades. The IPCC warns that to avoid the worst impacts, emissions should be reduced by 45%, by 2010 standards, by 2030 and set to zero by 2050. These goals require drastic measures to be achieved.

Some of these measures are changes to the current lifestyle in order to reduce the number of emissions. However, that alone is not enough. It is important to apply artificial CO₂ reduction practices to the gases flowing into the atmosphere. This role is complemented by the three key technologies of CO₂ utilization, which are capture, storage and conversion. CO₂ capture is about separating it from the emission currents or even the air itself to create pure CO₂ currents. The major disadvantage of the separation methods is the high energy consumption which reduces the overall efficiency of power plants. Storage technologies play an important role in short-term CO₂ reduction, but they pose many risks to the smooth functioning of ecosystems. The best long-term solution is to convert the captured CO₂ into other useful products. Conversion to fuels is preferred because of their high demand, but also as a substitute for fossil fuels.

By producing fuels from CO₂ which is the product of combustion, a carbon cycle is created that promotes the sustainability of societies over time. However, another factor in the realization of the cycle is the supply of energy from renewable sources. It is also vital to find a new joint carrier that will store this energy. Ideally, this carrier will be hydrogen, but for practical reasons based on current data and trends, DME and MEOH are more attractive.

For this reason, three processes were selected to be simulated in Aspen Plus v8.8 to extract data for them. The processes are the conversion to MEOH, to DME and directly to hydrocarbons. The data calculated from the simulations are the carbon conversion of the processes, their energy requirements and the indirect CO₂ production due to them. Subsequently, with the help of the Aspen Energy Analyzer program, energy requirements were reduced by applying heat exchangers between process currents.

Περιεχόμενα

| | |
|--|----|
| Η παγκόσμια περιβαλλοντική κρίση | 1 |
| Το φαινόμενο του θερμοκηπίου | 2 |
| Επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής | 5 |
| Τρόποι αντιμετώπισης του φαινομένου του θερμοκηπίου / Μελλοντικοί στόχοι | 7 |
| Τεχνολογίες αξιοποίησης του CO ₂ | 10 |
| Διεργασίες δέσμευσης..... | 10 |
| Τρόποι απομόνωσης του CO ₂ | 12 |
| Απορρόφηση..... | 12 |
| Μεμβράνες..... | 14 |
| Κρυογονική..... | 15 |
| Αποθήκευση του CO ₂ | 16 |
| Διεργασίες μετατροπής | 18 |
| Αντίδραση Water-Gas-Shift (WGS)..... | 18 |
| Παραγωγή μεθανόλης (MEOH) | 20 |
| Παραγωγή διμεθυλαιθέρα (Dimethyl ether - DME)..... | 21 |
| Παραγωγή υδρογονανθράκων..... | 22 |
| Μεθανόλη σε ολεφίνες | 22 |
| Μεθανόλη σε βενζίνη | 23 |
| Fischer-Tropsch | 24 |
| Sabatier reaction | 27 |
| Αναμόρφωση για παραγωγή syngas | 28 |
| Ηλεκτροχημική αναγωγή | 29 |
| Φωτοηλεκτροχημική αναγωγή | 33 |
| Βιολογική μετατροπή | 34 |
| Θερμοχημική μετατροπή | 36 |
| Βιωσιμότητα/Κύκλος άνθρακα | 40 |
| Μεθανόλη (MEOH) | 41 |
| Διμεθυλαιθέρας (Dimethyl ether - DME)..... | 42 |
| Προσομοίωση και μελέτη διεργασιών..... | 45 |
| Σενάριο 1 : Μετατροπή CO ₂ σε MEOH | 45 |

| | |
|--|----|
| Σενάριο 2 : Μετατροπή ΜΕΟΗ σε DME | 54 |
| Ένωση σεναρίου 1 και 2 | 59 |
| Σενάριο 3 : Παραγωγή υδρογονανθράκων μέσω Fischer-Tropsch | 60 |
| Αντιδράσεις Fischer-Tropsch | 66 |
| Κριτήρια σύγκρισης σεναρίων | 72 |
| Ανάλυση ενεργειακών απαιτήσεων στο Aspen | 72 |
| Αποτελέσματα βασικών σεναρίων | 75 |
| Μελέτη ως προς την μεταβολή της δυναμικότητας | 77 |
| Βελτίωση λειτουργίας των διεργασιών | 78 |
| Πολυβάθμιος συμπιεστής στα σενάρια 1 και 2 | 78 |
| Απαιτούμενη θερμότητα στους αντιδραστήρες | 79 |
| Μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων με την βοήθεια του Aspen Energy Analyzer | 80 |
| Αποτελέσματα βελτιωμένων σεναρίων | 84 |
| Συμπεράσματα | 86 |
| Προτάσεις για μελλοντική εργασία | 88 |
| Βιβλιογραφία | 89 |

Περιεχόμενα Εικόνων

| | |
|--|----|
| Εικόνα 1. Παγκόσμιο ισοζύγιο ενέργειας μέσω ακτινοβολίας..... | 2 |
| Εικόνα 2. Απεικόνιση του ρόλου της ατμόσφαιρας στην θέρμανση της επιφάνειας της Γης | 3 |
| Εικόνα 3. Επίπεδα αερίων θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα μέσα στα χρόνια | 3 |
| Εικόνα 4. Εξέλιξη της μέσης θερμοκρασίας της επιφάνειας της Γης μέχρι το 2005 | 4 |
| Εικόνα 5. Επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής στα φυσικά συστήματα | 5 |
| Εικόνα 6. Έκταση του θαλάσσιου πάγου στην Αρκτική τον Σεπτέμβριο του 1979 και του 2009..... | 5 |
| Εικόνα 7. Επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής..... | 7 |
| Εικόνα 8. Απαιτήσεις για μείωση εκπομπών ανάλογα με τους στόχους για την μεταβολή της παγκόσμιας μέσης θερμοκρασίας σε σχέση με τις προ-Βιομηχανικής Επανάστασης θερμοκρασίες (1850-1900)..... | 8 |
| Εικόνα 9. Οι δύο δρόμοι για τον περιορισμό της παγκόσμιας μέσης θερμοκρασίας | 8 |
| Εικόνα 10. Συγκέντρωση και μερική πίεση CO ₂ στις εκπομπές διάφορων βιομηχανιών..... | 10 |
| Εικόνα 11. Κατηγορίες μεθόδων δέσμευσης CO ₂ | 11 |
| Εικόνα 12. Σύστημα διαχωρισμού CO ₂ με χρήση υγρού διαλύτη..... | 12 |
| Εικόνα 13. Διαχωρισμός με μεμβράνες | 14 |
| Εικόνα 14. Παράδειγμα διαχωρισμού CO ₂ με μεμβράνες σε πολλαπλά στάδια | 14 |
| Εικόνα 15. Διαχωρισμός CO ₂ με κρυογονική | 15 |
| Εικόνα 16. Υβριδική μέθοδος κρυογονικής και μεμβρανών | 15 |
| Εικόνα 17. Δίκτυο μεταφοράς και αποθήκευσης CO ₂ | 16 |
| Εικόνα 18. Διάταξη λειτουργίας ενός κελιού υδρογόνου μαζί με αναμόρφωση και WGS | 19 |
| Εικόνα 19. Παράδειγμα μετατροπής CO ₂ σε CO μέσω WGS για χρήση σε άλλες διεργασίες | 20 |
| Εικόνα 20. Διάταξη παραγωγής DME με την έμμεση μέθοδο | 21 |
| Εικόνα 21. Διάταξη παραγωγής DME με την άμεση μέθοδο | 22 |
| Εικόνα 22. Διάταξη παραγωγής ελαφριών ολεφινών από μεθανόλη..... | 23 |
| Εικόνα 23. Διάταξη παραγωγής βενζίνης από μεθανόλη | 24 |
| Εικόνα 24. Αντίδραση Fischer-Tropsch | 25 |
| Εικόνα 25. Κατάλληλος λόγος H ₂ /CO ανάλογα τον καταλύτη και την θερμοκρασία | 25 |
| Εικόνα 26. Προϊόντα της Fischer-Tropsch | 26 |
| Εικόνα 27. Κατανομή ASF για α=0.85..... | 26 |
| Εικόνα 28. Διαδικασία αναβάθμισης προϊόντων FT | 27 |
| Εικόνα 29. Τύποι ηλεκτρολυτικών κελιών για την ηλεκτροχημική αναγωγή του CO ₂ . a) Κελί δύο διαμερισμάτων, b) Κελί με μεμβράνη πρωτονίων c) Κελί με ηλεκτρόδιο τύπου διάχυσης αερίων..... | 30 |
| Εικόνα 30. Προϊόντα μετατροπής CO ₂ σε υδατικά ηλεκτροχημικά κελιά | 30 |
| Εικόνα 31. Μικροβιολογικό κελί MEC για παραγωγή υδρογόνου | 32 |
| Εικόνα 32. Short-circuited PEC..... | 33 |
| Εικόνα 33. Φωτοκαταλυτική αναγωγή CO ₂ με μεμβράνη..... | 33 |

| | |
|---|----|
| Εικόνα 34. Ρυθμός παραγωγής μεθανίου από CO ₂ μέσω φωτοκατάλυσης συναρτήσει της χρονιάς δημοσιοποίησης κάθε έρευνας..... | 34 |
| Εικόνα 35. Αξιοποίηση CO ₂ μέσω μικροάλγης..... | 35 |
| Εικόνα 36. Τρόποι ανάπτυξης μικροάλγης. Αριστερά : ανοιχτού τύπου λίμνης, Μέση : ημίκλειστοι αντιδραστήρες, Δεξιά : κάθετα πάνελ πολυαιθυλενίου | 35 |
| Εικόνα 37. Μετατροπή και ενεργειακή απόδοση της αντίδρασης διάσπασης του CO ₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας..... | 37 |
| Εικόνα 38. Έμμεση θερμοχημική μετατροπή του CO ₂ | 38 |
| Εικόνα 39. Διάταξη CR5 για την έμμεση θερμοχημική μετατροπή του CO ₂ | 38 |
| Εικόνα 40. Εναλλακτικές πηγές ενέργειας | 40 |
| Εικόνα 41. Εκπομπές καύσης ντίζελ και DME | 43 |
| Εικόνα 42. Κύκλος άνθρακα μέσω DME-MEOH | 44 |
| Εικόνα 43. Προσομοίωση Aspen για μετατροπή CO ₂ σε MEOH..... | 45 |
| Εικόνα 44. Χαρακτηριστικά τροφοδοσίας 1ου σεναρίου | 46 |
| Εικόνα 45. Σταθερές κινητικών όρων..... | 47 |
| Εικόνα 46. Παράδειγμα εφαρμογής κινητικού όρου για την αντίδραση A..... | 47 |
| Εικόνα 47. Εκφράσεις της κινητήριας δύναμης για τις αντιδράσεις A, B, C..... | 47 |
| Εικόνα 48. Συντελεστές κινητήριας δύναμης..... | 48 |
| Εικόνα 49. Παράδειγμα εφαρμογής κινητήριας δύναμης για την αντίδραση A..... | 48 |
| Εικόνα 50. Όρος προσρόφησης αντιδράσεων | 48 |
| Εικόνα 51. Εφαρμογή όρου προσρόφησης..... | 48 |
| Εικόνα 52. Τροφοδοσία υδρογόνου | 49 |
| Εικόνα 53. Ανάκτηση και καθαρότητα νερού στο ρεύμα πυθμένα με μεταβλητή το reflux ratio για τιμές boilup ratio 1.5 και 1.73 | 51 |
| Εικόνα 54. Σημείο τομής για boilup ratio ίσο με 1.73 | 51 |
| Εικόνα 55. Βασικά στοιχεία ρευμάτων διεργασίας CO ₂ σε MEOH..... | 53 |
| Εικόνα 56. Διάγραμμα ροής διεργασίας μετατροπής MEOH σε DME. | 54 |
| Εικόνα 57. Χαρακτηριστικά ρεύματος μεθανόλης..... | 54 |
| Εικόνα 58. Δεδομένα ρεύματος RECYC3 για σύγκλιση | 55 |
| Εικόνα 59. Εφαρμογή Generate Estimates στο Aspen | 56 |
| Εικόνα 60. Διάγραμμα ροής σεναρίου 2..... | 58 |
| Εικόνα 61. Ολοκληρωμένο διάγραμμα σεναρίου 2 | 59 |
| Εικόνα 62. Συνολικό διάγραμμα ροής της διεργασίας Fischer-Tropsch..... | 60 |
| Εικόνα 63. Ρεύματα και blocks στο 1 ^ο κομμάτι της διεργασίας Fischer-Tropsch..... | 60 |
| Εικόνα 64. Ρεύματα και blocks στο 2 ^ο κομμάτι της διεργασίας Fischer-Tropsch..... | 61 |
| Εικόνα 65. Τροφοδοσία του σεναρίου 3..... | 61 |
| Εικόνα 66. Πρώτο μέρος διεργασίας παραγωγής υδρογονανθράκων..... | 64 |
| Εικόνα 67. Δεύτερο μέρος διεργασίας παραγωγής υδρογονανθράκων..... | 65 |
| Εικόνα 68. Σταθερές για τον υπολογισμό της μετατροπής | 68 |
| Εικόνα 69. Δεδομένα που εισάγονται από το Aspen | 68 |
| Εικόνα 70. Υπολογισμός W _n από κατανομή ASF | 69 |
| Εικόνα 71. Τελικές τιμές νέας κατανομής W _n | 69 |
| Εικόνα 72. Τιμές ποσοστών Ο/Π | 71 |
| Εικόνα 73. Μετατροπές αντιδράσεων που εξάγονται στο Aspen | 72 |

| | |
|---|----|
| Εικόνα 74. Περιβάλλον Activated Energy Analysis (AEA) στο Aspen Plus για το σενάριο 1 | 73 |
| Εικόνα 75. Λίστα των Utilities που χρησιμοποιούνται στα σενάρια | 74 |
| Εικόνα 76. Εναλλάκτες για σενάριο 1 | 74 |
| Εικόνα 77 Εναλλάκτες για σενάριο 2 | 74 |
| Εικόνα 78. Εναλλάκτες για σενάριο 3 | 75 |
| Εικόνα 79. Αποτελέσματα βασικών σεναρίων | 75 |
| Εικόνα 80. Αποτελέσματα για μειωμένη ροή 1/10 | 77 |
| Εικόνα 81. Τρόποι συμπίεσης του H ₂ στα σενάρια 1 και 2 | 78 |
| Εικόνα 82. Στοιχεία COMP1 | 79 |
| Εικόνα 83. Στοιχεία των δύο τρόπων αντικατάστασης του COMP1..... | 79 |
| Εικόνα 84. Περιβάλλον Energy Analysis..... | 81 |
| Εικόνα 85. Παράδειγμα εφαρμογής εναλλακτών στο 1 ^ο σενάριο | 82 |
| Εικόνα 86. Δίκτυο εναλλακτών 1 ^{ου} σεναρίου | 82 |
| Εικόνα 87. Δίκτυο εναλλακτών 2 ^{ου} σεναρίου | 83 |
| Εικόνα 88. Δίκτυο εναλλακτών 3 ^{ου} σεναρίου | 84 |
| Εικόνα 89. Αποτελέσματα βελτιωμένων σεναρίων | 84 |

Περιεχόμενα Εξισώσεων

| | |
|---|----|
| Εξίσωση 1. Αντίδραση Water-Gas-Shift | 18 |
| Εξίσωση 2. Υδρογόνωση CO ₂ σε MEOH | 20 |
| Εξίσωση 3. Αντίδραση παραγωγής DME..... | 21 |
| Εξίσωση 4. Αντιδράσεις παραγωγής βενζίνης από μεθανόλη | 23 |
| Εξίσωση 5. Μοριακή κατανομή ASF..... | 26 |
| Εξίσωση 6. Κατανομή βάρους ASF | 26 |
| Εξίσωση 7. Αντίδραση Sabatier..... | 28 |
| Εξίσωση 8. Ξηρή αναμόρφωση του CO ₂ | 28 |
| Εξίσωση 9. Υγρή αναμόρφωση μεθανίου | 29 |
| Εξίσωση 10. Γενική μορφή bireforming | 29 |
| Εξίσωση 11. Tri-reforming συνολικά..... | 29 |
| Εξίσωση 12. Ηλεκτροχημική αναγωγή CO ₂ προς παραγωγή syngas | 31 |
| Εξίσωση 13. Αντιδράσεις κατά την ηλεκτροχημική αναγωγή προς μεθανόλη | 31 |
| Εξίσωση 14. Αντιδράσεις με χρήση καταλύτη TiO ₂ ή ZrO ₂ | 31 |
| Εξίσωση 15. Θερμοχημική διάσπαση CO ₂ | 37 |
| Εξίσωση 16. Αναμόρφωση μεθανόλης προς παραγωγή υδρογόνου | 42 |
| Εξίσωση 17. Αντίδραση (A) υδρογόνωσης CO σε MEOH | 46 |
| Εξίσωση 18. Αντίδραση (B) Water-Gas-Shift (WGS)..... | 46 |
| Εξίσωση 19. Αντίδραση (C) υδρογόνωσης CO ₂ σε MEOH | 46 |
| Εξίσωση 20. Έκφραση ρυθμού αντίδρασης | 47 |
| Εξίσωση 21. Αντίδραση παραγωγής DME..... | 55 |
| Εξίσωση 22. Αντίδραση παραγωγής παραφινών | 66 |
| Εξίσωση 23. Αντίδραση παραγωγής ολεφινών..... | 66 |
| Εξίσωση 24. Μοριακή κατανομή ASF..... | 66 |
| Εξίσωση 25. Κατανομή βάρους ASF | 66 |
| Εξίσωση 26. Υπολογισμός παραμέτρου α για κατανομή ASF | 67 |
| Εξίσωση 27. Υπολογισμός λόγου ολεφινών/παραφινών | 67 |
| Εξίσωση 28. Προσαρμογή πειραματικών τιμών C ₁₋₄ | 69 |
| Εξίσωση 29. Υπολογισμός μεταβλητής M _{cn} | 70 |
| Εξίσωση 30. Μονάδες του M _{ctot} | 70 |
| Εξίσωση 31. Υπολογισμός του M _{ctot} | 70 |
| Εξίσωση 32. Υπολογισμός της καινούργιας κατανομής M _{n,calc} | 70 |
| Εξίσωση 33. Υπολογισμός λόγου ροής που αντιδράει για κάθε n | 70 |
| Εξίσωση 34. Υπολογισμός ροής που αντέδρασε για κάθε n | 71 |

Η παγκόσμια περιβαλλοντική κρίση

Σε οποιοδήποτε μέρος του κόσμου επικρατεί κάποιο είδος "κρίσης", δηλαδή ένα σύνολο προβλημάτων το οποίο προσπαθεί η εκάστοτε κοινότητα να βρει λύση σε αυτό. Αυτές οι κρίσεις έχουν διάφορα μεγέθη, από προσωπικές/οικογενειακές μέχρι σε επίπεδο χωρών. Γενικότερα, τα προβλήματα της μιας κοινότητας φαίνεται να μην επηρεάζουν την άλλη. Όμως, στην πλειονότητα οι πιο πολλές από αυτές τις κρίσεις επηρεάζουν τις άλλες κοινότητες έμμεσα με μηχανισμούς που δεν είναι εύκολα προφανείς.

Ίσως η πιο σημαντική κρίση, μέχρι τώρα, είναι αυτή του περιβάλλοντος. Ένα πρόβλημα που απλώνει τα χέρια του σε όλο τον πλανήτη και επηρεάζει όχι μόνο το ανθρώπινο είδος, αλλά όλες τις μορφές ζωής που ζουν σε αυτόν. Είναι ένα θέμα το οποίο επηρεάζει όλες τις κοινωνίες, οι οποίες θα πρέπει να συνεργαστούν για την λύση του πριν είναι αρκετά αργά.

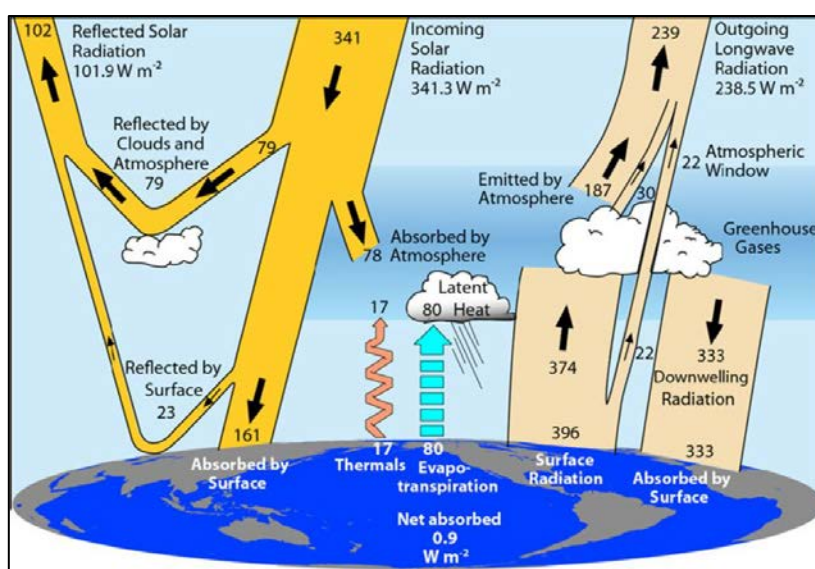
Από την δεκαετία του 70' άρχισε να γίνεται αντιληπτό το γεγονός ότι η ανθρώπινη δραστηριότητα μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την ισορροπία που υπάρχει στα οικοσυστήματα. Η ισορροπία αυτή όλο άρχισε και χανόταν λόγω της απότομης ανάπτυξης της βιομηχανίας και της ραγδαίας αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού. Η ανάπτυξη αυτή έφερε πολλές ευκολίες στον τρόπο ζωής, όπως η αύξηση του προσδόκιμου ζωής, την εύκολη μετακίνηση και επικοινωνία κ.λπ.. Ωστόσο, αυτή έγινε με τέτοιους ρυθμούς που δεν μπόρεσαν να συνυπολογιστούν οι αρνητικές συνέπειες που θα υπάρξουν με έμμεσο τρόπο. Έτσι, δεν μπόρεσαν να υλοποιηθούν μέθοδοι πρόληψης την κατάλληλη στιγμή.

Η επιστημονική κοινότητα τις τελευταίες δεκαετίες άρχισε να αντιλαμβάνεται τι έπεται για το μέλλον του πλανήτη αν κάποιες τάσεις συνεχίσουν να ακολουθούνται ανεξέλεγκτα. Μέσα στα χρόνια έχουν γίνει σημαντικές προσπάθειες για την αποφυγή ζημίωσης του περιβάλλοντος, όπως η συνθήκη του Λονδίνου (1972) και το πρωτόκολλο του Κιότο (1998). Όμως, μόνο αυτές δεν ήταν αρκετές, με αποτέλεσμα την τελευταία εικοσαετία να αρχίσουν να φαίνονται τα περιβαλλοντικά πλήγματα λόγω των τάσεων αυτών. Ειδικοί πιστεύουν ότι ο πλανήτης είναι στο χείλος της ανεπανόρθωτης καταστροφής αν δεν αλλάξουν σύντομα και ριζικά πολλές πρακτικές. Εκτός από τις αυστηρές νομοθεσίες που επιβάλλονται στις βιομηχανίες, την τελευταία δεκαετία και οι πολίτες έχουν απόκτηση πολύ καλύτερη περιβαλλοντική συνείδηση. Μέσω της ενημέρωσης, όλο και πιο πολλοί πολίτες από μόνοι τους δρουν και αλλάζουν τις συνήθειες τους για το καλό του πλανήτη.

Η ελάττωση της ζώνης του όζοντος λόγω χημικών, η μόλυνση των υδάτων και της ατμόσφαιρας, η αποψίλωση μεγάλων δασικών περιοχών, η εξαφάνιση πολλών φυτικών και ζωικών οργανισμών είναι κάποια από τα φλεγόμενα περιβαλλοντικά προβλήματα που έχουν δημιουργηθεί λόγω του ανθρώπινου παράγοντα. Ίσως το πιο σημαντικό από αυτά είναι η ρύπανση της ατμόσφαιρας και το λεγόμενο Φαινόμενο του Θερμοκηπίου.

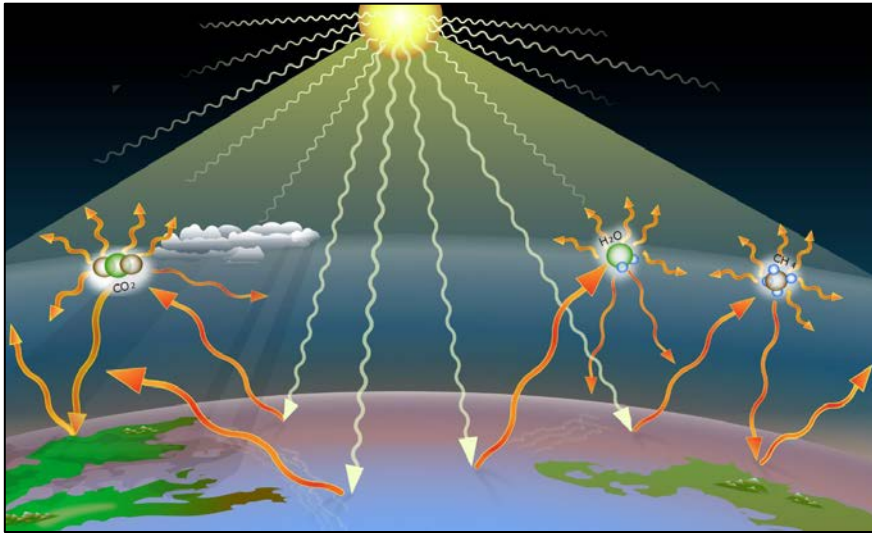
Το φαινόμενο του θερμοκηπίου

Ο πλανήτης κάθε στιγμή βομβαρδίζεται από ηλιακή ακτινοβολία, ενώ ταυτόχρονα αποβάλλει ακτινοβολία προς το διάστημα λόγω ανάκλασης και λόγω της θερμοκρασίας του. Ένα μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας την απορροφά το έδαφος, η ατμόσφαιρα και οι ωκεανοί. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας των σωμάτων αυτών. Οι θερμοκρασίες που απέκτησαν έδωσαν την δυνατότητα να αναπτυχθούν και να ευδοκιμήσουν ζώντες οργανισμοί. Οι μηχανισμοί αυτοί δημιουργούν μια πολύ λεπτή ισορροπία μεταξύ τους, η οποία επιτρέπει στην παγκόσμια μέση θερμοκρασία των σωμάτων να είναι σχετικά σταθερή. Μικρές αλλαγές στην μέση θερμοκρασία έχουν σημαντικές επιπτώσεις στα οικοσυστήματα του πλανήτη.



Εικόνα 1. Παγκόσμιο ισοζύγιο ενέργειας μέσω ακτινοβολίας

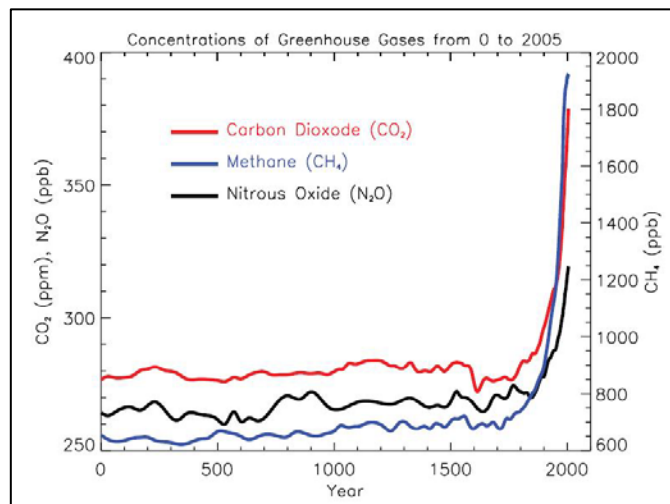
Στην Εικόνα 1 παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο κινείται η ενέργεια ανάμεσα στα διάφορα σώματα με την μορφή, κυρίως, ακτινοβολίας. Η ενέργεια που εκπέμπει ο ήλιος έχει μικρό μήκος κύματος και ανήκει στο ορατό και στο υπεριώδες κομμάτι του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Ταυτόχρονα, από την επιφάνεια της Γης διαφεύγουν μεγάλα ποσά ενέργειας λόγω της θερμοκρασίας της. Η επιφάνεια της Γης όμως εκπέμπει την ενέργεια αυτή ως ακτινοβολία μεγαλύτερου μήκους κύματος. Αυτό συμβαίνει διότι η επιφάνεια της Γης βρίσκεται σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία από αυτή του Ήλιου (μέλαν σώμα). Η ακτινοβολία αυτή βρίσκεται κυρίως στο κομμάτι του υπέρυθρου στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Κατά την διαφυγή της η υπέρυθρη ακτινοβολία απορροφάται από κάποια από τα στοιχεία της ατμόσφαιρας. Έτσι, με την σειρά της η ατμόσφαιρα θερμαίνεται και επανεκπέμπει ακτινοβολία προς όλες τις κατευθύνσεις. Όλος αυτός ο μηχανισμός έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της επιφάνειας της Γης από $-18^{\circ}C$ που θα είχε αν δεν υπήρχε ατμόσφαιρα, σε $+14^{\circ}C$ και έχει ονομαστεί ως Φαινόμενο του Θερμοκηπίου. (Trenberth & Fasullo, 2012) (Zhong & Haigh, 2013)



Εικόνα 2. Απεικόνιση του ρόλου της ατμόσφαιρας στην θέρμανση της επιφάνειας της Γης

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι ένα φυσικό φαινόμενο στην γενική περίπτωση. Τα στοιχεία που είναι κυρίως υπεύθυνα για το φαινόμενο αυτό είναι οι υδρατμοί και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Άλλα στοιχεία που συμβάλλουν στο φαινόμενο, άλλα σε μικρότερο βαθμό, είναι το μεθάνιο, το υποξείδιο του αζώτου (N_2O) και το όζον (O_3).

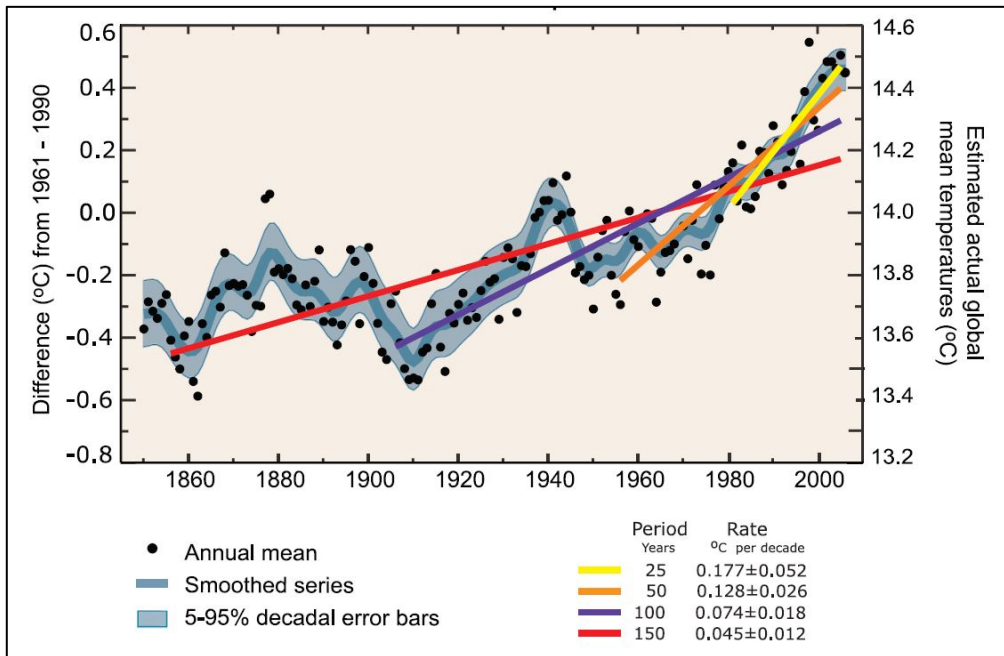
Όμως, οι ρυθμοί αυτού του φαινομένου έχουν ξεπεράσει τα κανονικά τους όρια λόγω ανθρωπογενών παραγόντων όπως η καύση υδρογονανθράκων και η αποψίλωση δασών, που έχουν σαν αποτέλεσμα την ραγδαία αύξηση των αερίων του θερμοκηπίου. Από την αρχή της βιομηχανικής επανάστασης (1750) μέχρι σήμερα η συγκέντρωση των αερίων του θερμοκηπίου έχει αυξηθεί σημαντικά, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.



Εικόνα 3. Επίπεδα αερίων θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα μέσα στα χρόνια

Την μεγαλύτερη επίδραση από τα στοιχεία που έχουν αυξημένη ατμοσφαιρική συγκέντρωση, λόγω της ανθρωπίνης δραστηριότητας, την έχει το CO_2 . Όμως, εκτός από την άμεση επίδραση του στην “συγκράτηση” της ακτινοβολίας, αυξάνει παραπάνω τις

επιπτώσεις του φαινομένου του θερμοκηπίου με έμμεσο τρόπο. Αυτό γίνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία σημαίνει αύξηση των υδρατμών από τα υδάτινα σώματα που με την σειρά τους αυξάνουν ακόμα παραπάνω την θερμοκρασία, και εμφανίζονται ακόμα παραπάνω υδρατμοί, δημιουργώντας έτσι έναν φαύλο κύκλο. Μέσα σε αυτόν τον κύκλο εντάσσεται επίσης η αύξηση της θερμοκρασίας του μόνιμα παγωμένου εδάφους (πέρμαφροστ) που απελευθερώνει μεθάνιο και το λιώσιμο του πάγου που καλύπτει ψυχρές περιοχές και έχει ως συνέπεια την μείωση της ηλιακής ακτινοβολίας που αντανακλάται από αυτό. Με αυτό το τρόπο η μέση θερμοκρασία της επιφάνειας του πλανήτη έχει αυξηθεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες.

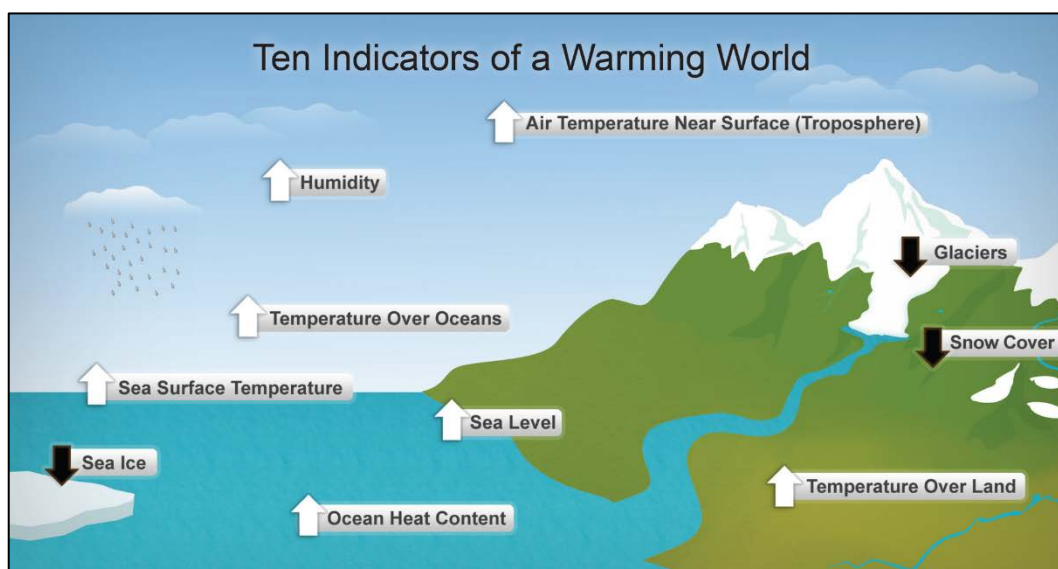


Εικόνα 4. Εξέλιξη της μέσης θερμοκρασίας της επιφάνειας της Γης μέχρι το 2005

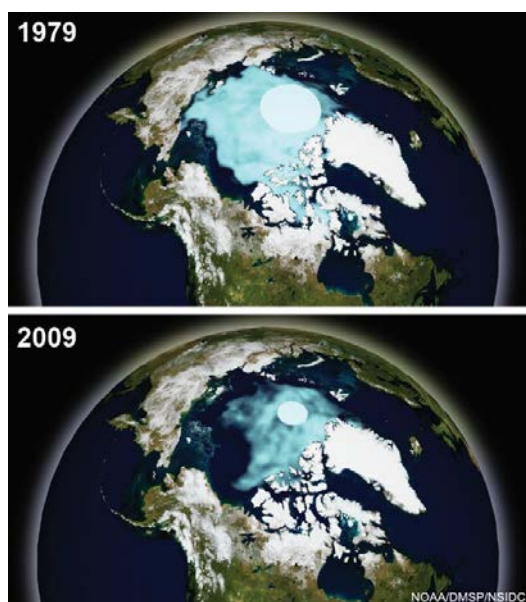
Η μέση θερμοκρασία του πλανήτη δεν έχει μείνει σταθερή μέσα στα δισεκατομμύρια χρόνια ύπαρξης του. Η Γη ακολουθεί κλιματικούς κύκλους που διαρκούν πάρα πολλά χρόνια, σε επίπεδα αιώνων και χιλιετιών, και οι αλλαγές στο κλίμα και στην τοπολογία του πλανήτη είναι σημαντικές (π.χ. εποχή των παγετώνων). Ένας από τους λόγους εκτιμάται ότι είναι οι λεγόμενοι κύκλοι Milankovitch, κατά τους οποίους η τροχιά της Γης γύρω από τον Ήλιο παρουσιάζει μικρές διακυμάνσεις που αλλάζουν τον τρόπο που η ηλιακή ακτινοβολία "χτυπάει" τον πλανήτη. Ένας άλλος είναι οι διακυμάνσεις στην ίδια την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας που εκπέμπει ο Ήλιος. Τέλος, η δραστηριότητα των τεκτονικών πλακών και των ηφαιστείων μπορεί σημαντικά να επηρεάσει τον τρόπο εναλλαγής CO₂ ανάμεσα στο έδαφος, την ατμόσφαιρα και τους ωκεανούς. Ωστόσο, όπως φαίνεται και από την Εικόνα 4 η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας γίνεται με ασυνήθιστα μεγάλους ρυθμούς τις τελευταίες δεκαετίες. (Solomon, S., et al., 2007)

Επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής

Οι άμεσές επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής στους φυσικούς μηχανισμούς του πλανήτη είναι δραματικές. Αύξηση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια, μείωση των πάγων και αύξηση της στάθμης της θάλασσας είναι κάποιες από τις αρνητικές επιπτώσεις. Πιο συγκεκριμένα, επηρεάζεται ο κύκλος του νερού και το πως διανέμεται αυτό στις διάφορες μορφές του. Περισσότερα φαίνονται στην Εικόνα 5. (NOAA, 2010)



Εικόνα 5. Επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής στα φυσικά συστήματα



Εικόνα 6. Έκταση του θαλάσσιου πάγου στην Αρκτική τον Σεπτέμβριο του 1979 και του 2009

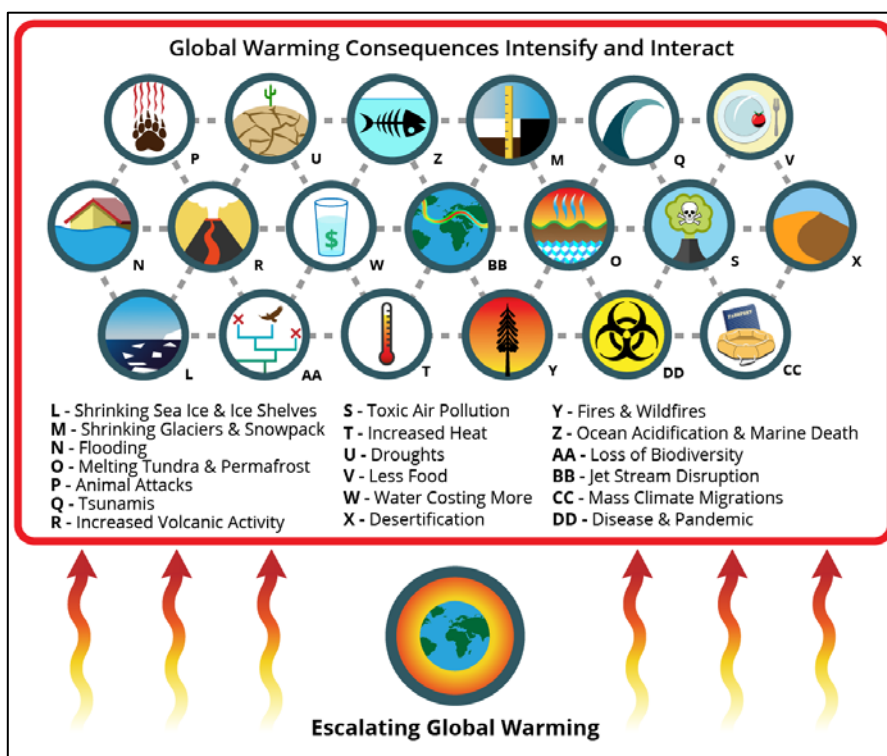
Ο κύκλος του νερού είναι ένα αναπόσπαστο κομμάτι της ζωής του πλανήτη. Αλλαγές σε αυτόν, έστω και φαινομενικά μικρές, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την ισορροπία

που υπάρχει στα φυσικά οικοσυστήματα. Κάποιες από τις σημαντικότερες επιπτώσεις της θέρμανσης του πλανήτη είναι οι εξής :

- Αύξηση της συχνότητας και της έντασης των καιρικών φαινομένων, όπως βροχοπτώσεις, καύσωνες και τυφώνες.
- Αύξηση αριθμού και διάρκειας των πυρκαγιών, λόγω της μεγαλύτερης θερμοκρασίας του αέρα και την εμφάνιση περισσότερων ζεστών ημερών το χρόνο.
- Επιμήκυνση των περιόδων ξηρασίας.
- Μεταβολές στα ζεστά/κρύα ρεύματα στην ατμόσφαιρα και στα υδάτινα σώματα, από τα οποία εξαρτάται η λειτουργία πολλών οικοσυστημάτων.
- Μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στα ύδατα λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας τους, το οποίο επηρεάζει σημαντικά του θαλάσσιους οργανισμούς.
- Καταστροφή οικοσυστημάτων λόγω του λιώσιμου των πάγων.
- Εξαφάνιση ειδών/οικοσυστημάτων που είναι ευαίσθητα στην θερμοκρασία των ωκεανών, όπως οι κοραλλιογενείς ύφαλοι.
- Μείωση της βιοποικιλότητας.
- Μετανάστευση πολλών ειδών σε άλλες περιοχές λόγω μεταβολής ή ακόμα και καταστροφής των οικοσυστημάτων που ζούνε. Αυτή η μετανάστευση επηρεάζει τα οικοσυστήματα δέκτες από μικρό έως μεγάλο βαθμό.

Εκτός από τα φυσικά οικοσυστήματα, οι άνθρωποι επηρεάζονται το ίδιο σημαντικά από την κλιματική αλλαγή πάνω σε θέματα υλικά/δομικά, υγείας, ακόμα και κοινωνικά :

- Μεγάλες αλλαγές στην παραγωγή τροφής, όπως μείωση της σοδιάς, της ποιότητας με την οποία παράγεται ακόμα και την ίδια την θρεπτική αξία της.
- Λόγω της αύξησης της στάθμης των θαλασσών, πολλές κατοικήσιμες περιοχές θα πρέπει να εγκαταλειφθούν.
- Οι αλλαγές στον κύκλο του νερού θα επηρεάσουν σημαντικά τα συστήματα διανομής του καθαρού νερού, την διαθεσιμότητα του και την ποιότητα του.
- Περισσότερα έντονα καιρικά φαινόμενα, όπως τυφώνες, πλημύρες, καταιγίδες, τα οποία θα πλήξουν κατοικήσιμες περιοχές καταστρέφοντας δομές και κοστίζοντας τις ζωές πολλών ανθρώπων.
- Σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία λόγω της ποιότητας του νερού, των τροφών και την παραγωγή και διανομή των φαρμάκων, που επηρεάζεται άμεσα από τις επιπλοκές στους φυσικούς πόρους και από οικονομικούς, κοινωνικούς παράγοντες.
- Μεγάλες μεταναστευτικές ροές για τους παραπάνω λόγους, οι οποίες γίνονται με απότομους ρυθμούς και οι χώρες θα πρέπει να λάβουν σημαντικά μέτρα για την καλύτερη διαχείριση τους.
- Καθώς οι φυσικοί πόροι θα μειώνονται και η παγκόσμια οικονομία θα μεταβάλλεται απρόβλεπτα, οι συγκρούσεις ανάμεσα σε χώρες και σε πολίτες θα πολλαπλασιάζονται και θα οξύνονται.



Εικόνα 7. Επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής

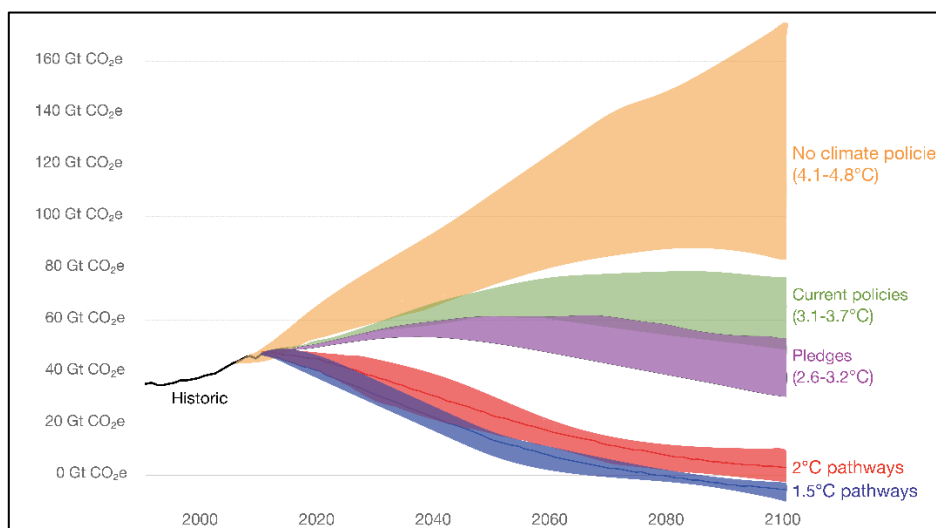
Για όλους τους παραπάνω λόγους πρέπει να ληφθούν ακόμα περισσότερα και αυστηρά μέτρα για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής. (Job One for Humanity, n.d.) (Masson-Delmotte, et al., 2018)

Τρόποι αντιμετώπισης του φαινομένου του θερμοκηπίου / Μελλοντικοί στόχοι

Οι γιγάντιες ποσότητες CO₂ που έχουν εισαχθεί όλα αυτά τα χρόνια στην ατμόσφαιρα προκάλεσαν μια σειρά γεγονότων που είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη και την αλλαγή του κλίματος. Δυστυχώς, οι μεταβολές αυτές δεν μπορούν να εξαλειφθούν και στο μέλλον θα γίνονται όλο και πιο έντονες. Αυτό συμβαίνει διότι, όπως αναφέρθηκε παραπάνω οι εκπομπές CO₂ επιτάχυναν άλλους μηχανισμούς που συμβάλλουν στην κλιματική αλλαγή, με αποτέλεσμα την δημιουργία μιας αυτό-ενισχυόμενης αλυσίδας μηχανισμών που θερμαίνουν την επιφάνεια της Γης. Οι χώρες σε όλο τον κόσμο το μόνο που μπορούν να κάνουν είναι να επιβραδύνουν τον ρυθμό με τον οποίο μεταβάλλεται το κλίμα, με σκοπό οι δυσμενείς συνέπειες να είναι όσο δυνατόν γίνεται λιγότερο επιβλαβής και να μπορέσουν οι επόμενες γενιές να προσαρμοστούν καλύτερα σε έναν πιο ζεστό πλανήτη.

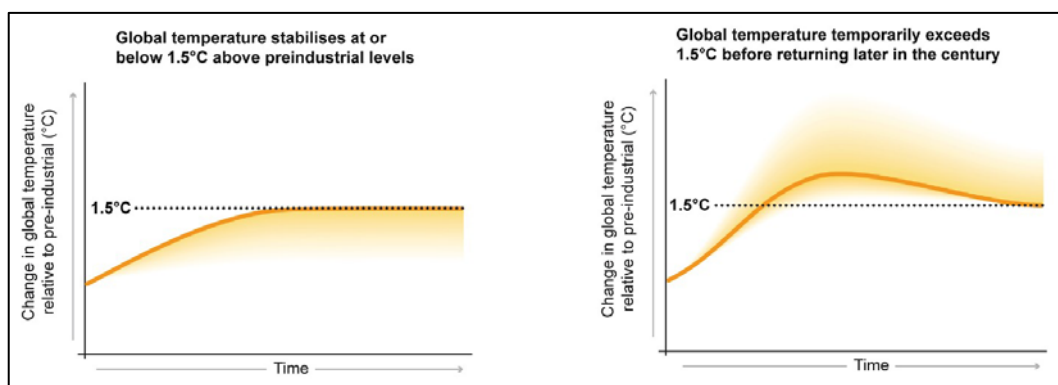
Η Διακυβερνητική Επιτροπή για την Αλλαγή του Κλίματος (Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC), μετά από την Διάσκεψη για την Κλιματική Αλλαγή του 2015 στο Παρίσι, καλέστηκε να συγγράψει μια αναφορά σχετικά με την εξέλιξη της. Έτσι, το 2018

παρουσίασε το έγγραφο SR1.5 (Special Report on Global Warming of 1.5 °C), το οποίο αναλύει τις μελλοντικές βλέψεις για το κλίμα του πλανήτη συναρτήσει των εκπομπών CO₂. Ταυτόχρονα αποτελεί έναν οδηγό για τις χώρες που προειδοποιεί για τις συνέπειες που θα ακολουθήσουν αν συνεχιστούν οι τωρινές τάσεις εκπομπών ατράραχες και τους τρόπους με τους οποίους μπορούν να τις μειώσουν. Στην Εικόνα 8 απεικονίζονται οι γιγαντιαίες προσπάθειες που θα πρέπει να γίνουν στην μείωση των εκπομπών ανάλογα με τους εκάστοτε στόχους.



Εικόνα 8. Απαιτήσεις για μείωση εκπομπών ανάλογα με τους στόχους για την μεταβολή της παγκόσμιας μέσης θερμοκρασίας σε σχέση με τις προ-Βιομηχανικής Επανάστασης θερμοκρασίες (1850-1900)

Πιο συγκεκριμένα, σκοπός της επιτροπής αυτής είναι ο περιορισμός της αύξησης της θερμοκρασίας του πλανήτη κάτω από τους +2 °C σε σχέση με τις προ-Βιομηχανικής Επανάστασης θερμοκρασίες (1850-1900) και με το πιο αυστηρό όριο να είναι μέχρι +1.5 °C. Ωστόσο, μέχρι τώρα η μέση θερμοκρασία έχει αυξηθεί ήδη κατά +0.87°C (±0.12 °C) και ο ρυθμός αύξησης της είναι 0.2°C (±0.1°C) ανά δεκαετία. Με τις τωρινές εκπομπές αερίων το ορόσημο του +1.5 °C θα έχει γίνει πραγματικότητα μέχρι το 2040. (Ritchie & Roser, 2020)



Εικόνα 9. Οι δύο δρόμοι για τον περιορισμό της παγκόσμιας μέσης θερμοκρασίας

Υπάρχουν δύο εκδοχές με τις οποίες μπορεί να περιοριστεί η θερμοκρασία του πλανήτη σε +1.5 °C (Εικόνα 9). Η 1^η είναι με την υιοθέτηση πολύ αυστηρών κανονισμών για την κατακόρυφη μείωση των εκπομπών με σκοπό τον περιορισμό της μέσης θερμοκρασίας σε +1.5 °C σε όλο το χρονικό εύρος. Πιο συγκεκριμένα, θα πρέπει οι εκπομπές να μειωθούν κατά 45%, με σημείο αναφοράς το 2010, μέχρι το 2030 και να μηδενιστούν μέχρι το 2050. Η 2^η μπορεί να πραγματοποιηθεί με την εφαρμογή πιο ελαστικών μέτρων, με την μέση θερμοκρασία να ξεπερνά την τιμή +1.5 °C και να επιστρέφει σε αυτήν σε επόμενο χρονικό διάστημα. Ο 2^{ος} τρόπος, αν και πιο εύκολος, θα έχει και εντονότερες επιπτώσεις σε σχέση με τον πρώτο και κατά το χρονικό διάστημα πάνω από την τιμή +1.5 °C θα συμβούν ανεπανόρθωτες ζημιές στα φυσικά οικοσυστήματα. Με τους τωρινούς στόχους που έχουν θέσει οι χώρες για την μείωση των εκπομπών, το 1^ο σενάριο δεν είναι εφικτό. Αν δεν υπάρξει περαιτέρω αλλαγή σε αυτούς θα επικρατήσει το 2^ο σενάριο, κατά το οποίο για να αρχίσει να μειώνεται η μέση θερμοκρασία θα πρέπει να εφαρμοστούν τεχνολογίες/πρακτικές αφαίρεσης του CO₂ από την ατμόσφαιρα.

Υπάρχουν 5 κύριοι τρόποι για την μείωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα

1. Μείωση της ζήτησης ενέργειας μέσω αλλαγής του τρόπου ζωής.
2. Αύξηση της αποδοτικότητας στον τρόπο χρήσης της ενέργειας, όπως εφαρμογή αποδοτικότερων μηχανών στα μέσα μεταφοράς και κατασκευή "πράσινων" σπιτιών/κτηρίων.
3. Παραγωγή ενέργειας με μεθόδους που εκπέμπουν λιγότερο CO₂ έως καθόλου (π.χ. βιοκαύσιμα, ανανεώσιμες πηγές ενέργειας).
4. Εφαρμογή φυσικών μεθόδων, όπως η αναδάσωση.
5. Χρήση τεχνητών μεθόδων, δηλαδή φυσικές/χημικές διεργασίες.

Καθένας από αυτούς τους τρόπους έχει τα υπέρ και κατά του. Οι τρεις πρώτοι έχουν ως αποτέλεσμα την ομαλοποίηση της μέσης θερμοκρασίας. Οι τελευταίοι δύο παίζουν κομβικό ρόλο για την επαναφορά των επιπέδων συγκέντρωσης CO₂ στην ατμόσφαιρα σε αποδεκτά επίπεδα.

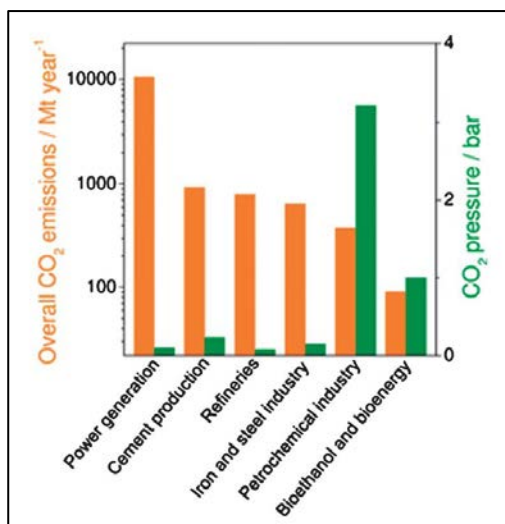
Εκτός από τις μεθόδους αφαίρεσης CO₂ από την ατμόσφαιρα, υπάρχει και μια πιο εξωτική κατηγορία μεθόδων για την καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής. Αυτή ονομάζεται "Διαχείριση ηλιακής ακτινοβολίας" (Solar radiation management- SRM), η οποία αποσκοπεί στην αύξηση της ηλιακής ακτινοβολίας που ανακλάται πίσω στο διάστημα. Οι δύο μέθοδοι που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι η εισαγωγή αερολυμάτων στην στρατόσφαιρα και ο ψεκασμός θαλασσινού άλατος και άλλων σωματιδίων σε σημεία που σχηματίζονται σύννεφα, ώστε να γίνουν πιο λευκά. Έτσι, λιγότερο ποσοστό ακτινοβολίας παγιδεύεται από τα αέρια του θερμοκηπίου, με αποτέλεσμα την μείωση των θερμοκρασιών. Μοντέλα έχουν δείξει ότι αυτές οι μέθοδοι θα έχουν πολύ πιο γρήγορη δραστηριότητα σε σχέση με αυτές της αφαίρεσης του CO₂. Ωστόσο, βρίσκονται ακόμα σε πολύ πρώιμο στάδιο και δεν έχουν γίνει ακόμα ξεκάθαρες οι αρνητικές επιπτώσεις που μπορεί να έχουν. Τέλος, δεν έχει διερευνηθεί η δυνατότητα για την εφαρμογή τους σε παγκόσμιο επίπεδο. (Masson-Delmotte, et al., 2018)

Τεχνολογίες αξιοποίησης του CO₂

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, οι τεχνολογίες αφαίρεσης του CO₂ έχουν ήδη αρχίσει να παίζουν σημαντικό ρόλο για την καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής. Οι τεχνολογίες δέσμευσης του CO₂ είναι το πρώτο βήμα και δίνουν την δυνατότητα δημιουργίας καθαρών ρευμάτων CO₂. Η δέσμευση μπορεί να γίνει είτε από βιομηχανικές εκπομπές είτε από τον αέρα. Το καθαρό CO₂ μπορεί να ακολουθήσει δύο δρόμους στην συνέχεια. Ο ένας είναι να αποθηκευτεί σε υπόγεια και υποθαλάσσια “πηγάδια” με τεχνολογίες CCS (Carbon Capture and Storage). Τον δεύτερο δρόμο αποτελούν οι διεργασίες μετατροπής του CO₂ σε άλλες ενώσεις μέσω χημικών διεργασιών (CCU-Carbon Capture and Utilization). Όλες αυτές είναι ανερχόμενες τεχνολογίες που ακόμα εξετάζονται και βελτιώνονται από την επιστημονική κοινότητα παγκοσμίως. Κάποιες από αυτές έχουν την δυνατότητα να εφαρμοστούν σε ήδη υπάρχοντες πηγές CO₂, ενώ άλλες απαιτούν να συνυπολογιστούν από την αρχή. Για την αποτελεσματική λύση του προβλήματος της κλιματικής αλλαγής θα πρέπει να γίνει συνδυαστική εφαρμογή αυτών των μεθόδων ανάλογα με τις απαιτήσεις.

Διεργασίες δέσμευσης

Οι διεργασίες δέσμευσης είναι ποικίλες και έχουν αναπτυχθεί αρκετά τα τελευταία χρόνια και συνεχίζουν να ερευνώνται. Ταυτόχρονα, οι πηγές εκπομπών CO₂ είναι



Εικόνα 10. Συγκέντρωση και μερική πίεση CO₂ στις εκπομπές διάφορων βιομηχανιών

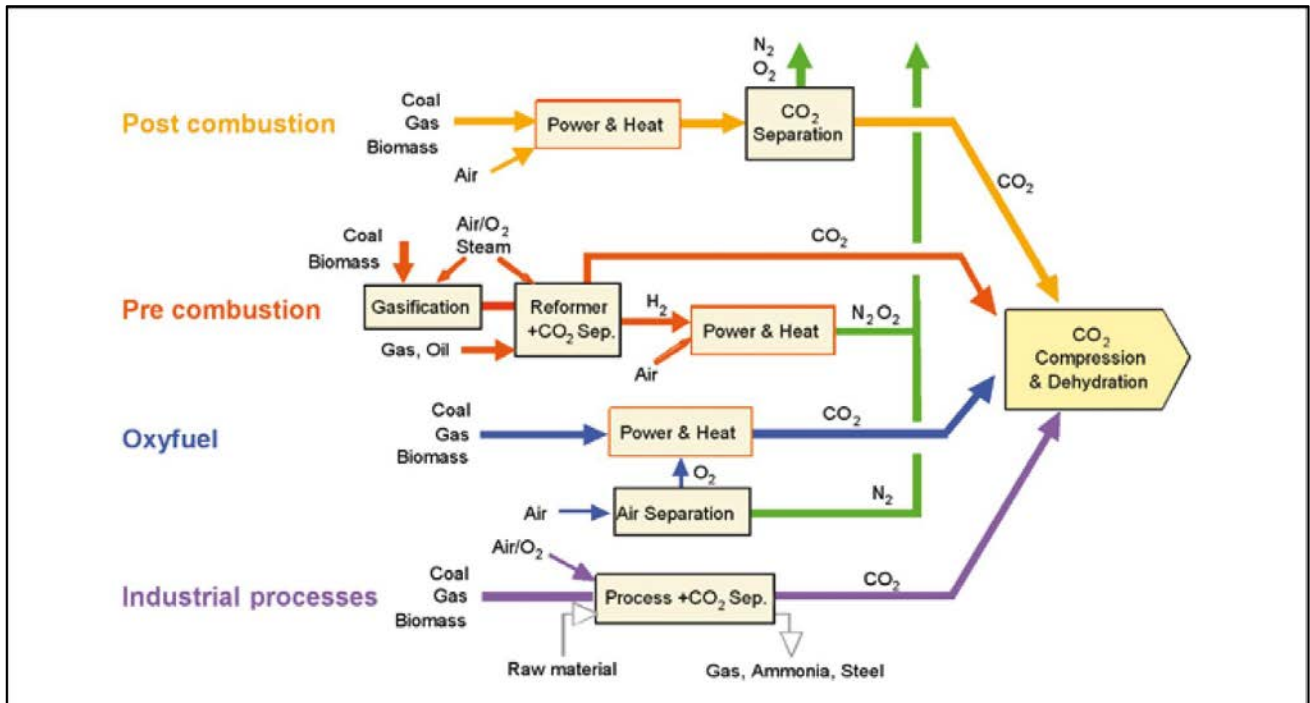
πολυάριθμες και διαφορετικές στην σύσταση τους και δεν είναι όλες κατάλληλες για τις τεχνολογίες δέσμευσης CO₂. Ανάλογα την πηγή, το ρεύμα θα πρέπει να καθαριστεί από τοξικές ουσίες για την προστασία των καταλυτών/εξοπλισμού σε επόμενα στάδια. Επίσης, είναι οικονομικά πιο ευνοϊκό η δέσμευση του CO₂ να εξελιχθεί αρχικά για ρεύματα που έχουν τις πιο ψηλές συγκεντρώσεις CO₂, και στην συνέχεια σε μικρότερες, όπως στα οχήματα μεταφοράς που το μέγεθος της μονάδας πρέπει να είναι και ανάλογο. Στην Εικόνα 10 φαίνονται τα στοιχεία για τις εκπομπές των βιομηχανιών που έχουν από τα μεγαλύτερα ποσοστά εκπομπών.

Παρόλα αυτά, έχουν ήδη γίνει μεγάλες εξελίξεις πάνω στην τεχνολογία δέσμευσης CO₂ από τον ατμοσφαιρικό αέρα που έχει πολύ χαμηλότερη συγκέντρωση CO₂ από εκπομπές, διότι τέτοιες μονάδες έχουν την ευελιξία να εγκατασταθούν σε οποιοδήποτε σημείο.

Οι τεχνολογίες δέσμευσης του CO₂ από βιομηχανικές εκπομπές χωρίζονται σε 3 βασικές κατηγορίες ανάλογα με το στάδιο όπου γίνεται η δέσμευση σε σχέση με την καύση.

- Post-combustion capture : Δέσμευση του CO₂ από τα ρεύματα μετά από την καύση καυσίμων ή την αεριοποίηση βιομάζας.
- Oxy-fuel combustion capture : Χρήση καθαρού οξυγόνου κατά την καύση με σκοπό την παραγωγή ρεύματος που θα αποτελείται αποκλειστικά από νερό και CO₂.
- Pre-combustion capture : Σε αυτή την κατηγορία γίνεται δέσμευση του CO₂ πριν γίνει η καύση. Πρώτα γίνεται αντίδραση του καυσίμου με οξυγόνο ή αέρα ή/και ατμό για την παραγωγή syngas, το οποίο αποτελείται κυρίως από CO και H₂. Στην συνέχεια γίνεται αναμόρφωση του CO στο syngas με ατμό προς παραγωγή επιπλέον CO₂ και H₂. Τότε, διαχωρίζεται το CO₂ και το μίγμα πλούσιο σε H₂ πηγαίνει για καύση.
- Βιομηχανικές εκπομπές : Οι παραπάνω τρεις κατηγορίες αφορούν τα συστήματα καύσης για παραγωγή ενέργειας. Για αυτό το λόγο, η "4^η" κατηγορία αφορά όλες τις εκπομπές από άλλους τομείς της βιομηχανίας. Γενικότερα, οι μέθοδοι που εφαρμόζονται σε αυτά τα ρεύματα είναι παρόμοιες με αυτές της post-combustion δέσμευσης.

(Metz, Davidson, Coninck, Loos, & Meyer, 2005)



Εικόνα 11. Κατηγορίες μεθόδων δέσμευσης CO₂

Οι παραπάνω μέθοδοι αφορούν τις διατάξεις με τις οποίες είναι αποτελεσματικό να δεσμευτεί το CO₂ και παράλληλα να γίνει η μέγιστη παραγωγή ενέργειας. Οι τεχνολογίες διαχωρισμού του CO₂ από τα ρεύματα αποτελούν κομμάτι/στάδιο αυτών. Στην παρούσα

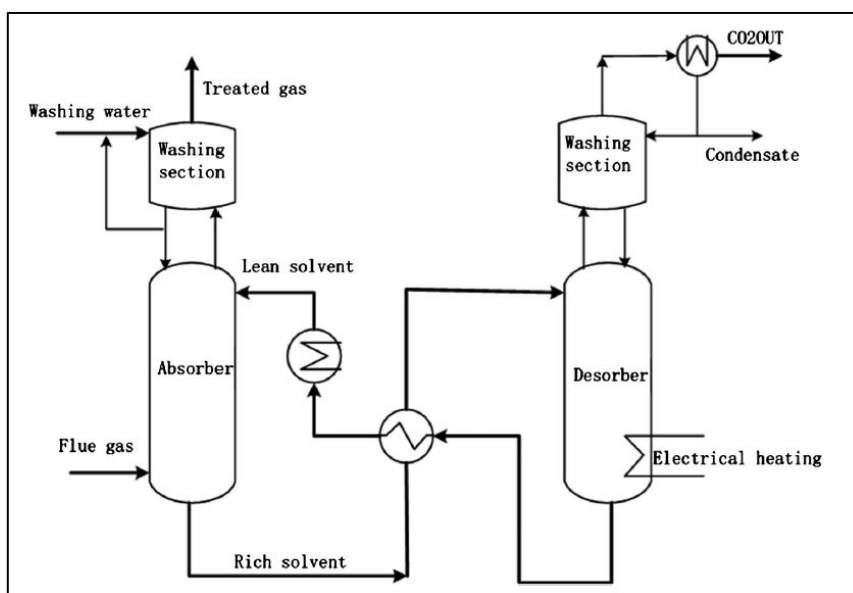
διπλωματική δίνεται βάση στους τρόπους διαχωρισμού του CO₂ και όχι στις ολοκληρωμένες διατάξεις, οι οποίες είναι πολυάριθμες και η εφαρμογή τους ποικίλει ανάλογα την περίπτωση. Ωστόσο, θα πρέπει να τονιστεί ότι σε κάποιες από τις ολοκληρωμένες διατάξεις δεν υπάρχει ανάγκη για διεργασίες διαχωρισμού του CO₂, διότι παράγουν εγγενώς πολύ καθαρά ρεύματα CO₂. Αυτές είναι οι διατάξεις Oxyfuel, όπου η καύση γίνεται με καθαρό ρεύμα οξυγόνου. Μια παραλλαγή αυτών είναι η διάταξη Chemical Looping, όπου το οξυγόνο μεταφέρεται στον καυστήρα μέσω ενός μεταλλικού φορέα. (Yang, et al., 2008)

Τρόποι απομόνωσης του CO₂

Παρακάτω εξετάζονται οι 3 κύριες κατηγορίες διαχωρισμού του CO₂ από τα αέρια ρεύματα.

Απορρόφηση

Το ρεύμα πλούσιο σε CO₂ έρχεται σε επαφή με ένα απορροφητικό μέσο, το οποίο μπορεί να είναι είτε υγρός διαλύτης ή στερεό με εκλεκτική απορροφητικότητα. Στην γενική περίπτωση, το μέσο στέλνεται σε ξεχωριστή μονάδα, όπου επικρατούν συνθήκες για τον διαχωρισμό του δεσμευμένου CO₂. Στην συνέχεια το μέσο συμπληρώνεται με νέα ποσότητα που έχει τυχόν χαθεί και στέλνεται πίσω για νέα απορρόφηση CO₂, κλείνοντας έτσι τον κύκλο. Μια κλασική διάταξη για τον διαχωρισμό με υγρό διαλύτη φαίνεται στην Εικόνα 12. (Li, Zhang, & Smith, 2015)



Εικόνα 12. Σύστημα διαχωρισμού CO₂ με χρήση υγρού διαλύτη

Σε μερικές περιπτώσεις όπου το μέσο είναι στερεό, δεν υπάρχει 2^η μονάδα αλλά η απορρόφηση/εκρόφηση επιτυγχάνεται απλώς με την κυκλική μεταβολή συνθηκών, όπως η θερμοκρασία και η πίεση.

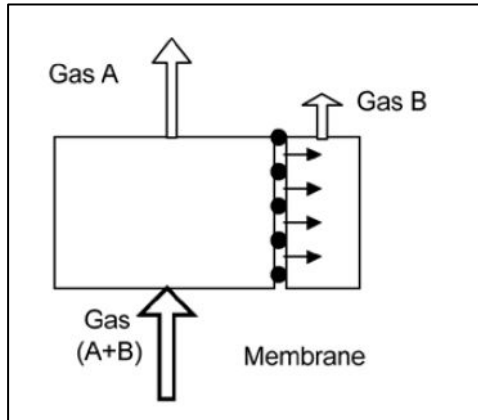
Οι υγροί διαλύτες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα τον τρόπο με τον οποίο επιτυγχάνουν τον διαχωρισμό. Αυτός μπορεί να γίνει φυσικά, δηλαδή με βάση την διαλυτότητα του CO₂ στον διαλύτη. Η διαλυτότητα αυτή μπορεί να αυξηθεί με αύξηση της πίεσης ή με την μείωση της θερμοκρασίας. Το CO₂ στην συνέχεια απελευθερώνεται με την αντιστροφή αυτών των συνθηκών. Οι πιο διάσημες μονάδες φυσικού διαχωρισμού είναι η Selexol (χρήση DEPG), Rectisol (χρήση MEOH), Purisol (χρήση NMP) και Fluor (χρήση Propylene Carbonate). Σε επόμενο κεφάλαιο προσομοιώνεται μια μονάδα Rectisol.

Η άλλη κατηγορία διαλυτών είναι αυτή που αντιδρούν χημικά για την δέσμευση του CO₂, δηλαδή οι χημικοί διαλύτες. Οι διαλύτες αυτοί παρουσιάζουν μεγάλη εκλεκτικότητα και έχουν την δυνατότητα να διαχωρίζουν το CO₂ ακόμα και από ρεύματα που έχουν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι κύριες ενώσεις που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις διεργασίες είναι οι αμίνες, όπως τα MEA, DEA, MDEA, DIPA και DGA. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και καυστικές ενώσεις για τον σχηματισμό ανθρακικών αλάτων. Ωστόσο, οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν όξινο και διαβρωτικό χαρακτήρα και απαιτούν μεγάλα ποσά ενέργειας για την αναγέννηση τους. Επίσης, λόγω της πτητικότητάς τους μεγάλα ποσά διαφεύγουν σε κάθε κύκλο. Μια ανερχόμενη τεχνολογία για την καταπολέμηση αυτών των μειονεκτημάτων είναι η χρήση ιονικών υγρών. Τα ιονικά υγρά έχουν χαμηλή πτητικότητα, είναι χημικά και θερμικά σταθερά και μπορούν να απορροφήσουν μεγάλες ποσότητες CO₂. Τα περισσότερα ιονικά υγρά λειτουργούν με φυσική απορρόφηση, ενώ άλλα που έχουν και ομάδες αμίνης στο μόριο τους μπορούν να εκτελέσουν ταυτόχρονα και χημική απορρόφηση. Ωστόσο, μετά την χημική απορρόφηση του CO₂ εμφανίζεται το πρόβλημα του αυξημένου ιξώδους. Γενικότερα, η χρήση φυσικών διαλυτών προτιμάται στις περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση CO₂ είναι υψηλή (>15% κατά όγκο), ενώ οι χημικοί όταν η συγκέντρωση είναι χαμηλή. Άλλες λύσεις περιλαμβάνουν την χρήση μίγματος ιονικών υγρών και υγρών αμίνων. Μια άλλη συνδυαστική μονάδα είναι η Sulfinol που συνδυάζει διαλύτες φυσικής και χημικής απορρόφησης. (Ma, et al., 2017) (Yang, Yu, Yan, & Tu, 2014)

Τα στερεά μέσα απορρόφησης χωρίζονται και αυτά σε δύο κατηγορίες ανάλογα αν η προσρόφηση γίνεται χημικά ή φυσικά. Η αναγέννηση τους γίνεται είτε με αλλαγές στην θερμοκρασία (Temperature Swing Adsorption-TSA) είτε με αλλαγές στην πίεση (Pressure Swing Adsorption-PSA). Κάποια από τα στερεά για φυσική προσρόφηση είναι οι ζεόλιθοι, ο ενεργός άνθρακας και τα MOFs (Metal-organic frameworks). Η φυσική προσρόφηση βασίζεται στο πορώδες του στερεού, για το οποίο όμως μπορεί να ανταγωνίζονται και άλλα μόρια, όπως το νερό. Για να αυξηθεί η εκλεκτικότητα ως προς το CO₂ προστίθενται συγκεκριμένες ομάδες στο μόριο του στερεού που αντιδράνε χημικά με αυτό. Τα είδη των αντιδράσεων είναι παρόμοια με αυτά για τους υγρούς διαλύτες, για παράδειγμα προσθήκη ομάδων αμινών. Υπάρχουν και στερεά άλατα που αντιδράνε με το CO₂, όπως το Na₂CO₃, το CaO και το K₂CO₃. Η χρήση στερεών για τον διαχωρισμό έπεται λιγότερα λειτουργικά κόστη σε σχέση με του υγρούς διαλύτες λόγω της ευκολίας διαχωρισμού του CO₂. Από την άλλη, τα κόστη παραγωγής τους είναι υψηλά και μπορούν να απενεργοποιηθούν από σωματίδια που υπάρχουν στις αέριες εκπομπές. (Bonaventura, et al., 2017) (Badie, Asim, Yarmo, Jahim, & Sopian, 2012)

Μεμβράνες

Οι μεμβράνες αποτελούν υλικά ειδικά κατασκευασμένα ώστε να επιτρέπουν την διέλευση συγκεκριμένων μορίων μέσα από αυτές. Η εκλεκτικότητα της μεμβράνης

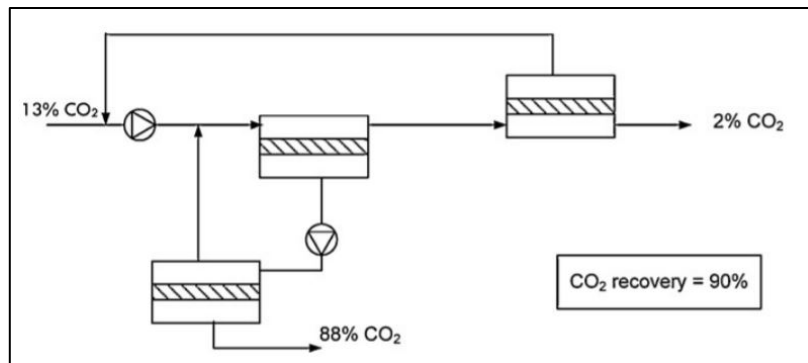


Εικόνα 13. Διαχωρισμός με μεμβράνες

εξαρτάται κυρίως από το υλικό, την ροή των αερίων στις δύο μεριές και την διαφορά πίεσης που επικρατεί ανάμεσα τους. Για αυτό το λόγο, οι μεμβράνες προτιμάται να χρησιμοποιούνται για ρεύματα σε υψηλές μερικές πιέσεις για το CO₂. Για να σχηματιστεί δυναμικό που ωθεί την μεταφορά του CO₂, τότε η μερική πίεση του από την άλλη μεριά της μεμβράνης θα πρέπει να είναι όσο χαμηλή γίνεται. Γενικότερα, οι μεμβράνες θα πρέπει να παρουσιάζουν υψηλή εκλεκτικότητα ως προς το CO₂ και μεγάλες διαπερατότητες, τα οποία όμως παρουσιάζουν συμπεριφορά αντιστρόφως ανάλογη μεταξύ

τους. Οι μεμβράνες μπορεί να είναι είτε οργανικές (πολυμερή) είτε ανόργανες (άνθρακας, ζεόλιθος, κεραμικές, μεταλλικές). Οι μεμβράνες εφαρμόζονται ήδη σε πολλές διεργασίες διαχωρισμού CO₂, όπως στο φυσικό αέριο. Επίσης, έχουν πολύ μικρότερα λειτουργικά κόστη σε σχέση με τις προηγούμενες μεθόδους και το μέγεθος τους είναι πιο μικρό, κάνοντας τις πιο εύκολες στην εφαρμογή σε ήδη υπάρχουσες πηγές CO₂. Ωστόσο, τα ρεύματα που επεξεργάζονται, όπως οι εκπομπές εργοστασίων, έχουν πολύ υψηλές θερμοκρασίες και δεν αντέχουν σε αυτές. Έτσι, υπάρχει ανάγκη για χρήση συστημάτων ψύξης. (He, Lie, Sheridan, & Hägg, 2009) (Norahim, Yaisanga, Faungnawaki, Charinpanitkul, & Klaysom, 2018)

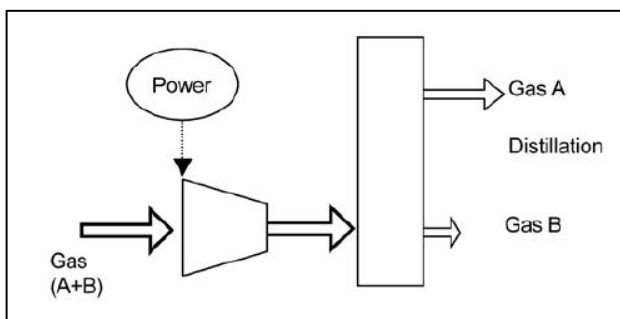
Οι μεμβράνες από μόνες τους δεν μπορούν να επιτύχουν μεγάλους διαχωρισμούς. Για αυτό το λόγο, συνήθως χρησιμοποιούνται πολλαπλά στάδια. Με την αύξηση των σταδίων αυξάνεται η πολυπλοκότητα και το κόστος της μεθόδου. Σε αυτά τα στάδια είναι πιθανό να γίνει χρήση και διαφορετικών ειδών μεμβρανών. Εξετάζεται και η συνδυαστική χρήση υγρών διαλυτών για επιπλέον απορρόφηση του CO₂, όπου το αέριο και το υγρό έρχονται σε επαφή μεταξύ τους χωρίς όμως να διαλύονται η μια φάση στην άλλη. (Brunetti, Scura, Barbieri, & Drioli, 2009)



Εικόνα 14. Παράδειγμα διαχωρισμού CO₂ με μεμβράνες σε πολλαπλά στάδια

Κρυογονική

Η κρυογονική είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται ήδη ευρέως για τον διαχωρισμό του O_2 από τον αέρα. Το αέριο μετατρέπεται σε υγρό μέσα από μια σειρά βημάτων συμπίεσης, ψύξης και εκτόνωσης. Στην συνέχεια, το υγρό εισέρχεται σε μια αποστακτική στήλη από την οποία διαχωρίζονται τα ανάλογα επιθυμητά κλάσματα. Μέσα από την

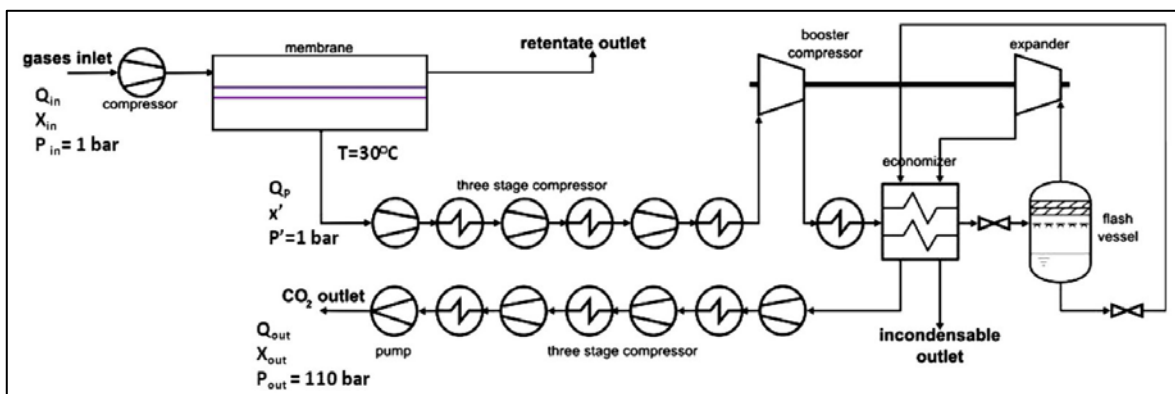


Εικόνα 15. Διαχωρισμός CO_2 με κρυογονική

στήλη βγαίνει ρεύμα CO_2 υψηλής καθαρότητας σε μεγάλες πιέσεις, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατευθείαν στις μεθόδους αποθήκευσης και χρήσης του πεπιεσμένου CO_2 , όπως περιγράφονται σε επόμενη ενότητα. Άλλα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η απλότητα της και η απουσία

ανάγκης για δευτερεύουσες ενώσεις που θα πρέπει να διαχωριστούν. Επίσης, είναι πολύ προσιτή η εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα. Το μεγάλο μειονέκτημα της κρυογονικής είναι η μεγάλη κατανάλωση ενέργειας λόγω των συμπίεσεων και της ψύξης, η οποία αυξάνεται ραγδαία με την μείωση της συγκέντρωσης και της πίεσης στην τροφοδοσία. Για αυτό το λόγο, προτιμάται τα ρεύματα τροφοδοσίας να είναι ήδη σε μεγάλες πιέσεις όπως στις διεργασίες Oxy-fuel και Pre-combustion.

Το CO_2 στις post-combustion διεργασίες έχουν χαμηλές πιέσεις και δεν συμφέρει οικονομικά η εφαρμογή της κρυογονικής. Όμως, μπορεί να συνδυαστεί με την εφαρμογή μεμβρανών για τον αποδοτικό διαχωρισμό ρευμάτων μεσαίας συγκέντρωσης CO_2 , όπως φαίνεται στην Εικόνα 16. Με τις μεμβράνες αυξάνεται η συγκέντρωση μέχρι ένα αποδεκτό σημείο και μετά εφαρμόζεται η κρυογονική. Έτσι, οι συνολικές καταναλώσεις ενέργειας είναι πολύ χαμηλότερες.

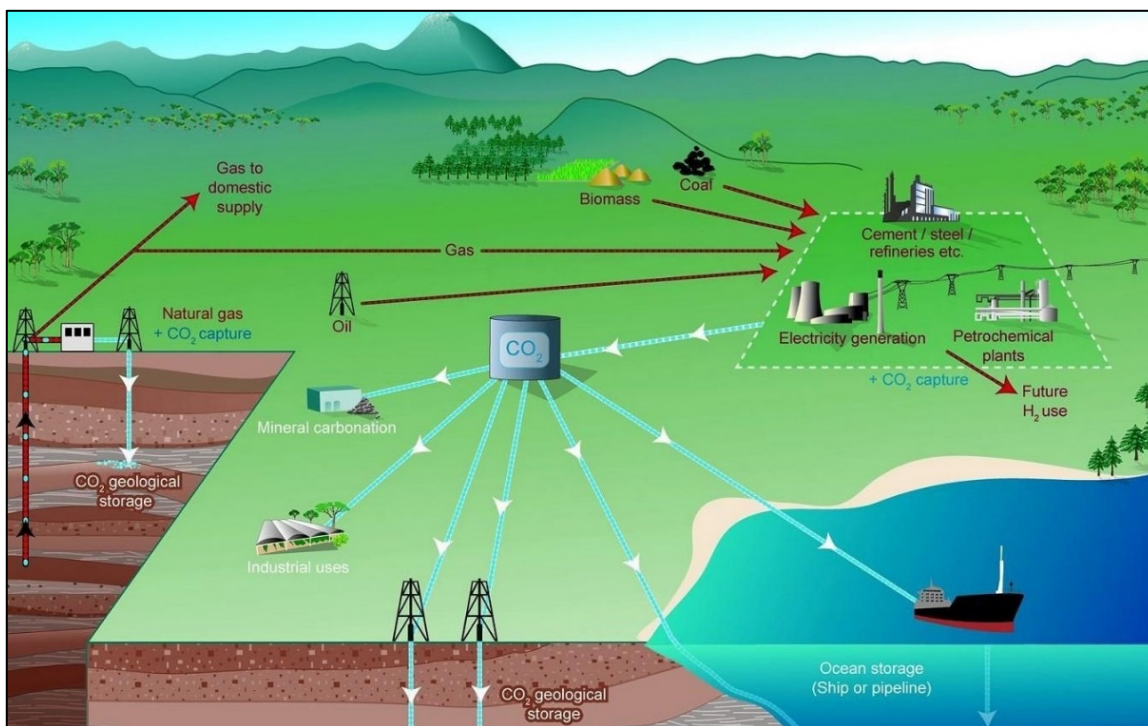


Εικόνα 16. Υβριδική μέθοδος κρυογονικής και μεμβρανών

Γενικότερα, ο διαχωρισμός με αμίνες συμφέρει ενεργειακά σε χαμηλές συγκεντρώσεις CO_2 (0.05-0.11 κατά mole), ενώ σε μεσαίες συγκεντρώσεις (0.11-0.3) με υβριδική. Στις υψηλές είναι πιο ελκυστική η χρήση μεμβρανών. (Belaisaoui, Moulllec, Willson, & Favre, 2012)

Αποθήκευση του CO₂

Μετά την δέσμευση του CO₂, αυτό μπορεί να μεταφερθεί και να αποθηκευτεί σε ειδικές τοποθεσίες για την μακροχρόνια απομόνωση του από την ατμόσφαιρα. Οι προτεινόμενοι τρόποι αποθήκευσης του CO₂ είναι 3 : σε υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς, υποθαλάσσια και σε μορφή ανθρακικών αλάτων.



Εικόνα 17. Δίκτυο μεταφοράς και αποθήκευσης CO₂

Ένα εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας για την δέσμευση και την αποθήκευση του παραγόμενου CO₂ θα χρειαστεί 10-40% παραπάνω ενέργεια και η οποία έμμεσα παράγει επιπλέον CO₂. Για το ποσοστό αυτό θεωρείται ότι η αποθήκευση θα γίνει υπόγεια ή υποθαλάσσια, ενώ για μετατροπή σε νιτρικά άλατα το ποσοστό αλλάζει σε 60-180%. Από τις συνολικές εκπομπές, με τις τωρινές τεχνολογίες, το 85-95% μπορεί να δεσμευτεί. Για την μεταφορά του προτιμώνται αγωγοί για αποστάσεις μέχρι 1000 χλμ., ενώ για μικρές ποσότητες ή για πολύ μεγάλες αποστάσεις είναι οικονομικότερη η μεταφορά με πλοία.

Η υπόγεια αποθήκευση μπορεί να γίνει σε πεδία φυσικού αερίου και πετρελαίου κάνοντας χρήση των ήδη υπάρχοντων τεχνολογιών για την έγχυση τους. Το CO₂, αφού δεσμευτεί, συμπιέζεται στα 100 bar και φτάνει στην υπερκρίσιμη μορφή. Αν οι συνθήκες το επιτρέπουν, μπορεί να λειτουργήσει και θετικά η έγχυση αυτή ασκώντας επιπλέον πίεση στα ρεύματα υδρογονανθράκων που εξάγονται. Επίσης, υπάρχουν σχηματισμοί γαιάνθρακα οι οποίοι δεν αξίζει οικονομικά να εξορυχθούν λόγω του βάθους τους ή του πολύ λεπτού στρώματός τους. Αν το πορώδες είναι κατάλληλο μπορεί να συμπιεστεί CO₂ σε αυτούς τους σχηματισμούς με ταυτόχρονη έξοδο μεθανίου που πιθανών να βρίσκεται ήδη εκεί. Τέλος, το συμπιεσμένο CO₂ μπορούν να το δεχτούν αλμυροί υδροφορείς σε μεγάλο βάθος που το νερό τους είναι πάρα πολύ αλμυρό και ακατάλληλο για πόση.

Η υποθαλάσσια μέθοδος περιλαμβάνει δύο τρόπους. Ο 1^{ος} είναι με την απλή διάλυση του CO₂ σε βάθος κάτω του 1χλμ μέσω αγωγών και κινούμενων πλοίων. Θεωρείται ότι έτσι το CO₂ μπορεί σταδιακά να γίνει μέρος του τοπικού κύκλου άνθρακα και τελικά να έρθει σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα. Αυτό όμως εξαρτάται από τον ρυθμό έγχυσης του CO₂. Ο 2^{ος} είναι πιο κοστοβόρος και αφορά την δημιουργία σταθερών αγωγών που θα ρίχνουν το CO₂ σε βάθη κάτω των 3χλμ, όπου λόγω των μεγάλων πιέσεων το CO₂ θα συμπιεστεί και θα σχηματίσει υποθαλάσσιες λίμνες.

Η 3^η μέθοδος είναι η αντίδραση του CO₂ με μεταλλικά οξειδία προς παραγωγή ανθρακικών αλάτων. Η αντίδραση αυτή είναι εξώθερμη και πραγματοποιείται και φυσικά, άλλα σε μεγάλα χρονικά διαστήματα. Ένα παράδειγμα είναι ο σχηματισμός του ασβεστόλιθου. Η ταχύτητα της αντίδρασης μπορεί να αυξηθεί με την χρήση καταλύτη και την αύξηση της θερμοκρασίας/πίεσης.

Μετά την αποθήκευση, τίθεται το θέμα της διαρροής του CO₂ και των επιπτώσεων που μπορεί να έχει. Όσον αφορά την μεταφορά του μέσω αγωγών, εκτιμάται ότι ο κίνδυνος διαρροής από αυτούς είναι ίδιος με τους ήδη υπάρχοντες αγωγούς για μεταφορά υδρογονανθράκων. Παρόλα αυτά, θα πρέπει να γίνουν σχολαστικοί έλεγχοι, διότι μια απότομη διαρροή μπορεί να δημιουργήσει σημαντικά προβλήματα στην υγεία του ανθρώπου αν η τοπική συγκέντρωση CO₂ ξεπεράσει το 7-10% κατά όγκο.

Με την σωστή επιλογή γεωλογικών λεκανών, η διαρροή CO₂ από το υπέδαφος εκτιμάται ότι θα είναι πολύ μικρή. Τέτοιες λεκάνες έχουν την δυνατότητα συγκράτησης τουλάχιστον του 99% του CO₂ σε διάστημα 1000 χρόνων. Επίσης, υπάρχει η πιθανότητα λόγω σεισμικών δονήσεων να διαφύγουν μεγάλες ποσότητες CO₂ και να προκαλέσουν θνησιμότητα σε ανθρώπους, ζώα και φυτά στην περιοχή. Μια παρόμοια περίπτωση ήταν το δυστύχημα στην λίμνη Nyos το 1986, όπου για ανεξήγητους λόγους μεγάλες ποσότητες CO₂ διέφυγαν από την λίμνη και κόστισαν την ζωή σε 1746 ανθρώπους.

Η εισαγωγή ασυνήθιστα μεγάλων ποσοτήτων CO₂ στον πάτο των θαλασσών θα επηρεάσει σημαντικά τα γειτονικά οικοσυστήματα. Πιο συγκεκριμένα, το pH γίνεται πιο όξινο προκαλώντας χαμηλότερη αναπαραγωγή στους οργανισμούς, δυσκολία στην αναπνοή και αυξημένη θνησιμότητα. Μέχρι τώρα, προσομοιώσεις έχουν δείξει ότι η πιθανότητα διαρροής CO₂ από τις υποθαλάσσιες λεκάνες στην ατμόσφαιρα είναι πάρα πολύ μικρές.

Η μετατροπή σε νιτρικά άλατα απαιτεί μεγαλύτερα ποσά ενέργειας, άλλα αποτελούν πιο σταθερές ενώσεις και η επανεκπομπή του CO₂ στην ατμόσφαιρα είναι μηδαμινή.

Η χρήση ορυκτών καυσίμων θα συνεχίσει να είναι η κυρίαρχη μορφή παραγωγής ενέργειας μέχρι το 2050. Σενάρια έχουν δείξει ότι για την καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής, η δέσμευση και αποθήκευση του CO₂ θα ευθύνεται για το 15-55% της συνολικής προσπάθειάς μείωσης του από την ατμόσφαιρα μέχρι το 2100. Όμως, όπως αναφέρθηκε και πριν, υπάρχουν μειονεκτήματα για την κάθε μέθοδο αποθήκευσης και οι πιθανές διαρροές σημαίνουν σπατάλη ενέργειας.

Οι τεχνολογίες αυτές θα βοηθήσουν σημαντικά στην μείωση του ατμοσφαιρικού CO₂ βραχυπρόθεσμα μέχρι να γίνει η αλλαγή σε πιο “πράσινα” καύσιμα και να σταθεροποιηθεί η αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Στην ουσία αποτελούν μια λύση των συμπτωμάτων και όχι της αιτίας και δεν θα πρέπει να γίνει η κύρια μέθοδος κατά της κλιματικής αλλαγής. Για αυτό το λόγο, είναι σημαντικό οι προσπάθειες να επικεντρωθούν προς την εδραίωση τεχνολογιών αξιοποίησης του CO₂ με σκοπό την δημιουργία ενός βιώσιμου κύκλου άνθρακα. (Metz, Davidson, Coninck, Loos, & Meyer, 2005) (Vogt, Monai, Kramer, & Weckhuysen, 2019)

Διεργασίες μετατροπής

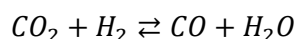
Η τροφοδοσία στις διεργασίες μετατροπής ποικίλει ανάλογα με τις απαιτήσεις της μεθόδου. Μπορεί να είναι καθαρό CO₂ που έχει προέλθει από διεργασίες δέσμευσης ή ρύποι από εργοστάσια ή synthesis gas (μίγμα CO,CO₂,H₂,CH₄). Τα προϊόντα μπορεί να είναι χημικά είδη που έχουν ζήτηση ή υδρογονάνθρακες που μετά αναβαθμίζονται σε καύσιμα. Παρόλα αυτά, δεν είναι όλα τα ρεύματα ρύπων κατάλληλα για μετατροπή. Εκτιμάται ότι μόνο το 5-10% μπορεί να αξιοποιηθεί χωρίς προεπεξεργασία. Γενικά, είναι προτιμότερο να γίνει παραγωγή καυσίμων, αφού η ζήτηση τους είναι 2 τάξεις μεγαλύτερη από αυτή των χημικών ειδών. (Centi & Perathoner, 2009)

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα αρκετά σταθερό μόριο. Οπότε, η μετατροπή του μέσω αντιδράσεων απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας ανάλογα την μέθοδο. Για αυτό το λόγο, είναι πολύ σημαντικό να ληφθεί υπόψιν ο ενεργειακός ισολογισμός της κάθε διεργασίας, άλλα και το συνολικό αποτύπωμα της στο περιβάλλον.

Στις επόμενες ενότητες παρουσιάζονται οι πιο σημαντικές μέθοδοι και αντιδράσεις μετατροπής του CO₂.

Αντίδραση Water-Gas-Shift (WGS)

Η αντίδραση Water-Gas-Shift (WGS) είναι μια ενδόθερμη αντίδραση ισορροπίας που συμμετέχει το CO₂ με τον παρακάτω τρόπο.



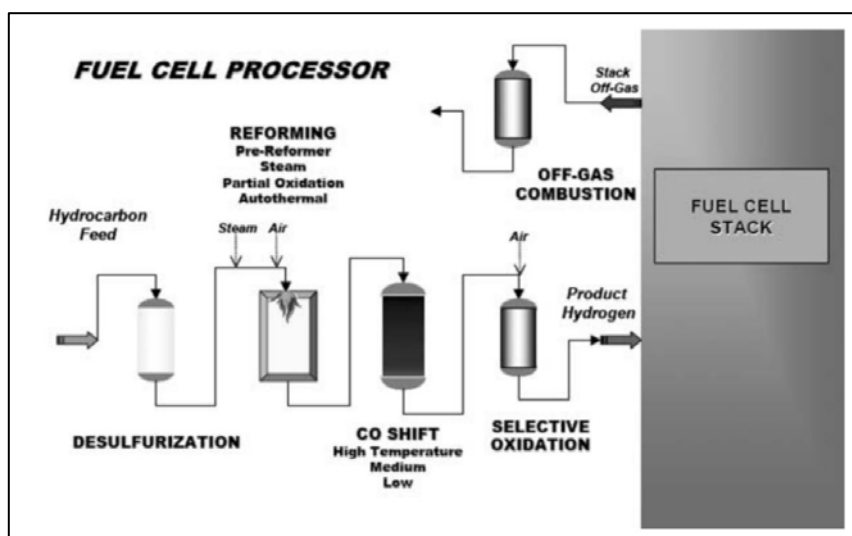
Εξίσωση 1. Αντίδραση Water-Gas-Shift

Η αντίδραση αυτή είχε ανακαλυφθεί το 1780, όμως μόνο τις τελευταίες δεκαετίες έγινε προφανής η χρησιμότητα της λόγω της ανάγκης για υδρογόνο σε νέες τεχνολογίες/διεργασίες. Κάποιες από αυτές είναι η παραγωγή αμμωνίας, υδρογονανθράκων, μεθανόλης και εξετάζεται η χρήση της μαζί με κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών.

Η κυψελίδες καυσίμου είναι ηλεκτρολυτικά κελιά που χρησιμοποιούν υδρογόνο και οξυγονούχες ενώσεις (π.χ. O₂) για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και νερού ως παραπροϊόν. Τα κελιά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα οχήματα του τομέα

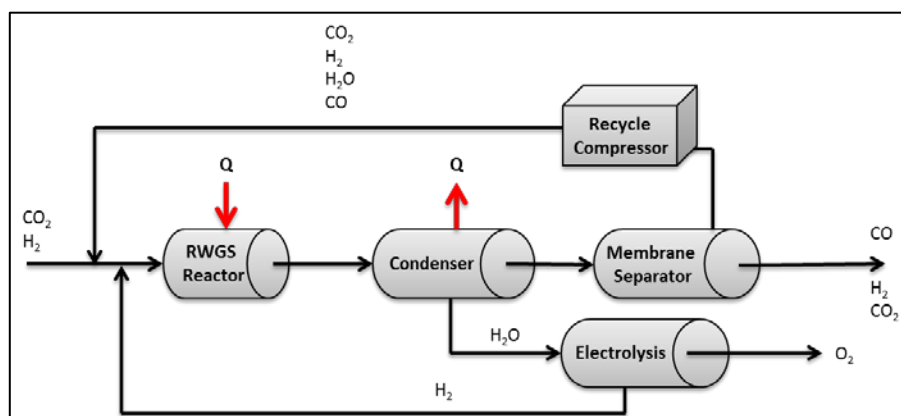
μεταφοράς για την κάλυψη των αναγκών τους σε ηλεκτρική ενέργεια. Το απαραίτητο υδρογόνο μπορεί να προμηθευτεί από μονάδες (Auxiliary power units-APUs) που μετατρέπουν υδρογονάνθρακες/καύσιμα σε υδρογόνο μέσω αναμόρφωσης. Ωστόσο, το παραγόμενο ρεύμα υδρογόνου περιέχει μεγάλες ποσότητες CO το οποίο δηλητηριάζει τον ανοδικό καταλύτη σε κυψελίδες που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπως τα κελιά PEMFC. Έτσι, η WGS μπορεί να παίξει σημαντικό ρόλο, διότι παρουσιάζει δύο μεγάλα πλεονεκτήματα στην λειτουργία τους. Το πρώτο είναι ότι έχει την δυνατότητα να καταναλώσει το μονοξείδιο του άνθρακα CO που παράγεται και έτσι εμποδίζει την καταστροφή του ανοδικού καταλύτη. Το δεύτερο είναι ότι μαζί με την κατανάλωση του CO παράγεται και επιπλέον υδρογόνο. Παρόλα αυτά, ο συνδυασμός τους είναι δύσκολος, διότι οι θερμοκρασίες που λειτουργούν οι κυψελίδες είναι σχετικά χαμηλές για την WGS. Οι μέχρι τώρα καταλύτες της WGS ευνοούν την αντίδραση παραγωγής υδρογόνου σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οπότε, για να γίνει σημαντική παραγωγή υδρογόνου χρειάζονται μεγάλες ποσότητες καταλύτη που είναι οικονομικά ασύμφορο και ο όγκος που απαιτείται για την διάταξη αυξάνεται σημαντικά.

Σύμφωνα με την WGS, όταν παράγεται υδρογόνο παράγεται και CO₂. Η ποσότητα αυτή προστίθεται στο ήδη υπάρχον ρεύμα CO₂ που έχει παραχθεί από την αναμόρφωση. Αυτό όμως είναι θετικό, διότι στην έξοδο του κελιού μπορούν να εφαρμοστούν τεχνικές δέσμευσης του CO₂, όπου η αυξημένη συγκέντρωση του σημαίνει λιγότερη κατανάλωση ενέργειας για τον διαχωρισμό του. Το καθαρό ρεύμα CO₂ μπορεί μετά να αποτελέσει τροφοδοσία για άλλες διεργασίες, όπως αυτές που περιγράφονται σε επόμενες ενότητες. (Pasel, Samsun, Tschauder, Peters, & Stolten, 2018) (Ratnasamy & Wagner, 2009)



Εικόνα 18. Διάταξη λειτουργίας ενός κελιού υδρογόνου μαζί με αναμόρφωση και WGS

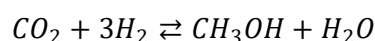
Η WGS παίζει σημαντικό ρόλο και στις διεργασίες Fischer-Tropsch για τον έλεγχο του λόγου H₂/CO, κάτι που θα αναλυθεί σε επόμενη ενότητα. Πιο γενικά, η WGS είναι χρήσιμη σε διεργασίες που το βασικό αντιδρών είναι το CO. Έτσι, μέσω αυτής το σε μεγάλη διαθεσιμότητα CO₂ μπορεί να μετατραπεί σε CO και μετά σε άλλες ενώσεις.



Εικόνα 19. Παράδειγμα μετατροπής CO₂ σε CO μέσω WGS για χρήση σε άλλες διεργασίες

Παραγωγή μεθανόλης (MEOH)

Η παραγωγή μεθανόλης από CO₂ γίνεται με αντιδράσεις υδρογόνωσης. Μπορεί να γίνει με δύο τρόπους, είτε σε δύο στάδια με την μετατροπή του CO₂ σε CO, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, και του CO σε MEOH είτε με απευθείας αντίδραση του CO₂. Η μέθοδος των δύο σταδίων καταναλώνει μεγάλες ποσότητες υδρογόνου, για αυτό προτιμάτε η απευθείας μετατροπή από CO₂. Ταυτόχρονα με την υδρογόνωση του CO₂ στον αντιδραστήρα μπορεί να συμβεί και η WGS, το οποίο είναι ανεπιθύμητο, διότι παράγεται νερό που δηλητηριάζει τον καταλύτη. Ανάλογα με τον καταλύτη που χρησιμοποιείται η τροφοδοσία μπορεί να είναι και μίγμα CO₂/CO. Το σενάριο της παραγωγής απευθείας από CO₂ εξετάζεται στην ενότητα “Προσομοίωση και μελέτη διεργασιών”.



Εξίσωση 2. Υδρογόνωση CO₂ σε MEOH

Το απαιτούμενο υδρογόνο μπορεί να προμηθευτεί από διεργασίες αναμόρφωσης, οι οποίες καταναλώνουν αρκετή ενέργεια και απελευθερώνουν επιπλέον CO₂. Είναι προτιμότερη η παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης, η οποία ηλεκτροδοτείται από εγκαταστάσεις ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Έτσι, μειώνεται κατακόρυφα το περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

Έχουν υπάρξει εφαρμογές της υδρογόνωσης του CO₂ σε MEOH, όμως σε πιλοτικό επίπεδο. Η μια μονάδα βρίσκεται στην Ιαπωνία και η άλλη στην Ισλανδία, από την εταιρεία Carbon Recycling International και στην οποία γίνεται χρήση γεωθερμικής ενέργειας.

Η μεθανόλη έχει όλο και αυξανόμενη ζήτηση στην βιομηχανία όπως : χρήση στην παραγωγή ποτών, στην βιομηχανία τροφών και για ιατρικές εφαρμογές. Επίσης, χρησιμοποιείται για την παραγωγή πρόσθετων στα καύσιμα, όπως το MTBE και το TAME, άλλα και για την παραγωγή ολεφινών που μετατρέπονται σε καύσιμα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και απευθείας για την παραγωγή ενέργειας σε μηχανές εσωτερικής

καύσης, όπου προστίθεται μικρή ποσότητα της για επιπλέον ώθηση. Άλλη χρήση της είναι σε ηλεκτρολυτικά κελιά για την παραγωγή ηλεκτρισμού. Τα κελιά αυτά δεν μπορούν να επιτύχουν μεγάλες επιδόσεις (~10%), όμως είναι χρήσιμα για φορητές εφαρμογές.

Έκτος από τις αντιδράσεις υδρογόνωσης, μεθανόλη μπορεί να παραχθεί από CO₂ μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων με την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας σε δύο ηλεκτρόδια, δίνοντας την δυνατότητα στο CO₂ να αποθηκευθεί μέρος αυτής της ενέργειας υπό την μορφή χημικής ένωσης. Ωστόσο, αυτή η μέθοδος έχει πολύ μικρή ενεργειακή απόδοση και πρέπει να γίνουν περαιτέρω έρευνες για καλύτερα ηλεκτρόδια. (Pérez-Fortes, Schöneberger, Boulamanti, & Tzimas, 2015)

Παραγωγή διμεθυλαιθέρα (Dimethyl ether - DME)

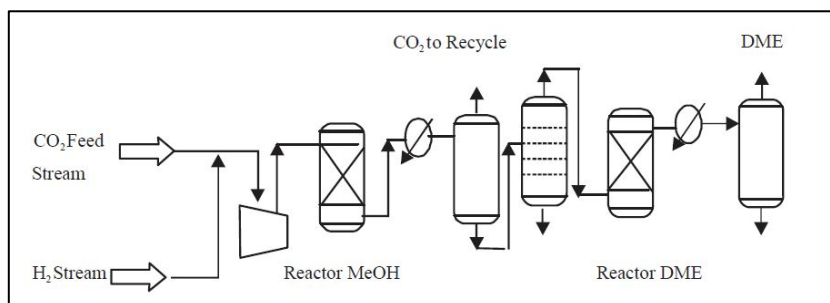
Το DME είναι μια πτητική ένωση, μη τοξική και μη καρκινογόνα, η οποία μπορεί χρησιμοποιηθεί ως συμπλήρωμα ή ακόμα και ολοκληρωτικά σε μηχανές ντίζελ. Στην υγρή της μορφή τα χαρακτηριστικά της είναι παρόμοια με αυτά του LPG. Έχει το πλεονέκτημα ότι κατά την καύση του παράγονται πολύ λιγότερα σωματίδια SO_x και NO_x σε σχέση με το ντίζελ. (Semelsberger, Borup, & Greene, 2005)

Η παραπάνω διαδικασία παραγωγής μεθανόλης μπορεί να επεκταθεί σε παραγωγή DME (CH₃OCH₃) με την χρήση όξινων καταλυτών, όπως αλούμινα, για την προώθηση της αφυδάτωσης της μεθανόλης.

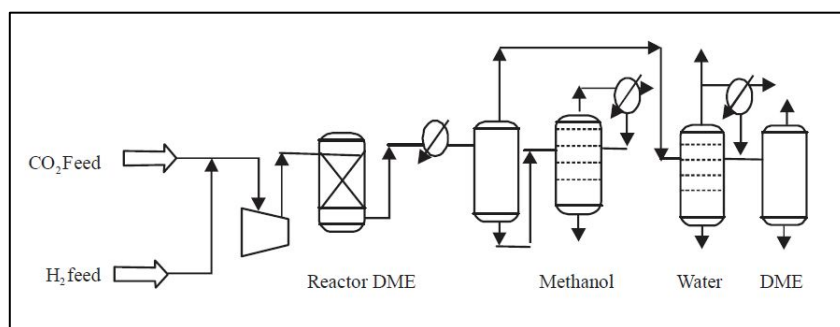


Εξίσωση 3. Αντίδραση παραγωγής DME

Η παραγωγή μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. Ο 1^{ος} είναι με δύο ξεχωριστούς αντιδραστήρες, όπου στον έναν θα γίνεται η παραγωγή μεθανόλης και στον άλλο η αφυδάτωση της μεθανόλης σε DME. Ο 2^{ος} είναι η χρήση ενός αντιδραστήρα με ειδικούς καταλύτες που να εκτελούν τα δύο στάδια ταυτόχρονα. Οι τυπικές διατάξεις φαίνονται στις παρακάτω εικόνες.



Εικόνα 20. Διάταξη παραγωγής DME με την έμμεση μέθοδο



Εικόνα 21. Διάταξη παραγωγής DME με την άμεση μέθοδο

Στην 2^η μέθοδο, ο καταλύτης θα πρέπει να παρουσιάζει μια οξειδαναγωγική συμπεριφορά για την υδρογόνωση του CO₂ σε MEOH και όξινη λειτουργία για να μετατρέψει την αλκοόλη σε αιθέρα. Η παραγωγή σε έναν αντιδραστήρα ευνοείται θερμοδυναμικά, διότι στην περίπτωση του ξεχωριστού αντιδραστήρα η μεθανόλη περιορίζεται μέχρι ένα σημείο θερμοδυναμικά. Στον μονό αντιδραστήρα η μεθανόλη μετατρέπεται κατευθείαν σε DME μεταβάλλοντας έτσι την αντίδραση του CO₂ προς επιπλέον παραγωγή μεθανόλης. Έτσι, αυξάνεται η συνολική απόδοση προς DME. Η πολυπλοκότητα του συστήματος όμως αυξάνεται απότομα, για αυτό το λόγο δεν έχει εφαρμοστεί ακόμα ευρέως.

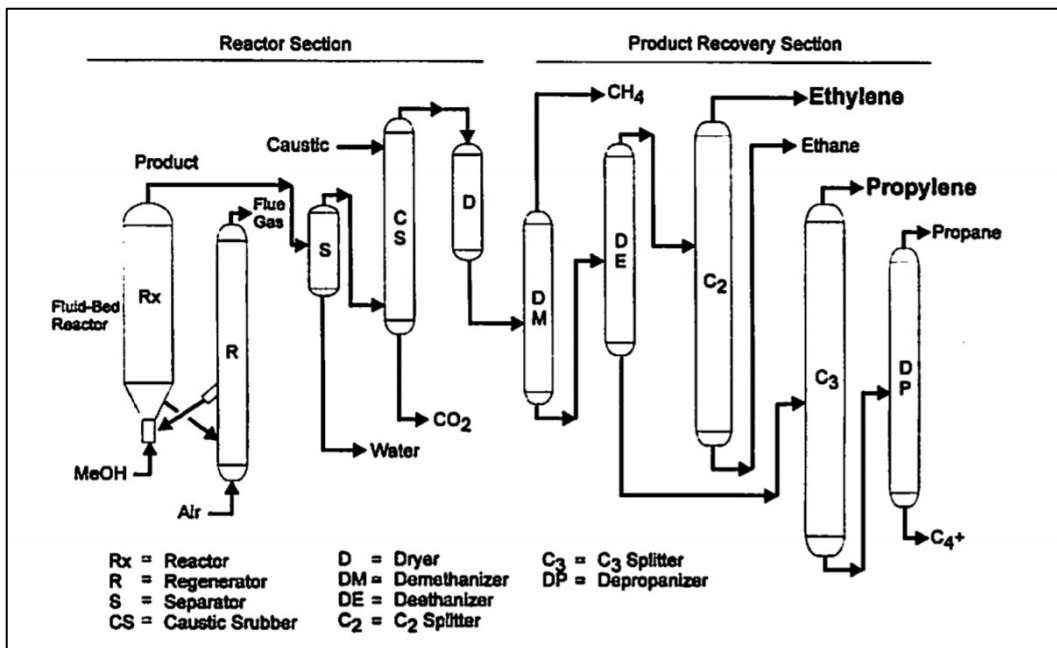
Στην ενότητα “Προσομοίωση και μελέτη διεργασιών” εξετάζεται το σενάριο παραγωγής μεθανόλης από CO₂ και η προέκταση αυτού προς την παραγωγή DME. (Catizzone, Bonura, Migliori, Frusteri, & Giordano, 2017) (Adji & Kartohardjono, 2017)

Παραγωγή υδρογονανθράκων

Το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να μετατραπεί σε υδρογονάνθρακες με διάφορους τρόπους για την αποθήκευση ενέργειας.

Μεθανόλη σε ολεφίνες

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η μεθανόλη που παράγεται από CO₂ μπορεί να μετατραπεί σε ελαφριές ολεφίνες, από αιθένιο μέχρι βουτένιο, οι οποίες αποτελούν τροφοδοσία για πολλές πετροχημικές διεργασίες. Για να γίνει η αντίδραση, η μεθανόλη πρέπει πρώτα να αφυδατωθεί σε DME και μετά στις ολεφίνες. Η Mobil το 1977 ήταν η πρώτη που έκανε χρήση αυτής της αντίδρασης ως ενδιάμεσο για την παραγωγή βενζίνης από μεθανόλη. Ωστόσο, πιο μετά ανέπτυξε την διεργασία ξεχωριστά, ώστε να ευνοείται η παραγωγή ελαφριών ολεφινών πάνω σε καταλύτες ζεόλιθου. Στην Εικόνα 22 φαίνεται η διάταξη της UOP and Norsk Hydro που έχει την δυνατότητα 80% του άνθρακα στην μεθανόλη να μετατραπεί σε εθυλένιο, προπυλένιο και βουτιλένιο. (WAHABI, 2003)

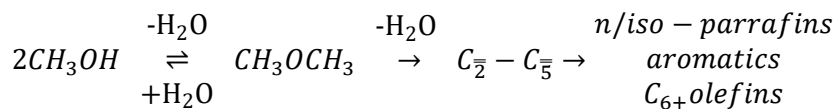


Εικόνα 22. Διάταξη παραγωγής ελαφριών ολεφινών από μεθανόλη

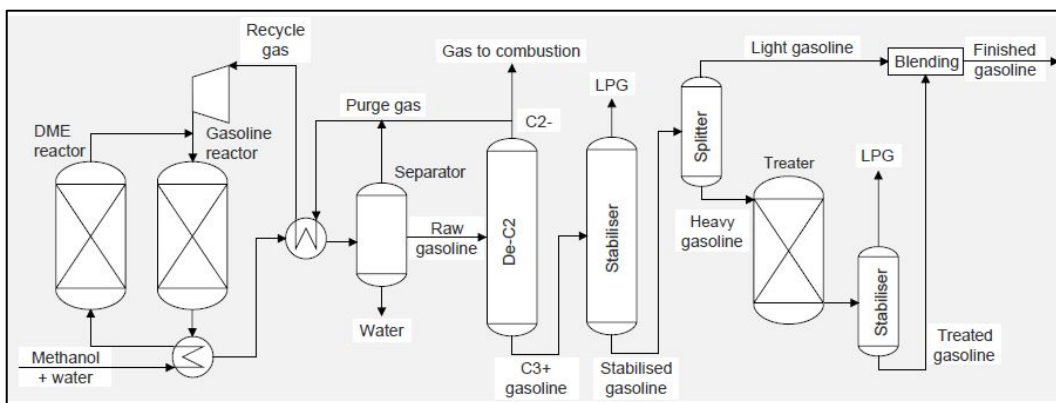
Η διάταξη ξεκινά από έναν αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης και τον αναγεννητή της. Η θερμοκρασία της αντίδρασης ελέγχεται μέσω παραγωγής ατμού. Ο καταλύτης πηγαίνει στον αναγεννητή για να καεί το κοκ με ταυτόχρονη παραγωγή ατμού, έτσι ώστε να επιστρέψει μετά στον αντιδραστήρα. Η έξοδος του αντιδραστήρα ψύχεται και διαχωρίζεται μέρος του νερού. Μετά συμπιέζεται και περνάει από έναν καυστικό scrubber για τον διαχωρισμό του CO₂ και από έναν στεγνωτήρα για την αφαίρεση νερού. Στην συνέχεια το ρεύμα διαχωρίζεται στα διάφορα συστατικά του μέσα από ένα σύστημα αποστακτικών στηλών. (Keil, 1998)

Μεθανόλη σε βενζίνη

Η παραγωγής βενζίνης από μεθανόλη γίνεται με την παρακάτω σειρά αντιδράσεων και διάταξη.



Εξίσωση 4. Αντιδράσεις παραγωγής βενζίνης από μεθανόλη



Εικόνα 23. Διάταξη παραγωγής βενζίνης από μεθανόλη

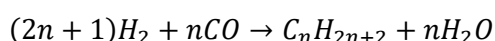
Στην Εικόνα 23 η διάταξη αρχίζει με την εισαγωγή ενός ρεύματος μεθανόλης σε έναν αδιαβατικό αντιδραστήρα για την αφυδάτωση της σε DME. Στην συνέχεια αναμιγνύεται με την ανακύκλωση και εισέρχεται στον αντιδραστήρα όπου γίνεται η μετατροπή σε βενζίνη. Η έξοδος του αντιδραστήρα διαχωρίζεται σε 3 ρεύματα. Το 1^ο είναι νερό, ενώ το 2^ο είναι αέριο, από το οποίο ένα μέρος γυρνάει στον αντιδραστήρα ώστε η έξοδος του να έχει σταθερή θερμοκρασία στους 400 °C, και το άλλο μέρος πηγαίνει για καύση. Το 3^ο είναι η βενζίνη που στην συνέχεια πηγαίνει σε στήλη για τον διαχωρισμό του εθανίου, το οποίο στέλνεται για καύση. Η υπόλοιπη διάταξη αφορά την αναβάθμιση της βενζίνης και μπορεί να γίνει και ξεχωριστά σε άλλες εγκαταστάσεις. Εισάγεται πρώτα σε στήλη για τον διαχωρισμό ρεύματος LPG και στην συνέχεια χωρίζεται σε δύο κλάσματα. Η βαριά βενζίνη επεξεργάζεται στον Treater με εξειδικευμένο καταλύτη για την μείωση της συγκέντρωσης της ένωσης 1,2,4,5-tetramethyl benzene (durene). Η ένωση αυτή πρέπει να έχει χαμηλές συγκεντρώσεις λόγω προδιαγραφών, διότι δημιουργεί προβλήματα στην οδηγική συμπεριφορά του οχήματος. Μετά την σταθεροποίηση, διαχωρίζεται ρεύμα LPG και το βαρύ κλάσμα αναμιγνύεται με το ελαφρύ κλάσμα. (Hannula, 2016) (Yurchak, 1988)

Fischer-Tropsch

Η επόμενη μέθοδος είναι αυτή της Fischer-Tropsch. Η FT αποτελεί ένα σύστημα αντιδράσεων κατά το οποίο γίνεται αντίδραση μεταξύ CO/CO₂ και υδρογόνου προς την παραγωγή μίγματος υδρογονανθράκων. Είναι ένα είδος πολυμερισμού, όπου άτομα άνθρακα προστίθενται σε μια όλο και μεγαλύτερη αλυσίδα. Το μήκος των υδρογονανθράκων και το είδος τους εξαρτάται από το είδος του καταλύτη που χρησιμοποιείται και από τις συνθήκες που επικρατούν. Πιο συγκεκριμένα, ανάλογα την πίεση και την θερμοκρασία, το τελικό μίγμα αποτελείται από ολεφίνες και βενζίνη ή από ντίζελ και πετροχημικά κεριά. Η τροφοδοσία του CO/CO₂ είναι σύνηθες μέχρι τώρα να προέρχεται από την αεριοποίηση κάρβουνου ή φυσικού αερίου ή βιομάζας που παράγει syngas. Μετά την αεριοποίηση είναι απαραίτητος ο καθαρισμός του αερίου από τοξικές ουσίες που δηλητηριάζουν τον καταλύτη. Με την ανάπτυξη των τεχνολογιών για δέσμευση του CO₂, η τροφοδοσία μπορεί να προέρχεται από αυτές, χωρίς κάποιο

κίνδυνο για τοξικές ουσίες, που σημαίνει και καλύτερη ποιότητα πετροχημικών προϊόντων.

Το αν η αντίδραση του υδρογόνου θα γίνει με το CO ή με το CO₂ ή και με τα δύο, εξαρτάται από το είδος του καταλύτη και τα πρόσθετα στοιχεία που έχει. Κατά κύριο λόγο, ως αντιδρών χρησιμοποιείται το CO. Στις περιπτώσεις που αντιδράει το CO και η τροφοδοσία είναι καθαρό CO₂, το μονοξείδιο μπορεί να προμηθευτεί με δύο τρόπους. Ο 1^{ος} είναι με την χρήση ενός WGS αντιδραστήρα για την μετατροπή CO₂ σε CO, όμως καταναλώνεται επιπλέον υδρογόνο και ταυτόχρονα παράγεται νερό. Ο 2^{ος} είναι η θερμοχημική μετατροπή του CO₂ σε CO, η οποία όμως καταναλώνει μεγάλα ποσά ενέργειας και συμφέρει μόνο αν η παραγωγή της ενέργειας γίνεται μέσω ανανεώσιμων πηγών. Η πρακτική αυτή εξετάζεται σε επόμενη υποενότητα. (Riedel, et al., 1999)



Εικόνα 24. Αντίδραση Fischer-Tropsch

Η FT πραγματοποιείται σε καταλύτες δύο ειδών ανάλογα με την μεταλλική βάση, η οποία μπορεί να είναι είτε κοβαλτίου είτε σιδήρου. Περεταίρω διαχωρισμός γίνεται ανάλογα και με το εύρος που ανήκει η θερμοκρασία που γίνεται η αντίδραση. Υπάρχει η FT χαμηλών θερμοκρασιών (220 - 250 °C = Low Temperature FT=LTFT) και η υψηλών θερμοκρασιών FT (320 - 350 °C = High Temperature FT=HTFT). Ανάλογα με τον καταλύτη και την θερμοκρασία οι κατάλληλες ροές του H₂ και του CO στην τροφοδοσία αλλάζουν.

| | LTFT | | HFT |
|--------------------------|------------|--------------|------------|
| Catalyst | iron-based | cobalt-based | iron-based |
| H ₂ /CO ratio | 1.65 | 2.15 | 1 |

Εικόνα 25. Κατάλληλος λόγος H₂/CO ανάλογα τον καταλύτη και την θερμοκρασία

Ένας WGS αντιδραστήρας, εκτός από την περίπτωση μαζικής παραγωγής CO, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την ρύθμιση του λόγου H₂/CO. Η χρήση του είναι αναγκαία στην περίπτωση χρήσης καταλύτη με κοβάλτιο, διότι δεν προωθεί την αντίδραση WGS. Αντιθέτως, οι καταλύτες σιδήρου ρυθμίζουν τον λόγο H₂/CO από μόνοι τους για να μπορέσει να καταναλωθεί το CO. Έτσι δικαιολογείται η διαφορά στον λόγο H₂/CO στην Εικόνα 25.

Το νερό είναι ένα βασικό προϊόν της FT και πρέπει να διαχωριστεί και για τα δύο είδη καταλυτών. Πιο σημαντικό είναι στην περίπτωση καταλύτη σιδήρου, διότι οξειδώνεται και μειώνει δραματικά την απόδοση του. Ο καταλυτής κοβαλτίου δεν επηρεάζεται χημικά από το νερό. Ωστόσο, διαχωρίζεται και πάλι γιατί μειώνει την μερική πίεση των H₂/CO όταν ανακυκλώνεται, ελαττώνοντας έτσι την απόδοση της αντίδρασης.

Το προϊόν της FT είναι ένα μίγμα υδρογονανθράκων που το μήκος ξεκινάει από C₁ και μπορεί να φτάσει μέχρι και C₆₀.

| Carbon number: | Name: |
|----------------|------------------|
| C1-C2 | SNG |
| C3-C4 | LPG |
| C5-C10 | Petroleum |
| C5-C7 | Light |
| C8-C10 | Heavy |
| C11-C20 | Middledestillate |
| C11-C12 | Kerosine |
| C13-C20 | Diesel |
| C21-C30 | Softwax |
| C31-C60 | Hardwax |

Εικόνα 26. Προϊόντα της Fischer-Tropsch

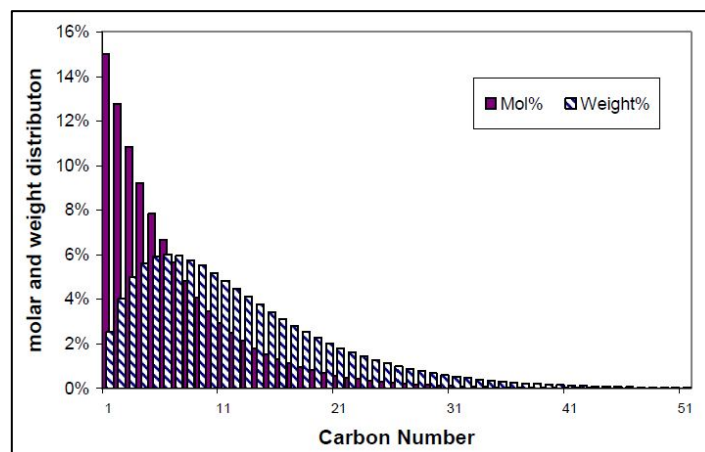
Η κατανομή των προϊόντων τείνει συνήθως προς την παραγωγή ελαφριών αερίων C₁-C₄. Πρέπει να γίνει σωστή χρήση πίεσης, θερμοκρασίας και καταλύτη ώστε στο μίγμα να υπάρχει μεγάλο ποσοστό υδρογονανθράκων C₅₊, που είναι πιο χρήσιμοι για παραγωγή υγρών καυσίμων. Η κατανομή αυτή μπορεί να προβλεφθεί με το στατιστικό μοντέλο Anderson-Schulz-Flory (ASF), όπου το α εξαρτάται από το μοντέλο πρόβλεψης που εφαρμόζεται, το οποίο αλλάζει ανάλογα με τις συνθήκες και τον καταλύτη. (Vessia, 2005)

$$M_n = a^{n-1}(1 - a)$$

Εξίσωση 5. Μοριακή κατανομή ASF

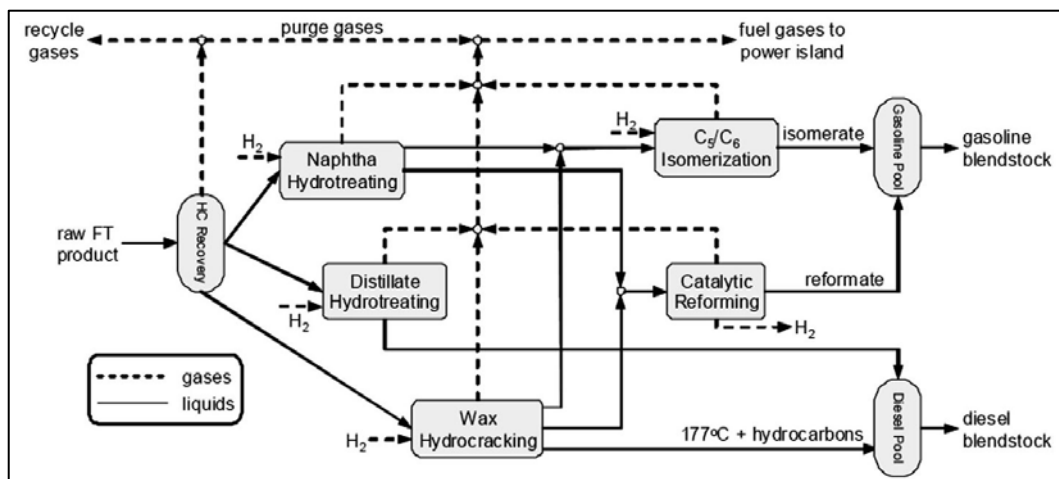
$$W_n = a^{n-1}(1 - a)^2 n$$

Εξίσωση 6. Κατανομή βάρους ASF



Εικόνα 27. Κατανομή ASF για α=0.85

Στην Εικόνα 27 φαίνεται η κατανομή ASF για α=0.85. Όσο μειώνεται το α τόσο η κατανομή μετατοπίζεται προς τα αριστερά για παραγωγή ελαφριών υδρογονανθράκων. Επειδή οι μηχανισμοί και η κινητική της FT δεν είναι πλήρως κατανοητές, η κατανομή είναι ευρεία. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα όταν είναι επιθυμητή η παραγωγή μιας συγκεκριμένης ομάδας υδρογονανθράκων, συνήθως C₅-C₁₀ για υγρά καύσιμα, να παράγονται και υδρογονάνθρακες μεγαλύτερου μήκους. Αυτοί οι υδρογονάνθρακες πρέπει στην συνέχεια να διασπαστούν σε μικρότερους και γενικότερα να γίνει αναβάθμιση όλου του μίγματος σε κατάλληλους για καύσιμα υδρογονάνθρακες.



Εικόνα 28. Διαδικασία αναβάθμισης προϊόντων FT

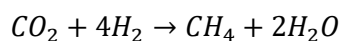
Αρχικά διαχωρίζονται τα ελαφριά αέρια που είτε καθαρίζονται από τοξικές ουσίες είτε ανακυκλώνονται. Το υπόλοιπο βαρύ μίγμα διαχωρίζεται σε 3 κλάσματα, νάφθα, ντίζελ και κεριά. Τα ρεύματα αυτά περνάνε στην συνέχεια από υδρογονοεπεξεργασία. Στην νάφθα εμφανίζονται κορεσμένες παραφίνες που μετά ισομερίζονται σε ισο-παραφίνες για αύξηση του αριθμού οκτανίου στην βενζίνη. Ένα μέρος της νάφθας υπόκειται σε καταλυτική αναμόρφωση για παραγωγή αρωματικών, τα οποία αυξάνουν περεταίρω τον αριθμό οκτανίου της βενζίνης. Το μεσαίο κλάσμα μετά την υδρογονοεπεξεργασία είναι έτοιμο για χρήση σε ντίζελ. Το κλάσμα των κεριών χωρίζεται σε ελαφριά αέρια, νάφθα και κλάσμα έτοιμο για ντίζελ. (Speight J. G., 2011)

Η FT ερευνάται ακόμα ώστε να γίνει πιο αποτελεσματική και να δίνει περισσότερους υδρογονάνθρακες με το επιθυμητό μήκος. Δύο τρόποι βελτίωσης της που έχουν προταθεί είναι οι εξής. Ο 1^{ος} αφορά τον καταλύτη και εξετάζεται η εισαγωγή ζεόλιθων ως υποστρώματα, οι οποίοι έχουν συγκεκριμένο μέγεθος πόρων ώστε να περιορίσουν την ανάπτυξη των αλυσίδων υδρογονανθράκων πέρα από το επιθυμητό μήκος. Ο 2^{ος} αφορά την γενική απόδοση της αντίδρασης στον αντιδραστήρα και είναι η εφαρμογή μιας εκλεκτικής προς το νερό μεμβράνης μέσα σε αυτόν. Η μεμβράνη θα επιτρέπει μόνο στο νερό που παράγεται να διαφεύγει, σπρώχνοντας έτσι την αντίδραση προς τους υδρογονάνθρακες.

Μια από τις κατάλληλες διεργασίες για FT αναλύεται στην ενότητα "Προσομοίωση και μελέτη διεργασιών".

Sabatier reaction

Η αντίδραση Sabatier είναι η αντίδραση πλήρους οξείδωσης του CO₂ προς σχηματισμό μεθανίου με την παρουσία καταλύτη νικελίου, ρουθηνίου ή αλουμίνης. Είναι η αντίδραση υδρογόνωσης CO₂ που απαιτεί το μεγαλύτερο ποσό H₂ και είναι έντονα εξώθερμη.



Εξίσωση 7. Αντίδραση Sabatier

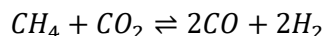
Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή αμμωνίας για την μετατροπή των CO/CO₂ που βρίσκονται σε ίχνη στις τροφοδοσίες H₂. Έτσι, μετατρέπονται σε CH₄, το οποίο είναι πολύ λιγότερο επιβλαβές για τους καταλύτες.

Το μεθάνιο έχει την δυνατότητα ανταγωνισμού του υδρογόνου ως πηγή ενέργειας λόγω της ευκολότερης και φθηνότερης διαχείρισης του και την καλύτερη συμβατότητα με τα τωρινά συστήματα διανομής/αποθήκευσης/αξιοποίησης. Επίσης, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι το μεθάνιο συμβάλλει περισσότερο στο φαινόμενο του θερμοκηπίου από το CO₂. Οπότε, αν αξιοποιηθεί αυτή η αντίδραση για την παραγωγή τεχνητού φυσικού αερίου, τότε είναι ζωτικής σημασίας να μην υπάρχουν διαρροές μεθανίου προς το περιβάλλον, δηλαδή τα συστήματα να είναι κλειστού κύκλου. Αυτός είναι ένας από τους λόγους που έχουν προταθεί καινούργιοι κανόνες/αρχές για τον εκσυγχρονισμό των τωρινών συστημάτων διαχείρισης φυσικού αερίου για την μείωση των διαρροών. (Vogt, Monai, Kramer, & Weckhuysen, 2019)

Λόγω της υψηλής οξειδωσης του άνθρακα, η αναγωγή του απαιτεί 8 ηλεκτρόνια που σημαίνει ότι περιορίζεται σημαντικά η κινητική της αντίδρασης και απαιτούνται καταλύτες με μεγάλους ρυθμούς και μεγάλες εκλεκτικότητες. Οι καταλύτες έχουν ως βάση το νικέλιο συνήθως. Σε θερμοκρασίες των 700 K έχουν επιτευχθεί μετατροπές πάνω από 95% με εκλεκτικότητες που αγγίζουν το 100%. Ωστόσο, για την εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα θα πρέπει η παραγωγή υδρογόνου να γίνεται μέσω ανανεώσιμων πηγών με ηλεκτρόλυση, λόγω της απαίτησης μεγάλων ποσοτήτων. (Snoeckx & Bogaerts, 2017)

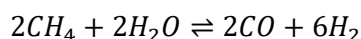
Αναμόρφωση για παραγωγή syngas

Ο βασικός τύπος αναμόρφωσης του CO₂ είναι η λεγόμενη ξηρή αναμόρφωση με σκοπό την παραγωγή syngas. Αντιδράνε το CO₂ και το μεθάνιο, τα οποία είναι και τα δύο σημαντικοί παράγοντες στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, προς παραγωγή CO και H₂ που μπορούν να αξιοποιηθούν πλήρως με άλλες μεθόδους. Ωστόσο, είναι μια αρκετά ενεργοβόρα αντίδραση, διότι χρειάζεται θερμοκρασίες της τάξεως των 800-1000 °C για να επιτευχθούν λογικές μετατροπές.



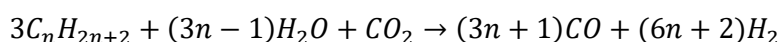
Εξίσωση 8. Ξηρή αναμόρφωση του CO₂

Η ξηρή αναμόρφωση δίνει syngas με λόγο H₂/CO=1. Ταυτόχρονα όμως λαμβάνει χώρα και η RWGS, η οποία ελαττώνει τον λόγο αυτό. Οι τιμές γύρω στο ένα είναι κατάλληλες για παραγωγή ελαφριών αέριων υδρογονανθράκων μέσω Fischer-Tropsch. Ωστόσο, το syngas συνήθως απαιτείται να έχει λόγο H₂/CO από 1.6 έως 2. Το μειονέκτημα του χαμηλού περιεχομένου σε H₂ μπορεί να ξεπεραστεί με την ταυτόχρονη εφαρμογή της υγρής αναμόρφωσης του μεθανίου (steam reforming).



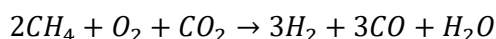
Εξίσωση 9. Υγρή αναμόρφωση μεθανίου

Το σύστημα αυτών των δύο αντιδράσεων ονομάζεται *bireforming* και δίνει *syngas* με λόγο $H_2/CO=2$. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι ίδιοι καταλύτες για την εκάστοτε αντίδραση μαζί. Με αυτό τον τρόπο μπορούν να συνεχιστούν να εκμεταλλεύονται τα αποθέματα μεθανίου. Πιο συγκεκριμένα το φυσικό αέριο, το οποίο περιέχει και μεγαλύτερους άνθρακες από το μεθάνιο που μπορούν επίσης να υποστούν *bireforming*. Αυτή η μέθοδος έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να εφαρμοστεί τοπικά στα πηγάδια φυσικού αερίου, καθώς το συνοδεύουν και μεγάλες ποσότητες CO_2 .



Εξίσωση 10. Γενική μορφή bireforming

Το *bireforming* μπορεί να πάει ένα βήμα παραπέρα στο λεγόμενο *autothermal/tri-reforming*. *Tri-reforming* χρησιμοποιείται στην παραγωγή αμμωνίας και στην FT. Σε αυτό το σύστημα συνδυάζεται και η μερική οξείδωσή του μεθανίου με οξυγόνο. Παράγεται *syngas* με λόγο $H_2/CO=1$, χαμηλότερο δηλαδή από το *bireforming*. Όμως, το *tri-reforming* έχει δύο πλεονεκτήματα. Λόγω της οξείδωσης του μεθανίου με το οξυγόνο παράγεται θερμότητα που συμβάλλει στις άλλες δύο αντιδράσεις που είναι ενδόθερμες, μειώνοντας την απαίτηση σε ενέργεια. Επίσης, η οξείδωση με οξυγόνο μειώνει σημαντικά την εναπόθεση άνθρακα στον καταλύτη.

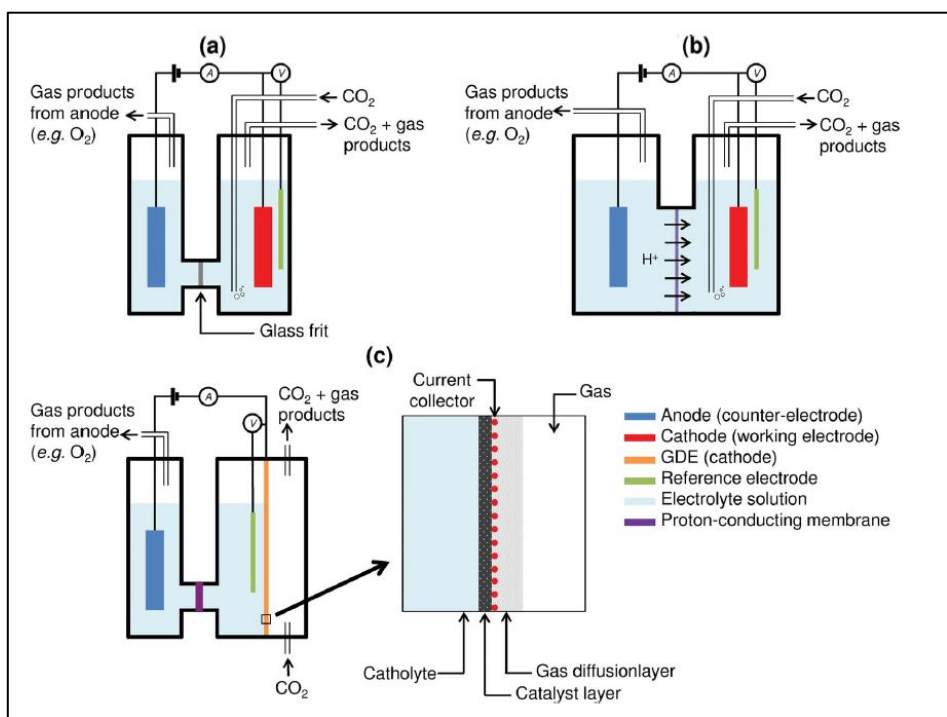


Εξίσωση 11. Tri-reforming συνολικά

Όλες οι παραπάνω αντιδράσεις απαιτούν ενέργεια σε μορφή θερμότητας. Αυτή μπορεί να προμηθευτεί με την καύση ενός μέρους του μεθανίου. Το παραγόμενο CO_2 μπορεί στην συνέχεια να ανακυκλωθεί σαν τροφοδοσία. (Olah, Goepfert, & Prakash, *Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons*, 2009) (Speight J. G., 2014)

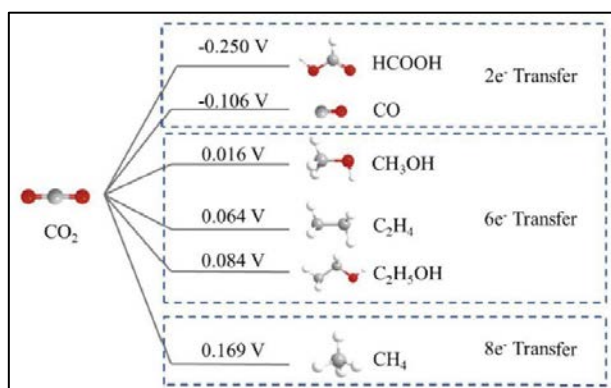
Ηλεκτροχημική αναγωγή

Η ηλεκτροχημική αναγωγή του CO_2 είναι μια κατηγορία μεθόδων μετατροπής που χρειάζεται ακόμα να γίνει μεγάλη πρόοδος ως προς τα ηλεκτρόδια, τους ηλεκτρολύτες και τον σχεδιασμό του αντιδραστήρα για να μπορέσει γίνει εμπορικά έτοιμη. Η αντίδραση μπορεί να γίνει με την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας πάνω σε στερεά ηλεκτρόδια ή πάνω σε ομογενή καταλύτη, ο οποίος συμμετέχει στην ανταλλαγή ηλεκτρονίων με τα ηλεκτρόδια. Στην Εικόνα 29 παρουσιάζονται οι πιο κοινοί τύποι κελίων.



Εικόνα 29. Τύποι ηλεκτρολυτικών κελιών για την ηλεκτροχημική αναγωγή του CO_2 . α) Κελί δύο διαμερισμάτων, β) Κελί με μεμβράνη πρωτονίων γ) Κελί με ηλεκτρόδιο τύπου διάχυσης αερίων

Η ηλεκτροχημική αναγωγή του CO_2 χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, ανάλογα αν το διάλυμα στο οποίο λαμβάνει χώρα είναι υδατικό ή όχι. Το μεθανικό οξύ (HCOOH) είναι το βασικό προϊόν σε υδατίνα διαλύματα CO_2 . Στα υδατίνα διαλύματα τίθεται το θέμα της διαλυτότητας του CO_2 στο νερό, η οποία είναι χαμηλή σε κανονικές συνθήκες. Για να αυξηθεί η διαλυτότητα, άρα και ο ρυθμός της αντίδρασης, πρέπει να αυξηθεί η πίεση και να μειωθεί η θερμοκρασία. Υπό υψηλές πιέσεις η αναγωγή του CO_2 δίνει σαν βασικά προϊόντα HCOOH , CO , H_2 και σε ίχνη CH_4 και C_2 υδρογονάνθρακες. (Zhang, Zhang, & Liu, 2019)

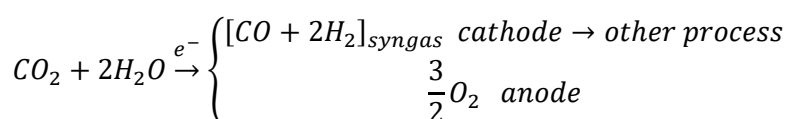


Εικόνα 30. Προϊόντα μετατροπής CO_2 σε υδατικά ηλεκτροχημικά κελιά

Ο άλλος τρόπος αναγωγής του CO_2 είναι σε μη υδατικά διαλύματα, όπως το διμεθυλομεθαναμίδιο ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}$) που έχει 20 φορές μεγαλύτερη διαλυτότητα για το CO_2

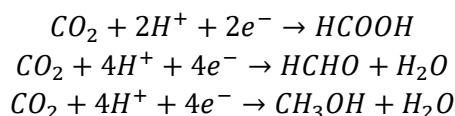
από το νερό, το ανθρακικό προπυλένιο (C₄H₆O₃) και η ΜΕΟΗ, τα οποία έχουν 5 και 8 φορές μεγαλύτερη διαλυτότητα αντίστοιχα. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαλυτότητα σε CO₂, τόσο μεγαλύτερη είναι η απαιτούμενη πυκνότητα ρεύματος, όμως η χαμηλή ηλεκτρολυτική αγωγιμότητα προκαλεί μεγάλες ωμικές απώλειες. Για να επιτευχθεί μια ισορροπία σε αυτά, συνήθως χρησιμοποιείται μεθανόλη.

Μια ελκυστική χρήση της ηλεκτροχημικής αναγωγής είναι η παραγωγή syngas με λόγο H₂/CO=2 για χρήση σε άλλες διεργασίες. Ο διαλύτης μπορεί να είναι νερό ή μεθανόλη. Ταυτόχρονα στο άλλο ηλεκτρόδιο παράγεται οξυγόνο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για καύση. Η πίεση θα είναι αυξημένη όχι μόνο για την αύξηση της διαλυτότητας του CO₂ αλλά και για να μπορέσει το παραγόμενο αέριο να σταλθεί σε άλλες διεργασίες. Και αυτή η μέθοδος παρουσιάζει χαμηλές αποδόσεις που πρέπει να ξεπεραστούν.



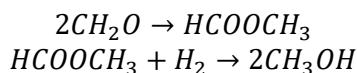
Εξίσωση 12. Ηλεκτροχημική αναγωγή CO₂ προς παραγωγή syngas

Η μεθανόλη είναι ένα τα βασικά προϊόντα που είναι επιθυμητά μέσω ηλεκτροχημικής ανάγωγης. Ωστόσο, είναι κινητικά πολύπλοκη αντίδραση και χρειάζονται πιο αποδοτικοί ηλεκτροκαταλύτες. Ταυτόχρονα με την μεθανόλη παράγονται μαζί φορμαλδεΰδη και HCOOH.



Εξίσωση 13. Αντιδράσεις κατά την ηλεκτροχημική αναγωγή προς μεθανόλη

Κάνοντας χρήση καταλυτών TiO₂ ή ZrO₂ μπορεί να γίνει διμερισμός του HCHO για να δώσει HCOOCH₃, το οποίο στην συνέχεια υδρογονώνεται σε μεθανόλη.

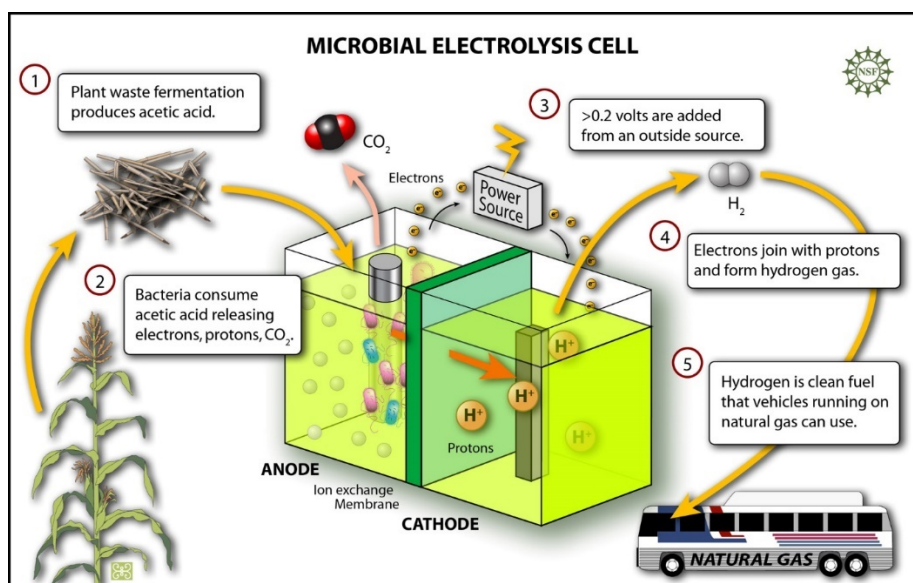


Εξίσωση 14. Αντιδράσεις με χρήση καταλύτη TiO₂ ή ZrO₂

Εξετάζεται επίσης η περίπτωση παραγωγής υδρογονανθρακικών αλυσίδων και άλλων αλκοολών μέσω ηλεκτροχημικής αναγωγής. Όμως, για να είναι συμφέρουσα αυτή η τακτική θα πρέπει η αναγωγή να μην γίνεται σε διαλύτες, ώστε να μην χρειάζεται επιπλέον διεργασία για τον διαχωρισμό τους. Μια μέθοδος είναι η αναγωγή του CO₂ στην αέρια φάση κάνοντας χρήση ηλεκτροδίων άνθρακα με νανοδομές υπό την μορφή μεμβρανών που θα ανταλλάσσουν πρωτόνια με το CO₂. Οι αποδόσεις είναι αρκετά μικρές, αλλά έτσι μπορούν να παραχθούν υδρογονάνθρακες και αλκοόλες μέχρι C₉-C₁₀.

Μια ξεχωριστή εφαρμογή για την ηλεκτροχημική αναγωγή του CO₂, είναι αυτή των MEC (Microbial electrolysis cells). Αυτά τα κελιά έχουν την δυνατότητα να παράγουν υδρογόνο ή μεθάνιο με την παροχή ρεύματος σε οργανικό φορτίο. Αποτελείται από μια άνοδο και

μια βιο-κάθοδο και διαχωρίζονται από μια μεμβράνη πρωτονίων. (Kondratenko, Mu, Baltrusaitis, Larrazabal, & P´erez-Ramírez, 2012)



Εικόνα 31. Μικροβιολογικό κελί MEC για παραγωγή υδρογόνου

Στην Εικόνα 31 παρουσιάζεται ο τρόπος λειτουργίας ενός MEC για την παραγωγή υδρογόνου. Με παρόμοιο τρόπο λειτουργεί ένα MEC για την μετατροπή CO₂. Στην άνοδο λαμβάνει χώρα κάποια αντίδραση οξείδωσης από τους μικροοργανισμούς, για παράδειγμα της οξικής ένωσης CH₃COO⁻ από βιομάζα ή νερού, οι οποίες παράγουν CO₂ ή O₂ αντίστοιχα, και πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Ηλεκτρόνια φεύγουν από την άνοδο προς την κάθοδο μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος. Παράλληλα, πρωτόνια και κατιόντα μεταναστεύουν μέσω της μεμβράνης. Στην κάθοδο ένα ειδικό ηλεκτρόδιο παράγει μεθάνιο από CO₂. Αυτή είναι μια αντίδραση υδρογόνωσης που καταλύεται από ειδικούς μικροοργανισμούς (hydrogenotrophic methanogens). Όλη η αντίδραση δεν ευνοείται θερμοδυναμικά, για αυτό επιβάλλεται επιπλέον δυναμικό από το εξωτερικό κύκλωμα. (Eerten-Jansen, Heijne, Buisman, & Hamelers, 2011)

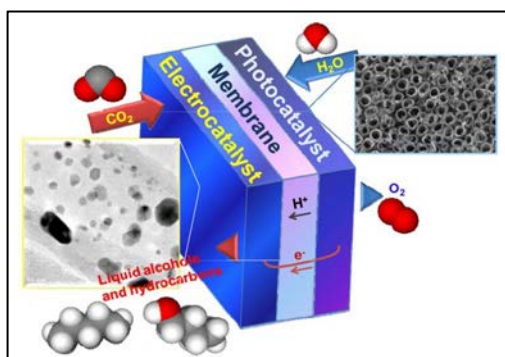
Γενικά, υπάρχουν 5 λόγοι για του οποίους δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα η ηλεκτροχημική αναγωγή του CO₂.

- 1) Μεγάλα υπέρ-ηλεκτρικά δυναμικά (overpotential), δηλαδή απαιτούνται μεγαλύτερα ηλεκτρικά δυναμικά στην πράξη για την εκτέλεση μιας αντίδρασης απ' ό,τι προβλέπεται θερμοδυναμικά. Συνδέεται άμεσα με την απόδοση του κελίου στο ηλεκτρικό δυναμικό.
- 2) Χαμηλές συγκεντρώσεις CO₂ σε κανονικές συνθήκες.
- 3) Για ομογενείς ηλεκτρολύτες θα πρέπει να προστεθούν βήματα διαχωρισμού του προϊόντος.
- 4) Η γρήγορη απενεργοποίηση των ηλεκτροδίων από άλλες ενώσεις.
- 5) Χαμηλές αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών.

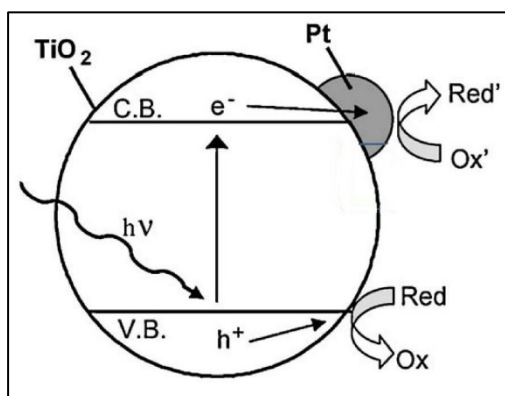
(Centi & Perathoner, 2009) (Olah, Goeppert, & Prakash, Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons, 2009)

Φωτοηλεκτροχημική αναγωγή

Η φωτοκατάλυση, αν και είναι γνωστή από το 70', έχει προοδεύσει πολύ σαν τεχνολογία, όμως όχι ώστε να φτάσει σε εμπορικό επίπεδο. Αυτό δεν έχει γίνει ακόμα, διότι τα υλικά που χρησιμοποιούνται παρουσιάζουν χαμηλή απόδοση ως προς τα φωτόνια με αποτέλεσμα οι ταχύτητες των αντιδράσεων να είναι χαμηλές. Ταυτόχρονα, η αξιοποίηση τέτοιων αντιδράσεων απαιτεί και ειδικά κατασκευασμένους αντιδραστήρες, αφού πρέπει να ληφθούν υπόψιν στον σχεδιασμό τα φαινόμενα μεταφοράς, άλλα και η βέλτιστη έκθεση των καταλυτών στο φως. Για αυτό, υπάρχει ακόμα ανάγκη για την κατασκευή πρακτικών συστημάτων φωτοκατάλυσης που θα μπορούν να εφαρμοστούν σε μεγαλύτερη κλίμακα. Η φωτοκατάλυση έχει διάφορες εφαρμογές, όπως διαχωρισμός νερού, αναγωγή CO₂, καθαρισμός αέριων και υγρών ρευμάτων και στην συνθετική χημεία.



Εικόνα 33. Φωτοκαταλυτική αναγωγή CO₂ με μεμβράνη

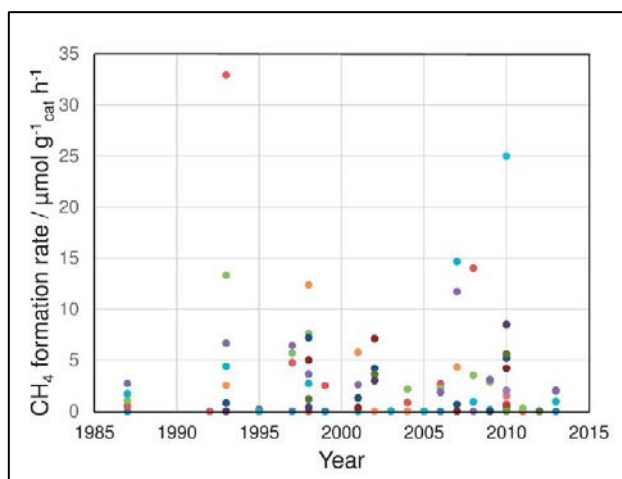


Εικόνα 32. Short-circuited PEC

Στην μέθοδο αυτή είναι προτιμότερο σαν πηγή φως να χρησιμοποιείται η ηλιακή ακτινοβολία. Στην βασική διάταξη γίνεται χρήση μιας φωτο-ηλεκτροκαταλυτικής συσκευής (PEC). Η άνοδος αποτελείται από έναν φωτοκαταλύτη που προάγει την οξείδωση του νερού για παραγωγή πρωτονίων και ηλεκτρονίων, τα οποία πρωτόνια περνάνε μέσα από μια διαχωριστική μεμβράνη. Στην άλλη μεριά της μεμβράνης υπάρχει ένας ηλεκτροκαταλύτης που τα χρησιμοποιεί για την αναγωγή του CO₂ σε αλκοόλες και υδρογονάνθρακες. Η αρχή λειτουργίας αυτή φαίνεται στην Εικόνα 33. Ένα άλλο είδος συσκευής λειτουργεί με την ίδια αρχή με το προηγούμενο, μόνο που αντί για μεμβράνη υπάρχει ένα ημιαγώγιμο ηλεκτρόδιο που έχει τους καταλύτες κολλημένους στην κάθε μεριά. Το ηλεκτρόδιο αυτό απορροφάει ακτινοβολία και την διαχέει στους φωτοκαταλύτες, ενώ ταυτόχρονα αφήνει ελεύθερη την μετακίνηση μόνο των πρωτονίων μέσω ειδικών καναλιών και όχι άλλων προϊόντων. Ένα ακόμα πιο ιδιαίτερο κελί είναι το short-circuited PEC, στο οποίο ο

φωτοκαταλύτης βρίσκεται σε μορφή σφαιριδίων και στην επιφάνεια του στηρίζεται ο ηλεκτροκαταλύτης. (Εικόνα 32)

Η χρήση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων για την μετατροπή CO₂ σε υδρογονάνθρακες παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Θεωρείται μια αρκετά υποσχόμενη τεχνολογία μακροπρόθεσμα για την δέσμευση της ηλιακής ενέργειας σε χημικές ενώσεις για χρήση ως καύσιμα. Ωστόσο, η πρόοδος ως προς την απόδοση αυτών των αντιδράσεων δεν είναι ικανοποιητική. Στην Εικόνα 34 φαίνεται η πρόοδος των ερευνών μέσα στα χρόνια πάνω στην παραγωγή μεθανίου. (Kondratenko, Mul, Baltrusaitis, Larrazábal, & P´erez-Ramírez, 2012)



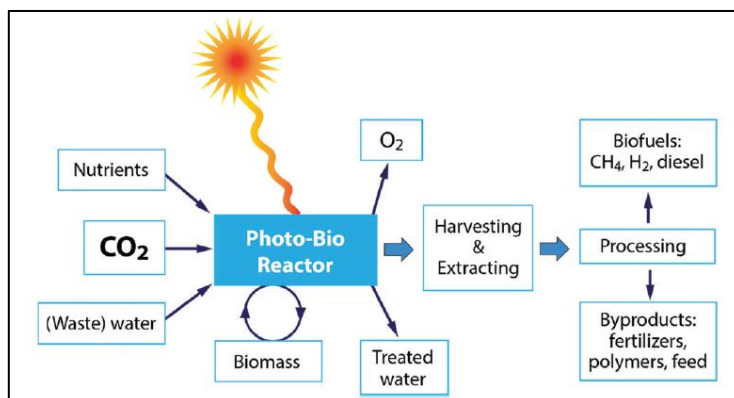
Εικόνα 34. Ρυθμός παραγωγής μεθανίου από CO₂ μέσω φωτοκατάλυσης συναρτήσει της χρονιάς δημοσίευσής κάθε έρευνας.

Η φωτοκατάλυση έχει μεγάλες προοπτικές σαν μέθοδος, διότι έχει την δυνατότητα να χρησιμοποιήσει την σημαντικότερη πηγή ανανεώσιμης ενέργειας, την ηλιακή ακτινοβολία, για την απευθείας μετατροπή του CO₂ σε καύσιμα. Έτσι, θα παρακαμφθούν διάφορα στάδια μετατροπής που μειώνουν την “ποιότητα” της ενέργειας. Για να γίνει αυτό όμως πρέπει να εφευρεθούν οι κατάλληλοι καταλύτες.

Βιολογική μετατροπή

Μια από τις πιο ελκυστικές μεθόδους για την παραγωγή βιοκαυσίμων από CO₂ είναι μέσω της φωτοσύνθεσης. Η φωτοσύνθεση μπορεί να πραγματοποιηθεί από μικροάλγη. Τα μικροάλγη είναι μονοκύτταρη οργανισμοί που αναπτύσσονται σε φρέσκο ή θαλασσινό νερό. Η ανάπτυξη τους είναι δυνατή με την χρήση ηλιακής ακτινοβολίας, CO₂ και ανόργανων νιτρικών ενώσεων. Μπορούν να αξιοποιήσουν το CO₂ τόσο από την ατμόσφαιρα όσο και από τις βιομηχανικές εκπομπές. Επίσης, τα μικροάλγη παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόδοση στην φωτοσύνθεση από ‘τι τα φυτά της στεριάς και έχουν το σημαντικό πλεονέκτημα ότι δεν δεσμεύουν καλλιεργήσιμη γη. Η απόδοση αυτή όμως αντισταθμίζεται από τα υπόλοιπα κόστη των εγκαταστάσεων.

Η βιομάζα που παράγεται χρησιμοποιείται κυρίως για καύσιμα, άλλα έχει και άλλες εφαρμογές. Πρωτεΐνες, χημικά είδη, συστατικά για τρόφιμα και καλλυντικά, τροφή για ζώα και λιπάσματα είναι κάποιες από αυτές.



Εικόνα 35. Αξιοποίηση CO₂ μέσω μικροάλης

Η ανάπτυξη τους μπορεί να γίνει είτε σε ανοιχτού τύπου λίμνες ή σε ημίκλειστους φωτοβιοαντιδραστήρες, στους οποίους οι συνθήκες είναι πιο ευκολά ρυθμιζόμενες και έχουν μεγαλύτερη παραγωγή. Ωστόσο, το κόστος τους μπορεί να είναι μέχρι και 10 φορές υψηλότερο από του ανοιχτού τύπου. Μια 3^η τεχνολογία, που έχει αναπτυχθεί πιο πρόσφατα, είναι αυτή των κάθετων επίπεδων πάνελ που κατασκευάζονται από πολυαιθυλένιο και τα κόστη τους είναι αρκετά χαμηλά.



Εικόνα 36. Τρόποι ανάπτυξης μικροάλης. Αριστερά : ανοιχτού τύπου λίμνης, Μέση : ημίκλειστοι αντιδραστήρες, Δεξιά : κάθετα πάνελ πολυαιθυλενίου

Κάποια είδη άλης μπορούν να αναπτυχθούν σε αλατόνερο, αποφεύγοντας έτσι τον ανταγωνισμό για φρέσκο νερό με τον αγροτικό τομέα. Ταυτόχρονα μπορεί να γίνει χρήση και υδατικών απόβλητων που περιέχουν ενώσεις θρεπτικές για τα άλη. Στην περίπτωση αλατόνερου θα πρέπει να εφαρμοστούν συστήματα ελέγχου της συγκέντρωσης των αλάτων, διότι μεγάλες ποσότητες νερού διεκφεύγουν λόγω εξάτμισης. Η συγκομιδή περιέχει μεγάλες ποσότητες νερού. Αυτές πρέπει να διαχωριστούν και μετά να

ανακυκλωθούν. Ο διαχωρισμός γίνεται με φυγοκέντρηση, επίπλευση ή μεμβράνες. Η διαδικασία αυτή ευθύνεται για το 20-30% του συνολικού κόστους παραγωγής.

Τα άλγη χρειάζονται για την ανάπτυξη τους ανόργανες ενώσεις αζώτου και φωσφόρου. Αυτές περιλαμβάνονται σε αζωτούχα λιπάσματα, τα οποία όμως παράγονται από την καύση ορυκτών καυσίμων λόγω της μεγάλης απαίτησης σε ενέργεια. Όμως, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι τροφοδοσίες μπορούν να είναι και εκπομπές από εργοστάσια παραγωγής ενέργειας. Αυτό έχει δύο πλεονεκτήματα. Τα στοιχεία NO_x μπορούν να μετατραπούν σε νιτρικά άλατα και να αποτελέσουν τροφή για τα άλγη. Ταυτόχρονα, μπορεί να ανακτηθεί θερμότητα από αυτές για την συντήρηση της θερμοκρασίας. Τα συστήματα ανάμιξης είναι επίσης πολύ σημαντικά για την αποτελεσματική έκθεση των καλλιεργειών στον ήλιο και την ομογενή συγκέντρωση των θρεπτικών συστατικών που ανταλλάσσονται με τις αέριες τροφοδοσίες. Ωστόσο, η ανάμιξη απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας.

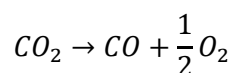
Όσο περνάνε σε μεγαλύτερη κλίμακα, τόσο αυτά τα συστήματα γίνονται δυσκολότερα στον έλεγχο των συνθηκών. Επίσης, η εύκολη μόλυνση που μπορούν να υποστούν καθιστά λίγα τα είδη που μπορούν να αναπτυχθούν. Συστήματα αυστηρού ελέγχου της ροής τροφοδοσίας του CO_2 πρέπει να εγκατασταθούν, αλλιώς μεγάλες ποσότητες CO_2 θα διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα.

Παρόλες τις προοπτικές που έχει αυτή μέθοδος, υπάρχουν ακόμα προβλήματα που πρέπει να λυθούν. Για παράδειγμα, οι εγκαταστάσεις απαιτούν ένα σημαντικό μέγεθος γης, το οποίο δεν είναι πάντα διαθέσιμο κοντά στις βιομηχανίες για την αξιοποίηση των εκπομπών τους. Τα κόστη εξακολουθούν να είναι πιο ακριβά σε σχέση με τον κλασικό τρόπο παραγωγής καυσίμων. Βραχυπρόθεσμα, για να μπορέσει να αρχίσει να είναι ελκυστική θα πρέπει να εφαρμοστεί σε συνδυασμό με τον καθαρισμό αποβλήτων και την παραγωγή λιπασμάτων. Σε επόμενο στάδιο θα μπορεί να συνδυαστεί με μεγαλύτερης αξίας διεργασίες, όπως παραγωγή βιοπολυμερών. Μακροπρόθεσμα, για να γίνει χρήση της αποκλειστικά για την παραγωγή καυσίμων, επιπλέον έρευνες για την μείωση του κόστους στην καλλιέργεια και συγκομιδή είναι αναγκαίες. (Snoeckx & Bogaerts, 2017) (Styring & Jansen, 2011)

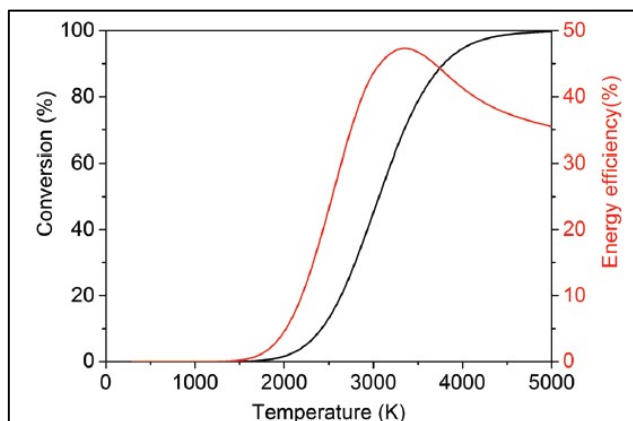
Θερμοχημική μετατροπή

Η άμεση θερμοχημική μετατροπή του CO_2 αφορά την μετατροπή του σε CO και O_2 , ενώ υπάρχει και η έμμεση μέθοδος που έχει διαφορετική αρχή λειτουργίας. Και στις δύο περιπτώσεις γίνεται εκμετάλλευση της θερμικής ενέργειας της ηλιακής ακτινοβολίας, σε αντίθεση με τις φωτοχημικές, όπου συμμετέχουν στην ίδια την αντίδραση τα φωτόνια.

Στην άμεση μέθοδο γίνεται χρήση θερμικής ενέργειας για την απευθείας διάσπαση του δεσμού. Η αντίδραση είναι ισχυρά ενδόθερμη και απαιτούνται μεγάλα ποσά ενέργειας για την ενεργοποίηση της.



Εξίσωση 15. Θερμοχημική διάσπαση CO₂

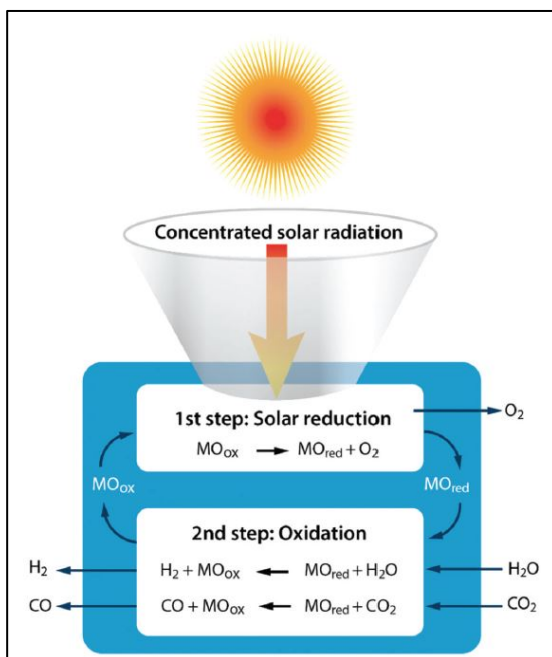


Εικόνα 37. Μετατροπή και ενεργειακή απόδοση της αντίδρασης διάσπασης του CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 37, οι απαιτούμενες θερμοκρασίες για την επίτευξη αποδεκτών μετατροπών είναι πολύ υψηλές. Είναι προτιμότερο η αντίδραση να τείνει προς τα δεξιά με την αφαίρεση κάποιου από τα προϊόντα. Η εφαρμογή μεμβράνης είναι μια από τις προτεινόμενες λύσεις. Συνυπολογίζοντας όμως και την αραίωση που γίνεται συνήθως στην αέρια τροφοδοσία του CO₂, τότε η συνολική απόδοση ελαττώνεται. Για να είναι ενεργειακά συμφέρουσα η διεργασία, θα πρέπει η θερμική ενέργεια να προσδίδεται μέσω ηλιακής ακτινοβολίας. Οι συνολικές μετατροπές που έχουν επιτευχθεί είναι από 0.5 έως 6%. Για να μπορέσει μια τέτοια τεχνολογία να φθάσει σε εμπορικό επίπεδο οι αποδόσεις θα πρέπει να είναι τουλάχιστον 12%. Ταυτόχρονα, τα υλικά που χρειάζονται για τέτοιες θερμοκρασίες έχουν υψηλό κόστος.

Εκτός από την απόδοση, υπάρχουν επιπλέον λόγοι που χρειάζεται να γίνει διαχωρισμός των προϊόντων. Αν το μίγμα των προϊόντων αφεθεί να ψυχθεί, τότε μέσω στοιχειωδών αντιδράσεων πραγματοποιείται η αντίστροφη αντίδραση για σχηματισμό του CO₂. Επίσης, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν, το μίγμα O₂/CO είναι επικίνδυνα εκρηκτικό, για αυτό πρέπει να διαχωριστούν για την αποφυγή ατυχημάτων. Μέχρι τώρα δεν υπάρχουν αρκετά αποτελεσματικές μέθοδοι διαχωρισμού O₂/CO σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες.

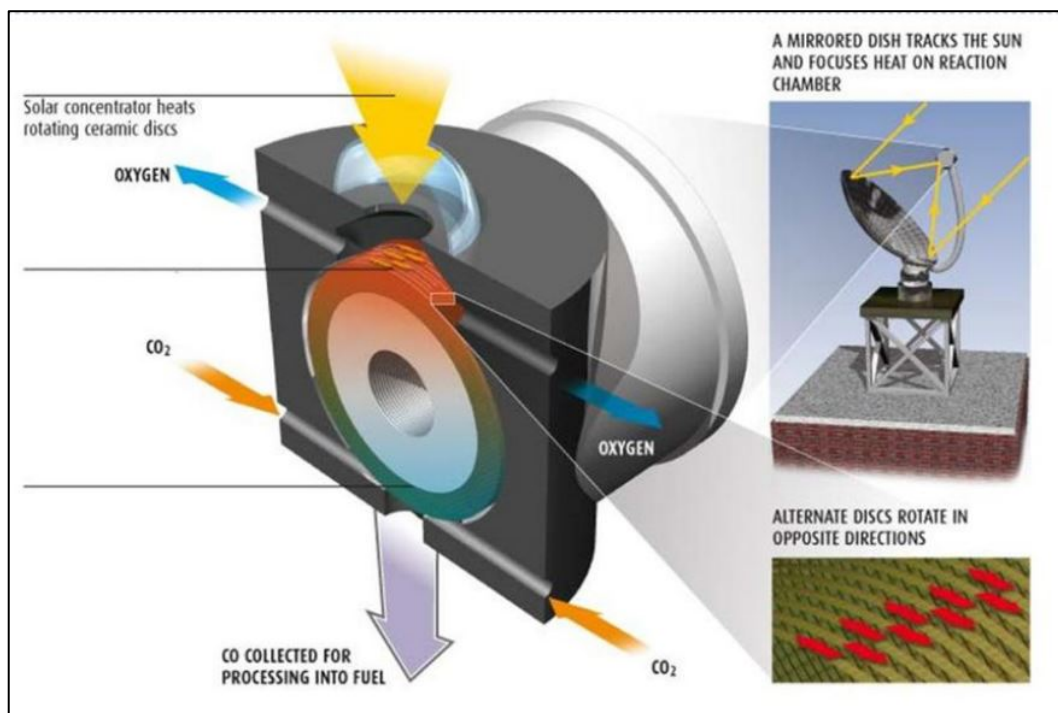
Το πρόβλημα του διαχωρισμού μπορεί να ξεπεραστεί με την έμμεση μέθοδο, που πραγματοποιείται σε δύο στάδια.



Εικόνα 38. Έμμεση θερμοχημική μετατροπή του CO₂

Στην Εικόνα 38 φαίνεται η αρχή λειτουργίας της έμμεσης μεθόδου. Το 1^ο βήμα είναι η θερμική αναγωγή μεταλλικών οξειδίων σε MO_{red} μέσω ηλιακής ακτινοβολίας. Τα μέταλλα είναι συνήθως Ce, Zn ή Fe. Στην συνέχεια, το 2^ο βήμα είναι η αντίδραση των μετάλλων αυτών με το CO₂, η οποία παράγει CO. Ταυτόχρονα με αυτήν, υπάρχει η δυνατότητα συνδυασμού με τον διαχωρισμό νερού που παράγει H₂, έχοντας έτσι сыngas έτοιμο για χρήση σε άλλες διεργασίες. Τα οξείδια των μετάλλων μετά γυρνάνε για την επανάληψη του 1^{ου} βήματος. Εκτός από την παραγωγή καθαρών ρευμάτων CO και O₂, η μέθοδος αυτή έχει το πλεονέκτημα ότι οι συνθήκες που επικρατούν είναι αρκετά χαμηλότερες

σε σχέση με την άμεση μέθοδο. Η τεχνική αυτή χωρίζεται περαιτέρω σε δύο κατηγορίες ανάλογα με το αν τα οξείδια παραμένουν σε στερεή μορφή κατά την ανάγνωση ή αν περνάνε στην αέρια φάση.



Εικόνα 39. Διάταξη CR5 για την έμμεση θερμοχημική μετατροπή του CO₂

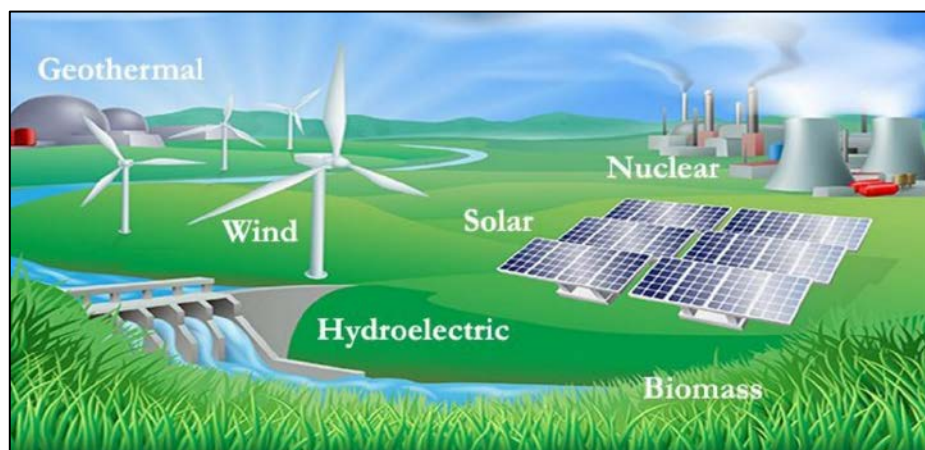
Στην Εικόνα 39 φαίνεται η εφαρμογή της έμμεσης μεθόδου στο σύστημα CR5. Αποτελείται από δίσκους που περιστρέφονται, όπου η μια μεριά θερμαίνεται στους 1500 °C μέσω ειδικών πιάτων που συγκεντρώνουν την ηλιακή ακτινοβολία, ενώ στην άλλη γίνεται ψύξη στους 1100 °C και αντίδραση με το CO₂. Είναι ζωτικής σημασίας η ψύξη και η θέρμανση να γίνονται ελεγχόμενα και με μεγάλη ακρίβεια για την σωστή λειτουργία. Σε αυτό βοηθάνε και οι ίδιες οι πλάκες, όπου κάθε επόμενη γυρνάει με αντίθετη φορά. Έτσι, σε κάθε μια από αυτές οι δύο γειτονικές πλάκες βοηθούν στην θέρμανση/ψύξη.

Γενικότερα, για να μπορέσει αυτή η τεχνολογία να εφαρμοστεί σε μεγαλύτερη κλίμακα χρειάζονται επιπλέον έρευνες ως προς την συμπεριφορά των οξειδίων αυτών σε υψηλές θερμοκρασίες και πως μεταβάλλεται η δομή τους και η απόδοση τους με το χρόνο. Τα οξείδια θα πρέπει να έχουν την δυνατότητα ανταλλαγής μεγαλύτερης ποσότητας οξυγόνου και να μπορούν να παραμένουν ενεργά για μεγάλο αριθμό κύκλων. Το ίδιο σημαντικό στις θερμοχημικές μεθόδους είναι η μείωση των θερμικών απωλειών κατά την διεργασία. Τέλος, οι μέθοδοι αυτοί εκμετάλλευσης της ηλιακής ακτινοβολίας μπορούν να συνδυαστούν με διεργασίες παραγωγής καυσίμων, όπως FT με το παραγόμενο syngas, για την συμβολή τους στην θέρμανση των αντιδραστήρων. (Snoeckx & Bogaerts, 2017) (Centi & Perathoner, 2009)

Βιωσιμότητα/Κύκλος άνθρακα

Ξεκινώντας με το κάρβουνο και στην συνέχεια με πετροχημικά προϊόντα, φυσικό αέριο και ορυκτά καύσιμα ο ανθρώπινος πολιτισμός αναπτύχθηκε με απίστευτους ρυθμούς μέσα σε λίγες δεκαετίες. Ωστόσο, η χρήση αυτών των πηγών ενέργειας αποτέλεσε την βάση αυτής της ανάπτυξης και είναι άρρητα δεμένη με την σωστή λειτουργία των κοινωνιών και την κάλυψη κάθε είδους αναγκών. Τα καύσιμα αυτά χρησιμοποιούνται στον τομέα μεταφορών, για θέρμανση, παρασκευή υλικών, όπως τα πλαστικά, παρασκευή φαρμάκων, ακόμα και για παραγωγή τροφίμων. Είναι πιο μεγάλη όσο ποτέ η ανάγκη για την εύρεση πηγών ενέργειας που θα μπορέσουν να αντικαταστήσουν τα ορυκτά καύσιμα. Γιατί, όχι μόνο πρέπει να καταπολεμηθεί η κλιματική αλλαγή, άλλα ταυτόχρονα είναι παγκοσμίως γνωστό ότι τα αποθέματα υδρογονανθράκων στην Γη θα εξαντληθούν κάποια στιγμή. Εκτιμάτε ότι με τους τωρινούς ρυθμούς κατανάλωσης, τα αποθέματα αυτά θα είναι επαρκή για 40-50 χρόνια. Επίσης, πρέπει να συνυπολογιστούν ο ρυθμός με τον οποίο μεγαλώνει ο παγκόσμιος πληθυσμός και οι όλο και μεγαλύτερες ανάγκες για καλύτερη ποιότητα ζωής. Οι νέες πηγές ενέργειας θα πρέπει να είναι βιώσιμες οικονομικά και να προάγουν μια κυκλική οικονομία.

Ενεργειακές πηγές εκτός των ορυκτών καυσίμων έχουν βρεθεί και χρησιμοποιούνται, άλλα σε αρκετά μικρότερη κλίμακα. Οι πιο βασικές φαίνονται στην Εικόνα 40.



Εικόνα 40. Εναλλακτικές πηγές ενέργειας

Οι πηγές αυτές μπορούν να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια για κάθε είδους ανάγκη και ταυτόχρονα το περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα είναι πολύ μικρότερο σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα. Όμως, αυτή η ενέργεια πρέπει να αποθηκευτεί σε κάποιο μέσο, διότι οι ανάγκες για ηλεκτρική ενέργεια μεταβάλλονται χρονικά άλλα και ανάλογα την τοποθεσία. Μια από τις υποψήφιες ενώσεις είναι το υδρογόνο, το οποίο αποτελεί και σημαντική ένωση για πάρα πολλές διεργασίες. Το υδρογόνο όμως είναι δύσκολο στην αποθήκευση και μεταφορά του, αφού πρέπει να ψυχθεί σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ή να συμπιεστεί σε μεγάλες πιέσεις. Έτσι, απαιτούνται μεγάλα ποσά ενέργειας, πολύ

εξειδικευμένα υλικά και αυξάνονται οι πιθανότητες για ατυχήματα. Επίσης, η δημιουργία υποδομών για μια οικονομία γύρω από το υδρογόνο είναι πολύ κοστοβόρα, ενώ άλλα υγρά καύσιμα όπως το DME και η μεθανόλη είναι πιο συμβατά με τα τωρινά συστήματα. Παρόλα αυτά, το υδρογόνο έχει ένα μεγάλο πλεονέκτημα. Είναι καύσιμο το οποίο δεν έχει άτομα άνθρακα στο μόριο του. Έτσι, όταν καίγεται δεν παράγεται CO₂. Στην περίπτωση παραγωγής του από υδρογονάνθρακες σε ειδικευμένα εργοστάσια, αυτό σημαίνει ότι όλες οι πηγές CO₂ είναι συγκεντρωμένες σε ένα σημείο, αντίθετα με τώρα που υπάρχουν πολυάριθμες μικρές εστίες, όπως τα οχήματα.

Γενικότερα, μια ένωση για να μπορέσει να παίξει τον ρόλο του εναλλακτικού καυσίμου θα πρέπει να απαντάει στα παρακάτω ερωτήματα.

- Διαθεσιμότητα
 - Υπάρχουν ήδη εγκαταστάσεις παραγωγής της ; Αν ναι, με τι μέγεθος παραγωγής ;
 - Υπάρχουν προηγούμενες υποδομές για την χρήση της ;
 - Ποια είναι η πρώτη ύλη για την παραγωγή της ;
- Οικονομικά
 - Ποια είναι τα κόστη παραγωγής και διανομής της ;
 - Ποιο είναι το κόστος δημιουργίας καινούργιων εγκαταστάσεων παραγωγής ;
 - Ποιο είναι το κόστος των πρώτων υλών ;
 - Ποιο είναι το κόστος μετατροπής του ήδη υπάρχοντα εξοπλισμού για την διαχείριση της, αν είναι δυνατόν, και ποιο για την αντικατάσταση με νέο ;
- Ασφάλεια
 - Είναι ασφαλής ο χειρισμός και η μεταφορά της ;
 - Μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα υγείας σε ανθρώπους και ζώα ;
- Περιβάλλον
 - Πως συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου ;
 - Στην περίπτωση ανεξέλεγκτης διαρροής, πως μπορεί να επηρεαστεί το περιβάλλον ;
- Τεχνολογία
 - Υπάρχουν εμπορικά διαθέσιμες τεχνολογίες ή ανερχόμενες που να μπορούν να κατεργαστούν αυτό το καύσιμο ; Είναι το ίδιο αποδοτικές ;
- Ευελιξία
 - Που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ; (Από απλή θέρμανση στο σπίτι και μεταφορές μέχρι για τροφοδοσία σε κελιά καυσίμου)

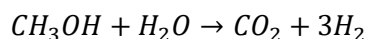
Οι μεγαλύτερες υποψήφιες ενώσεις είναι το DME και η μεθανόλη.

Μεθανόλη (ΜΕΟΗ)

Η μεθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλούς τομείς, όπως παραγωγή DME και MTBE, παραγωγή χημικών ειδών για φαρμακευτική χρήση, δημιουργία καυσίμων και

απευθείας χρήση σε κελιά καυσίμων (DMFC). Η κύρια μέθοδος παραγωγής της μέχρι σήμερα είναι με αναμόρφωση του φυσικού αερίου σε syngas. Η αγορά της μεθανόλης αυξάνεται κάθε χρονιά κατά 10% από το 2009 και θα συνεχίσει με αυτούς τους ρυθμούς μέχρι το 2026. Το 31% της ζήτησης αφορά την παραγωγή φορμαλδεΐδης και το 37% για την άμεση και έμμεση χρήση στον τομέα των καυσίμων. (Pérez-Fortes, Schöneberger, Boulamanti, & Tzimas, 2015)

Στον τομέα των εναλλακτικών καυσίμων, ο άμεσος ανταγωνιστής της μεθανόλης είναι το υδρογόνο. Το κόστος δημιουργίας υποδομών παραγωγής και διανομής της μεθανόλης είναι αρκετά μικρό σε σχέση με άλλες εναλλακτικές ενώσεις, όπως το υδρογόνο. Η μεθανόλη είναι πιο εύκολο και οικονομικό να μεταφερθεί από' τι το υδρογόνο. Στις περιπτώσεις που η χρήση υδρογόνου είναι αναγκαία τότε μπορεί να παραχθεί μέσω αναμόρφωσης της μεθανόλης. Έτσι, το υδρογόνο καταναλώνεται απευθείας χωρίς την ανάγκη αποθήκευσης του που είναι ακριβή, ενεργοβόρα και πιο επικίνδυνη. Ταυτόχρονα, η μεθανόλη στην υγρή της μορφή περιέχει περισσότερο υδρογόνο ανά λίτρο (99 gr/L) από' τι το συμπιεσμένο υδρογόνο (71 gr/L). Εξετάζονται τέτοιες πρακτικές για χρήση ακόμα και σε οχήματα. Ωστόσο, μέσω της αναμόρφωσης παράγεται και CO₂, όπου το συνολικό CO₂ που εκπέμπεται είναι παρόλα αυτά λιγότερο σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα.



Εξίσωση 16. Αναμόρφωση μεθανόλης προς παραγωγή υδρογόνου

Ένα άλλο πλεονέκτημα της μεθανόλης είναι ότι είναι βιοδιασπώμενη με μικρό χρόνο ζωής και είναι διαλυτή στο νερό. Ο χρόνος ημιζωής της σε υδάτινο περιβάλλον είναι της τάξης των λίγων ημερών, ενώ για υδρογονάνθρακες μπορεί να φτάσει από μήνες μέχρι χρόνια. Έτσι, στην περίπτωση ατυχημάτων κατά την μεταφορά το περιβαλλοντικό αποτύπωμα θα είναι πολύ μικρότερο.

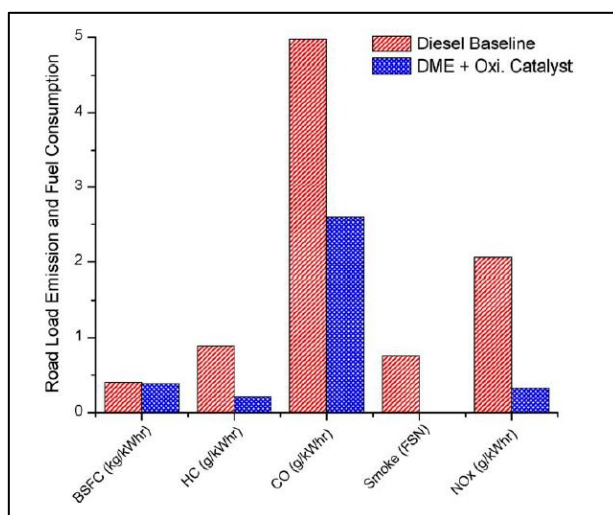
Η μεθανόλη είναι κατάλληλη για τις μηχανές εσωτερικής καύσης. Έχει την μισή ενεργειακή πυκνότητα από την βενζίνη, όμως ο αριθμός οκτανίου της είναι μεγαλύτερος στα 100 και RON ίσο με 107. Μπορεί να αντικαταστήσει εξ' ολοκλήρου την βενζίνη με κάποιες τροποποιήσεις στα συστήματα ή να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο. (Semelsberger, Borup, & Greene, 2005) (Olah, Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy, 2005)

Διμεθυλαιθέρας (Dimethyl ether - DME)

Κατά κύριο λόγο, οι πτητικές οργανικές ουσίες είναι επιβλαβείς για το περιβάλλον, όχι μόνο συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, άλλα μειώνουν και το διαθέσιμο όζον στην ατμόσφαιρα. Το DME συμβάλλει πιο έντονα στο φαινόμενο του θερμοκηπίου από το CO₂, όμως παραμένει πολύ μικρότερο χρονικό διάστημα στην ατμόσφαιρα. Έτσι, μακροπρόθεσμα το DME είναι λιγότερο επιβλαβές για το κλίμα.

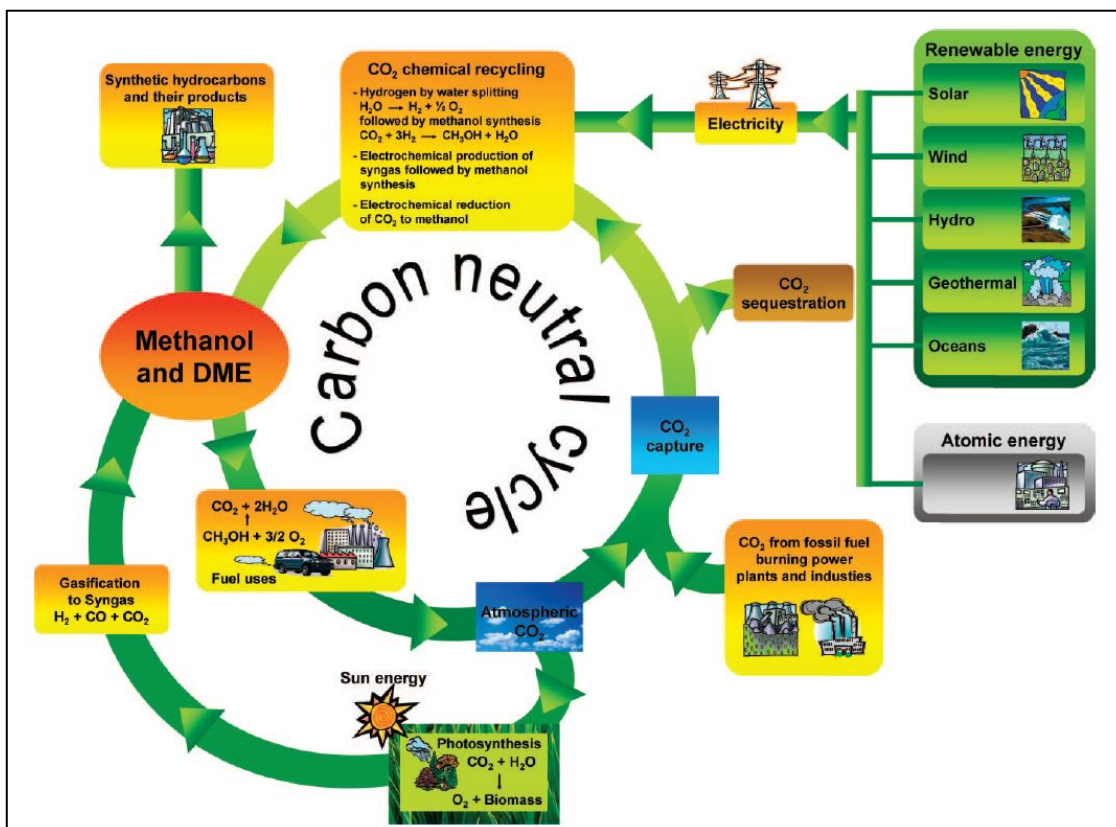
Η κατασκευή ενός δικτύου παραγωγής και διανομής DME έχει σχεδόν το ίδιο κόστος με της μεθανόλης. Το DME έχει το επιπλέον πλεονέκτημα ότι μπορούν χρησιμοποιηθούν οι ίδιες μέθοδοι και εξοπλισμοί με το LPG, λόγω των παρόμοιων ιδιοτήτων τους στην υγρή μορφή.

Το DME έχει δοκιμαστεί και αναγνωριστεί ως ένα από τα καλύτερα καύσιμα που μπορούν να αντικαταστήσουν το ντίζελ στον τομέα της μεταφοράς. Επιβαρύνει λιγότερο το περιβάλλον και οι κινητήρες είναι λιγότερο θορυβώδης. Όμως, θα πρέπει να γίνουν αλλαγές στα συστήματα αποθήκευσης του και διανομής του στο όχημα. Επίσης, ο αριθμός κετανίου του DME είναι 55-60, ενώ του ντίζελ 40-55. Στην Ασία ήδη έχει αντικατασταθεί μεγάλο ποσοστό του ντίζελ με DME.



Εικόνα 41. Εκπομπές καύσης ντίζελ και DME

Η μεθανόλη μαζί με το DME μπορούν να παίξουν σημαντικό ρόλο στην δημιουργία ενός κύκλου άνθρακα, όπου δεν θα συσσωρεύεται σε ένα στάδιο, όπως γίνεται τώρα με την ατμόσφαιρα. Όμως, μια από τις βασικές προϋποθέσεις είναι η ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε απόδοση άλλα και γενικότερα σε υποδομές.



Εικόνα 42. Κύκλος άνθρακα μέσω DME-MEOH

Στην Εικόνα 42 φαίνεται ο προτεινόμενος κύκλος άνθρακα. Ξεκινάει από την εισαγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στον κύκλο μέσω των ανανεώσιμων πηγών. Η ενέργεια αυτή, σε συνδυασμό με το CO₂ που έχει δεσμευτεί, χρησιμοποιείται για την δημιουργία υδρογόνου, μεθανόλης και DME. Η μεθανόλη και το DME στην συνέχεια μπορούν να παράγουν υδρογονάνθρακες για καύσιμα ή για άλλες χρήσεις. Τα καύσιμα που καίγονται θα εισάγουν στην ατμόσφαιρα CO₂. Επίσης, η ανεξαρτοποίηση από τα ορυκτά καύσιμα θα χρειαστεί πολλά χρόνια να γίνει, οπότε μέχρι τότε θα συνεχίσει να εισάγεται CO₂ λόγω αυτών. Μέρος του CO₂ μετατρέπεται σε βιομάζα από του φυτικούς οργανισμούς, η οποία μετά μπορεί να υποστεί αεριοποίηση προς syngas και μετά προς MEOH και DME. Οι τεχνολογίες δέσμευσης θα αναλάβουν την δημιουργία καθαρών ρευμάτων CO₂ από την ατμόσφαιρα και από εκπομπές καμινάδων. Ένα τμήμα του CO₂ θα αποθηκεύεται και το υπόλοιπο θα αποτελεί τροφοδοσία για τις διεργασίες μετατροπής, κλείνοντας έτσι τον κύκλο. (Semelsberger, Borup, & Greene, 2005) (Olah, Goerpert, & Prakash, Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons, 2009)

Η παραγωγή μεθανόλης και DME από το CO₂ μπορούν να αποτελέσουν μια “γέφυρα” μεταξύ των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και μιας κυκλικής οικονομίας που θα επιτρέψει στην ανθρωπότητα να ζήσει σε ισορροπία με το περιβάλλον για εκατοντάδες χρόνια.

Προσομοίωση και μελέτη διεργασιών

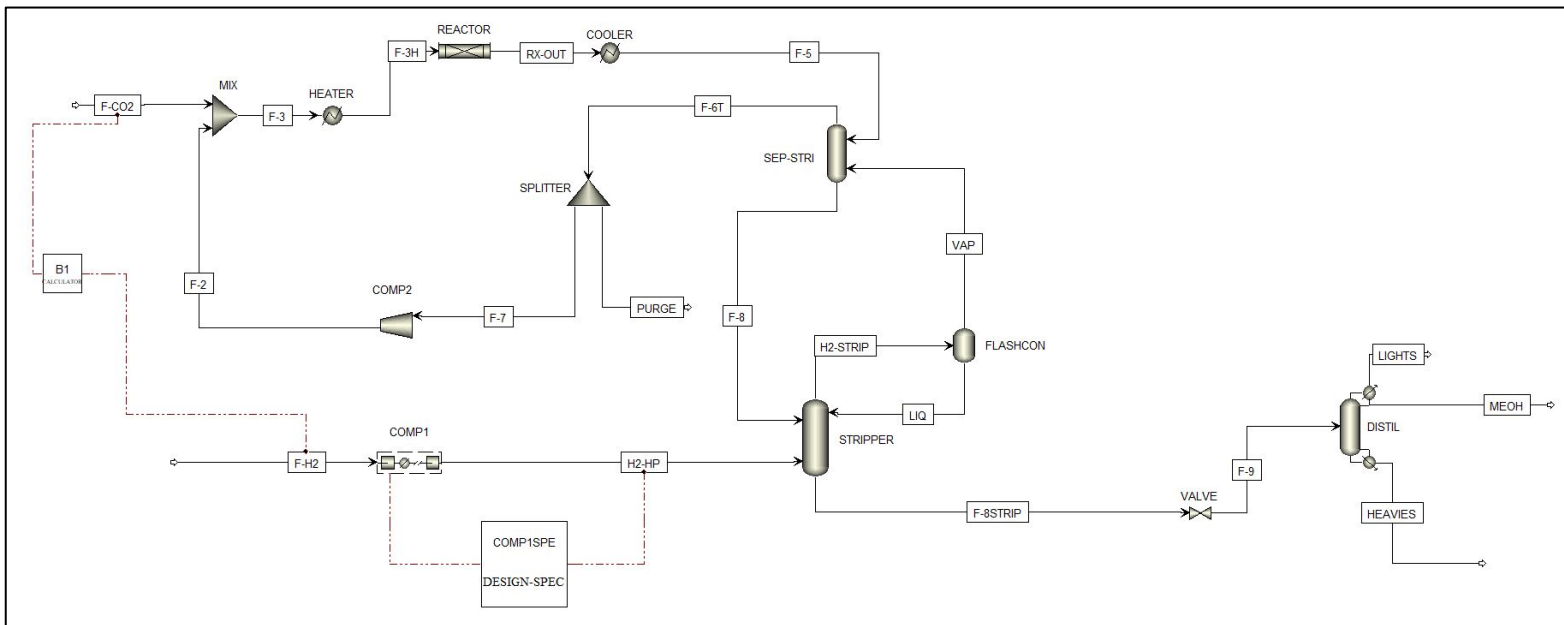
Λόγω όλων των παραπάνω, είναι προφανής η σημαντικότητα της μεθανόλης και του DME. Έτσι, επιλέχθηκαν να προσομοιωθούν τρία σενάρια ώστε να συγκριθούν μεταξύ τους. Τα πρώτα δύο σενάρια είναι για την παραγωγή μεθανόλης και DME αντίστοιχα. Το τρίτο επιλέχθηκε να είναι μια διεργασία Fischer-Tropsch για να γίνει σύγκριση με την απευθείας μετατροπή του CO₂ σε υγρούς υδρογονάνθρακες.

Όλα τα σενάρια προσομοιώνονται στο πρόγραμμα Aspen Plus v8.8. Οι συνθήκες στα διάφορα blocks επιλέγονται με βάση την βιβλιογραφία ως αυτές που είναι όσο πιο κοντά στις βέλτιστες τιμές ή ως οι τυπικές τιμές που χρησιμοποιούνται.

Σενάριο 1 : Μετατροπή CO₂ σε MEOH

Το πρώτο σενάριο που προσομοιώνεται στο Aspen είναι αυτό της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθανόλη μέσω υδρογόνωσης του.

Το γενικό σχέδιο της προσομοίωσης είναι το παρακάτω.



Εικόνα 43. Προσομοίωση Aspen για μετατροπή CO₂ σε MEOH

Για την προσομοίωση χρησιμοποιήθηκε κυρίως η μέθοδος RK-SOAVE, η οποία είναι καλή για τα συστατικά που έχουν ληφθεί υπόψιν (H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₃OH). Μόνο για την αποστακτική στήλη DISTIL έγινε χρήση της μεθόδου NRTL μέσω flowsheet section, στην οποία δεν υπάρχει υδρογόνο και η πίεση είναι χαμηλή. (Kiss & Pragt, 2015)

Η βασική τροφοδοσία της διεργασίας είναι το ρεύμα F-CO₂, το οποίο έχει τα εξής χαρακτηριστικά.

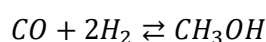
| Component | Value |
|-----------------|--------|
| HYDROGEN | |
| CO | |
| CO ₂ | 0.9999 |
| WATER | 0.0001 |
| METHANOL | |
| Total | 1 |

Εικόνα 44. Χαρακτηριστικά τροφοδοσίας 1ου σεναρίου

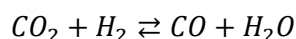
Η τροφοδοσία εισέρχεται σε έναν μίξερ και αναμιγνύεται με το ρεύμα ανακύκλωσής F-2, το οποίο αποτελείται κυρίως από CO₂ και υδρογόνο H₂, και εξέρχονται μαζί στα 50 bar. Το μίγμα μετά περνάει μέσα από έναν εναλλάκτη, όπου θερμαίνεται στους 150 °C πριν εισέλθει στον αντιδραστήρα. Σε όλους τους εναλλάκτες που χρησιμοποιούνται στις προσομοιώσεις έχει θεωρηθεί ότι δεν υπάρχει πτώση πίεσης.

Ο αντιδραστήρας είναι ισοθερμικός PFR (μοντέλο RPlug) στους 250 °C και στα 50 bar, είναι με πολλαπλούς σωλήνες (810 σε αριθμό), έχει 12 μέτρα μήκος και 0.06 μέτρα διάμετρο. Θεωρείται γενικά στην διεργασία ότι δεν υπάρχει πτώση πίεσης στα διάφορα blocks εκτός και αν αναφερθεί συγκεκριμένα. Ο αντιδραστήρας έχει φορτωθεί με 865 κιλά καταλύτη και καταλαμβάνει το 2% το όγκου του αντιδραστήρα (Bed Voidage=0.98).

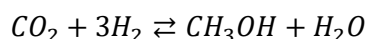
Οι αντιδράσεις που θεωρείται ότι πραγματοποιούνται για την υδρογόνωση του CO/CO₂ είναι τρεις. (Kiss & Pragt, 2015)



Εξίσωση 17. Αντίδραση (A) υδρογόνωσης CO σε MEOH



Εξίσωση 18. Αντίδραση (B) Water-Gas-Shift (WGS)



Εξίσωση 19. Αντίδραση (C) υδρογόνωσης CO₂ σε MEOH

Για την έκφραση των αντιδράσεων χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο Langmuir–Hinshelwood. Στο σύστημα αντιδράσεων αυτό επιλέχθηκε η αντιδρώσα φάση (reacting phase) να είναι αέρια, με τον ρυθμό να εκφράζεται κατά βάρος (Rate basis = Cat (wt)). Το Aspen εκφράζει τον ρυθμό ως εξής:

$$r = \frac{(\text{kinetic factor}) * (\text{driving force expression})}{(\text{adsorption term})}$$

Εξίσωση 20. Έκφραση ρυθμού αντίδρασης

Ο κινητικός όρος για κάθε αντίδραση έχει την μορφή $k \cdot \exp(-E_a/RT)$. Οι σταθερές εισήχθησαν στο Aspen ως εξής.

| Reaction | k | n | E_a [J/mol K] |
|----------|--|-----|-----------------|
| A | 4.0638×10^{-6} [kmol/kg _{cat} s Pa] | 0 | 11,695 |
| B | 9.0421×10^8 [kmol/kg _{cat} s Pa ^{1/2}] | 0 | 112,860 |
| C | 1.5188×10^{-33} [kmol/kg _{cat} s Pa] | 0 | 266,010 |

Εικόνα 45. Σταθερές κινητικών όρων

Εικόνα 46. Παράδειγμα εφαρμογής κινητικού όρου για την αντίδραση A

Η έκφραση για την κινητήρια δύναμη κάθε αντίδρασης είναι η παρακάτω.

$$\begin{aligned} \text{Reaction A : } & K_{CO} f_{CO} f_{H_2}^{3/2} - \frac{K_{CO}}{K_A} f_{CH_3OH} f_{H_2}^{-1/2} \text{ [Pa}^{3/2}\text{]} \\ \text{Reaction B : } & K_{CO_2} f_{CO_2} f_{H_2} - \frac{K_{CO_2}}{K_B} f_{H_2O} f_{CO} \text{ [Pa]} \\ \text{Reaction C : } & K_{CO_2} f_{CO_2} f_{H_2}^{3/2} - \frac{K_{CO_2}}{K_C} f_{H_2O} f_{CH_3OH} f_{H_2}^{-3/2} \text{ [Pa}^{3/2}\text{]} \end{aligned}$$

Εικόνα 47. Εκφράσεις της κινητήριας δύναμης για τις αντιδράσεις A, B, C

Όπου θεωρείται ότι η τάση διαφυγής είναι ίση με την μερική πίεση, άρα θεωρείται ιδανικό αέριο η αέρια φάση. Αυτό στο Aspen γίνεται επιλέγοντας ως βάση συγκέντρωσης (Ci basis) την μερική πίεση. Στο Aspen όλοι οι κινητικοί όροι K των όρων πρέπει να εισάγονται σε λογαριθμική μορφή $\ln(K)=A+B/T$, οπότε τα δεδομένα που χρειάζονται είναι τα A και B. Το ίδιο ισχύει και για τα K του όρου προσρόφησης. Οι συντελεστές K των όρων είναι οι παρακάτω. (Kiss & Pragt, 2015)

| Reaction | K_1 | | K_2 | |
|----------|--------|--------|--------|--------|
| | A | B | A | B |
| A | -23.20 | 14,225 | 28.895 | 2385 |
| B | -22.48 | 9777 | -28.12 | 15,062 |
| C | -22.48 | 9777 | 23.974 | 3222 |

Εικόνα 48. Συντελεστές κινητήριας δύναμης

Εικόνα 49. Παράδειγμα εφαρμογής κινητήριας δύναμης για την αντίδραση A

Ο όρος της προσρόφησης είναι ίδιος και για τις τρεις αντιδράσεις και δείχνει τον τρόπο αλληλεπίδρασης των αντιδράσεων λόγω των φαινομένων ρόφησης πάνω στον καταλύτη. Ο όρος προσρόφησης είναι ο παρακάτω.

$$= \sqrt{f_{H_2}} + \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_H}} f_{H_2O} + K_{CO} f_{CO} \sqrt{f_{H_2}} + \frac{K_{CO} K_{H_2O}}{\sqrt{K_H}} f_{CO} f_{H_2O} + K_{CO_2} f_{CO_2} \sqrt{f_{H_2}} + \frac{K_{CO_2} K_{H_2O}}{\sqrt{K_H}} f_{CO_2} f_{H_2O}$$

Εικόνα 50. Όρος προσρόφησης αντιδράσεων

Οι συντελεστές και οι δυνάμεις του όρου προσρόφησης εφαρμόστηκαν 3 φορές στο Aspen, για κάθε μία από τις αντιδράσεις. (Kiss & Pragt, 2015)

| Component | Term no. 1 | Term no. 2 | Term no. 3 | Term no. 4 | Term no. 5 | Term no. 6 | Term no. 7 |
|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| HYDROGEN | 0.5 | 0 | 0.5 | 0 | 0.5 | 0 | |
| CO | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | |
| WATER | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | |
| CO2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | |

| Term no. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| Coefficient A | 0 | -26.1568 | -23.2006 | -49.3574 | -22.4827 | -48.6395 |
| Coefficient B | 0 | 13842 | 14225 | 28067 | 9777 | 23619 |
| Coefficient C | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Coefficient D | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Εικόνα 51. Εφαρμογή όρου προσρόφησης

Η έξοδος του αντιδραστήρα στην συνέχεια περνάει από ένα ψυκτήρα για να φτάσει η θερμοκρασία του στους 31 °C πριν μπει στον απογυμνωτή SEP-STRI.

Ο SEP-STRI (μοντέλο RadFrac) λειτουργεί στα 45 bar και αποτελείται από 2 στάδια, στα οποία έρχονται σε επαφή η έξοδος του αντιδραστήρα (ρεύμα F-5 στο 1^ο στάδιο) και το αέριο ρεύμα VAP (2^ο στάδιο on-stage), το οποίο είναι 99.6% κατά mole υδρογόνο. Η πάνω έξοδος F-6T έχει κατά mole 74% υδρογόνο, 23% CO και 3% CO₂. Από αυτό το ρεύμα μετά διαχωρίζεται μια πολύ μικρή ποσότητα (9.85E-03 kmol/h ή αλλιώς 1.156E-06 σε split fraction) ως PURGE. Το υπόλοιπο συμπιέζεται σε έναν ισεντροπικό συμπιεστή στα 50 bar. Σε όλους τους συμπιεστές που χρησιμοποιούνται στις προσομοιώσεις δεν τίθεται ισεντροπικός συντελεστής. Σε αυτήν την περίπτωση το Aspen από μόνο του θεωρεί πως ο συντελεστής αυτός είναι 0.72. Το ρεύμα μετά αναμιγνύεται με την τροφοδοσία του καθαρού CO₂. Το κάτω ρεύμα του SEP-STRI (F-8) είναι ένα μίγμα 49.7% νερού και 50.2% μεθανόλης κατά mole, το οποίο εισέρχεται στον δεύτερο απογυμνωτή STRIPPER.

Η 2^η τροφοδοσία της διεργασίας είναι το ρεύμα του υδρογόνου F-H2.

| Component | Value |
|-----------|--------|
| HYDROGEN | 0.9863 |
| CO | |
| CO2 | |
| WATER | 0.0137 |
| METHANOL | |

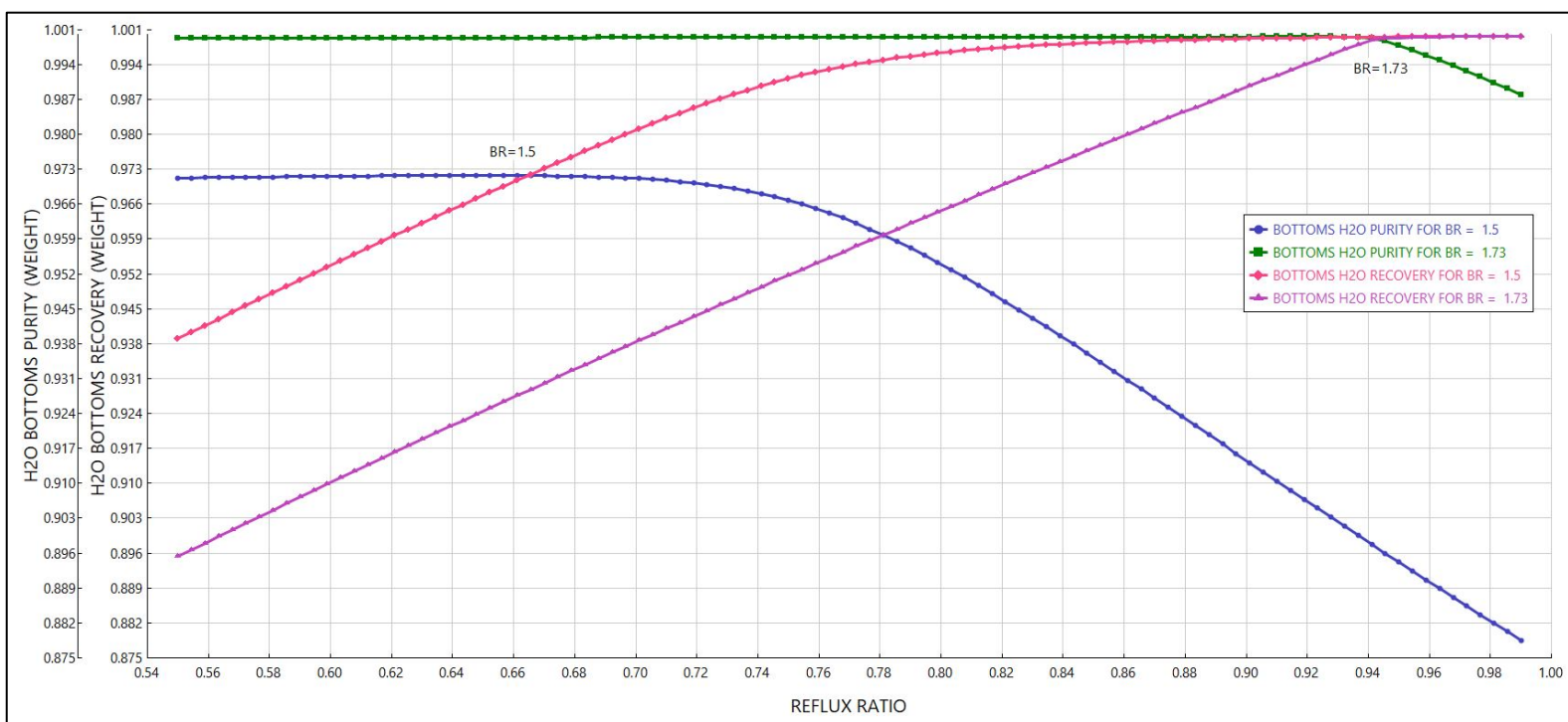
Εικόνα 52. Τροφοδοσία υδρογόνου

Η τροφοδοσία υδρογόνου έχει τεθεί να έχει και ένα ποσοστό νερού, διότι υπάρχει η δυνατότητα να έρχεται από άλλες διεργασίες, όπως παραγωγή χλωρίνης. Δημιουργήθηκε Calculator Block ώστε όταν αλλάζει η τροφοδοσία του CO₂ να αλλάζει και η τροφοδοσία του H₂ με σταθερό λόγο ροών ($[F-H2/FCO2]_{moleflow}=3.043$). Η τροφοδοσία αυτή εισέρχεται πρώτα σε ένα πολυβάθμιο σύστημα συμπιεστών COMP1 με ενδιάμεση ψύξη. Η έξοδος έχει τεθεί να είναι 45 bar. Αυτό γίνεται με 5 ισεντροπικούς συμπιεστές/στάδια και έχει απαιτηθεί να έχουν όλοι ίδιο λόγο πίεσης εξόδου-εισόδου, ο οποίος βγαίνει να είναι περίπου 2.1. Η έξοδος πρέπει να βγει στους 170 °C. Για να γίνει αυτό έγινε χρήση Design Specification στο Aspen μεταβάλλοντας τον λόγο θερμοκρασίας εξόδου προς εισόδου στους ψυκτήρες μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία εξόδου από το σύστημα.

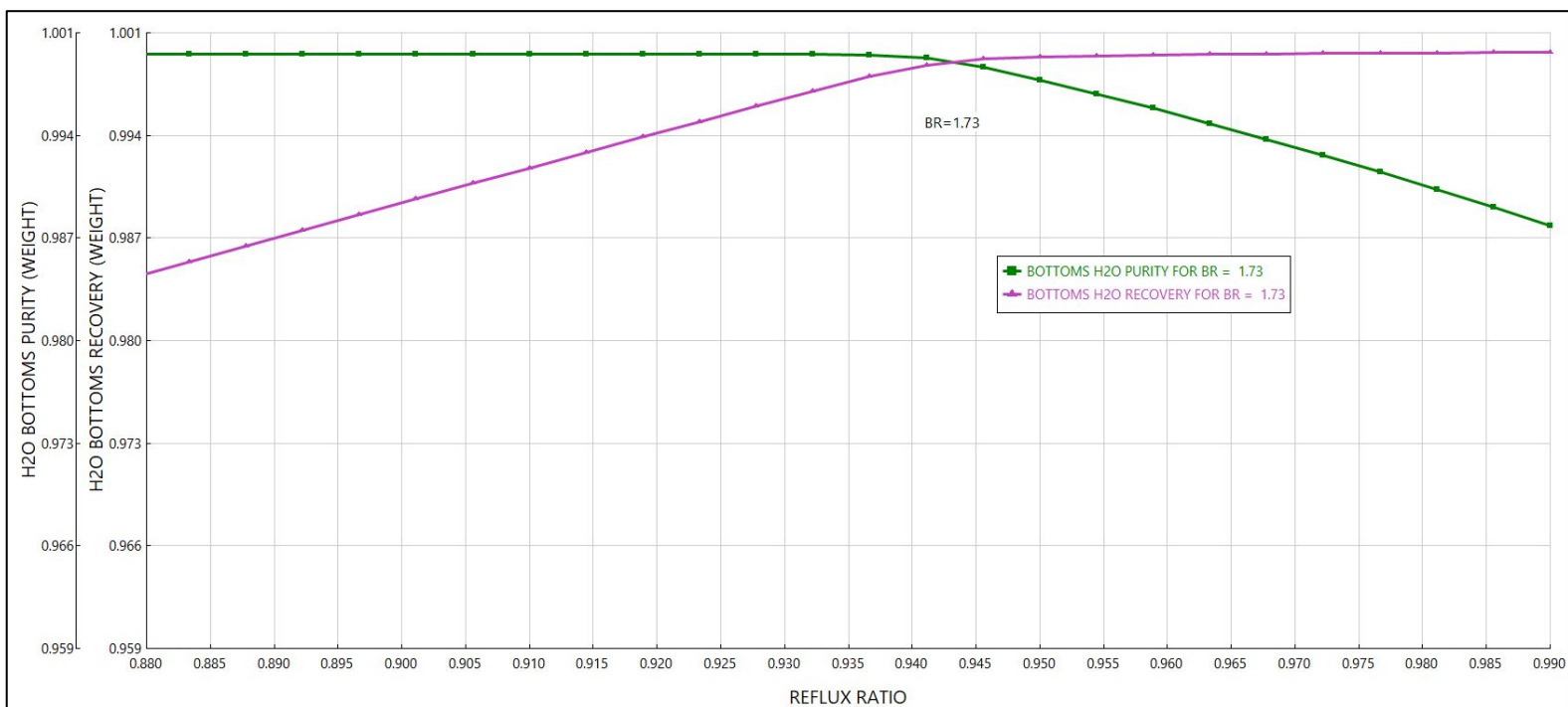
Το ρεύμα υδρογόνου H2-HP εισέρχεται στον 2^ο απογυμνωτή STRIPPER (μοντέλο RadFrac) που λειτουργεί στα 45 bar και με 4 στάδια. Το ρεύμα H2-HP εισέρχεται στο 4^ο στάδιο (on-stage) και το ρεύμα LIQ και F-8 εισέρχονται στα στάδια 2 και 1 αντίστοιχα. Το αέριο ρεύμα εξόδου H2-STRIP πηγαίνει σε ένα flash σε συνθήκες 30 °C και 45 bar και από αυτό η υγρή φάση επιστρέφει στον απογυμνωτή, ενώ η αέρια πηγαίνει στον 1^ο απογυμνωτή.

Σκοπός αυτής της μονάδας είναι το ρεύμα F-8 να τραβήξει το επιπλέον νερό που έχει η τροφοδοσία του υδρογόνου, ώστε να μην δημιουργήσει προβλήματα στον αντιδραστήρα, διότι όσο μεγαλύτερη η παρουσία του τόσο μειώνεται η απόδοση της αντίδρασης υδρογόνωσης (Kiss & Pragt, 2015). Έτσι, το υγρό ρεύμα F-8STRIP έχει 51.0% νερό, 48.9% μεθανόλη και μια πολύ μικρή ποσότητα υδρογόνου σε ποσοστό 0.09% κατά ποίε. Ταυτόχρονα, το ρεύμα υδρογόνου τραβάει σχεδόν εξ' ολοκλήρου τις ποσότητες CO και CO₂ που υπάρχουν στο ρεύμα F-8, ώστε να ανακυκλωθούν. Το ρεύμα VAP έχει και κάποιες πολύ μικρές ποσότητες μεθανόλης και νερού.

Το ρεύμα F-8STRIP στην συνέχεια περνάει από μια βαλβίδα για να πέσει η πίεση του στα 5 bar και μετά εισέρχεται στο 25^ο στάδιο στην αποστακτική στήλη DISTIL (RadFrac), η οποία αποτελείται από 30 στάδια, λειτουργεί στο 1 bar και η θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα είναι 39 °C. Στόχος είναι να διαχωριστεί το νερό και η μεθανόλη σε δύο καθαρά ρεύματα. Οι τελευταίες μεταβλητές που χρειάζονται για να λειτουργήσει η στήλη είναι δύο και επιλέχθηκαν να είναι το Reflux ratio και το Boilup ratio. Πρώτος σκοπός είναι να γίνει ανάκτηση του νερού στο κάτω ρεύμα σε ποσοστό τουλάχιστον 99.9% κατά βάρος και η καθαρότητα του ρεύματος να είναι και αυτή τουλάχιστον 99.9% κατά βάρος. Έγινε μελέτη ευαισθησίας στο Aspen, όπου για σταθερό το Boilup ratio εξετάστηκε πως μεταβάλλονται η καθαρότητα και η ανάκτηση του νερού αλλάζοντας το reflux ratio από 0.55 έως 0.99. Παρατηρήθηκε ότι στο διάστημα αυτό το ποσοστό ανάκτησης παρουσιάζει αύξουσα συμπεριφορά ως συνάρτηση του Reflux ratio, ενώ η καθαρότητα φθίνουσα. Άρα, θα έπρεπε το σημείο τομής τους να είναι τουλάχιστον 0.999 για να ικανοποιηθούν και οι δύο απαιτήσεις. Ωστόσο, για Boilup ratio ίσο με 1.5 αυτό το σημείο τομής ήταν κάτω του 0.999. Το απαιτούμενο σημείο τομής με δοκιμές βρέθηκε να είναι για Boilup ratio ίσο με 1.73 που δίνει την απαιτούμενη τιμή 0.999 και στις δύο μεταβλητές. Αυξάνοντας το Boilup ratio περεταίρω το σημείο τομής μειώνεται.



Εικόνα 53. Ανάκτηση και καθαρότητα νερού στο ρεύμα πυθμένα με μεταβλητή το reflux ratio για τιμές boilup ratio 1.5 και 1.73



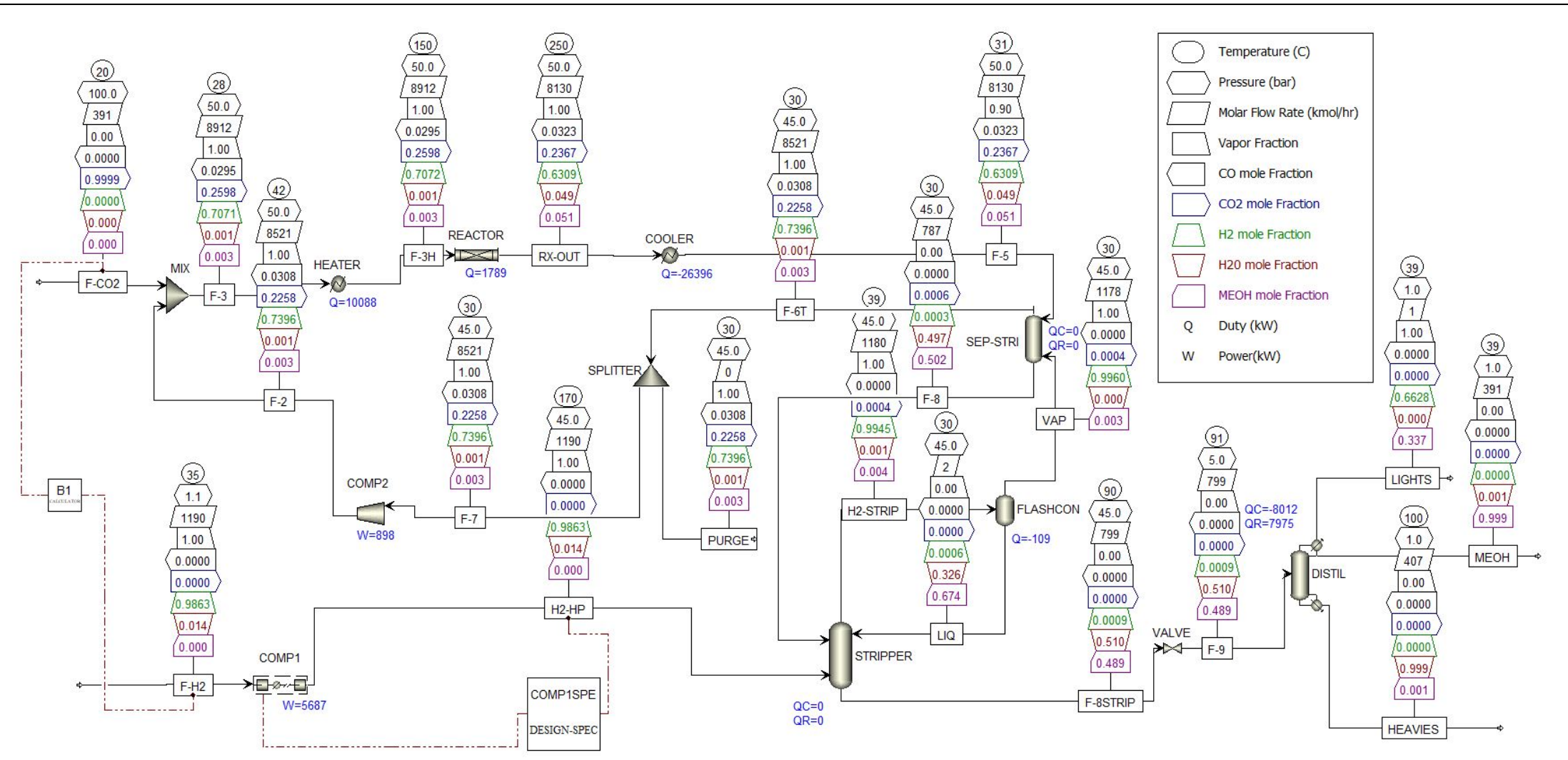
Εικόνα 54. Σημείο τομής για boilup ratio ίσο με 1.73

Έτσι, βρέθηκε ότι το κατάλληλο Reflux ratio είναι περίπου 0.943131313. Παράλληλα, με αυτές τις τιμές επιτυγχάνεται και υψηλή καθαρότητα στο ρεύμα της μεθανόλης ίση με

99.94% κατά βάρος. Το αέριο ρεύμα LIGHTS του συμπυκνωτήρα αποτελεί το 0.06% κατά βάρος της αρχικής τροφοδοσίας με σύσταση 66.3% υδρογόνο και 33.7% μεθανόλη.

Η προσομοίωση λόγω των ανακυκλώσεων δεν σύγκλινε αρχικά. Για να κλείσουν τα ισοζύγια πρέπει να αλλάξει η μέθοδος λύσης στο Aspen. Αυτό γίνεται πηγαίνοντας στο μενού Convergence→Options→Defaults→Default Methods→Tears και αλλάζοντας την μέθοδο από Weigstein σε Broyden.

Παρακάτω δίνεται το σχεδιάγραμμα της διεργασίας με τα αποτελέσματα των ρευμάτων.

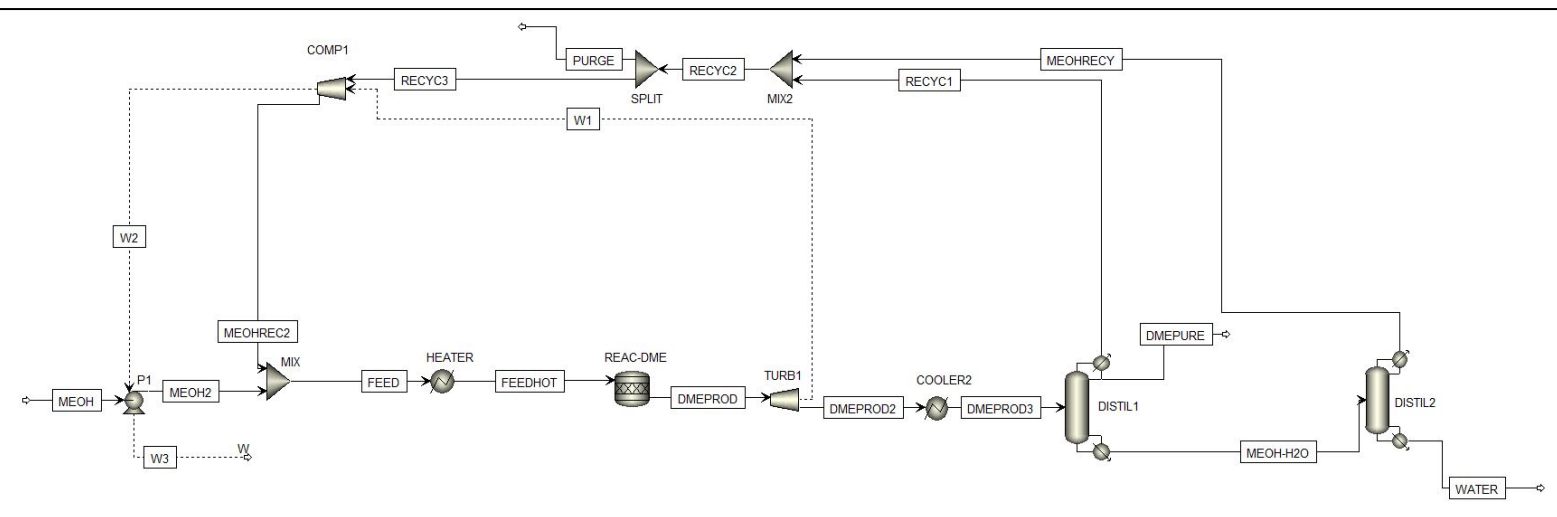


Εικόνα 55. Βασικά στοιχεία ρευμάτων διεργασίας CO₂ σε MEOH

Σενάριο 2 : Μετατροπή MEOH σε DME

Το 2^ο σενάριο αποτελεί ένα είδος προέκτασης του 1^{ου}. Πιο συγκεκριμένα σαν τροφοδοσία χρησιμοποιείται ένα ρεύμα μεθανόλης υψηλής καθαρότητας το οποίο μπορεί να προέρχεται από μια διεργασία υδρογόνωσης, όπως εξετάστηκε παραπάνω. Σκοπός είναι η μετατροπή της μεθανόλης στην ένωση DME (Dimethyl ether/Διμεθυλαιθέρας). Αυτό γίνεται με μια αντίδραση αφυδάτωσης της μεθανόλης. Το σενάριο αυτό αναπτύχθηκε σε ξεχωριστό αρχείο Aspen αρχικά για διευκόλυνση στην σύγκλιση της προσομοίωσης.

Το σχέδιο της προσομοίωσης είναι το παρακάτω.



Εικόνα 56. Διάγραμμα ροής διεργασίας μετατροπής MEOH σε DME.

Για την προσομοίωση χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο UNIQUAC μαζί με τις ενώσεις H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₃OH, DME. Η διεργασία ξεκινάει με την είσοδο ενός ρεύματος MEOH. Τα χαρακτηριστικά του φαίνονται στην Εικόνα 57, όπου το Aspen λαμβάνει την τιμή Total flow rate σαν την πραγματική ροή και τις δεξιά ροές τις χρησιμοποιεί για να βρει τους λόγους των συστατικών. Η ροή τέθηκε ως 390 kmol/h για να είναι κοντά στην μεθανόλη που παράγεται από το 1^ο σενάριο. Οι ροές των συστατικών βρέθηκαν από την βιβλιογραφία. (Mendez, 2016)

| Flash Type | | Temperature | Pressure |
|---|-------|-------------|----------|
| State variables | | | |
| Temperature | 39.27 | C | |
| Pressure | 1 | bar | |
| Vapor fraction | | | |
| Total flow basis | Mole | | |
| Total flow rate | 390 | kmol/hr | |
| Solvent | | | |
| Reference Temperature | | | |
| Volume flow reference temperature | | C | |
| Component concentration reference temperature | | C | |
| Composition | | Mole-Flow | kmol/hr |
| Component | | | Value |
| METHANOL | | 432.77 | |
| H2O | | 0.45 | |
| O2 | | | |
| DME | | | |
| CO | | | |
| METHANE | | 0.02 | |
| H2 | | 0.002 | |
| CO2 | | 2.99 | |
| Total | | 436.232 | |

Εικόνα 57. Χαρακτηριστικά ρεύματος μεθανόλης

Η τροφοδοσία σε πρώτο στάδιο συμπιέζεται μέσω αντλίας στα 15 bar και μετά αναμιγνύεται με το ρεύμα της ανακυκλωμένης μεθανόλης. Στην συνέχεια το μίγμα εισέρχεται στον εναλλάκτη HEATER που του ανεβάζει την θερμοκρασία στους 230 °C.

Ο αντιδραστήρας στο Aspen έχει μπει ως στοιχειομετρικός (RStoic) που αντιπροσωπεύει έναν ισοθερμικό σταθερής κλίνης αντιδραστήρα, όπου οι συνθήκες λειτουργίας είναι 330 °C και 15 bar. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής :



Εξίσωση 21. Αντίδραση παραγωγής DME

Η μετατροπή θεωρείται ίση με 0.8 ως προς την μεθανόλη για τις συνθήκες αυτές σε καταλύτη γ-αλουμίνας (Turton, Bailie, Whiting, & Shaeiwitz, 2003). Στην έξοδο του αντιδραστήρα βρίσκεται μια τουρμπίνα που κατεβάζει την πίεση του αερίου στα 5 bar και ταυτόχρονα παράγει έργο, το οποίο στέλνεται στους άλλες δύο συμπιεστές της διεργασίας. Μετά την τουρμπίνα, υπάρχει ένας εναλλάκτης που ρίχνει την θερμοκρασία του ρεύματος στους 100 °C.

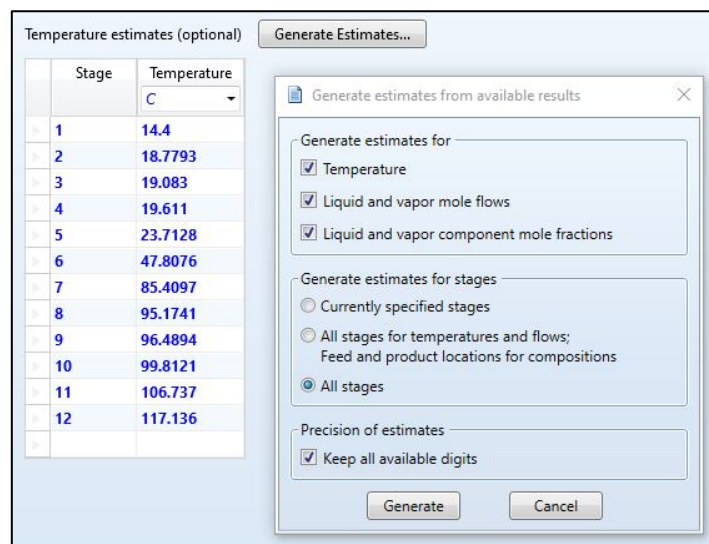
Η έξοδος του αντιδραστήρα πηγαίνει σε μια αποστακτική στήλη που έχει 12 στάδια, από τα οποία εισάγεται στο 8^ο στάδιο. Η στήλη λειτουργεί σε πίεση 5 bar και η θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα είναι 14.48954 °C. Το Reflux ratio έχει τεθεί 1.489 και ο λόγος της ροής του ρεύματος κορυφής προς την ροή εισόδου (Distillate to feed ratio) είναι 0.403. Ο συμπυκνωτήρας είναι μερικός με δύο εξόδους, οπότε σαν αέρια φάση βγαίνει ένα μικρό ρεύμα (5.9E-04 kmol/h) με 85% κατά mole DME. Η υγρή φάση αποτελεί το βασικό ρεύμα DME με 98.4% καθαρότητα. Στον πυθμένα της στήλης βγαίνει ένα μίγμα νερού και μεθανόλης, 66.7% και 33% κατά mole αντίστοιχα.

Εξαρχής η προσομοίωση δεν σύγκλιε με κλειστή την ανακύκλωση στον μίξερ (MIX) λόγω προβλημάτων στον συμπυκνωτήρα της 1^{ης} στήλης DISTIL1. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία η θερμοκρασία στον συμπυκνωτήρα θα έπρεπε να είναι 14.4 °C, όμως το Aspen δεν μπορούσε να κλείσει τα ισοζύγια με αυτήν την τιμή. Για να μπορέσει το Aspen να κλείσει τα ισοζύγια έγιναν τα εξής βήματα. Έσπασε πρώτα η ανακύκλωση στο σημείο ένωσης του ρεύματος RECYC3 με το SPLIT και το ρεύμα RECYC3 θεωρήθηκε γνωστό με τα παρακάτω δεδομένα. Δοκιμάστηκαν διάφορες τιμές της συνολικής ροής του RECYC3 μέχρι να γίνει σύγκλιση. (Mendez, 2016)

| Flash Type | | Temperature | Pressure | Composition | |
|---|-------|-------------|----------|-------------|-------|
| State variables | | Mole-Flow | | kmol/hr | |
| Temperature | 62.54 | C | | Component | Value |
| Pressure | 1 | bar | | METHANOL | 94.75 |
| Vapor fraction | | | | H2O | 0.096 |
| Total flow basis | Mole | | | O2 | |
| Total flow rate | | kmol/hr | | DME | 6.21 |
| Solvent | | | | CO | 0.001 |
| Reference Temperature | | | | METHANE | 0.017 |
| Volume flow reference temperature | | C | | H2 | 0.016 |
| Component concentration reference temperature | | C | | CO2 | 0.42 |
| | | | Total | 101.51 | |

Εικόνα 58. Δεδομένα ρεύματος RECYC3 για σύγκλιση

Στο σημείο αυτό η προσομοίωση μπόρεσε να τρέξει. Έτσι, έγινε χρήση του εργαλείου Generate Estimates του Aspen στην στήλη DISTIL1. Αυτό που κάνει αυτή η επιλογή είναι να κρατήσει στην μνήμη τα δεδομένα που έχει υπολογίσει στην τωρινή εκτέλεση ώστε όταν ξανατρέξει η προσομοίωση να ψάξει λύσεις κοντά σε αυτά τα δεδομένα και όχι εκ νέου.



Εικόνα 59. Εφαρμογή Generate Estimates στο Aspen

Μετά έκλεισε η ανακύκλωση και στο τρέξιμο της προσομοίωσης εμφανίστηκε μήνυμα σφάλματος στην στήλη DISTIL1 "Error specified condenser temperature (287.5500 K) is less than bubble point temperature (287.6395 K). final results are computed at bubble point temperature". Αυτό έγινε διότι με το κλείσιμο άλλαξε ελάχιστα και η σύσταση του ρεύματος που πάει στον συμπυκνωτήρα, οπότε η θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα (14.4 °C) έπρεπε να αλλάξει. Έτσι, σαν θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα θεωρήθηκε η δοσμένη τιμή του Aspen, ίση με 14.48954 °C, και η προσομοίωση έτρεξε κανονικά.

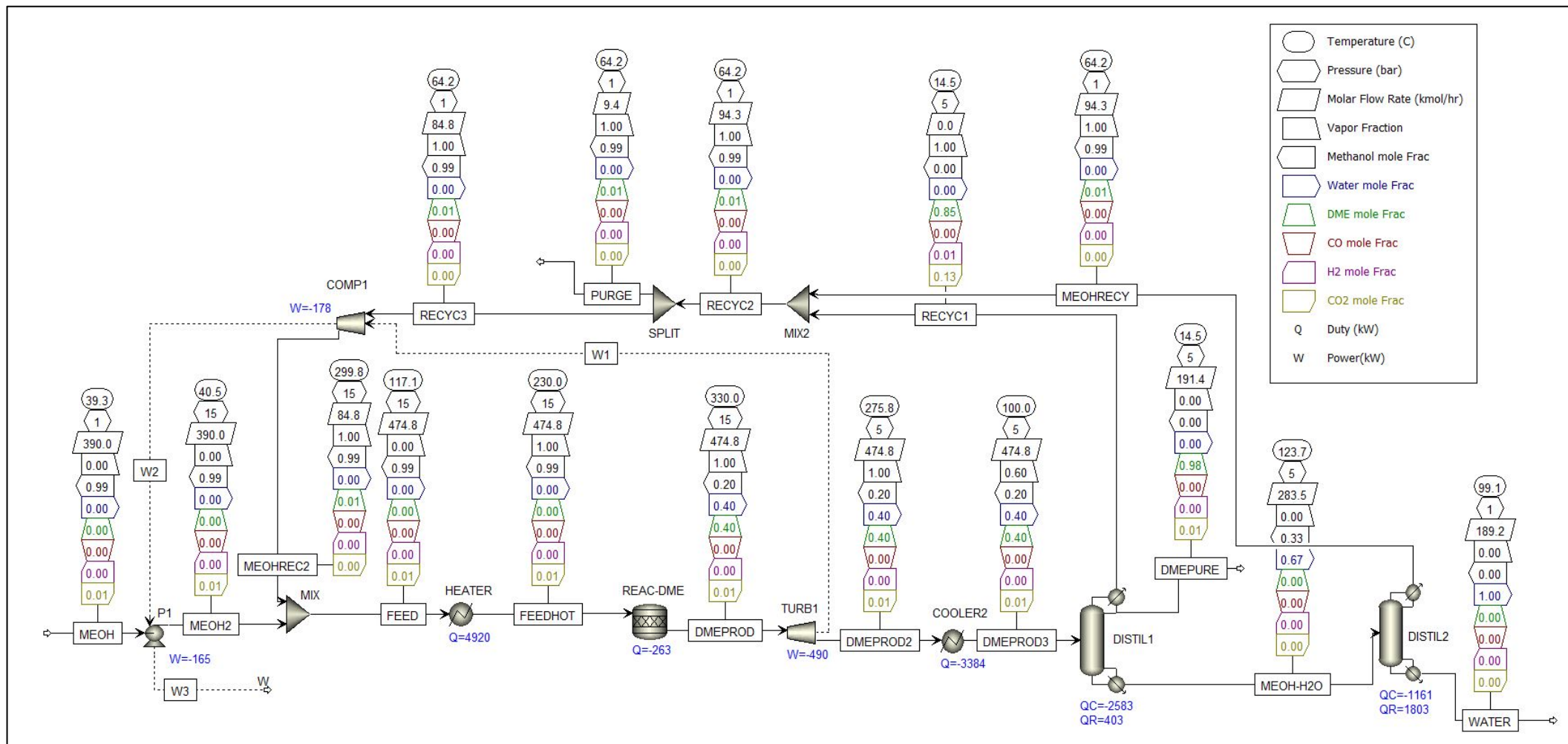
Το ρεύμα στον πυθμένα της 1^{ης} στήλης πηγαίνει σε μια 2^η στήλη για διαχωρισμό της μεθανόλης από το νερό με σκοπό να ανακυκλωθεί. Η στήλη έχει 21 στάδια σε πίεση 1 bar και η είσοδος γίνεται στο 17^ο στάδιο. Ο συμπυκνωτήρας είναι μερικός με μια έξοδο, την αέρια φάση. Ο λόγος ροής κορυφής προς εισόδου είναι 0.3325 και το reflux ratio είναι 1.2527. Με αυτές τις συνθήκες επιτυγχάνεται καθαρότητα μεθανόλης στην κορυφή 98.9% κατά mole και καθαρότητα νερού στον πυθμένα ίση με 99.7% κατά mole.

Τα αέρια ρεύματα από τις δύο στήλες αναμιγνύονται και μετά από το συνολικό ρεύμα διαχωρίζεται ένα ποσοστό ως surge. Το ελάχιστο δυνατό ποσοστό διαχωρισμού ήταν 10%. Το υπόλοιπο ανακυκλώνεται και αναμιγνύεται με την τροφοδοσία της διεργασίας.

Ένας άλλος παράγοντας για την σύγκλιση της προσομοίωσης ήταν ο αριθμός των επαναλήψεων. Η προεπιλεγμένη τιμή είναι 30. Σε αυτό το σενάριο γίνεται χρήση της προεπιλεγμένης μεθόδου Weigstein. Έτσι, ακολουθώντας τα μενού Convergence→Options→Methods→Weigstein, τροποποιήθηκε η τιμή Maximum

flowsheet evaluations από 30 σε 100. Εκτελώντας την προσομοίωση παρατηρήθηκε ότι χρειάστηκαν 37 επαναλήψεις για να βρεθεί η λύση.

Παρακάτω δίνεται το διάγραμμα ροής με τα δεδομένα των ρευμάτων.



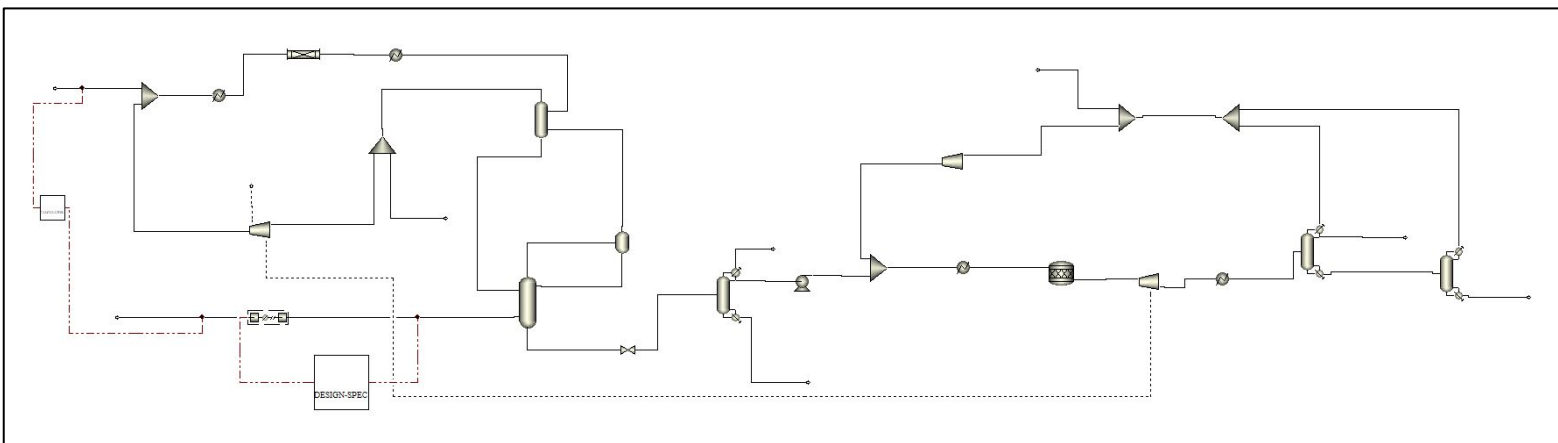
Εικόνα 60. Διάγραμμα ροής σεναρίου 2

Ένωση σεναρίου 1 και 2

Μετά την ολοκλήρωση του σεναρίου μετατροπής της μεθανόλης σε DME, δημιουργήθηκε αντίγραφο του σεναρίου 1 και πάνω σε αυτό χτίστηκε με τον ίδιο τρόπο το 2^ο σενάριο. Για να μπορέσει όλη η διεργασία να δουλέψει σωστά, ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα.

- Προσθήκη συστατικών που δεν υπάρχουν στο σενάριο 1.
- Δημιουργία 3^{ου} flowsheet section που λειτουργεί με την μέθοδο UNIQUAC και μέσα στο οποίο εντάσσονται όλα τα blocks από το 2^ο σενάριο.
- Η καινούργια τροφοδοσία μεθανόλης για το δεύτερο κομμάτι έχει παρόμοια σύσταση με αυτήν που είχε τεθεί παραπάνω.
- Τοποθέτηση όλων των block με τις ίδιες παραμέτρους.
- Αντιγραφή των Estimates της 1^{ης} στήλης για καλύτερη σύγκλιση.
- Η μέθοδος σύγκλισης παρέμεινε η ίδια με το 1^ο σενάριο (Broyden) με αύξηση των μέγιστων επαναλήψεων της σε 100.
- Επειδή η σύσταση της τροφοδοσίας είναι διαφορετική, η θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα στην 1^η στήλη έπρεπε να αλλάξει σε 14.5373 °C, για τον ίδιο λόγο με πριν.
- Το έργο που παράγεται από την τουρμπίνα στο 2^ο σενάριο χρησιμοποιείται τώρα στον συμπιεστή της ανακύκλωσης του 1^{ου} σεναρίου. Έτσι, το απαιτούμενο έργο του συμπιεστή από 903.4 kW πέφτει στα 412.5 kW.

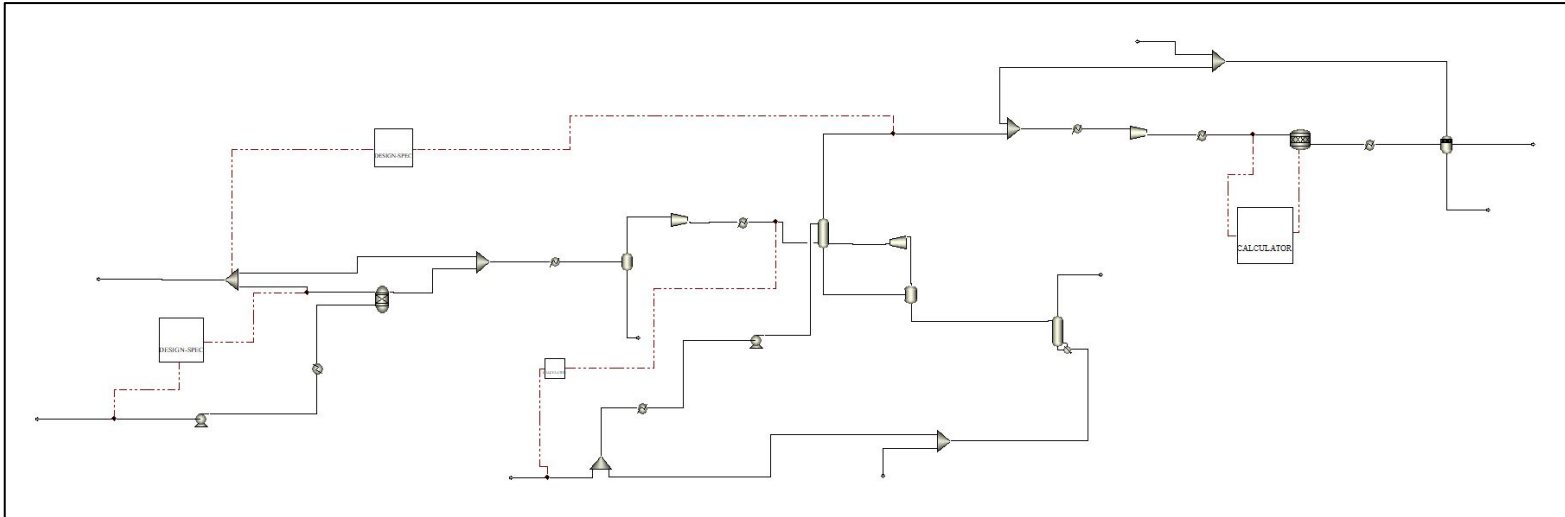
Από εδώ και πέρα, σαν σενάριο 2 θα εννοείται η ολοκληρωμένη διεργασία μετατροπής του CO₂ σε DME. Το συνολικό διάγραμμα παρουσιάζεται στην Εικόνα 61.



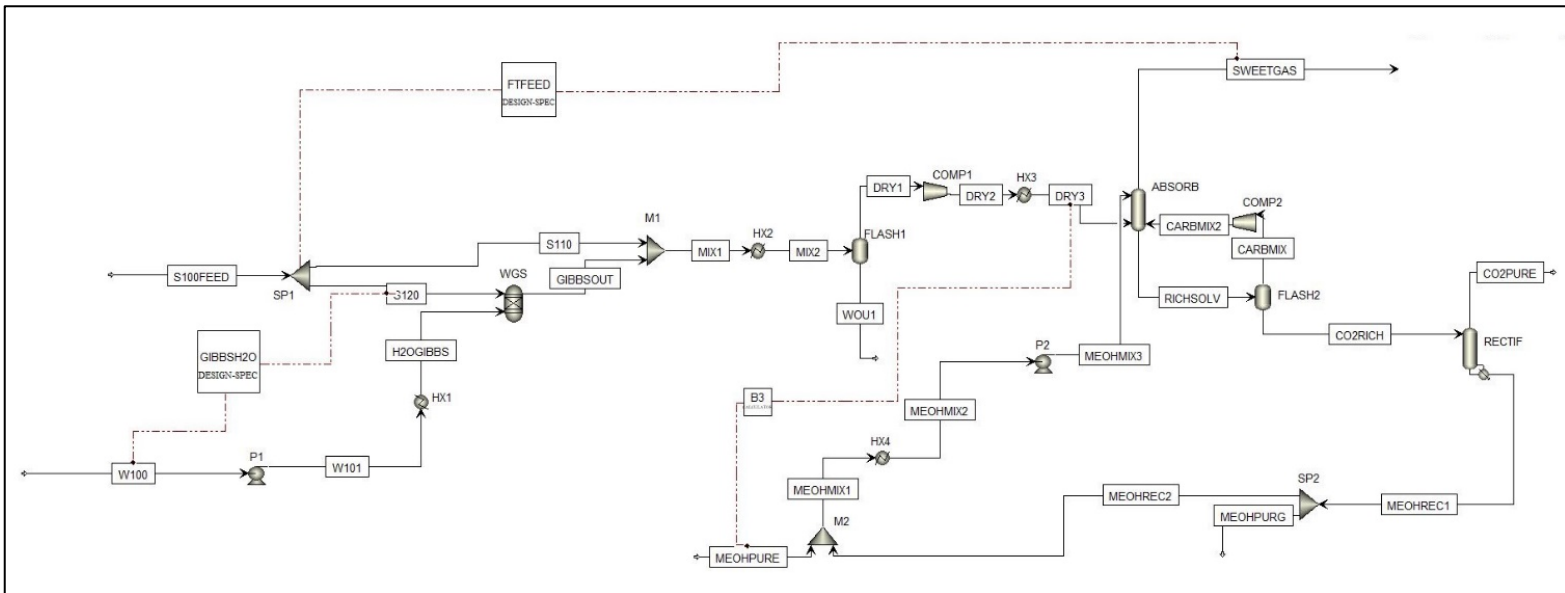
Εικόνα 61. Ολοκληρωμένο διάγραμμα σεναρίου 2

Σενάριο 3 : Παραγωγή υδρογονανθράκων μέσω Fischer-Tropsch

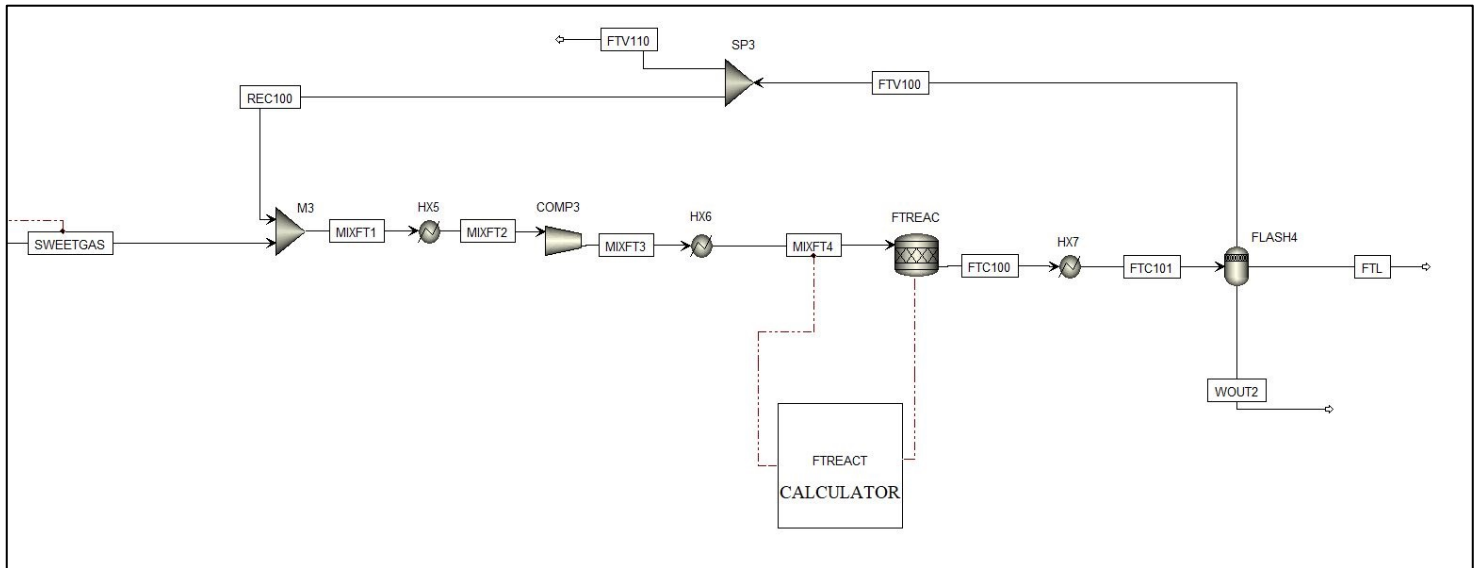
Το 3^ο σενάριο αποτελεί μια διεργασία μετατροπής ενός ρεύματος syngas σε υδρογονάνθρακες μέσω ενός αντιδραστήρα Fischer-Tropsch σε χαμηλές θερμοκρασίες (LTFT). Ο καταλύτης θεωρείται πως έχει ως βάση το κοβάλτιο και τα αντιδρώντα είναι το CO και το H₂. Το syngas μπορεί να προέρχεται από διεργασίες μετατροπής του CO₂ σε CO. Επίσης, θεωρείται ότι είναι καθαρό χωρίς τοξικές ενώσεις από προηγούμενες διεργασίες. Το γενικό διάγραμμα ροής φαίνεται στην Εικόνα 62.



Εικόνα 62. Συνολικό διάγραμμα ροής της διεργασίας Fischer-Tropsch



Εικόνα 63. Ρεύματα και blocks στο 1^ο κομμάτι της διεργασίας Fischer-Tropsch



Εικόνα 64. Ρεύματα και blocks στο 2^ο κομμάτι της διεργασίας Fischer-Tropsch

Για την προσομοίωση, στο GLOBAL Section χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο SRK. Ταυτόχρονα δημιουργήθηκαν άλλα δύο Section, όπου στο ένα τέθηκε το μοντέλο NRTL για τα FLASH1 και FLASH4. Το 3^ο Section είχε ως μοντέλο την PSRK για την μονάδα Rectisol που περιγράφεται παρακάτω. (Pondini & Madeline, 2013) (Aspen Physical Property System V8.4, 2013)

Η τροφοδοσία του συστήματος είναι το ρεύμα S100FEED σε μορφή syngas (CO, CO₂, H₂, CH₄). Η ροή της τροφοδοσίας τίθεται έτσι ώστε η ροή του CO σε kmol να είναι ίδια με την ροή CO₂ στην τροφοδοσία του 1^{ου} σεναρίου. Τα στοιχεία του ρεύματος είναι τα εξής.

| Flash Type | | Temperature | Pressure | Composition | |
|------------------|------|-------------|----------|-------------|-------|
| State variables | | | | Mole-Frac | |
| Temperature | 350 | C | | Component | Value |
| Pressure | 20 | bar | | WATER | 0.003 |
| Vapor fraction | | | | H2 | 0.496 |
| Total flow basis | Mole | | | CO | 0.294 |
| Total flow rate | 1325 | kmol/hr | | CO2 | 0.093 |
| Solvent | | | | METHANE | 0.114 |

Εικόνα 65. Τροφοδοσία του σεναρίου 3

Το ρεύμα αυτό διαχωρίζεται στον splitter SP1, όπου το ποσοστό διαχωρισμού ρυθμίζεται σε επόμενο στάδιο της διεργασίας. Το ένα ρεύμα πηγαίνει στον μίξερ M1 και το άλλο εισέρχεται στο block WGS.

Η δεύτερη είσοδος της διεργασίας είναι το ρεύμα νερού W100, το οποίο είναι στα 2 bar και στους 25 °C. Η ροή του ρυθμίζεται μέσω Design Specification. Το ρεύμα περνάει μέσα από μία αντλία για να φτάσει η πίεση του στα 20 bar και μέσα από έναν εναλλάκτη ώστε τελικά να εισέλθει στο block WGS σε θερμοκρασία 350 °C.

Το block WGS είναι ένας αντιδραστήρας Gibbs που υπολογίζει την χημική ισορροπία μέσω της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Σε αυτόν τον αντιδραστήρα προσομοιάζεται η αντίδραση Water-Gas-Shift (Εξίσωση 18) με σκοπό να αυξηθεί ο λόγος H_2/CO στο ρεύμα εισόδου του αντιδραστήρα Fischer-Tropsch πιο μετά στην διεργασία. Ο λόγος αυτός στην τροφοδοσία S100FEED είναι ίσος με 1.68 και πρέπει να είναι 2-2.2 στην είσοδο του αντιδραστήρα για καταλύτη κοβαλτίου. Το block αυτό έχει τεθεί να λειτουργεί αδιαβατικά και στα 20 bar. Επίσης, τέθηκαν ως αδρανή όλα τα στοιχεία εκτός των CO, CO_2, H_2O, H_2 , ώστε να πραγματοποιείται μόνο η επιθυμούμενη αντίδραση ισορροπίας. Για να γίνει παραγωγή H_2 θα πρέπει η αντίδραση να ευνοείται προς τα δεξιά. Ένας τρόπος για να γίνει αυτό είναι με την εισαγωγή μεγάλης ποσότητας νερού. Μέσω Design Spec έχει τεθεί η ροή του ρεύματος νερού W100 να μεταβάλλεται ώστε το άθροισμα της ροής νερού του ρεύματος αυτού και του S120 (σε mole) προς την ροή του CO στο ρεύμα S120 να είναι 3. (Dry, 2010)

Στην συνέχεια η έξοδος του αντιδραστήρα αναμιγνύεται με το άλλο μέρος της αρχικής τροφοδοσίας και μέσω ενός εναλλάκτη μειώνεται η θερμοκρασία τους στους 50 °C. Μετά, το μίγμα εισέρχεται σε ένα αδιαβατικό flash για τον διαχωρισμό μεγάλου μέρους του νερού. Έτσι, επιτυγχάνεται το ποσοστό νερού από 10.6% να γίνει 0.4% κατά mole.

Το υγρό ρεύμα DRY1 μετά πηγαίνει στην μονάδα Rectisol της διεργασίας, την οποία αποτελούν όλα τα blocks ανάμεσα στο FLASH1 και στον μίξερ M3. Όλα αυτά τα blocks έχουν μπει στο Section της PSRK, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Η μονάδα Rectisol έχει ως σκοπό τον διαχωρισμό του CO_2 από το ρεύμα με χρήση ψυγμένης μεθανόλης. Αυτό γίνεται διότι η παρουσία του CO_2 μειώνει την μερική πίεση των CO/H_2 και έτσι μειώνεται ο ρυθμός της αντίδρασης. Επίσης, το CO_2 εμφανίζει έναν ελαφρά όξινο χαρακτήρα για τον καταλύτη.

Η μονάδα αυτή ξεκινάει πρώτα με την συμπίεση του αερίου στα 60 bar μέσω ενός ισεντροπικού συμπιεστή και μετά γίνεται ψύξη του στους -60 °C. Στο επόμενο στάδιο γίνεται ο διαχωρισμός στην στήλη ABSORB (RADFRAC). Στην ίδια στήλη εισέρχεται και το ρεύμα MEOHMIX3 ως διαλύτης, που αποτελείται από μεθανόλη και μια πολύ μικρή ποσότητα νερού, στους -60 °C και στα 60 bar. Η στήλη λειτουργεί στα 60 bar και έχει 5 στάδια. Ο διαλύτης εισέρχεται στην κορυφή της στήλης και στον πυθμένα εισέρχεται το ρεύμα DRY3 και το ρεύμα CARBMIX2. Το αέριο ρεύμα εξέρχεται από την μονάδα ως SWEETGAS, απαλλαγμένο πια από το ελάχιστο νερό που είχε μείνει και από το μεγαλύτερο μέρος του CO_2 . Ωστόσο, ταυτόχρονα ο διαλύτης παρασέρνει μαζί μικρές ποσότητες H_2, CO, CH_4 . Ο διαλύτης στην συνέχεια πηγαίνει στο FLASH2 σε συνθήκες -60 °C και 2 bar. Στην κορυφή εξέρχεται σχεδόν όλο το H_2 και το CO που είχε παρασυρθεί στην στήλη, το περισσότερο μεθάνιο και μια μικρή ποσότητα CO_2 . Το ρεύμα κορυφής επανασυμπιέζεται στα 60 bar και ανακυκλώνεται στην στήλη ABSORB. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να χάνονται ελάχιστες ποσότητες H_2, CO, CH_4 προς το ρεύμα SWEETGAS. Συνολικά, το ρεύμα DRY3 χάνει κατά mole το 99.5% του CO_2 , το 99.9% του H_2O , το 0.01% του H_2 , το 0.06% του CO και το 1.4% του CH_4 .

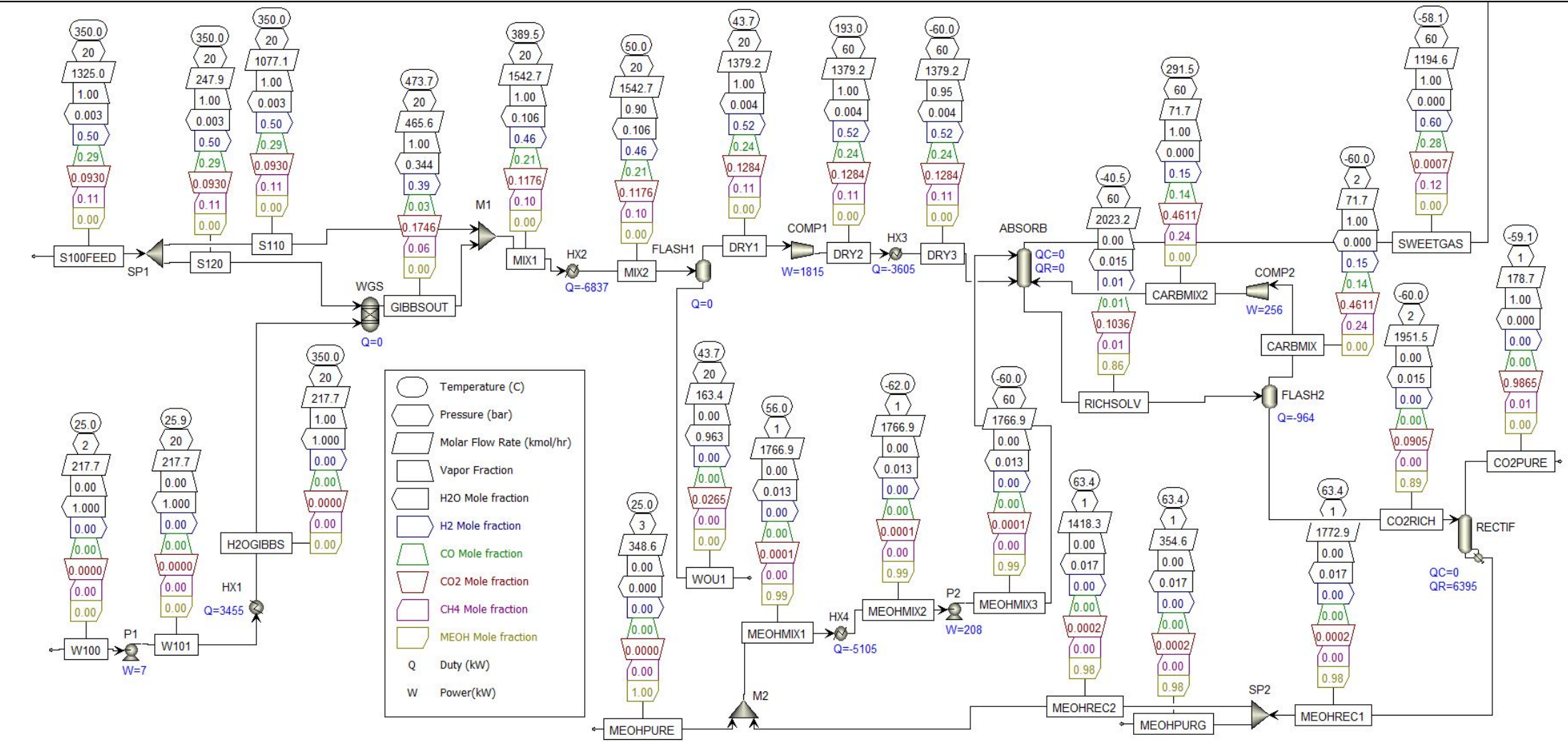
Το υγρό ρεύμα διαλύτη CO2RICH αποτελείται κυρίως από $MEOH, CO_2$ και H_2O , ενώ η ποσότητα μεθανίου που έχει απομείνει είναι ελάχιστη (0.1% κατά mole). Το ρεύμα μετά

διαχωρίζεται στον απογυμνωτή RECTIF. Ο διαλύτης εισέρχεται στο 1^ο στάδιο της στήλης, η οποία λειτουργεί σε πίεση 1 bar, με 4 στάδια και boilup ratio ίσο με 0.21. Σε αυτή αποβάλλεται το 99.8% του CO₂ και το 100% του CH₄ ως το αέριο ρεύμα CO2PURE και στον πυθμένα είναι ο διαλύτης με μια μικρή ποσότητα νερού. Για την αποφυγή συσσώρευσης στην μονάδα, από τον διαλύτη διαχωρίζεται το 20% ως MEOHPURG στον Splitter SP2. Το υπόλοιπο 80% αναμιγνύεται με το ρεύμα καθαρής μεθανόλης MEOHPURE. Η “φρέσκια” μεθανόλη είναι σε συνθήκες 25 °C, 3 bar και με ροή 350 kmol/h. Το μίγμα τους ψύχεται μέχρι τους -62 °C και μετά συμπιέζεται μέσω αντλίας στα 60 bar προτού εισέλθει στην στήλη ABSORB. Τέλος, δημιουργήθηκε Calculator block ώστε η ροή της φρέσκιας μεθανόλης να έχει σταθερό λόγο 1.97 προς την ροή CO₂ στο ρεύμα DRY3 για τις περιπτώσεις αλλαγής της τροφοδοσίας syngas. Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι για να παραμείνει σταθερό το ποσοστό CO₂ στο ρεύμα SWEETGAS (0.07% κατά mole) ο λόγος αυτός δεν πρέπει να είναι σταθερός. Έτσι, όταν γίνονται μεγάλες αλλαγές στην τροφοδοσία syngas θα πρέπει να αλλάζει ο λόγος αυτός χειροκίνητα ή με επιβολή μέσω Design Spec.

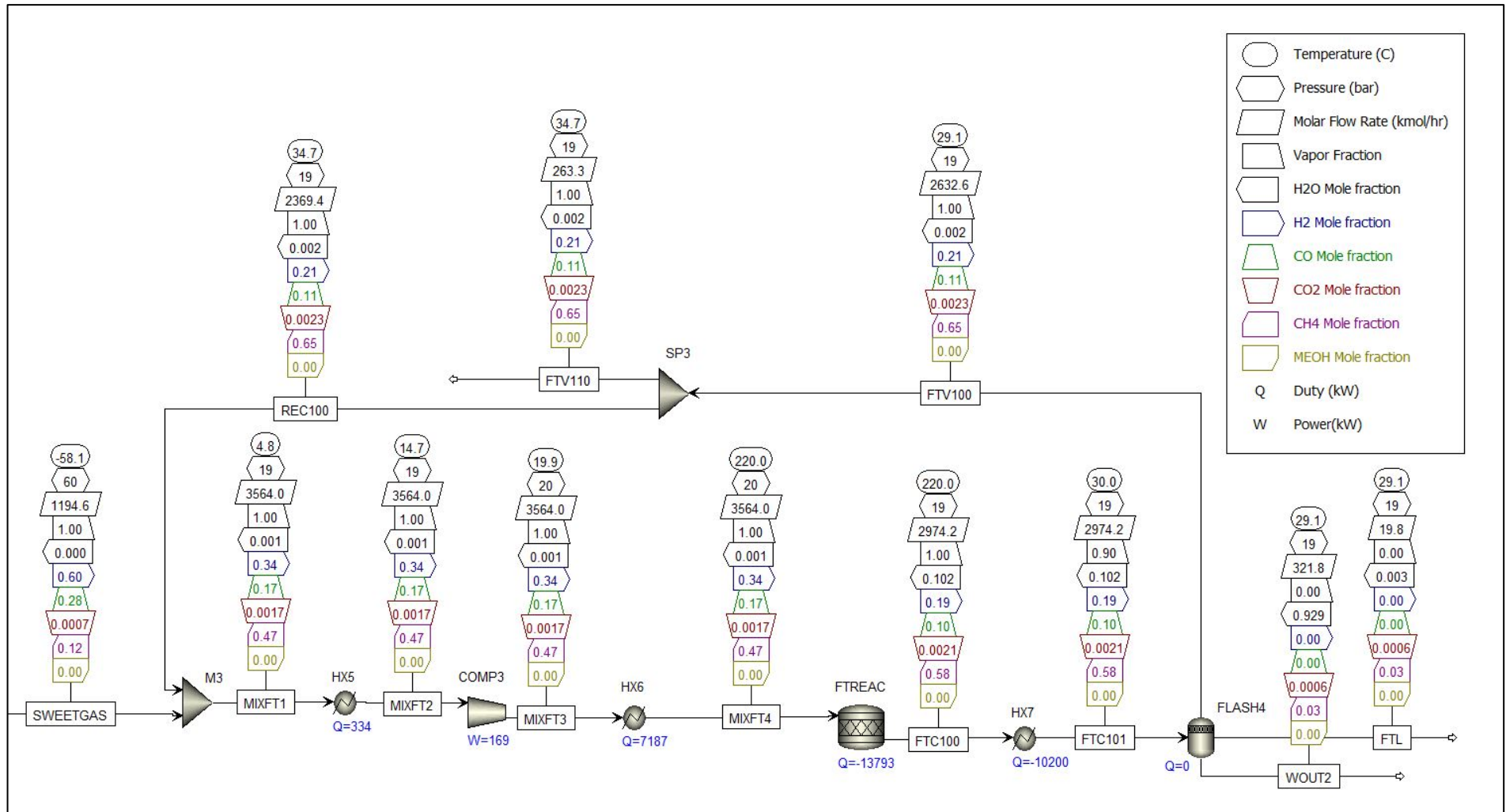
Μετά την μονάδα Rectisol ρυθμίζεται το ποσοστό διαχωρισμού στον splitter SP1. Μέσω Design Spec μεταβάλλεται το ποσοστό του ρεύματος τροφοδοσίας που πάει στον WGS αντιδραστήρα ώστε στο ρεύμα SWEETGAS ο λόγος H₂/CO να είναι 2.17. Επιλέχθηκε 2.17 διότι μαζί με την ανακύκλωση πιο μετά το ρεύμα αραιώνεται και έτσι στην είσοδο του αντιδραστήρα φτάνει με λόγο 2.04.

Το ρεύμα SWEETGAS στην συνέχεια αναμιγνύεται με το ρεύμα ανακύκλωσης, το οποίο έχει κυρίως μεθάνιο (65% κατά mole) και σε λιγότερο ποσοστό υδρογόνο (21%) και CO (11%). Το μίγμα περνάει από έναν εναλλάκτη ώστε το Vapor fraction του να γίνει 1, μετά από έναν ισεντροπικό συμπιεστή που επαναφέρει την πίεση στα 20 bar και τέλος από έναν εναλλάκτη που το θερμαίνει στους 220 °C. Ο αντιδραστήρας λειτουργεί στους 220 °C και έχει πτώση πίεσης 1 bar, οπότε η πίεση λειτουργίας είναι 19 bar. Επιλέχθηκαν αυτές οι συνθήκες διότι σε αυτές υπάρχει μεγάλη παραγωγή υδρογονανθράκων για ντίζελ και πετρελαϊκά κεριά. Ο αντιδραστήρας είναι RStoic στοιχειομετρικός, οπότε ο χρήστης θέτει τις αντιδράσεις που γίνονται, άλλα και την μετατροπή των αντιδρώντων σε κάθε μία. Οι μετατροπές υπολογίζονται από το φύλλο Excel στο Calculator block. Ο τρόπος λειτουργίας του περιγράφεται στην επόμενη ενότητα. Στον αντιδραστήρα, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών (LTFT) παράγονται ευθείς υδρογονάνθρακες C₁₋₃₀. Η έξοδος του αντιδραστήρα ψύχεται στους 30 °C και διαχωρίζεται σε ένα αδιαβατικό flash στα 19 bar. Από το flash βγαίνουν 3 ρεύματα. Το 1^ο είναι το ρεύμα ανακύκλωσης FTV100 από το οποίο διαχωρίζεται το 10% πριν συναντηθεί με την τροφοδοσία. Το 2^ο ρεύμα είναι το FTL που αποτελείται από την κύρια παραγωγή υδρογονανθράκων με ποσοστό, κατά mole, μεθανίου 3.28%, C₂₋₄ 2.42%, C₅₋₁₁ 77.27%, C₁₂₋₁₉ 16.07% και C₂₀₋₃₀ 0.32%. Το 3^ο ρεύμα WOUT2 αποτελείται κατά mole από 92.94% νερό, μεθάνιο 3.25%, C₂₋₄ 2.39%, C₅₋₁₁ 0.25%, C₁₂₋₁₉ 0.51% και C₂₀₋₃₀ 0.32%.

Παρακάτω δίνονται τα διαγράμματα ροής με τα βασικά δεδομένα των ρευμάτων.



Εικόνα 66. Πρώτο μέρος διεργασίας παραγωγής υδρογονανθράκων

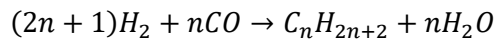


Εικόνα 67. Δεύτερο μέρος διεργασίας παραγωγής υδρογονανθράκων

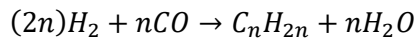
Στην επόμενη υποενότητα αναλύεται ο τρόπος λειτουργίας του αντιδραστήρα μέσω του Calculator block στο Aspen.

Αντιδράσεις Fischer-Tropsch

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ο αντιδραστήρας προσομοιώνεται με ένα RStoic block. Αυτό το block αντιπροσωπεύει στην πραγματικότητα έναν πολυφασικό αντιδραστήρα (Slurry Reactor) που έχει την συμπεριφορά ενός CSTR (Pondini & Madeline, 2013). Οι κύριες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στον αντιδραστήρα είναι αντιδράσεις πρόσθεσης άνθρακα σε ευθείες αλυσίδες υδρογονανθράκων. Οι υδρογονάνθρακες αυτοί παίρνουν την μορφή παραφινών και ολεφινών. Παράλληλα γίνονται και αντιδράσεις που δίνουν οξυγονούχες ενώσεις, όπως αλδεΐδες και αλκοόλες, οι οποίες όμως είναι σε πολύ μικρό ποσοστό και για αυτό θεωρούνται αμελητέες. Ο καταλύτης θεωρείται πως είναι τύπος Co/MgO με SiO₂. Η γενική μορφή των αντιδράσεων είναι η παρακάτω.



Εξίσωση 22. Αντίδραση παραγωγής παραφινών



Εξίσωση 23. Αντίδραση παραγωγής ολεφινών

Οι υδρογονάνθρακες ακολουθούν την κατανομή Anderson-Schulz-Flory (ASF), η οποία δίνει την μοριακή και μαζική κατανομή στο αντιδρών μίγμα. (Pondini & Madeline, 2013) (Vessia, 2005)

$$M_n = a^{n-1}(1 - a)$$

Εξίσωση 24. Μοριακή κατανομή ASF

$$W_n = a^{n-1}(1 - a)^2 n$$

Εξίσωση 25. Κατανομή θάρους ASF

Όπου,

M_n είναι ο λόγος των mole των μορίων με αριθμό ανθράκων n προς τα mole όλων των παραγόμενων υδρογονανθράκων.

W_n είναι ο λόγος των κιλών καθαρού άνθρακα (χωρίς τα υδρογόνα) που μετατράπηκαν σε ενώσεις υδρογονανθράκων με αριθμό n προς το σύνολο των κιλών καθαρού άνθρακα που αντιδράει.

Στην προσομοίωση θεωρείται πως υπάρχουν οι υδρογονάνθρακες με αριθμό ανθράκων 1 έως 30 και ότι όλες οι παραφίνες είναι n -κανονικές και οι ολεφίνες είναι α -ολεφίνες. Για να μπορέσει το Aspen να βρει όλες αυτές τις ενώσεις θα πρέπει να προστεθούν στην αναζήτηση όλα τα διαθέσιμα Databanks του Aspen. Ωστόσο, για τις α -ολεφίνες με

αριθμό ανθράκων 23 (1-tricosene) και 25 (1-pentacosene) το Aspen δεν είχε επαρκή δεδομένα για να μπορέσουν να γίνουν οι κατάλληλοι υπολογισμοί. Για αυτό αντικαταστάθηκαν με ισομερείς ενώσεις που έχουν κοντινό σημείο βρασμού. Βρέθηκε ότι η ένωση 1-tricosene έχει σημείο βρασμού 375 °C και η 1-pentacosene 394 °C (Yaws, 2015). Ανάλογα με τις διαθέσιμες στο Aspen ισομερές ενώσεις επιλέχθηκαν αυτές με τα πιο κοντινά σημεία βρασμού. Η ένωση 1-tricosene αντικαταστάθηκε από την ένωση 9-Cyclohexylheptadecane που έχει σημείο βρασμού 372.2 °C. Η ένωση 1-pentacosene αντικαταστάθηκε από την ένωση 1-Cyclopropyl-4-n-octylidodecane με σημείο βρασμού στους 394.7 °C. Υπολογίζοντας όλες τις τιμές W_n για n από 1 έως 30 και αθροίζοντας τες φαίνεται ότι η κατανομή καλύπτεται ικανοποιητικά κατά 98.34%. Για αυτό το λόγο ο συνυπολογισμός υδρογονανθράκων μεγαλύτερου μήκους θεωρήθηκε μη αναγκαίος.

Από βιβλιογραφία βρίσκεται ότι η κατανομή ASF προβλέπει ικανοποιητικά τις τιμές W_n και M_n για υδρογονάνθρακες με αριθμό ανθράκων n από 5 και πάνω. Ωστόσο, πειράματα έχουν δείξει ότι δεν ισχύει το ίδιο για τους άνθρακες C_{1-4} , καθώς παρουσιάζουν μεγάλη απόκλιση. Μια πιθανή αιτία είναι ότι οι καταλύτες κοβάλτιου δεν παρουσιάζουν ενεργότητα για την WGS. Ο τρόπος υπολογισμού για αυτούς εξηγείται σε επόμενο στάδιο. (Kondratenko, Mul, Baltrusaitis, Larraz'abal, & P'erez-Ram'irez, 2012)

Η σταθερή παράμετρος α της κατανομής ASF υπολογίζεται με το παρακάτω μοντέλο (Song, Ramkrishna, Trinh, & Wright, 2003).

$$\alpha = \left(A \frac{y_{CO}}{y_{CO} + y_{H_2}} + B \right) * [1 - 0.0039(T(K) - 533)]$$

Εξίσωση 26. Υπολογισμός παραμέτρου α για κατανομή ASF

Όπου $A=0.2332$ και $B=0.633$ και τα γ αναφέρονται στην τροφοδοσία.

Η κατανομή ASF δεν μπορεί να προβλέψει πως κατανέμονται οι υδρογονάνθρακες C_n σε ολεφίνες και παραφίνες. Για αυτό τον σκοπό γίνεται χρήση του παρακάτω τύπου για άνθρακες με $n>4$.

$$\left(\frac{Ολεφ.}{Παραφ.} \right)_n = e^{-cn}$$

Εξίσωση 27. Υπολογισμός λόγου ολεφινών/παραφινών

όπου το c θεωρείται ίσο με 0.25. Για τον ίδιο λόγο με πριν, το μοντέλο αυτό δεν μπορεί να προβλέψει την κατανομή ολεφινών/παραφινών για C_{1-4} .

Δημιουργείται φύλλο Excel στο Calculator block του Aspen για υπολογισμό των μετατροπών των αντιδράσεων. Εισάγονται αρχικά οι σταθερές A , B και τα δεδομένα W_n =Selectivities από την βιβλιογραφία για τους υδρογονάνθρακες C_{1-4} . Από την βιβλιογραφία μόνο τα ποσοστά W_n των πειραμάτων είναι διαθέσιμα, οπότε πρέπει να υπολογιστούν τα M_n μέσω των W_n , διότι μέσω των M_n μπορεί να υπολογιστεί η μετατροπή. Επίσης, τονίζεται ότι το συνολικό ποσοστό μετατροπής του CO στον αντιδραστήρα τίθεται από τον χρήστη. Στην περίπτωση αυτή, λόγω των συνθηκών, τέθηκε η μετατροπή του CO να είναι 50% (Pondini & Madeline, 2013)

| Δεδομένα/Σταθερές | | | | | | | Μετατροπή CO στον αντιδραστήρα | Συντελεστής για τον λόγο O/P για C ₅₊ |
|-------------------------------|-------|--|----------------|----------------|----------------|---------|--------------------------------|--|
| Σταθερές για υπολογισμό του α | | Δεδομένα εκλεκτικότητας (selectivities/W _n) για C ₁₋₄ εκτός της κατανομής ASF | | | | | 50% | c |
| A | B | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | Sum | | |
| 0.232 | 0.633 | 8.800% | 0.870% | 3.410% | 5.330% | 18.410% | 0.25 | |

Εικόνα 68. Σταθερές για τον υπολογισμό της μετατροπής

Στην συνέχεια εισάγονται οι κατάλληλες μεταβλητές από το Aspen (πράσινο χρώμα).

| Δεδομένα εισόδου από Aspen | | | | | | |
|---|-------------------------------------|--------------|-------------------------------|--------------------------|---------------|-------------------------|
| Δεδομένα ρεύματος εισόδου S302 στον αντιδραστήρα | | | | | | |
| Συστατικό | Ροή (kmol/sec) | Ποσοστό mole | Μοριακή μάζα Mr (kg/kmol) | Ροή μάζας (kg/s) | Ποσοστό μάζας | H ₂ /CO mole |
| CO | 0.166 | 16.817% | 28 | 4.662 | 33.960% | 2.028 |
| CO _{convert} | 0.083 | 8.409% | 28 | 2.331 | 16.980% | |
| H ₂ | 0.338 | 34.099% | 2 | 0.675 | 4.918% | |
| CO ₂ | 0.002 | 0.174% | 44 | 0.076 | 0.552% | |
| CH ₄ | 0.469 | 47.423% | 16 | 7.512 | 54.723% | |
| Sum (μόνο για αυτά τα 4 στοιχεία, δεν ταυτίζονται με αυτά του συνολικού ρεύματος) | 0.975 | 98.514% | | 12.925 | 94.154% | |
| Συνολική ροή ρεύματος S302 (kmol/sec) | Συνολική ροή ρεύματος S302 (kg/sec) | | Θερμοκρασία αντιδραστήρα (C°) | Πίεση αντιδραστήρα (bar) | | |
| 0.990 | 13.727 | | 220 | 19 | | |
| | | | (K) | | | |
| | | | 493.15 | | | |

Εικόνα 69. Δεδομένα που εισάγονται από το Aspen

Με τα δεδομένα αυτά μπορεί να υπολογιστεί η παράμετρος α σύμφωνα με την Εξίσωση 26.

Για να βρεθούν τα καινούργια M_n γίνεται πρώτα υπολογισμός των W_n για C₁₋₃₀ από ASF (Εξίσωση 25). Όπως αναφέρθηκε και πριν, μέχρι n=30 καλύπτεται το 98.34% της κατανομής W_n, όμως οι W_n τιμές για C₁₋₄ δεν συμφωνούν με τα πειράματα. Κάτι που είναι προφανές συγκρίνοντας τις τιμές (Εικόνα 68 & Εικόνα 70). Σκοπός είναι να δημιουργηθεί μια καινούργια υβριδική κατανομή που τα W_n για C₅₋₃₀ να είναι ίδια με της κατανομής ASF και να εντάσσει τα πειραματικά αποτελέσματα για C₁₋₄. Για αυτό το λόγο στην συνέχεια υπολογίζεται το άθροισμά των W_n/Selectivities S_{C₅₋₃₀} για n από 5 έως 30. Σε αυτή την νέα κατανομή το άθροισμά των W_n για C₁₋₄ θα είναι 1- S_{C₅₋₃₀}. Με αυτή την πράξη θεωρούμε ότι το υπόλοιπο ποσοστό W_n (1.66%), το οποίο δεν καλύπτεται από την κατανομή ASF για μέχρι 30 άνθρακες, συμπληρώνεται με άνθρακες C₁₋₄. (Pondini & Madeline, 2013)

| Αριθμός ατόμων άνθρακα n | Ποσοστό βάρους W_n από κατανομή ASF |
|--------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 3.24% |
| 2 | 5.32% |
| 3 | 6.54% |
| 4 | 7.15% |
| 5 | 7.33% |
| 6 | 7.21% |
| 7 | 6.90% |
| 8 | 6.46% |
| 9 | 5.96% |

Εικόνα 70. Υπολογισμός W_n από κατανομή ASF

Το άθροισμα των πειραματικών W_n για C_{1-4} από την βιβλιογραφία είναι ίσο με 18.41% (Εικόνα 68), όμως το άθροισμα των αντίστοιχων καινούργιων W_n ($S_{C_{1-4}}=1-S_{C_{5-30}}$) που υπολογίστηκε πριν είναι 23.91%. Άρα, για να ενταχθούν οι πειραματικές τιμές στις υπολογιζόμενες θα πρέπει να γίνει μία ανακατάταξη των πειραματικών τιμών στο νέο εύρος. Οι νέες τιμές θα έχουν το ίδιο άθροισμα με αυτό των W_n που υπολογίστηκε, άλλα μεταξύ τους θα έχουν τους ίδιους λόγους με αυτούς που έχουν οι πειραματικές τιμές. Έτσι, αντικαθιστώντας τις τιμές της ASF με τις νέες, λαμβάνεται ο εξής πίνακας.

| Αριθμός ατόμων άνθρακα n | W_n με C_{5+} από ASF και C_{1-4} από ανακατανομή |
|--------------------------|---|
| 1 | 11.43% |
| 2 | 1.13% |
| 3 | 4.43% |
| 4 | 6.92% |
| 5 | 7.33% |
| 6 | 7.21% |
| 7 | 6.90% |
| 8 | 6.46% |
| 9 | 5.96% |
| 10 | 5.43% |

Εικόνα 71. Τελικές τιμές νέας κατανομής W_n

Η ανακατάταξη γίνεται με την εξής εξίσωση.

$$W_n = \frac{S_{cn-πειραματικό}}{\sum_1^4 S_{cn-πειραματικό}} S_{C_{1-4}} = \frac{S_{cn-πειραματικό}}{\sum_1^4 S_{cn-πειραματικό}} * (1 - S_{C_{5-30}})$$

Εξίσωση 28. Προσαρμογή πειραματικών τιμών C_{1-4}

Μετά υπολογίζεται η μεταβλητή M_{cn} (διαφορετικό από το M_n της κατανομής ASF), η οποία είναι το μοριακό βάρος καθαρού άνθρακα σε κάθε ένωση με n άνθρακες :

$$M_{cn} = Mr_{\text{άνθρακα}} * n [=] \frac{kg_{\text{άνθρακα στα μόρια με cn}}}{kmol_{\text{μορίων με cn}}}$$

Εξίσωση 29. Υπολογισμός μεταβλητής M_{cn}

Επόμενος στόχος είναι ο υπολογισμός του M_{ctotal} , όπου είναι :

$$M_{ctot} = \frac{kg_{\text{άνθρακα που αντιδράνε}}}{kmol_{\text{όλων των μορίων που παράχθηκαν από την αντίδραση}}}$$

Εξίσωση 30. Μονάδες του M_{ctot}

Ο υπολογισμός του γίνεται με την εξής λογική.

$$\sum_1^{30} \frac{W_n}{M_{cn}} = \sum_1^{30} \frac{\frac{kg_{\text{άνθρακα σε μόρια Cn}}}{kg_{\text{άνθρακα που αντιδρούν συνολικά (σταθερό)}}}{\frac{kg_{\text{άνθρακα σε μόρια Cn}}}{kmol_{\text{μορίων με cn}}}} = \frac{1}{\frac{kg_{\text{άνθρακα που αντιδρούν συνολικά}}}{kmol_{\text{όλων των μορίων που παράχθηκαν}}}} = \frac{1}{M_{ctot}}$$

Εξίσωση 31. Υπολογισμός του M_{ctot}

Σε αυτό το στάδιο μπορεί να υπολογιστεί η καινούργια κατανομή M_{n_calc} .

$$M_{n_calc} = W_n \frac{M_{ctot}}{M_{cn}} = \frac{\frac{kg_{\text{άνθρακα σε μόρια Cn}}}{kg_{\text{άνθρακα που αντιδρούν συνολικά}}} * \frac{\frac{kg_{\text{άνθρακα που αντιδρούν συνολικά}}}{kmol_{\text{όλων των μορίων που παράχθηκαν}}}}{\frac{kg_{\text{άνθρακα σε μόρια Cn}}}{kmol_{\text{μορίων με cn}}}} = \frac{kmol_{\text{μορίων με cn}}}{kmol_{\text{όλων των μορίων που παράχθηκαν}}} = M_{n_calc}$$

Εξίσωση 32. Υπολογισμός της καινούργιας κατανομής M_{n_calc}

Στο επόμενο βήμα πρέπει να υπολογιστεί η ροή σε kmol του CO, από το αντιδρών μίγμα της τροφοδοσίας, που μετατρέπεται σε μόρια με C_n . Το μόριο που αντιδράει είναι το CO που έχει μόνο ένα άτομο άνθρακα. Άρα, η ροή αυτή μπορεί να βρεθεί υπολογίζοντας τον λόγο των kmol ατόμων άνθρακα που υπάρχουν στις ενώσεις με C_n προς τα συνολικά kmol ατόμων άνθρακα που αντέδρασαν. Ο λόγος αυτός είναι ο παρακάτω.

$$\frac{n * M_{n_calc}}{\sum_1^{30} n * M_{n_calc}} = \frac{n * \frac{kmol_{\text{μορίων με cn}}}{kmol_{\text{όλων των μορίων που παράχθηκαν}}}}{\sum_1^{30} n * \frac{kmol_{\text{μορίων με cn}}}{kmol_{\text{όλων των μορίων που παράχθηκαν}}}} = \frac{kmol_{\text{άνθρακα σε μόρια Cn}}}{\sum_1^{30} kmol_{\text{άνθρακα σε μόρια Cn}}} = \frac{kmol_{\text{άνθρακα σε μόρια Cn}}}{kmol_{\text{άνθρακα όλων των μορίων που παράχθηκαν}}}$$

Εξίσωση 33. Υπολογισμός λόγου ροής που αντιδράει για κάθε n

Έτσι, η ροή υπολογίζεται ως εξής.

$$\begin{aligned} \rho\acute{o}\eta CO_{\text{μετατράπηκε σε αλυσίδες } C_n} &= \rho\acute{o}\eta CO_{\text{που αντέδρασε συνολικά}} * \frac{n * M_{n_{calc}}}{\sum_1^{30} n * M_{n_{calc}}} \\ &= \rho\acute{o}\eta CO_{\text{που αντέδρασε}} * \frac{k\text{mol}_{\text{άνθρακα σε μόρια } C_n}}{k\text{mol}_{\text{άνθρακα όλων των μορίων που παράχθηκαν}}} \end{aligned}$$

Εξίσωση 34. Υπολογισμός ροής που αντέδρασε για κάθε n

Αυτή η ροή περιλαμβάνει τα CO που μετατρέπονται σε ολεφίνες και σε παραφίνες μαζί. Πρέπει να γίνει περαιτέρω διαχωρισμός στα αντίστοιχα ρεύματα. Χρειάζονται οι λόγοι Ο/Π. Οι λόγοι αυτοί δείχνουν το ποσοστό ολεφινών προς παραφινών με C_n στο παραγόμενο μίγμα. Οι ολεφίνες και οι παραφίνες έχουν προφανώς τον ίδιο αριθμό ανθράκων για κάθε C_n. Οπότε, ο λόγος αυτός δείχνει και τον λόγο κατανομής των ατόμων άνθρακα στο κάθε είδος. Με την ίδια λογική από πριν, αυτό δίνει και τον λόγο των CO που μετατρέπονται στο κάθε είδος αλυσίδας. Έτσι, για C₁₋₄ οι λόγοι λαμβάνονται από την βιβλιογραφία, ενώ για C>4 υπολογίζονται από την Εξίσωση 27. (Pondini & Madeline, 2013)

| Αριθμός ατόμων άνθρακα n | Ο/Π με C ₅₊ από το ratio model και C ₁₋₄ από δεδομένα | Ποσοστό παραφινών στο ρεύμα C _n | Ποσοστό ολεφινών στο ρεύμα C _n |
|--------------------------|---|--|---|
| 1 | 0 | 100.00% | 0.00% |
| 2 | 0.09 | 91.74% | 8.26% |
| 3 | 2.01 | 33.22% | 66.78% |
| 4 | 2.28 | 30.49% | 69.51% |
| 5 | 0.286504797 | 77.73% | 22.27% |
| 6 | 0.22313016 | 81.76% | 18.24% |
| 7 | 0.173773943 | 85.20% | 14.80% |
| 8 | 0.135335283 | 88.08% | 11.92% |
| 9 | 0.105399225 | 90.47% | 9.53% |
| 10 | 0.082084999 | 92.41% | 7.59% |

Εικόνα 72. Τιμές ποσοστών Ο/Π

Πολλαπλασιάζοντας τα ποσοστά με τις αντίστοιχες ροές των CO βρίσκονται οι ροές CO που μετατρέπονται σε ολεφίνες και παραφίνες για κάθε αλυσίδα C_n.

Διαιρώντας τις ροές αυτές με την συνολική ροή CO που εισάγεται στον αντιδραστήρα βρίσκεται η μετατροπή της κάθε αντίδρασης. Στο τέλος, όλες οι μετατροπές εξάγονται στο Aspen ως οι μετατροπές για το block RStoic (μπλε κελιά).

| Αριθμός ατόμων άνθρακα n | Ποσοστό παραφινών στο ρεύμα C _n | Ποσοστό ολεφινών στο ρεύμα C _n | flow _{COconv_n_p} (kmol/s) | flow _{COconv_n_o} (kmol/s) | Μετατροπή ολικού ρεύματος %CO _{conv_n_p} | Μετατροπή ολικού ρεύματος %CO _{conv_n_o} |
|--------------------------|--|---|-------------------------------------|-------------------------------------|---|---|
| 1 | 100.00% | 0.00% | 0.009513967 | 0 | 5.71% | 0.00% |
| 2 | 91.74% | 8.26% | 0.000862922 | 7.7663E-05 | 0.52% | 0.05% |
| 3 | 33.22% | 66.78% | 0.001224805 | 0.002461857 | 0.74% | 1.48% |
| 4 | 30.49% | 69.51% | 0.00175684 | 0.004005596 | 1.06% | 2.41% |
| 5 | 77.73% | 22.27% | 0.004741928 | 0.001358585 | 2.85% | 0.82% |
| 6 | 81.76% | 18.24% | 0.004907314 | 0.00109497 | 2.95% | 0.66% |
| 7 | 85.20% | 14.80% | 0.004891563 | 0.000850026 | 2.94% | 0.51% |
| 8 | 88.08% | 11.92% | 0.004738805 | 0.000641328 | 2.85% | 0.39% |
| 9 | 90.47% | 9.53% | 0.004489471 | 0.000473187 | 2.70% | 0.28% |
| 10 | 92.41% | 7.59% | 0.004178105 | 0.00034296 | 2.51% | 0.21% |

Εικόνα 73. Μετατροπές αντιδράσεων που εξάγονται στο Aspen

Κριτήρια σύγκρισης σεναρίων

Με τα σεσάρια να συγκλίνουν και να λειτουργούν σωστά, μπορούν να εξαχθούν διαφορά στοιχεία για την σύγκριση μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται χρήση των παρακάτω παραμέτρων.

1. Ενεργειακές απαιτήσεις σε θέρμανση, ψύξη και έργο.
2. Ελάχιστες ενεργειακές απαιτήσεις για θέρμανση και ψύξη.
3. Απόδοση αντιδραστήρων και συνολικού συστήματος ως προς τον άνθρακα που μετατρέπεται στο επιθυμούμενο προϊόν.
4. Ενέργεια θέρμανσης/ψύξης και έργο που δαπανάται ανά κιλό παραγόμενου προϊόντος.
5. Έμμεσες εκπομπές CO₂ λόγω ενεργειακών απαιτήσεων.
6. Συνολική κατανάλωση/παραγωγή CO₂ από τις διεργασίες όσον αφορά την λειτουργία τους.

Από αυτές τις παραμέτρους, για να εξαχθούν αυτές που αφορούν τις ενεργειακές απαιτήσεις και τις εκπομπές CO₂, θα πρέπει να γίνει χρήση ενός επιπλέον εργαλείου που περιλαμβάνει το Aspen.

Ανάλυση ενεργειακών απαιτήσεων στο Aspen

Η έκδοση του Aspen v8.8 περιλαμβάνει το εργαλείο Activated Energy Analysis, το οποίο δίνει την δυνατότητα στον χρήστη να επιβλέπει τις ενεργειακές απαιτήσεις της διεργασίας και το δίκτυο των εναλλακτών. Αυτό είναι δυνατό μέσω της σύνδεσης του αρχείου με το πρόγραμμα Aspen Energy Analyzer. Επίσης, μπορεί να δώσει προτάσεις για την καλύτερη διαχείριση της ενέργειας με την εφαρμογή νέων εναλλακτών. Ταυτόχρονα, μπορεί να υπολογίσει το έμμεσο παραγόμενο CO₂ που αντιστοιχεί για την λειτουργία της διεργασίας. Η ενεργοποίηση του εργαλείου παραπέμπει στο περιβάλλον που φαίνεται στην Εικόνα 74.



Εικόνα 74. Περιβάλλον Activated Energy Analysis (AEA) στο Aspen Plus για το σενάριο 1

Δύο από τα βασικά στοιχεία που προμηθεύει το AEA είναι οι συνολικές απαιτήσεις σε ψύξη και θέρμανση. Ταυτόχρονα, μέσω των θερμοκρασιών των ρευμάτων (Pinch Analysis) στους εναλλάκτες υπολογίζει ποιες είναι οι ελάχιστες απαιτήσεις ενέργειας για ψύξη και θέρμανση που μπορούν να επιτευχθούν κάνοντας χρήση των ρευμάτων της διεργασίας μεταξύ τους σε εναλλάκτες. Για να γίνει αυτός ο υπολογισμός απαιτείται και η παράμετρος ΔT_{min} , η οποία έχει σαν προεπιλεγμένη τιμή από το Aspen τους $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Αυτή η τιμή θα χρησιμοποιηθεί σε όλα τα σενάρια. Οι εκπομπές CO_2 στην Εικόνα 74 εμφανίζονται μηδενικές γιατί δεν έχουν οριστεί ακόμα οι παροχές ψύξης και θέρμανσης στα blocks.

Το Aspen ανάλογα με το θερμοκρασιακό εύρος των ρευμάτων προτείνει το είδος των λειτουργικών ρευμάτων για θέρμανση και ψύξη στους εναλλάκτες. Το είδος των λειτουργικών ρευμάτων φαίνεται στην καρτέλα Utilities και στην καρτέλα Exchangers φαίνονται σε ποιους εναλλάκτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Όλοι οι συμπιεστές και οι αντλίες χρησιμοποιούν ηλεκτρισμό σαν παροχή ενέργειας. Όλα τα Utilities που χρησιμοποιούνται υπάρχουν στις βάσεις δεδομένων του Aspen. Τα λειτουργικά ρεύματα για τα τρία σενάρια φαίνονται στις παρακάτω εικόνες. (Maes, 2018)

Ωστόσο, πρέπει να τονιστούν δύο πράγματα για το AEA. Το πρώτο είναι ότι δεν περιλαμβάνει το έμμεσο CO_2 λόγω της χρήσης ηλεκτρισμού σε συμπιεστές και αντλίες. Λαμβάνει υπόψιν μόνο το δίκτυο εναλλακτών. Οπότε, για να βρεθούν οι συνολικές εκπομπές θα πρέπει να προστεθούν χειροκίνητα. Επίσης, στα σενάρια 1 και 2 δεν λαμβάνει υπόψιν τους ψυκτήρες που υπάρχουν στο block COMP1 (Εικόνα 43). Για αυτό το λόγο έγινε αλλαγή του COMP1 με έναν ισεντροπικό συμπιεστή και έναν εναλλάκτη (HX0). Παραπάνω λεπτομέρειες για αυτή την αλλαγή δίνονται σε επόμενη ενότητα.

| Name | Type | Status | Description |
|----------|--------------|----------------|---|
| AIR | GENERAL | Input Changed | Air, Inlet Temp=30 C, Outlet Temp=35 C |
| COOL-WAT | WATER | Input Changed | Cooling Water, Inlet Temp=20 C, Outlet Temp=25 C |
| ELECTRIC | ELECTRICITY | Input Changed | Electrical Utility |
| HEAT1000 | GENERAL | Input Complete | Fired Heater, Inlet Temp=1000 C, Outlet Temp=400 C |
| HOT-OIL | GENERAL | Input Changed | Hot Oil, Inlet Temp=280 C, Outlet Temp=250 C |
| HP-STEAM | STEAM | Input Changed | High Pressure Steam, Inlet Temp=250 C, Outlet Temp=249 C, Pres=572 psia |
| HP-STGEN | STEAM | Input Changed | High Pressure Steam Generation, Inlet Temp=249 C, Outlet Temp=250 C |
| LP-STEAM | STEAM | Input Changed | Low Pressure Steam, Inlet Temp=125 C, Outlet Temp=124 C |
| LP-STGEN | STEAM | Input Changed | Low Pressure Steam Generation, Inlet Temp=124 C, Outlet Temp=125 C |
| MP-STEAM | STEAM | Input Changed | Medium Pressure Steam, Inlet Temp=175 C, Outlet Temp=174 C, Pres=127 psia |
| MP-STGEN | STEAM | Input Changed | Medium Pressure Steam Generation, Inlet Temp=174 C, Outlet Temp=175 C |
| REFRIG1 | REFRIGERATIO | Input Changed | Refrigerant 1, Inlet Temp=-25 C, Outlet Temp=-24 C |
| REFRIG3 | REFRIGERATIO | Input Complete | Refrigerant 3, Inlet Temp=-65 C, Outlet Temp=-64 C |
| REFRIG4 | REFRIGERATIO | Input Complete | Refrigerant 4, Inlet Temp=-103 C, Outlet Temp=-102 C |

Εικόνα 75. Λίστα των Utilities που χρησιμοποιούνται στα σενάρια

| Heat Exchanger | Type | Status | Base Duty [kW] | Recoverable Duty [kW] | Hot Inlet Temperature [C] | Hot Outlet Temperature [C] | Cold Inlet Temperature [C] | Cold Outlet Temperature [C] | Hot Side Fluid | Cold Side Fluid |
|-------------------------|--------|--------|----------------|-----------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Condenser@DISTIL | Cooler | ✓ | 8012 | 0.0 | 64.2 | 39.0 | 20.0 | 25.0 | To Condenser@DISTIL_TO_LIGHTS | COOL-WAT |
| COOLER | Cooler | ✓ | 2.64E+04 | 1.411E+04 | 250.0 | 31.0 | 20.0 | 25.0 | RX-OUT_To_F-5 | COOL-WAT |
| FLASHCON heat Exchanger | Cooler | ✓ | 108.8 | 0.0 | 39.3 | 30.0 | 20.0 | 25.0 | FLASHCON_heat | COOL-WAT |
| HEATER | Heater | ✓ | 1.009E+04 | 5878 | 175.0 | 174.0 | 27.8 | 150.0 | MP-STEAM | F-3_To_F-3H |
| HX0 | Cooler | ✓ | 6443 | 0.0 | 823.9 | 170.0 | 124.0 | 125.0 | S1_To_S2 | LP-STGEN |
| REACTOR heat Exchanger | Heater | ✓ | 1788 | 0.0 | 280.0 | 250.0 | 150.0 | 250.0 | HOT-OIL | REACTOR_heat |
| Reboiler@DISTIL | Heater | ✓ | 7975 | 0.0 | 125.0 | 124.0 | 99.1 | 99.5 | LP-STEAM | To Reboiler@DISTIL_TO_HEAVIES |

Εικόνα 76. Εναλλάκτες για σενάριο 1

| Heat Exchanger | Type | Status | Base Duty [kW] | Recoverable Duty [kW] | Hot Inlet Temperature [C] | Hot Outlet Temperature [C] | Cold Inlet Temperature [C] | Cold Outlet Temperature [C] | Hot Side Fluid | Cold Side Fluid |
|-------------------------|--------|--------|----------------|-----------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Condenser@DISTIL | Cooler | ✓ | 8011 | 0.0 | 64.2 | 39.0 | 20.0 | 25.0 | To Condenser@DISTIL_TO_LIGHTS | COOL-WAT |
| Condenser@DISTIL2 | Cooler | ✓ | 2677 | 0.0 | 24.5 | 14.5 | -25.0 | -24.0 | To Condenser@DISTIL2_TO_DMEPURE | REFRIG1 |
| Condenser@DISTIL3 | Cooler | ✓ | 1182 | 0.0 | 66.2 | 65.3 | 30.0 | 35.0 | To Condenser@DISTIL3_TO_MEOHREC | AIR |
| COOLER | Cooler | ✓ | 2.744E+04 | 1.474E+04 | 250.0 | 31.0 | 20.0 | 25.0 | RX-OUT_To_F-5 | COOL-WAT |
| COOLER2 | Cooler | ✓ | 3438 | 2816 | 275.8 | 100.0 | 30.0 | 35.0 | DMEPRO2_To_DMEPROD3 | AIR |
| FLASHCON heat Exchanger | Cooler | ✓ | 105.3 | 0.0 | 39.0 | 30.0 | 20.0 | 25.0 | FLASHCON_heat | COOL-WAT |
| HEATER | Heater | ✓ | 1.063E+04 | 6103 | 175.0 | 174.0 | 28.3 | 150.0 | MP-STEAM | F-3_To_F-3H |
| HEATER2 | Heater | ✓ | 4956 | 0.0 | 250.0 | 249.0 | 117.4 | 230.0 | HP-STEAM | FEED2_To_FEED2HOT |
| HX0 | Cooler | ✓ | 6443 | 0.0 | 823.9 | 170.0 | 124.0 | 125.0 | S3_To_S4 | LP-STGEN |
| REAC-DME heat Exchanger | Cooler | ✓ | 267.1 | 0.0 | 330.0 | 329.5 | 174.0 | 175.0 | REAC-DME_heat | MP-STGEN |
| REACTOR heat Exchanger | Heater | ✓ | 2260 | 0.0 | 280.0 | 250.0 | 150.0 | 250.0 | HOT-OIL | REACTOR_heat |
| Reboiler@DISTIL | Heater | ✓ | 7976 | 0.0 | 125.0 | 124.0 | 99.0 | 99.5 | LP-STEAM | To Reboiler@DISTIL_TO_WATER1 |
| Reboiler@DISTIL2 | Heater | ✓ | 523.5 | 0.0 | 175.0 | 174.0 | 122.9 | 125.1 | MP-STEAM | To Reboiler@DISTIL2_TO_MEOH-H2O |
| Reboiler@DISTIL3 | Heater | ✓ | 1825 | 0.0 | 125.0 | 124.0 | 98.3 | 99.3 | LP-STEAM | To Reboiler@DISTIL3_TO_WATER |

Εικόνα 77 Εναλλάκτες για σενάριο 2

| Heat Exchanger | Type | Status | Base Duty [kW] | Recoverable Duty [kW] | Hot Inlet Temperature [C] | Hot Outlet Temperature [C] | Cold Inlet Temperature [C] | Cold Outlet Temperature [C] | Hot Side Fluid | Cold Side Fluid |
|-----------------------|--------|--------|----------------|-----------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------|--------------------------------|
| FLASH2 heat Exchanger | Cooler | ✓ | 964.2 | 0.0 | -40.5 | -60.0 | -65.0 | -64.0 | FLASH2_heat | REFRIG3 |
| FTREAC heat Exchanger | Cooler | ✓ | 1.379E+04 | 0.0 | 220.0 | 219.5 | 174.0 | 175.0 | FTREAC_heat | MP-STGEN |
| HX1 | Heater | ✓ | 3455 | 988.5 | 1000.0 | 400.0 | 25.9 | 350.0 | HEAT1000 | W101_To_H2OGIBBS |
| HX2 | Cooler | ✓ | 6837 | 2481 | 389.5 | 50.0 | 30.0 | 35.0 | MIX1_To_MIX2 | AIR |
| HX3 | Cooler | ✓ | 3605 | 0.0 | 193.0 | -60.0 | -65.0 | -64.0 | DRY2_To_DRY3 | REFRIG3 |
| HX4 | Cooler | ✓ | 5105 | 0.0 | 56.0 | -62.0 | -65.0 | -64.0 | MEOHMIX1_To_MEOHMIX2 | REFRIG3 |
| HX5 | Heater | ✓ | 588.7 | 588.7 | 125.0 | 124.0 | 4.8 | 22.3 | LP-STEAM | MIXFT1_To_MIXFT2 |
| HX6 | Heater | ✓ | 6927 | 6550 | 250.0 | 249.0 | 27.6 | 220.0 | HP-STEAM | MIXFT3_To_MIXFT4 |
| HX7 | Cooler | ✓ | 1.02E+04 | 0.0 | 220.0 | 30.0 | 20.0 | 25.0 | FTC100_To_FTC101 | COOL-WAT |
| Reboiler@RECTIF | Heater | ✓ | 6395 | 6395 | 125.0 | 124.0 | 13.7 | 63.4 | LP-STEAM | To Reboiler@RECTIF_To_MEOHREC1 |

Εικόνα 78. Εναλλάκτες για σενάριο 3

Αποτελέσματα βασικών σεναρίων

Με βάση τα κριτήρια που αναφέρθηκαν παραπάνω, στην συνέχεια δίνεται ο πίνακας με τα αποτελέσματα που εξάχθηκαν από τις προσομοιώσεις.

| Συνολικά Αποτελέσματα για τα βασικά σενάρια με ροή εισόδου άνθρακα 390 kmol/h | | | |
|---|-----------|--------------------------------|---|
| | Σενάριο 1 | Σενάριο 2 | Σενάριο 3 |
| Απαιτήσεις σε ψύξη (kW) | 40960 | 49570 | 40500 |
| Ελάχιστη απαιτούμενη ψύξη (kW) | 21110 | 21390 | 23500 |
| Μέγιστη δυνατή μείωση ψύξης (%) | 48.47% | 56.84% | 41.98% |
| Απαιτήσεις σε θέρμανση (kW) | 19850 | 28170 | 17370 |
| Ελάχιστη απαιτούμενη θέρμανση (kW) | 0 | 0 | 363.2 |
| Μέγιστη δυνατή μείωση θέρμανσης (%) | 100.00% | 100.00% | 97.91% |
| Απαιτούμενο έργο W (kW) | 8665.00 | 8506.97 | 2459.90 |
| Απόδοση αντιδραστήρα ως προς άνθρακα (2 ^ο σενάριο μόνο ο DME αντιδραστήρας) | 16.88% | 80.00% | 50.00% |
| Απόδοση διεργασίας ως προς μετατροπή άνθρακα | 99.99% | 99.99% (total) 96.81% (DME) | 91.88 % (CO) 76.93% (CO-FT) 58.44 % (CO ₂ +CO) |
| Παραγωγή προϊόντος (kg/h) | 12517.29 | 8797.19 | 2283.17 |
| Lower Heating Value (15 °C) ρεύματος προϊόντος (MJ/kg) | 21.90 | 44.14 | 41.22 |
| Ψύξη ανά κιλό προϊόντος (kJ/kg) | 11780.19 | 20285.12 | 63858.69 |
| Θέρμανση ανά κιλό προϊόντος (kJ/kg) | 5708.90 | 11527.78 | 27388.28 |
| Έργο ανά κιλό προϊόντος (kJ/kg) | 2492.07 | 3481.24 | 3878.67 |
| Εκπομπές CO ₂ λόγω παροχών/Utilities (HX+Electricity) (kg/h) | 6180.14 | 8570.10 | 3646.35 |
| Εκπομπές CO ₂ λόγω Utilities εναλλακτικών (kg/h) | 3174 | 5619 | 2793 |
| Συνολική καθαρή κατανάλωση CO ₂ (flow in-flow out-CO ₂ utilities) (3 ^ο senario CO+CO ₂) (kg/h) | 11024.68 | 8634.73 | 9540.19 |

Εικόνα 79. Αποτελέσματα βασικών σεναρίων

Σε αυτό το σημείο πρέπει να επισημανθούν κάποια πράγματα ως προς τα αποτελέσματα. Στην απόδοση του αντιδραστήρα στο 2^ο σενάριο, θεωρείται μόνο ο αντιδραστήρας παραγωγής του DME, αφού ο αντιδραστήρας της ΜΕΟΗ είναι ίδιος και για τα δύο σενάρια. Ως προς την συνολική μετατροπή του CO₂, υπολογίζονται δύο μετατροπές. Η δεύτερη αφορά το ποσοστό άνθρακα που μετατρέπεται σε DME ενώ η πρώτη περιλαμβάνει και το ποσοστό που είναι σε μορφή μεθανόλης. Επιπλέον, στο σενάριο 2

θεωρείται ότι όλο το παραγόμενο έργο της τουρμπίνας μπορεί να μεταφερθεί στους άλλους συμπιεστές. Στο 3^ο σενάριο δίνονται τρεις αποδόσεις για την διεργασία, μια για το CO συνολικά και μια για την μετατροπή του CO που οφείλεται στην FT. Η τρίτη περιλαμβάνει συνολικά το CO και το CO₂ μαζί. Αυτό γίνεται διότι θεωρείται ότι το CO έχει προέλθει από διεργασίες μετατροπής CO₂. Επίσης, στον αντιδραστήρα WGS γίνεται παραγωγή CO₂ από CO με σκοπό την αύξηση της ποσότητας υδρογόνου, έτσι ένα μέρος της μετατροπής του CO δεν οφείλεται στην FT, άλλα στην αλλαγή μορφής προς CO₂. Το ίδιο άθροισμα CO+CO₂ θεωρείται και στην καθαρή κατανάλωση CO₂. Όμως, επειδή εκεί γίνεται χρήση των μαζικών ροών, τα kmol του CO θεωρούνται πως είναι CO₂. Τέλος, ως ρεύμα προϊόντος θεωρείται μόνο το ρεύμα FTL που είναι οι παραγόμενοι υδρογονάνθρακες.

Από την Εικόνα 79 φαίνεται ότι τις μεγαλύτερες απαιτήσεις σε ψύξη τις έχει το 2^ο σενάριο, στο οποίο όμως μπορεί να γίνει και η μεγαλύτερη εξοικονόμηση. Παρατηρείται ότι και στα τρία σενάρια σχεδόν όλη η θέρμανση μπορεί να εξοικονομηθεί λόγω των πολύ μεγαλύτερων απαιτήσεων σε ψύξη. Την μεγαλύτερη ανάγκη σε έργο την παρουσιάζουν τα δύο πρώτα σενάρια τα οποία περιλαμβάνουν τον ίδιο συμπιεστή για το ρεύμα του υδρογόνου, ο οποίος είναι πολύ ενεργοβόρος.

Η απόδοση του αντιδραστήρα στο 1^ο σενάριο είναι η μικρότερη. Ωστόσο, με την εφαρμογή μεγάλου λόγου ανακύκλωσης η συνολική απόδοση της διεργασίας φτάνει το 99.99%. Οι αποδόσεις των αντιδραστήρων στα άλλα δύο σενάρια είναι σταθερές, αφού έχουν τεθεί χειροκίνητα. Παρόμοια με το 1^ο, στο 2^ο σενάριο η εφαρμογή ανακύκλωσης αυξάνει την συνολική απόδοση προς DME από 80% σε 96.81%, ενώ ένα ποσοστό 3.18% εξάγεται σαν μεθανόλη. Στο 3^ο σενάριο η εφαρμογή ανακύκλωσης αυξάνει την μετατροπή του CO μέσω FT από 50% σε 76.93%. Μαζί με τον WGS αντιδραστήρα το CO μειώνεται κατά 91.88%. Αν συμπεριληφθεί και το CO₂, τότε όλη η διεργασία μετατρέπει το 58.44% του άνθρακα της τροφοδοσίας. Το μειωμένο αυτό ποσοστό σε σχέση με τα αλλά δύο σενάρια οφείλεται στο γεγονός ότι το CO₂ δεν συμμετέχει σε κάποια αντίδραση μετατροπής του και διαχωρίζεται εξ ολοκλήρου. Αξιοσημείωτη είναι η παραγωγή του προϊόντος σε κάθε σενάριο. Το 1^ο σενάριο έχει την μεγαλύτερη μαζική παραγωγή, όμως η ένωση της μεθανόλης έχει την μικρότερη ενέργεια καύσης. Οι υδρογονάνθρακες της FT έχουν κοντινή ενέργεια καύσης με το DME, όμως παράλληλα η παραγωγή DME είναι σχεδόν τετραπλάσια από αυτών.

Οι δείκτες ενέργειας ως προς το παραγόμενο προϊόν δείχνουν καλύτερα την ολική συμπεριφορά της διεργασίας. Στα αποτελέσματα φαίνεται ότι το 3^ο σενάριο απαιτεί τα μεγαλύτερα ποσά ενέργειας ανά κιλό προϊόντος, με το 2^ο σενάριο να απαιτεί λιγότερο από τα μισά και το 1^ο σενάριο να είναι το λιγότερο απαιτητικό. Λαμβάνοντας υπόψιν και την ενέργεια καύσης, οι δύο παράμετροι αυτοί δείχνουν πόσο αποδοτικά χρησιμοποιείται η δαπανώμενη ενέργεια για την παραγωγή καυσίμων. Μέχρι στιγμής, το 2^ο σενάριο φαίνεται να είναι το πιο αποδοτικό.

Παρόλα αυτά, το 3^ο σενάριο δείχνει να έχει το λιγότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα λόγω παροχών. Αυτό οφείλεται στην μεγάλη παραγωγή ατμού μεσαίας πίεσης, η οποία αντισταθμίζει τις υπόλοιπες παραγωγές CO₂ (Εικόνα 79). Ωστόσο, στην μείωση των

συνολικών εκπομπών, το 1^ο σενάριο είναι το καλύτερο. Στο 2^ο σενάριο απαιτούνται παροχές που έχουν μεγάλες ποσότητες ισοδύναμου CO₂. Στο 3^ο σενάριο κοντά στο 40% του άνθρακα εξέρχεται πάλι από την διεργασία σαν ρεύμα διαχωρισμού, το οποίο θα πρέπει να αξιοποιηθεί με κάποιο τρόπο.

Μελέτη ως προς την μεταβολή της δυναμικότητας

Στα τρία σενάρια έγινε έλεγχος ως προς την μεταβολή των χαρακτηριστικών τους σε σχέση με την ροή τροφοδοσίας. Έτσι, η τροφοδοσία του αντιδρώντος άνθρακα μειώθηκε και στα 3 σενάρια στο 1/10. Τα αποτελέσματα είναι τα παρακάτω.

| Συνολικά Αποτελέσματα για τα βασικά σενάρια με μειωμένη ροή εισόδου άνθρακα 39 kml/h | | | | | | |
|---|---------------|----------------|--------------------------------|----------------|---|----------------|
| | Σενάριο 1 | Διαφορά | Σενάριο 2 | Διαφορά | Σενάριο 3 | Διαφορά |
| Απαιτήσεις σε ψύξη (kW) | 4038 | -90.14% | 4955 | -90.00% | 4105 | -89.86% |
| Ελάχιστη απαιτούμενη ψύξη (kW) | 2108 | -90.01% | 2139 | -90.00% | 2362 | -89.95% |
| Μέγιστη δυνατή μείωση ψύξης (%) | 47.80% | -1.38% | 56.84% | 0% | 42.46% | 1.14% |
| Απαιτήσεις σε θέρμανση (kW) | 1931 | -90.27% | 2817 | -90.00% | 1781 | -89.75% |
| Ελάχιστη απαιτούμενη θέρμανση (kW) | 0 | 0% | 0 | 0% | 38.14 | -89.50% |
| Μέγιστη δυνατή μείωση θέρμανσης (%) | 100.00% | 0% | 100.00% | 0% | 97.86% | -0.05% |
| Απαιτούμενο έργο W (kW) | 863.59 | -90.03% | 852.26 | -89.98% | 262.48 | -89.33% |
| Απόδοση αντιδραστήρα ως προς άνθρακα (2 ^ο σενάριο μόνο ο DME αντιδραστήρας) | 17.43% | 3.26% | 80.00% | - | 50.00% | - |
| Απόδοση διεργασίας ως προς μετατροπή άνθρακα | 99.99% | 0% | 99.99% (total) 96.83% (DME) | 0% | 91.89 % (CO) 76.78% (CO-FT) 58.43 % (CO ₂ +CO) | 0% |
| Παραγωγή προϊόντος (kg/h) | 1251.73 | -90.00% | 879.63 | -90.00% | 227.95 | -90.02% |
| Lower Heating Value (15 °C) ρεύματος προϊόντος (MJ/kg) | 21.90 | 0% | 44.14 | 0% | 41.22 | 0% |
| Ψύξη ανά κιλό προϊόντος (kJ/kg) | 11613.40 | -1.42% | 20278.98 | -0.03% | 64830.75 | 1.52% |
| Θέρμανση ανά κιλό προϊόντος (kJ/kg) | 5553.61 | -2.72% | 11528.94 | 0.01% | 28127.54 | 2.70% |
| Έργο ανά κιλό προϊόντος (kJ/kg) | 2483.72 | -0.34% | 3488.00 | 0.19% | 4145.41 | 6.88% |
| Εκπομπές CO ₂ λόγω παροχών/Utilities (HX+Electricity) (kg/h) | 604.08 | -90.23% | 891.41 | -89.60% | 391.86 | -89.25% |
| Εκπομπές CO ₂ λόγω Utilities εναλλακτών (kg/h) | 304.5 | -90.41% | 561.7 | -90.00% | 300.8 | -89.23% |
| Συνολική καθαρή κατανάλωση CO ₂ (flow in-flow out-CO ₂ utilities) (3 ^ο senario CO+CO ₂) (kg/h) | 1116.40 | -89.87% | 829.07 | -90.40% | 924.35 | -90.31% |

Εικόνα 80. Αποτελέσματα για μειωμένη ροή 1/10

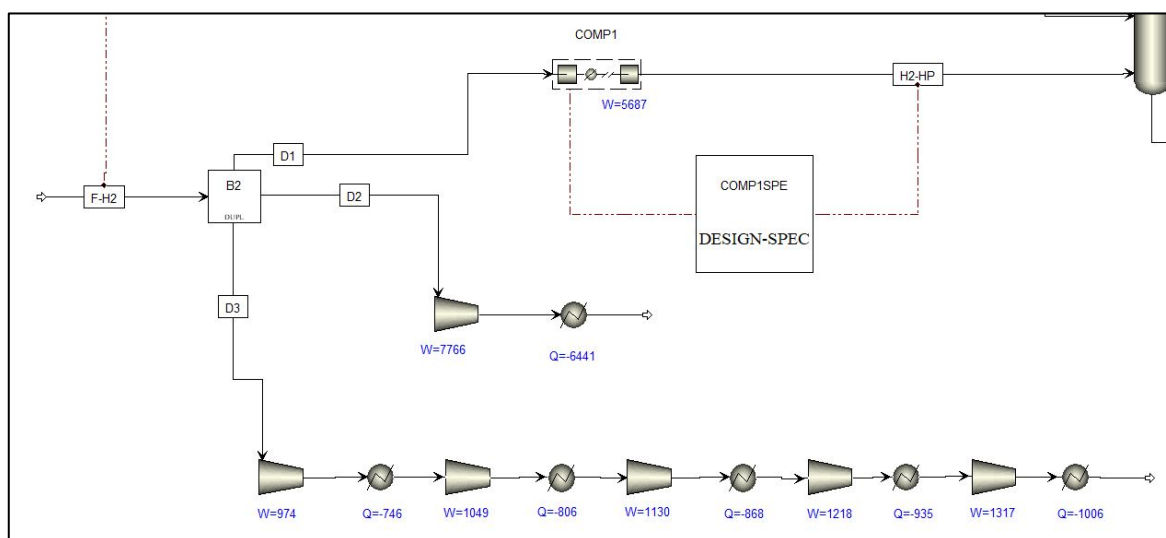
Στην Εικόνα 79 φαίνεται ότι ως προς τις απαιτήσεις σε ενέργεια ψύξης, θέρμανσης και έργο δεν επηρεάζονται από την αρχική ροή, καθώς όλες μειώνονται κοντά στο 90%. Αξιοσημείωτη είναι η μεταβολή της απόδοσης του αντιδραστήρα μεθανόλης, η οποία μεταβλήθηκε κατά 3.26%. Ωστόσο, και στα τρία σενάρια οι συνολικές αποδόσεις και τα ρεύματα παραγωγής δεν μεταβλήθηκαν σημαντικά. Όσον αφορά τις απαιτούμενες ενέργειες ανά κιλό, το 2^ο σενάριο δεν παρουσίασε κάποια μεταβολή. Στο πρώτο σενάριο η ψύξη μεταβλήθηκε κατά 1.42% και η θέρμανση κατά 2.72%. Το 3^ο σενάριο παρουσίασε την μεγαλύτερη αλλαγή, με την ψύξη να έχει διαφορά 1.52%, την θέρμανση 2.70% και το έργο 6.88%. Αυτή η μεγάλη διαφορά στο 3^ο σενάριο είναι δικαιολογημένη. Στα σενάρια 1 και 2 η δευτερεύουσα ροή του υδρογόνου άλλαξε με τον ίδιο ανάλογο τρόπο. Ωστόσο, στο 3^ο σενάριο όταν μειώθηκε η ροή της φρέσκιας μεθανόλης στο 1/10, ο διαχωρισμός του CO₂ δεν ήταν το ίδιο αποτελεσματικός. Για αυτό το λόγο, μέσω Design Spec αυξήθηκε η ροή της μέχρι η συγκέντρωση του CO₂ στο ρεύμα SWEETGAS να είναι ίδια με πριν. Οι εκπομπές CO₂ γενικά δεν παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις.

Βελτίωση λειτουργίας των διεργασιών

Είναι ιδιαίτερης σημασίας, να βελτιωθεί η λειτουργία των διεργασιών, ώστε να μειωθούν οι απαιτήσεις σε ενέργεια. Αυτό σημαίνει, άμεσα, χαμηλότερο κόστος και έμμεσα λιγότερες εκπομπές CO₂. Στην παρούσα διπλωματική δεν γίνεται χρήση οικονομικών δεικτών/παραμέτρων. Η ανάλυση αφορά κατά κύριο λόγο την δαπανώμενη ενέργεια ως προς τις εκπομπές CO₂. Οι τρόποι βελτίωσης των διεργασιών περιγράφονται παρακάτω.

Πολυβάθμιος συμπιεστής στα σενάρια 1 και 2

Για την εκτέλεση της ανάλυσης στο AEA, όπως έγινε σε προηγούμενη ενότητα, έπρεπε να αντικατασταθεί το block του πολυβάθμιου συμπιεστή COMP1. Η αντικατάσταση μπορεί να γίνει με ένα παρόμοιο σύστημα των 5 block συμπιεστών και 5 block εναλλακτών. Τα στοιχεία για τις ενδιάμεσες πιέσεις και θερμοκρασίες μπορούν να ληφθούν από το block του COMP1. Ταυτόχρονα, δημιουργήθηκε και σύστημα 1 σταδίου, με έναν συμπιεστή πρώτα που αυξάνει την πίεση στα 45 bar και μετά με έναν εναλλάκτη που η θερμοκρασία μειώνεται στους 170 °C. Και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιείται ηλεκτρισμός στους συμπιεστές. Στους εναλλάκτες του COMP1 χρησιμοποιείται νερό, το οποίο θεωρείται στο Aspen ότι δεν έχει αποτύπωμα CO₂. Όμως, με βάση τις θερμοκρασίες στους ενδιάμεσους ψυκτήρες, στα τελευταία δύο στάδια μπορεί να γίνει ψύξη με παραγωγή ατμού χαμηλής πίεσης. Ωστόσο, το block αυτό (MComp1) στο Aspen δεν δίνει την δυνατότητα χρήσης παραγωγής ατμού χαμηλής πίεσης στους ενδιάμεσους εναλλάκτες. Έτσι, στους τελευταίους δύο εναλλάκτες στο χειροκίνητο σύστημα των 10 block και στον εναλλάκτη ενός σταδίου γίνεται χρήση παραγωγής ατμού χαμηλής πίεσης ως Utility.



Εικόνα 81. Τρόποι συμπίεσης του H₂ στα σενάρια 1 και 2

| Πολυβάθμιος COMP1 | | | | | | | |
|-------------------|------------------------------|---------------------------------|--|---------------------|---------------------|--|--------------------------------------|
| Στάδιο | Πίεση εξόδου συμπίεστη (bar) | Θερμοκρασία εξόδου ψυκτήρα (°C) | Εκπομπές CO ₂ συμπίεστών (kg/h) | Έργο συμπίεστη (kW) | Ψύξη εναλλάκτη (kW) | Κόστος ηλεκτρισμού στους συμπίεστες (\$/h) | Κόστος νερού στους εναλλάκτες (\$/h) |
| 1 | 2.31 | 58.63 | 337.74 | 973.58 | -746.70 | 75.45 | 0.57 |
| 2 | 4.85 | 83.78 | 363.80 | 1048.70 | -805.69 | 81.27 | 0.61 |
| 3 | 10.20 | 110.59 | 391.88 | 1129.64 | -868.28 | 87.55 | 0.66 |
| 4 | 21.42 | 139.26 | 422.54 | 1218.05 | -934.92 | 94.40 | 0.71 |
| 5 | 45.00 | 170.00 | 456.82 | 1316.84 | -1006.30 | 102.05 | 0.77 |
| Άθροισμα | - | - | 1972.77 | 5686.80 | -4361.89 | | 444.06 |

Εικόνα 82. Στοιχεία COMP1

| | Σύστημα 1 σταδίου | Σύστημα 10 blocks με παραγωγή ατμού |
|---|-------------------|-------------------------------------|
| Συνολικές εκπομπές CO ₂ (kg/h) | 1169.41 | 1513.20 |
| Συνολικό έργο συμπίεστη (kW) | 7766.34 | 5686.80 |
| Συνολική ψύξη (kW) | -6441.43 | -4361.89 |
| Συνολικό κόστος Utilities (\$/h) | 558.06 | 429.36 |

Εικόνα 83. Στοιχεία των δύο τρόπων αντικατάστασης του COMP1

Όπως είναι προφανές, το σύστημα των 10 blocks είναι πιο αποδοτικό σε σχέση με το MComp1 λόγω της παραγωγής ατμού. Μειώνεται το κόστος με την πώληση του ατμού και ταυτόχρονα μειώνονται και οι συνολικές εκπομπές CO₂. Σε σχέση με το σύστημα ενός σταδίου τα πράγματα είναι λιγότερο ξεκάθαρα. Από οικονομικής άποψης το σύστημα των 10 blocks είναι πιο οικονομικό, διότι απαιτούνται λιγότερο έργο και ψύξη. Ωστόσο, το σύστημα ενός σταδίου χρησιμοποιεί ολόκληρη την θερμότητα προς παραγωγή ατμού, αφού το αέριο εξέρχεται από τον συμπίεστη στους 824 °C. Μετά στον εναλλάκτη, η θερμοκρασία εξόδου είναι 170 °C και η παραγωγή ατμού χαμηλής πίεσης γίνεται στους 125 °C. Όπως και πριν, θεωρείται ότι δεν υπάρχει πτώση πίεσης στον εναλλάκτη. Με αυτόν τον τρόπο, το συνολικό CO₂ που εκπέμπεται είναι λιγότερο από το πολυβάθμιο σύστημα. Στην παρούσα διπλωματική δίνεται βαρύτητα προς τις εκπομπές. Για αυτό το λόγο επιλέγεται το σύστημα ενός σταδίου. Επίσης, γίνεται πιο εύκολη η διαχείριση της διεργασίας ως προς το δίκτυο εναλλακτών. Τέλος, το ΑΕΑ παρουσίαζε συχνά προβλήματα για την ένταξη των 5 επιπλέον εναλλακτών στους υπολογισμούς για το δίκτυο εναλλακτών.

Απαιτούμενη θερμότητα στους αντιδραστήρες

Η τελευταία αλλαγή, όσον αφορά τα ήδη υπάρχοντα blocks, αφορά τις ενέργειες ψύξης/θέρμανσης στους αντιδραστήρες των διεργασιών.

Όλοι οι αντιδραστήρες στις 3 διεργασίες είναι ισοθερμικής λειτουργίας. Πριν από όλους προηγείται ένας εναλλάκτης θέρμανσης. Για τα σενάρια 1 και 2, σε αυτούς τους εναλλάκτες επιβάλλεται Design Spec, όπου η θερμοκρασία εξόδου από αυτούς να είναι τέτοια (T_{opt}) ώστε η απαιτούμενη θερμότητα/ψύξη Q στον αντιδραστήρα να είναι μηδέν. Αυτό γίνεται για δύο λόγους. Ο πρώτος είναι ότι αν η θερμοκρασία εξόδου του εναλλάκτη

είναι μεγαλύτερη του T_{opt} , τότε ο αντιδραστήρας τείνει να αποκτήσει υψηλότερες θερμοκρασίες από τις απαιτούμενες και για αυτό απαιτείται ψύξη. Άρα, συνολικά σπαταλάται επιπλέον ενέργεια. Ο δεύτερος λόγος είναι λειτουργικός. Αν η θερμοκρασία εξόδου του εναλλάκτη είναι μικρότερη από την T_{opt} , τότε απαιτείται επιπλέον θέρμανση στον αντιδραστήρα. Σε κάθε περίπτωση, το αλγεβρικό άθροισμα του Q του αντιδραστήρα και του εναλλάκτη είναι σταθερό. Για ευκολότερη διαχείριση των blocks στο Aspen προτιμάται αυτό το Q να το αναλαμβάνει ολοκληρωτικά ο εναλλάκτης. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι για τον RPlug αντιδραστήρα στα σενάρια 1 και 2, το AEA εμφανίζει προβλήματα αν το Q του αντιδραστήρα είναι αρνητικό. Πιο συγκεκριμένα, το AEA λαμβάνει την απόλυτη τιμή του Q και το δηλώνει ως θέρμανση και όχι ψύξη. Οι αλλαγές που έγιναν σε σχέση με τις προηγούμενες τιμές είναι οι εξής.

- Σενάριο 1 : Η θερμοκρασία εξόδου του εναλλάκτη HEATER έγινε από 150 °C σε 171.4908 °C. Το Utility άλλαξε από μεσαίας σε υψηλής πίεσης ατμό.
- Σενάριο 2 : Έγιναν οι ίδιες αλλαγές στον HEATER, όπως το σενάριο 1. Στον HEATER2 η τιμή άλλαξε από 230 °C σε 195.4678 °C. Το Utility του έμεινε ίδιο.

Στο 3^ο σενάριο το ρεύμα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα περνάει από τον εναλλάκτη και η θερμοκρασία του αυξάνεται από 19.9 °C σε 220 °C. Στην συνέχεια ο αντιδραστήρας χρειάζεται μεγάλα ποσά ψύξης. Η θερμοκρασία εισόδου μεταβλήθηκε μειώνοντας την μέχρι τους 19.9 °C, ενώ ταυτόχρονα μειωνόταν και η απαιτούμενη ψύξη του αντιδραστήρα. Μέχρι και τους 19.9 °C ο αντιδραστήρας χρειαζόταν ψύξη. Οπότε, ο ΗΧ6 αποφασίστηκε να αφαιρεθεί τελείως. Έτσι, εξαλείφθηκαν οι παραπάνω απαιτήσεις θέρμανσης στον εναλλάκτη και η ψύξη του αντιδραστήρα έπεσε από -13793 kW σε -6606 kW.

Μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων με την βοήθεια του Aspen Energy Analyzer

Το Aspen Plus έχει την δυνατότητα να συνεργαστεί με το Aspen Energy Analyzer, το οποίο είναι ένα εξειδικευμένο πρόγραμμα για την κατασκευή δικτύων εναλλακτών. Μέσω αυτού το Aspen Plus μπορεί να προτείνει την εφαρμογή εναλλακτών ανάμεσα στα ρεύματα τις διεργασίας για την μείωση της κατανάλωσης ενέργειας.

Το πρώτο βήμα είναι η επιλογή του "Find Design Changes" στην ανάλογη καρτέλα του Energy Analysis (Εικόνα 74). Με αυτό το εργαλείο το Aspen ελέγχει τρεις περιπτώσεις για την βελτίωση του δικτύου. Αυτές είναι η τροποποίηση των προδιαγραφών των υπάρχοντων εναλλακτών, η προσθήκη νέου εναλλάκτη και η αλλαγή της θέσης ενός εναλλάκτη. Στις τρεις τωρινές διεργασίες υπάρχουν λύσεις μόνο για προσθήκη νέων εναλλακτών. Πηγαίνοντας στο περιβάλλον Energy Analysis (κάτω αριστερά στο Aspen Plus), δίνονται παραπάνω λεπτομέρειες για κάθε σενάριο προσθήκης εναλλάκτη.

| | Energy | | | Greenhouse Gases | | Energy Cost | |
|----------------------------|--------------------|---------------------|-------------|------------------|-------------|-------------|----------|
| | Hot Utilities [kW] | Cold Utilities [kW] | % Reduction | Flow [kg/hr] | % Reduction | \$/Yr | % Saving |
| Current Simulation Case | 2.689E+04 | 4.826E+04 | -- | 5379 | -- | 2,009,227 | -- |
| Change 1 – Add a new E-100 | 1.501E+04 | 3.638E+04 | 31.6 | 2568 | 52.3 | 992,747 | 50.6 |
| Target | 0 | 2.137E+04 | 71.6 | -45.66 | 100.8 | 44,557 | 97.8 |

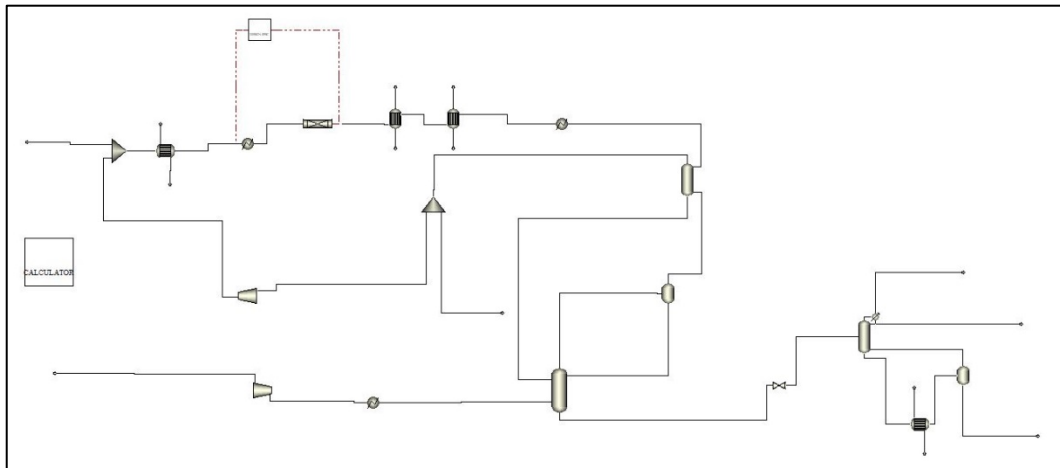
| Potential changes in the new designs : E-100 | | | | | | | | |
|--|--------------|-------------------------|---------------|-----------|----------------|--------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| New Area [sqm] | Extra Shells | Extra Capital Cost [\$] | Energy Saving | | Payback [year] | Location of new heat exchanger | | Include |
| | | | kW | \$/Yr | | Hot Side Fluid | Cold Side Fluid | |
| 255.7 | 1 | 77,502 | 15947.90 | 531,461 | 0.1459 | Upstream to COOLER | Upstream to Reboiler@DISTIL | <input type="radio"/> |
| 1122 | 4 | 300,693 | 23753.93 | 1,016,481 | 0.296 | Upstream to COOLER | Upstream to HEATER | <input checked="" type="radio"/> |
| 45.04 | 1 | 26,826 | 9377.02 | 90,254 | 0.2974 | Upstream to HX0 | Upstream to HEATER2 | <input type="radio"/> |
| 116.4 | 2 | 51,312 | 12883.43 | 124,004 | 0.4141 | Upstream to HX0 | Upstream to HEATER | <input type="radio"/> |
| 67.84 | 2 | 36,823 | 12883.43 | 2,033 | 18.13 | Upstream to HX0 | Upstream to Reboiler@DISTIL | <input type="radio"/> |

Εικόνα 84. Περιβάλλον Energy Analysis

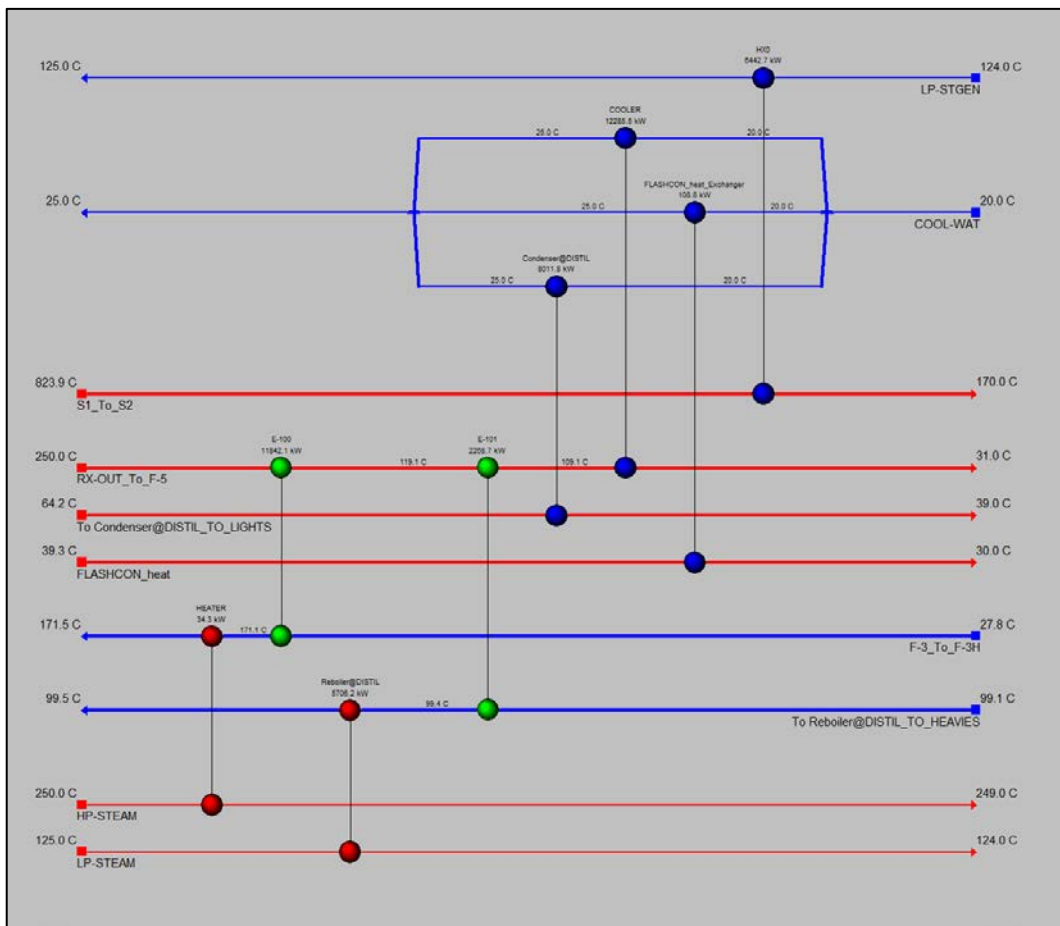
Το ΑΕΑ προτείνει κάθε φορά τους 5 καλύτερους εναλλάκτες που μπορούν να προστεθούν στην διεργασία. Κάθε φορά που επιλέγεται ένα από τα σενάρια, ενημερώνονται τα στοιχεία εξοικονόμησης ενέργειας. Στην συνέχεια, επιλέγεται το σενάριο με την καλύτερη εξοικονόμηση και γίνεται προσθήκη ενός άλλου εναλλάκτη με το εργαλείο στην μπάρα “Add Exchanger”. Το εργαλείο αυτό αντιπροσωπεύει το Retrofit Mode του Aspen Energy Analyzer. Με αυτό το εργαλείο ο χρήστης μπορεί βήμα-βήμα να δημιουργήσει το δίκτυο εναλλακτών. Έτσι, πάνω στο ήδη επιλεγμένο σενάριο το ΑΕΑ προτείνει 5 νέους εναλλάκτες. Γίνεται προσθήκη μέχρι να μην βελτιώνονται πια τα σενάρια.

Για μεγαλύτερη ευκολία, η ανάλυση στην συνέχεια γίνεται στο ίδιο το Energy Analyzer, το οποίο ενεργοποιείται με την επιλογή Details στην άνω μπάρα. Τότε, το Aspen Plus ανοίγει το Aspen Energy Analyzer, όπου έχουν εισαχθεί αυτόματα όλα τα απαραίτητα στοιχεία του δικτύου. Ταυτόχρονα ενεργοποιείται και το Retrofit Mode για την επεξεργασία του δικτύου βήμα-βήμα. Γίνονται οι προσθήκες των εναλλακτών και στο τέλος γίνεται έλεγχος με τα υπόλοιπα εργαλεία του Retrofit Mode για άλλες βελτιώσεις. Στην περίπτωση δικτύων που έχουν την ίδια εξοικονόμηση επιλέγεται αυτό που απαιτεί την λιγότερη συνολικά επιφάνεια εναλλαγής. Το καλύτερο δίκτυο τελικά επιλέγεται για να εφαρμοστεί πίσω στο Aspen Plus. (Aspen Technology, 2008)

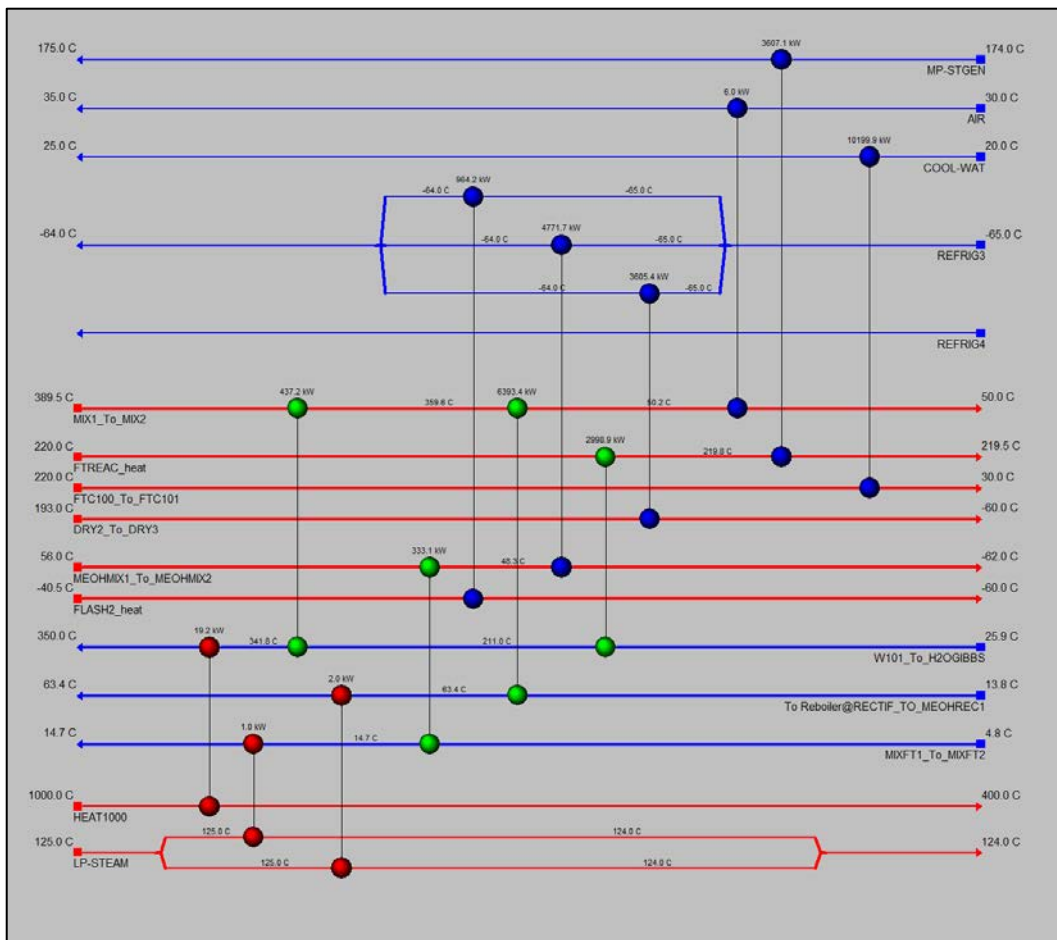
Η εφαρμογή του δικτύου στο Aspen Plus γίνεται με έμμεσο τρόπο. Η κανονική εφαρμογή block εναλλακτών δημιουργεί προβλήματα στην σύγκλιση της διεργασίας. Για αυτό το λόγο, για κάθε ρεύμα στους προτεινόμενους εναλλάκτες εφαρμόζεται ένας αποκλειστικός εναλλάκτης, δηλαδή συνολικά διπλάσιοι σε αριθμό. Σε αυτούς τους δευτερεύοντες εναλλάκτες ορίζεται ότι την μεταφορά του Q την εκτελεί ένα ρεύμα νερού, το οποίο θα είναι είτε πολύ ψυχρό είτε πολύ θερμό ανάλογα τον εναλλάκτη. Εφόσον δεν λαμβάνονται υπόψιν οικονομικοί παράγοντες, τότε δεν δίνεται σημασία στην επιφάνεια που θα έχουν αυτοί οι εναλλάκτες. Υπηρετούν σαν ένα ενδιάμεσο για την μεταφορά της θερμότητας. Η μεταβλητή που ορίζεται κάθε φορά είναι το απαιτούμενο Q. Μεγάλη προσοχή πρέπει να δοθεί σε ποια sections ανήκουν αυτοί οι εναλλάκτες. Επίσης, στις περιπτώσεις χρήσης ρευμάτων συμπυκνωτήρων ή αναβραστήρων σε στήλες, αυτοί αντικαθίστανται από έναν εναλλάκτη και ένα flash. Το flash έχει την θερμοκρασία του αντίστοιχου σταδίου στην στήλη. Στις στήλες προτείνεται να γίνει και Generate Estimates.



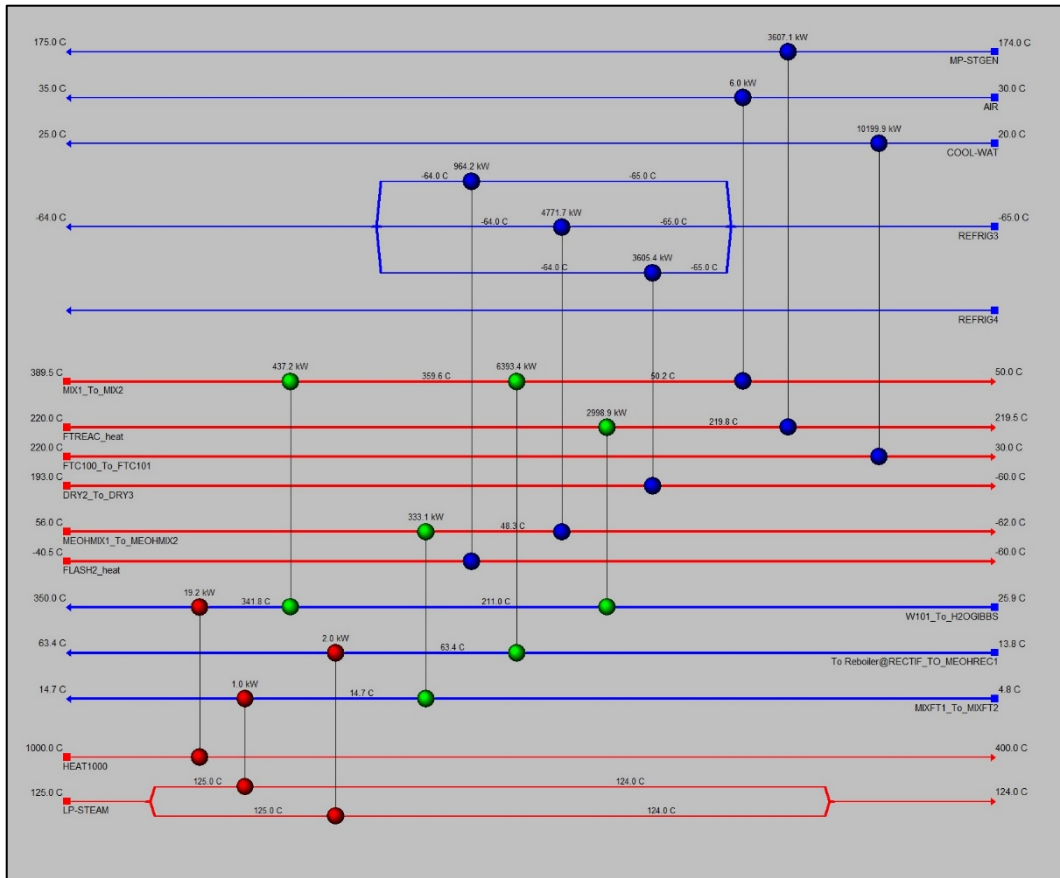
Εικόνα 85. Παράδειγμα εφαρμογής εναλλακτών στο 1^ο σενάριο



Εικόνα 86. Δίκτυο εναλλακτών 1^{ου} σεναρίου



Εικόνα 87. Δίκτυο εναλλακτών 2^{ου} σεναρίου



Εικόνα 88. Δίκτυο εναλλακτών 3^{ου} σεναρίου

Αποτελέσματα βελτιωμένων σεναρίων

Παρακάτω δίνονται τα ενεργειακά αποτελέσματα των βελτιωμένων σεναρίων μαζί με την διαφορά τους σε σχέση με τα βασικά σεναρία. Οι αποδόσεις ως προς άνθρακα δεν αλλάζουν. Το συνολικό απαιτούμενο έργο μεταβάλλεται σε αμελητέο βαθμό.

| Συνολικά αποτελέσματα για τα βελτιωμένα σεναρία με ροή εισόδου άνθρακα 390 kpol/h | | | | | | |
|---|-----------|----------|-----------|---------|-----------|---------|
| | Σενάριο 1 | Διαφορά | Σενάριο 2 | Διαφορά | Σενάριο 3 | Διαφορά |
| Απαιτήσεις σε ψύξη (kW) | 26760 | -34.67% | 24860 | -49.85% | 23154.27 | -42.83% |
| Ελάχιστη απαιτούμενη ψύξη (kW) | 21390 | - | 21100 | - | 23132.16 | - |
| Μέγιστη δυνατή μείωση ψύξης (%) | 20.07% | - | 15.12% | - | 0.10% | - |
| Απαιτήσεις σε θέρμανση (kW) | 5374 | -72.93% | 3753 | -86.68% | 22.11 | -99.87% |
| Ελάχιστη απαιτούμενη θέρμανση (kW) | 0 | - | 0 | - | 0 | - |
| Μέγιστη δυνατή μείωση θέρμανσης (%) | 100.00% | - | 100.00% | - | 100.00% | - |
| Απαιτούμενο έργο W (kW) | 8665.00 | - | 8506.97 | - | 2459.90 | - |
| Παραγωγή προϊόντος (kg/h) | 12517.29 | - | 8797.19 | - | 2283.17 | - |
| Lower Heating Value (15 °C) ρεύματος προϊόντος (MJ/kg) | 21.90 | - | 44.14 | - | 41.22 | - |
| Ψύξη ανά κιλό προϊόντος (kJ/kg) | 7696.23 | -34.67% | 10173.25 | -49.85% | 36508.68 | -42.83% |
| Θέρμανση ανά κιλό προϊόντος (kJ/kg) | 1545.57 | -72.93% | 1535.81 | -86.68% | 34.86 | -99.87% |
| Έργο ανά κιλό προϊόντος (kJ/kg) | 2492.07 | 0.00% | 3481.24 | 0.00% | 3878.67 | 0.00% |
| Εκπομπές CO ₂ λόγω παραγωγών/Utilities (HX+Electricity) (kg/h) | 2752.14 | -55.47% | 3918.30 | -54.28% | 1886.51 | -48.26% |
| Εκπομπές CO ₂ λόγω Utilities εναλλακτών (kg/h) | -254 | -108.00% | 967.2 | -82.79% | 1033.16 | -63.01% |
| Συνολική καθαρή κατανάλωση CO ₂ (flow in-flow out-CO ₂ utilities) (3 ^ο senario CO+CO ₂) (kg/h) | 14452.68 | 31.09% | 13286.53 | 53.87% | 11300.03 | 18.45% |

Εικόνα 89. Αποτελέσματα βελτιωμένων σεναρίων

Στις απαιτήσεις ψύξης, όλα τα σενάρια έφτασαν να έχουν περίπου τις ίδιες ανάγκες με του 2^{ου} σεναρίου να έχουν μειωθεί κατά 49.85%. Το 1^ο και το 2^ο σενάριο έχουν θεωρητικά και άλλο περιθώριο μείωσης της ψύξης. Οι εξοικονομήσεις στην θέρμανση ήταν ακόμα πιο μεγάλες, με το 3^ο σενάριο να κάνει την μεγαλύτερη εξοικονόμηση στο 99.87% και το 1^ο την λιγότερη με 72.93%. Θεωρητικά, η εξοικονόμηση θέρμανσης και στα τρία σενάρια μπορεί να φτάσει και το 100%. Στην απαιτούμενη ψύξη ανά κιλό προϊόντος εξακολουθεί να υπερισχύει το 1^ο σενάριο, ενώ το 2^ο είχε την μεγαλύτερη μείωση. Ωστόσο, με την βελτίωση το 3^ο σενάριο πέτυχε την μεγαλύτερη μείωση στην απαιτούμενη θέρμανση ανά κιλό, προσπερνώντας ταυτόχρονα σε μεγάλο βαθμό τα άλλα δύο. Ως προς την συνολική κατανάλωση CO₂, το 1^ο σενάριο συνεχίζει να είναι πρώτο, όμως τώρα το 2^ο σενάριο είχε την μεγαλύτερη αύξηση σε σχέση με πριν με αποτέλεσμα να ξεπεράσει το 3^ο σενάριο.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική παρουσιάστηκαν οι λόγοι για τους οποίους είναι σημαντικές οι τεχνολογίες δέσμευσης, αποθήκευσης και μετατροπής του CO₂. Για να επιτευχθούν οι στόχοι του “1.5 °C” που έχει θέσει ο IPCC, θα πρέπει οι τεχνολογίες αυτές να συνεχίσουν να εξελίσσονται και σταδιακά να εφαρμόζονται σε όλο και μεγαλύτερη κλίμακα.

Στην εργασία δόθηκε μεγαλύτερη βάση στις διεργασίες μετατροπής του CO₂. Πιο συγκεκριμένα, σε αυτές που δίνουν καύσιμα, αφού η ζήτηση τους είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με άλλα χημικά είδη. Έτσι, επιλέχθηκαν 3 είδη μετατροπής και προσομοιώθηκαν στον προσομοιωτή Aspen Plus v8.8. Τα είδη που επιλέχθηκαν είναι η μετατροπή του CO₂ σε μεθανόλη, σε DME και σε μίγμα υδρογονανθράκων. Τα σενάρια παρουσίασαν καλή συμπεριφορά ως προς την μετατροπή του άνθρακα σε χρήσιμες ενώσεις. Αν συμπεριληφθούν και οι έμμεσες εκπομπές λόγω παροχών, τότε η συνολική κατανάλωση CO₂ μειώνεται, όμως εξακολουθεί να είναι σημαντικά μεγάλη για την μείωση του από την ατμόσφαιρα. Η μετατροπή σε μεθανόλη απαιτεί τα λιγότερα ποσά ενέργειας ανά κιλό προϊόντος, όμως παράγει το καύσιμο με την λιγότερη ενέργεια καύσης (22 MJ/kg). Στην περίπτωση μετατροπής σε DME, οι απαιτήσεις σε ενέργεια αυξάνονται, άλλα ταυτόχρονα το DME έχει την διπλάσια ενέργεια καύσης από την μεθανόλη (44 MJ/kg). Στο τελευταίο σενάριο οι απαιτούμενες παροχές είναι σχεδόν τριπλάσιες από αυτές του DME. Το παραγόμενο μίγμα έχει ενέργεια καύσης παρόμοια με το DME (42 MJ/kg). Ωστόσο, θα πρέπει να τονιστεί ότι στις πρώτες δύο περιπτώσεις γίνεται χρήση καθαρού υδρογόνου που έχει ενέργεια καύσης 106 MJ/kg. Παράλληλα, η τροφοδοσία στην 3^η περίπτωση είναι ρεύμα syngas που έχει ενέργεια καύσης 19.3 MJ/kg. Επίσης, η μετατροπή σε υδρογονάνθρακες έχει το πλεονέκτημα ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα τωρινά συστήματα καύσης. Αντίθετα, η μεθανόλη και το DME χρειάζονται την δημιουργία επιπλέον υποδομών και δικτύων για να μπορέσουν να ανταγωνιστούν τους υδρογονάνθρακες σαν εναλλακτικά καύσιμα.

Στις προσομοιώσεις εξετάστηκε αν υπάρχουν μη γραμμικές εξαρτήσεις ως προς την ροή της τροφοδοσίας. Γενικά, οι μεταβολές που εμφανίστηκαν ήταν αμελητέες, με το σενάριο των υδρογονανθράκων να εμφανίζει πολύ μικρές μεταβολές στις ενεργειακές απαιτήσεις ανά κιλό προϊόντος. Στην συνέχεια, έγινε προσθήκη εναλλακτών ανάμεσα στα ρεύματα τις διεργασίας με χρήση του Aspen Energy Analyzer. Τα αποτελέσματα έδειξαν την σημαντικότητα της ολοκλήρωσης της διεργασίας, αφού με την απλή προσθήκη εναλλακτών η συνολική κατανάλωση CO₂ αυξήθηκε από 18% μέχρι 54% ανάλογα την περίπτωση. Θεωρητικά, το δίκτυο μπορεί να βελτιωθεί και άλλο με την εφαρμογή πιο προχωρημένων μεθόδων.

Τα σενάρια αυτά αποτελούν το πρώιμο στάδιο για την λεπτομερή ανάλυση των τεχνολογιών αυτών. Υπάρχουν ακόμα πολλοί παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψιν για να σχηματισθεί μια ολοκληρωμένη εικόνα για τον κάθε τρόπο μετατροπής και την σωστή σύγκριση μεταξύ τους. Στα σενάρια παραγωγής μεθανόλης και DME δεν έχουν συμπεριληφθεί οι διεργασίες δέσμευσης του CO₂ και η παραγωγή του υδρογόνου.

Αυτές οι διεργασίες είναι ενεργοβόρες και επηρεάζουν σημαντικά την συνολική δυνατότητα μείωσης του CO₂. Επίσης, στην 3^η περίπτωση δεν έχει ληφθεί υπόψιν η διαδικασία παραγωγής syngas από CO₂, η οποία μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, όπως αναμόρφωση ή αεριοποίηση βιομάζας από φάρμες άλγης. Το προϊόν των υδρογονανθράκων θα πρέπει στην συνέχεια να επεξεργαστεί, ώστε να διαχωριστεί σε ντίζελ, βενζίνη και κεριά έτοιμα για χρήση.

Μεγάλης σημασίας είναι και η σωστή διαχείριση των δευτερευόντων ρευμάτων των διεργασιών. Το νερό που αποβάλλεται από κάθε διεργασία πιθανών να μην είναι κατάλληλο για ρίψη σε ύδατα. Θα μπορούσε να ανακυκλωθεί για την ηλεκτρόλυση του στο απαιτούμενο υδρογόνο. Με την παραγωγή υδρογονανθράκων στην τρίτη περίπτωση παράγονται ταυτόχρονα και μεγάλες ποσότητες μεθανίου. Το μεθάνιο αυτό μπορεί να καεί για ανάκτηση ενέργειας και την ανακύκλωση του παραγόμενου CO₂. Μια άλλη μέθοδος είναι η χρήση του σε αντιδραστήρα αναμόρφωσης προς την παραγωγή syngas υψηλής περιεκτικότητας σε υδρογόνο για ανακύκλωση.

Ίσως η πιο σημαντική ανάλυση που πρέπει να γίνει πάνω στα σενάρια είναι αυτή των οικονομικών. Τα οικονομικά παίζουν σημαντικό ρόλο στην βιωσιμότητα των διεργασιών. Η μείωση του CO₂ από την ατμόσφαιρα είναι μια ελκυστική πράξη, όμως δεν μπορεί να υλοποιηθεί αν οι μέθοδοι εκτέλεσης της είναι οικονομικά ασύμφωρες. Επίσης, τίθενται και θέματα λειτουργικά όπως την δυνατότητα εφαρμογής αυτών των μεθόδων σε ήδη υπάρχουσες εγκαταστάσεις/διεργασίες. Μέρος των τρόπων δέσμευσης και μετατροπής του CO₂ μπορούν θεωρητικά να χρησιμοποιηθούν για την αναβάθμιση εγκαταστάσεων, υπό την προϋπόθεση ότι δεν εμποδίζεται από άλλους παράγοντες, όπως τον διαθέσιμο χώρο.

Από την άποψη της συνολικής κατανάλωσης του CO₂, οι διεργασίες αυτές αρχίζουν να φαίνονται λιγότερο αποτελεσματικές όταν συνυπολογίζονται και άλλοι παράγοντες. Για παράδειγμα σε όλες τις διεργασίες καταναλώνεται ρεύμα για τον δευτερεύοντα εξοπλισμό, όπως οι αντλίες μετακίνησης, και γενικότερα για την λειτουργία όλης της εγκατάστασης. Στην περίπτωση που οι εγκαταστάσεις βρίσκονται μακριά από τις πηγές CO₂, τότε επιπλέον CO₂ παράγεται λόγω της μεταφοράς. Τέλος, οι σημαντικές ποσότητες CO₂ που ισοδυναμούν για την κατασκευή όλης της μονάδας θα πρέπει να αποσβένουν σε μικρό χρονικό διάστημα.

Ιδανικά όλες αυτές οι διεργασίες θα τροφοδοτούνται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Όμως αυτό δεν είναι δυνατό στο τωρινό στάδιο, αφού υπάρχουν παράγοντες χημικοί, κινητικοί, ακόμα και κοινωνικοπολιτικοί, που εμποδίζουν την ανάπτυξη τους. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας σε συνδυασμό με τις τεχνολογίες του CO₂ παίζουν αναπόσπαστο ρόλο για την δημιουργία ενός βιώσιμου κύκλου άνθρακα.

Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Σύμφωνα με την παρούσα διπλωματική εργασία, προτείνονται τα εξής για επέκταση πάνω στο θέμα της αξιοποίησης του CO₂.

- Προσομοίωση αντιδραστήρων με προσαρμογή πειραματικών δεδομένων και πιο ρεαλιστικών μοντέλων.
- Προσομοίωση προηγούμενων ή επόμενων σταδίων των διεργασιών, όπως αναφέρθηκαν παραπάνω (π.χ. επεξεργασία προϊόντος υδρογονανθράκων FT).
- Διαστασιολόγηση και οικονομική ανάλυση των διεργασιών.
- Βελτιστοποίηση ως προς το δίκτυο εναλλακτών, τις απαιτήσεις σε ενέργεια, την χρήση των ρευμάτων και τους οικονομικούς δείκτες.
- Έρευνα και προσομοίωση διεργασιών μετατροπής του CO₂ προς άλλα χημικά είδη.
- Έρευνα πάνω στις ανανεώσιμες πηγές που μπορούν να συνδυαστούν με τις μεθόδους αξιοποίησης του CO₂ και με ποιον τρόπο τις επηρεάζουν.
- Ανάλυση πάνω στο έμμεσο CO₂ που εκπέμπεται συνολικά σε όλα τα στάδια ανέγερσης τέτοιων μονάδων και τρόπους για την μείωση του.

Βιβλιογραφία

- (n.d.). Retrieved from Job One for Humanity: https://www.joboneforhumanity.org/20_worst_consequences_of_global_warming
- Adji, B. S., & Kartohardjono, S. (2017). *Process Simulation of CO2 Utilization from Acid Gas Removal Unit for Dimethyl Ether Production*.
- Aspen Physical Property System V8.4. (2013). Burlington: Aspen Technology, Inc.
- Aspen Technology, I. (2008). *Aspen Energy Analyzer Version Number 7.0 Tutorial Guide*.
- Badie, M., Asim, N., Yarmo, M. A., Jahim, J. M., & Sopian, K. (2012). *overview of carbon dioxide separation technology*.
- Belaissaoui, B., Moullec, Y. L., Willson, D., & Favre, E. (2012). *Hybrid membranecryogenicprocessforpost-combustionCO2 capture*.
- Bonaventura, D., Chacartegui, R., Valverde, J., Becerra, J., Ortiz, C., & Lizana, J. (2017). *Dry carbonate process for CO2 capture and storage: Integration with solar thermal power*.
- Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G., & Drioli, E. (2009). *Membrane technologies for CO2 separation*.
- Catizzone, E., Bonura, G., Migliori, M., Frusteri, F., & Giordano, G. (2017). *CO2 Recycling to Dimethyl Ether: State-of-the-Art and Perspectives*.
- Centi, G., & Perathoner, S. (2009). *Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels*. Messina, Italy: INSTM Laboratory of Catalysis for Sustainable Production and Energy.
- Dry, M. E. (2010). *Fischer-Tropsch Synthesis - Industrial*.
- Eerten-Jansen, M. C., Heijne, A. T., Buisman, C. J., & Hamelers, H. V. (2011). *Microbial electrolysis cells for production of methane from CO2: long-term performance and perspectives*.
- Hannula, I. (2016). *Hydrogen enhancement potential of synthetic biofuels manufacture in the European context: A techno-economic assessment*. Technical Research Centre of Finland.
- He, X., Lie, J. A., Sheridan, E., & Hägg, M.-B. (2009). *CO2 Capture by Hollow Fibre Carbon Membranes: Experiments and Process Simulations*.
- Keil, F. J. (1998). *Methanol-to-hydrocarbons: process technology*. Technical University of Hamburg.

- Kiss, A. A., & Pragt, J. (2015). Novel efficient process for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation. Netherlands.
- Kondratenko, E. V., Mul, G., Baltrusaitis, J., Larrazábal, G. O., & Pérez-Ramírez, J. (2012). *Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes.*
- Li, B.-H., Zhang, N., & Smith, R. (2015). *Simulation and analysis of CO₂ capture process with aqueous monoethanolamine solution.*
- Ma, T., Wang, J., Du, Z., Abdeltawab, A. A., Al-Enizi, A. M., Chen, X., & Yu, G. (2017). *A process simulation study of CO₂ capture by ionic liquids.*
- Maes, B. (2018). *Exploring Aspen Energy Analyser to improve Processes Global Energy Efficiency.*
- Masson-Delmotte, V., P. Z., Pörtner, H.-O., Roberts, D., J. Skea, P.R. Shukla, . . . T. Waterfield. (2018). *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and.* IPCC.
- Mendez, L. M. (2016). *Process Design And Control Of Dimethyl Ether Synthesis.* Madrid: Higher Technical School of Industrial Engineering UPM.
- Metz, B., Davidson, O., Coninck, H. d., Loos, M., & Meyer, L. (2005). *IPCC Special Report on Carbon capture and storage.* Cambridge University Press.
- NOAA. (2010). *State of the Climate in 2009.* US National Oceanic and Atmospheric Administration.
- Norahim, N., Yaisanga, P., Faungnawaki, K., Charinpanitkul, T., & Klaysom, C. (2018). *Recent Membrane Developments for CO₂ Separation and Capture.*
- Olah, G. A. (2005). *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy.*
- Olah, G. A., Goeppert, A., & Prakash, G. K. (2009). *Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons.*
- Pasel, J., Samsun, R. C., Tschauder, A., Peters, R., & Stolten, D. (2018). *Water-gas shift reactor for fuel cell systems: Stable Water-gas shift reactor for fuel cell systems: Stable.* Germany: Elsevier Ltd.
- Pérez-Fortes, M., Schöneberger, J. C., Boulamanti, A., & Tzimas, E. (2015). *Methanol synthesis using captured CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental assessment.*
- Pondini, M., & Madeline, E. (2013). *Process synthesis and design of low temperature Fischer-Tropsch crude production from biomass derived syngas.* Göteborg, Sweden: Chalmers University Of Technology.

- Ratnasamy, C., & Wagner, J. P. (2009). *Catalysis Reviews: Water Gas Shift Catalysis*. Louisville, KY, USA: Taylor & Francis.
- Riedel, T., Claeys, M., Schulz, H., Schaub, G., Nam, S.-S., Jun, K.-W., . . . Lee, K.-W. (1999). *Comparative study of Fischer–Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas using Fe- and Co-based catalysts*.
- Ritchie, H., & Roser, M. (2020). *CO₂ and Greenhouse Gas Emissions*. Retrieved from Our World In Data: <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>
- Semelsberger, T. A., Borup, R. L., & Greene, H. L. (2005). *Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel*.
- Snoeckx, R., & Bogaerts, A. (2017). *Plasma technology – a novel solution for CO₂ conversion?*
- Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, . . . H.L. Miller. (2007). *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change - FAQ*. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press.
- Song, H.-S., Ramkrishna, D., Trinh, S., & Wright, H. (2003). *Operating Strategies for Fischer-Tropsch Reactors: A Model-Directed Study*. West Lafayette: School of Chemical Engineering, Purdue University.
- Speight, J. G. (2011). *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*.
- Speight, J. G. (2014). *Gasification of Unconventional Feedstocks*.
- Styring, P., & Jansen, D. (2011). *Carbon Capture and Utilisation in the green economy*. The Centre for Low Carbon Futures 2011 and CO₂Chem Publishing 2012.
- Trenberth, K. E., & Fasullo, J. T. (2012). *Tracking Earth's Energy: From El Nino to Global Warming*. Boulder, USA: National Center for Atmospheric Research.
- Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B., & Shaeiwitz, J. A. (2003). *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes 2nd ed*. New Jersey: Prentice Hall.
- Vessia, Ø. (2005). *Biofuels from lignocellulosic material*. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology.
- Vogt, C., Monai, M., Kramer, G. J., & Weckhuysen, B. M. (2019). *The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space*.
- WAHABI, S. M. (2003). *CONVERSION OF METHANOL TO LIGHT OLEFINS ON SAPO-34 KINETIC MODELING AND REACTOR DESIGN*. Texas: Texas A&M University .
- Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E., & Wright, I. (2008). *Progress in carbon dioxide separation and capture: A review*.

- Yang, J., Yu, X., Yan, J., & Tu, S.-T. (2014). *CO2 Capture Using Amine Solution Mixed with Ionic Liquid*.
- Yaws, C. L. (2015). *The Yaws Handbook of Physical Properties for Hydrocarbons and Chemicals 2nd Edition*. Gulf Professional Publishing.
- Yurchak, S. (1988). *DEVELOPMENT OF MOBIL'S FIXED-BED METHANOL TO GASOLINE (MTG) PROCESS*.
- Zhang, F., Zhang, H., & Liu, Z. (2019). *Recent advances in electrochemical reduction of CO2*.
- Zhong, W., & Haigh, J. D. (2013). *The greenhouse effect and carbon dioxide*. Department of Physics and Grantham Institute for Climate Change, Imperial College London.