



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Σχολή Χημικών Μηχανικών

*Διπλωματική
Εργασία*

Θερμοδυναμική μελέτη της μετατροπής του CO_2 και του CO σε υδρογονάνθρακες

Κούκιος
Γεώργιος

Επιβλέπων:

Καθηγητής Φιλιππόπουλος Κωνσταντίνος

Φεβρουάριος 2020

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η κλιματική αλλαγή και η μόλυνση της ατμόσφαιρας είναι δύο από τα πιο σημαντικά ζητήματα που έχει να αντιμετωπίσει η επιστήμη αυτό τον αιώνα. Εξίσου δυσμενείς είναι οι προοπτικές και για τα ορυκτά καύσιμα. Η κοινή συνιστώσα αυτών των δύο προβλημάτων είναι το διοξείδιο του άνθρακα. Για τον λόγο αυτό γίνονται προσπάθειες για την ελάττωση των εκπομπών καθώς και για τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης του. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον όμως παρουσιάζει η μετατροπή του CO₂ σε χημικά υψηλής αξίας αφού συσχετίζεται:

- 1) Με το φαινόμενο του θερμοκηπίου
- 2) Με την κρίση σε αποθήκευση ενέργειας
- 3) Με προβλήματα αποθήκευσης ενέργειας

Το διοξείδιο του άνθρακα αρχίζει να θεωρείται περισσότερο ως πρώτη ύλη παρά ως απόβλητο. Η παρούσα διπλωματική εξετάζει τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς αλλά και τις ενοϊκές συνθήκες αυτής της χημικής μετατροπής. Αναπτύσσεται μέσω του λογισμικού πακέτου MathWorks Matlab κώδικας που εξετάζει την επίδραση των παραγόντων της πίεσης, θερμοκρασίας, λόγου τροφοδοσίας, αδρανών και την παρουσία μονοξειδίου του άνθρακα.

Τέλος συγκρίνονται τα αποτελέσματα με τα αντίστοιχα της βιβλιογραφίας και εξάγονται γενικά συμπεράσματα της συμπεριφοράς του συστήματος αντιδράσεων.

ABSTRACT

Climate change and atmosphere pollution are two of the most important issues that science has to cope with this century. Equally adverse are the prospective about fossil fuels. The common component of those two problems is CO₂. For this reason scientists try to reduce emissions and to develop technologies for reduce and storage. Carbon dioxide's conversion to 'highly valuable chemicals' is considerably interesting since it is involved with:

- 1) Global warming/greenhouse effect
- 2) Energy crisis
- 3) Energy storage

CO₂ is beginning to be regarded as raw material rather than waste. This project is examining the thermodynamic boundaries but also the positive circumstances of this chemical conversion. It develops to MathWorks Matlab software, a code that examines the effects of temperature, pressure, feed ratio and the presence of carbon monoxide. In conclusion, it compares with the results of bibliography.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική με τίτλο 'Θερμοδυναμική μελέτη της μετατροπής του CO₂ και του CO σε υδρογονάνθρακες' αφιερώνεται στην Μαργαρίτα !

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κατάλογος Διαγραμμάτων	6
Κατάλογος Εικόνων	7
Κατάλογος Πινάκων.....	8
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1.1.ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΡΙΣΗ.....	9
1.2.ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΚΡΙΣΗ.....	11
1.3.ΣΥΜΦΩΝΙΑ ΤΟΥ ΠΑΡΙΣΙΟΥ / ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΚΙΟΤΟ	14
1.4.ΤΡΟΠΟΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ.....	16
1.4.1.ΕΛΑΤΤΩΣΗ ΕΚΠΟΜΠΩΝ CO ₂	16
1.4.2.ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΕΚΠΕΜΠΟΜΕΝΟΥ CO ₂	18
1.4.3.ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ CO ₂	22
1.5.ΣΚΟΠΟΣ.....	26
2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ	27
2.1. ΓΕΝΙΚΑ	27
2.2. ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ CO ₂ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ	29
2.3.ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	37
2.4. ΔΥΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ	48
2.5. ΤΡΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ (ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ)	53
2.6. ΤΡΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ 2 (ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ).....	58
3.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	62
4.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	65
5.ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	67
6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β	75
7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ	83

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας σε λόγο H_2 / CO_2 3: 1 σε εκλεκτικότητα μεθανόλης	30
Διάγραμμα 2: Επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας σε λόγο H_2 / CO_2 3: 1 σε εκλεκτικότητα DME	30
Διάγραμμα 3: Επίδραση του λόγου τροφοδοσίας και της θερμοκρασίας στα 30 bar σε εκλεκτικότητα μεθανόλης	32
Διάγραμμα 4: Επίδραση του λόγου τροφοδοσίας και της θερμοκρασίας στα 30 bar σε εκλεκτικότητα DME	33
Διάγραμμα 5: Επίδραση του CO και της θερμοκρασίας στα 30 bar σε εκλεκτικότητα μεθανόλης.	34
Διάγραμμα 6: Επίδραση του CO και της θερμοκρασίας στα 30 bar σε εκλεκτικότητα DME.	35
Διάγραμμα 7: Συνάρτηση της σταθεράς ισορροπίας με την θερμοκρασία για δύο αντιδράσεις	44
Διάγραμμα 8: Συνάρτηση της σταθεράς ισορροπίας με την θερμοκρασία για το 1 ^ο σετ τριών αντιδράσεων	44
Διάγραμμα 9: Συνάρτηση της σταθεράς ισορροπίας με την θερμοκρασία για το 2 ^ο σετ τριών αντιδράσεων	44
Διάγραμμα 10: Μοριακά κλάσματα όλων των χημικών ειδών συναρτήσει θερμοκρασίας.....	48
Διάγραμμα 11: Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας	49
Διάγραμμα 12: Επίδραση λόγου τροφοδοσίας και θερμοκρασίας	50
Διάγραμμα 13: Επίδραση αδρανών και θερμοκρασίας	51
Διάγραμμα 14: Επίδραση CO και θερμοκρασίας.....	52
Διάγραμμα 15: Μοριακά κλάσματα όλων των χημικών ειδών συναρτήσει θερμοκρασίας.....	53
Διάγραμμα 16: Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας	54
Διάγραμμα 17: Επίδραση λόγου τροφοδοσίας και θερμοκρασίας	55
Διάγραμμα 18: Επίδραση αδρανών και θερμοκρασίας	56
Διάγραμμα 19: Επίδραση CO και θερμοκρασίας.....	57
Διάγραμμα 20: Μοριακά κλάσματα όλων των χημικών ειδών συναρτήσει θερμοκρασίας.....	58
Διάγραμμα 21: Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας	59
Διάγραμμα 22: Επίδραση λόγου τροφοδοσίας και θερμοκρασίας	60
Διάγραμμα 23: Επίδραση αδρανών και θερμοκρασίας	61

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΡΙΣΗ	9
Εικόνα 2: ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΚΡΙΣΗ.....	11
Εικόνα 3: Καμπύλη Hubbert. Αριστερά η καμπύλη ανακαλύψεων κοιτασμάτων (Για τις ΗΠΑ, η κορύφωση συνέβη το 1940). Δεξιά η καμπύλη παραγωγής (Για τις ΗΠΑ, η κορύφωση συνέβη το 1970).....	12
Εικόνα 4: Οι καμπύλες Hubbert όπως διαμορφώθηκαν στην πραγματικότητα.	13
Εικόνα 5: ΣΥΜΦΩΝΙΑ ΤΟΥ ΠΑΡΙΣΙΟΥ.....	14
Εικόνα 6: CO2 CAPTURE	18
Εικόνα 7: CO2 STORAGE.....	20

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Η επίδραση της θερμοκρασίας σε CH ₃ OH σε ισορροπία για διαφορετικές πιέσεις (H ₂ / CO ₂ = 3.0)	29
Πίνακας 2: Η επίδραση της θερμοκρασίας σε DME σε ισορροπία για διαφορετικές πιέσεις (H ₂ / CO ₂ = 3.0)	30
Πίνακας 3: Το αποτέλεσμα της αρχικής αναλογίας H ₂ / CO ₂ σε CH ₃ OH σε ισορροπία για διαφορετικές θερμοκρασίες (P = 3MPa).....	32
Πίνακας 4: Το αποτέλεσμα της αρχικής αναλογίας H ₂ / CO ₂ σε DME σε ισορροπία για διαφορετικές θερμοκρασίες (P = 3MPa).....	32
Πίνακας 5: Το αποτέλεσμα της αρχικής αναλογίας CO / (CO + CO ₂) σε CH ₃ OH σε ισορροπία για διαφορετικές θερμοκρασίες (P = 3MPa).....	34
Πίνακας 6: Το αποτέλεσμα της αρχικής αναλογίας CO / (CO + CO ₂) σε DME σε ισορροπία για διαφορετικές θερμοκρασίες (P = 3MPa).....	34
Πίνακας 7: Δεδομένα πρότυπης Ενθαπίας και Ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού	41
Πίνακας 8: Δεδομένα υπολογισμού θερμοχωρητικότητας ενώσεων	41
Πίνακας 9: ΠΙΝΑΚΑΣ C	46

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1.ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΡΙΣΗ

Ο αριθμός 350 είναι ο πιο σημαντικός αριθμός του πλανήτη. Αποτελεί το άνω ασφαλές όριο διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Πιο συγκεκριμένα αναφερόμαστε στον αριθμό των 350 σωματιδίων CO₂ ανά ένα εκατομμύριο σωματίδια. Σωματίδια ανά εκατομμύριο σημαίνει τον λόγο του αριθμού των μορίων CO₂ ανά εκατομμύρια άλλων μορίων στην ατμόσφαιρα. Χωρίς ορισμένα σωματίδια CO₂ και άλλα σωματίδια άλλων αερίων που παγιδεύουν θερμότητα στην ατμόσφαιρα μας, ο πλανήτης μας θα ήταν πολύ κρύος για τους ανθρώπους να κατοικήσουν.

Συνεπώς χρειαζόμαστε κάποια ποσότητα άνθρακα στην ατμόσφαιρα αλλά το ερώτημα είναι πόσο ;



Εικόνα 1: ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΡΙΣΗ

Όπως παρατήρησε για πρώτη φορά ο Γάλλος μαθηματικός, αστρονόμος και φυσικός Ζόζεφ Φουριέ (1838) αλλά και στην συνέχεια διερεύνησε ο Σουηδός χημικός Σβάντε Αρρένιους, η Γη δέχεται ηλιακή ακτινοβολία. Το 70% της ηλιακής ακτινοβολίας απορροφάται από την Γη ενώ περίπου το 30% ανακλάται. Λόγω της θερμοκρασίας της, η Γη εκπέμπει επίσης θερμική ακτινοβολία. Η αύξηση των αερίων του θερμοκηπίου όπως του CO₂ συμβάλει ουσιαστικά στην εμφάνιση του φαινομένου του θερμοκηπίου (την ανάκλαση δηλαδή της εκλυόμενης από την γη θερμικής ακτινοβολίας από την ατμόσφαιρα πίσω στην Γη).

Η ραγδαία αυτή αύξηση των σωματιδίων του διοξειδίου του άνθρακα πραγματοποιήθηκε με την βιομηχανική επανάσταση. Μία αύξηση της τάξεως του 30% (280 ppm πριν το 1750 σε 400 ppm σήμερα). Τα επίπεδα αυτά είναι τα μεγαλύτερα που έχουν παρατηρηθεί στον πλανήτη. Με την έλευση λοιπόν του ορυκτού άνθρακα και την ανακάλυψη του πετρελαίου ως καύσιμο, ο άνθρακας ο οποίος δεν βρίσκεται στην επιφάνεια της Γής καίγεται και το εκλυόμενο CO₂ προστίθεται στο ήδη υπάρχον στην ατμόσφαιρα. Είναι αναγκαίο να σταματήσει η ανθρωπότητα να παίρνει άνθρακα από το έδαφος και να τον εναποθέτει στον αέρα.

(Ηλιάδης),("Φαινόμενο του θερμοκηπίου,"),(Ganesh, 2014)

1.2.ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΚΡΙΣΗ

Η κοινωνία της Αφθονίας αρχίζει να διαγράφει μια προοπτική για την κοινωνία της Δυστυχίας. Οι οικονομολόγοι λένε ότι για να δώσουμε την πλαναισθησία της ευημερίας, τρώμε το ψωμί του μέλλοντος. Εξίσου δυσμενείς είναι οι προοπτικές για τα ορυκτά καύσιμα. Η διαδικασία σχηματισμού των καυσίμων είναι εξαιρετικά αργή. Στην ουσία πρόκειται για πηγές που δεν ανανεώνονται.

Σύμφωνα με το Παγκόσμιο Ινστιτούτο Άνθρακα (World Coal Institute), με το τρέχον ποσοστό κατανάλωσης , τα αποθέματα άνθρακα θα εξαντληθούν σε 130 χρόνια , το φυσικό αέριο σε 60 χρόνια και το πετρέλαιο σε 42 χρόνια.



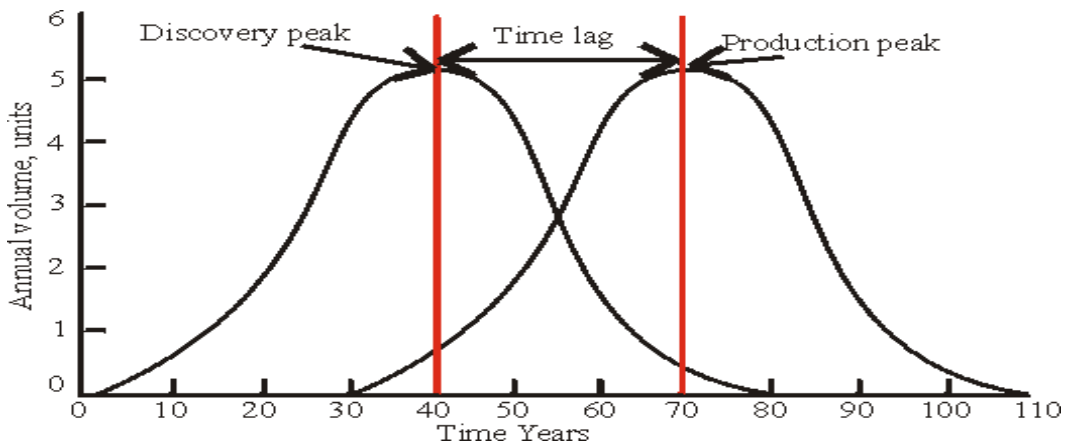
Εικόνα 2: ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΚΡΙΣΗ

Η καμπύλη Hubbert δείχνει ότι το λογικά ανακτήσιμο πετρέλαιο καθίσταται κρίσιμα χαμηλό σε 40 χρόνια. Η καμπύλη Hubbert είναι μία θεωρία της πετρελαιοπαραγωγικής κορύφωσης (oil peak) που διατυπώθηκε την δεκαετία του '50 από τον γεωλόγο της Shell Marion King Hubbert.

Ο Hubbert, στήριξε τη θεωρία του σε μια κατά βάση απλή πλην εύλογη λογική: Η καμπύλη των ανακαλύψεων (που έχει μορφή καμπάνας) καλύπτει το ίδιο εμβαδό με την καμπύλη της παραγωγής, αφού δεν μπορούμε να παράγουμε παρά μόνο ότι έχουμε ανακαλύψει. Με άλλα λόγια, κάθε ορυκτός πόρος, εφόσον είναι πεπερασμένος, ακολουθεί μια πολύ συγκεκριμένη πορεία μέχρι την εξάντλησή του. Στη μέση αυτής της πορείας, επιτυγχάνεται το μέγιστο της παραγωγής (κορύφωση). Αυτή η στιγμή της κορύφωσης επέρχεται όταν έχουμε εξορύξει το 50% του διαθέσιμου αποθέματος και έχουμε ακόμα διαθέσιμο το υπόλοιπο 50% προς εξόρυξη.

Σύμφωνα με τον Hubbert, η παραγωγή πετρελαίου θα ακολουθεί παρόμοια πορεία. Όπως είναι φυσικό, μεσολαβεί ένα χρονικό διάστημα από τη στιγμή της ανακάλυψης ενός κοιτάσματος, ως την αρχή της εκμετάλλευσής του. Επομένως η κορύφωση της παραγωγής θα επέρχεται κάποια χρόνια μετά από την κορύφωση των ανακαλύψεων. Από εκεί και πέρα, και αυτή η καμπύλη θα ακολουθεί μια απότομα πτωτική πορεία.

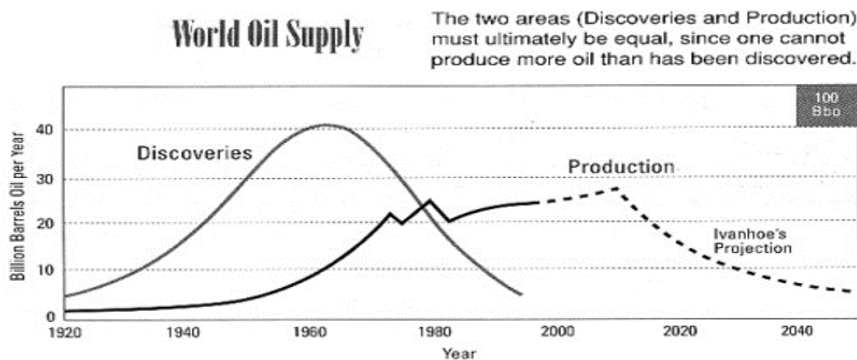
Πράγματι, οι θεωρητικοί υπολογισμοί του Hubbert επιβεβαιώθηκαν στην πράξη. Το 1940 ήταν η χρονιά που επιτεύχθηκε το μέγιστο των ανακαλύψεων κοιτασμάτων στις ΗΠΑ. Αντίστοιχα, η χρονιά της μέγιστης παραγωγής ήταν το 1970. Ο Hubbert είχε υπολογίσει πως η χρονική διαφορά μεταξύ των δύο μεγίστων ήταν 30 χρόνια. Στις μέρες μας, λόγω της βελτίωσης των τεχνολογιών εξόρυξης, το διάστημα αυτό εκτιμάται στα 40-45 χρόνια και άρα, γνωρίζοντας την περίοδο των περισσότερων ανακαλύψεων κοιτασμάτων, μπορούμε να υπολογίσουμε την περίοδο κορύφωσης της παραγωγής.



Εικόνα 3: Καμπύλη Hubbert. Αριστερά η καμπύλη ανακαλύψεων κοιτασμάτων (Για τις ΗΠΑ, η κορύφωση συνέβη το 1940). Δεξιά η καμπύλη παραγωγής (Για τις ΗΠΑ, η κορύφωση συνέβη το 1970)

Ωστόσο, αν και το θεωρητικό μοντέλο του Hubbert είναι εν γένει αξιόπιστο, δεν λαμβάνει υπ' όψιν παραμέτρους που επηρεάζουν την παραγωγή πετρελαίου,

παραμέτρους που κάνουν την καμπύλη παραγωγής να αποκλίνει από τη μορφή καμπάνας και άρα από την καμπύλη των ανακαλύψεων κοιτασμάτων.



Εικόνα 4: Οι καμπύλες Hubbert όπως διαμορφώθηκαν στην πραγματικότητα.

Στο διάγραμμα παρατηρούμε πως η καμπύλη παραγωγής (δεξιά) παρουσιάζει δύο απότομες πτώσεις, σε αντίθεση με την καμπύλη ανακαλύψεων(αριστερά) που επιβεβαιώνει το θεωρητικό μοντέλο. Εάν είχε πράγματι παρουσιάσει τη μορφή καμπάνας, είναι δεδομένο ότι το μέγιστο της παραγωγής πετρελαίου θα είχε επέλθει κάποτε μεταξύ 2010-2015. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ενώ είναι εύληπτο πως η ανακάλυψη κοιτασμάτων πετρελαίου ακολουθεί μια σχετικά ομαλή πορεία και επομένως μπορεί να αποτυπωθεί σε ένα γράφημα μορφής καμπάνας, η παραγωγή σε πραγματικό χρόνο και συνθήκες επηρεάζεται από απρόβλεπτους παράγοντες. Στο παραπάνω γράφημα, πιο συγκεκριμένα, οι πτώσεις αντικατοπτρίζουν τις διαταραχές που προκάλεσαν στην αγορά πετρελαίου οι δύο πετρελαϊκές κρίσεις.

Μπορεί κάποια μέρα να ανακαλύψουμε άγνωστες πηγές ορυκτών καυσίμων, αλλά θα ήταν ανεύθυνο να στηρίζουμε τις σημερινές ενεργειακές αποφάσεις σε ένα τέτοιο αβέβαιο ρίσκο. Οι πόροι που λαμβάνονται από την εξόρυξη είναι τελικά πεπερασμένοι. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να ξεκινήσουμε επειγόντως την μετάβαση σε μία εναλλακτική ενεργειακή οικονομία τώρα και να ολοκληρώσουμε το έργο σε μία χρονική περίοδο 20 ετών. Δεν μπορούμε να περιμένουμε 40 χρόνια, καθώς δεν μπορούμε να συνεχίσουμε να καίμε πετρέλαια.

(Ι.Καργάκος,),(Σαρρή,),(Abbott, 2010),(Καζαντζής Εφραίμ, 2017), (World Coal Institute)

1.3.ΣΥΜΦΩΝΙΑ ΤΟΥ ΠΑΡΙΣΙΟΥ / ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΚΙΟΤΟ

Οι πρώτοι που άρχισαν να κρούουν τον κώδωνα του κινδύνου για την κλιματική μεταβολή που οφείλεται σε ανθρωπογενείς αιτίες ήταν οι επιστήμονες. Έπρεπε να γίνουν τα απαραίτητα για την μακροπρόθεσμη αντιμετώπιση της αλλαγής του κλίματος που προκαλείται λόγω της αύξησης των ανθρωπογενών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου.

Αυτό πραγματώνεται με την Συμφωνία του Παρισιού. Η Διάσκεψη για την Κλιματική Αλλαγή 2015 (2015 United Nations Climate Change Conference, COP 21 ή CMP 11) έγινε στο προάστιο του Παρισιού, Λε Μπουρζέ, από τις 30 Νοεμβρίου έως τις 12 Δεκεμβρίου 2015. Ήταν η 21η ετήσια σύνοδος της Διάσκεψης των Συμβαλλομένων Μερών των Ηνωμένων Εθνών της σύμβασης-Πλαίσιο για την Κλιματική Αλλαγή (UNFCCC) του 1992 και η 11η σύνοδος της Διάσκεψης των Συμβαλλομένων Μερών του Πρωτοκόλλου του Κιότο του 1997.

Η συμφωνία του Παρισιού στηρίζεται στη Σύμβαση και για πρώτη φορά φέρνει όλα τα έθνη σε ένα κοινό στόχο να αναλάβουν φιλόδοξες προσπάθειες για την καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής και να προσαρμοστούν στις επιπτώσεις της, με ενισχυμένη στήριξη για να βοηθήσει τις αναπτυσσόμενες χώρες να το πράξουν. Ως εκ τούτου, παρουσιάζει μια νέα πορεία στην παγκόσμια κλιματική προσπάθεια.



Εικόνα 5: ΣΥΜΦΩΝΙΑ ΤΟΥ ΠΑΡΙΣΙΟΥ

Ο κεντρικός στόχος της Συμφωνίας των Παρισίων είναι η ενίσχυση της παγκόσμιας αντίδρασης στην απειλή της κλιματικής αλλαγής, διατηρώντας μια παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας τον αιώνα αυτό αρκετά κάτω από τους 2 βαθμούς Κελσίου πάνω από

τα προβιομηχανικά επίπεδα και συνεχίζοντας τις προσπάθειες περιορισμού της αύξησης της θερμοκρασίας ακόμα περισσότερο στους 1,5 βαθμούς Κελσίου . Επιπλέον, η συμφωνία στοχεύει στην ενίσχυση της ικανότητας των χωρών να αντιμετωπίζουν τις επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής. Για να επιτευχθούν αυτοί οι φιλόδοξοι στόχοι, θα δημιουργηθούν κατάλληλες χρηματοοικονομικές ροές, ένα νέο τεχνολογικό πλαίσιο και ένα ενισχυμένο πλαίσιο δημιουργίας ικανοτήτων, υποστηρίζοντας έτσι τη δράση των αναπτυσσόμενων χωρών και των πλέον ευάλωτων χωρών, σύμφωνα με τους δικούς τους εθνικούς στόχους. Η συμφωνία προβλέπει επίσης αυξημένη διαφάνεια της δράσης και της στήριξης μέσω ενός ισχυρότερου πλαισίου διαφάνειας.

Η Συμφωνία των Παρισίων απαιτεί από όλα τα Μέρη να προωθήσουν τις καλύτερες προσπάθειές τους μέσω εθνικών συνεισφορών (NDC) και να ενισχύσουν αυτές τις προσπάθειες τα επόμενα χρόνια. Αυτό περιλαμβάνει να αναφέρουν τακτικά τις εκπομπές τους και τις προσπάθειες εφαρμογής τους.

Το 2018, τα μέρη θα προβούν σε απολογισμό των συλλογικών προσπαθειών σε σχέση με την πρόοδο προς την επίτευξη του στόχου που τέθηκε στη συμφωνία του Παρισίου και θα ενημερώσουν την προετοιμασία των εθνικών κεντρικών αρχών.

Επίσης, θα πραγματοποιείται παγκόσμια απογραφή ανά πενταετία για την αξιολόγηση της συλλογικής προόδου προς την επίτευξη του σκοπού της συμφωνίας και για την ενημέρωση περαιτέρω μεμονωμένων ενεργειών των μερών.

Η συμφωνία του Παρισίου τέθηκε σε ισχύ στις 4 Νοεμβρίου 2016, τριάντα ημέρες μετά την ημερομηνία κατά την οποία τουλάχιστον 55 συμβαλλόμενα μέρη της σύμβασης που αντιπροσωπεύουν συνολικά τουλάχιστον το 55% των συνολικών παγκόσμιων εκπομπών αερίων θερμοκηπίου έχουν καταθέσει τα έγγραφα επικύρωσης, αποδοχής, την έγκριση ή την προσχώρηση στον Θεματοφύλακα.

(“Πρωτόκολλο του Κιότο,”), (“The Paris Agreement,”)

1.4. ΤΡΟΠΟΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ

Καθώς ο κόσμος προωθεί την Εφαρμογή της Συμφωνίας των Παρισίων είναι ζωτικής σημασίας να ενσωματώνει τους στόχους της καθολικής πρόσβασης στην ενέργεια, την ενεργειακή ασφάλεια και την οικονομική ανάπτυξη. Μόνο με την εξισορρόπηση αυτών των στοιχείων μπορούμε να επιτύχουμε μειώσεις εκπομπών σύμφωνα με το όραμα της Συμφωνίας των Παρισίων και με τους ευρύτερους αναπτυξιακούς στόχους. Ο δρόμος για τις μηδενικές εκπομπές περιλαμβάνει 3 κατηγορίες : Ελάττωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, δέσμευση εκπεμπόμενου διοξειδίου του άνθρακα στο υπέδαφος και δέσμευση και ανακύκλωση του ως προς καύσιμα και χημικά προϊόντα.

1.4.1. ΕΛΑΤΤΩΣΗ ΕΚΠΟΜΠΩΝ CO₂

❖ HELE (High Efficiency Low Emission)

Οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα HELE, με σύγχρονα συστήματα ελέγχου εκπομπών, εκπέμπουν έως και 35% λιγότερο CO₂ και μειώνουν ή εξαλείφουν σημαντικά τις εκπομπές ρύπων. Η ανάπτυξη μονάδων ηλεκτροπαραγωγής υψηλής ενεργειακής απόδοσης με χαμηλή εκπομπή άνθρακα (HELE) είναι ένα πρώτο βήμα κλειδί σε ένα μονοπάτι για σχεδόν μηδενικές εκπομπές. Οι τεχνολογίες HELE είναι διαθέσιμες στο εμπόριο τώρα και εάν αναπτυχθούν μπορούν να μειώσουν τις εκπομπές αερίων του από ολόκληρο τον τομέα της ενέργειας κατά περίπου 20%.

Η βελτίωση της απόδοσης αυξάνει την ποσότητα ενέργειας που μπορεί να εξαχθεί από μία ενιαία μονάδα άνθρακα. Η βελτίωση κατά μία ποσοστιαία μονάδα στην απόδοση μιας συμβατικής συμβατικής μονάδας καύσης κονιοποιημένου άνθρακα οδηγεί σε μείωση κατά 2-3% των εκπομπών CO₂. Οι βελτιώσεις στην αποδοτικότητα των μονάδων ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα μπορούν να επιτευχθούν με τεχνολογίες που περιλαμβάνουν:

1) Υπερκρίσιμη Τεχνολογία

Τα νέα συστήματα καύσης κονιοποιημένου άνθρακα - με τη χρήση υπερκρίσιμης τεχνολογίας - λειτουργούν με όλο και υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις και επομένως επιτυγχάνουν υψηλότερες αποδόσεις από τις συμβατικές μονάδες PCC και σημαντικές μειώσεις CO₂. Η τεχνολογία υπερκρίσιμου κύκλου ατμού έχει χρησιμοποιηθεί εδώ και δεκαετίες και καθίσταται το σύστημα επιλογής για τα νέα εμπορικά εργοστάσια με άνθρακα σε πολλές χώρες.

Έρευνα και ανάπτυξη βρίσκονται σε εξέλιξη για υπέρ-υπερκρίσιμες μονάδες που λειτουργούν με ακόμη υψηλότερες αποδόσεις, πιθανώς έως και περίπου 50%. Η εισαγωγή τεχνολογίας εξαιρετικά υπερκρίσιμων οδήγησε τα τελευταία χρόνια σε χώρες όπως η Δανία, η Γερμανία και η Ιαπωνία, προκειμένου να επιτευχθεί βελτίωση της αποδοτικότητας των εγκαταστάσεων και μείωση του κόστους των καυσίμων.

2) Ολοκληρωμένος Συνδυασμένος Κύκλος Αεριοποίησης (IGCC)

Μια εναλλακτική λύση για την επίτευξη βελτίωσης της απόδοσης στους συμβατικούς σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με κονιορτοποιημένο άνθρακα είναι η χρήση τεχνολογίας αεριοποίησης. Οι μονάδες IGCC χρησιμοποιούν αεριοποιητή για τη μετατροπή του άνθρακα (ή άλλων υλικών με βάση τον άνθρακα) στο syngas, που οδηγεί έναν στρόβιλο συνδυασμένου κύκλου.

3) Καύση ρευστοποιημένης κλίνης

Η καύση υγρών κλινών (FBC) είναι μια πολύ ευέλικτη μέθοδος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας - τα περισσότερα εύφλεκτα υλικά μπορούν να καούν, συμπεριλαμβανομένου του άνθρακα, της βιομάζας και των γενικών αποβλήτων. Τα συστήματα FBC βελτιώνουν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της ηλεκτρικής ενέργειας με βάση τον άνθρακα, μειώνοντας τις εκπομπές SO_x και NO_x κατά 90%.

1.4.2.ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΕΚΠΙΕΜΠΟΜΕΝΟΥ CO₂

Περίληπτικά η μέθοδος συμπεριλαμβάνει τα εξής στάδια.

Αιχμαλωτίζουμε το CO₂ από τα καυσαέρια στα εργοστάσια παραγωγής, συμπίεση ώστε να αποκτήσουν υγρή μορφή και μεταφορά είτε με αγωγούς είτε με πλοία και βυτιοφόρα στον χώρο όπου θα γίνει η μόνιμη αποθήκευση.

❖ ΔΕΣΜΕΥΣΗ (CO₂ Capture)



Εικόνα 6: CO₂ CAPTURE

1) ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ (post-conversion)

Η δέσμευση μετά τη μετατροπή περιλαμβάνει τον διαχωρισμό του CO₂ από τα ρεύματα αποβλήτων μετά τη μετατροπή της πηγής άνθρακα σε CO₂ - για παράδειγμα μέσω της καύσης ορυκτών καυσίμων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα από διάφορες βιομηχανίες, συμπεριλαμβανομένων των σταθμών ηλεκτροπαραγωγής, τσιμέντου, καυσίμων, σιδήρου και χάλυβα. Όταν χρησιμοποιείται σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής, η σύλληψη μετά τη μετατροπή είναι επίσης γνωστή ως σύλληψη μετά την καύση.

Οι μέθοδοι σύλληψης μετά τη μετατροπή περιλαμβάνουν απορρόφηση σε διαλύτες, προσρόφηση από στερεούς απορροφητές, συμπεριλαμβανομένων πορωδών οργανικών πλαισίων, μεμβρανών και κρυογονικού διαχωρισμού καθώς και προσρόφηση υπό πίεση και προσρόφηση υπό κενό.

2) ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ (pre-conversion)

Η δέσμευση πριν από τη μετατροπή αφορά τη δέσμευση του CO₂ που παράγεται ως ανεπιθύμητο συνεπές προϊόν μιας ενδιάμεσης αντίδρασης μιας διαδικασίας μετατροπής. Ορισμένα παραδείγματα περιλαμβάνουν την παραγωγή αερίου αμμωνίας και άνθρακα σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής. Στην παραγωγή αμμωνίας, το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται ομογενώς με υδρογόνο κατά τη μεταρρύθμιση του ατμού πρέπει να απομακρυνθεί πριν από τη σύνθεση αμμωνίας - η απορρόφηση στο MEA χρησιμοποιείται συνήθως για τους σκοπούς αυτούς. Παρομοίως, σε μια μονάδα ηλεκτροπαραγωγής με ολοκληρωμένο κύκλωμα αεριοποίησης (IGCC), το CO₂ πρέπει να διαχωρίζεται από το υδρογόνο.

Όπως και μετά την μετατροπή, η δέσμευση πριν από τη μετατροπή συνεπάγεται και ενεργειακές ποινές για την αναγέννηση χημικών διαλυτών (π.χ. αυτά είναι χαμηλότερα για τους φυσικούς διαλύτες καθώς αναγεννούνται με τη μείωση της πίεσης και όχι με τη θερμότητα. Οι φυσικοί διαλύτες είναι επομένως περισσότερο κατάλληλοι για εφαρμογές με υψηλή πίεση λειτουργίας. είναι επίσης πιο αποτελεσματικά για συγκεντρωμένα ρεύματα CO₂.

3) ΚΑΥΣΗ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ O₂/CO₂ (Oxy-fuel combustion)

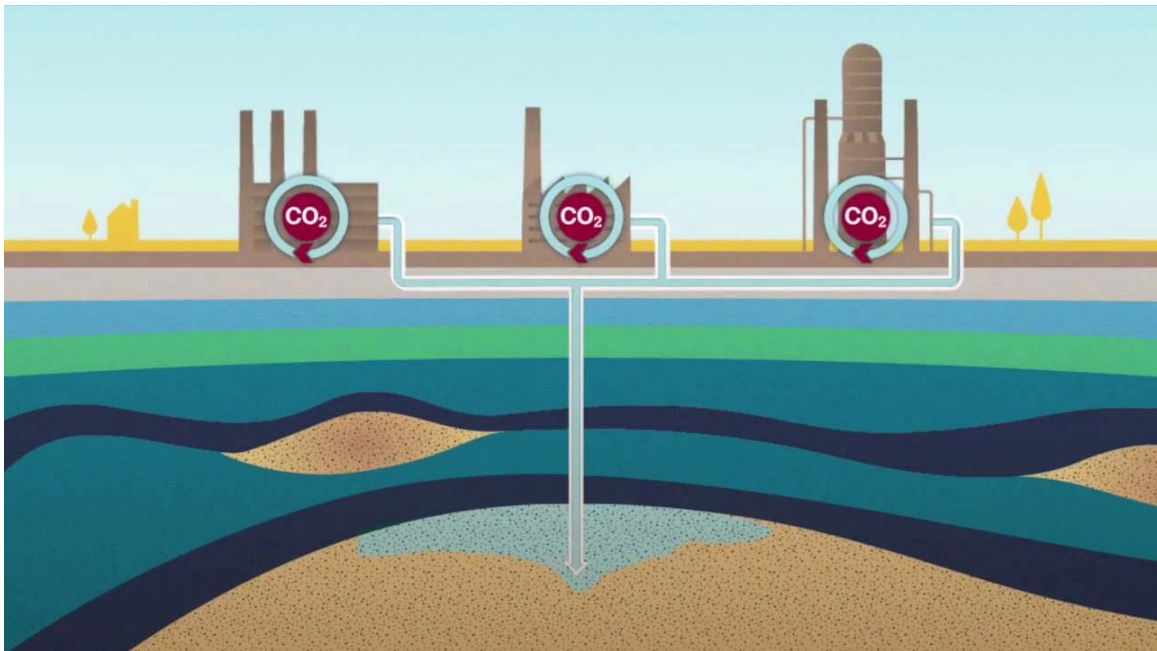
Όπως υποδηλώνει το όνομα, η καύση με οξυγόνο μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε διαδικασίες που περιλαμβάνουν καύση, όπως η παραγωγή ενέργειας σε ορυκτά καύσιμα, η παραγωγή τσιμέντου και η βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα. Εδώ, το καύσιμο καίγεται με καθαρό οξυγόνο για να παράγει αέριο με υψηλές συγκεντρώσεις CO₂ και

απαλλαγμένο από το άζωτο και οι ενώσεις του όπως το NO και το NO₂. Ενώ αυτό αποτρέπει την ανάγκη για χημικά ή άλλα μέσα διαχωρισμού του CO₂ από το αέριο, ένα μειονέκτημα είναι ότι το οξυγόνο είναι δαπανηρό και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις, συμπεριλαμβανομένων των εκπομπών CO₂, που συνδέονται με την παραγωγή του είναι υψηλές λόγω των ενεργειακών διεργασιών διαχωρισμού αέρα.

❖ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ (CO₂ Storage)

Η γεωλογική αποθήκευση CO₂ είναι ένα βασικό τμήμα της δέσμευσης και αποθήκευσης του άνθρακα. Οδηγείται σε υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς για μόνιμη ή ημιμόνιμη αποθήκευση. Πραγματοποιείται μέσω πηγαδιών έγχυσης. Ομοιάζουν με τα πηγάδια ύδατος ή πετρελαίου με την διαφορά ότι το υλικό ωθείται στο εσωτερικό αντί να αντλείται.

Οι 2 κύριες επιλογές που θεωρούνται πιο κατάλληλες για μεγάλης κλίμακας αποθήκευσης του CO₂ είναι:



Εικόνα 7: CO₂ STORAGE

1) Εξαντλημένα πεδία φυσικού αερίου και πετρελαίου.

Αποτελεί την πλέον ελπιδοφόρα λύση καθώς υπάρχει ήδη αρκετή εμπειρία από βιομηχανίες πετρελαίου και φυσικού αερίου. Η βιομηχανία έχει μεγάλη γνώση σχετικά με τους ταμιευτήρες πετρελαίου και φυσικού αερίου όσο αφορά κατασκευαστικά χαρακτηριστικά τους και την συμπεριφορά τους μέσα σε αυτά. Παρόλα αυτά ελάχιστα είναι γνωστά σχετικά με την αποθήκευση άνθρακα και χρειάζεται παραπάνω έρευνα προτού θεωρηθεί ασφαλές χώρος αποθήκευσης.

2) Μεγάλου βάθους αλμυροί υδροφορίες, που περιέχουν νερό ακατάλληλο για πόση.

Οι ωκεανοί παρά το γεγονός ότι έχουν τεράστια αποθέματα χωρητικότητας, ποτέ δεν έχουν δοκιμαστεί σε μεγάλη κλίμακα.

Οι υπόγειοι σχηματισμοί, ταμιευτήρες και πετρώματα - καλύμματα σχηματίζουν σύνθετες δομές, οι οποίες είναι ετερογενείς, ανομοιογενώς κατανεμημένες και ρηγματωμένες. Απαιτούνται, συνεπώς, η σε βάθος γνώση της θέσης και η γεωεπιστημονική εμπειρία για να εκτιμηθεί η καταλληλότητα των προτεινόμενων υπόγειων δομών για μακροχρόνια αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα. Οι δυνητικοί ταμιευτήρες αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα πρέπει να εκπληρώνουν πολλά κριτήρια, εκ των οποίων τα ουσιώδη είναι:

- επαρκές πορώδες, επαρκής διαπερατότητα και επαρκής αποθηκευτική ικανότητα παρουσία υπερκείμενου αδιαπέραστου πετρώματος καλύμματος - π.χ. μη συμπαγής άργιλος, αργιλόλιθος, μάρμα ή άλας - το οποίο αποτρέπει τη μετανάστευση του διοξειδίου προς τα πάνω
- παρουσία «δομών παγίδευσης» - όπως θολωτά πετρώματα καλύμματα - για να ελέγχεται η έκταση και το μέγεθος της μετανάστευσης του διοξειδίου μέσα στο σχηματισμό αποθήκευσης

- βάθος μεγαλύτερο των 800 μέτρων, όπου η πίεση και η θερμοκρασία είναι αρκετά υψηλές ώστε να επιτρέπεται η αποθήκευση του πυκνού συμπιεσμένου διοξειδίου μεγιστοποιώντας έτσι την ποσότητα που αποθηκεύεται απουσία πόσιμου νερού στον ταμιευτήρα αποθήκευσης.

Οι μεγάλες ανησυχίες σχετικά με την αποθήκευση CO₂ είναι στην πιθανότητα διαρροής του και στην σχετική ζημιά την οποία μπορεί να προκαλέσει ένα ρεύμα CO₂ αν διαφύγει στην ατμόσφαιρα. Οι ετήσιοι ρυθμοί διαρροής που αναφέρονται στην βιβλιογραφία κυμαίνονται από 0.00001% έως 1% ανάλογα με την διαπερατότητα της γεωλογικής δομής και τα ελαττώματα της.

1.4.3.ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ CO₂

Για να έχουμε αποτελεσματικό αντίκτυπο στην μείωση των εκπομπών CO₂, θα πρέπει οι ποσότητες από την μετατροπή του CO₂ που παράγονται να καλύπτουν τις απαιτήσεις της αγοράς.

Οι τεχνολογίες CCU (Carbon Capture and Utilization) αποσκοπούν να εξάγουν το CO₂ είτε από συμπυκνωμένες πηγές είτε απευθείας από τον ατμοσφαιρικό αέρα και στην συνέχεια να το χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη για προϊόντα που περιέχουν C, όπως καύσιμα, χημικά προϊόντα και δομικά υλικά.

Παρακάτω περιγράφονται ορισμένες από τις πιο σημαντικές εφαρμογές:

1) Direct Utilization

Αρκετές βιομηχανίες χρησιμοποιούν απευθείας το CO₂. Για παράδειγμα στην βιομηχανία ποτών και τροφίμων , το CO₂ χρησιμοποιείται συχνά ως παράγοντας συντήρησης, αέριο συσκευασίας ,ως διαλύτης για την εκχύλιση γευστικών ουσιών και στην διαδικασία αποκαφεινοποίησης.

Άλλες εφαρμογές μπορούν να βρεθούν στην φαρμακευτική βιομηχανία όπου το CO₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αναπνευστικό διεγερτικό ή ως ενδιάμεσο για την σύνθεση

ναρκωτικών ουσιών. Οι συγκεκριμένες εφαρμογές όμως περιορίζονται σε πηγές που παράγουν CO₂ υψηλής καθαρότητας όπως αμμωνία.

2) Enhanced Oil and coal-bed methane recovery

Η EOR και η ECBM είναι άλλα παραδείγματα άμεσης χρήσης του CO₂ όπου χρησιμοποιείται για την εξαγωγή αργού πετρελαίου από πετρέλαιο ή φυσικό αέριο από μη αποικοδομήσιμα κοιτάσματα άνθρακα, αντίστοιχα. Ενώ η τελευταία δεν είναι

εμπορικά διαθέσιμη, η πρώτη έχει εφαρμοστεί ευρέως εδώ και περισσότερα από 40 χρόνια σε διάφορες χώρες παραγωγής πετρελαίου, συμπεριλαμβανομένης της Νορβηγίας, του Καναδά και των ΗΠΑ.

Επίσης γνωστή ως τριτογενής ανάκτηση, το EOR χρησιμοποιείται για την εξαγωγή ανεπανόρθωτων αποθεμάτων πετρελαίου. Περιλαμβάνει έγχυση διαφόρων παραγόντων μέσα στη δεξαμενή, συμπεριλαμβανομένου του CO₂, φυσικού αερίου αζώτου, πολυμερών και επιφανειοδραστικών ουσιών, για την απομάκρυνση του ελαίου που παγιδεύεται στα βράχια. Το EOR μπορεί να εκχυλίσει 30-60% περισσότερο από το ακατέργαστο αρχικά διαθέσιμο στο φρεάτιο, σε σύγκριση με την πρωτογενή και δευτερογενή εκχύλιση που ανακτά το 20-40%. Μεταξύ των διαφόρων παραγόντων, το φυσικώς απαντώμενο CO₂ χρησιμοποιείται συνήθως λόγω του χαμηλού κόστους και της ευρείας διαθεσιμότητάς του. Έγχυμα υπό υπερκρίσιμες συνθήκες, αναμιγνύεται καλά με το έλαιο για να μειώσει το ιξώδες του, συμβάλλοντας έτσι στην αύξηση των αποδόσεων εκχύλισης. Ωστόσο, τα περισσότερα CO₂ επιστρέφουν πίσω στην επιφάνεια με το αντλούμενο πετρέλαιο - αν και ανακυκλώνεται για οικονομικούς λόγους, μερικά από τα αέρια εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα.

Με την εμφάνιση της κλιματικής αλλαγής, έχει εξεταστεί το ενδεχόμενο χρήσης CO₂ από ανθρωπογενείς πηγές στην EOR τα τελευταία χρόνια. Υπό ειδικές συνθήκες, το εγχυμένο CO₂ θα μπορούσε να παραμείνει αποθηκευμένο υπόγεια, παρόμοια με τη γεωλογική αποθήκευση. Ωστόσο, η μετάβαση από τη χρήση φυσικών ανθρωπογενών πηγών CO₂ εξαρτάται κυρίως από το κόστος δέσμευσης και τα κίνητρα για τη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου.

3) Mineral Carbonation

Η ανθράκωση ορυκτών είναι μια χημική διαδικασία στην οποία το CO₂ αντιδρά με ένα οξείδιο μετάλλου όπως το μαγνήσιο ή το ασβέστιο για να σχηματίσουν ανθρακικά άλατα. Το μαγνήσιο και το ασβέστιο απαντώνται φυσιολογικά στη φύση με τη μορφή πυριτικών ορυκτών όπως η σερπεντίνη, η ολιβίνη και ο βολλαστονίτης. Μεγάλες αποθέσεις αυτών των ορυκτών υπάρχουν στη Φινλανδία, την Αυστραλία, την Πορτογαλία και τις ΗΠΑ.

Το κύριο πλεονέκτημα της ανθρακώσεως ορυκτών είναι ο σχηματισμός σταθερών ανθρακικών αλάτων ικανών να αποθηκεύουν το διοξείδιο του άνθρακα για μεγάλες χρονικές περιόδους (δεκαετίες έως αιώνες), χωρίς τον κίνδυνο διαρροής CO₂ όπως στην CCS. Ωστόσο, αυτή η τεχνολογία δεν έχει αναπτυχθεί πλήρως για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, καθώς η ενεργειακή ποιινή και το κόστος εξακολουθούν να είναι πολύ υψηλά. Επιπλέον, η εξόρυξη, η μεταφορά και η προετοιμασία των ορυκτών έχουν επίσης υψηλές απαιτήσεις ενέργειας, μειώνοντας έτσι τη συνολική αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του CO₂.

4) Biofuels from microalgae

Το CO₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την καλλιέργεια μικροφυκών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Τα μικροφυκτίρια έχουν τη δυνατότητα να διοχετεύουν CO₂ απευθείας από ρεύματα αποβλήτων, όπως αέριο ρεύματος, καθώς και τη χρήση αζώτου από το αέριο ως θρεπτικό συστατικό.

Σε αντίθεση με τις καλλιέργειες που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς (π.χ. αραβόσιτος, ζαχαρότευτλα, ελαιοκράμβη κ.λπ.), η καλλιέργεια μικροαλγίων δεν αποτελεί απειλή για τις αγορές τροφίμων. ωστόσο, απαιτεί ακόμη μεγάλες εκτάσεις γης, ιδιαίτερα εάν καλλιεργούνται σε ανοικτές λίμνες, έτσι ώστε να μπορούν τελικά να ανταγωνιστούν για την παραγωγή γαιών. Επιπλέον, η παραγωγή βιοκαυσίμων μεγάλης κλίμακας από μικροφύκη δεν είναι επί του παρόντος διαθέσιμη λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής, κυρίως λόγω των υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων κατά το στάδιο της συγκομιδής.

5) Conversion of CO₂ into chemicals and fuels

Το CO₂ μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί με την επεξεργασία και τη μετατροπή του σε χημικά και καύσιμα. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω αντιδράσεων καρβοξυλίωσης όπου το μόριο CO₂ χρησιμοποιείται ως πρόδρομος για οργανικές ενώσεις όπως ανθρακικά, ακρυλικά και πολυμερή ή αντιδράσεις μείωσης όπου οι δεσμοί C55O σπάνε για την παραγωγή χημικών ουσιών όπως το μεθάνιο, η μεθανόλη, το συγγένιο, η ουρία και

φορμικό οξύ . Επιπλέον, το CO₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή καυσίμων, για παράδειγμα στη διαδικασία Fischer-Tropsch.

Ωστόσο, αν και το CO₂ μπορεί να αντικαταστήσει πετροχημικές πρώτες ύλες για την παραγωγή χημικών ουσιών και καυσίμων, το μειονέκτημα είναι ότι η μετατροπή του είναι έντασης ενέργειας και απαιτεί καταλύτες υψηλής επιλεκτικότητας, δεδομένου ότι το CO₂ είναι θερμοδυναμικά εξαιρετικά σταθερό. Επιπλέον, τα χημικά και τα καύσιμα προσφέρουν περιορισμένες περιόδους αποθήκευσης για το CO₂ που συλλέγονται λόγω της σύντομης διάρκειας ζωής τους (συνήθως λιγότερο από έξι μήνες). Κατά συνέπεια, το διοξείδιο του άνθρακα απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα πριν επιτευχθούν τα οφέλη της δέσμευσης. Για το λόγο αυτό, οι μελλοντικές ερευνητικές προσπάθειες πρέπει να επικεντρωθούν στη σύνθεση υλικών και προϊόντων με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.

(“Γεωλογική αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα,”), (“A pathway to zero emissions from coal,”),(Συμιλλίδης, 2016),(Σαρρή,),(ΣΙΑΠΕΡΑΣ & ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ, 2017),(Aresta, Dibenedetto, & Angelini, 2013),(Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015)

1.5ΣΚΟΠΟΣ

Από όλα τα παραπάνω γίνεται αντιληπτή η αναγκαιότητα της μείωσης των επιπέδων διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα καθώς και η εξεύρεση νέων ενεργειακών πηγών. Οι προσπάθειες οι οποίες έχουν γίνει από όλα τα έθνη είναι αυτοί οι δυο ακριβώς στόχοι. Θέλοντας να ικανοποιήσουμε παράλληλα και τους δυο στόχους γίνεται όλο και περισσότερη έρευνα και ανάπτυξη στον τομέα της αποθήκευσης και ανακύκλωσης του CO₂ με σκοπό την παραγωγή χημικών υψηλότερης αξία και καυσίμων. Ο σκοπός αυτής της διπλωματικής είναι να μελετήσει από την σκοπιά της θερμοδυναμικής τις αντιδράσεις της μετατροπής του CO₂ σε χημικά, συγκεκριμένα μεθανόλης και διμεθυλαιθέρα (DME) . Εξετάζονται σε κάθε περίπτωση οι τρεις μεταβλητές της απόδοσης , της εκλεκτικότητας και του μοριακού κλάσματος και με βάση τα αποτελέσματα τα οποία λαμβάνουμε κρίνεται κατά πόσο είναι εφικτή η όλη διεργασία. Κάθε μεταβλητή μελετάται ως προς την ευαισθησία της στις μεταβολές της πίεσης, του λόγου τροφοδοσίας, της ύπαρξης αδρανών, της σύστασης της τροφοδοσίας αλλά και της παρουσίας μονοξειδίου. Από τα διαγράμματα τα οποία εξάγουμε, βγάζουμε συμπεράσματα σχετικά με τα διαστήματα θερμοκρασιών , πιέσεων κτλ , στα οποία μας 'συμφέρει' να εργαστούμε. Στο τέλος γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων μας με αυτά της βιβλιογραφίας αλλά και της θεωρίας, για να κατανοήσουμε την ορθότητα ή μη του μοντέλου και των παραδοχών των οποίων χρησιμοποιήσαμε.

2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

2.1. ΓΕΝΙΚΑ

Οι χημικές αντιδράσεις διακρίνονται σε μονόδρομες (ή ποσοτικές) και αμφίδρομες.

Μονόδρομες αντιδράσεις είναι εκείνες που όταν γίνονται σε κλειστό αντιδραστήρα πραγματοποιούνται προς μία μόνο κατεύθυνση μέχρι να καταναλωθεί πλήρως τουλάχιστον ένα από τα αντιδρώντα σώματα.

Αμφίδρομες αντιδράσεις είναι εκείνες που όταν γίνονται σε κλειστό αντιδραστήρα πραγματοποιούνται και προς τις δύο κατευθύνσεις.

Το κύριο χαρακτηριστικό της αμφίδρομης αντίδρασης όταν λαμβάνει χώρα σε κλειστό αντιδραστήρα και σταθερές συνθήκες είναι ότι, μετά από ορισμένο χρόνο διεξαγωγής της, όλα τα αντιδρώντα και τα προϊόντα συνυπάρχουν στο μείγμα σε σταθερές ποσότητες. Αυτή η κατάσταση στην οποία καταλήγει η αμφίδρομη αντίδραση ονομάζεται χημική ισορροπία.

Στην κατάσταση Χημικής Ισορροπίας ισχύουν τα εξής:

- 1) Η σύσταση του μείγματος αντιδρώντων και προϊόντων δεν μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου.
- 2) Οι ταχύτητες των δύο αντίθετων αντιδράσεων (ευθείας και ανάστροφης) εξισώνονται.

Δηλαδή η χημική ισορροπία δεν είναι στατική αλλά δυναμική ισορροπία. Έτσι η ποιοτική και ποσοτική σύσταση του μείγματος ισορροπίας δεν μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου.

Προκειμένου λοιπόν μια χημική αντίδραση να βγει από το επίπεδο της εργαστηριακής έρευνας και να αναπτυχθεί σε ολοκληρωμένη χημική διεργασία η οποία θα

χρησιμοποιηθεί στην βιομηχανία για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων θα πρέπει πρώτα να απαντηθούν κάποια βασικά ερωτήματα:

- Είναι αυθόρμητη η κατεύθυνση της αντίδρασης ;
- Είναι εκλεκτική και αποδοτική ως προς το επιθυμητό προϊόν ;
- Τι επίδραση έχουν οι παράμετροι της πίεσης, της θερμοκρασίας και της αναλογίας εισόδου των ουσιών που συμμετέχουν στην αντίδραση ;

Οι Wen-Jie Shen, Ki-Won Jun, Kyu-Wan Lee et al. ασχολήθηκαν με την θερμοδυναμική ανάλυση των αντιδράσεων υδρογόνωσης του CO και του CO₂ προς παραγωγή μεθανόλης χρησιμοποιώντας την μέθοδο της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs στην Ισορροπία.

Στο παρακάτω απόσπασμα παραθέτουμε κομμάτι της έρευνας τους.

(Θ.ΠΑΠΑΪΩΑΝΝΟΥ, 2014)

2.2. ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ CO₂ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΚΑΙ DME

Η χημική μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθανόλη αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά ζητήματα τα τελευταία χρόνια. Με αφετηρία αυτό έχουν γίνει πολλές έρευνες σχετικά με την επίδραση την θερμοκρασίας, της πίεσης και της τροφοδοσίας. Δεδομένου όμως ότι ο σχηματισμός μεθανόλης από την υδρογόνωση του CO₂ υπόκεινται σε χαμηλές μετατροπές στις λειτουργικές συνθήκες που μας ενδιαφέρουν, έχουν προταθεί εναλλακτικοί τρόποι όπως η παραγωγή διμεθυλαιθέρα (DME). Επιπλέον η παραγωγή DME αποτελεί μία πολύ καλή επιλογή για τεχνολογία αξιοποίησης του CO₂(CCU) , καθώς το DME έχει μεγάλη πιθανότητα χρήσης ως καθαρό εναλλακτικό καύσιμο για κινητήρες ντίζελ. Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικά ορισμένα αποτελέσματα από την βιβλιογραφία.

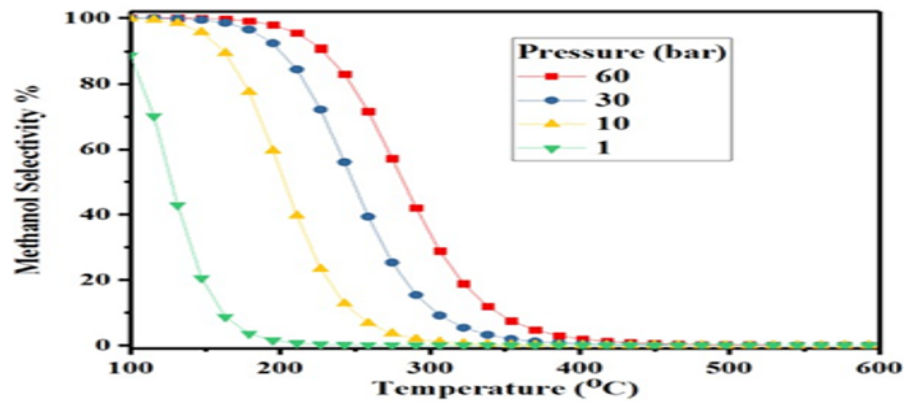
2.2.1. Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας

Temp. (K)	Methanol yield (C-mol%)					
	1 MPa	2 MPa	3 MPa	5 MPa	7 MPa	9 MPa
473	8.92	19.48	27.91	40.94	51.13	59.93
483	6.79	16.43	24.48	37.14	47.18	55.80
493	5.01	13.55	21.15	33.43	43.28	51.77
503	3.68	10.89	17.95	29.80	39.45	47.80
513	2.64	8.51	14.91	26.22	35.66	43.87
523	1.88	6.53	12.10	22.73	31.90	39.96
533	1.34	4.91	9.60	19.34	28.18	36.08
543	0.95	3.64	7.45	16.14	24.53	32.21
553	0.68	2.68	5.69	13.19	20.98	28.38
563	0.49	1.97	4.30	10.57	17.61	24.61
573	0.36	1.45	3.22	8.32	14.51	20.98

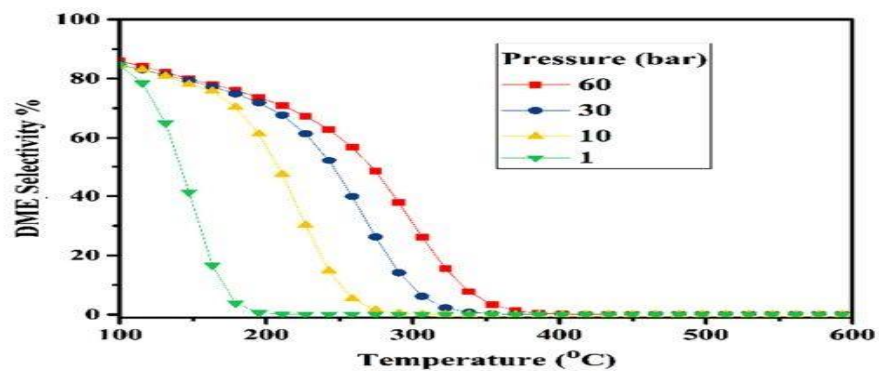
Πίνακας 1: Η επίδραση της θερμοκρασίας σε CH₃OH σε ισορροπία για διαφορετικές πιέσεις (H₂ / CO₂ = 3.0)

Temp. (K)	DME yield (C-mol%)					
	1 MPa	2 MPa	3 MPa	5 MPa	7 MPa	9 MPa
473	17.67	30.87	40.08	52.87	61.91	69.42
483	14.54	27.21	36.24	49.01	58.21	65.73
493	11.51	23.69	32.48	45.18	54.45	61.89
503	8.60	20.26	28.80	41.40	50.70	58.24
513	5.91	16.89	25.28	37.65	46.95	54.54
523	3.63	13.58	21.68	33.94	43.21	50.83
533	1.88	10.37	18.24	30.25	39.48	47.10
543	0.87	7.36	14.72	26.57	35.74	43.36
553	0.46	4.77	11.36	22.87	31.98	39.59
563	0.22	2.67	8.16	19.15	28.18	35.79
573	0.10	1.39	5.41	15.45	24.34	31.92

Πίνακας 2: Η επίδραση της θερμοκρασίας σε DME σε ισορροπία για διαφορετικές πιέσεις ($H_2 / CO_2 = 3.0$)



Διάγραμμα 1: Επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας σε λόγο H_2 / CO_2 3: 1 σε εκλεκτικότητα μεθανόλης



Διάγραμμα 2: Επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας σε λόγο H_2 / CO_2 3: 1 σε εκλεκτικότητα DME

- Ο Πίνακας 1 παρουσιάζει την υπολογισμένη απόδοση μεθανόλης ανάλογα με τη θερμοκρασία και την πίεση για το αέριο τροφοδοσίας H_2 / CO_2 3.0 (μοριακή αναλογία) η οποία είναι η τυπική σύνθεση τροφοδοσίας καθώς και η ακριβής στοιχειομετρική απαίτηση. Δείχνεται ότι τόσο η θερμοκρασία όσο και η πίεση έχουν σημαντική επίδραση στις αποδόσεις ισορροπίας. Η μετατροπή ισορροπίας CO_2 σε μεθανόλη αυξάνεται διακριτά με την αύξηση της πίεσης και μειώνεται έντονα καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Σε μια περιοχή θερμοκρασιών από 473 K έως 543 K, η μείωση της απόδοσης σε μεθανόλη είναι σχεδόν γραμμική σε πιέσεις 3,0-9,0 MPa.
- Ο Πίνακας 2 παρουσιάζει την υπολογισμένη απόδοση DME ανάλογα με τη θερμοκρασία και την πίεση. Η υδρογόνωση του CO_2 , στην οποία συνυπάρχουν και δύο παράλληλες αντιδράσεις - η μία είναι η σύνθεση DME και η άλλη είναι η αντίδραση RWGS. Φαίνεται ότι υπάρχει σημαντική βελτίωση της μετατροπής του CO_2 σε οξυγονούχες ενώσεις και μεγάλη μείωση του σχηματισμού CO μέσω της αντίδρασης RWGS όπως σε σύγκριση με τη σύνθεση μεθανόλης. Και τα δυο η θερμοκρασία και η πίεση έχουν μια κρίσιμη επίδραση στην απόδοση ισορροπίας DME σε όλη τη θερμοκρασία, οι αποδόσεις ισορροπίας DME μειώνονται σχεδόν γραμμικά στην κλίμακα πίεσης 2,0-9,0 MPa.
- Η σύνθεση μεθανόλης και DME είναι εξώθερμες αντιδράσεις, επομένως η επιλεκτικότητα μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Ο συνολικός αριθμός των γραμμομορίων μειώνεται προς την κατεύθυνση προς τα εμπρός. Λαμβάνοντας υπόψη την αρχή του Le Chatelier που δηλώνει ότι εάν ένα σύστημα σε ισορροπία υποστεί στρες, το σύστημα θα προσαρμοστεί έτσι ώστε να ανακουφίσει το στρες, συμπεραίνεται ότι σε ισορροπία, η επιλεκτικότητα προς μεθανόλη αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης. Η επιλεκτικότητα του DME αυξάνεται με την πίεση λόγω της συνεργατικής δράσης της μεθανόλης.

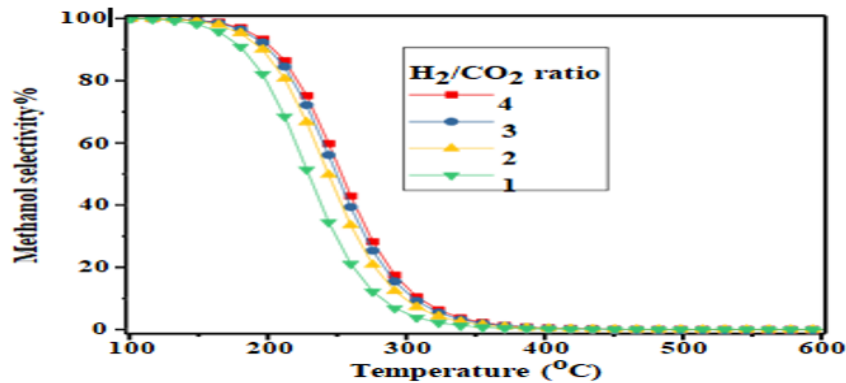
2.2.2. Επίδραση λόγου τροφοδοσίας

H_2/CO_2	Methanol yield (C-mol%)		
	483 K	523 K	563 K
0.5	3.43	1.14	0.29
1	8.52	3.52	1.06
2	17.56	8.27	2.85
3	24.45	12.10	4.29
4	30.29	15.35	5.60
5	35.12	18.10	6.72

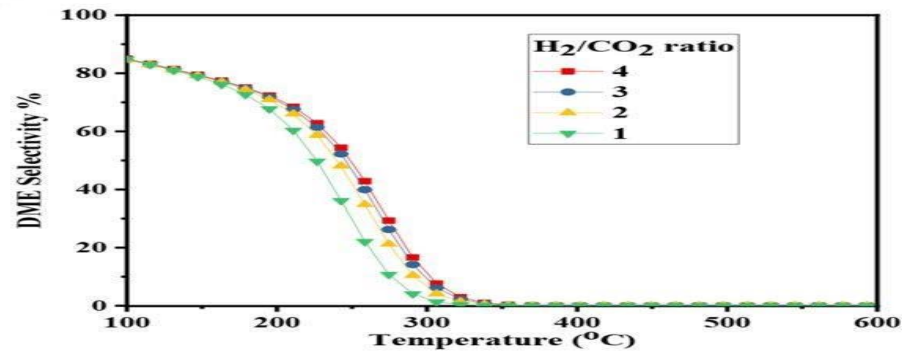
Πίνακας 3: Το αποτέλεσμα της αρχικής αναλογίας H_2 / CO_2 σε CH_3OH σε ισορροπία για διαφορετικές θερμοκρασίες ($P = 3MPa$)

H_2/CO_2	DME yield (C-mol%)				
	463 K	483 K	523 K	543 K	563 K
0.5	9.94	8.38	4.77	2.79	1.06
1	20.93	18.06	11.89	8.53	5.10
2	41.14	35.57	24.43	18.79	13.04
3	56.75	49.01	33.94	26.57	19.15
4	69.03	59.88	41.88	33.11	24.32
5	77.60	68.03	48.26	38.45	28.59

Πίνακας 4: Το αποτέλεσμα της αρχικής αναλογίας H_2 / CO_2 σε DME σε ισορροπία για διαφορετικές θερμοκρασίες ($P = 3MPa$)



Διάγραμμα 3: Επίδραση του λόγου τροφοδοσίας και της θερμοκρασίας στα 30 bar σε εκλεκτικότητα μεθανόλης



Διάγραμμα 4: Επίδραση του λόγου τροφοδοσίας και της θερμοκρασίας στα 30 bar σε εκλεκτικότητα DME

- Η επίδραση των αρχικών συγκεντρώσεων CO₂ εξετάστηκε με αναλογία H₂ / CO₂ που κυμαίνεται από 1/2 έως 5/1. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3. Μπορεί να φανεί ότι η επίδραση του αρχικού λόγου H₂ / CO₂ είναι αρκετά σημαντική. Μία σημαντική αύξηση στην απόδοση ισορροπίας της μεθανόλης παρατηρείται με τη μείωση της αρχικής συγκέντρωσης CO₂ στη τροφοδοσία.
- Ο Πίνακας 4 δείχνει τα αποτελέσματα υπολογισμού από την αρχική συγκέντρωση CO₂ στο αέριο τροφοδοσίας με αναλογία H₂ / CO₂ στο εύρος 1/2 έως 5/1. Μία σημαντική αύξηση στην απόδοση ισορροπίας του DME παρατηρείται με τη μείωση της αρχικής συγκέντρωσης CO₂ στη τροφοδοσία. Μπορεί περαιτέρω να φανεί ότι για οποιαδήποτε σύνθεση τροφοδοσίας, η απόδοση ισορροπίας DME πάντα μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας.
- Ο λόγος τροφοδοσίας έχει μεγάλη επίπτωση στην επιλεκτικότητα σε μεθανόλη και DME κατά τη μετατροπή του CO₂. Η επίδραση της αναλογίας H₂ / CO₂ στην επιλεκτικότητα απεικονίζεται στο Διάγραμμα 3,4. Καθώς η συγκέντρωση του H₂ στην τροφοδοσία αυξάνεται σε σχέση με το CO₂, το αργότερο ενεργεί ως περιοριστικό αντιδραστήριο. Συνεπώς, η επιλεκτικότητα του CO₂ στην παραγωγή μεθανόλης και DME αυξάνεται με αύξηση της αναλογίας H₂ / CO₂.

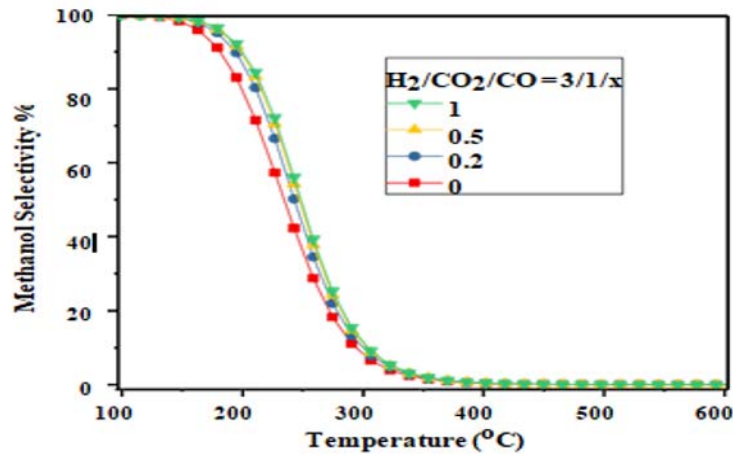
2.2.3. Επίδραση CO

CO/ (CO + CO ₂)	Methanol yield (C-mol%)					
	463 K	483 K	503 K	523 K	543 K	563 K
0	31.49	24.45	17.98	12.14	7.49	4.29
0.04	33.11	26.06	19.34	13.16	8.13	4.68
0.12	36.58	29.47	22.38	15.47	9.63	5.53
0.3	45.38	38.34	30.40	21.66	13.64	7.80
0.4	50.91	43.97	35.49	25.58	16.19	9.24
0.6	63.40	56.55	46.65	34.08	21.72	12.42
0.8	77.76	70.38	58.44	42.19	27.55	15.82

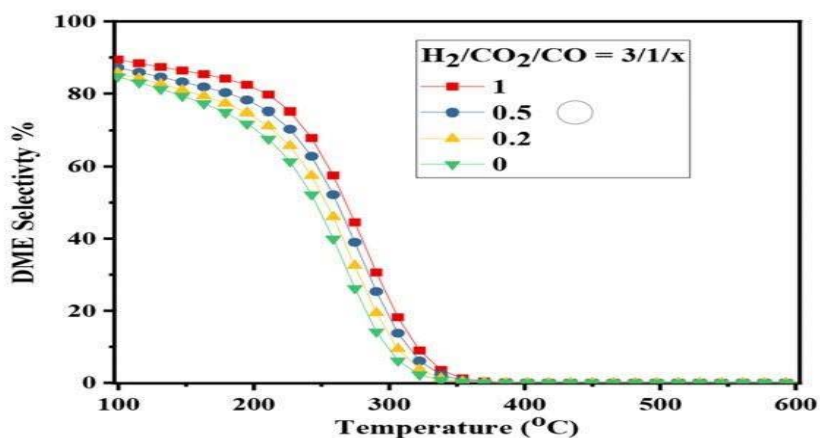
Πίνακας 5: Το αποτέλεσμα της αρχικής αναλογίας CO / (CO + CO₂) σε CH₃OH σε ισορροπία για διαφορετικές θερμοκρασίες (P = 3MPa)

CO/(CO + CO ₂)	DME yield (C-mol%)				
	463 K	503 K	523 K	543 K	563 K
0	56.75	41.40	33.95	26.57	19.14
0.04	58.18	42.98	35.58	28.22	20.73
0.1	60.33	45.37	38.07	30.75	23.20
0.4	71.03	57.60	50.98	44.20	36.82

Πίνακας 6: Το αποτέλεσμα της αρχικής αναλογίας CO / (CO + CO₂) σε DME σε ισορροπία για διαφορετικές θερμοκρασίες (P = 3MPa)



Διάγραμμα 5: Επίδραση του CO και της θερμοκρασίας στα 30 bar σε εκλεκτικότητα μεθανόλης.



Διάγραμμα 6: Επίδραση του CO και της θερμοκρασίας στα 30 bar σε εκλεκτικότητα DME.

- Η επίδραση της αρχικής αναλογίας CO / (CO₂ + CO) εξετάζεται διατηρώντας το κλάσμα μοριακού βάρους υδρογόνου 0,75 και το συνολικό γραμμομόριο CO₂ + CO να είναι 0,25. Τα αποτελέσματα υπολογισμού παρουσιάζονται στον Πίνακα 5. Φαίνεται ότι με την μερική αντικατάσταση του CO₂ από το CO, η απόδοση ισορροπίας του CO καθίσταται πρακτικά αρνητική, δηλ. λαμβάνει χώρα η εμπρόσθια αντίδραση WGS: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (1). Όταν τα αντιδραστήρια δεν περιέχουν CO και αποτελούνται μόνο από CO₂ και H₂, η απόδοση ισορροπίας του μονοξειδίου του άνθρακα έχει πάντα θετική τιμή, πράγμα που σημαίνει ότι το CO είναι ένα αναπόφευκτο προϊόν που σχηματίζεται μέσω της αντίδρασης RWGS απουσία CO στο μείγμα τροφοδοσίας. Από τον Πίνακα 5 μπορεί να φανεί ότι η απόδοση ισορροπίας της μεθανόλης αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης CO. Επιπλέον, η απόδοση ισορροπίας μεθανόλης είναι πάντοτε υψηλότερη από εκείνη χωρίς CO στην τροφοδοσία. Συνεπώς, η παρουσία CO στο αέριο σύνθεσης είναι εξαιρετικά επωφελής στην άμεση σύνθεση μεθανόλης από CO₂. Λόγω αυτής της αλλαγής στην κατεύθυνση της πορείας της αντίδρασης (1), επιτυγχάνεται η πλεονεκτική και σημαντική αύξηση στην απόδοση ισορροπίας μεθανόλης από την κύρια αντίδραση. Επιπλέον παρατηρούμε πως καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία έχουμε μεγαλύτερες μεταβολές στην τιμή της απόδοσης. Για παράδειγμα στα 463K, έχουμε μεταβολή 146,9% της αρχικής τιμής της απόδοσης από μηδενική παρουσία CO, σε λόγο 0,9 ενώ αντίστοιχα στα 523K έχουμε αύξηση 247,5% και στα 563K αύξηση 268,7%. Αυτό επαληθεύεται σε όλα τα σετ θερμοκρασιών και τροφοδοσίας.

- Η εκλεκτικότητα στη μεθανόλη αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης CO στη τροφοδοσία. Η εκλεκτικότητα του DME μειώνεται μέσω της αύξησης της θερμοκρασίας μέχρι την εξώθερμη φύση της αντίδρασης υδρογόνωσης CO και μειώνεται στο μηδέν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 400 ° C.

(Ahmad & Upadhyayula, 2019),(Shen, Jun, Choi, & Lee, 2000),(Jun, Shen, & Lee, 1999),(Gao et al., 2012),(Ateka et al., 2017),(Skrzypek, Lachowska, & Serafin, 1990)

2.3.ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Το σύστημα αντιδράσεων το οποίο θα μελετηθεί είναι :

- $CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$ (1)
- $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ (2)
- $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ (3)
- $2CO_2 + 6H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + 3H_2O$ (4)

Από τον συνδυασμό του 1^{ου} και του 2^{ου} Θερμοδυναμικού Νόμου έχουμε καταλήξει στην διατύπωση των εξισώσεων Gibbs γενικής μορφής (θεμελιώδεις ενεργειακές εξισώσεις) όπου εφαρμόζεται σε ομοιογενή συστήματα στα οποία ένα ή περισσότερα συστατικά μεταβάλλονται κατά την διάρκεια μιας διεργασίας. Η εξίσωση αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε κλειστά συστήματα όπου η μεταβολή προκαλείται από μία χημική αντίδραση.

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1)$$

Όπου $\mu_i \rightarrow$ χημικό δυναμικό συστατικού i στο μείγμα

Θεωρώντας τώρα μια γενική περίπτωση αντίδρασης:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_N A_N = 0$$

Όπου $\nu \rightarrow$ στοιχειομετρικός συντελεστής

$A \rightarrow$ χημικό είδος

Ορίζουμε τον Βαθμό προόδου της αντίδρασης

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (2)$$

Όπου $n_i \rightarrow$ αριθμός γραμμομορίων

Με συνδυασμό (1) και (2) προκύπτει:

$$dG = -SdT + Vdp + \left(\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i \right) d\xi \quad (3)$$

Η εξίσωση (3) δείχνει ότι η ελεύθερη ενθαλπία G του συστήματος εξαρτάται από την θερμοκρασία, την πίεση και τον βαθμό προόδου της αντίδρασης.

Διαφορίζοντας την (3) έχουμε:

$$dG = \left(\frac{dG}{dT} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{dG}{dP} \right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{T,P} d\xi \quad (4)$$

Άρα από (3) και (4) έχουμε

$$\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i = \left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{T,P} \quad (5)$$

Για σταθερές συνθήκες P και T ισχύει:

$$dG_{T,P} \leq 0 \quad (6)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή, η ελεύθερη ενθαλπία του συστήματος μειώνεται πάντα όταν συμβαίνει σε αυτό μία αυθόρμητη διεργασία σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Η μείωση αυτή συνεχίζεται μέχρι το σύστημα να φθάσει σε ισορροπία, όπου η ελεύθερη ενθαλπία θα λάβει την ελάχιστη τιμή της. Όταν συμβεί αυτό ($G =$ ελάχιστη) καμία αυθόρμητη διεργασία δεν μπορεί πλέον να πραγματοποιηθεί στο σύστημα. Το ελάχιστο στην G , σε σταθερές συνθήκες P και T , ορίζει κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Επομένως το κριτήριο ελάχιστης ελεύθερης ενθαλπίας είναι:

$$dG_{T,P} = 0 \quad (7)$$

Από (7) και (5) έχουμε:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i = 0 \quad (8)$$

Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή ως συνθήκη χημικής ισορροπίας για απλή αντίδραση.

(Αντίστοιχα για πολλαπλές αντιδράσεις έχουμε: $\sum_{i=1}^N \nu_{ij} \mu_j = 0$)

Το χημικό δυναμικό μ_i εκφράζεται ως:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \alpha_i \quad (9)$$

Όπου $\alpha_i \rightarrow$ ενεργότητα

$\mu_i^0 \rightarrow$ πρότυπο χημικό δυναμικό

Ισοδύναμα:

$$\mu_i = g_i^0 + RT \ln \alpha_i \quad (10)$$

Όπου $g_i^0 \rightarrow$ γραμμομοριακή ελεύθερη ενθαλπία

Από (8) και (10)

$$\sum_{i=1}^N (\nu_i g_i^0 + \nu_i RT \ln \alpha_i) = 0 \quad (11)$$

Όπου $K = \prod_{i=1}^N \alpha^{\nu_i}$ (12) σταθερά ισορροπίας

Και $\Delta G_R^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i g_i^0$ (13) πρότυπη γραμμομοριακή ελεύθερη ενθαλπία

Από (11), (12), (13) ισχύει:

$$\Delta G_R^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i g_i^0 \quad (14)$$

Στην περίπτωση συστημάτων με πολλαπλές αντιδράσεις σε ισορροπία η εξίσωση 14 είναι εφαρμόσιμη για κάθε αντίδραση που λαμβάνει η χώρα.

Η σχέση (14) μας επιτρέπει εισάγοντας από την βιβλιογραφία δεδομένα την πρότυπης γραμμομοριακής ελεύθερης ενθαλπίας να βρούμε τη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης σε μια θερμοκρασία T.

Όταν θέλουμε όμως να εργαστούμε σε ένα εύρος θερμοκρασιών πρέπει να συνδέσουμε τη σταθερά K με την θερμοκρασία T.

Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως εξίσωση van't Hoff η οποία προκύπτει με παραγωγή της (14) και αντικατάσταση κάποιων μεγεθών αλλά η απόδειξη της θα παραληφθεί.

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_R^0(T)}{RT^2} \quad (15)$$

Η βάση λοιπόν των υπολογισμών έγκειται στον νόμο του Kirchoff όπου η πρότυπη ενθαλπία μίας αντίδρασης σε οποιαδήποτε θερμοκρασία είναι ίση με την πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης σε συγκεκριμένη θερμοκρασία συν την ολοκληρωμένη μορφή της θερμοχωρητικότητας των προϊόντων και των αντιδρώντων συναρτήσει δύο θερμοκρασιών.

$$\Delta H_R^0(T) = \Delta H_R^0(T_0) + \int_{T_0}^T \nu_i c_{p_i}^0 dT \quad (16)$$

Όπου $\Delta H_R^0(T) \rightarrow$ πρότυπη ενθαλπία μιας αντίδρασης σε οποιαδήποτε T

$\Delta H_R^0(T_0) \rightarrow$ πρότυπη ενθαλπία μιας αντίδρασης σε συγκεκριμένη T

$\nu_i \rightarrow$ στοιχειομετρικός συντελεστής

$c_{p_i}^0 \rightarrow$ πρότυπη θερμοχωρητικότητα των ενώσεων που εμπλέκονται στην αντίδραση

Από την βιβλιογραφία αντλούμε τα απαραίτητα θερμοδυναμικά δεδομένα για όλες τις χημικές ενώσεις που συμμετέχουν στις αντιδράσεις για τις οποίες έγινε η προσομοίωση κάθε φορά.

ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΩΣΗ	ΔG_f^0 (kJ/mol)	ΔH_f^0 (kJ/mol)
CO2	-311.08	-393.51
H2	0	0
H2O	-228.59	-241.83
CO	-137.15	-110.53
CH3OH	-179.28	-238.42
CH3OCH3	-139.04	-184.02

Πίνακας 7: Δεδομένα πρότυπης Ενθαπίας και Ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού

("Chemical Properties,")

Καθώς η θερμοχωρητικότητα είναι και αυτό μέγεθος εξαρτώμενο από την θερμοκρασία, παρακάτω δίνεται η γενική της σχέση:

$$cp(T)/R = A + BT + CT^2 \quad (17)$$

Όπου T σε Kelvin και cp σε J/mol*K

Για το θερμοκρασιακό εύρος (250-1500K) χρησιμοποιούνται οι συντελεστές

ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΩΣΗ	A	B*10 ³	C*10 ⁶
CO2	5.457	1.045	-
H2	3.249	0.422	-
H2O	3.470	1.450	-
CO	3.376	0.557	-
CH3OH	2.211	12.216	-3.450
CH3OCH3	3.518	20.001	-6.002

Πίνακας 8: Δεδομένα υπολογισμού θερμοχωρητικότητας ενώσεων

(Smith JM, Van Ness HC, 2005)

Για να πραγματοποιηθεί ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών μεγεθών κατασκευάζεται πίνακας της στοιχειομετρίας των αντιδρώντων που συμμετέχουν στην ισορροπία.

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \alpha_{1,1} & \cdots & \alpha_{1,j} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_{i,1} & \cdots & \alpha_{i,j} \end{pmatrix}$$

Όπου $i \rightarrow$ αριθμός ειδών που συμμετέχουν στην ισορροπία

$j \rightarrow$ αριθμός αντιδράσεων

Τα αντιδρώντα κατέχουν αρνητική τιμή ενώ τα προϊόντα θετική.

Υπολογίζουμε αρχικά την πρότυπη μεταβολή ενθαλπίας και ελεύθερης ενέργειας από τον Πιν7

$$\Delta H_R^0(T_0) = \sum_{comp=1}^i \alpha_{comp,k} \Delta H_{fcomp}^0 \quad (18)$$

$$\Delta G_R^0(T_0) = \sum_{comp=1}^i \alpha_{comp,k} \Delta G_{fcomp}^0 \quad (19)$$

Στην συνέχεια γίνεται ο υπολογισμός συντελεστών θερμοχωρητικότητας

$$\Delta A_{R,k} = \sum_{comp=1}^i \alpha_{comp,k} A_{comp} \quad (20)$$

$$\Delta B_{R,k} = \sum_{comp=1}^i \alpha_{comp,k} B_{comp} \quad (21)$$

$$\Delta C_{R,k} = \sum_{comp=1}^i \alpha_{comp,k} C_{comp} \quad (22)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (16) και (17) έχουμε:

$$\Delta H_R^0(T) = \Delta H_R^0(T_0) + \Delta A_{R,k}(T - T_0) + \frac{\Delta B_{R,k}}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\Delta C_{R,k}}{3}(T^3 - T_0^3) \quad (23)$$

Έπειτα από την εξίσωση (15) υπολογίζεται τελικά η σταθερά ισορροπίας K ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Για την αντίδραση (1)

$$K1(T) := \exp \left[\frac{-38319.6 + 23.27 \frac{T}{K} \cdot \ln \left(\frac{T}{K} \right) + 97.985 \left(\frac{T}{K} \right)^2 \cdot 10^{-3} - 8.9095 \left(\frac{T}{K} \right)^3 \cdot 10^{-5} - 12.786 \frac{T}{K}}{8.314 \frac{T}{K}} \right]$$

Για την αντίδραση (2)

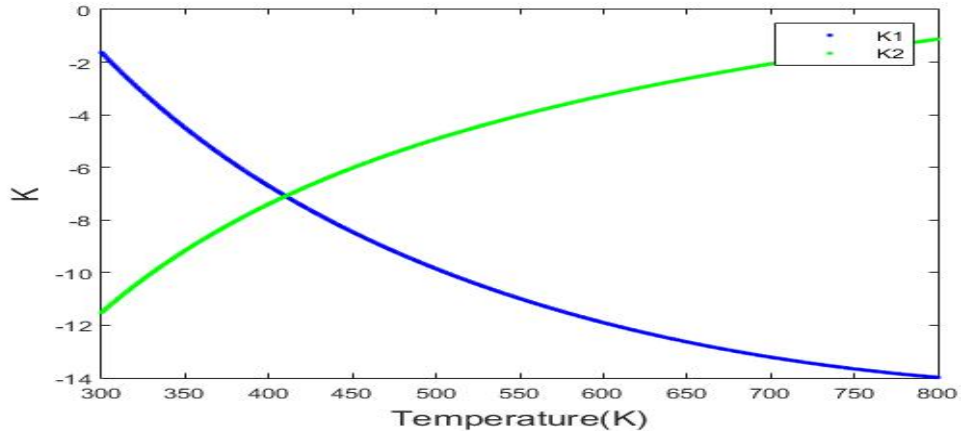
$$K2(T) := \exp \left[\frac{-39293.459 + 18 \frac{T}{K} \cdot \ln \left(\frac{T}{K} \right) - 54.607 \left(\frac{T}{K} \right)^2 \cdot 10^{-3} + 2.573 \left(\frac{T}{K} \right)^3 \cdot 10^{-5} - 53.347 \frac{T}{K}}{8.314 \frac{T}{K}} \right]$$

Για την αντίδραση (3)

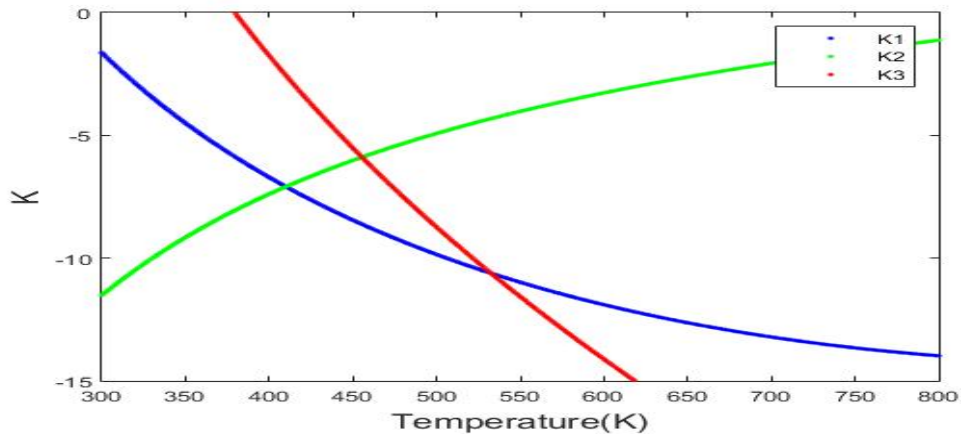
$$K3(T) := \exp \left[\frac{-77613.087 + 41.270 \frac{T}{K} \cdot \ln \left(\frac{T}{K} \right) + 43.379 \left(\frac{T}{K} \right)^2 \cdot 10^{-3} + 6.336 \left(\frac{T}{K} \right)^3 \cdot 10^{-5} - 66.133 \frac{T}{K}}{8.314 \frac{T}{K}} \right]$$

Για την αντίδραση (4)

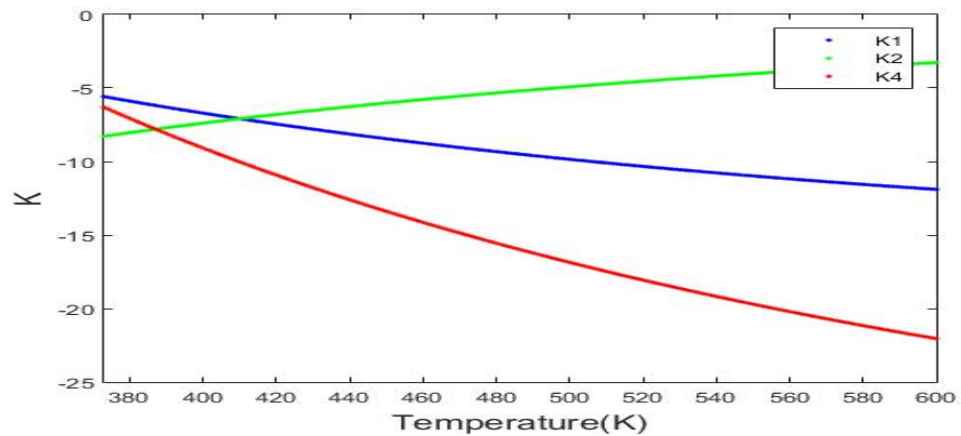
$$K4(T) := \exp \left[\frac{-101847.642 + 52.127 \frac{T}{K} \cdot \ln \left(\frac{T}{K} \right) + 130.056 \left(\frac{T}{K} \right)^2 \cdot 10^{-3} - 12.113 \left(\frac{T}{K} \right)^3 \cdot 10^{-5} - 14.812 \frac{T}{K}}{8.314 \frac{T}{K}} \right]$$



Διάγραμμα 7: Συνάρτηση της σταθεράς ισορροπίας με την θερμοκρασία για δύο αντιδράσεις



Διάγραμμα 8: Συνάρτηση της σταθεράς ισορροπίας με την θερμοκρασία για το 1^ο σετ τριών αντιδράσεων



Διάγραμμα 9: Συνάρτηση της σταθεράς ισορροπίας με την θερμοκρασία για το 2^ο σετ τριών αντιδράσεων

Στο σημείο αυτό λοιπόν, έχουμε βρει την τιμή της σταθεράς ισορροπίας K σε ένα εύρος θερμοκρασιών και αντιδράσεων. Το επόμενο βήμα που είναι και το ουσιαστικότερο από πρακτική άποψη, είναι ο υπολογισμός της σύστασης ισορροπίας του συστήματος με την χρησιμοποίηση της τιμής της K . Για την επίτευξη του στόχου αυτού, πρέπει να γνωρίζουμε τις σχέσεις που συνδέουν την σταθερά ισορροπίας με την σύσταση ισορροπίας για τις διάφορες κατηγορίες αντιδρώντων συστημάτων.

Για την εξαγωγή αυτών των σχέσεων θα χρησιμοποιήσουμε ως αφετηρία την εξίσωση ορισμού της σταθεράς ισορροπίας.

$$K = \prod_{i=1}^N \left(\frac{f_i}{f_i^o}\right)^{\nu_i} \quad (24)$$

Όπου $f_i \rightarrow$ τάση διαφυγής

Και $f_i^o \rightarrow$ πρότυπη τάση διαφυγής

Η εξίσωση (24) απλοποιείται λόγω αέριας φάσης οπότε:

$$K = \prod_{i=1}^N (f_i)^{\nu_i} \quad (25)$$

Όπου $f_i = y_i \Phi_i P$

Όπου $y_i \rightarrow$ σύσταση ισορροπίας

$\Phi_i \rightarrow$ συντελεστής τάσης διαφυγής

$P \rightarrow$ πίεση

$$\text{Άρα } K = K_\Phi K_y P^\nu \quad (26)$$

Όπου $K_\Phi = \prod_{i=1}^N \Phi_i^{\nu_i}$

$K_y = \prod_{i=1}^N y_i^{\nu_i}$

$\nu = \sum_{i=1}^N \nu_i$

Απλοποιώντας την εξίσωση (26) με την υπόθεση της ιδανικότητας καταλήγουμε:

$$K = K_y P^v \quad (27)$$

Θεωρούμε τώρα ότι αντιδρούν X mole από το αντιδρών το οποίο περιέχει άνθρακα

$$X = \begin{pmatrix} X_1 \\ \vdots \\ X_N \end{pmatrix}$$

Σχεδιάζουμε τον πίνακα C όπου n_{in} , τα mole της τροφούς a , ο στοιχειομετρικός συντελεστής και X , τα mole που αντιδρούν ή παράγονται.

CO ₂	$n_{in}^1 + \sum (a_1 * x_1)$
H ₂	$n_{in}^2 + \sum (a_2 * x_2)$
H ₂ O	$n_{in}^3 + \sum (a_3 * x_3)$
CO	$n_{in}^4 + \sum (a_4 * x_4)$
CH ₃ OH	$n_{in}^5 + \sum (a_5 * x_5)$
CH ₃ OCH ₃	$n_{in}^6 + \sum (a_6 * x_6)$

Πίνακας 9: ΠΙΝΑΚΑΣ C

Τα συνολικά mole στην ισορροπία θα είναι $Tot_{eq} = \text{sum}(C)$

Οπότε πλέον μπορούμε να σχεδιάσουμε τον πίνακα K_y της εξίσωσης (27)

$$K_y = C / Tot_{eq}$$

Το τελευταίο βήμα αποτελεί η επίλυση του συστήματος εξισώσεων, το οποίο το λογισμικό μας την λύνει με την χρήση της επαναληπτικής μεθόδου `@fsolve`.

Το σύστημα εξισώσεων που καλείται να λύσει είναι:

$$\begin{pmatrix} K_y^{\alpha(i,1)} * P \Sigma^{\alpha(i,1)} - K_1 = 0 \\ \vdots \\ K_y^{\alpha(i,N)} * P \Sigma^{\alpha(i,N)} - K_N = 0 \end{pmatrix}$$

Για την συνέχεια της ανάλυσης μας ορίζουμε τις μεταβλητές με τους τύπους υπολογισμούς τους τις οποίες και θα χρησιμοποιήσουμε:

$$\mathbf{Molar\ fraction} = \frac{C_3}{T_{\text{oteq}}}$$

$$\mathbf{Selectivity} = \frac{C_3}{C_5}$$

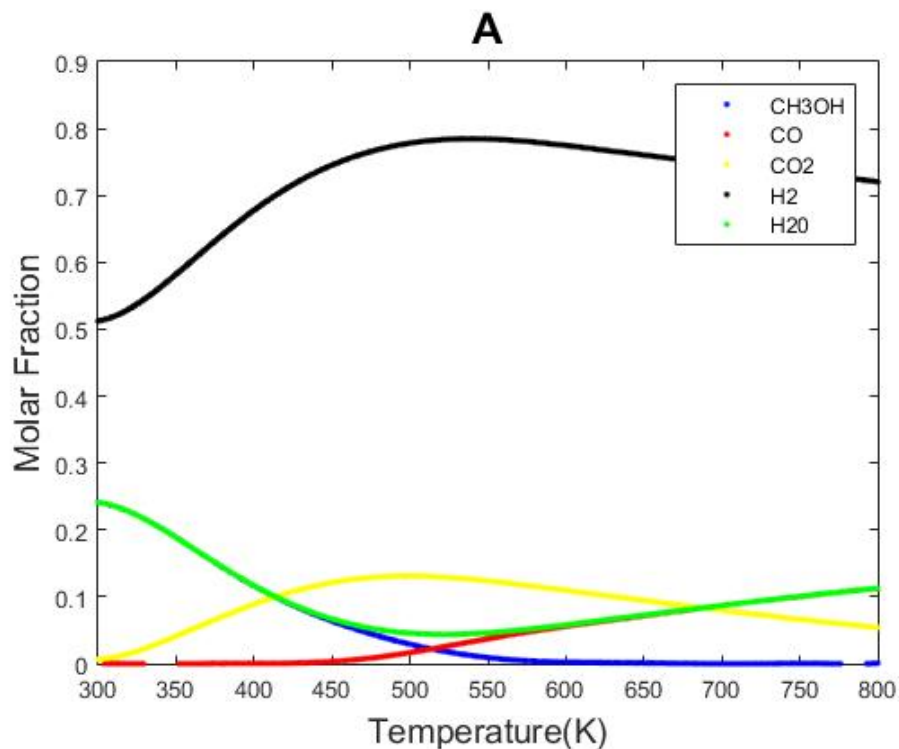
$$\mathbf{Yield} = \frac{C_3}{n_{\text{in}}}$$

(Atkins & Paula, 2009),(Lauer, 1963),(ΣΙΑΠΕΡΑΣ, 2017)

2.4. ΔΥΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

- $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (1)
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (2)

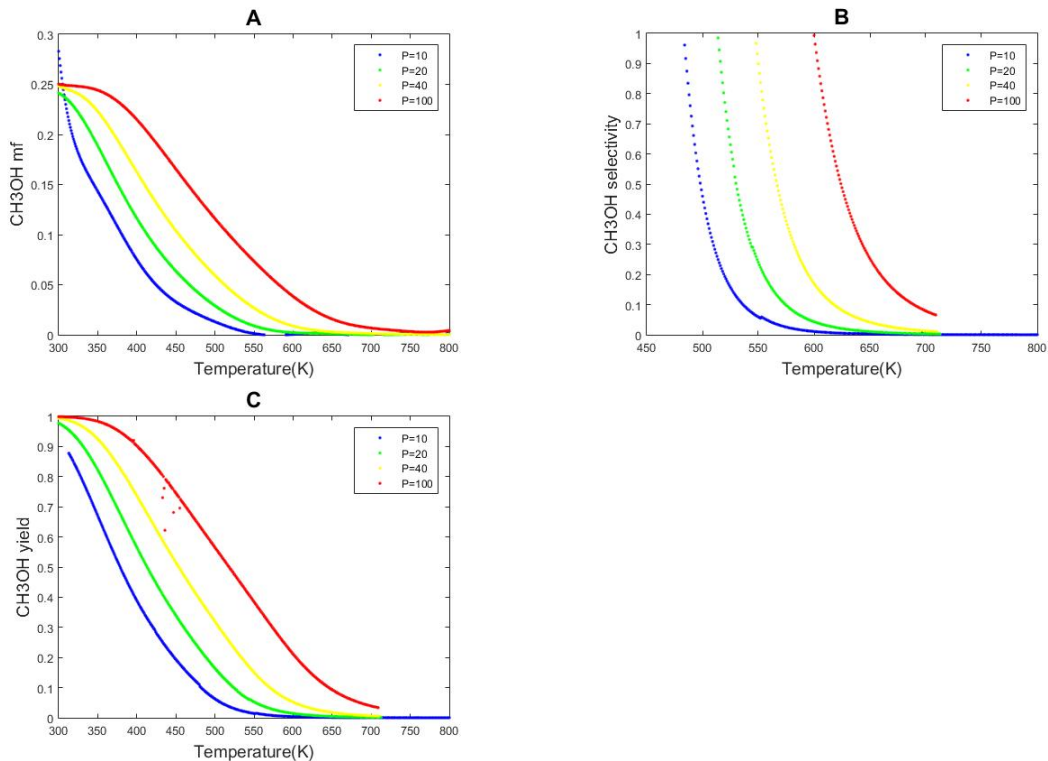
1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΙΕΣΗΣ / ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ



Διάγραμμα 10: Μοριακά κλάσματα όλων των χημικών ειδών συναρτήσει θερμοκρασίας

Στο Διάγραμμα 10 απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στα μοριακά κλάσματα όλων των χημικών ειδών που λαμβάνουν μέρος στις αντιδράσεις με σταθερή πίεση ($P=20\text{atm}$) και σταθερή αναλογία τροφοδοσίας ($A=[10\ 50\ 0\ 0\ 0]$). Η τροφοδοσία περιέχει CO_2 και H_2 σε στοιχειομετρική αναλογία 1:5. Παρατηρείται ότι σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (300-350K) τα προϊόντα είναι κυρίως H_2O , H_2 και CH_3OH . Σε θερμοκρασίες άνω των 500K αυξάνεται το μοριακό κλάσμα του παραπροϊόντος CO ,

λόγω της αντίδρασης αντίστροφης μετατόπισης. Ταυτόχρονα με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται το μοριακό κλάσμα του CO₂ που δεν αντέδρασε ενώ αυτό του επιθυμητού προϊόντος μειώνεται. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η αντίδραση παραγωγής μεθανόλης είναι έντονα εξώθερμη, με αποτέλεσμα να μετατοπίζεται προς τα αριστερά με αύξηση της θερμοκρασίας. Στους 500K το μοριακό κλάσμα του CO₂ παρουσιάζει μέγιστο ενώ μετά μειώνεται καθώς επικρατεί η αντίδραση αντίστροφης μετατόπισης όπου καταναλώνεται το CO₂.

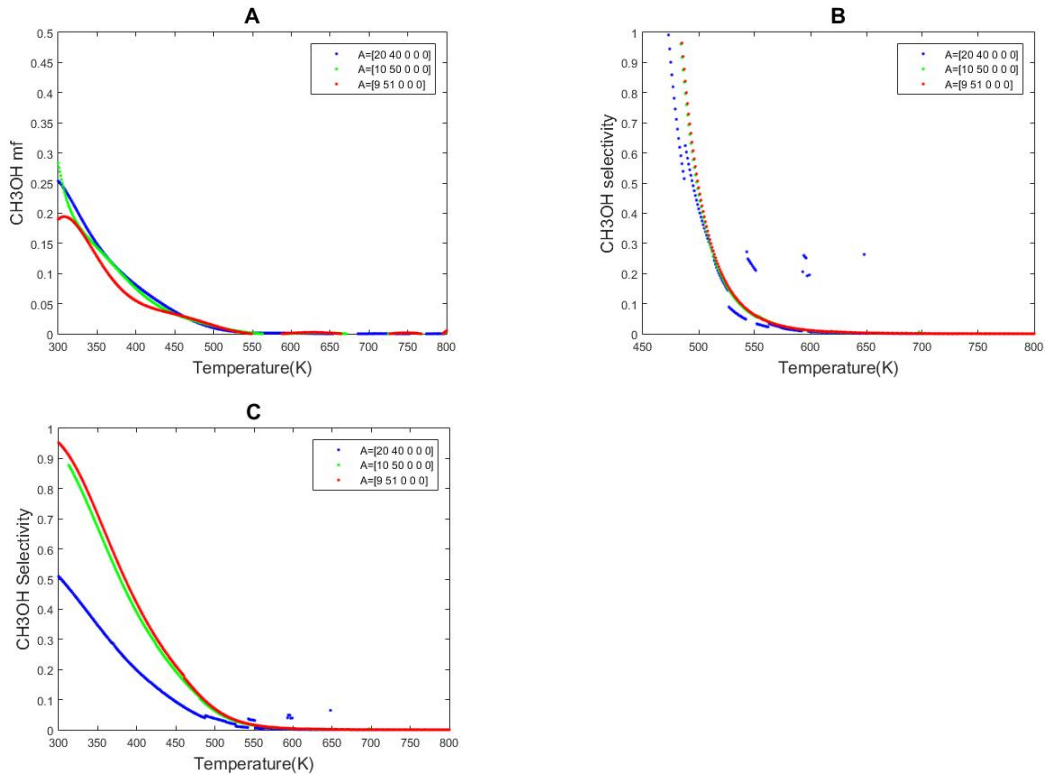


Διάγραμμα 11: Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας

Το Διάγραμμα 11 παρουσιάζει την επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας στην διεργασία παραγωγής μεθανόλης. Παρατηρούμε στο Διάγραμμα 11.A πως το μοριακό κλάσμα εξαρτάται άμεσα από την πίεση και δεν αυξάνει μόνο τις τιμές του μοριακού κλάσματος σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία αλλά ταυτόχρονα διευρύνει το πεδίο των θερμοκρασιών στο οποίο μπορούμε να εργαστούμε. Υψηλή εκλεκτικότητα σε μεθανόλη μπορεί να επιτευχθεί σε πιέσεις μεγαλύτερης της ατμοσφαιρικής. Δουλεύοντας σε πίεση 100 atm μας δίνει την δυνατότητα να εργαστούμε και σε θερμοκρασίες μέχρι 700K.

Ομοίως όπως απεικονίζεται στο Διάγραμμα 11.C η απόδοση της μεθανόλης ευνοείται από υψηλές πιέσεις και χαμηλές θερμοκρασίες.

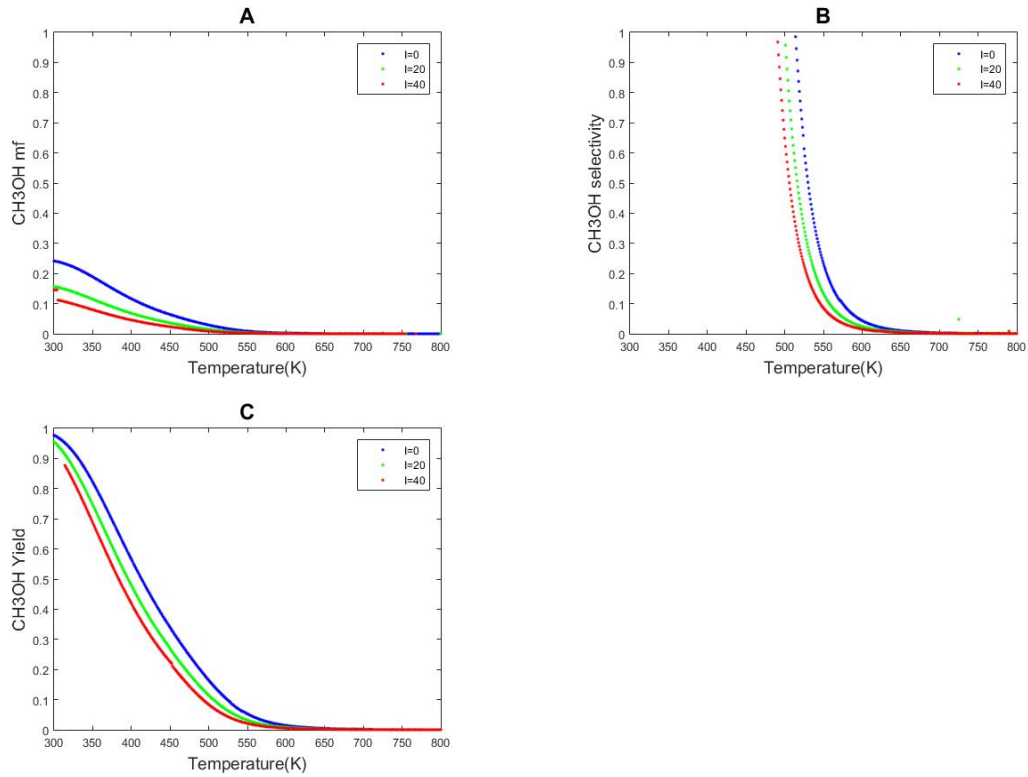
2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΛΟΓΟΥ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ



Διάγραμμα 12: Επίδραση λόγου τροφοδοσίας και θερμοκρασίας

Στο Διάγραμμα 12 παριστάνεται η επίδραση των διαφορετικών λόγων τροφοδοσίας H₂/CO₂ στην παραγωγή μεθανόλης. Παρατηρούμε πως ο λόγος τροφοδοσίας δεν έχει την ίδια ευαισθησία σε όλες τις μεταβλητές που εξετάζουμε. Η εκλεκτικότητα είναι το μέγεθος το οποίο επηρεάζεται λιγότερο από όλα στις μεταβολές της τροφοδοσίας. Μικρές μεταβολές παρατηρούμε και στα μοριακά κλάσματα. Αντίθετα όμως η απόδοση έχει μεγάλη ευαισθησία αφού ειδικότερα σε χαμηλές θερμοκρασίες η τιμή της κυμαίνεται στο 0,5 με λόγο τροφοδοσίας 1:2 ενώ όταν ο λόγος γίνεται 1:5 κυμαίνεται κοντά στην μονάδα.

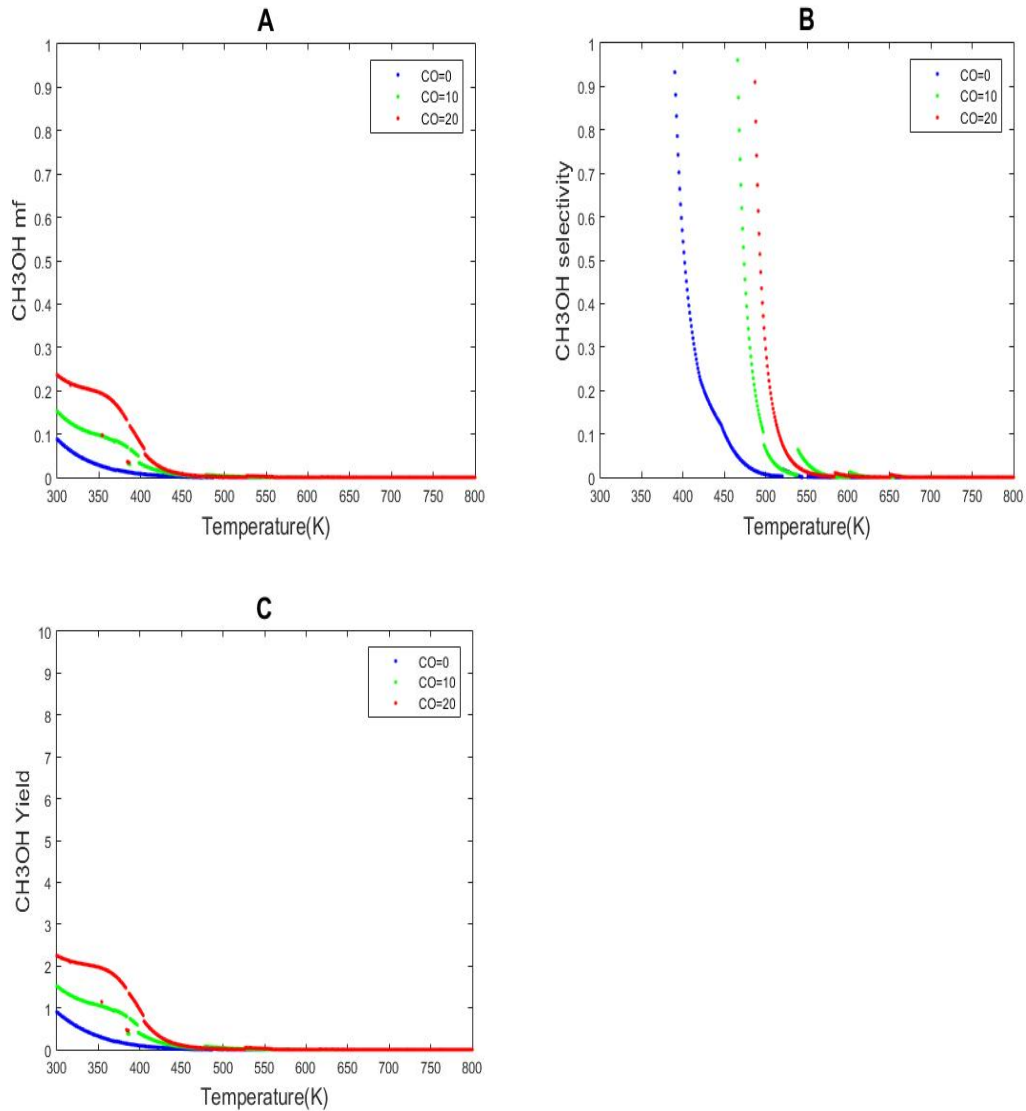
3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΔΡΑΝΩΝ



Διάγραμμα 13: Επίδραση αδρανών και θερμοκρασίας

Παραπάνω απεικονίζεται η επίδραση των αδρανών συστατικών όταν η πίεση διατηρείται σταθερή ($P=20\text{atm}$) και η λόγος τροφοδοσίας $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1/5$. Παρατηρούμε πως και οι τρεις παράγοντες επηρεάζονται αρνητικά από την ύπαρξη αδρανών. Πιο συγκεκριμένα στο Διάγραμμα 13.A παρατηρούμε πως το μοριακό κλάσμα σε χαμηλές θερμοκρασίες προσεγγίζει την τιμή του 0.25 όταν με την εισαγωγή αδρανών τείνει στην τιμή του 0,1. Αντίστοιχα αποτελέσματα λαμβάνουμε από την απόδοση και την εκλεκτικότητα και εκτός των άλλων μειώνεται και το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο μπορούμε να εργαστούμε.

4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ CO



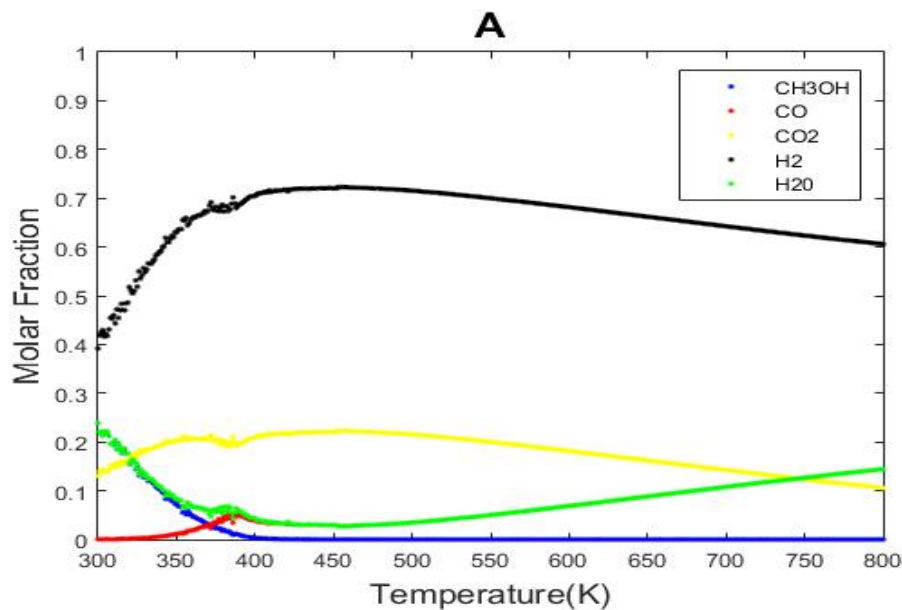
Διάγραμμα 14: Επίδραση CO και θερμοκρασίας

Το Διάγραμμα 14 παρουσιάζει την επίδραση της παρουσίας CO στην τροφοδοσία ως προς τους τρεις παράγοντες που εξετάζουμε. Ξεκινώντας από το μοριακό κλάσμα παρατηρούμε πως υπάρχει αισθητή μεταβολή με την παρουσία του CO και λαμβάνουμε αποδεκτές τιμές της τάξεως του 0.2 όταν εισάγονται τουλάχιστον 20 mole CO. Η εκλεκτικότητα και η απόδοση επηρεάζονται επίσης, με την εκλεκτικότητα να παράγει καθαρή μεθανόλη μέχρι και τα 500K για εισαγωγή 20mole CO ενώ η απόδοση να διπλασιάζεται στην ίδια περίπτωση.

2.5. ΤΡΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ (ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ)

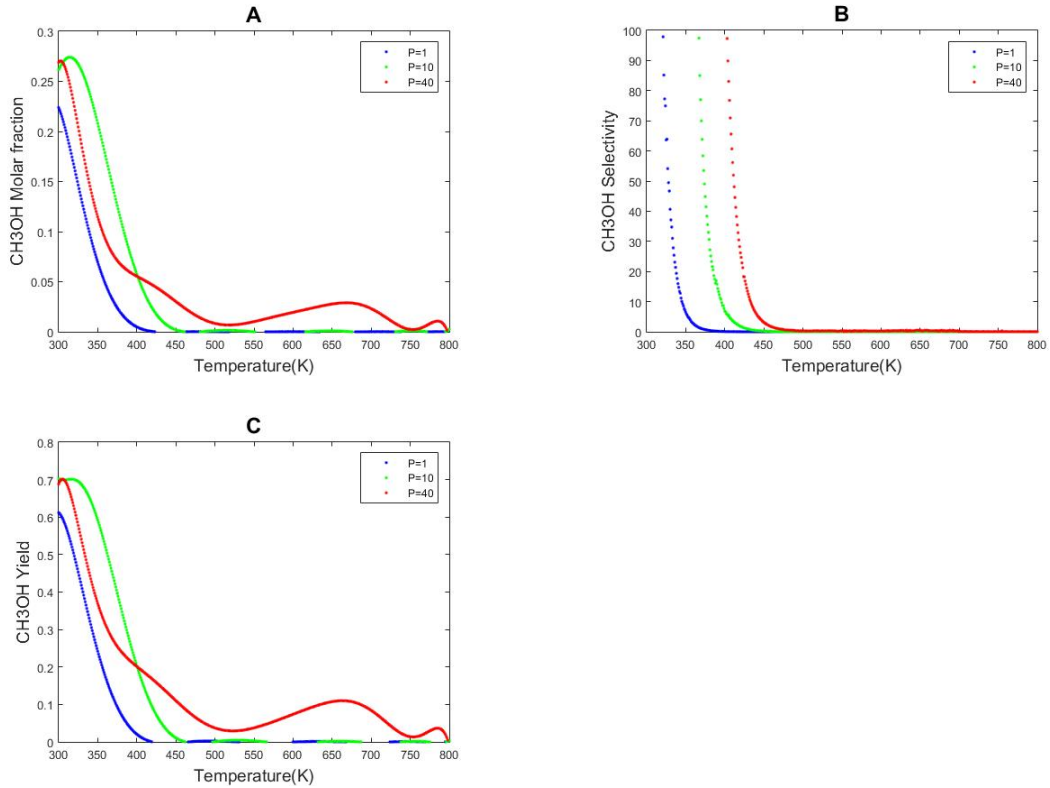
- $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (1)
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (2)
- $\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ (3)

1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΙΕΣΗΣ / ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ



Διάγραμμα 15: Μοριακά κλάσματα όλων των χημικών ειδών συναρτήσει θερμοκρασίας

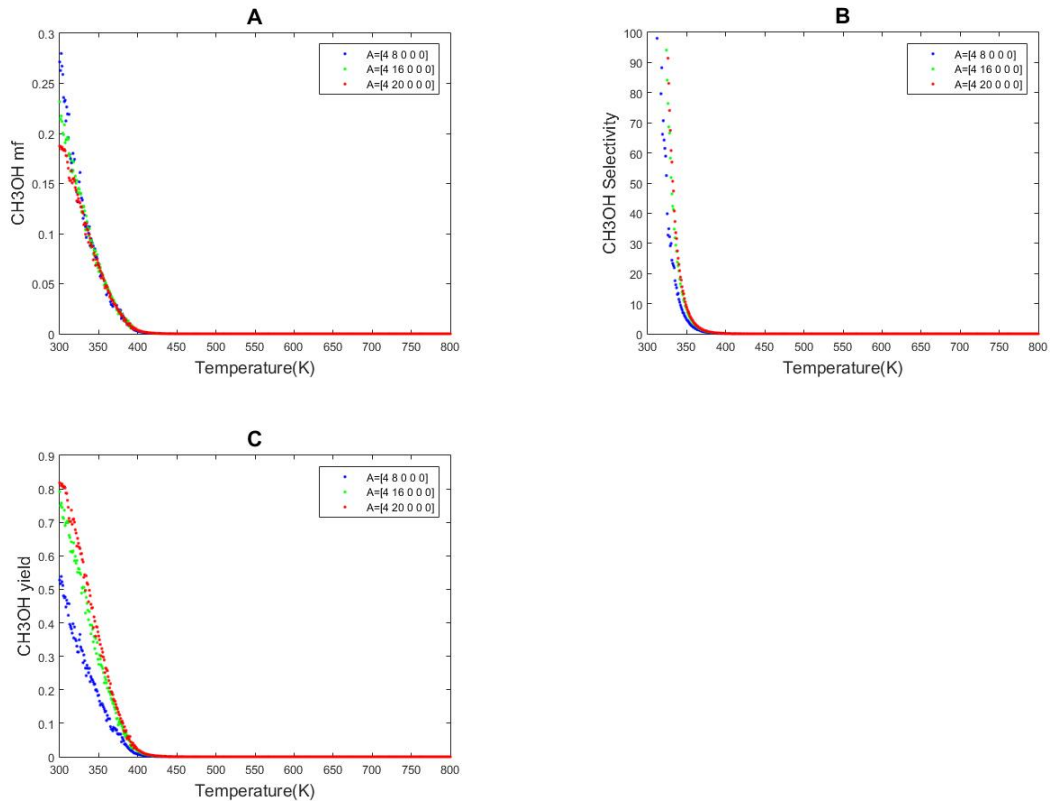
Παρατηρούμε πώς υπερिशύει το H₂ το οποίο στους 400K μπορεί να φτάσει και μέχρι 70%. Επιπλέον το νερό και το μεθάνιο στους 300K ξεκινάνε από περίπου 22% και με την αύξηση της θερμοκρασίας φθίνουν. Με την αύξηση την θερμοκρασίας έχουμε αντίθετα αποτελέσματα για τις ποσότητες του CO και του CH₃OH. Επιπλέον παρατηρούμε πως η μορφή του διαγράμματος, παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με την αντίστοιχη περίπτωση διαγράμματος στις δύο αντιδράσεις (Διάγραμμα 10), το οποίο επαληθεύει το γεγονός ότι οι δυο αυτές αντιδράσεις που επιλέξαμε να περιγράψουν το σύστημα είναι οι κυρίαρχες.



Διάγραμμα 16: Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας

Τα διαγράμματα στο Διάγραμμα 16 παρουσιάζουν την επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης με σταθερή τροφοδοσία $A = [5 \ 15 \ 0 \ 0 \ 0]$ στο επιθυμητό προϊόν CH₃OH. Παρατηρούμε και στα 3 διαγράμματα πως χαμηλές θερμοκρασίες έως 450K και υψηλές πιέσεις έχουν ως αποτέλεσμα υψηλές τιμές παραγωγής προϊόντος (molar fraction), καθαρό CH₃OH ως προς την εκλεκτικότητα και υψηλές απόδοση

2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΛΟΓΟΥ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ

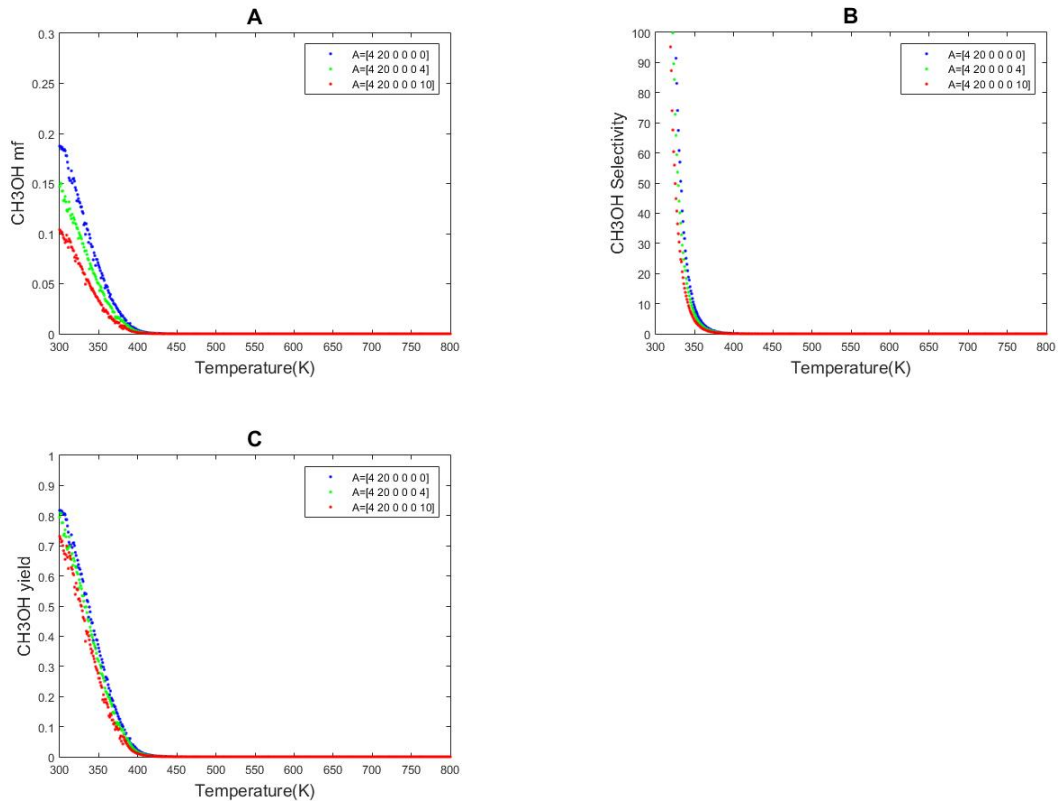


Διάγραμμα 17: Επίδραση λόγου τροφοδοσίας και θερμοκρασίας

Τα διαγράμματα στο Διάγραμμα 17 παρουσιάζουν την επίδραση του λόγου αναλογίας μεταξύ των συστατικών τροφοδοσίας H₂/CO₂ με σταθερή πίεση $P = 1 \text{ atm}$.

Παρατηρούμε πως δεν υπάρχει ιδιαίτερη επίδραση στο μοριακό κλάσμα και την εκλεκτικότητα. Αυτό που επηρεάζεται αισθητά είναι η απόδοση η οποία παρουσιάζει αύξηση της τάξεως 500% όταν ο λόγος της τροφοδοσίας από 1:1 μεταβάλλεται σε 1:9.

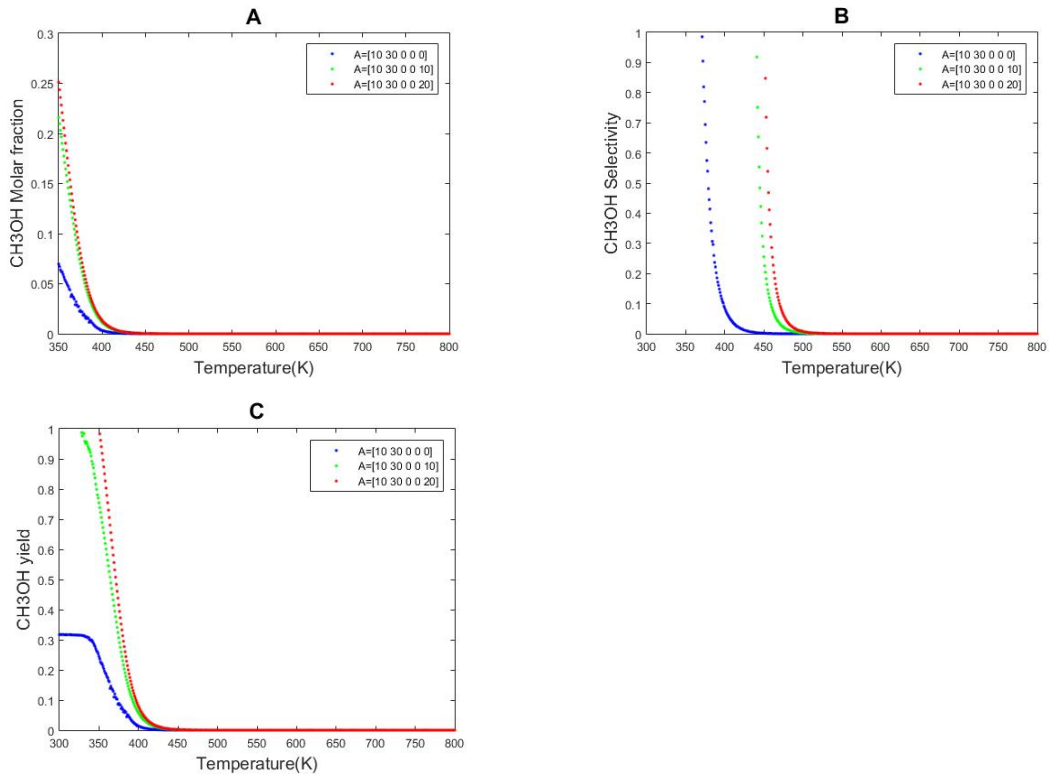
3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΔΡΑΝΩΝ



Διάγραμμα 18: Επίδραση αδρανών και θερμοκρασίας

Παραπάνω απεικονίζεται η επίδραση των αδρανών συστατικών όταν η πίεση διατηρείται σταθερή ($P=1\text{atm}$) και η λόγος τροφοδοσίας $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1/3$. Παρατηρούμε πως και οι τρεις παράγοντες επηρεάζονται αρνητικά από την ύπαρξη αδρανών. Ιδιαίτερα εμφανές γίνεται αυτό στην μεταβλητή του μοριακού κλάσματος όπου και έχουμε μείωση της τάξεως του 50% με την εισαγωγή αδρανών.

4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ CO



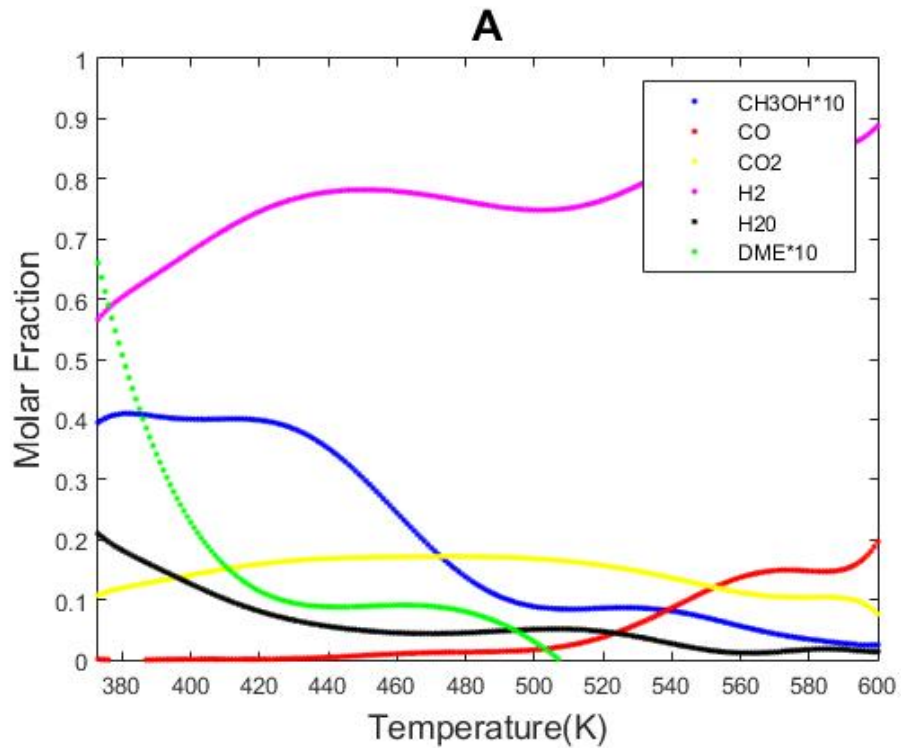
Διάγραμμα 19: Επίδραση CO και θερμοκρασίας

Το Διάγραμμα 19 παρουσιάζει την επίδραση της παρουσίας CO στην τροφοδοσία. Παρατηρούμε πως υπάρχει αισθητή βελτίωση και στην απόδοση και στο μοριακό κλάσμα, με την παρουσία ή μη του μονοξειδίου του άνθρακα. Παρόλα αυτά η μεταβολή παρόμοια αποτελέσματα λαμβάνουμε είτε το CO αποτελεί το 20% της τροφοδοσίας είτε όταν αποτελεί το 33,3%.

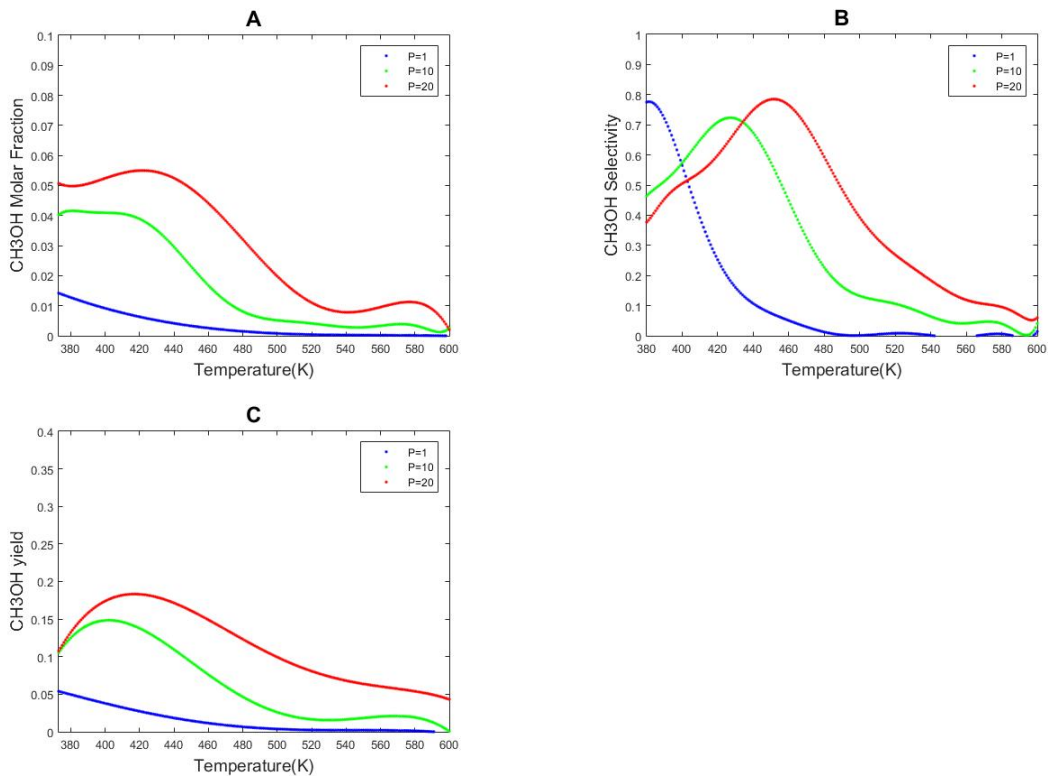
2.6. ΤΡΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ 2 (ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ)

- $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (1)
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (2)
- $2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (4)

1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΙΕΣΗΣ / ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ



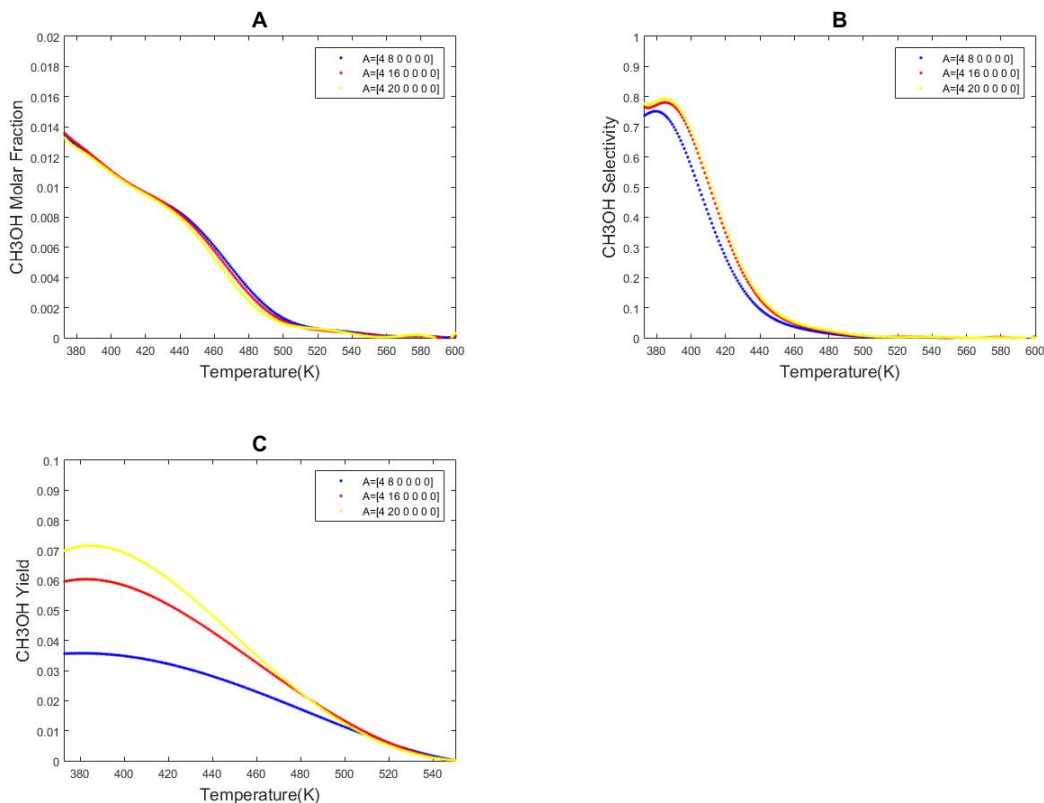
Διάγραμμα 20: Μοριακά κλάσματα όλων των χημικών ειδών συναρτήσει θερμοκρασίας



Διάγραμμα 21: Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας

Στο Διάγραμμα 21 απεικονίζεται η εξάρτηση των 3 παραγόντων ως προς τις μεταβολές της πίεσης. Ξεκινώντας από την επίδραση του μοριακού κλάσματος (Διάγραμμα 21.A) γίνεται εμφανές πως το ποιοτικό συμπέρασμα της αύξησης του με την αύξηση της πίεσης εξακολουθεί να υπάρχει όπως και στα προηγούμενα αντίστοιχα παραδείγματα. Σε αυτή την περίπτωση όμως έχουμε αισθητά μικρότερες τιμές, το οποίο δικαιολογείται καθώς η 3^η αντίδραση αυτή την φορά παράγει DME και όχι μεθανόλη. Αντίστοιχα συμπεράσματα λαμβάνουμε και από το Διάγραμμα 21.C. Ενδιαφέρον όμως παρουσιάζει η εξάρτηση της πίεσης στον παράγοντα εκλεκτικότητα (το Διάγραμμα 21.B). Παρατηρούμε στις χαμηλές θερμοκρασίες κάτω των 400K καλύτερα αποτελέσματα στις χαμηλότερες πιέσεις. Αντίθετα στις υψηλές θερμοκρασίες είναι εμφανές πως οι υψηλότερες πιέσεις λειτουργούν καλύτερα. Αξίζει να σημειωθεί πως σε αυτό το σετ αντιδράσεων η μέγιστη εκλεκτικότητα που μπορεί να επιτευχθεί είναι της τάξεως του 80%.

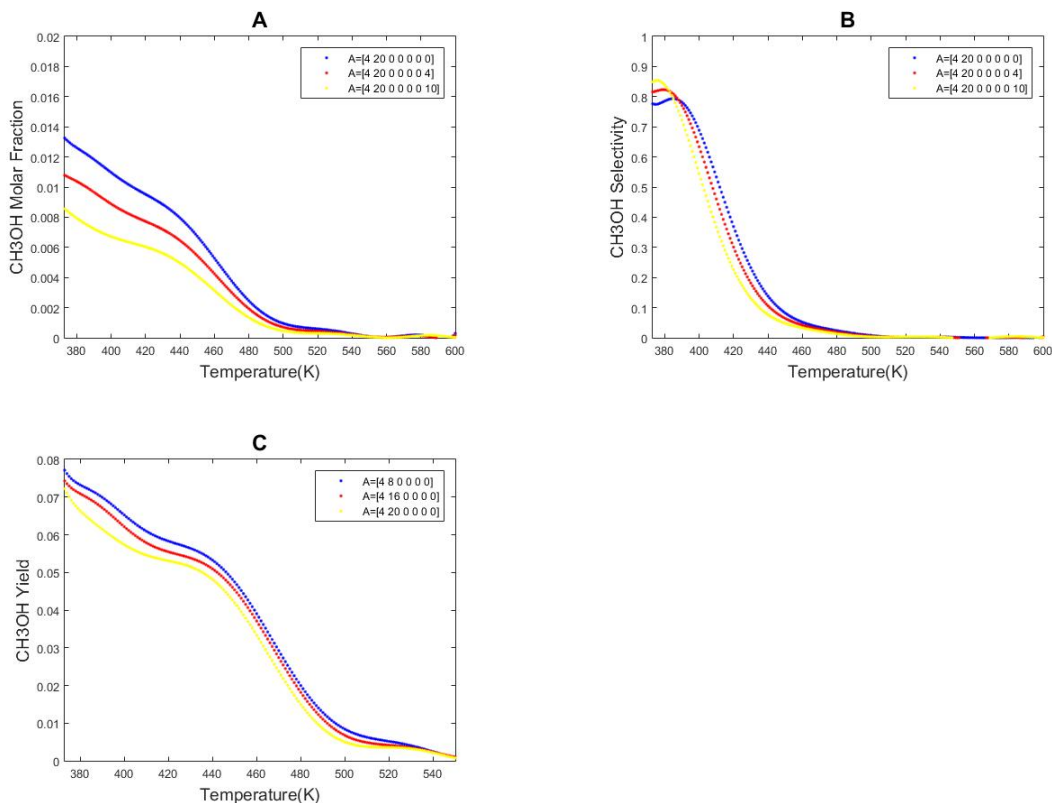
2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΛΟΓΟΥ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ



Διάγραμμα 22: Επίδραση λόγου τροφοδοσίας και θερμοκρασίας

Στο Διάγραμμα 22 παρουσιάζεται η επίδραση του λόγου τροφοδοσίας. Όπως και στις δύο προηγούμενες περιπτώσεις υπάρχει μια αναισθησία ως προς αυτόν τον παράγοντα στις μεταβλητές του μοριακού κλάσματος και της εκλεκτικότητας (Διάγραμμα 22.A,B). Εντούτοις λόγω της ύπαρξης του DME υπάρχει αισθητή μείωση στην απόδοση των δύο αυτών παραγόντων συγκρινόμενοι με τους όμοιους τους στις ίδιες συνθήκες. Συγκεκριμένα το μοριακό κλάσμα της μεθανόλης είναι της τάξεως του 0,014 όταν η εκλεκτικότητα βρίσκεται στο 80% πλέον. Αντίθετα όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 22.C η απόδοση εξαρτάται άμεσα από τον λόγο τροφοδοσίας ιδιαίτερα σε χαμηλό εύρος θερμοκρασιών.

5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΔΡΑΝΩΝ



Διάγραμμα 23: Επίδραση αδρανών και θερμοκρασίας

Παραπάνω απεικονίζεται η επίδραση των αδρανών συστατικών όταν η πίεση διατηρείται σταθερή ($P=1\text{atm}$). Παρατηρούμε πως οι δύο από τους τρεις παράγοντες επηρεάζονται αρνητικά από την ύπαρξη αδρανών. Πιο συγκεκριμένα στο Διάγραμμα23.A και στο Διάγραμμα23.C όπου παρουσιάζεται η επίδραση στο μοριακό κλάσμα και την απόδοση διαπιστώνουμε στις χαμηλές θερμοκρασίες μία σχετική μείωση της τάξεως του 30% και 10% αντίστοιχα σε σύγκριση με τις τιμές που θα λαμβάναμε χωρίς την παρουσία αδρανών. Αντίθετα ο παράγοντας της εκλεκτικότητας δεν επηρεάζεται από την παρουσία ή μη αδρανών καθώς οι καμπύλες τείνουν να ταυτιστούν. Σε θερμοκρασίες άνω των 460 K παρατηρούμε αναισθησία και στις τρεις περιπτώσεις που εξετάζονται.

3.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κάνοντας μία ανασκόπηση όλων των παραπάνω συμπεραίνουμε μία ταύτιση του θεωρητικού μοντέλου με το μοντέλο το οποίο καταστρώσαμε.

Πιο συγκεκριμένα εξετάζοντας τους παράγοντες μεμονωμένα και λαμβάνοντας υπόψη την αρχή Le Chatelier, ότι δηλαδή κάθε μεταβολή σε έναν από τους παράγοντες που επηρεάζουν την ισορροπία ενός συστήματος, προκαλεί μετατόπιση της θέσης ισορροπίας του προς εκείνη την κατεύθυνση, η οποία τείνει να αναιρέσει την επιφερόμενη μεταβολή, παρατηρούμε τα εξής:

❖ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που απορροφάται θερμότητα, δηλαδή ευνοείται η ενδόθερμη αντίδραση. Αντίθετα η μείωση θερμοκρασίας ευνοεί την εξώθερμη. Άρα στην περίπτωση μας, όπου η αντίδραση αποδεδεσμεύει ενέργεια, είναι απόλυτα λογικό να έχουμε καλύτερα αποτελέσματα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

❖ ΠΙΕΣΗ

Οι μεταβολές πίεσης κατά κανόνα δεν επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των συστατικών στις συμπυκνωμένες φάσεις, επειδή τα υγρά και τα στερεά είναι πρακτικά ασυμπίεστα. Από την άλλη, οι συγκεντρώσεις των αερίων επηρεάζονται σημαντικά από τις μεταβολές στην πίεση. Καθοριστικό ρόλο παίζει το πρόσημο της αθροίσης των δεικτών στην αντίδραση. Όταν το πρόσημο είναι θετικό και αυξάνουμε την πίεση η ισορροπία του συστήματος μετατοπίζεται δεξιά όπως ακριβώς και στα αποτελέσματα μας.

❖ ΑΔΡΑΝΗ

Αντίστοιχα με την πίεση, η προσθήκη αδρανών επηρεάζεται και αυτή από το πρόσημο του αθροίσματος δεικτών αλλά αντίθετα. Λαμβάνοντας ως παράδειγμα το σετ των 2 αντιδράσεων συνειδητοποιούμε πως η αντίδραση παραγωγής μεθανόλης έχει αρνητικό πρόσημο, ενώ του μονοξειδίου μηδέν (ουδέτερο). Η αύξηση λοιπόν που επιφέρουμε στην προσθήκη αδρανών είναι απόλυτα λογικό να μας οδηγήσει σε χειρότερα αποτελέσματα ως προς την παραγωγή μεθανόλης.

❖ ΛΟΓΟΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ/ ΠΡΟΣΘΗΚΗ CO

Όταν το ποσό ενός ενεργού συστατικού (αντιδρώντος ή προϊόντος) μεταβάλλεται , οι ρυθμοί της ευθείας και της ανάστροφης αντίδρασης ρυθμίζονται έτσι ώστε οι συγκεντρώσεις των άλλων αντιδρώντων και προϊόντων να αλλάζουν τόσο, ώστε η τιμή της σταθεράς ισορροπίας K να παραμένει η ίδια.

Κάνοντας μία συνόψιση συμπεραίνουμε πως σε υψηλές θερμοκρασίες δεν ευνοείται η παραγωγή . Επιπλέον η αύξηση της πίεσης έχει πάντα θετικά αποτελέσματα. Όσον αφορά η αύξηση του λόγου αναλογίας μεταξύ CO_2 και H_2 στην τροφοδοσία είναι επιθυμητή αλλά επηρεάζει κυρίως τον παράγοντα της απόδοσης, χωρίς βέβαια να έχει κάποιο αρνητικό αντίκτυπο στην εκλεκτικότητα και το μοριακό κλάσμα. Αντίθετα η ύπαρξη αδρανών δεν ωφελεί . Τέλος η παρουσία μονοξειδίου του άνθρακα στην τροφοδοσία έχει θετικά αποτελέσματα στην απόδοση, στην εκλεκτικότητα αλλά και στο μοριακό κλάσμα.

Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω έχουμε:

- 1) Χαμηλές θερμοκρασίες έως 500K
- 2) Υψηλές πιέσεις, μεγαλύτερης της ατμοσφαιρικής
- 3) Υψηλός λόγος αναλογίας CO_2/H_2 στην τροφοδοσία
- 4) Μη ύπαρξη αδρανών συστατικών
- 5) Ύπαρξη CO στην τροφοδοσία

Από τα αποτελέσματα που βλέπουμε αποτυπωμένα στα διαγράμματα παρατηρούμε ότι υπάρχει συμφωνία με τα αντίστοιχα της βιβλιογραφίας πράγμα που ενισχύει την πεποίθηση ότι το μοντέλο το οποίο χρησιμοποιήσαμε καθώς και οι παραδοχές που κάναμε προσεγγίζουν την πραγματικότητα.

Από το σύστημα δύο αντιδράσεων έγινε εμφανές ότι είναι δυνατόν ένα αρκετά απλοποιημένο μαθηματικό μοντέλο να προβλέψει τη συμπεριφορά του συστήματος σε θερμοδυναμική ισορροπία. Η απλότητα δεν έγκειται στους υπολογισμούς, αλλά στο γεγονός ότι λαμβάνοντας υπόψη μόνο δύο από τις πιθανές αντιδράσεις που μπορούν να λάβουν χώρα κατά τη μεθανοποίηση του CO_2 μπορούμε να προβλέψουμε με μεγάλη ακρίβεια τη συμπεριφορά του συστήματος κατά τη θερμοδυναμική ισορροπία, όπως αποδεικνύεται από τη σύγκριση τους με τα πειραματικά αποτελέσματα. Επίσης βλέπουμε ότι χωρίς ιδιαίτερες απαιτήσεις σε λογισμικό και υπολογιστική ισχύ, καθώς το λογισμικό MathWorks Matlab είναι ιδιαίτερα διαδεδομένο, μπορούμε να καταστρώσουμε ένα σχετικά δύσκολο θερμοδυναμικό μοντέλο ισορροπίας με τη συμμετοχή τριών ανταγωνιστικών αντιδράσεων. Υπάρχουν όμως αρκετές αδυναμίες καθώς όσο το μοντέλο γίνεται πιο πολύπλοκο οι λύσεις που μας δίνει το MathWorks Matlab

περιορίζονται σε στενότερο θερμοκρασιακό εύρος ή δεν λάβαμε λύση όταν πραγματοποιήθηκε προσπάθεια επίλυσης του συστήματος με την ταυτόχρονη παρουσία τεσσάρων αντιδράσεων.

Τέλος, κλείνοντας με την θερμοδυναμική ανάλυση η οποία μας επέδειξε τους φυσικούς περιορισμούς και τα καλύτερα δυνατά σημεία παραγωγής και διεξαγωγής των αντιδράσεων, θα πρέπει να επισημάνουμε πως όλη η διαδικασία αποτελεί μονάχα μια μελέτη από την σκοπιά της θερμοδυναμικής. Αναμφίβολα αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της συνολικής μελέτης, αλλά καθοριστικό ρόλο έχουν και οι παράγοντες της κινητικής και οικονομοτεχνικής μελέτης. Πολλές φορές μάλιστα αυτοί οι παράγοντες έρχονται σε αντίθεση μεταξύ τους. Σκοπός λοιπόν για να γίνει μία συνολική έρευνα στο ζήτημα της αξιοποίησης του διαθέσιμου CO₂ της ατμόσφαιρας προς την κατεύθυνση της αιεφόρου ανάπτυξης είναι να ληφθούν υπόψη όλοι οι παράγοντες και να γίνει μία συγκεντρωτική μελέτη.

Συγκεντρωτικά παραθέτονται τα ζητήματα για περαιτέρω μελλοντική διερεύνηση σε συνέχεια της παρούσας διπλωματικής:

- Κατάστρωση μοντέλου ικανού να προβλέψει την πορεία του συστήματος χημικών αντιδράσεων που μελετήθηκε σε αυξημένες πιέσεις ($P > 40 \text{ atm}$)
- Κατάστρωση εξισώσεων και αντίστοιχου κώδικα για πρόβλεψη ακόμα και χωρίς παραδοχές ιδανικότητας.
- Μελέτη συστήματος αντιδράσεων αποτελούμενο από τέσσερις και πάνω αντιδράσεις.
- Ταυτόχρονη μελέτη θερμοδυναμικής ανάλυσης μαζί με ανάλυση κινητικής και τεχνοοικονομικών παραγόντων. Με τον τρόπο αυτό προσεγγίζεται το πρόβλημα πιο σφαιρικά.

4.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- A pathway to zero emissions from coal. (n.d.). Retrieved from <https://www.worldcoal.org/>
- Abbott, D. (2010). Keeping the energy debate clean: How do we supply the world's energy needs? *Proceedings of the IEEE*, 98(1), 42–66. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2009.2035162>
- Ahmad, K., & Upadhyayula, S. (2019). Greenhouse gas CO₂ hydrogenation to fuels: A thermodynamic analysis. *Environmental Progress and Sustainable Energy*. <https://doi.org/10.1002/ep.13028>
- Aresta, M., Dibenedetto, A., & Angelini, A. (2013). The changing paradigm in CO₂ utilization. *Journal of CO₂ Utilization*. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.08.001>
- Ateka, A., Pérez-Uriarte, P., Gamero, M., Ereña, J., Aguayo, A. T., & Bilbao, J. (2017). A comparative thermodynamic study on the CO₂ conversion in the synthesis of methanol and of DME. *Energy*, 120, 796–804. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.129>
- Atkins, P., & Paula, J. De. (2009). Atkins' Physical chemistry 8th edition. *Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/ed056pA260.1>
- Chemical Properties. (n.d.). Retrieved from <https://www.chemeo.com/>
- Cuéllar-Franca, R. M., & Azapagic, A. (2015). Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO₂ Utilization*. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001>
- Ganesh, I. (2014). Conversion of carbon dioxide into methanol - A potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.045>
- Gao, J., Wang, Y., Ping, Y., Hu, D., Xu, G., Gu, F., & Su, F. (2012). A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances*. <https://doi.org/10.1039/c2ra00632d>
- Ι.Καργάκος, Σ. (n.d.). Το ενεργειακό πρόβλημα και η εξάντληση των φυσικών πηγών πλούτου. Retrieved from <http://www.sarantoskargakos.gr/content/το-ενεργειακό-πρόβλημα-και-η-εξάντληση-των-φυσικών-πηγών-πλούτου>
- Jun, K. W., Shen, W. J., & Lee, K. W. (1999). Concurrent production of methanol and dimethyl ether from carbon dioxide hydrogenation: Investigation of reaction conditions. *Bulletin of the Korean Chemical Society*.
- Lauer, B. E. (1963). Basic principles and calculations in chemical engineering (Himmelblau, David M.). *Journal of Chemical Education*. <https://doi.org/10.1021/ed040pa322>
- Shen, W. J., Jun, K. W., Choi, H. S., & Lee, K. W. (2000). Thermodynamic Investigation of Methanol and Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation. *Korean Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1007/BF02707145>
- Skrzypek, J., Lachowska, M., & Serafin, D. (1990). Methanol synthesis from CO₂ and H₂: dependence of equilibrium conversions and exit equilibrium concentrations of components on the main process variables. *Chemical Engineering Science*, 45(1), 89–96. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(90\)87083-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(90)87083-5)
- Smith JM, Van Ness HC, A. M. (2005). *Introduction to chemical engineering thermodynamics* (7th edn).

- The Paris Agreement. (n.d.). Retrieved from <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>
- Γεωλογική αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα. (n.d.). Retrieved from https://el.wikipedia.org/wiki/Γεωλογική_αποθήκευση_διοξειδίου_του_άνθρακα
- Ηλιάδης, Ν. (n.d.). Η Κλιματική Αλλαγή Λόγω της Μόλυνσης της Ατμόσφαιρας με CO₂-Ανάγκη Εισαγωγής Νέων Καθαρών Τεχνολογιών που θα Βοηθήσει και την Ανάπτυξη της Οικονομίας. Retrieved from <http://www.diodos.edu.gr/?p=15561>
- Θ.ΠΑΠΑΪΩΑΝΝΟΥ, Α. (2014). *ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ, ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ*.
- Καζαντζής Εφραίμ. (2017). *ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ : ΕΜΠΟΡΙΟ, ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΚΑΙ Η ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΘΡΩΠΟΤΗΤΑΣ* Εφραίμ Καζαντζής (.).
- Πρωτόκολλο του Κιότο. (n.d.). Retrieved from https://el.wikipedia.org/wiki/Πρωτόκολλο_του_Κιότο
- Σαρρή, Σ. (n.d.). *ΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΜΕΘΑΝΟΛΗ – ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΤΗΣ ΑΕΙΦΟΡΟΥ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ*.
- ΣΙΑΠΕΡΑΣ, Β. (2017). *Καταλυτική Μεθανοποίηση του Διοξειδίου του Άνθρακα με καταλύτες Ru*.
- Συμιλλίδης, Α. (2016). *ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ – ΦΟΡΕΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΤΟΥ CO₂ ΠΡΟΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Ru ΚΑΙ Co*. 1–101.
- Φαινόμενο του θερμοκηπίου. (n.d.). Retrieved from https://el.wikipedia.org/wiki/Φαινόμενο_του_θερμοκηπίου

5.ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

- **Υποσημείωση:** Σε όποιο σημείο του κώδικα αναγράφεται ο συμβολισμός '@', σηματοδοτεί πως η μεταβλητή αυτή λάμβανε διαφορετικές τιμές ανάλογα με τις ανάγκες του προβλήματος.

ΚΩΔΙΚΑΣ 1

```
T=linspace (@,@,@)
```

```
R = 8.314 ;
```

```
for i=1:@
```

```
    K1(i) = exp( - (-38319.6 + 23.27*T(i)*log(T(i)) + 97.985 * T(i)^2*10^(-3) -  
    8.9095*T(i)^3*10^(-5) - 12.786*T(i))/(8.314*T(i)) )
```

```
    K2(i) = (exp( - (-39293.26 + 18*T(i)*log(T(i)) - 54.607 * T(i)^2*10^(-3) +  
    2.573 *T(i)^3*10^(-5) - 53.347*T(i))/(8.314*T(i)) ) )^(-1)
```

```
end
```

```
for i=1:@
```

```
    plot_K1(i)=log(K1(i))
```

```
    plot_K2(i)=log(K2(i))
```

```
end
```

```
f1=figure
```

```
plot(T,plot_K1)
```

```
hold on
```

```
plot(T,plot_K2)
```

```
axis( [@ @ @ @] )
```

ΚΩΔΙΚΑΣ 2

- ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΙΕΣΗΣ/ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

```
z = [@;@]
```

```
fhandle=@NAME
```

```
for metr=1:4
    if metr == 1
        P=@
        k=1
        m=2
    end
    if metr == 2
        P=@
        k=3
        m=4
    end
    if metr == 3
        P=@
        k=5
        m=6
    end
    if metr == 4
        P=@
        k=7
        m=8
    end

    for i=1:@

        options = optimset('display','off')

        temporary = fsolve(fhandle,z,options,K1(i),K2(i),P)

        temp(k,i) = temporary(1,1)
        temp(m,i) = temporary(2,1)

    end

end
```

- **ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΛΟΓΟΥ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ**

$z = [@ ; @]$

fhandle=@NAME

```
P=@
for metr=1:3
    if metr == 1
        k=1
        m=2
        A=[@ @ 0 0 0]'
    end
    if metr == 2
        k = 3
        m = 4
        A=[@ @ 0 0 0]'
    end
    if metr == 3
        k = 5
        m = 6
        A=[@ @ 0 0 0]'
    end

    for i=1:@

        options = optimset('display','off')

        Temporary=fsolve(fhandle,z,options,K1(i),K2(i),P,A)

        temp(k,i) = temporary(1,1)
        temp(m,i) = temporary(2,1)

    end
end
```

- ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΔΡΑΝΩΝ

```
z = [@;@]
```

```
fhandle=@NAME
```

```
P= @
```

```
for metr=1:3
```

```
    if metr == 1
```

```
        k=1
```

```
        m=2
```

```
        A=[@ @ 0 0 @ 0]'
```

```
    end
```

```
    if metr == 2
```

```
        k = 3
```

```
        m = 4
```

```
        A=[@ @ 0 0 @ 0]'
```

```
    end
```

```
    if metr == 3
```

```
        k = 5
```

```
        m = 6
```

```
        A=[@ @ 0 0 @ 0]'
```

```
    end
```

```
for i=1:@
```

```
    options = optimset('display','off')
```

```
    temporary = fsolve(fhandle,z,options,K1(i),K2(i),P,A)
```

```
    temp(k,i) = temporary(1,1)
```

```
    temp(m,i) = temporary(2,1)
```

```
end
```

```
end
```

- ΕΠΙΛΑΨΗ CO₂/H₂/CO

```
z = [@;@]
```

```
fhandle=@NAME
```

```
P= @
```

```
for metr=1:3
```

```
    if metr == 1
```

```
        k=1
```

```
        m=2
```

```
        A=[@ @ 0 0 @]'
```

```
    end
```

```
    if metr == 2
```

```
        k = 3
```

```
        m = 4
```

```
        A=[@ @ 0 0 @]'
```

```
    end
```

```
    if metr == 3
```

```
        k = 5
```

```
        m = 6
```

```
        A=[@ @ 0 0 @]'
```

```
    end
```

```
for i=1:@
```

```
    options = optimset('display','off')
```

```
    temporary = fsolve(fhandle,z,options,K1(i),K2(i),P,A)
```

```
    temp(k,i) = temporary(1,1)
```

```
    temp(m,i) = temporary(2,1)
```

```
end
```

```
end
```


ΚΩΔΙΚΑΣ 3

- ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΙΕΣΗΣ/ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

```
function [ F ] = NAME( z,K1,K2,P )
```

```
x1 = z(1)  
x2 = z(2)
```

```
A=[@ @ 0 0 0]'  
a=[-1 -1;-3 -1;1 0;1 1;0 1]  
ss=sum(a)  
S3=ss(1)  
S4=ss(2)
```

```
x=[x1 x2]'
```

```
B=a*x  
C=A+B  
S2=sum(C)
```

```
f=C/S2
```

```
pr1=1  
for i=1:5
```

```
pr1 = pr1*( f(i)^a(i,1))
```

```
end
```

```
pr2=1  
for j=1:5  
pr2 = pr2*( f(j)^a(j,2))
```

```
end
```

```
F(1) = pr1*(P^S3) - K1  
F(2) = pr2*(P^S4) - K2
```

```
End
```

- ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΛΟΓΟΥ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ, ΑΔΡΑΝΩΝ, CO₂/H₂/CO

```
function [ F ] = NAME( z,K1,K2,P,A )
```

```
x1 = z(1);
```

```
x2 = z(2);
```

```
a=[-1 -1;-3 -1;1 0;1 1;0 1]
```

```
ss=sum(a)
```

```
S3=ss(1)
```

```
S4=ss(2)
```

```
x=[x1 x2]'
```

```
B=a*x
```

```
C=A+B
```

```
S2=sum(C)
```

```
f=C/S2
```

```
edo1=1
```

```
for i=1:5
```

```
edo1 = edo1*( f(i)^a(i,1))
```

```
end
```

```
edo2=1
```

```
for j=1:5
```

```
edo2 = edo2*( f(j)^a(j,2))
```

```
end
```

```
F(1) = edo1*(P^S3) - K1
```

```
F(2) = edo2*(P^S4) - K2
```

```
end
```

ΚΩΔΙΚΑΣ 4

- ΓΙΑ THN EYPEΣH molar fraction

```
for i=1:@
```

```
M1(i)= temp(@,i) / (@ - @*temp(@,i) )
```

```
end
```

- ΓΙΑ THN EYPEΣH Selectivity

```
for i=1:@
```

```
S1(i) = temp(@,i) / temp(@,i)
```

```
end
```

- ΓΙΑ THN EYPEΣH Yield

```
for i=1:@
```

```
Y1(i) = temp(@,i)/@
```

```
end
```

6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

ΚΩΔΙΚΑΣ 1

```
T=linspace (@,@,@)
```

```
R = 8.314
```

```
for i=1:@
```

```
    K1(i) = exp( - (-38319.6 + 23.27*T(i)*log(T(i)) + 97.985 * T(i)^2)*10^(-3) - 8.9095*T(i)^3*10^(-5) - 12.786*T(i))/(8.314*T(i)) )
```

```
    K2(i) = (exp( - (-39293.26 + 18*T(i)*log(T(i)) - 54.607 * T(i)^2)*10^(-3) + 2.573 *T(i)^3*10^(-5) - 53.347*T(i))/(8.314*T(i)) ) )^(-1)
```

```
    K3(i) = exp( (@ + @*T(i)*log(T(i)) + @ * T(i)^2)*10^(-3) - @ *T(i)^3*10^(-5) - @*T(i))/(8.314*T(i)) )
```

```
end
```

```
for i=1:@
```

```
    plot_K1(i)=log(K1(i))
```

```
    plot_K2(i)=log(K2(i))
```

```
    plot_K3(i)=log(K3(i))
```

```
end
```

```
f1=figure
```

```
plot(T,plot_K1,'b')
```

```
hold on
```

```
plot(T,plot_K2,'y')
```

```
hold on
```

```
plot(T,plot_K3,'r')
```

```
axis( [@ @ @ @] )
```

ΚΩΔΙΚΑΣ 2

- **ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΙΕΣΗΣ/ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ**

```
z = [@;@;@]
```

```
fhandle=@NAME
```

```
for metr=1:3
```

```
    if metr == 1  
        k=1  
        m=2  
        n=3  
        P=@
```

```
    end
```

```
    if metr == 2  
        k = 4  
        m = 5  
        n = 6  
        P=@
```

```
    end
```

```
    if metr == 3  
        k = 7  
        m = 8  
        n = 9  
        P=@
```

```
    end
```

```
for i=1:@
```

```
    options = optimset('display','off')
```

```
    temporary=fsolve(fhandle,z,options,K1(i),K2(i),K3(i),P)
```

```
    temp(k,i) = temporary(1,1)
```

```
    temp(m,i) = temporary(2,1)
```

```
    temp(n,i) = temporary(3,1)
```

```
end
```

```
end
```

- **ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΛΟΓΟΥ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ**

```
z = [@;@;@]
```

```
fhandle=@NAME
```

```
P=@
```

```
for metr=1:3
```

```
    if metr == 1
```

```
        k=1
```

```
        m=2
```

```
        n=3
```

```
        A=[@ @ 0 0 0]'
```

```
    end
```

```
    if metr == 2
```

```
        k = 4
```

```
        m = 5
```

```
        n = 6
```

```
        A=[@ @ 0 0 0]';
```

```
    end
```

```
    if metr == 3
```

```
        k = 7
```

```
        m = 8
```

```
        n = 9
```

```
        A=[@ @ 0 0 0]'
```

```
    end
```

```
for i=1:@
```

```
    options = optimset('display','off')
```

```
    temporary = fsolve(fhandle,z,options,K1(i),K2(i),K3(i),P,A)
```

```
    temp(k,i) = temporary(1,1)
```

```
    temp(m,i) = temporary(2,1)
```

```
    temp(n,i) = temporary(3,1)
```

```
end
```

```
end
```

- ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΔΡΑΝΩΝ

```
z = [@;@;@]
```

```
fhandle=@NAME
```

```
P=@
```

```
for metr=1:3
```

```
    if metr == 1
```

```
        k=1
```

```
        m=2
```

```
        n=3
```

```
        A=[@ @ 0 0 0 @ ]'
```

```
    end
```

```
    if metr == 2
```

```
        k = 4
```

```
        m = 5
```

```
        n = 6
```

```
        A=[@ @ 0 0 0 @ ]'
```

```
    end
```

```
    if metr == 3
```

```
        k = 7
```

```
        m = 8
```

```
        n = 9
```

```
        A=[@ @ 0 0 0 @ ]'
```

```
    end
```

```
for i=1:@
```

```
    options = optimset('display','off')
```

```
    temporary = fsolve(fhandle,z,options,K1(i),K2(i),K3(i),P,A)
```

```
    temp(k,i) = temporary(1,1)
```

```
    temp(m,i) = temporary(2,1)
```

```
    temp(n,i) = temporary(3,1)
```

```
end
```

```
end
```

- ΕΠΙΔΡΑΣΗ CO₂/H₂/CO

```
z = [@;@;@]
```

```
fhandle=@NAME
```

```
P=@
```

```
for metr=1:3
```

```
    if metr == 1
```

```
        k=1
```

```
        m=2
```

```
        n=3
```

```
        A=[@ @ 0 0 @]'
```

```
    end
```

```
    if metr == 2
```

```
        k = 4
```

```
        m = 5
```

```
        n = 6
```

```
        A=[@ @ 0 0 @]'
```

```
    end
```

```
    if metr == 3
```

```
        k = 7
```

```
        m = 8
```

```
        n = 9
```

```
        A=[@ @ 0 0 @]'
```

```
    end
```

```
for i=1:@
```

```
    options = optimset('display','off')
```

```
    temporary = fsolve(fhandle,z,options,K1(i),K2(i),K3(i),P,A)
```

```
    temp(k,i) = temporary(1,1)
```

```
    temp(m,i) = temporary(2,1)
```

```
    temp(n,i) = temporary(3,1)
```

```
end
```

```
end
```


ΚΩΔΙΚΑΣ 3

- ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΙΕΣΗΣ/ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

```
function [ F ] = NAME( z,K1,K2,K3,P )
```

```
x1 = z(1)
```

```
x2 = z(2)
```

```
x3 = z(3)
```

```
A = [ @ @ 0 0 0 ]'
```

```
a=[-1 -1 0;-3 -1 -2;1 0 1;1 1 0;0 1 -1]
```

```
ss=sum(a)
```

```
S3=ss(1)
```

```
S4=ss(2)
```

```
S5=ss(3)
```

```
x=[x1 x2 x3]'
```

```
B=a*x
```

```
C=A+B
```

```
S2=sum(C)
```

```
f=C/S2
```

```
edo1=1
```

```
for j=1:5
```

```
edo1 = edo1*( f(j)^a(j,1))
```

```
end
```

```
edo2=1
```

```
for j=1:5
```

```
edo2 = edo2*( f(j)^a(j,2))
```

```
end
```

```
edo3=1
```

```
for j=1:5
```

```
edo3 = edo3*( f(j)^a(j,3))
```

```
end
```

```
F(1) = edo1*(P^S3) - K1
```

```
F(2) = edo2*(P^S4) - K2
```

```
F(3) = edo3*(P^S5) - K3
```

```
end
```

- ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΛΟΓΟΥ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ, ΑΔΡΑΝΩΝ, CO₂/H₂/CO

```
function [ F ] = NAME( z,K1,K2,K3,P,A )
```

```
x1 = z(1)
```

```
x2 = z(2)
```

```
x3 = z(3)
```

```
a=[-1 -1 0;-3 -1 -2;1 0 1;1 1 0;0 1 -1;0 0 0]
```

```
ss=sum(a)
```

```
S3=ss(1)
```

```
S4=ss(2)
```

```
S5=ss(3)
```

```
x=[x1 x2 x3]'
```

```
B=a*x
```

```
C=A+B
```

```
S2=sum(C)
```

```
f=C/S2
```

```
edo1=1
```

```
for j=1:5
```

```
edo1 = edo1*( f(j)^a(j,1))
```

```
end
```

```
edo2=1
```

```
for j=1:5
```

```
edo2 = edo2*( f(j)^a(j,2))
```

```
end
```

```
edo3=1
```

```
for j=1:5
```

```
edo3 = edo3*( f(j)^a(j,3))
```

```
end
```

```
F(1) = edo1*(P^S3) - K1
```

```
F(2) = edo2*(P^S4) - K2
```

```
F(3) = edo3*(P^S5) - K3
```

```
end
```

ΚΩΔΙΚΑΣ 4

- ΓΙΑ THN EYPEΣH molar fraction

```
for i=1:@
```

$$M1(i) = (\text{temp}(@,i) + \text{temp}(@,i)) / (@ - @*\text{temp}(@,i) - @*\text{temp}(@,i))$$

```
end
```

- ΓΙΑ THN EYPEΣH Selectivity

```
for i=1:@
```

$$S1(i) = (\text{temp}@1,i + \text{temp}(@,i)) / (\text{temp}(@,i) - \text{temp}(@,i))$$

```
end
```

- ΓΙΑ THN EYPEΣH Yield

```
for i=1:@
```

$$Y1(i) = (\text{temp}(@,i) + \text{temp}(@,i)) / @$$

```
end
```

7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

To=298.16

Rg=0.082

R=8.314

trof=[50 10 0 0 0]'

T = linspace(300,800,51)

a=[-1 -1;-3 -1;1 1;0 1;0 1]

```
PINAKAS= [ -311.08 -393.51 5.457 1.045*10^(3) 0
            0 0 3.249 0.422*10^(3) 0
            -228.59 -241.83 3.470 1.450*10^(3) 0
            -137.15 -110.53 3.376 0.557*10^(3) 0
            -179.28 -238.42 2.211 12.216*10^(3) -3.450*10^(6)
            -139.04 -184.02 3.518 20.001*10^(3) -6.002*10^(6)]
```

DGr1o=0

DHr1o=0

for i=1:5

DGr1o = DGr1o + a(i,1)*PINAKAS(i,1)

DHr1o = DHr1o + a(i,1)*PINAKAS(i,2)

end

K1o = exp(-(DGr1o*1000)/(R*To))

DAr1=0

DBr1=0

DCr1=0

for i=1:5

DAr1= DAr1 + a(i,1)*PINAKAS(i,3)

DBr1= DBr1 + a(i,1)*PINAKAS(i,4)

DCr1= DCr1 + a(i,1)*PINAKAS(i,5)

end

for j=1:51

DHr1(j) = DHr1o*1000 + DAr1*(T(j)-To) + (DBr1/2)*(T(j)^2 - To^2) +

(DCr1/3)*(T(j)^3 - To^3)

end

for j=1:51

K1(j) = K1o*exp(((-DHr1o*1000)/R)*(1/T(j) - 1/To) + (DAr1/R)*log(T(j)/To) +

(DBr1/(2*R))*(T(j)-To) + (DCr1/(6*R))*(T(j)^2 - To^2))

end

```

for i=1:51
    p(i)=log(K1(i))
end
f1=figure
plot(T,p)

DGr2o=0
DHr2o=0
for i=1:5
    DGr2o = DGr2o + a(i,2)*PINAKAS(i,3)
    DHr2o = DHr2o + a(i,2)*PINAKAS(i,1)
end

K2o = exp(-(DGr2o*1000)/(R*To));

DAr2=0
DBr2=0
DCr2=0
for i=1:5
    DAr2= DAr2 + a(i,2)*PINAKAS(i,3)
    DBr2= DBr2 + a(i,2)*PINAKAS(i,4)
    DCr2= DCr2 + a(i,2)*PINAKAS(i,5)
end

for j=1:51
    DHr2(j) = DHr2o*1000 + DAr2*(T(j)-To) + (DBr2/2)*(T(j)^2 - To^2) +
    (DCr2/3)*(T(j)^3 - To^3)
end

for j=1:51
    K2(j) = K2o*exp( ((-DHr2o*1000)/R)*(1/T(j) - 1/To) + (DAr2/R)*log(T(j)/To) +
    (DBr2/(2*R))*(T(j)-To) + (DCr2/(6*R))*(T(j)^2 - To^2) )
end

for i=1:51
    p2(i)=log(K2(i))
end

f2=figure
plot(T,p2)

```