



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας II - Ανάλυσης, Σχεδιασμού και
Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων

**Ολιστικός σχεδιασμός και αριστοποίηση
διεργασίας σύνθεσης μεθανόλης μέσω μετατροπής
διοξειδίου του άνθρακα με αντίστροφη αντίδραση
μετάθεσης νερού (RWGS) σε αντιδραστήρα
πλάσματος και συμβατικό αντιδραστήρα**

Διπλωματική εργασία

Βέττας Παναγιώτης

Επιβλέπων καθηγητής

Στεφανίδης Γεώργιος

Αθήνα 2022

Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2021-2022 στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών του Τομέα Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων, υπό την επίβλεψη του αναπληρωτή καθηγητή κ. Στεφανίδη Γεώργιου.

Θα ήθελα πρωτίστως να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Στεφανίδη για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος και τη μεγάλη εμπιστοσύνη που πολυπλεύρως εξέλαβα από το πρόσωπό του καθ' όλη την περίοδο εκπόνησης της Εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ευάγγελο Δεληκωνσταντή για την αμέριστη βοήθεια που μου προσέφερε και τις πολύτιμες συμβουλές του. Ήταν δίπλα μου σε όλα τα στάδια πραγματοποίησης της Διπλωματικής Εργασίας, σε πείσμα του φορτωμένου του προγράμματος, πάντα πρόθυμος να με βοηθήσει σε οτιδήποτε χρειαζόμουν.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, την κοπέλα μου και τους φίλους μου για τη στήριξη που μου παρείχαν τόσο κατά το τελευταίο αυτό εξάμηνο των σπουδών μου, όσο και καθ' όλη την διάρκεια της φοίτησής μου.

Περίληψη

Προκειμένου να περιοριστούν οι συνέπειες της κλιματικής αλλαγής, πρέπει να πραγματοποιηθούν παγκόσμιες προσπάθειες για τη μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Η βιωσιμότητα των συμβατικών μεθόδων μετατροπής CO_2 σε χημικά και παραγωγής μεθανόλης τίθεται υπό έντονη αμφισβήτηση, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που απαιτούνται και τις χαμηλές μετατροπές που επιτυγχάνονται. Συνεπώς, εξετάζονται τρόποι να βελτιωθεί η αποδοτικότητα τέτοιων διεργασιών και μια από τις πιο ενθαρρυντικές εναλλακτικές είναι η χρήση τεχνολογίας πλάσματος. Στην παρούσα εργασία, αναπτύσσεται μια θεωρητική διεργασία σύνθεσης μεθανόλης υποβοηθούμενης από πλάσμα, για τη βελτιστοποίηση της λειτουργίας του αντιδραστήρα πλάσματος, στον οποίο πραγματοποιείται αντίστροφη αντίδραση μετάθεσης νερού. Συγκεκριμένα, εξετάζεται η επίδραση δύο σημαντικών λειτουργικών παραμέτρων του αντιδραστήρα πλάσματος στην ολική απόδοση της διεργασίας σύνθεσης μεθανόλης: α) ο γραμμομοριακός λόγος τροφοδοσίας $\text{H}_2:\text{CO}_2$ (1:1 και 3:1) και β) η παροχή ενέργειας ανά μονάδα τροφοδοσίας που παρέχεται στον αντιδραστήρα πλάσματος. Η μοριακή μετατροπή του CO_2 που επιτυγχάνεται σε κάθε περίπτωση ορίστηκε από προηγούμενη πειραματική δραστηριότητα. Η διεργασία προσομοιώνεται στο Aspen Plus V11, με εξαίρεση ένα στάδιο ανάκτησης του H_2 , το οποίο προσομοιώνεται στο Aspen Adsorption V11 και το οικονομικά/ενεργειακά προτιμότερο παράθυρο λειτουργίας ορίζεται βάσει αναλύσεων ευαισθησίας. Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι ο στοιχειομετρικός λόγος τροφοδοσίας 1:1 $\text{H}_2:\text{CO}_2$ στον αντιδραστήρα πλάσματος και η προσθήκη του απαιτούμενου ρεύματος H_2 απευθείας στον αντιδραστήρα σύνθεσης μεθανόλης είναι προτιμότερη επιλογή, καθώς στην περίπτωση του μεγαλύτερου λόγου τροφοδοσίας, 3:1 $\text{H}_2:\text{CO}_2$, η ίδια ποσότητα μεθανόλης ανά kg CO_2 απαιτεί συνολικά περισσότερη ηλεκτρική ενέργεια για να παραχθεί. Τέλος, μεγαλύτερη παροχή ενέργειας στον αντιδραστήρα, μπορεί να οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγή μεθανόλης ανά kg CO_2 , όμως οδηγεί επίσης σε πιο ραγδαία αυξανόμενη απαίτηση σε ηλεκτρική ενέργεια.

Λέξεις κλειδιά: διοξείδιο του άνθρακα, αντίστροφη αντίδραση μετάθεσης νερού, πλάσμα, σχεδιασμός διεργασιών, μεθανόλη

Abstract

To limit the undesirable environmental impact caused by the climate change, efforts should be pursued to mitigate CO₂ emissions. The feasibility of conventional CO₂-to-chemicals and methanol production methods is still questionable due to the high temperatures required and the low conversion values that are achieved. Therefore, other methods to improve the efficiency of these processes are currently being investigated with the plasma being an encouraging alternative. In this work, a conceptual plasma-assisted methanol synthesis process is developed, to optimize the operation of the plasma reactor, where a reverse water-gas shift reaction occurs. Specifically, the effect of two crucial operating parameters of the reactor on the overall performance of the methanol synthesis process is examined: a) H₂:CO₂ feed ratio (1:1 and 3:1) and b) specific electric energy input. The achieved CO₂ molar conversion for each case is given by previous experimental activity. The process is simulated in Aspen Plus V11, except for a H₂ recovery step, which was simulated in the Aspen Adsorption V11 process simulator, and the economically preferable operating window is based on sensitivity analyses. Preliminary results reveal that the stoichiometric 1:1 H₂:CO₂ feed ratio in the plasma reactor, and addition of the required H₂ stream straight to the methanol synthesis reaction, is a preferable option, since in the case of the higher feed ratio, 3:1 H₂:CO₂, the same amount of methanol per kg of CO₂ demands more electric energy overall to be produced. Finally, higher specific electric energy input in the reactor may lead to higher methanol production per kg of CO₂, but it also leads to a more steeply increasing electric energy demand.

Keywords: carbon dioxide; reverse water-gas shift reaction; plasma; process modeling; methanol

Περιεχόμενα

1. Αξιοποίηση CO ₂ και παραγωγή μεθανόλης	1
1.1. Εισαγωγή	1
1.2. Εκπομπές CO ₂ στη βιομηχανία ατσαλιού.....	1
1.3. Σημασία της μεθανόλης και μέθοδοι παραγωγής	2
2. Τεχνολογία πλάσματος	4
2.1. Γενικά στοιχεία.....	4
2.2. Κατηγορίες τεχνολογιών πλάσματος	5
2.3. Αντίστροφη αντίδραση μετάθεσης νερού υποβοηθούμενης από πλάσμα παλμικών εκκενώσεων νανοδευτερολέπτου.....	8
3. Σχεδιασμός διεργασίας.....	10
3.1. Δεδομένα και υποθέσεις για το σχεδιασμό.....	10
3.2. Ανάκτηση CO ₂ μέσω απορρόφησης	12
3.3. Ανάκτηση H ₂ μέσω προσρόφησης μεταβαλλόμενης πίεσης.....	18
3.4. Αντίστροφη αντίδραση μετάθεσης νερού και μονάδα παραγωγής μεθανόλης	21
3.5. Ενεργειακή ολοκλήρωση.....	28
4. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	32
4.1. Επίδραση λόγου τροφοδοσίας H ₂ :CO ₂ στον αντιδραστήρα πλάσματος	35
4.2. Επίδραση παροχής ενέργειας στον αντιδραστήρα πλάσματος.....	38
5. Συμπεράσματα	39
Βιβλιογραφία.....	42

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1. Η ολοκληρωμένη διεργασία παραγωγής ατσαλιού και η τυπική αξιοποίηση των παραπροϊόντων [12]	2
Σχήμα 2. Αντιδραστήρες πλάσματος για μετατροπή CO ₂ : (α) εκκένωση τόξου; (β) εκκένωση διηλεκτρικού φράγματος (DBD); (γ) μικροκύματα (MW) [32]	7
Σχήμα 3. Ομοαξονικός αντιδραστήρας πλάσματος για την πραγματοποίηση των πειραμάτων αντίστροφης αντίδρασης μετάθεσης νερού	9
Σχήμα 4. Διάγραμμα ροής της διεργασίας απορρόφησης CO ₂	13
Σχήμα 5. Οικονομικά προτιμότερος σχεδιασμός και σημείο λειτουργίας της στήλης απορρόφησης του CO ₂ με στόχο τη μεγιστοποίηση της μετατροπής του CO ₂ : (α) αριθμός βαθμίδων; (β) παροχή ΜΕΑ.....	16
Σχήμα 6. (α) Οικονομικά προτιμότερος λόγος αναρροής της στήλης εκρόφησης του CO ₂ με στόχο τη μεγιστοποίηση της ανάκτησης CO ₂ και την ελαχιστοποίηση της απαιτούμενης θερμής και ψυχρής παροχής; (β) επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης εκρόφησης CO ₂ στην ποσότητα του ρεύματος αναπλήρωσης διαλύτη (make-up stream) και του ρεύματος απόρριψης διαλύτη (purge stream).....	17
Σχήμα 7. Θερμοκρασία δοχείου εκτόνωσης προκειμένου να επιτευχθεί καθαρότητα 98.5% στο ρεύμα CO ₂	18
Σχήμα 8. Διάγραμμα ροής της διεργασίας προσρόφησης μεταβαλλόμενης πίεσης για την ανάκτηση του H ₂	19
Σχήμα 9. Οικονομικά προτιμότερος σχεδιασμός και συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας προσρόφησης μεταβαλλόμενης πίεσης για την ανάκτηση H ₂ από COG με στόχο την επίτευξη 99.0% καθαρότητα H ₂ και μεγιστοποίηση της ανάκτησης του H ₂ : (α) ύψος κλίνης; (β) διάμετρος κλίνης; (γ) συντελεστής ροής βαλβίδας εκκένωσης.....	21
Σχήμα 10. Διάγραμμα ροής της διεργασίας σύνθεσης μεθανόλης μέσω αντίστροφης αντίδρασης μετάθεσης νερού	22
Σχήμα 11. Οικονομικά προτιμότερος σχεδιασμός και συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα σύνθεσης μεθανόλης με στόχο τη μεγιστοποίηση της απόδοσης της μεθανόλης: (α) όγκος αντιδραστήρα; (β) θερμοκρασία; (γ) πίεση.....	25
Σχήμα 12. Διάγραμμα απαιτούμενου αριθμού βαθμίδων ως συνάρτηση του λόγου αναρροής για την αποστακτική στήλη D-301	26
Σχήμα 13. Διάγραμμα απαιτούμενου αριθμού βαθμίδων ως συνάρτηση του λόγου αναρροής για την αποστακτική στήλη D-302.....	27
Σχήμα 14. Ψυκτικό κύκλο Freon-12 που χρησιμοποιείται ως εξωτερική ψυχρή παροχή για τη διεργασία: (α) διάγραμμα ροής; (β) διάγραμμα πίεσης – ενθαλπίας; (γ) διάγραμμα θερμοκρασίας – εντροπίας [57]	30

Σχήμα 15. Μεγάλα σύνθετα γραφήματα για τη συνολική διεργασία: (α) NPD παράθυρο λειτουργίας 1; (β) NPD παράθυρο λειτουργίας 2; (γ) NPD παράθυρο λειτουργίας 3; (δ) NPD παράθυρο λειτουργίας 4; (ε) NPD παράθυρο λειτουργίας 5; (στ) NPD παράθυρο λειτουργίας 6; (ζ) NPD παράθυρο λειτουργίας 7; (η) NPD παράθυρο λειτουργίας 8..... 32

Σχήμα 16. Διάγραμμα των συνολικών αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων της συνολικής διεργασίας παραγωγής μεθανόλης υποβοηθούμενης από πλάσμα παλμικών εκκενώσεων νανοδευτερολέπτου εκφρασμένης ανά kg: (α) 1:1 H₂:CO₂ λόγος τροφοδοσίας; (β) 3:1 H₂:CO₂ λόγος τροφοδοσίας 33

Σχήμα 17. Διαγράμματα για παρεμβολή μεταξύ των NPD παραθύρων λειτουργίας 3 και 4 για σταθερό λόγο τροφοδοσίας H₂:CO₂ 1:1 και μεταβαλλόμενη παροχή ενέργειας: (α) μετατροπή CO₂; (β) LP ατμός; (γ) νερό ψύξης; (δ) ηλεκτρική ενέργεια; (ε) παραγωγή μεθανόλης 36

Σχήμα 18. Σύγκριση αποτελεσμάτων παρεμβολής μεταξύ NPD παραθύρων λειτουργίας 3 και 4 και NPD παράθυρο λειτουργίας 5..... 37

Σχήμα 19. Διαγράμματα αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων της συνολικής διεργασίας παραγωγής μεθανόλης υποβοηθούμενης από πλάσμα παλμικών εκκενώσεων νανοδευτερολέπτου εκφρασμένης ανά kg CO₂ στην τροφοδοσία: (α) NPD παράθυρα λειτουργίας 1 έως 4 (λόγος τροφοδοσίας H₂:CO₂ 1:1); (β) NPD παράθυρα λειτουργίας 5 έως 8 (λόγος τροφοδοσίας H₂:CO₂ 3:1)..... 39

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1. Πειραματικά αποτελέσματα της αντίστροφης αντίδρασης μετάθεσης νερού υποβοηθούμενης από πλάσμα παλμικών εκκενώσεων νανοδευτερολέπτου	10
Πίνακας 2. Θερμοκρασίες, πιέσεις και μοριακές συστάσεις των ρευμάτων BFG και COG [12,37]	11
Πίνακας 3. Κινητικές εκφράσεις που χρησιμοποιούνται για το μοντέλο απορρόφησης του CO ₂ [45,46]	14
Πίνακας 4. Κινητικές σταθερές για τις εκφράσεις ρυθμού για το μοντέλο απορρόφησης του CO ₂ [44].....	14
Πίνακας 5. Χαρακτηριστικά της κλίνης ενεργού άνθρακα για τη διεργασία της προσρόφησης μεταβαλλόμενης πίεσης για δέσμευση του H ₂ [50]	19
Πίνακας 6. Παράμετροι της ισόθερμης Langmuir [51–53] και συντελεστές μεταφοράς μάζας [49] σε ενεργό άνθρακα για το H ₂ , το CH ₄ , το CO και το C ₂ H ₄ 20	
Πίνακας 7. Θερμοκρασία δοχείου εκτόνωσης F-301 για κάθε NPD παράθυρο λειτουργίας.....	23
Πίνακας 8. Λόγοι αποστάγματος προς τροφοδοσία και θερμοότητες αναβραστήρα και συμπυκνωτήρα της αποστακτικής στήλης D-301 για κάθε NPD παράθυρο λειτουργίας.....	27
Πίνακας 9. Λόγοι αναρροής και θερμοότητες αναβραστήρα και συμπυκνωτήρα της αποστακτικής στήλης D-302 για κάθε NPD παράθυρο λειτουργίας.....	28
Πίνακας 10. Σημεία του ψυκτικού κύκλου Freon-12 που χρησιμοποιείται ως εξωτερική ψυχρή παροχή για τη διεργασία	31
Πίνακας 11. Συνολικά αποτελέσματα των προσομοιώσεων της συνολικής διεργασίας παραγωγής μεθανόλης υποβοηθούμενης από πλάσμα παλμικών εκκενώσεων νανοδευτερολέπτου εκφρασμένης ανά kg CO ₂ στην τροφοδοσία για κάθε NPD παράθυρο λειτουργίας.....	33
Πίνακας 12. Ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνεται στον NPD αντιδραστήρα για κάθε NPD παράθυρο λειτουργίας ως ποσοστό της συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας της διεργασίας	34
Πίνακας 13. Ποσοστό αξιοποίησης του CO ₂ για κάθε NPD παράθυρο λειτουργίας	35
Πίνακας 14. Αποτελέσματα παρεμβολής μεταξύ NPD παραθύρων λειτουργίας 3 και 4 και σύγκρισή τους με NPD παράθυρο λειτουργίας 5.....	37

1. Αξιοποίηση CO₂ και παραγωγή μεθανόλης

1.1. Εισαγωγή

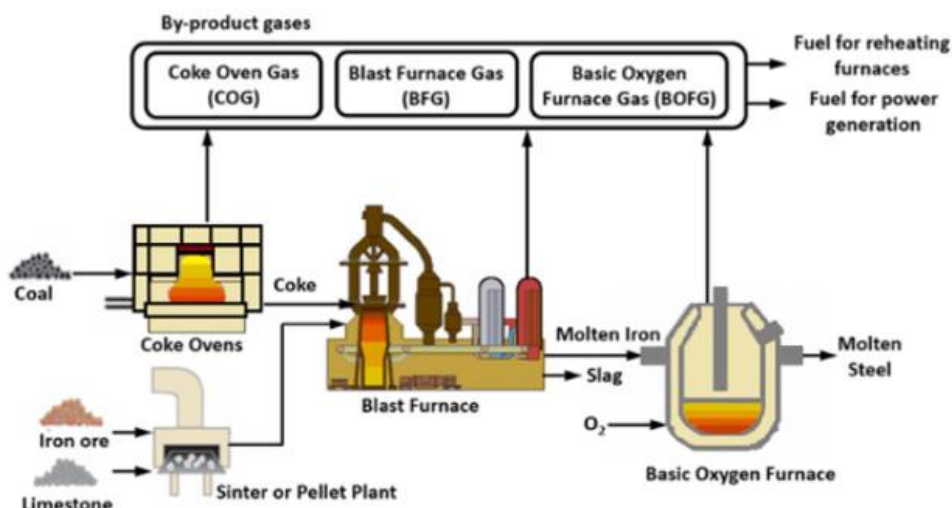
Το πρόβλημα της κλιματικής αλλαγής, με το πέρασμα των χρόνων και τη ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας, λαμβάνει ολοένα και μεγαλύτερες διαστάσεις και επιδίδονται μεγάλες παγκόσμιες προσπάθειες για την πολύπλευρη αντιμετώπισή του. Σύμφωνα με τους στόχους της Συμφωνίας του Παρισιού (EU Roadmap) για μια οικονομία χαμηλών εκπομπών άνθρακα, έως το 2050 θα πρέπει να επιτευχθεί μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου (greenhouse gases, GHGs) κατά 80-95% σε σχέση με τα επίπεδα του 1990, προκειμένου να αποτραπεί μια παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας κατά 2 °C [1,2]. Το ένα τέταρτο των παγκόσμιων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου οφείλεται στη δραστηριότητα χημικών βιομηχανιών, για παραγωγή προϊόντων όπως το ατσάλι, το τσιμέντο, το γυαλί, η άσβεστος και εμπορικά χημικά [3], συνεπώς η μείωση των εκπομπών της είναι απαραίτητο να τεθεί ως προτεραιότητα.

Το CO₂ αποτελεί τον αέριο ρύπο που συνεισφέρει περισσότερο από κάθε άλλο στο φαινόμενο του θερμοκηπίου λόγω των τεράστιων εκπομπών του [4] και για το λόγο αυτό οι προσπάθειες επικεντρώνονται σε αυτό σε μεγάλο βαθμό. Η δέσμευση και αξιοποίηση του άνθρακα (carbon capture and utilization, CCU) έχει μελετηθεί εκτενώς από πλήθος ερευνητών σε όλο τον κόσμο και περιλαμβάνει τα επιμέρους στάδια της δέσμευσης του άνθρακα, του διαχωρισμού, του εξαγνισμού, της μεταφοράς και της μεταποίησης/αξιοποίησης [5]. Στο πλαίσιο αυτό, έχει ερευνηθεί εντατικά η χρησιμοποίηση του CO₂ ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών και καυσίμων [6,7].

1.2. Εκπομπές CO₂ στη βιομηχανία ατσαλιού

Η βιομηχανία ατσαλιού παράγει σήμερα τη μεγαλύτερη ποσότητα CO₂ ανάμεσα σε όλους τους βιομηχανικούς κλάδους [8]. Η συγκεκριμένη βιομηχανία ευθύνεται για το 30% των συνολικών παγκόσμιων βιομηχανικών εκπομπών [9], που αντιστοιχεί στο 6% των εκπομπών CO₂ που οφείλονται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες [10]. Για το λόγο αυτό, γίνονται προσπάθειες μείωσης των εκπομπών CO₂ της βιομηχανίας ατσαλιού. Ο αποδοτικότερος τρόπος να επιτευχθεί η μείωση αυτή είναι η αξιοποίηση του παραγόμενου CO₂ ως πηγή άνθρακα για την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας [11]. Στη βιομηχανία ατσαλιού υπάρχουν

τρία διαθέσιμα ρεύματα παραπροϊόντων που μπορούν να εξεταστούν για αξιοποίηση: το blast furnace gas (BFG), το coke oven gas (COG) και το basic oxygen furnace gas (BOFG), τα οποία χρησιμοποιούνται ως καύσιμα για παραγωγή ενέργειας και στους κλιβάνους της βιομηχανικής εγκατάστασης [12].



Σχήμα 1. Η ολοκληρωμένη διεργασία παραγωγής ατσαλιού και η τυπική αξιοποίηση των παραπροϊόντων [12]

1.3. Σημασία της μεθανόλης και μέθοδοι παραγωγής

Η μεθανόλη αποτελεί ένα σημαντικό προϊόν για την αξιοποίηση του CO₂, καθώς αποτελεί πρώτη ύλη για εκατοντάδες χημικά, αλλά και ένα σημαντικό καύσιμο για το μέλλον [13]. Επίσης, ανήκει στα πέντε εμπορικά χημικά που συνδυάζουν μεγάλη παραγωγική χωρητικότητα και μεγάλες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου [14]. Συνεπώς, η απανθρακοποίηση της παραγωγικής διαδικασίας της μεθανόλης θα είχε μεγάλο αντίκτυπο στην άμβλυνση του προβλήματος.

Οι αντιδράσεις παραγωγής μεθανόλης, οι οποίες πραγματοποιούνται σε καταλύτη Cu-ZnO-Al₂O₃, είναι οι ακόλουθες [15]:



Όσο μεγαλύτερος ο λόγος CO₂/(CO+CO₂) στο ρεύμα των αντιδρώντων, τόσο μειώνεται η παραγωγή της μεθανόλης [15,16]. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σύμφωνα με την αντίδραση (1), το CO₂ όταν αντιδρά δίνει νερό, το οποίο μειώνει τη δραστηριότητα του καταλύτη. Για το λόγο αυτό, πριν την

αντίδραση σύνθεσης της μεθανόλης, συνήθως προηγούνται αντιδράσεις που οδηγούν σε αύξηση του ποσοστού του CO στην τροφοδοσία της.

Στη βιομηχανία, η μεθανόλη συνήθως παράγεται από αέριο σύνθεσης (synthesis gas), το οποίο πρόκειται βασικά για μίγμα CO, H₂ και λιγότερο CO₂ [17]. Η παραγωγή καυσίμων, όπως η μεθανόλη, αποτελεί την κυρίαρχη χρήση του αερίου σύνθεσης [17].

Η επικρατέστερη μέθοδος παραγωγής του αερίου σύνθεσης είναι από μεθάνιο, μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης ατμού-μεθανίου (steam-methane reforming) [18]:



Οι αντιδράσεις αυτές είναι ισχυρά ενδόθερμες και απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες για την πραγματοποίησή τους. Επίσης, για την πραγματοποίηση της αντίδρασης είναι απαραίτητη μεγάλη ποσότητα εμπορικού καταλύτη με βάση το νικέλιο (25-35% Ni, 25-35% NiO, 5-15% MgO και 15-25% πυριτικό νάτριο) [18].

Μια εναλλακτική αντίδραση είναι η αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου (dry methane reforming) [19]:



Όπως και η αντίδραση αναμόρφωσης ατμού-μεθανίου, η αντίδραση αυτή είναι εξαιρετικά ενδόθερμη και απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες, ενώ προβλήματα απορρέουν σχετικά με τη χρήση του καταλύτη.

Οι έντονες και κοστοβόρες συνθήκες λειτουργίας των παραπάνω αντιδράσεων, έχουν οδηγήσει στην προσέγγιση της χρήσης του CO₂ αντί του μεθανίου ως βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή της μεθανόλης.

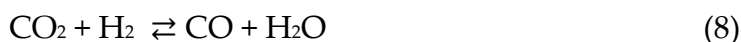
Η ηλεκτροχημική αναγωγή του CO₂ προς CO αποτελεί μια σημαντική εναλλακτική για την παραγωγή της μεθανόλης [20]:



Ωστόσο, η διεργασία αυτή, όπως και η προηγούμενες που έχουν αναφερθεί, ενέχουν πολύ μεγάλα λειτουργικά κόστη (για την πραγματοποίησή της απαιτούνται θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1700 °C και μεγάλες ποσότητες καταλύτη) [21].

Ενδεχομένως ο επικρατέστερος τρόπος παραγωγής μεθανόλης από CO₂ (CO₂-based methanol) είναι η αντίστροφη αντίδραση μετάθεσης νερού (reverse water-gas shift, RWGS), λόγω του γεγονότος ότι είναι λιγότερο

ενδόθερμη σε σχέση με τις εναλλακτικές επιλογές, λόγω του νερού που παράγεται κατά την αντίδραση [22]:



Οι θερμοκρασίες διεξαγωγής της αντίδρασης ωστόσο είναι και πάλι υψηλές, μεγαλύτερες από 600 °C [23]. Οι ερευνητικές προσπάθειες πάνω στην αντίστροφη αντίδραση μετάθεσης νερού (RWGS) βασίζονται κυρίως σε μεταλλικούς καταλύτες με επικρατέστερους εκείνους με βάση το χαλκό. Προκλήσεις παρουσιάζονται στο γεγονός ότι καταλύτες αυτοί, πέρα από το υψηλό τους κόστος, παρουσιάζουν προβλήματα σταθερότητας στις θερμοκρασίες διεξαγωγής της αντίδρασης. Επίσης, η επίτευξη υψηλών τιμών μετατροπής κατά την αντίδραση εμφανίζεται εξαιρετικά δύσκολη λόγω περιορισμών που προέρχονται από τη θερμοδυναμική ισορροπία [24].

Λόγω των προκλήσεων που πηγάζουν από τις παραπάνω διεργασίες, ο εξηλεκτρισμός της παραγωγής μεθανόλης αποτελεί μια προοπτική που κεντρίζει όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον πλήθους ερευνητών ανά τον κόσμο. Στη βιβλιογραφία, αναφέρονται προσπάθειες για την παραγωγή μεθανόλης που βασίζεται είτε άμεσα είτε έμμεσα στη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας υπό μορφή πλάσματος. Παραδείγματα προσεγγίσεων άμεσου εξηλεκτρισμού της διεργασίας είναι η ηλεκτροχημική μετατροπή CO₂ σε μεθανόλη [25–27] και η υποβοηθούμενη από πλάσμα μετατροπή του μεθανίου σε μεθανόλη [28]. Εναλλακτικά, η παραγωγή θερμικής ενέργειας για διεργασίες που βασίζονται σε θερμότητα μέσω απαγωγής ηλεκτρικής ενέργειας αντί για την καύση ορυκτών καυσίμων συντελεί μια έμμεση προσέγγιση εξηλεκτρισμού.

2. Τεχνολογία πλάσματος

2.1. Γενικά στοιχεία

Η απάντηση στις προκλήσεις που προκύπτουν από τη συμβατική παραγωγή της μεθανόλης μέσω της αντίστροφης αντίδρασης μετάθεσης νερού μπορεί να δοθεί από την εξηλεκτρισμό της διεργασίας και συγκεκριμένα τη χρήση πλάσματος. Το πλάσμα δημιουργείται με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε ένα αέριο και εντατικοποιεί τις χημικές αντιδράσεις με δύο τρόπους: αφενός δημιουργεί ελεύθερα ηλεκτρόνια και ελεύθερες ρίζες που αντιδρούν ταχύτατα, αφετέρου απελευθερώνει θερμότητα. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας που δημιουργούνται στη ζώνη πλάσματος του αντιδραστήρα μπορούν να

διεγείρουν έναν πολύ μεγάλο αριθμό χημικών ειδών μέσω συγκρούσεων μορίων-ηλεκτρονίων. Τα ενεργοποιημένα αυτά χημικά ήδη μπορούν πολύ γρήγορα να αντιδράσουν μεταξύ τους σε ήπιες συνθήκες λειτουργίας, ξεπερνώντας μάλιστα τους περιορισμούς της χημικής ισορροπίας [29,30]. Επιπροσθέτως, λόγω της ταχείας απόκρισής τους σε διακοπτόμενη παροχή ηλεκτρικού ρεύματος, οι αντιδραστήρες πλάσματος είναι συμβατοί με τις τεχνολογίες παραγωγής ανανεώσιμης ηλεκτρικής ενέργειας, κάτι που μπορεί να επιφέρει σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη.

2.2. Κατηγορίες τεχνολογιών πλάσματος

Στο θερμικό πλάσμα, ή πλάσμα ισορροπίας (equilibrium or thermal plasma), όλα τα είδη που δημιουργούνται έχουν την ίδια θερμοκρασία, αφού βρίσκονται σε θερμική ισορροπία. Η τοπική θερμική ισορροπία (Local thermal equilibrium, LTE) επιτυγχάνεται όταν η μέση θερμοκρασία των ηλεκτρονίων (T_{electron}) γίνεται ίση με τη θερμοκρασία των ουδέτερων ειδών (T_{neutral}). Η απόλυτη θερμοκρασία είναι πολύ υψηλή (της τάξης των 10^4 K). Κάτω υπό αυτές τις συνθήκες, τα ενεργοποιημένα είδη παράγονται από θερμική ενεργοποίηση και από συγκρούσεις ηλεκτρονίων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα θερμικού πλάσματος είναι η εκκένωση τόξου (arc discharge), που χρησιμοποιείται ευρέως σε συγκεκριμένες εφαρμογές που απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. μεταλλουργία, σύνθεση ασετυλίνης) [29].

Στο μη-θερμικό πλάσμα (non-thermal plasma), οι θερμοκρασίες των διαφόρων ειδών του πλάσματος διαφέρουν σημαντικά. Η ενέργεια μεταφέρεται κατά προτίμηση στα ηλεκτρόνια, τα οποία τη μεταβιβάζουν στα βαρύτερα είδη μέσω συγκρούσεων ηλεκτρονίων-μορίων. Τα ηλεκτρόνια καταλήγουν να έχουν πολύ μεγαλύτερη θερμοκρασία από τα ιόντα, τα οποία έχουν μεγαλύτερη θερμοκρασία από τα ουδέτερα είδη. Οι εκκενώσεις διηλεκτρικού φραγμού (dielectric barrier discharges, DBD), οι εκκενώσεις κορώνας (corona discharges) και οι παλμικές εκκενώσεις νανοδευτερολέπτου (nanosecond pulsed discharges, NPD) είναι συνηθισμένα παραδείγματα μη θερμικού πλάσματος [29].

Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί ότι κάποια τόξα-πλάσματα δε φτάνουν την τοπική θερμική ισορροπία, παρότι η θερμοκρασία είναι αρκετά υψηλή. Επίσης, σε ορισμένες περιπτώσεις μη-θερμικού πλάσματος, τα ουδέτερα είδη έχουν αρκετά υψηλή θερμοκρασία. Στις περιπτώσεις αυτές, οι εκκενώσεις παρουσιάζουν ενδιάμεση συμπεριφορά και τα μοντέλα μη-θερμικού πλάσματος δεν μπορούν να περιγράψουν με ακρίβεια τα

φαινόμενα που πραγματοποιούνται και κατά συνέπεια, η ενεργοποίηση των χημικών ειδών από τη θερμοκρασία δεν μπορεί να αγνοηθεί. Οι εκκενώσεις αυτές έχουν τοποθετηθεί σε μια τρίτη κατηγορία γνωστή ως «ζεστό πλάσμα» (warm plasma). Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα μικροκύματα (microwaves, MW), η ραδιοσυχνότητες (radio frequency), οι εκκενώσεις λάμψης (glow discharges) και οι εκκενώσεις σπίθας (spark discharges) [29].

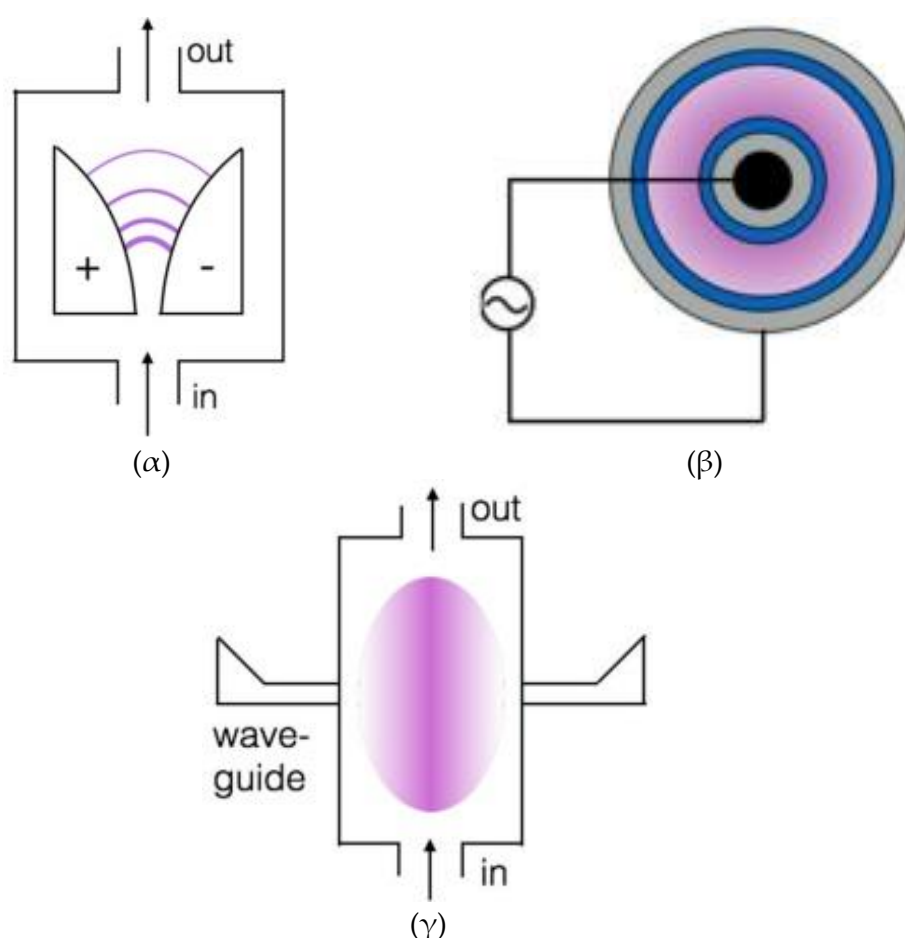
Η εφαρμοζόμενη τάση επηρεάζει έντονα την ισχύ του ηλεκτρικού πεδίου και κατά συνέπεια τα χαρακτηριστικά του πλάσματος (T_{electron} , πυκνότητα ηλεκτρονίων και ρεύμα εκκένωσης). Για έναν δεδομένο αντιδραστήρα και σταθερό ρυθμό τροφοδοσίας, η ισχύς εκφόρτισης επηρεάζεται μόνο από την εφαρμοζόμενη τάση. Γενικά, υψηλή ισχύς εκφόρτισης οδηγεί σε υψηλότερες τιμές μετατροπής στον αντιδραστήρα, λόγω των συχνότερων συγκρούσεων ηλεκτρονίων-μορίων. Η παροχή ενέργειας (energy input) είναι η κυρίαρχη και πιο καλά μελετημένη παράμετρος αναφορικά με τους αντιδραστήρες πλάσματος [29].

Σε μια κλασσική εκκένωση τόξου-πλάσματος, διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού εφαρμόζεται μεταξύ δύο επίπεδων αποκλίνοντων ηλεκτροδίων [29,30] (Σχήμα 2α). Τόξο δημιουργείται στο σημείο της μικρότερης απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων και, ως αποτέλεσμα της ροής του αερίου, μεταφέρεται κατά μήκος της επιφάνειάς τους προς μεγαλύτερες αποστάσεις, έως ότου εξασθενήσει [30]. Τη στιγμή εκείνη ένα νέο τόξο δημιουργείται στη μικρότερη απόσταση [30]. Τυπικά, ένας αντιδραστήρας θερμικού πλάσματος λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση και παρουσιάζει αρκετά καλή ενεργειακή απόδοση [31]. Ωστόσο, λόγω του περιορισμένου χρόνου παραμονής του αερίου μέσα στο πλάσμα, καθώς ο ρυθμός ροής πρέπει να είναι αρκετά υψηλός για να γίνει η μεταφορά του τόξου, ο χρόνος παραμονής είναι μικρός και κατά συνέπεια η μετατροπή είναι περιορισμένη [30].

Η εκκένωση DBD είναι η ηλεκτρική εκκένωση που συμβαίνει μεταξύ δύο ηλεκτροδίων (επίπεδων ή κυλινδρικών) που χωρίζονται από ένα μονωτικό υλικό (διηλεκτρικό φράγμα) [29,30]. Τα δύο ηλεκτρόδια μπορούν να είναι παράλληλοι δίσκοι, ωστόσο μια διαμόρφωση με δύο ομόκεντρους κυλίνδρους θεωρείται επικρατέστερη [30] (Σχήμα 2β). Η DBD εκκένωση λαμβάνει χώρα σε ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασία κοντινή σε εκείνη του περιβάλλοντος [30]. Τα κύρια πλεονεκτήματα αυτού του τύπου αντιδραστήρα είναι η κλιμάκωση μεγέθους και ευκολία διατήρησης του μη-θερμικού πλάσματος [29]. Ωστόσο, η εκλεκτικότητά που παρουσιάζει στις αντιδράσεις είναι περιορισμένη [30]. Επίσης, παρότι ένας DBD

αντιδραστήρας επιτυγχάνει ικανοποιητική μετατροπή, έχει παρατηρηθεί πως δεν είναι ενεργειακά αποδοτικός σε σύγκριση με τους άλλου τύπου αντιδραστήρες [31].

Οι εκκενώσεις MW παράγονται και διατηρούνται από ηλεκτρομαγνητικά κύματα υψηλών συχνοτήτων (1-1000 GHz), τα οποία εφαρμόζονται σε σωλήνες από χαλαζία γεμάτους με αέριο [30] (Σχήμα 2γ). Ικανοποιητική μετατροπή του CO₂ και ενεργειακή αποδοτικότητα παρατηρούνται σε μειωμένη πίεση [29,30], κάτι το οποίο όμως αυξάνει σημαντικά το συνολικό κόστος της διεργασίας. Η θερμοκρασία του αερίου μπορεί να φτάσει σε τιμές ως και 3000 K και για το λόγο αυτό καταλυτικά υλικά δεν μπορούν εύκολα να τοποθετηθούν μέσα στον αντιδραστήρα [30].



Σχήμα 2. Αντιδραστήρες πλάσματος για μετατροπή CO₂: (α) εκκένωση τόξου; (β) εκκένωση διηλεκτρικού φράγματος (DBD); (γ) μικροκύματα (MW) [32]

Η εκκένωση κορώνας είναι μια μερική εκκένωση, η οποία ξεκινάει γύρω από ένα ενεργό ηλεκτρόδιο [29]. Οι εκκενώσεις κορώνας είναι εύκολες στην κλιμάκωση μεγέθους και λειτουργούν σε ατμοσφαιρική πίεση [33]. Όταν η τάση εισόδου αυξάνεται, πραγματοποιείται μετάβαση από εκκενώσεις κορώνας, σε εκκενώσεις λάμψης και εκκενώσεις σπίθας [34].

Το πλάσμα παλμικών εκκενώσεων νανοδευτερολέπτου (NPD) είναι μια μορφή μη-θερμικού πλάσματος που παράγεται σε ατμοσφαιρική πίεση, του οποίου τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά έχουν ως αποτέλεσμα υψηλή αποδοτικότητα [35]. Οι μεγάλες μετατροπές και η υψηλή ενεργειακή αποδοτικότητα, οφείλονται στο γεγονός ότι αυτού του τύπου οι εκκενώσεις μπορούν να προσπεράσουν κατά πολύ τους περιορισμούς της θερμοδυναμικής ισορροπίας [36].

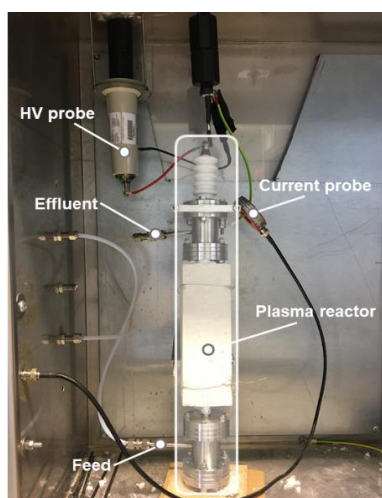
2.3. Αντίστροφη αντίδραση μετάθεσης νερού υποβοηθούμενης από πλάσμα παλμικών εκκενώσεων νανοδευτερολέπτου

Στο Εργαστήριο Χημικής Τεχνολογίας του Πανεπιστημίου της Γάνδης (Laboratory of Chemical Technology, University of Ghent) πραγματοποιήθηκαν πειράματα αντίστροφης αντίδρασης μετάθεσης νερού σε αντιδραστήρα παλμικού πλάσματος (NPD). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών χρησιμοποιούνται για τις προσομοιώσεις της θεωρητικής διεργασίας σύνθεσης μεθανόλης.

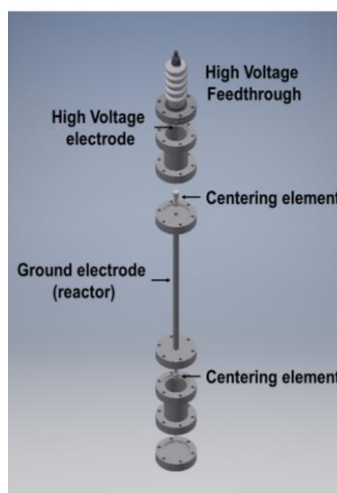
Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ομοαξονικό αντιδραστήρα πλάσματος (co-axial plasma reactor) με τη διαμόρφωση που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3. Ο αντιδραστήρας περιλαμβάνει ένα εσωτερικό αξονικό σύρμα από χαλκό, το οποίο αποτελεί το ηλεκτρόδιο υψηλής τάσης (HV) και έναν εξωτερικό ομοαξονικό σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα, το οποίο αποτελεί το ηλεκτρόδιο γείωσης (GE). Το ηλεκτρόδιο γείωσης στο κέντρο δημιουργεί ηλεκτρική εκκένωση (πλάσμα), με συνέπεια τη δημιουργία ελεύθερων ηλεκτρονίων που κινούνται με πολύ γρήγορες ταχύτητες. Τα ηλεκτρόνια αυτά συγκρούονται ελαστικά με τα μόρια του CO₂ και του H₂, αυξάνοντας την εσωτερική τους ενέργεια. Έτσι, αυξάνεται η ταλάντωση των ατόμων και προκαλείται σπάσιμο των δεσμών. Η αντίστροφη αντίδραση μετάθεσης νερού πραγματοποιείται με τον παρακάτω μηχανισμό:



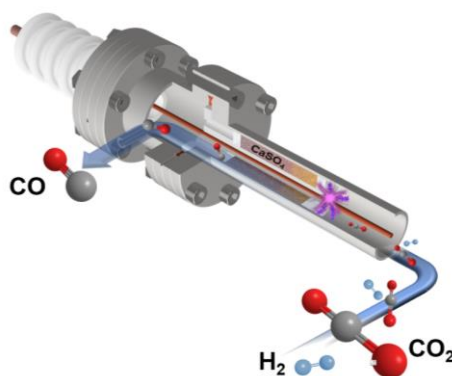
Προκειμένου να επιτυγχάνεται ταχεία ψύξη και το πλάσμα να διατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, χωρίς να σπαταλάται ενέργεια στη θέρμανση των αερίων, η πηγή δίνει ρεύμα σε παλμούς (κάθε 333.3 μ s ή 3kHz).



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 3. Ομοαξονικός αντιδραστήρας πλάσματος για την πραγματοποίηση των πειραμάτων αντίστροφης αντίδρασης μετάθεσης νερού

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για θερμοκρασία εξόδου 300 °C και κενό 6 cm μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Οι παράμετροι λειτουργίας που εξετάστηκαν ήταν δύο: ο λόγος τροφοδοσίας H₂:CO₂ και η παροχή ενέργειας ανά μονάδα τροφοδοσίας. Με μεταβολή αυτών των παραμέτρων, γινόταν κάθε φορά προσδιορισμός της επιτυγχάνομενης μετατροπής του CO₂ κατά την αντίδραση. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 1. Όπως γίνεται αντιληπτό, αύξηση της μετατροπής του CO₂ μπορεί να επιτευχθεί με αύξηση και των δύο αυτών λειτουργικών παραμέτρων.

Πίνακας 1. Πειραματικά αποτελέσματα της αντίστροφης αντίδρασης μετάθεσης νερού υποβοηθούμενης από πλάσμα παλμικών εκκενώσεων νανοδευτερολέπτου

NPD παράθυρο λειτουργίας	Λόγος τροφοδοσίας H ₂ :CO ₂	Μετατροπή CO ₂ %	Παροχή ενέργειας (kJ/mol _{feed})	Παροχή ενέργειας (kJ/mol _{CO2})
1	1	21.8	188	376
2	1	38.8	277	554
3	1	50.2	432	864
4	1	64.2	696	1392
5	3	49.1	273	1092
6	3	66.2	451	1804
7	3	69.3	647	2588
8	3	79.2	1333	5332

3. Σχεδιασμός διεργασίας

Στο πλαίσιο ανάπτυξης ενός ρεαλιστικού μοντέλου βιομηχανικής κλίμακας, συμβατικές τεχνολογίες/διεργασίες διαχωρισμού, ανάκτησης CO₂ και H₂ καθώς επίσης και σύνθεσης μεθανόλης επιλέγονται και προσομοιώνονται. Το οικονομικά προτιμότερο σημείο λειτουργίας για τα στάδια της διεργασίας καθορίζεται με βάση αναλύσεις ευαισθησίας. Επίσης, πραγματοποιείται ενεργειακή ολοκλήρωση, προκειμένου να διασφαλιστεί ότι οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι οι μικρότερες δυνατές.

3.1. Δεδομένα και υποθέσεις για το σχεδιασμό

Η ανάπτυξη του μοντέλου της διεργασίας και ο υπολογισμός των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας βασίζονται στα ακόλουθα σχεδιαστικά δεδομένα και υποθέσεις:

- Τα ρεύματα τροφοδοσίας του CO₂ και του H₂ λαμβάνονται από blast furnace gas (BFG) και coke oven gas (COG) αντίστοιχα, τα οποία είναι και τα δύο βασικά παραπροϊόντα της βιομηχανίας ατσαλιού και περιέχουν τα επιθυμητά συστατικά σε μεγάλες ποσότητες. Η σύσταση των αερίων αυτών εξαρτάται από τις λειτουργικές συνθήκες της βιομηχανικής εγκατάστασης που τα παρέχει. Κατά συνέπεια, ως πρώτη ύλη για τις προσομοιώσεις θεωρούνται ρεύματα με τις τυπικές μοριακές συστάσεις, θερμοκρασίες και πιέσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Ακαθαρσίες O₂, H₂S, CS₂ και C₄H₄S

δε λαμβάνονται υπόψιν, αφού συνήθως υπάρχουν σε αμελητέες ποσότητες.

Πίνακας 2. Θερμοκρασίες, πιέσεις και μοριακές συστάσεις των ρευμάτων BFG και COG [12,37]

	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (bar)	CO ₂ %	H ₂ %	N ₂ %	CH ₄ %	CO %	C ₂ H ₄ %
BFG	28	1.44	20.0	2.5	55.0	-	22.5	-
COG	35	1.45	-	51.0	-	34.0	10.0	5.0

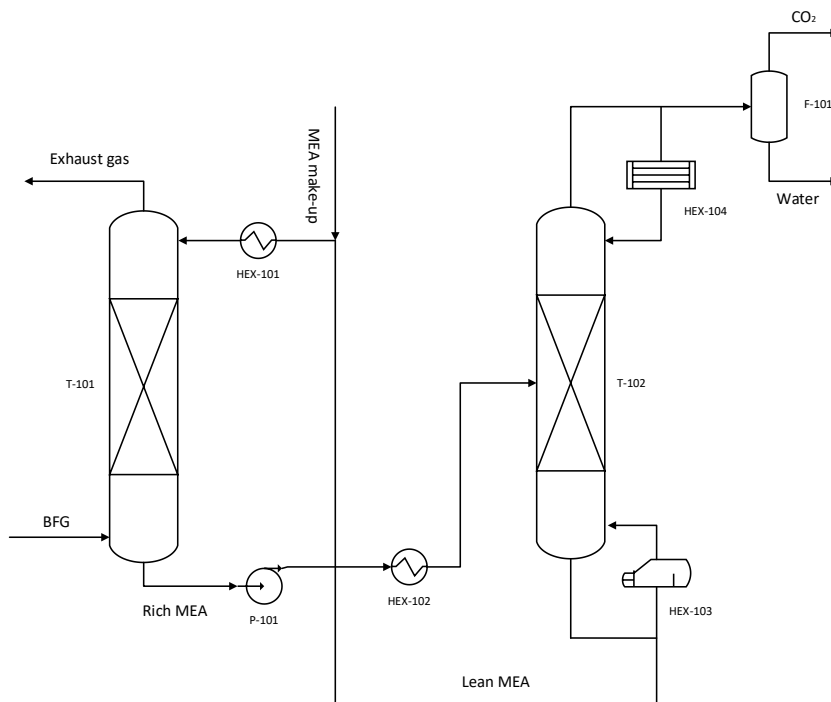
- Το ασύμμετρο μοντέλο ηλεκτρολυτών NRTL του Aspen Plus V11 (ENRTL-RK) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του μοντέλου δέσμησης CO₂. Το μοντέλο ENRTL-RK βασίζεται στην κλασική παραδοχή της ασύμμετρης σύμβασης (άπειρη διαλυτότητα υγρής φάσης) και χρησιμοποιείται για την προσομοίωση υδατικών συστημάτων ηλεκτρολυτών [38,39]. Για όλα τα στάδια της διεργασίας εκτός από την απορρόφηση και εκρόφηση του CO₂, συμπεριλαμβανομένης και της προσομοίωσης της δέσμησης του H₂ στο Aspen Adsorption V11, χρησιμοποιήθηκε το θερμοδυναμικό μοντέλο NRTL.
- Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, τα ρεύματα τροφοδοσίας CO₂ και H₂ που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σχεδόν καθαρά. Προκειμένου να είναι προσομοιώσεις συμβατές με τα πειραματικά δεδομένα, η προδιαγραφή σχεδιασμού για το ρεύμα του H₂ που ανακτάται από το COG είναι 99.0% καθαρότητα. Αντίστοιχα, το CO₂ που ανακτάται από το ρεύμα του BFG είναι 98.5% καθαρό, όμως οι ακαθαρσίες οφείλονται σε CO και H₂O, τα οποία είναι και τα δύο προϊόντα της αντίστροφης αντίδρασης μετάθεσης νερού (RWGS), κατά συνέπεια μπορεί να γίνει η παραδοχή ότι δεν επηρεάζουν τα πειραματικά αποτελέσματα.
- Ο αντιδραστήρας πλάσματος σε μόνιμη κατάσταση προσομοιώνεται στο Aspen Plus V11 με το μοντέλο αντιδραστήρα RSTOIC, καθώς η μετατροπή στην RWGS αντίδραση έχει προσδιοριστεί πειραματικά.
- Προκειμένου να αποφευχθούν περιορισμοί κατά τη μεταφορά μάζας και ενέργειας κατά την κλιμάκωση μεγέθους του αντιδραστήρα NPD πλάσματος, αυτή θεωρείται πως επιτυγχάνεται με χρήση παράλληλων και μικρής κλίμακας αντιδραστήρων, τοποθετημένοι

σε σειρά. Η προσέγγιση αυτή χρησιμοποιείται σήμερα ευρέως σε βιομηχανικούς αντιδραστήρες πλάσματος [40].

- Κατά την αντίδραση παραγωγής μεθανόλης, ο λόγος του H_2 προς τις πηγές άνθρακα στο ρεύμα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα, $H_2/(CO_2+CO)$, επιλέγεται να διατηρείται στην τιμή 3.0, η οποία με βάση τη βιβλιογραφία είναι μια αρκετά ικανοποιητική τιμή, από τη στιγμή που η περίσσεια H_2 ευνοεί υψηλές μετατροπές, λόγω του γεγονότος ότι μετατοπίζει την ισορροπία της αντίδρασης προς το δεξί μέλος [15,16].
- Στόχος θεωρείται η παραγωγή μεθανόλης κλάσης "AA" (με καθαρότητα μεγαλύτερη από 99.85% κατά βάρος), η οποία λογίζεται ως κατάλληλη για χημικές εφαρμογές [41].

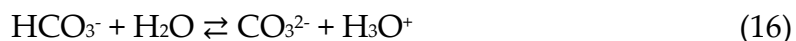
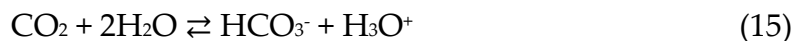
3.2. Ανάκτηση CO_2 μέσω απορρόφησης

Το ρεύμα του CO_2 λαμβάνεται από το ρεύμα BFG μέσω διεργασίας απορρόφησης με μονοαιθανολαμίνη (monoethanolamine, MEA). Το διάγραμμα ροής της διεργασίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 4. Στη στήλη απορρόφησης T-101, ένα υδατικό διάλυμα MEA (35% κατά βάρος [42]) έρχεται σε επαφή με το ρεύμα τροφοδοσίας BFG το οποίο εισέρχεται από τον πυθμένα όπως ρέει προς τα κάτω και αντιδρά με το CO_2 που περιέχεται σε αυτό. Το διάλυμα αμίνης που περιέχει το CO_2 , εισέρχεται στην στήλη εκρόφησης T-102, όπου γίνεται ανάκτηση του CO_2 . Το καθαρό διάλυμα αμίνης ανακυκλώνεται στη στήλη απορρόφησης. Η διεργασία απορρόφησης προσομοιώνεται στο Aspen Plus V11 με χρήση του μοντέλου RadFrac, βασιζόμενο στις κινητικές των αντιδράσεων και για τις δύο στήλης, απορρόφησης και εκρόφησης (rate-based).



Σχήμα 4. Διάγραμμα ροής της διεργασίας απορρόφησης CO₂

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα τόσο στη στήλη απορρόφησης όσο και στη στήλη εκρόφησης περιλαμβάνουν ιοντισμό του νερού, υδρόλυση του CO₂, διάσπαση των διττανθρακικών, υδρόλυση των καρβαμικών, πρωτονίωση της MEA και σχηματισμό των καρβαμικών και των διττανθρακικών [43,44]:



Οι αντιδράσεις (1) έως (5) είναι αντιδράσεις ισορροπίας και οι σταθερές χημικής ισορροπίας για αυτές λαμβάνονται από το περιβάλλον του Aspen Properties. Για τις αντιδράσεις από (6) έως (9), οι κινητικές εκφράσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Κινητικές εκφράσεις που χρησιμοποιούνται για το μοντέλο απορρόφησης του CO₂ [45,46]

Αντίδραση	Κινητική έκφραση	
(6)	$r_6 = k_6 a_{\text{MEA}} a_{\text{CO}_2}$	(23)
(7)	$r_7 = \frac{k_6 a_{\text{MEACOO}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{K_{\text{RNHCOO}^-} a_{\text{H}_2\text{O}}}$	(24)
(8)	$r_8 = k_8 a_{\text{CO}_2} a_{\text{OH}^-}$	(25)
(9)	$r_9 = \frac{k_8}{K_{\text{HCO}_3^-}} a_{\text{HCO}_3^-}$	(26)

k_j είναι η σταθερά ρυθμού αντίδρασης για την αντίδραση j , K_i είναι η σταθερά χημικής ισορροπίας για το σχηματισμό του χημικού είδους i και a_i η ενεργότητα του χημικού είδους i .

Στο περιβάλλον προσομοίωσης του Aspen Plus, οι ρυθμοί των χημικών αντιδράσεων περιγράφονται από εκφράσεις της μορφής:

$$r_j = k_j^0 \exp \left[-\frac{\varepsilon_j}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] \prod_{i=1}^N a_i^{v_{ij}} \quad (27)$$

r_j είναι ο ρυθμός αντίδρασης για την αντίδραση j , k_j^0 είναι ο προεκθετικός παράγοντας, ε_j είναι η ενέργεια ενεργοποίησης, R είναι η σταθερά των αερίων, T είναι η θερμοκρασία σε K, a_i είναι η ενεργότητα του χημικού είδους i , και v_{ij} είναι η τάξη αντίδρασης του χημικού είδους i στην αντίδραση j . Οι προεκθετικοί παράγοντες και οι ενέργειες ενεργοποίησης για κάθε αντίδραση παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4. Κινητικές σταθερές για τις εκφράσεις ρυθμού για το μοντέλο απορρόφησης του CO₂ [44]

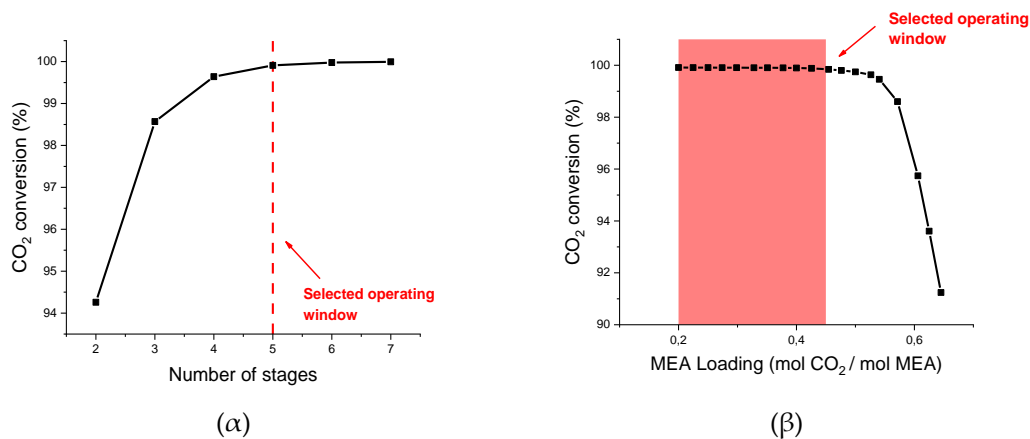
Αντίδραση	k_j^0 (kmol/ m ³ · s)	ε_j (kJ/mol)
(6)	3.02×10^{14}	41.20
(7-απορρόφηση)	5.52×10^{23}	69.05
(7-εκρόφηση)	6.56×10^{27}	95.24
(8)	1.33×10^{17}	55.38
(9)	6.63×10^{16}	107.24

Η πλήρωση των δύο στηλών επιλέγεται να γίνει με τη μέθοδο Mellapak, η οποία αποτελεί τον πιο διαδεδομένο τρόπο πλήρωσης παγκοσμίως

Αρχικά, το ευνοϊκότερο οικονομικά σημείο λειτουργίας καθορίζεται για μια μεμονωμένη στήλη απορρόφησης με ανοιχτό το ρεύμα της ανακύκλωσης, αναφορικά με τον αριθμό των βαθμίδων και τη φόρτωση της MEA, μέσω

αναλύσεων ευαισθησίας, με τη λογική της μεγιστοποίησης της μετατροπής του CO₂. Στη συνέχεια, στη διεργασία με κλειστό ρεύμα ανακύκλωσης, η επιλογή του λόγου αναρροής της στήλης εκρόφησης βασίζεται επίσης σε αναλύσεις ευαισθησίας, ενώ ο ρυθμός ροής από τον πυθμένα της στήλης μεταβάλλεται ώστε να διατηρείται η επιθυμητή ποσότητα ΜΕΑ στη στήλη απορρόφησης.

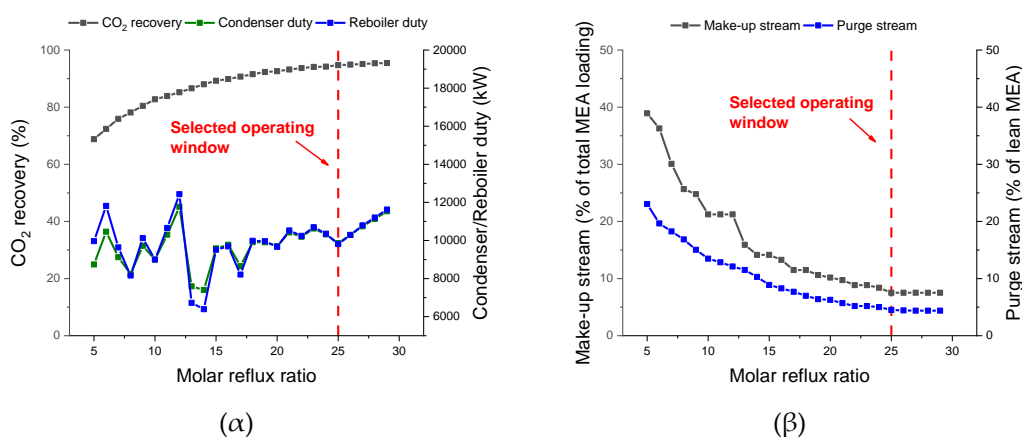
Με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα, η πίεση και η θερμοκρασία που επιλέγονται για τη στήλη απορρόφησης είναι 1 bar και 40 °C αντίστοιχα [38,42]. Αυξημένος αριθμός βαθμίδων σημαίνει μεγαλύτερος χρόνος επαφής μεταξύ του διαλύτη και του αερίου που τροφοδοτείται, βελτιώνοντας κατά συνέπεια την απόδοση της απορρόφησης, εις βάρος ωστόσο του πάγιου κόστους της στήλης [47]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5α, αύξηση του αριθμού των βαθμίδων οδηγεί σε αύξηση της μετατροπής του CO₂, ωστόσο μετά την 5^η βαθμίδα η βελτίωση αυτή φαίνεται να είναι αμελητέα, αφού σχεδόν 100% μετατροπή έχει ήδη επιτευχθεί. Επιπλέον βαθμίδες αυξάνουν το συνολικό κόστος της διεργασίας δίχως να προκαλούν σημαντική διαφορά στο διαχωρισμό. Αναφορικά με την απαίτηση σε διαλύτη, μεγαλύτερη ποσότητα ΜΕΑ στη στήλη απορρόφησης οδηγεί σε αυξημένη απόδοση διαχωρισμού, ωστόσο μεγαλύτερες ροές στο σύστημα συνεπάγονται υψηλότερο πάγιο και λειτουργικό κόστος σε κάθε στάδιο της διεργασίας. Όπως γίνεται αντιληπτό από το Σχήμα 5β, παροχή διαλύτη στο εύρος 0.2 - 0.45 mol CO₂ / mol ΜΕΑ επιτυγχάνει σχετικά σταθερή μετατροπή της τάξης του 99.9% και κατά συνέπεια επιλέγεται να παραμείνει σε αυτό το εύρος. Συμπερασματικά, μια στήλη απορρόφησης πέντε βαθμίδων που λειτουργεί σε 1 bar και 40 °C με παροχή διαλύτη στο εύρος 0.2 - 0.45 mol CO₂ / mol ΜΕΑ είναι η τελική επιλογή σχεδιασμού. Η ακριβής τιμή της ποσότητας του διαλύτη καθορίζεται κατά τη διάρκεια του σχεδιασμού της διεργασίας με κλειστό το ρεύμα της ανακύκλωσης.



Σχήμα 5. Οικονομικά προτιμότερος σχεδιασμός και σημείο λειτουργίας της στήλης απορρόφησης του CO₂ με στόχο τη μεγιστοποίηση της μετατροπής του CO₂: (α) αριθμός βαθμίδων; (β) παροχή MEA

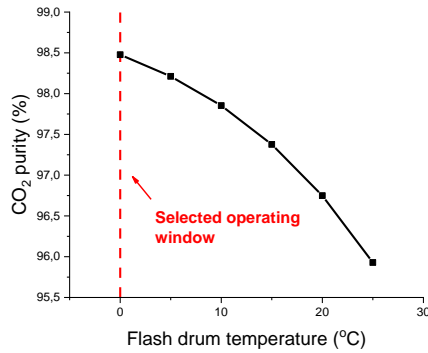
Ο αριθμός βαθμίδων, η θερμοκρασία και η πίεση της στήλης εκρόφησης επιλέγονται με βάση τη βιβλιογραφία να έχουν τις τιμές των 30 βαθμίδων, των 100 °C και των 2 bar αντίστοιχα [38,42,48]. Ο οικονομικά ευνοϊκότερος λόγος αναρροής της στήλης καθορίζεται μέσω αναλύσεων ευαισθησίας. Ως δείκτες απόδοσης ορίζονται α) η μεγιστοποίηση της συνολικής ανάκτησης του CO₂, η οποία ορίζεται ως η ποσότητα του CO₂ που λαμβάνεται μετά το βρόγχο ανακύκλωσης της απορρόφησης προς την ποσότητα του CO₂ που περιέχεται στο ρεύμα τροφοδοσίας του BFG, και β) η ελαχιστοποίηση της ενεργειακής απαίτησης σε θερμές και ψυχρές παροχές. Μεγάλοι λόγοι αναρροής επιτυγχάνουν υψηλή αποδοτικότητα εκρόφησης και κατά συνέπεια υψηλές τιμές ανάκτησης CO₂ για τη διεργασία απορρόφησης και είναι γενικά συνδεδεμένοι με υψηλές τιμές θερμών και ψυχρών παροχών. Ωστόσο, στη συγκεκριμένη διεργασία κλειστού βρόγχου, η προσομοίωση στο Aspen Plus φανερώνει σημαντικές διακυμάνσεις των ενεργειακών απαιτήσεων με την αύξηση του λόγου αναρροής της στήλης, λόγω του γεγονότος ότι αυτή, ως συνέπεια της καλύτερης ανάκτησης διαλύτη που πραγματοποιείται, φαίνεται να μειώνει τη διαφορά μεταξύ του απαιτούμενου ρεύματος αναπλήρωσης καθαρού διαλύτη (MEA make-up stream) και του ρεύματος απόρριψης του διαλύτη που φεύγει από τη στήλη εκρόφησης (purge stream), μειώνοντας έτσι τη συνολική ροή μέσα στο σύστημα. Όλα τα παραπάνω, γίνονται αντιληπτά μέσω του Σχήμα 6. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6α, αύξηση του λόγου αναρροής αυξάνει την ανάκτηση CO₂, ενώ οι θερμές και ψυχρές παροχές δεν έχουν συγκεκριμένη τάση. Ωστόσο, όταν ο λόγος αναρροής ξεπερνάει την τιμή του 25, οι ενεργειακές απαιτήσεις αρχίζουν σταθερά να αυξάνονται, χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά η ανάκτηση. Η σταθερή αύξηση των θερμών και

ψυχρών παροχών για λόγο αναρροής 25 και μεγαλύτερο δικαιολογείται από το γεγονός ότι, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 6β, από την τιμή αυτή και έπειτα, η ποσότητα των ρευμάτων αναπλήρωσης και απόρριψης που απαιτούνται για τη διεργασία παραμένουν σταθερά και η διαφορά μεταξύ τους αναφορικά με τη συνολική τους παροχή σταματά να μειώνεται. Συμπερασματικά, ο λόγος αναρροής ίσος με 25 φαίνεται να είναι ο οικονομικά ευνοϊκότερος για τη στήλη εκρόφησης του CO₂. Ο ρυθμός ροής από τον πυθμένα της στήλης λαμβάνει την τιμή 12.4 kg / kg CO₂ στο ρεύμα BFG, που τελικά οδηγεί σε απαίτηση διαλύτη στη στήλη απορρόφησης ίση με 0.3 mol CO₂ / mol MEA.



Σχήμα 6. (α) Οικονομικά προτιμότερος λόγος αναρροής της στήλης εκρόφησης του CO₂ με στόχο τη μεγιστοποίηση της ανάκτησης CO₂ και την ελαχιστοποίηση της απαιτούμενης θερμής και ψυχρής παροχής; (β) επίδραση του λόγου αναρροής της στήλης εκρόφησης CO₂ στην ποσότητα του ρεύματος αναπλήρωσης διαλύτη (make-up stream) και του ρεύματος απόρριψης διαλύτη (purge stream)

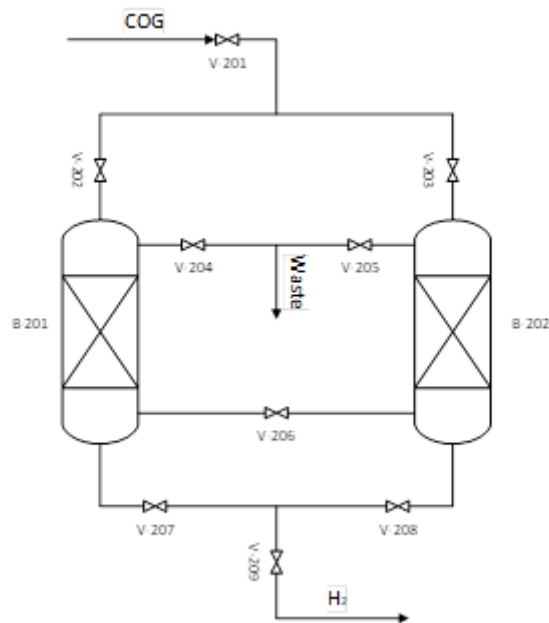
Όλα τα πειραματικά αποτελέσματα από τον αντιδραστήρα NPD συλλέχθηκαν με χρήση καθαρού και ξηρού CO₂ στην τροφοδοσία. Το προϊόν κορυφής της στήλης εκρόφησης είναι ένα μίγμα CO₂ και νερού, συνεπώς απαιτείται επιπλέον ένα ενδιάμεσο στάδιο απομάκρυνσης νερού. Ο διαχωρισμός αυτός πραγματοποιείται στο απλό δοχείο εκτόνωσης V-101. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, η προδιαγραφή σχεδιασμού για την καθαρότητα του CO₂ είναι 98.5%, αφού οι ακαθαρσίες αποτελούνται από CO και νερό, που είναι τα δύο προϊόντα της αντίστροφης αντίδρασης μετάθεσης νερού και θεωρείται πως δεν επηρεάζουν τα πειράματα. Η 98.5% καθαρότητα του ρεύματος CO₂ επιτυγχάνεται όταν το δοχείο εκτόνωσης λειτουργεί σε θερμοκρασία κάτω από 0 °C, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.



Σχήμα 7. Θερμοκρασία δοχείου εκτόνωσης προκειμένου να επιτευχθεί καθαρότητα 98.5% στο ρεύμα CO₂

3.3. Ανάκτηση H₂ μέσω προσρόφησης μεταβαλλόμενης πίεσης

Ο διαχωρισμός του H₂ από το ρεύμα τροφοδοσίας COG πραγματοποιείται με τη μέθοδο της προσρόφησης μεταβαλλόμενης πίεσης (pressure swing adsorption, PSA) σε ενεργό άνθρακα. Το μίγμα της τροφοδοσίας διέρχεται υπό πίεση μέσα από μια στήλη που περιέχει μια προσροφίτικη κλίνη από ενεργό άνθρακα, ο οποίος έλκει ισχυρότερα τα CH₄, CO και C₂H₄ από το H₂, συνεπώς ένα κλάσμα των συστατικών αυτών παραμένει στην κλίνη και έτσι το αέριο στην έξοδο είναι πιο πλούσιο σε H₂. Όταν η κλίνη φτάσει στη μέγιστη χωρητικότητά της, αναγεννάται με μείωση της πίεσης. Η διεργασία προσομοιώνεται στο Aspen Adsorption V11 και αποτελείται από δύο ίδιες στήλες που λειτουργούν σε τέσσερις χρόνους, επιτρέποντας σχεδόν συνεχή παραγωγή H₂ (Σχήμα 8).



Σχήμα 8. Διάγραμμα ροής της διεργασίας προσρόφησης μεταβαλλόμενης πίεσης για την ανάκτηση του H₂

Η προσρόφηση πραγματοποιείται σε πίεση 9.8 bar και θερμοκρασία 25 °C, οι οποίες είναι τυπικές τιμές για τη διεργασία [49]. Η προσομοίωση στο Aspen Adsorption V11 πραγματοποιείται για σταθερή παροχή GOG στην είσοδο ίση με 28.8 kmol/h. Ο χρόνος προσρόφησης τίθεται ίσος με 70 s, ενώ ο χρόνος αλλαγής πίεσης ίσος με 10 s. Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται στη μοντελοποίηση για την προσροφτική κλίση του ενεργού άνθρακα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5. Χαρακτηριστικά της κλίσης ενεργού άνθρακα για τη διεργασία της προσρόφησης μεταβαλλόμενης πίεσης για δέσμευση του H₂ [50]

Μέσο μέγεθος σωματιδίων (cm)	Πυκνότητα σωματιδίων (g/cm ³)	Πυκνότητα κλίσης (g/cm ³)	Πορώδες κλίσης
0.115	0.85	0.482	0.433

Η ισόθερμη προσρόφησης που χρησιμοποιείται είναι η ισόθερμη Langmuir, στην παρακάτω μορφή [51]:

$$q = \frac{q_m BP}{1 + BP} \quad (28)$$

Οι παράμετροι του μοντέλου Langmuir και οι συντελεστές μεταφοράς μάζας k_i για τα συστατικά του μίγματος τροφοδοσίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 6. Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας του C₂H₄ σε ενεργό άνθρακα δεν είναι διαθέσιμος στη βιβλιογραφία, ωστόσο μετά από σύντομη

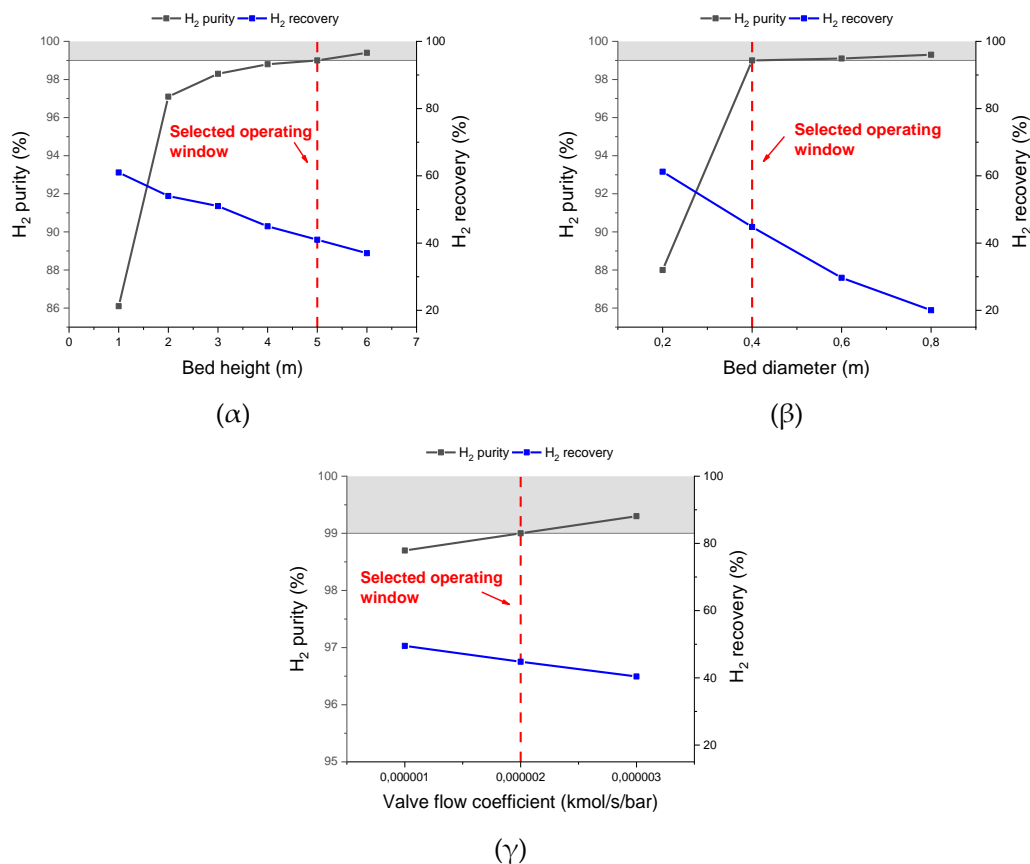
ανάλυση ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκε, παρουσιάζεται να μην επηρεάζει τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, λόγω και του γεγονότος ότι η περιεκτικότητα του στο ρεύμα τροφοδοσίας είναι πολύ μικρή.

Πίνακας 6. Παράμετροι της ισόθερμης Langmuir [51–53] και συντελεστές μεταφοράς μάζας [49] σε ενεργό άνθρακα για το H₂, το CH₄, το CO και το C₂H₄

	q_m (mmol/g)	B (1/bar)	k (1/s)
H ₂	16.71	0.0012	0.700
CH ₄	5.75	0,15	0.195
CO	2.35	0,27	0.150
C ₂ H ₄	6.30	0.12	-

Η καθαρότητα του παραγόμενου H₂ απαιτείται να είναι μεγαλύτερη του 99.0% προκειμένου οι προσομοιώσεις να προσαρμόζονται επιτυχώς στην πειραματική διαδικασία. Συνεπώς, ο οικονομικά επικρατέστερος σχεδιασμός και συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας καθορίζεται μέσω των αναλύσεων ευαισθησίας που παρουσιάζονται στο Σχήμα 9, λαμβάνοντας επίσης υπόψη την ανάκτηση του H₂. Το ύψος και η διάμετρος της κλίνης έχουν επίδραση τόσο στην καθαρότητα όσο και στην ανάκτηση του προϊόντος, καθώς μεγαλύτερη ποσότητα προσροφητικού μπορεί να δεσμεύσει μεγαλύτερο ποσοστό όλων των συστατικών που περιέχονται στο μίγμα τροφοδοσίας. Επομένως, μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερη καθαρότητα του ρεύματος H₂, όμως προκαλεί μειωμένη ανάκτηση H₂, αφού προσροφούνται περισσότερο όχι μόνο τα ανεπιθύμητα συστατικά της τροφοδοσίας, αλλά και το H₂. Επιπροσθέτως, μεγάλη ποσότητα προσροφητικού συσχετίζεται με μεγαλύτερο πάγιο κόστος για τη διεργασία. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9α, για τη δεδομένη παροχή τροφοδοσίας, 99.0% καθαρότητα επιτυγχάνεται για κλίνες ψηλότερες από 5 m. Για μεγαλύτερα ύψη, δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη διαφορά στην καθαρότητα του προϊόντος, τη στιγμή που η ανάκτηση επηρεάζεται σημαντικά. Η ίδια παρατήρηση μπορεί να γίνει και για τη διάμετρο της κλίνης (Σχήμα 9β), για την οποία 99.0% καθαρότητα H₂ επιτυγχάνεται για τιμές μεγαλύτερες από 0.4 m, χωρίς σημαντική μεταβολή για μεγαλύτερες διαμέτρους, σε αντίθεση με την ανάκτηση H₂, η οποία μειώνεται ραγδαία. Στο Σχήμα 9γ, παρουσιάζεται η επίδραση του συντελεστή ροής της βαλβίδας εκκένωσης V-206 στην καθαρότητα και την ανάκτηση του H₂. Και τα δύο μεγέθη έχουν γραμμική εξάρτηση με μικρή κλίση και 99.0% καθαρότητα προκύπτει όταν εφαρμόζεται συντελεστής ροής 2×10⁻⁶ kmol/s/bar. Τελικά, για παροχή εισόδου 28.8 kmol/h, οι δύο προσροφητικές κλίνες επιλέγονται να έχουν ύψος 5 m και διάμετρο 0.4 m, ενώ ο

συντελεστής ροής της βαλβίδας εκκένωσης που συνδέει τις δύο κλίνες επιλέγεται να έχει την τιμή 2×10^{-6} kmol/s/bar.

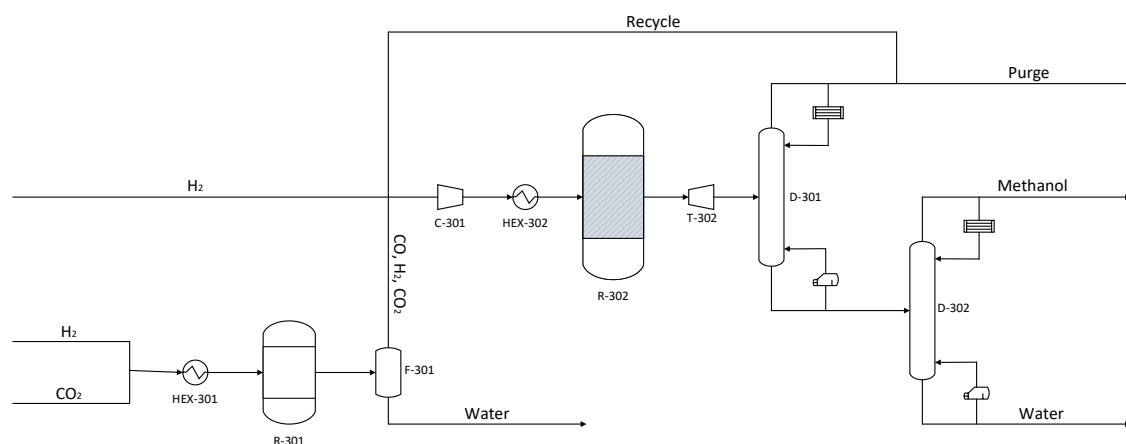


Σχήμα 9. Οικονομικά προτιμότερος σχεδιασμός και συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας προσρόφησης μεταβαλλόμενης πίεσης για την ανάκτηση H₂ από COG με στόχο την επίτευξη 99.0% καθαρότητα H₂ και μεγιστοποίηση της ανάκτησης του H₂: (α) ύψος κλίνης; (β) διάμετρος κλίνης; (γ) συντελεστής ροής βαλβίδας εκκένωσης

3.4. Αντίστροφη αντίδραση μετάθεσης νερού και μονάδα παραγωγής μεθανόλης

Αναφορικά με την αντίστροφη αντίδραση μετάθεσης νερού (RWGS) και την αντίδραση σύνθεσης μεθανόλης, πραγματοποιούνται οκτώ διαφορετικές προσομοιώσεις στο περιβάλλον προσομοίωσης του Aspen Plus V11, για κάθε ένα από τα διαφορετικά παράθυρα λειτουργίας του NPD αντιδραστήρα (Πίνακας 1). Το διάγραμμα ροής της συνολικής διεργασίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 10. Τα ρεύματα CO₂ και H₂, όπως λαμβάνονται από τις διεργασίες απορρόφησης και προσρόφησης μεταβαλλόμενης πίεσης αντίστοιχα, τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα πλάσματος R-301 με λόγο τροφοδοσίας H₂:CO₂ 1:1 (για τα παράθυρα λειτουργίας 1 έως 4 του

NPD αντιδραστήρα) ή 3:1 (για τα παράθυρα λειτουργίας 5 έως 8 του NPD αντιδραστήρα). Η μοριακή μετατροπή κατά την αντίδραση σε κάθε περίπτωση εισάγεται στο μοντέλο αντιδραστήρα RSTOIC του Aspen Plus, προκειμένου να προσομοιωθούν τα πειράματα. Αφού διαφορετική μετατροπή του CO₂ στην αντίστροφη αντίδραση μετάθεσης νερού συνεπάγεται διαφορετική κατανάλωση H₂ και κατά συνέπεια διαφορετική ποσότητα H₂ στο ρεύμα εξόδου του NPD αντιδραστήρα, απαιτείται διαφορετική ποσότητα H₂ να προστεθεί στον αντιδραστήρα σύνθεσης μεθανόλης (R-302) για κάθε παράθυρο λειτουργίας προκειμένου ο λόγος τροφοδοσίας σε αυτόν H₂/(CO₂+CO) να λαμβάνει την τιμή 3.0. Το ρεύμα προϊόντος της αντίστροφης αντίδρασης μετάθεσης νερού πρέπει να υποστεί μια διεργασία απομάκρυνσης νερού (F-301) πριν εισέλθει στον αντιδραστήρα μεθανόλης, λόγω του γεγονότος ότι η παρουσία νερού μειώνει την παραγωγή μεθανόλης. Το δοχείο εκτόνωσης F-301 λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση και η θερμοκρασία του επιλέγεται για κάθε παράθυρο λειτουργίας του NPD αντιδραστήρα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται 0.002 μοριακό κλάσμα νερού στην είσοδο του αντιδραστήρα σύνθεσης μεθανόλης. Ο αντιδραστήρας σύνθεσης μεθανόλης ακολουθείται από μια αποστακτική στήλη (D-301), στην οποία το νερό και η μεθανόλη διαχωρίζονται από τα αέρια που δεν αντέδρασαν, τα οποία ανακυκλώνονται στον αντιδραστήρα, ενώ το 5% απομακρύνεται ως ρεύμα απόρριψης για να αποφευχθεί πιθανή συσσώρευση χημικών ουσιών [54,55]. Το νερό και η μεθανόλη στη συνέχεια διαχωρίζονται σε μια δεύτερη αποστακτική στήλη (D-302), προκειμένου να παραχθεί μεθανόλη 99.85% κατά βάρος.



Σχήμα 10. Διάγραμμα ροής της διεργασίας σύνθεσης μεθανόλης μέσω αντίστροφης αντίδρασης μετάθεσης νερού

Πίνακας 7. Θερμοκρασία δοχείου εκτόνωσης F-301 για κάθε NPD παράθυρο λειτουργίας

NPD παράθυρο λειτουργίας	Θερμοκρασία δοχείου εκτόνωσης F-301 (°C)
1	21.5
2	20.5
3	19.0
4	16.5
5	6.5
6	2.5
7	1.5
8	-3.5

Ο μηχανισμός της υδρογόνωσης του CO₂ και του CO προς σχηματισμό μεθανόλης σε καταλύτη Cu-ZnO-Al₂O₃, βασίζεται σε τρεις αντιδράσεις [15]:



Για τις προσομοιώσεις χρησιμοποιείται το κινητικό μοντέλο των Bussche και Froment [56], το οποίο θεωρεί πως η αντίδραση μεταξύ H₂ και CO₂ είναι το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό και συνδυάζει τους ρυθμούς τόσο της σύνθεσης μεθανόλης, όσο και της αντίδρασης μετάθεσης νερού που λαμβάνει χώρα:

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_1 \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} \left[1 - \frac{1}{K_{p,1}} \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^3} \right) \right]}{\left[1 + K'_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right) + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} \right]^3} \quad (32)$$

$$r_{\text{WGS}} = k_2 \frac{P_{\text{CO}_2} \left[1 - K_{p,2} \left(\frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}} \right) \right]}{\left[1 + K'_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right) + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} \right]} \quad (33)$$

Οι κινητικές σταθερές, οι σταθερές προσρόφησης και οι σταθερές ισορροπίας δίνονται ως παρακάτω [56]:

$$k_1 [\text{kmol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \text{ s bar}^2)] = 1.07 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{36696}{RT}\right) \quad (34)$$

$$k_2 [\text{kmol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \text{ s bar})] = 1.22 \times 10^7 \exp\left(-\frac{94765}{RT}\right) \quad (35)$$

$$\sqrt{K_{H_2}} (\text{bar}^{-0.5}) = 0.499 \exp\left(\frac{17197}{RT}\right) \quad (36)$$

$$K_{H_2O} (\text{bar}^{-0.5}) = 6.62 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{124119}{RT}\right) \quad (37)$$

$$K'_{H_2O} = 3453.38 \quad (38)$$

$$\ln K_{p,1} = \frac{4213}{T} - 5.752 \ln T - 1.707 \times 10^{-3} T + 2.682 \times 10^{-6} T^2 - 7.232 \times 10^{-10} T^3 + 17.6 \quad (39)$$

$$\ln K_{p,2} = \frac{2167}{T} - 0.5194 \log T + 1.037 \times 10^{-3} T - 2.331 \times 10^{-7} T^2 - 1.2777 \quad (40)$$

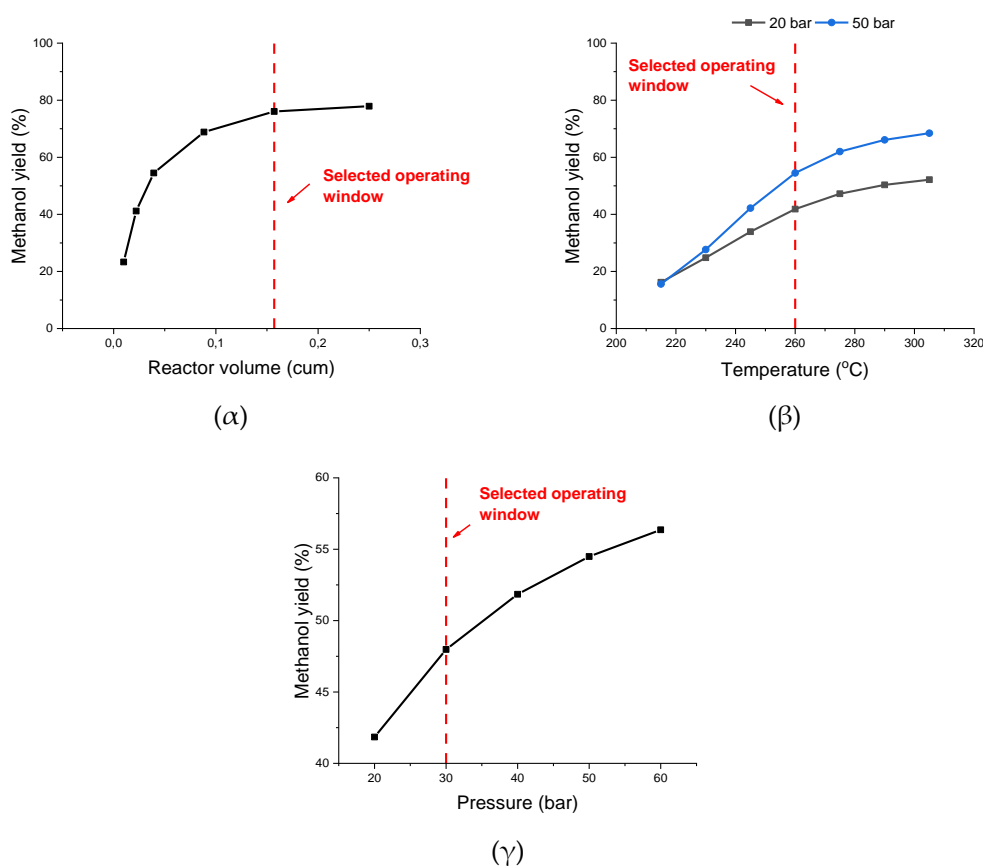
Ο αντιδραστήρας σύνθεσης μεθανόλης προσομοιώνεται στο Aspen Plus V11 με το μοντέλο RPlug. Οι προσομοιώσεις διεκπεραιώνονται για παροχή 100 kmol/h BFG, η οποία, με βάση την επιτυγχανόμενη ανάκτηση και καθαρότητα CO₂ κατά τη διεργασία της απορρόφησης με μονοαιθανολαμίνη, ισούται με τροφοδοσία 18.9 kmol/h CO₂ στον αντιδραστήρα NPD.

Ο οικονομικά προτιμότερος σχεδιασμός (όγκος αντιδραστήρα) και λειτουργικές συνθήκες για τη διεργασία (θερμοκρασία και πίεση) καθορίζονται μέσω των αναλύσεων ευαισθησίας του Σχήμα 11. Ως δείκτης απόδοσης τίθεται η μεγιστοποίηση της απόδοσης, η οποία εκφράζεται ως:

$$Y_{CH_3OH} = \frac{\dot{F}_{CH_3OH}}{(\dot{F}_{CO_2} + \dot{F}_{CO})_{in}} \quad (41)$$

\dot{F}_{CH_3OH} είναι η μοριακή ροή της μεθανόλης στην έξοδο του αντιδραστήρα, ενώ $(\dot{F}_{CO_2} + \dot{F}_{CO})_{in}$ είναι το άθροισμα των μοριακών ροών του CO₂ και του CO που τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα. Μεγάλος όγκος συνεπάγεται μεγάλο χρόνο παραμονής των αντιδρώντων αερίων και συνεπώς αυξάνει τη μοριακή μετατροπή και την απόδοση, ωστόσο οδηγεί σε αυξημένο πάγιο κόστος. Για όγκους μεγαλύτερους από 0.157 m³ (σωληνοειδής αντιδραστήρας με μήκος 5 m και διάμετρο 0.2 m), η έκταση της αντίδρασης είναι πρακτικά σταθερή για τις δεδομένες τιμές των προσομοιώσεων και επομένως ο σχεδιασμός αυτός θεωρείται ο οικονομικά ευνοϊκότερος (Σχήμα 11α). Η επίδραση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα R-302 παρουσιάζεται στο Σχήμα 11β. Παρότι οι αντιδράσεις υδρογόνωσης του CO₂ και του CO προς παραγωγή μεθανόλης είναι εξώθερμες, συνεπώς αύξηση της θερμοκρασίας θα τις ωθούσε προς τα αριστερά, το σύστημα φέρεται να εξαρτάται από την κινητική και, για σταθερούς χρόνους παραμονής, η παραγωγή μεθανόλης στην πραγματικότητα ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι αναλύσεις ευαισθησίας τόσο για την πίεση λειτουργίας των 20 bar όσο και για την πίεση λειτουργίας των 50 bar

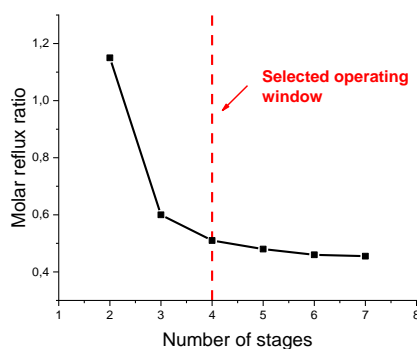
φανερώνουν ότι η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της μεθανόλης ξεκινάει να μειώνεται σημαντικά μετά τους 260 °C. Εφόσον υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας συνδέονται με υψηλά λειτουργικά κόστη, η ενδιαμέση τιμή των 260 °C θεωρείται η οικονομικά ευνοϊκότερη. Ομοίως, με βάση το Σχήμα 11γ, για την αντίδραση σύνθεσης μεθανόλης επιλέγεται η πίεση λειτουργίας των 30 bar, αφού στην τιμή αυτή παρατηρείται αλλαγή στην κλίση του διαγράμματος πίεσης – απόδοσης, και η συμπίεση αποτελεί μια εξαιρετικά κοστοβόρα διεργασία. Στη βιβλιογραφία, χρησιμοποιούνται πολύ κοντινές τιμές πίεσης και θερμοκρασίας [15,16].



Σχήμα 11. Οικονομικά προτιμότερος σχεδιασμός και συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα σύνθεσης μεθανόλης με στόχο τη μεγιστοποίηση της απόδοσης της μεθανόλης: (α) όγκος αντιδραστήρα; (β) θερμοκρασία; (γ) πίεση

Αναφορικά με την πρώτη αποστακτική στήλη (D-301), ως προδιαγραφή σχεδιασμού τίθεται 75.0% ανάκτηση μεθανόλης στον πυθμένα. Η μεθανόλη που δεν ανακτάται, μαζί με τα CO₂, CO και H₂ που δεν αντέδρασαν και μια μικρή ποσότητα νερού, ανακυκλώνονται στον αντιδραστήρα σύνθεσης μεθανόλης (R-302). Η στήλη λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση. Διατηρώντας σταθερό το ρεύμα τροφοδοσίας της

στήλης, κατασκευάζεται διάγραμμα των θεωρητικών βαθμίδων που απαιτούνται για το διαχωρισμό ως συνάρτηση του λόγου αναρροής (Σχήμα 12). Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, για τρεις ή λιγότερες βαθμίδες, η μεταβολή στον απαιτούμενο λόγο αναρροής είναι σημαντική, τη στιγμή που η προσθήκη περισσότερων από 4 βαθμίδες στη στήλη δε μειώνει αξιοσημείωτα τον απαιτούμενο λόγο αναρροής για το διαχωρισμό, συνεπώς μια στήλη τεσσάρων βαθμίδων επιλέγεται ως οικονομικά προτιμότερη.



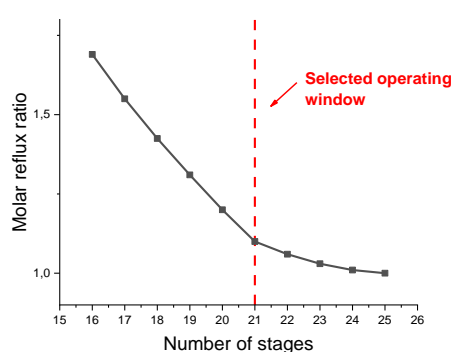
Σχήμα 12. Διάγραμμα απαιτούμενου αριθμού βαθμίδων ως συνάρτηση του λόγου αναρροής για την αποστακτική στήλη D-301

Για κάθε ένα από τα παράθυρα λειτουργίας του NPD αντιδραστήρα, ο λόγος αναρροής της αποστακτικής στήλης D-301 τίθεται ίσος με 0.5, ενώ ο λόγος αποστάγματος προς τροφοδοσία καθορίζεται έτσι ώστε να ικανοποιείται η προδιαγραφή σχεδιασμού του 75.0% στην ανάκτηση μεθανόλης. Οι λόγοι αποστάγματος προς τροφοδοσία, καθώς και οι θερμοότητες που δίνονται στον αναβραστήρα και η θερμοότητες που απάγεται από το συμπυκνωτήρα της στήλης παρουσιάζονται στον Πίνακα 8. Η λειτουργία της αποστακτικής στήλης προσομοιώνεται στο Aspen Plus V11 με το μοντέλο RadFrac.

Πίνακας 8. Λόγοι αποστάγματος προς τροφοδοσία και θερμοότητες αναβραστήρα και συμπυκνωτήρα της αποστακτικής στήλης D-301 για κάθε NPD παράθυρο λειτουργίας

NPD παράθυρο λειτουργίας	Λόγος αποστάγματος προς τροφοδοσία (%)	Θερμότητα αναβραστήρα (kW)	Θερμότητα συμπυκνωτήρα (kW)
1	88.7	2213.8	2656.3
2	87.2	1839.0	2226.7
3	85.4	1536.0	1885.2
4	81.5	1091.2	1392.7
5	85.7	1572.2	1925.9
6	80.8	1026.1	1320.9
7	79.2	913.9	1198.9
8	71.9	539.7	793.1

Ο τελικός καθαρισμός της μεθανόλης λαμβάνει χώρα σε μια δεύτερη αποστακτική στήλη (D-302), όπου διαχωρίζεται από το νερό. Σε κάθε περίπτωση, απαιτούνται 99.9% ανάκτηση και 99.85% καθαρότητα κατά βάρος. Το διάγραμμα του αριθμού βαθμίδων συναρτήσει του λόγου αναρροής για το διαχωρισμό, το οποίο κατασκευάζεται για μια σύσταση ενδιάμεση εκείνης των οκτώ NPD παραθύρων λειτουργίας, παρουσιάζεται στο Σχήμα 13. Η τιμή του αριθμού βαθμίδων για την οποία παρατηρείται αλλαγή στην κλίση του διαγράμματος είναι η 21^η βαθμίδα, συνεπώς 21 βαθμίδες επιλέγονται για τη στήλη ως οικονομικά προτιμότερες.



Σχήμα 13. Διάγραμμα απαιτούμενου αριθμού βαθμίδων ως συνάρτηση του λόγου αναρροής για την αποστακτική στήλη D-302

Για καθένα από τα NPD παράθυρα λειτουργίας, ο λόγος αναρροής και η θερμοότητα του αναβραστήρα διαμορφώνονται ώστε να ικανοποιούν τις προδιαγραφές σχεδιασμού. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον

Πίνακα 9. Η λειτουργία της αποστακτικής στήλης προσομοιώνεται στο Aspen Plus V11 με το μοντέλο RadFrac.

Πίνακας 9. Λόγοι αναρροής και θερμοότητες αναβραστήρα και συμπυκνωτήρα της αποστακτικής στήλης D-302 για κάθε NPD παράθυρο λειτουργίας

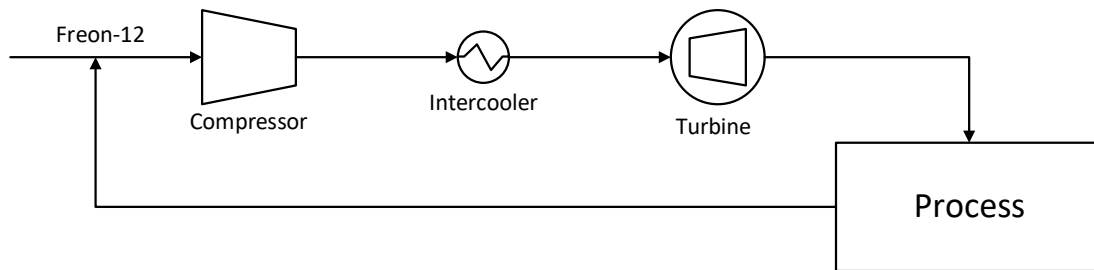
NPD παράθυρο λειτουργίας	Λόγος αναρροής	Θερμότητα αναβραστήρα (kW)	Θερμότητα συμπυκνωτήρα (kW)
1	1.10	297.2	290.0
2	1.05	304.6	298.9
3	1.01	310.5	305.8
4	0.95	318.3	314.9
5	1.01	310.2	305.4
6	0.94	319.6	316.3
7	0.92	321.4	318.5
8	0.86	325.2	323.1

3.5. Ενεργειακή ολοκλήρωση

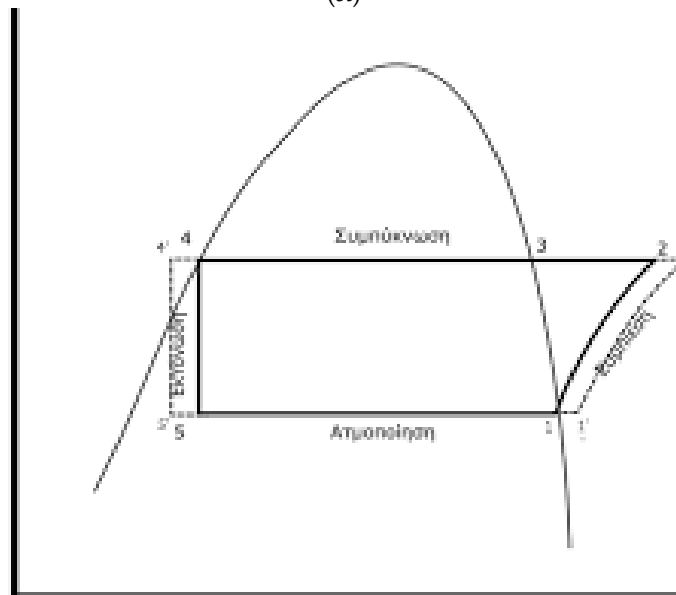
Προκειμένου να προσομοιωθεί ένα πιο ρεαλιστικό βιομηχανικό περιβάλλον, πραγματοποιείται ενεργειακή ολοκλήρωση με ανάλυση κόμβου ανάσχεσης ώστε να επιτευχθεί ελάχιστη απαιτούμενη εξωτερική παροχή ενέργειας κατά τη συνολική διεργασία. Η ελάχιστη θερμοκρασιακή διαφορά για εναλλαγή θερμότητας (ΔT_{\min}) έχει οριστεί στους 10 °C. Σε όλα τα διαφορετικά παράθυρα λειτουργίας του αντιδραστήρα NPD, έντεκα θερμά και οκτώ ψυχρά ρεύματα αντιστοιχίζονται μεταξύ τους για να μειωθεί η κατανάλωση ενέργειας. Τα μεγάλα σύνθετα διαγράμματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 15.

Και στις οκτώ περιπτώσεις, ατμός χαμηλής πίεσης (LP steam) χρησιμοποιείται ως θερμή παροχή, αφού μετά την εσωτερική εναλλαγή θερμότητας μεταξύ ρευμάτων, θέρμανση απαιτείται μόνο για τη στήλη εκρόφησης της διεργασίας απορρόφησης του CO₂, ο αναβραστήρας της οποίας λειτουργεί στους 148.6 °C. Το σημείο βρασμού του νερού σε πίεση 5 bar είναι 152 °C και αφού η ΔT_{\min} ισούται με 10 °C, ο ατμός χρησιμοποιείται σε πίεση 5 bar και 158.6 °C. Ως ψυκτικό μέσο για τα ρεύματα της διεργασίας που έχουν θερμοκρασία μεγαλύτερη από 35 °C χρησιμοποιείται νερό. Το νερό παρέχεται στους 25 °C και για την προσομοίωση θεωρείται αύξηση θερμοκρασίας 5 °C.

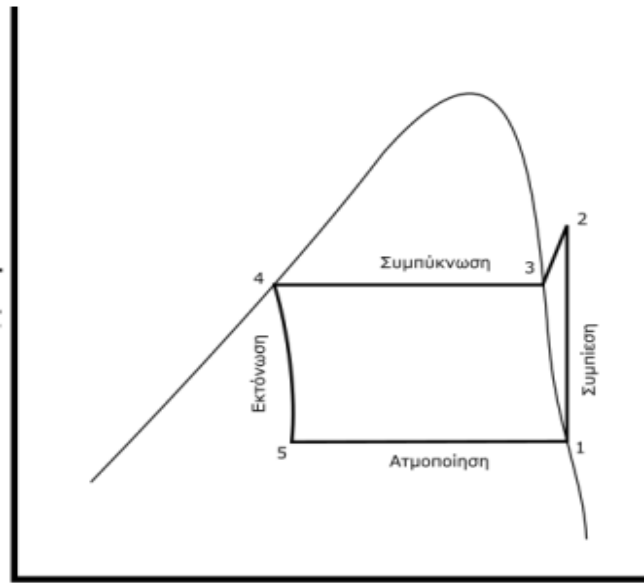
Για χαμηλότερες θερμοκρασίες, χρησιμοποιείται ψυκτικό κύκλο με freon-12 ως ψυκτικό μέσο. Το ψυκτικό συμπιέζεται στα 5 bar και ψύχεται από 30 °C σε 15.7 °C πρώτου εκτονωθεί ξανά σε ατμοσφαιρική πίεση. Μέσω αυτής της διεργασίας, λαμβάνεται ψυκτικό θερμοκρασίας -30 °C το οποίο επαρκεί για να χρησιμοποιηθεί ως εξωτερική ψυχή παροχή στη διεργασία. Το ψυκτικό κύκλο παρουσιάζεται στο Σχήμα 14.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 14. Ψυκτικό κύκλο Freon-12 που χρησιμοποιείται ως εξωτερική ψυχρή παροχή για τη διεργασία: (α) διάγραμμα ροής; (β) διάγραμμα πίεσης – ενθαλπίας; (γ) διάγραμμα θερμοκρασίας – εντροπίας [57]

Στα Σχήματα 14β και 14γ παρουσιάζονται τα διαγράμματα πίεσης – ενθαλπίας και θερμοκρασίας – εντροπίας του κύκλου. Τα χαρακτηριστικά των σημείων 1 έως 5 που απεικονίζονται σε αυτά, αναγράφονται στον Πίνακα 10. Με βάση τα χαρακτηριστικά αυτά, από τη θερμότητα ψύξης, Q_L , που απαιτείται για κάθε NPD παράθυρο λειτουργίας, εξάγεται η απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια, W_{in} , ως εξής:

$$\dot{m} = \frac{Q_L}{h_1 - h_5} \quad (42)$$

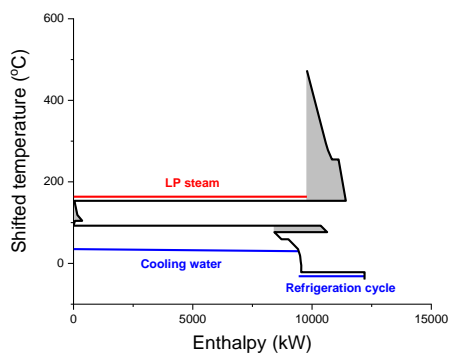
$$W_{in} = \dot{m}(h_2 - h_1) \quad (43)$$

όπου \dot{m} η μοριακή παροχή του ψυκτικού.

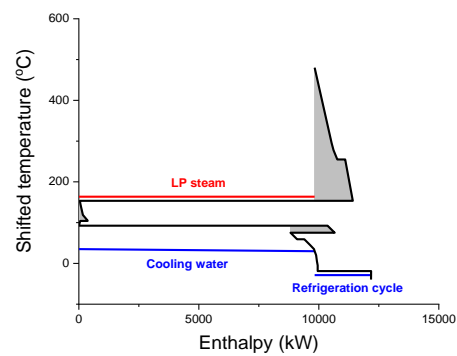
Πίνακας 10. Σημεία του ψυκτικού κύκλου Freon-12 που χρησιμοποιείται ως εξωτερική ψυχρή παροχή για τη διεργασία

Σημείο	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (bar)	Ενθαλπία (kJ/kg)
1	-30	1	338.9
2	30	5	369.1
4	15.7	5	214.9
5	-30	1	214.9

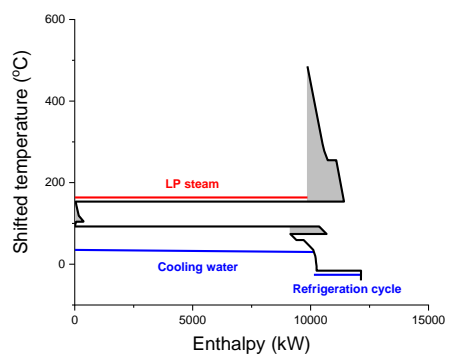
Μετά την ενεργειακή ολοκλήρωση για όλα τα NPD παράθυρα λειτουργίας, οι θερμές και ψυχρές παροχές που απαιτούνται για τη διεργασία εκφρασμένες ως προς μονάδα τροφοδοσίας CO₂ παρουσιάζονται στον Πίνακα 11.



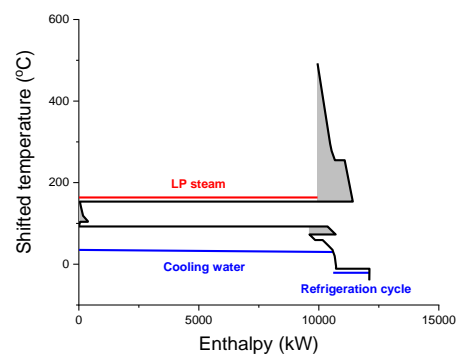
(α)



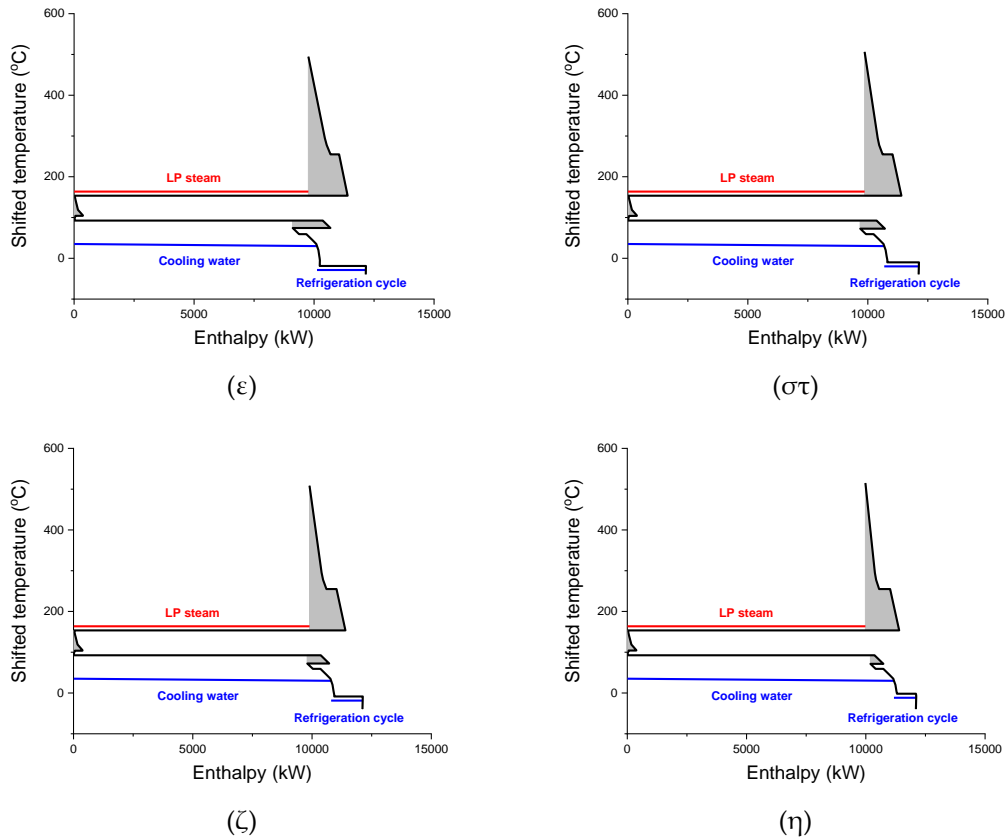
(β)



(γ)



(δ)



Σχήμα 15. Μεγάλα σύνθετα γραφήματα για τη συνολική διεργασία: (α) NPD παράθυρο λειτουργίας 1; (β) NPD παράθυρο λειτουργίας 2; (γ) NPD παράθυρο λειτουργίας 3; (δ) NPD παράθυρο λειτουργίας 4; (ε) NPD παράθυρο λειτουργίας 5; (στ) NPD παράθυρο λειτουργίας 6; (ζ) NPD παράθυρο λειτουργίας 7; (η) NPD παράθυρο λειτουργίας 8

4. Αποτελέσματα και συζήτηση

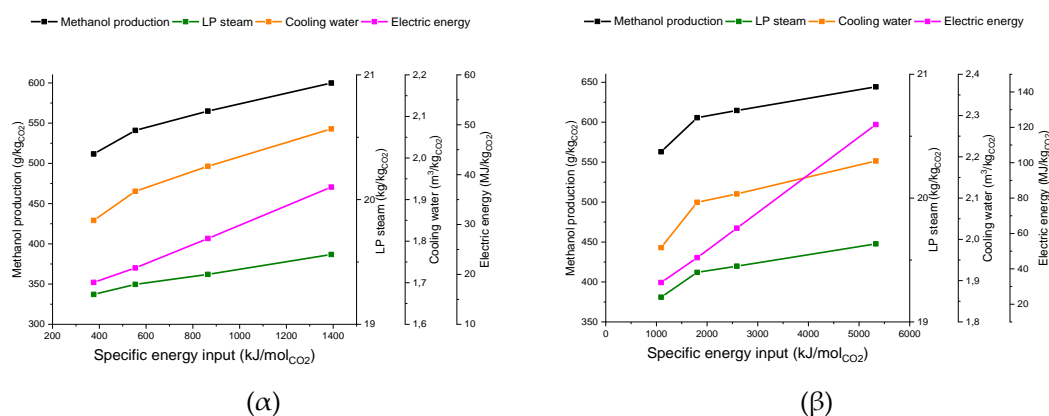
Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εξαγωγή συμπερασμάτων για τη βελτιστοποίηση της λειτουργίας αντιδραστήρων πλάσματος στα πλαίσια της χρησιμοποίησής τους για την παραγωγή μεθανόλης. Πιο συγκεκριμένα, εξετάζεται η επίδραση βασικών λειτουργικών παραμέτρων του αντιδραστήρα, όπως ο λόγος τροφοδοσίας $H_2:CO_2$ και η παροχή ενέργειας, στη συνολική απόδοση της διεργασίας. Ως βασικοί δείκτες αποδοτικότητας της διεργασίας ορίζονται η παραγωγή μεθανόλης, η συνολική απαίτηση σε ηλεκτρική ενέργεια και οι απαιτήσεις σε ατμό θέρμανσης και νερό ψύξης.

Τα τελικά αποτελέσματα των προσομοιώσεων εκφρασμένα ως προς $kg CO_2$ που τροφοδοτείται παρουσιάζονται στον Πίνακα 11 και το Σχήμα 16. Και στα οκτώ NPD παράθυρα λειτουργίας που εξετάζονται, η απαίτηση σε

τροφοδοσία COG (αναλογική με την απαίτηση σε τροφοδοσία H₂) παρατηρείται να έχει σχεδόν σταθερή τιμή στα 289-290 mol/kgCO₂, ισοδύναμο με 147-148 molH₂/kgCO₂.

Πίνακας 11. Συνολικά αποτελέσματα των προσομοιώσεων της συνολικής διεργασίας παραγωγής μεθανόλης υποβοηθούμενης από πλάσμα παλμικών εκκενώσεων νανοδευτερολέπτου εκφρασμένης ανά kg CO₂ στην τροφοδοσία για κάθε NPD παράθυρο λειτουργίας

NPD παράθυρο λειτουργίας	LP ατμός (kg/kgCO ₂)	Νερό ψύξης (m ³ /kgCO ₂)	Συνολική ηλεκτρική ενέργεια (MJ/kgCO ₂)	Παραγωγή μεθανόλης (g/kgCO ₂)
1	19.24	1.85	18.4	511.7
2	19.32	1.92	21.3	541.0
3	19.40	1.98	27.2	565.0
4	19,56	2.07	37.5	599.9
5	19.20	1.98	32.3	563.0
6	19.40	2.09	46.3	605.6
7	19.45	2.11	63.0	614.7
8	19.63	2.19	121.6	644.3



Σχήμα 16. Διάγραμμα των συνολικών αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων της συνολικής διεργασίας παραγωγής μεθανόλης υποβοηθούμενης από πλάσμα παλμικών εκκενώσεων νανοδευτερολέπτου εκφρασμένης ανά kg: (α) 1:1 H₂:CO₂ λόγος τροφοδοσίας; (β) 3:1 H₂:CO₂ λόγος τροφοδοσίας

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 12, η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας στον αντιδραστήρα πλάσματος φέρεται να αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος της συνολικής απαίτησης σε ηλεκτρική ενέργεια και στις οκτώ περιπτώσεις που εξετάζονται, με το ποσοστό που καταλαμβάνει να αυξάνεται

σημαντικά με την αύξηση της παροχής ενέργειας ανά μονάδα τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα.

Πίνακας 12. Ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνεται στον NPD αντιδραστήρα για κάθε NPD παράθυρο λειτουργίας ως ποσοστό της συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας της διεργασίας

NPD παράθυρο λειτουργίας	Ηλεκτρική ενέργεια στον NPD αντιδραστήρα (% της συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας)
1	44
2	57
3	69
4	81
5	73
6	85
7	89
8	95

Το ποσοστό του CO₂ της τροφοδοσίας που μετατρέπεται σε κάθε NPD παράθυρο λειτουργίας παρουσιάζεται στον Πίνακα 13. Ακόμη και στο παράθυρο λειτουργίας με την μικρότερη ειδική παροχή ενέργειας και μετατροπή CO₂ στον αντιδραστήρα πλάσματος, το συνολικό ποσοστό αξιοποίησης CO₂ αγγίζει το 78%. Το ποσοστό αυτό, για μεγάλη μετατροπή CO₂, της τάξης του 80% όπως αυτή επιτυγχάνεται στο παράθυρο λειτουργίας 8, μπορεί να φτάσει ακόμη και κοντά στο 95%. Θα έπρεπε ωστόσο να σημειωθεί πως η αύξηση του ποσοστού αξιοποίησης CO₂ με την παροχή ενέργειας στον αντιδραστήρα πλάσματος πραγματοποιείται με διαρκώς μειούμενο ρυθμό. Ενδεικτικά, αύξηση της παροχής ενέργειας κατά 106% από το παράθυρο λειτουργίας 7 στο παράθυρο λειτουργίας 8 ισοδυναμεί με αύξηση του ποσοστού αξιοποίησης κατά μόλις 4.4%, τη στιγμή που αύξηση κατά περίπου 47.3% από το παράθυρο λειτουργίας 1 στο παράθυρο λειτουργίας 2 οδηγεί σε αντίστοιχη αύξηση του ποσοστού αξιοποίησης CO₂.

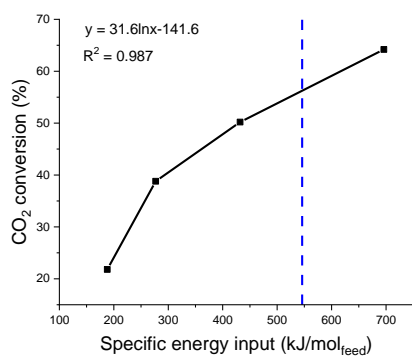
Πίνακας 13. Ποσοστό αξιοποίησης του CO₂ για κάθε NPD παράθυρο λειτουργίας

NPD παράθυρο λειτουργίας	Ποσοστό αξιοποίησης του CO ₂ που τροφοδοτείται στη συνολική διεργασία (%)	Ποσοστό αξιοποίησης του CO ₂ που τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα πλάσματος (%)
1	77.8	76.5
2	81.9	80.9
3	85.0	84.2
4	89.3	88.7
5	84.6	83.8
6	89.9	89.3
7	90.9	90.4
8	94.9	94.1

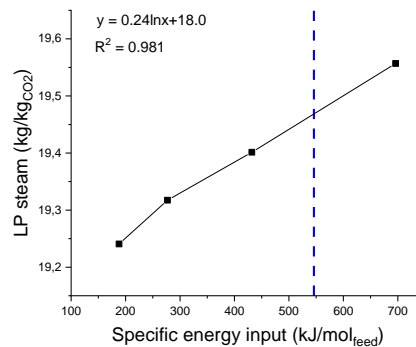
4.1. Επίδραση λόγου τροφοδοσίας H₂:CO₂ στον αντιδραστήρα πλάσματος

Προκειμένου να εξαχθούν αξιόπιστα συμπεράσματα πάνω στον πιο αποδοτικό λόγο τροφοδοσίας H₂:CO₂ στον αντιδραστήρα πλάσματος, κρίνεται απαραίτητη η σύγκριση μεταξύ NPD παραθύρων λειτουργίας με διαφορετικό λόγο τροφοδοσίας και ίδια παροχή ενέργειας ανά μονάδα τροφοδοσίας. Ωστόσο, τέτοιου είδους παράθυρα λειτουργίας δεν προσφέρονται από τα πειραματικά δεδομένα.

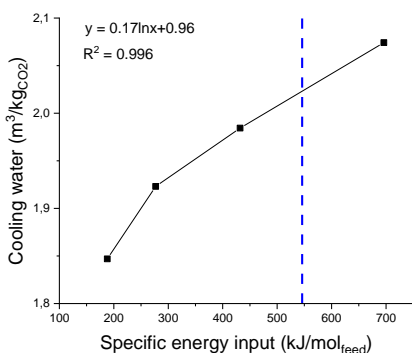
Στο NPD παράθυρο λειτουργίας 5, επιβλήθηκε λόγος τροφοδοσίας H₂:CO₂ 3:1 και παροχή ενέργειας 1092 kJ/mol_{CO₂}. Με εκμετάλλευση της τάσης που παρουσιάζουν τα αποτελέσματα, γίνεται παρεμβολή μεταξύ των NPD παραθύρων λειτουργίας 3 και 4, ώστε να προβλεφθεί η απόδοση της διεργασίας όταν οι λειτουργικές παράμετροι του αντιδραστήρα πλάσματος είναι λόγος τροφοδοσίας H₂:CO₂ 1:1 και παροχή ενέργειας 1092 kJ/mol_{CO₂}, που αντιστοιχεί σε παροχή ενέργειας 546 kJ/mol_{feed}. Για όλα τα παράθυρα λειτουργίας με λόγο τροφοδοσίας H₂:CO₂ ίσο με 1:1 (NPD παράθυρα λειτουργίας 1 έως 4), κατασκευάζονται τα διαγράμματα των αποτελεσμάτων ως συνάρτηση της παροχής ενέργειας στον αντιδραστήρα πλάσματος. Η παρεμβολή γίνεται με εξαγωγή των εξισώσεων που περιγράφουν τις καμπύλες μέσω του αντίστοιχου εργαλείου του Microsoft Office Excel και λύση τους στο σημείο παροχής ενέργειας 546 kJ/mol_{feed}. Τα διαγράμματα και οι εξισώσεις παρουσιάζονται στο Σχήμα 17.



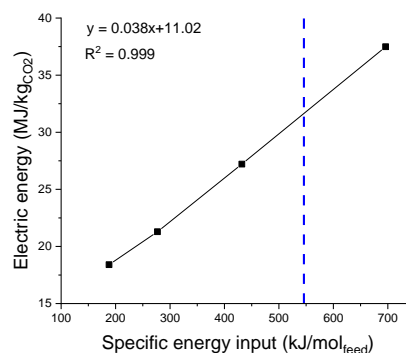
(α)



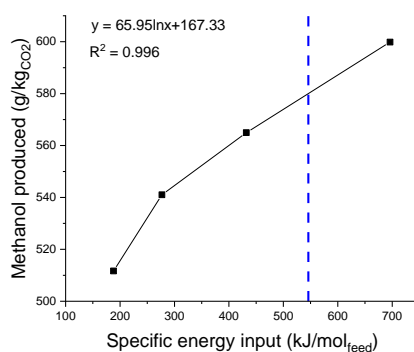
(β)



(γ)



(δ)



(ε)

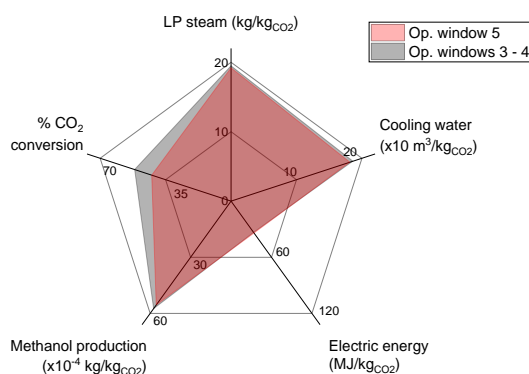
Σχήμα 17. Διαγράμματα για παρεμβολή μεταξύ των NPD παραθύρων λειτουργίας 3 και 4 για σταθερό λόγο τροφοδοσίας H₂:CO₂ 1:1 και μεταβαλλόμενη παροχή ενέργειας: (α) μετατροπή CO₂; (β) LP ατμός; (γ) νερό ψύξης; (δ) ηλεκτρική ενέργεια; (ε) παραγωγή μεθανόλης

Τα αποτελέσματα της παρεμβολής και η σύγκρισή τους με το NPD παράθυρο λειτουργίας 5 παρουσιάζεται στον Πίνακα 14 και το Σχήμα 18. Όπως γίνεται αντιληπτό, η περίπτωση με το χαμηλότερο λόγο H₂:CO₂ επιτυγχάνει υψηλότερη μετατροπή CO₂ στην αντίστροφη αντίδραση μετάθεσης νερού στον αντιδραστήρα πλάσματος, το οποίο εν τέλει οδηγεί σε 3.6% μεγαλύτερη παραγωγή μεθανόλης, απαιτώντας μάλιστα 1.9% λιγότερη ηλεκτρική ενέργεια. Παρότι 2.5% περισσότερο νερό ψύξης και

1.5% περισσότερος ατμός θέρμανσης απαιτούνται με την επιβολή του στοιχειομετρικού λόγου τροφοδοσίας, η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας αποτελεί πάντα τον σημαντικότερο παράγοντα κόστους για διεργασίες υποβοηθούμενες από πλάσμα [58], ενώ ενόψει των πρόσφατων κοινωνικοοικονομικών συνθηκών που αυξάνουν όλο και περισσότερο την τιμή του ρεύματος [59], η απαίτηση για διεργασίες χαμηλότερου ηλεκτρικού κόστους είναι επιτακτική. Επιπροσθέτως, θερμές και ψυχρές παροχές είναι σχετικά εύκολο να παραχθούν μέσα στα όρια μιας βιομηχανίας (όπου υπάρχει πλήθος θερμών και ψυχρών ρευμάτων), σε αντίθεση με το ηλεκτρικό ρεύμα το οποίο συνήθως παρέχεται από εξωτερική πηγή. Όλα τα παραπάνω, σε συνδυασμό με τη σημαντική αύξηση στην παραγωγή του τελικού προϊόντος, ο λόγος 1:1 φαίνεται να είναι προτιμότερος.

Πίνακας 14. Αποτελέσματα παρεμβολής μεταξύ NPD παραθύρων λειτουργίας 3 και 4 και σύγκρισή τους με NPD παράθυρο λειτουργίας 5

	Παρεμβολή μεταξύ NPD παραθύρων λειτουργίας 3 και 4	NPD παράθυρο λειτουργίας 5
$H_2:CO_2$	1	3
Μετατροπή CO_2 %	57.5	49.1
LP ατμός (kg/kg CO_2)	19.48	19.20
Νερό ψύξης (m ³ /kg CO_2)	2.03	1.98
Συνολική ηλεκτρική ενέργεια (MJ/kg CO_2)	31.7	32.3
Παραγωγή μεθανόλης (g/kg CO_2)	583.0	563.0



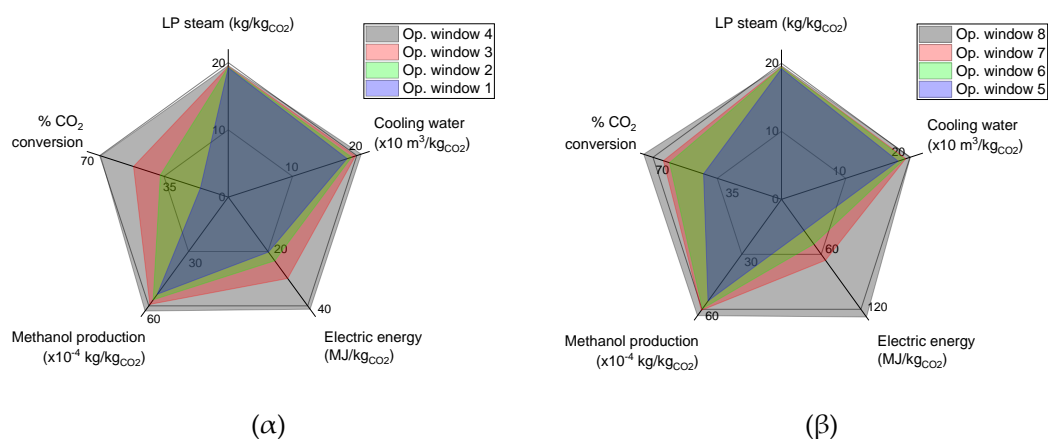
Σχήμα 18. Σύγκριση αποτελεσμάτων παρεμβολής μεταξύ NPD παραθύρων λειτουργίας 3 και 4 και NPD παράθυρο λειτουργίας 5

Όπως φαίνεται στα πειραματικά αποτελέσματα (Πίνακας 1), υψηλότερος λόγος τροφοδοσίας $H_2:CO_2$ έχει τη δυνατότητα να επιτύχει μεγαλύτερη μετατροπή CO_2 στην αντίστροφη αντίδραση μετάθεσης νερού. Συγκεκριμένα, η υψηλότερη τιμή μετατροπής CO_2 που παρατηρείται στην περίπτωση του λόγου 3:1 είναι 79.2% (NPD παράθυρο λειτουργίας 8), κατά πολύ υψηλότερη από την αντίστοιχη για την περίπτωση του 1:1 λόγου τροφοδοσίας, που είναι 64.2% (NPD παράθυρο λειτουργίας 4). Συγκρίνοντας τις δύο αυτές ακραίες περιπτώσεις, στο παράθυρο λειτουργίας 8, 5.3 g μεθανόλης παράγονται ανά MJ συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας που καταναλώνεται, τη στιγμή που η αντίστοιχη τιμή για το παράθυρο λειτουργίας 4 είναι 16.0 g/MJ, το οποίο είναι σημαντικά υψηλότερο. Η περίπτωση με τον 3:1 λόγο τροφοδοσίας παρουσιάζει μόνο ελαφρώς υψηλότερη παραγωγή μεθανόλης όταν αυτή εκφράζεται ως προς μονάδα θερμής παροχής, ψυχρής παροχής, αλλά και BFG και COG που καταναλώνονται. Συνεπώς, η πολύ υψηλή μετατροπή CO_2 που επιτυγχάνεται με περίσσεια H_2 και μεγάλη κατανάλωση ενέργειας στον αντιδραστήρα NPD, φαίνεται να είναι μη οικονομικά συμφέρουσα.

4.2. Επίδραση παροχής ενέργειας στον αντιδραστήρα πλάσματος

Η σύγκριση μεταξύ NPD παραθύρων λειτουργίας με τον ίδιο λόγο τροφοδοσίας $H_2:CO_2$ στην υποβοηθούμενη από πλάσμα αντίστροφη αντίδραση μετάθεσης νερού δείχνει πως η αύξηση της παροχής ηλεκτρικής ενέργειας ανά μονάδα τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής μεθανόλης και την αύξηση της συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας που καταναλώνεται στη διεργασία, όπως ήταν αναμενόμενο. Η απαίτηση σε ηλεκτρική ενέργεια φαίνεται να έχει πιο ραγδαία αύξηση (γραμμική συσχέτιση με την παροχή ενέργειας στον αντιδραστήρα πλάσματος), τη στιγμή που οι θερμές και ψυχρές παροχές, καθώς και η παραγωγή μεθανόλης δείχνουν να έχουν λογαριθμική συμπεριφορά, με διαρκώς μειούμενη κλίση. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του 1:1 λόγου τροφοδοσίας $H_2:CO_2$, από το NPD παράθυρο λειτουργίας 1 έως το NPD παράθυρο λειτουργίας 4, στα οποία παρουσιάζεται αύξηση 270% στην παροχή ενέργειας στον αντιδραστήρα πλάσματος, η παραγωγή μεθανόλης, ο LP ατμός θέρμανσης και το νερό ψύξης αυξάνονται κατά μόνο 17.2%, 1.7% και 11.6% αντίστοιχα, τη στιγμή που η ηλεκτρική ενέργεια αυξάνεται κατά 103.8%. Αντίστοιχα, στην περίπτωση του 3:1 λόγου τροφοδοσίας $H_2:CO_2$, από το NPD παράθυρο λειτουργίας 5 έως το NPD παράθυρο λειτουργίας 8, στα οποία

παρουσιάζεται αύξηση 388% στην παροχή ενέργειας στον αντιδραστήρα πλάσματος, η παραγωγή μεθανόλης, ο LP ατμός θέρμανσης και το νερό ψύξης αυξάνονται κατά μόνο 14.4%, 2.2% και 10.6% αντίστοιχα, τη στιγμή που η ηλεκτρική ενέργεια αυξάνεται κατά 276.5%. Από τα παραπάνω, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η μεγιστοποίηση της μετατροπής στην αντίστροφη αντίδραση μετάθεσης νερού δε θα έπρεπε σε καμία περίπτωση να θεωρείται αναμφισβήτητα η οικονομικά προτιμότερη επιλογή, αλλά αντιθέτως πρέπει να λαμβάνονται πολύ σοβαρά υπόψιν οι αντισταθμίσεις που παρατηρούνται. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται διαγραμματικά στο Σχήμα 19.



Σχήμα 19. Διαγράμματα αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων της συνολικής διεργασίας παραγωγής μεθανόλης υποβοηθούμενης από πλάσμα παλμικών εκκενώσεων νανοδευτερολέπτου εκφρασμένης ανά kg CO₂ στην τροφοδοσία: (α) NPD παράθυρα λειτουργίας 1 έως 4 (λόγος τροφοδοσίας H₂:CO₂ 1:1); (β) NPD παράθυρα λειτουργίας 5 έως 8 (λόγος τροφοδοσίας H₂:CO₂ 3:1)

5. Συμπεράσματα

Η εργασία αφορά το σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση μιας διεργασίας παραγωγής μεθανόλης μέσω αντίστροφης αντίδρασης μετάθεσης νερού υποβοηθούμενης από πλάσμα παλμικών εκκενώσεων νανοδευτερολέπτου για διαφορετικές λειτουργικές παραμέτρους στον αντιδραστήρα πλάσματος, τα αποτελέσματα των οποίων έχουν ληφθεί από πρόσφατα πειράματα. Τα ρεύματα τροφοδοσίας του CO₂ και του H₂ θεωρείται πως δεσμεύονται από δύο ρεύματα που αποτελούν παραπροϊόντα της βιομηχανίας ατσαλιού, η οποία σήμερα παράγει τη μεγαλύτερη ποσότητα CO₂ ανάμεσα σε όλους τους βιομηχανικούς κλάδους, το blast furnace gas

(BFG) και το coke oven gas (COG) αντίστοιχα. Το συνολικό διάγραμμα ροής της διεργασίας περιλαμβάνει απορρόφηση για ανάκτηση του CO₂, προσρόφηση μεταβαλλόμενης πίεσης για ανάκτηση του H₂, αντίστροφη αντίδραση μετάθεσης νερού σε αντιδραστήρα πλάσματος και αντίδραση σύνθεσης μεθανόλης, μαζί με τους απαραίτητους ενδιάμεσους διαχωρισμούς.

Όπως προκύπτει από το σχεδιασμό της διεργασίας, μια διεργασία σύνθεσης μεθανόλης από CO₂ με χρήση πλάσματος είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί. Μάλιστα, το ποσοστό αξιοποίησης του CO₂ που προκύπτει από τις προσομοιώσεις είναι εξαιρετικά υψηλό και κυμαίνεται από ~78% για μετατροπή 21.8% του CO₂ στην αντίστροφη αντίδραση μετάθεσης νερού έως ~95% για αντίστοιχη μετατροπή 79.2%, επομένως πρόκειται για μια ελπιδοφόρο διεργασία για τη μείωση των εκπομπών του CO₂ μέσω αξιοποίησής του ως πρώτη ύλη.

Η ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνεται στην υποβοηθούμενη από πλάσμα αντίδραση αποτελεί το μεγαλύτερο ενεργειακό κόστος σε κάθε περίπτωση, κυμαινόμενη από ~44% της συνολικής κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας στο παράθυρο λειτουργίας του αντιδραστήρα με τη χαμηλότερη παροχή ενέργειας ανά μονάδα τροφοδοσίας έως ~95% της συνολικής κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας στο παράθυρο λειτουργίας με την υψηλότερη παροχή ενέργειας ανά μονάδα τροφοδοσίας.

Στην περίπτωση του 1:1 λόγου τροφοδοσίας H₂:CO₂ στον αντιδραστήρα πλάσματος, η ίδια παροχή ενέργειας στον αντιδραστήρα ανά mole CO₂ προκαλεί σχεδόν 4% μεγαλύτερη παραγωγή μεθανόλης ανά kg CO₂ συγκρινόμενη με εκείνη που επιτυγχάνεται στην περίπτωση του λόγου τροφοδοσίας 3:1, τη στιγμή μάλιστα που απαιτεί και κατά 1.9% λιγότερη συνολικά ηλεκτρική ενέργεια. Παρότι η επιβολή περίσσειας H₂ στον αντιδραστήρα του δίνει τη δυνατότητα να επιτύχει αρκετά μεγαλύτερες τιμές μετατροπής CO₂ (έως ~80% για 3:1 λόγο τροφοδοσίας H₂:CO₂ σε σύγκριση με έως ~65% για 1:1), η ποσότητα της μεθανόλης που παράγεται ανά μονάδα ηλεκτρικής ενέργειας που καταναλώνεται είναι σημαντικά μικρότερη. Έτσι, η μεγάλη ενέργεια που καταναλώνεται κατά τη διέγερση της περίσσειας του H₂ αποδεικνύεται τελικά αχρείαστη. Συνεπώς, λόγω του μεγάλου κόστους της ηλεκτρικής ενέργειας, τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα ότι πρέπει να προτιμάται ο στοιχειομετρικός λόγος τροφοδοσίας H₂:CO₂ στον αντιδραστήρα πλάσματος.

Για τον ίδιο λόγο τροφοδοσίας H₂:CO₂ στον αντιδραστήρα πλάσματος, υπάρχει αντιστάθμιση ανάμεσα στην αύξηση της συνολική απαίτησης της

διεργασίας σε ηλεκτρική ενέργεια, η οποία είναι οξεία και σχεδόν γραμμική, και στην αύξηση της παραγόμενης ποσότητας μεθανόλης, η οποία είναι μέτρια και σχεδόν λογαριθμική, με την αύξηση της παροχής ενέργειας ανά μονάδα τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα.

Βιβλιογραφία

- [1] Capros P, Paroussos L, Fragkos P, Tsani S, Boitier B, Wagner F, et al. Description of models and scenarios used to assess European decarbonisation pathways. *Energy Strateg Rev* 2014;2:220–30. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2013.12.008>.
- [2] UN. Convention on Climate Change: Climate Agreement of Paris. 2015:1–27. <https://doi.org/10.4324/9789276082569-2>.
- [3] Lechtenböhmer S, Nilsson LJ, Åhman M, Schneider C. Decarbonising the energy intensive basic materials industry through electrification – Implications for future EU electricity demand. *Energy* 2016;115:1623–31. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.07.110>.
- [4] Gao Y, Gao X, Zhang X. The 2 °C Global Temperature Target and the Evolution of the Long-Term Goal of Addressing Climate Change—From the United Nations Framework Convention on Climate Change to the Paris Agreement. *Engineering* 2017;3:272–8. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.01.022>.
- [5] Pieri T, Nikitas A, Castillo-Castillo A, Angelis-Dimakis A. Holistic assessment of carbon capture and utilization value chains. *Environ - MDPI* 2018;5:1–17. <https://doi.org/10.3390/environments5100108>.
- [6] Bratt D, Fan M. Catalytic CO₂ Hydrogenation - Literature Review : Technology Development since 2014. *Univ Wyoming* 2016:1–24.
- [7] Daza YA, Kuhn JN. CO₂ conversion by reverse water gas shift catalysis: Comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO₂ conversion to liquid fuels. *RSC Adv* 2016;6:49675–91. <https://doi.org/10.1039/c6ra05414e>.
- [8] IEA. Tracking Industrial Energy Efficiency and CO₂ Emissions. IEA, Paris 2007.
- [9] Sarker T, Corradetti R, Zahan M. Energy sources and carbon emissions in the Iron and Steel Industry sector in South Asia. *Int J Energy Econ Policy* 2013;3:30–42.
- [10] International Energy Agency. CO₂ emissions from fuel combustion highlights 2015.
- [11] Aresta M, Dibenedetto A, Angelini A. The changing paradigm in CO₂ utilization. *J CO₂ Util* 2013;3–4:65–73. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.08.001>.
- [12] Uribe-Soto W, Portha JF, Commenge JM, Falk L. A review of thermochemical processes and technologies to use steelworks off-gases. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;74:809–23. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.008>.
- [13] Dalena F, Senatore A, Basile M, Knani S, Basile A, Iulianelli A. Advances in methanol production and utilization, with particular emphasis toward hydrogen generation via membrane reactor technology. *Membranes (Basel)* 2018;8. <https://doi.org/10.3390/membranes8040098>.

- [14] Schiffer ZJ, Manthiram K. Electrification and Decarbonization of the Chemical Industry. *Joule* 2017;1:10–4. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.07.008>.
- [15] Iliuta I, Larachi F. Enhanced Methanol Synthesis Process via an Integrated Process Involving CO₂ Hydrogenation under Plasma Conditions. *Ind Eng Chem Res* 2020;59:6815–27. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04278>.
- [16] Joo OS, Jung KD, Moon I, Rozovskii AY, Lin GI, Han SH, et al. Carbon dioxide hydrogenation to form methanol via a reverse-water-gas-shift reaction (the CAMERE process). *Ind Eng Chem Res* 1999;38:1808–12. <https://doi.org/10.1021/ie9806848>.
- [17] Capodaglio AG, Bolognesi S. *Advances in Eco-Fuels for a Sustainable Environment*. 2019.
- [18] Ding Y, Alpay E. Adsorption-enhanced steam-methane reforming. *Chem Eng Sci* 2000;55:3929–40. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00597-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00597-7).
- [19] Luyben WL. Design and control of the dry methane reforming process. *Ind Eng Chem Res* 2014;53:14423–39. <https://doi.org/10.1021/ie5023942>.
- [20] Chen Z, Concepcion JJ, Brennaman MK, Kang P, Norris MR, Hoertz PG, et al. Splitting CO₂ into CO and O₂ by a single catalyst. *Proc Natl Acad Sci U S A* 2012;109:15606–11. <https://doi.org/10.1073/pnas.1203122109>.
- [21] Centi G, Perathoner S, Papanikolaou G. Plasma assisted CO₂ splitting to carbon and oxygen: A concept review analysis. *J CO₂ Util* 2021;54:101775. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101775>.
- [22] Zhu M, Ge Q, Zhu X. Catalytic Reduction of CO₂ to CO via Reverse Water Gas Shift Reaction: Recent Advances in the Design of Active and Selective Supported Metal Catalysts. *Trans Tianjin Univ* 2020;26:172–87. <https://doi.org/10.1007/s12209-020-00246-8>.
- [23] Elsermagawy OYH, Hoadley A, Patel J, Bhatelia T, Lim S, Haque N, et al. Thermo-economic analysis of reverse water-gas shift process with different temperatures for green methanol production as a hydrogen carrier. *J CO₂ Util* 2020;41:101280. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101280>.
- [24] González-Castaño M, Dorneanu B, Arellano-García H. The reverse water gas shift reaction: A process systems engineering perspective. *React Chem Eng* 2021;6:954–76. <https://doi.org/10.1039/d0re00478b>.
- [25] Spurgeon JM, Kumar B. A comparative techno-economic analysis of pathways for commercial electrochemical CO₂ reduction to liquid products. *Energy Environ Sci* 2018;11:1536–51. <https://doi.org/10.1039/c8ee00097b>.
- [26] Albo J, Alvarez-Guerra M, Castaño P, Irabien A. Towards the electrochemical conversion of carbon dioxide into methanol. *Green Chem* 2015;17:2304–24. <https://doi.org/10.1039/c4gc02453b>.
- [27] Yang D, Zhu Q, Chen C, Liu H, Liu Z, Zhao Z, et al. Selective electroreduction of carbon dioxide to methanol on copper selenide nanocatalysts. *Nat Commun*

- 2019;10:1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08653-9>.
- [28] Lee H, Kim DH. Direct methanol synthesis from methane in a plasma-catalyst hybrid system at low temperature using metal oxide-coated glass beads. *Sci Rep* 2018;8:1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28170-x>.
- [29] Scapinello M, Delikonstantis E, Stefanidis GD. The panorama of plasma-assisted non-oxidative methane reforming. *Chem Eng Process Process Intensif* 2017;117:120–40. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.03.024>.
- [30] Bogaerts A, Centi G. Plasma Technology for CO₂ Conversion: A Personal Perspective on Prospects and Gaps. *Front Energy Res* 2020;8:1–23. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00111>.
- [31] Snoeckx R, Bogaerts A. Plasma technology-a novel solution for CO₂ conversion? *Chem Soc Rev* 2017;46:5805–63. <https://doi.org/10.1039/c6cs00066e>.
- [32] Bogaerts A, Neyts EC. Plasma Technology: An Emerging Technology for Energy Storage. *ACS Energy Lett* 2018;3:1013–27. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.8b00184>.
- [33] Goldman M, Goldman A, Sigmond RS. The corona discharge, its properties and specific uses. *Pure Appl Chem* 1985;57:1353–62. <https://doi.org/10.1351/pac198557091353>.
- [34] Pai DZ, Lacoste DA, Laux CO. Transitions between corona, glow, and spark regimes of nanosecond repetitively pulsed discharges in air at atmospheric pressure. *J Appl Phys* 2010;107. <https://doi.org/10.1063/1.3309758>.
- [35] Wang D, Okada S, Matsumoto T, Namihira T, Akiyama H. Pulsed discharge induced by nanosecond pulsed power in atmospheric air. *IEEE Trans Plasma Sci* 2010;38:2746–51. <https://doi.org/10.1109/TPS.2010.2052369>.
- [36] Scapinello M, Martini LM, Dilecce G, Tosi P. Conversion of CH₄/CO₂ by a nanosecond repetitively pulsed discharge. *J Phys D Appl Phys* 2016;49. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/7/075602>.
- [37] Yang Z, Ding W, Zhang Y, Lu X, Zhang Y, Shen P. Catalytic partial oxidation of coke oven gas to syngas in an oxygen permeation membrane reactor combined with NiO/MgO catalyst. *Renew Energy* 2010;35:6239–47. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.07.103>.
- [38] AspenTech. Aspen Plus: Rate-Based Model of the CO₂ Capture Process by MEA using Aspen Plus (ENRTL-RK) 2010.
- [39] AspenTech. Benefits of the new Electrolyte Models in Aspen Plus 7.2 2010.
- [40] Kogelschatz U. Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chem Plasma Process* 2003;23:5082–93.
- [41] Bozzano G, Manenti F. Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. *Prog Energy Combust Sci* 2016;56:71–105. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.06.001>.

- [42] Li K, Leigh W, Feron P, Yu H, Tade M. Systematic study of aqueous monoethanolamine (MEA)-based CO₂ capture process: Techno-economic assessment of the MEA process and its improvements. *Appl Energy* 2016;165:648–59. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.12.109>.
- [43] Lv B, Guo B, Zhou Z, Jing G. Mechanisms of CO₂ Capture into Monoethanolamine Solution with Different CO₂ Loading during the Absorption/Desorption Processes. *Environ Sci Technol* 2015;49:10728–35. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02356>.
- [44] Zhang Y, Chen CC. Modeling CO₂ absorption and desorption by aqueous monoethanolamine solution with Aspen rate-based model. *Energy Procedia* 2013;37:1584–96. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.034>.
- [45] Hikita H, Asai S, Ishikawa H, Honda M. The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method. *Chem Eng J* 1977;13:7–12. [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(77\)80002-6](https://doi.org/10.1016/0300-9467(77)80002-6).
- [46] Pinsent BRW, Pearson L, Roughton FJW. The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ionse. *Trans Faraday Soc* 1956;52:1512–20.
- [47] Luyben WL. Optimum product recovery in chemical process design. *Ind Eng Chem Res* 2014;53:16044–50. <https://doi.org/10.1021/ie502746h>.
- [48] Perevertaylenko OY, Gariev AO, Damartzis T, Tovazhnyanskyy LL, Kapustenko PO, Arsenyeva OP. Searches of cost effective ways for amine absorption unit design in CO₂ post-combustion capture process. *Energy* 2014;90:105–12. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.059>.
- [49] Xiao J, Peng Y, Bénard P, Chahine R. Thermal effects on breakthrough curves of pressure swing adsorption for hydrogen purification. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:8236–45. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.126>.
- [50] Ahn H, Chun C, Park M, Ahn IS, Lee CH. Thermal effects on the breakthrough curve of a hydrogen ternary system at a fixed bed. *Sep Sci Technol* 2001;36:2121–45. <https://doi.org/10.1081/SS-100105909>.
- [51] Jeong BM, Ahn ES, Yun JH, Lee CH, Choi DK. Ternary adsorption equilibrium of H₂/CH₄/C₂H₄ onto activated carbon. *Sep Purif Technol* 2007;55:335–42. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.11.004>.
- [52] Franco CRS. Pressure Swing Adsorption for the Purification of Hydrogen 2014:94.
- [53] Park Y, Moon DK, Kim YH, Ahn H, Lee CH. Adsorption isotherms of CO₂, CO, N₂, CH₄, Ar and H₂ on activated carbon and zeolite LiX up to 1.0 MPa. *Adsorption* 2014;20:631–47. <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9608-x>.
- [54] Kralj AK, Glavič P. CO₂ separation from purge gas and flue gas in the methanol process, using NLP model optimization. *Ind Eng Chem Res* 2007;46:6953–62. <https://doi.org/10.1021/ie0702173>.

- [55] Khalilpournemeymandi H, Mirvakili A, Rahimpour MR, Shariati A. Application of response surface methodology for optimization of purge gas recycling to an industrial reactor for conversion of CO₂ to methanol. *Chinese J Chem Eng* 2017;25:676–87. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.10.020>.
- [56] Vanden Bussche KM, Froment GF. A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *J Catal* 1996;161:1–10. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0156>.
- [57] Πλάτανος Δ, Νάζος Α. Παραμετρική ανάλυση ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών για διάφορα ψυκτικά μέσα. Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών ΤΕ ΑΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ 2016.
- [58] Delikonstantis E, Scapinello M, Stefanidis GD. Process modeling and evaluation of plasma-assisted ethylene production from methane. *Processes* 2019;7. <https://doi.org/10.3390/pr7020068>.
- [59] Eurostat. Electricity price statistics 2022.