ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας ΙΙ - Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σχεδιασμός και βελτιστοποίηση εντατικοποιημένης διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO_2 με χρήση αντιδραστήρων μεμβρανών.

Κάπονα Φωτεινή

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Γεώργιος Στεφανίδης

Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2022

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εκπονήθηκε στα πλαίσια προπτυχιακών σπουδών στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη του κ. Καθηγητή Γεώργιου Στεφανίδη στον τομέα Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων.

Αρχικά οφείλω να ευχαριστήσω τον κ. Στεφανίδη για την εμπιστοσύνη και την εκτίμηση που μου έδειξε αναθέτοντας μου το παρόν θέμα και δίνοντας μου την ευκαιρία να διευρύνω τις γνώσεις και να επεκτείνω τις γνωριμίες μου.

Θα ήθελα ακόμα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον κ. Ευάγγελο Δεληκωνσταντή για την καθοδήγηση, τις πολύτιμες συμβουλές και την υποστήριξη που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής αυτής. Ήμουν τυχερή που είχα την τιμή να γνωρίσω τον ίδιο καθώς επίσης και τον κ. Στάυρο Θεοφανίδη που παρά τον περιορισμένο τους χρόνο, έδειχναν ενδιαφέρον για τη δουλειά μου.

Επίσης, η διπλωματική αυτή εργασία δεν θα είχε ολοκληρωθεί χωρίς τη διαρκή υποστήριξη της οικογένειας μου, και την πολύτιμη βοήθεια των φίλων μου που με στήριξαν σε όλες τις δυσκολίες που είχα να αντιμετωπίσω.

Περίληψη

Η επιτακτική ανάγκη μείωσης των παγκόσμιων αερίων του θερμοκηπίου και συγκεκριμένα CO_2 επιβάλει την συνεχή μελέτη συμβατικών και νέων τεχνολογιών, συνδυαστικά και μη, αποβλέποντας στην απόδοση καινοτόμων γραμμών παραγωγής προϊόντων προστιθέμενης αξίας. Η αντικατάσταση συμβατικών βιομηχανιών με εναλλακτικές, στρέφει το ενδιαφέρον στην μελέτη τεχνολογίας πλάσματος. Τα θεμελιώδη χαρακτηριστικά της τεχνολογίας αυτής την εντάσσουν σε μία θεωρητική ανάπτυξη και μελέτη γραμμής παραγωγής μεθανόλης με πρώτη ύλη το CO_2 από τα καυσαέρια του Blast Furnace της βιομηχανίας ατσαλιού. Πέραν του αντιδραστήρα πλάσματος η αλυσίδα παραγωγής συνδυάζει τη συμβατική μέθοδο υγρής απορρόφησης CO_2 από μονοαιθυλαμίνη με άλλες δύο εναλλακτικές διεργασίες που βασίζουν την διεκπεραίωση του σκοπού τους στην συνεργιστική δράση της αρχής λειτουργίας των μεμβρανών και αυτής των χημικών φαινομένων. Οι διεργασίες αυτές είναι η σύνθεση της μεθανόλης και η μερική οξείδωση του μεθανίου για την απαραίτητη παροχή H_2 στην παραγωγή της μεθανόλης. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν και βελτιστοποιήθηκαν οι διάφορες χαρακτηριστικές παράμετροι των επιλεχθέντων διεργασιών, με σκοπό την βέλτιστη απόδοση και παραγωγή τελικού προϊόντος. Στην διάταξη υγρής απορρόφησης οι παράμετροι οι οποίοι εξετάσθηκαν είναι 1) η ροή μονοαιθυλαμίνης, 2) ο λόγος επαναρροής, 3) η συνολική ροή εξόδου κορυφής στην στήλη εκρόφησης, 4) η θερμοκρασία εισόδου, 5) η πίεση και 6) ο αριθμός δίσκων στην στήλη εκρόφησης και απορρόφησης. Στους δύο αντιδραστήρες μεμβράνης μελετήθηκαν 1) οι θερμοκρασίες εισόδου, 2) οι πιέσεις λειτουργίας, 3) οι διάμετροι των μεμβρανών ενώ επιπρόσθετα για τον αντιδραστήρα μεμβράνης μερικής οξείδωσης μεθανίου μελετήθηκαν οι λόγοι εισόδου 4) H_2O/CH_4 και 5) O_2/CH_4. Η προσομοίωση της συμβατικής τεχνολογίας δέσμευσης CO_2 πραγματοποιήθηκε στο Aspen Plus V11 ενώ οι εναλλακτικές διεργασίες περιγράφηκαν με μαθηματικές εξισώσεις στο MATLAB. Μετα την δέσμευση του CO_2 με απόδοση 98.8% στην διάταξη υγρής απορρόφησης αμινών, το CO_2 τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα πλάσματος, για την μετατροπή του σε CO. Ο αντιδραστήρας αυτός εντάχθηκε στην προσομοίωση ως εικονικό μοντέλο με βάση πειραματικά δεδομένα άλλης μελέτης τα οποία αποδίδουν τη μετατροπή του CO_2 ίση με 60%. Το CO και το εναπομένον CO_2 τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα διπλής μεμβράνης παραγωγής μεθανόλης στην ζώνη αντιδράσεων. Η τελευταία αποτελείται από εσωτερική μεμβράνη, τη μεμβράνη υδρόξυ-σοδαλίτη, που απομακρύνει το παραγόμενο H_2O και εξωτερική, τη μεμβράνη παλλαδίου, που μεταφέρει το αντιδρών H_2 που απαιτείται από την ζώνη μεταφοράς του στην ζώνη αντιδράσεων. Η απόδοση του αντιδραστήρα ως προς την παραγωγή μεθανόλης είναι 65% αποδίδοντας παραγωγή μεθανόλης 1.2 kg/sec. Το H_2 για την παραγωγή της προέρχεται από τα απαέρια του Coke Oven τα οποία πρώτα τροφοδοτούνται σε έναν δεύτερο αντιδραστήρα διπλής μεμβράνης μερικής οξείδωσης: μία μεμβράνη περβοσκίτη διαπερατή στο οξυγόνο του αέρα για την οξείδωση του μεθανίου και μίας διαπερατής στο παραγόμενο και υπάρχον H_2. Η αντίδραση μερικής οξείδωσης μεθανίου παρέχει την απαραίτητη ενέργεια για την διεκπεραίωση της ενδόθερμης αντίδρασης υγρής αναμόρφωσης μεθανίου. Συγκεκριμένα 78 mol% του μεθανίου καταναλώνεται κατά την αντίδραση υγρής αναμόρφωσης (ενδόθερμη) και 22 mol% καταναλώνεται κατά την μερική οξείδωση (εξώθερμη). Η απόδοση του συγκεκριμένου αντιδραστήρα ως προς την παραγωγή

H_2 είναι 94%. Στο σύνολο αποδίδεται μία αναδυόμενη εναλλακτική εντατικοποιημένη διεργασία παραγωγής μεθανόλης που παρά την παρουσία των τεχνολογικών περιορισμών και τις ανάγκες περισσότερης μελέτης, η υλοποίηση της έχει προοπτική.

Abstract

The urgent need to reduce global greenhouse gases, specifically CO_2, requires the continuous study of conventional and new technologies combined or not, with a view to increase the performance of innovative production chains of added-value products. The replacement of the conventional, energy-intensive industries with greener approaches turns the interest to the study of Plasma Technology. The fundamental characteristics of this technology make it an ideal alternative for the theoretical development and study of a Methanol production chain with CO_2 from Blast Furnace gases of steel mill industry being the chemical precursor. The production chain still combines the conventional CO_2 chemical absorption technology method using mono-ethanol amine (MEA) in combination with two other alternative processes, that are based on the synergistic action of the operating principle of the Membranes and that of chemical reactions. Specifically, the various characteristic parameters of the selected processes were studied and optimized, with the aim of optimal performance and maximum production of the final product. The parameters examined in the chemical absorption technology are: 1) the monoethylamine flow, 2) the reflux ratio, 3) the total exit flow from the top of the desorption column 4) the inlet temperature, 5) the pressure and 6) the number of stages in the desorption and absorption column. For the two membrane reactors, 1) the inlet temperatures, 2) operating pressures and 3) membrane diameters were studied, while additionally for the methane partial oxidation membrane reactor, 1) the H_2O/CH_4 and 2) O_2/CH_4 inlet ratios were also examined. The simulation of the conventional processes in the production line was carried out in the Aspen environment while the alternative processes were described with mathematical equations in MATLAB. CO_2 is captured with an efficiency of 98.8% in the liquid amine absorption setup, and it is fed to the plasma reactor, to be converted into CO. The plasma reactor was included in the simulation as a shortcut model based on experimental data from another study, with a CO_2 conversion of 60%. CO and the residual CO_2 are then fed to the membrane reactor for methanol production in the reaction zone. The reactor consists of two membranes, the inner membrane which is the hydroxy-sodalite membrane and removes the produced H_2O, and the outer palladium membrane, which carries the H_2 required for hydrogenation in the reaction zones. The efficiency of the reactor in terms of methanol production is 65%, which translates to a methanol production of 1.2 kg/sec. The H_2 required for methanol production comes from Coke Oven gases also from the steel mill industry. These gases are first fed to another membrane reactor where partial oxidation of methane takes place for the amplification of the existing H_2. The reactor consists of two membranes, a perovskite membrane permeable to the oxygen, which is needed for the oxidation of methane and one permeable to the produced and existing H_2. The partial oxidation reaction provides the necessary energy to carry out the endothermic liquid methane reforming reaction for the H_2 production. Specifically, 78 mol% of the methane is consumed during the liquid reforming reaction (endothermic) and 22 mol% is consumed during the partial oxidation (exothermic). The efficiency of the specific reactor in terms of H_2 production is 94%. Overall, despite the occurrence of technological limitations, these results further support the emerging alternative method of methanol production and its prospects of being viable.

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1-1: Στατιστικά δεδομένα παραγωγής αερίων του θερμοκηπίου ανά το παγκόσμιο [4]..... 13
Σχήμα 1.1-2 Τρόποι αξιοποίησης του CO2 μέσω μετατροπής είτε απευθείας χρήσης [11] 14
Σχήμα 1.3-1: Διάταξη Αρχής Λειτουργίας Μεμβράνης δυαδικού μείγματος [25] 21
Σχήμα 1.3-2: Σχηματική αναπαράσταση συνολικής διεργασίας κρυογενικής απόσταξης με επαναλαμβανόμενα στάδια συμπίεσης, ψύξης και διαχωρισμού υγρής φάσης CO2 [27] 24
Σχήμα 1.4-1 : Διάταξη Ηλεκτροχημικού Κελιού [37] 27
Σχήμα 1.6-1: Διάγραμμα Ροής Διεργασιών 37
Σχήμα 1.6-2: Λεπτομερές Διάγραμμα Ροής Διεργασιών 38
Σχήμα 2.1-1: Διάταξη Υγρής Απορρόφησης Διοξειδίου του άνθρακα από αμίνες [72] 39
Σχήμα 2.2-1 : Αντιδραστήρας Πλάσματος [53] 41
Σχήμα 2.3-1: Αναπαράσταση λειτουργίας αντιδραστήρα μεμβράνης μερικής οξείδωσης μεθανίου (Α) και πλάγια όψη διατομών (Β) 50
Σχήμα 2.4-1: Αναπαράσταση λειτουργίας αντιδραστήρα μεμβράνης παραγωγής μεθανόλης (Α) και πλάγια όψη διατομών (Β) 59
Σχήμα 3.1-1 Εξάρτηση καθαρότητας ρεύματος εξόδου στήλης εκρόφησης ως προς την μεταβολή της πίεσης στήλης απορροφητή 69
Σχήμα 3.1-2: Διάγραμμα ροής μονοαιθυλαμίνης ως προς την πίεση λειτουργίας στήλης απορρόφησης 70
Σχήμα 3.1-3: Εξάρτηση μαζικής παροχής ρεύματος εξόδου Εκροφητή ως προς την μεταβολή της πίεσης Απορροφητή 71
Σχήμα 3.1-4: Ανάλυση ευαισθησίας ενεργειακών απαιτήσεων και ροή εξόδου κορυφής στήλης CO_2 ως προς τον αριθμό δίσκων στήλης εκρόφησης 71
Σχήμα 3.1-5: Ανάλυση ευαισθησίας ενεργειακών απαιτήσεων και ροών εξόδου κορυφής στήλης εκρόφησης ως προς την θερμοκρασία εισόδου της στήλης 72
Σχήμα 3.1-6: Ανάλυση Ευαισθησίας Ενεργειακών Απαιτήσεων και ροής κορυφής στήλης εκρόφησης ως προς την πίεση λειτουργίας 73
Σχήμα 3.1-7: Ανάλυση Ευαισθησίας Ενεργειακών Απαιτήσεων και Ροή εξόδου CO_2 κορυφής στήλη Εκρόφησης ως προς το λόγο επαναρροής 74
Σχήμα 3.1-8 :Ανάλυση Ευαισθησίας Ενεργειακών Απαιτήσεων και Παροχών Κορυφής στήλης Εκρόφησης ως προς την θερμοκρασία εισόδου της στήλης 74
Σχήμα 3.2-1: Προφίλ μετατροπής μεθανίου ως προς το αξονικό μήκος αντιδραστήρα για θερμοκρασίες εισόδου στην ζώνη αντιδράσεων 850K,900K,1000K,1050K και 1100K 78
Σχήμα 3.2-2: Προφίλ Θερμοκρασίας ζώνης αντίδρασης ως προς το αξονικό μήκος αντιδραστήρα για θερμοκρασίες εισόδου 850K,900K,1000K,1050K και 1100K 78
Σχήμα 3.2-3: Διάγραμμα μετατροπής μεθανίου ως προς το αξονικό μήκος αντιδραστήρα για πιέσεις λειτουργίας ζώνης αντιδράσεων 15bar,25 bar,35 bar και 45 bar 79
Σχήμα 3.2-4:Διάγραμμα μετατροπής μεθανίου ως προς αξονικό μήκος αντιδραστήρα για εύρος λόγου εισόδου H_2O/CH_4 = 2-5 80
Σχήμα 3.2-5: Προφίλ ροής οξυγόνου στην ζώνη αντιδράσεων και στην ζώνη μεταφοράς του για εύρος λόγου H_2O/CH_4 = 2-4 81
Σχήμα 3.2-6: Προφίλ μετατροπής μεθανίου ως προς αξονικό μήκος αντιδραστήρα για εύρος λόγων εισόδου O_2/CH_4 =1-2.5, που προκύπτει από την τροφοδοσία αέρα ατμόσφαιρας στην ζώνη μεταφοράς O_2 και παροχής μεθανίου στην ζώνη αντιδράσεων 81

Σχήμα 3.2-7: Προφίλ ροής οξυγόνου στην ζώνη αντιδράσεων και στην ζώνη μεταφοράς του για εύρος λόγων εισόδου O_2/CH_4 = 1-2.5, που προκύπτει από την τροφοδοσία αέρα ατμόσφαιρας στην ζώνη μεταφοράς O_2 και παροχής μεθανίου στην ζώνη αντιδράσεων 82
Σχήμα 3.2-8: Προφίλ θερμοκρασίας ζώνης αντιδράσεων ως προς το αξονικό μήκος αντιδραστήρα για εύρος λόγων εισόδου O_2/CH_4=1-2.5, που προκύπτει από την τροφοδοσία αέρα ατμόσφαιρας στην ζώνη μεταφοράς O_2 και παροχής μεθανίου στην ζώνη αντιδράσεων 83
Σχήμα 3.2-9 : Προφίλ μετατροπής μεθανίου κατά το αξονικό μήκος αντιδραστήρα για εύρος ακτίνας μεμβράνης περβοσκίτη (R2), 60-110cm όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3-1 84
Σχήμα 3.2-10: Προφίλ παροχής οξυγόνου κατά το αξονικό μήκος του αντιδραστήρα στην ζώνη αντιδράσεων και στην ζώνη μεταφοράς του για εύρος ακτίνας μεμβράνης περβοσκίτη (R2), 60-110 cm όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3-1 84
Σχήμα 3.2-11: Προφίλ ροών στην ζώνη αντίδρασης κατά το αξονικό μήκος αντιδραστήρα 86
Σχήμα 3.2-12: Προφίλ μετατροπής μεθανίου κατά το αξονικό μήκος αντιδραστήρα στην ζώνη αντιδράσεων 86
Σχήμα 3.2-13 Προφίλ ροών υδρογόνου και αζώτου κατά το αξονικό μήκος του αντιδραστήρα στην ζώνη μεταφοράς υδρογόνου 87
Σχήμα 3.2-14: Προφίλ απόδοσης συστήματος ως προς την παραγωγή H_2 87
Σχήμα 3.2-15: Προφίλ θερμοκρασίας κατά το αξονικός μήκος αντιδραστήρα στην ζώνη αντιδράσεων 88
Σχήμα 3.2-16: Προφίλ παροχής οξυγόνου κατά το αξονικό μήκος του αντιδραστήρα στην ζώνη αντιδράσεων και στην ζώνη μεταφοράς του 89
Σχήμα 3.3-1: Προφίλ μετατροπής μονοξειδίου κατά το αξονικό μήκος του αντιδραστήρα στην ζώνη αντιδράσεων για θερμοκρασίες εισόδου 473 K , 483 K και 493 K 91
Σχήμα 3.3-2: Προφίλ απόδοσης ως προς μεθανόλη κατά το αξονικό μήκος του αντιδραστήρα στην ζώνη αντιδράσεων για θερμοκρασίες εισόδου, 473K , 483K , 493K 91
Σχήμα 3.3-3: Προφίλ απόδοσης κατά το αξονικό μήκος αντιδραστήρα ως προς την μεταβολή της θερμοκρασίας εισόδου στην ζώνη μεταφοράς υδρογόνου 350K,390K και 400K 92
Σχήμα 3.3-4: Προφίλ Απόδοσης συστήματος ως προς την μεθανόλη κατά το αξονικό μήκος του αντιδραστήρα πιέσεις λειτουργίας στην ζώνη αντιδράσεων 70 bar, 80 bar, 90 bar και 100 bar 93
Σχήμα 3.3-5: Προφίλ μετατροπής μονοξειδίου κατά μήκος του αντιδραστήρα για πιέσεις λειτουργίας στην ζώνη αντιδράσεων, 70 bar, 80 bar, 90 bar και 100 bar 94
Σχήμα 3.3-6: Προφίλ μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα κατά μήκος του αντιδραστήρα στο εξεταζόμενο εύρος μεμβράνης υδρόξυ-σοδαλίτη 0.65m, 0.7m, 0.75m και 0.8m 95
Σχήμα 3.3-7: Προφίλ απόδοσης συστήματος ως προς μεθανόλη κατά μήκος του αντιδραστήρα στο εξεταζόμενο εύρος μεμβράνης υδρόξυ-σοδαλίτη 0.65m, 0.7m, 0.75m και 0.8m 96
Σχήμα 3.3-8: Προφίλ μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα κατά το αξονικό μήκος του αντιδραστήρα για διαμέτρους μεμβράνης παλλαδίου 0.9m, 1.00m, 1.05m και 1.10m 97
Σχήμα 3.3-9: : Προφίλ απόδοσης ως προς μεθανόλη κατά το αξονικό μήκος αντιδραστήρα για διαμέτρους μεμβράνης παλλαδίου 0.9m, 1.00m, 1.05m και 1.10m 97
Σχήμα 3.3-10: : Προφίλ ροών συστατικών κατά το αξονικό μήκος του αντιδραστήρα στην ζώνη αντιδράσεων 99
Σχήμα 3.3-11: Προφίλ μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα κατά το αξονικό μήκος του αντιδραστήρα 99
Σχήμα 3.3-12 Προφίλ απόδοσης ως προς μεθανόλη κατά το αξονικό μήκος αντιδραστήρα 100
Σχήμα 3.3-13: Προφίλ παροχών νερού κατά το αξονικό μήκος του αντιδραστήρα στην ζώνη αντιδράσεων και στην ζώνη μεταφοράς του 100
Σχήμα 3.3-14: Προφίλ θερμοκρασιών στις τρείς ζώνες του αντιδραστήρα 101

Σχήμα 4.1-1: Μεγάλο Σύνθετο Γράφημα 102
Σχήμα 4.1-2: Δίκτυο Εναλλαγής Θερμότητας -ΔΕΘ 105

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1-1: Χαρακτηριστικά ρεύματος Εξόδου BFG 40
Πίνακας 2.2-1 : Πειραματικά δεδομένα Εισόδου Προσομοίωσης Αντιδραστήρα Πλάσματος [52] 42
Πίνακας 2.3-1: Κινητικές Παράμετροι και Χαρακτηρίστηκα Αντιδράσεων 46
Πίνακας 2.3-2: Παράμετροι και Χαρακτηριστικά Προσρόφησης συστατικών 46
Πίνακας 2.3-3: Περιεκτικότητα τροφοδοσίας COG 47
Πίνακας 2.4-1: Σταθερές Ισορροπίας Αντιδράσεων και Προσρόφησης 55
Πίνακας 2.4-2: Παράμετροι ειδικής θερμοχωρητικότητας για το κάθε συστατικό 64
Πίνακας 2.4-3: Παράμετροι Ιξώδους για το κάθε συστατικό 65
Πίνακας 2.4-4: Παράμετροι Θερμικής Αγωγιμότητας για το κάθε συστατικό 65
Πίνακας 3.1-1: Αποτελέσματα Σχεδιαστικών Παραμέτρων 75

1. ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1 Εισαγωγή 12
1.1 Αποτύπωμα Διοξειδίου του Άνθρακα 12
1.2 Παραγωγή Μεθανόλης 15
1.2.1 Προϊόν Προστιθέμενης Αξίας και Παραγωγή 15
1.2.2 Αντιδραστήρες Σύνθεσης Μεθανόλης 17
1.3 Διεργασίες Δέσμευσης Διοξειδίου του Άνθρακα 18
1.3.1 Γενική Περιγραφή 18
1.3.2 Προσρόφηση 19
1.3.3 Μεμβράνες 20
1.3.4 Κρυογενής Απόσταξη 23
1.3.5 Υγρή Απορρόφηση 24
1.4 Μετατροπή CO2 σε CO ως Πρόδρομο Χημικό Ενδιάμεσο 25
1.4.1 Γενική Περιγραφή 25
1.4.2 Διεργασία Αντίστροφης Αντίδρασης Μετάθεσης Νερού - Reverse Water Gas Shift (RWGS) 26
1.4.3 Ηλεκτροχημική Αναγωγή 27
1.4.4 Τεχνολογία Πλάσματος 29
1.5 Διεργασίες Ενίσχυσης Παραγωγής H2 31
1.5.1 Γενική Περιγραφή 31
1.5.2 Αναμόρφωση Μεθανίου με Ατμό 31
1.5.3 Ξηρή Αναμόρφωση 33
1.5.4 Μερική Οξείδωση Μεθανίου 33
1.6 Στόχος Διπλωματικής Εργασίας 36
1.6.1 Περιγραφή Ιδέασ 36
2 Μεθοδολογία Μοντελοποίηση Διεργασίας 39
2.1 Διάταξη Χημικής Απορρόφησης με Αμίνες 39
2.2 Αντιδραστήρας Πλάσματος 41
2.3 Αντιδραστήρας Μεμβράνης Μερικής Οξείδωσης Μεθανίου 42
2.3.1 Γενικός Αλγόριθμος 42
2.3.2 Μαθηματική Έκφραση Αντιδράσεων Συστήματος 44
2.3.3 Μαθηματικά Μοντέλα Διαπερατότητας 47
2.3.4 Ανάπτυξη ισοζυγίων Μάζας και Ενέργειάς 49
2.4 Αντιδραστήρας Μεμβράνης για Παραγωγή Μεθανόλης 54
2.4.1 Μαθηματική Έκφραση Αντιδράσεων Συστήματος 54

2.4.2 Μαθηματικά Μοντέλα Διαπερατότητας 56
2.4.3 Ανάπτυξη ισοζυγίων Μάζας και Ενέργειας 57
2.4.4 Θερμοδυναμικό Μοντέλο 62
2.4.5 Θερμοδυναμικά Χαρακτηριστικά του αέριου μείγματος 64
2.4.6 Συνολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας 66
3 Αναλύσεις και Αποτελέσματα Προσομοιώσεων 69
3.1 Διάταξη υγρής Απορρόφησης CO_2 με Αμίνες 69
3.1.1 Αναλύσεις Ευαισθησίας και Βελτιστοποίησης 69
3.1.2 Αποτελέσματα Προσομοίωσης 75
3.2 Αντιδραστήρας Μεμβράνης Μερικής Οξείδωσης Μεθανίου 76
3.2.1 Αναλύσεις Ευαισθησίας 76
3.2.2 Αποτελέσματα Προσομοιώσεις 85
3.3 Αντιδραστήρας Μεμβράνης Παραγωγής Μεθανόλης 90
3.3.1 Αναλύσεις Ευαισθησίας 90
3.3.2 Αποτελέσματα Προσομοίωσης 98
4 Ενεργειακή Ολοκλήρωση 102
5 Συμπεράσματα 106
6 Βιβλιογραφία 109

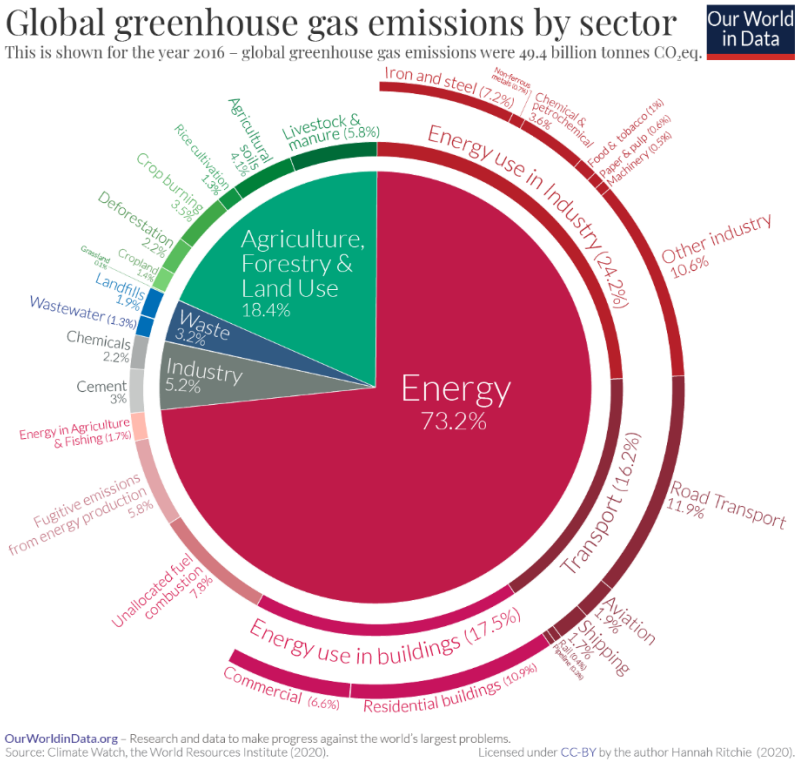
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΑΠΟΤΥΠΩΜΑ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΆΝΘΡΑΚΑ

Η διατήρηση της ζωής στον πλανήτη μας και η ρύθμιση των κλιματικών συνθηκών διασφαλίζονται άμεσα από τον κύκλο του άνθρακα, ο οποίος μέσω συγκεκριμένων μηχανισμών μεταφέρεται αναμεταξύ των διάφορων μικρό-ενοτήτων (ατμόσφαιρα, λιθόσφαιρα, υδρόσφαιρα, βιόσφαιρα) που συνολικά αποτελούν το περιβάλλον της γης [1]. Ο κύκλος αυτός αφορά την εμπλοκή του άνθρακα σε διαδικασίες ανακύκλωσης, επαναχρησιμοποίησης, δέσμευσης και απελευθέρωσης μέσω πολλών συστατικών με βασικότερο και θεμελιώδη φορέα το CO_2. Για το περιβάλλον ο άνθρακας είναι το θεμελιώδες στοιχείο των βιολογικών συστατικών και των πετρωμάτων της γης ο οποίος αφομοιώνεται από τους διάφορους οργανισμούς συμβάλλοντας στην ρύθμιση των φυσικών ισορροπιών των συστημάτων της φύσης [2].

Για την συγκράτηση της θερμότητας και την διατήρηση της θερμοκρασίας του πλανήτη υπεύθυνο είναι το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η λειτουργία του και η διατήρηση της θερμοκρασίας της γης αφορά άμεσα το CO_2 και άλλα αέρια της ατμόσφαιρας τα οποία απορροφούν μέρος της αντανακλώμενης ακτινοβολίας μέσω των εσωτερικών τρόπων δόνησης που έχουν τα άτομά τους, εγκλωβίζοντας την και επανεκπέμποντας την στην γη υπό την μορφή θερμότητας [3, 2]. Ωστόσο, η ανθρώπινη δραστηριότητα διαταράσσει τις φυσικές ισορροπίες υπερθερμαίνοντας τον πλανήτη μέσω της αύξησης των συγκεντρώσεων των αερίων του θερμοκηπίου και ειδικότερα του CO_2. Πιο συγκεκριμένα αυτή η αύξηση στην συγκέντρωση που οδήγησε σε μια παγκόσμια κλιματική αλλαγή είναι αποτέλεσμα της αποψίλωσης των δασών, της εκβιομηχάνισης, των μεταφορών και του τρέχοντος τρόπου ζωής του ανθρώπου [2].

Το μεγαλύτερο ποσοστό των παγκόσμιων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου με βάση τα στατιστικά δεδομένα του "Our World in Data" αποδίδεται στις ανάγκες του ενεργειακού τομέα, με μερίδιο 73.2% και αφορά άμεσα την παροχή σε ηλεκτρισμό, σε θερμότητα και τις μεταφορές [4]. Πιο συγκεκριμένα τα ποσοστά παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.1-1:



Σχήμα 1.1-1: Στατιστικά δεδομένα παραγωγής αερίων του θερμοκηπίου ανά το παγκόσμιο *[4]*

Όπως φαίνεται (Σχήμα 1.1-1) το μεγαλύτερο ποσοστό υπευθυνότητας εκ του συνολικού που αποδίδεται στις ανάγκες ενέργειας, αφορά τη χρήση ενέργειας στην βιομηχανία (24,2%), έναντι των μεταφορών (16.29%) και της χρήσης ενέργειας σε κτίρια (17,5%). Από το ποσοστό αυτό η Βιομηχανία Σιδήρου και Χάλυβα καταλαμβάνει την υψηλότερη θέση με καθαρό μερίδιο 7.2% [4].

Γενικότερα τα φουγάρα υψικαμίνων θεωρούνται ως οι μεγάλες σταθερές πηγές από όπου εκπέμπεται το CO_2. Πρόκειται για πήγες που συνδέονται άμεσα με διεργασίες καύσης καυσίμων και εφόσον σχετίζονται με την οξείδωση άνθρακα χαρακτηρίζονται ως οι θεμελιώδης πηγές εκπομπών [5].

Στην βιομηχανία χαλυβουργίας υπάρχουν τρείς βασικές πηγές εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, η αναγωγή του σιδηρομεταλλεύματος σε σίδηρο στις υψικαμίνους (blast furnace gas -BFG), η μετατροπή του σιδήρου σε χάλυβα με τη χρήση βασικών κλιβάνων οξυγόνου (basic oxygen furnace gas -BOFG) και ο φούρνος οπτάνθρακα (coke oven gas -COG). Τα δύο πρώτα αφορούν κυρίως την παραγωγή CO_2 και CO ενώ το τρίτο την παραγωγή CH_4 [6, 7].

Είναι ζωτικής σημασίας λοιπόν η ενεργειακή βελτιστοποίηση των διεργασιών παραγωγής χάλυβα, η κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων μέσω περιβαλλοντικότερων οδών και κατ' επέκταση ο περιορισμός των αερίων θερμοκηπίου, ιδίως όταν αναμένεται έως το 2050, η ζήτηση σε χάλυβα να αυξηθεί κατά 40% ακόμη [8].

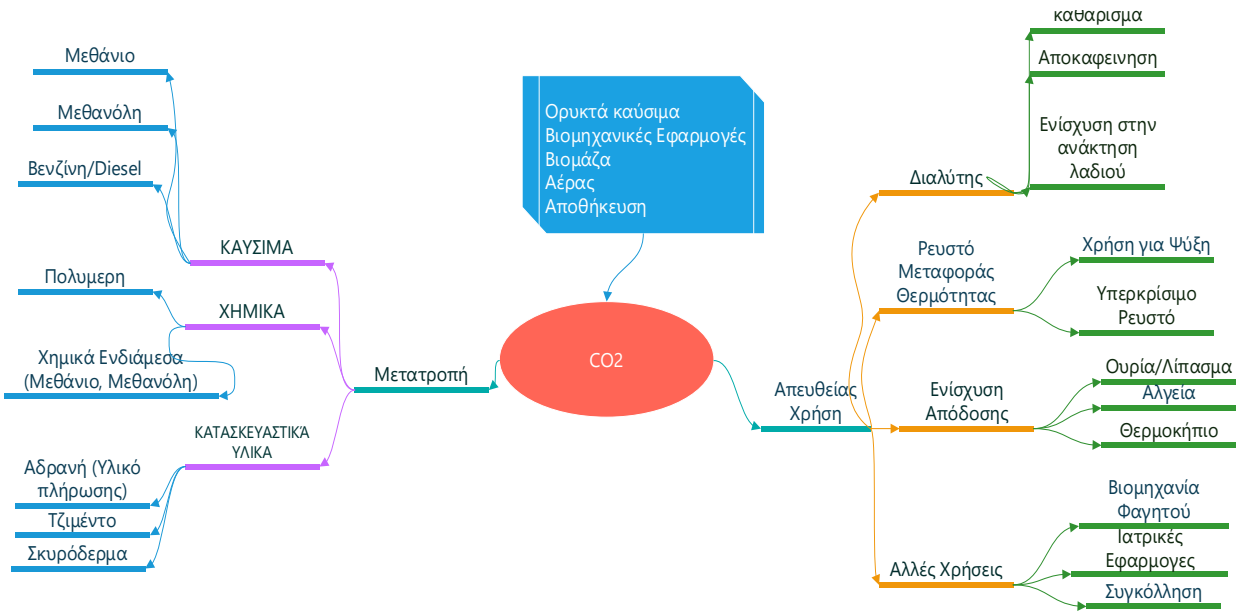
Είναι πλέον επιτακτική ανάγκη τόσο στην Ευρώπη όσο και παγκοσμίως η δέσμευση και η μετέπειτα αξιοποίηση του CO_2 συμβάλλοντας όχι μόνο στην διασφάλιση της μείωσης στην

έκθεση του περιβάλλοντος στα αέρια του θερμοκηπίου αλλά και στην ενίσχυση της οικονομίας και της ενεργειακής βιωσιμότητας του πλανήτη.

Το CO_2 έναντι των ορυκτών μπορεί να θεωρηθεί ως εναλλακτική πηγή άνθρακα, το οποίο μετά την δέσμευση ή την αποθήκευση του έχει την δυνατότητα να αξιοποιηθεί και να αναβαθμιστεί σε προϊόντα εμπορικής και προστιθέμενης αξίας.

Η αξιοποίηση του CO_2 αφορά σχεδόν όλους του τομείς της βιομηχανίας ενώ οι χρήσεις του μπορούν να σχετίζονται με ανάκτηση πόρων, χρήση ως ενδιάμεσο στην παραγωγική αλυσίδα, εμπορική χρήση είτε ακόμα και ελεύθερη χρήση [9]. Στο Σχήμα 1.1-2 παρουσιάζεται μία απλή κατηγοριοποίηση των επιλογών αξιοποίησης του CO_2.

Συγκεκριμένα κάποια βασικά παραδείγματα αξιοποίησης αφορούν τον τομέα των χημικών και πετρελαίου όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ενισχυμένη ανάκτηση μεθανίου, αερίου και πετρελαίου σε κοιτάσματα, στην τόνωση πετρελαίου και αερίου καθώς επίσης και στην παραγωγή πολυμερών, ουρίας, λιπασμάτων, μονοξειδίου του άνθρακα και μεθανόλης [9, 10].



Σχήμα 1.1-2 Τρόποι αξιοποίησης του CO2 μέσω μετατροπής είτε απευθείας χρήσης *[11]*

Η χημική μετατροπή του CO_2 σε προϊόν προστιθέμενης αξίας όπως παρουσιάζει το σχήμα πρόκειται για μία οδό αρκετών και σημαντικών προκλήσεων με ιδίων ταχυτήτων πλεονεκτήματά εάν η ακολούθηση τους γίνει με σωστή μελέτη και επιτυχία.

1.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ

1.2.1 Προϊόν Προστιθέμενης Αξίας και Παραγωγή

Λόγω της μη ανανεωσιμότητας του φυσικού αερίου και των ορυκτών καυσίμων, η αστάθεια που δημιουργείται στην παγκόσμια αγορά, οδήγησε στην αναζήτηση για δημιουργία εναλλακτικών καυσίμων.

Η μεθανόλη, ως η απλούστερη αλκοόλη στην χημική βιομηχανία τα τελευταία χρόνια έχει αποδειχθεί ζωτικής σημασίας εφόσον εξασφαλίζει σοβαρά πλεονεκτήματα, κυρίως περιβαλλοντικά σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα [12, 13]. Το θεμελιώδες περιβαλλοντικό της πλεονέκτημα αφορά την καύση της, κατά την οποία αποδεικνύεται καθαρότερη από τις περισσότερες πηγές ενέργειας λόγω της μοριακής της δομής, στην οποία δεν παρουσιάζονται δεσμοί άνθρακα με άνθρακα και είναι αποτελούμενη από υδρογόνο [14]. Το πλεονέκτημα αυτό ουσιαστικά συνεπάγεται με μείωση της έντασης του παραγόμενου άνθρακα [10].

Ωστόσο σήμερα, πέρα από την μεθανόλη σημαντικό ρόλο φαίνεται να παρουσιάζει και το υδρογόνο. Γενικότερα η χρήση του υδρογόνου από ενεργειακής άποψης φαίνεται να είναι περισσότερο υποσχόμενη ενώ σε αντίθεση με τα συμβατικά καύσιμα είναι περιβαλλοντικά ασφαλέστερο. Βέβαια η χρήση του υδρογόνου ως νέος ενεργειακός πόρος αφορά άμεσα το υψηλό κόστος των διαδικασιών καθαρισμού και τις δυσκολίες που συνδέονται με την υποδομή αποθήκευσης και μεταφοράς του. Το γεγονός αυτό καθιστά την μεθανόλη ως τον σημαντικότερο ανταγωνιστή του [15, 12] .

Επί του παρόντος η μεθανόλη μπορεί να θεωρηθεί ως η γέφυρα μετάβασης από τα ορυκτά καύσιμα στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας καθώς οι λόγοι που το υποστηρίζουν δεν είναι λίγοι. Αρχικά, η μεθανόλη μπορεί να αναμειχθεί με την συμβατική βενζίνη για τη βελτίωση του αριθμού οκτανίων, χωρίς την απαίτηση περαιτέρω και εξειδικευμένων διαδικασιών [13], ενώ ακόμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βολικός και αποδοτικός φορέας ενέργειας για αποθήκευση και μεταφορά υδρογόνου [15]. Επιπρόσθετα έχει εκτεταμένη χρήση στη χημική βιομηχανία ως διαλύτης αλλά και ως δομικό στοιχείο C1 για την παραγωγή ενδιάμεσων και συνθετικών υδρογονανθράκων, συμπεριλαμβανομένων πολυμερών και απλών πρωτεϊνών [15, 12].

Αν και το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και ο γαιάνθρακας εξακολουθούν να αποτελούν τις κύριες πηγές ενέργειας στο εγγύς μέλλον αναμένεται ότι μεθανόλη θα αποτελεί τον κεντρικό συμμετέχοντα στην παγκόσμια βιομηχανική αγορά, όχι μόνο επειδή πρόκειται για ένα από τα σημαντικότερα χημικά πρόδρομα αλλά και λόγω της αναδυόμενης δυναμικής της ένωσης ως φορέας ενέργειας [14]. Για το λόγο αυτό κάθε βελτίωση στην παραγωγική διαδικασία της μεθανόλης που να αφορά την εξοικονόμηση ενέργειας και της παραγωγικής απόδοσης είναι αναγκαία ώστε να ενισχυθούν ακόμη περισσότερο τα οικονομικά ενεργειακά και περιβαλλοντικά της οφέλη [14].

Οι υπάρχουσες βιομηχανικές οδοί παραγωγής μεθανόλης ακολουθούν ένα βασικό πρότυπο. Την παραγωγή αερίου σύνθεσης (μείγμα H_2, CO και CO_2), την μετέπειτα μετατροπή του σε

μεθανόλη και τέλος διαχωρισμός της μεθανόλης από το αντιδρών σύστημα και παραπροϊόντα [14].

Η σύνθεση της μεθανόλης στην βιομηχανία γίνεται κυρίως από αντιδράσεις υδρογόνωσης μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα. Ωστόσο, παρά τη κατανάλωση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα [13] η παράγωγή της απαιτεί και μεγάλες ποσότητες υδρογόνου. Συγκεκριμένα η παραγωγή της μεθανόλης επί του παρόντος αντιπροσωπεύει την δεύτερη μεγαλύτερη πηγή κατανάλωσης υδρογόνου μετα την σύνθεση αμμωνίας [12].

Η βιομηχανική σύνθεση της μεθανόλης σήμερα πραγματοποιείται αποκλειστικά με καταλυτική μετατροπή αερίου σύνθεσης. Η ταξινόμηση των διεργασιών σύνθεσης γίνεται ανάλογα με την πίεση λειτουργίας και έχει ως εξής [16]:

Διεργασίες Υψηλής Πίεσης: 25 – 30 MPa

Διεργασίες Μέτριας Πίεσης: 10 – 25 MPa

Διεργασίες Χαμηλής Πίεσης: 10 – 25 MPa

Το σύστημα που περιγράφει την σύνθεση της μεθανόλης αφορά τρεις βασικές αντιδράσεις, την υδρογόνωση Μονοξειδίου του Άνθρακα (Εξ.1), την υδρογόνωση Διοξειδίου του Άνθρακα (Εξ.2) και την Reverse Water Gas Shift (Εξ.3) σε καταλύτη $CuO/ZnO/Al_2O_3$ που είναι ο πιο ευρέως βιομηχανικά χρησιμοποιούμενος [17].

$$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH \qquad \Delta H^0_{298} = -90.7\, {}^{kJ}/_{mol} \quad (1)$$

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \qquad \Delta H^0_{298} = +41.2\, {}^{kJ}/_{mol} \quad (2)$$

$$CO_2 + 3H2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O \qquad \Delta H^0_{298} = -49.5\, {}^{kJ}/_{mol} \quad (3)$$

Όπως φαίνεται από τις ενθαλπίες, οι αντιδράσεις υδρογόνωσης είναι εξώθερμες και η αύξηση της απόδοσης τους ευνοείται από την μείωση της θερμοκρασίας, ωστόσο πρέπει κατά την διεξαγωγή τους, η θερμοκρασία να είναι τουλάχιστον πάνω από τους 200°C για να διασφαλίζονται ικανοποιητικοί ρυθμοί αντιδράσεων. Εδώ σημειώνεται ακόμα ότι η διεξαγωγή των αντιδράσεων δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 300°C λόγω απενεργοποίησης του καταλύτη [18].

Όσον αφορά την αντίδραση μετατροπής του CO_2 σε CO, πρόκειται για ενδόθερμη αντίδραση η οποία ευνοείται με την αύξηση των θερμοκρασιών [17, 14].

Το σύστημα παραγωγής μεθανόλης είναι ένα σύστημα εξαρτώμενο από την θερμοδυναμική ισορροπία και χαρακτηρίζεται από χαμηλές μετατροπές και αποδόσεις. Η παράλληλη παραγωγή του νερού μέσω της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα μειώνει σημαντικά τον ρυθμό σύνθεσης μεθανόλης καταστέλλοντας την ίδια την αντίδραση ενώ παράλληλα επιταχύνει την κρυστάλλωση του Cu και του ZnO που περιέχονται στον καταλύτη με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση του [19].

Είναι φανερό ότι πέρα από την παράλληλη απομάκρυνση του νερού η απομάκρυνση και του βασικού προϊόντος, της μεθανόλης θα βοηθήσει την αποδοτικότητα του συστήματος με βάση την αρχή του Le Chatelier.

Συνολικά λοιπόν η σύνθεση της μεθανόλης ευνοείται από χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις [18]. Τυπικά βιομηχανικά εύρη θερμοκρασιών αφορούν το διάστημα 220°C-280°C ενώ όσο αφορά την πίεση λειτουργίας 50-100 bar [18].

1.2.2 Αντιδραστήρες Σύνθεσης Μεθανόλης

Βιομηχανικά ισχύουν διαφορετικές τεχνολογίες παραγωγής της μεθανόλης και έχουν να κάνουν με τα διάφορα είδη αντιδραστήρων σύνθεσης. Οι αντιδραστήρες μεθανόλης χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα αν πρόκειται για αέρια ή υγρή σύνθεση. Βεβαία, σε κάθε περίπτωση το σύστημα δεν παύει να είναι εξώθερμό οπότε ο σχεδιασμός των αντιδραστήρων πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να εξασφαλίζει αποδοτική απομάκρυνση θερμότητας [20].

Οι τεχνολογίες που αφορούν την αέρια σύνθεση χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τους ισοθερμοκρασιακούς και τους αδιαβατικούς αντιδραστήρες.

Οι αδιαβατικοί αντιδραστήρες χωρίζονται στους αντιδραστήρες έμμεσης ψύξης και στους αντιδραστήρες πολλαπλών σταδίων.

Ένας αντιδραστήρας πολλαπλών σταδίων αποτελείται από μια σειρά αδιαβατικών κλινών τοποθετημένες μέσα σε κέλυφος υπό πίεση. Η χαμηλής πίεσης λειτουργία αυτής της τεχνολογίας είναι η πιο ευρέως βιομηχανικά χρησιμοποιούμενη [14]. Οι συνθήκες λειτουργίας τέτοιων αντιδραστηρών αφορούν τα προαναφερόμενα εύρη και την χρήση του πιο κοινού καταλύτη, $CuO/ZnO/Al_2O_3$. Η παροχή εισόδου του αντιδρώντος μείγματος διαχωρίζεται στην κύρια παροχή η οποία προθερμαίνεται και τροφοδοτείται στην κορυφή της διάταξης και σε μικρότερες παροχές οι οποίες δεν προθερμαίνονται και τροφοδοτούνται σε συγκεκριμένα τμήματα κατά μήκος του αντιδραστήρα ανάλογα με τον αριθμό των υπαρχουσών κλινών [16]. Εδώ να σημειωθεί πως εφόσον πρόκειται για αντιδραστήρες καταλυτικών κλινών το σύστημα περιορίζεται εξαιρετικά από την ισορροπία οπότε η προσθήκη αποδοτικού συστήματος απαγωγής θερμότητας είναι ζωτικής σημασίας [20]. Έτσι στις συγκεκριμένες διατάξεις το ψυκτικό αέριο εγχέεται στην κλίνη μέσω ειδικών διανομέων ενώ ακόμα γίνεται παράλληλη προσθήκη φρέσκου και ανακυκλωμένου αερίου σύνθεσης που επιτρέπει τον μετριασμό της θερμοκρασίας της αντίδρασης, βελτιστοποιώντας έτσι τον σχεδιασμό του αντιδραστήρα [14].

Η διάταξη τέτοιων αντιδραστηρών θεωρείται απλή και αξιόπιστη επιτρέποντας την διασφάλιση μεγάλης παραγωγικότητας. Ωστόσο λόγω της εσωτερικής διάταξης του αντιδραστήρα επικρατεί ακανόνιστη κατανομή ροής αερίου στις καταλυτικές κλίνες διαμορφώνοντας διάφορες θερμές και ψυχρές ζώνες μειώνοντας έτσι την απόδοση ως προς την μεθανόλη [14] .

Συγκριτικά με έναν αντιδραστήρα απλής εμβολικής ροής εφοδιασμένο με καταλύτη, η φόρτωση και η εκφόρτωση του σε αυτή την περίπτωση μπορεί να θεωρηθεί ευκολότερη. Βέβαια η διάταξη αυτή απαιτεί καλύτερη και πιο περίπλοκη ρύθμιση της απόδοσης αφού η ανάκτηση θερμότητας είναι λιγότερο αποτελεσματική και η μετατροπή χαμηλότερη, απαιτώντας έτσι μεγάλο ρεύμα ανακύκλωσης [14]. Στην περίπτωση αντιδραστηρών κλίνης (PBR) συνηθίζεται να ανακυκλώνονται ποσότητες αέριου πλούσιου σε H_2 εκμεταλλεύοντας την θερμοχωρητικότητα του και τις υψηλές ταχύτητες αερίου [20]. Επίσης τα συστήματα τέτοιων αντιδραστήρων αποτελούνται από πολλούς αδιαβατικούς αντιδραστήρες PBR σε σειρά πολλαπλασιάζοντας έτσι την παραγωγική ικανότητα [14].

Ένα άλλο κοινό είδος αδιαβατικού συστήματος είναι οι αντιδραστήρες έμμεσης ψύξης. Στις βιομηχανικές εφαρμογές πραγματοποιούνται συστοιχίες τέτοιων αντιδραστήρων σε σειρά με ενδιάμεσα συστήματα ψύξης. Η απλή αυτή προσέγγιση εξασφαλίζει υψηλή παραγωγικότητα και η χρήση του συστήματος ψύξης αυξάνει την αποδοτικότητα [16].

Όσον αφορά τους ισοθερμοκρασιακούς αντιδραστήρες είναι επίσης μια συχνή βιομηχανική εφαρμογή για την παραγωγή της μεθανόλης. Η διάταξη τέτοιων αντιδραστήρων είναι όμοια με αυτές των εναλλακτών θερμότητας σωλήνα-κελύφους. Στις διατάξεις αυτές ο σωλήνας φορτώνεται με καταλύτη ενώ στο κέλυφος ρέει συνήθως ψυχτικό νερό. Οι κύριες διαφορές μεταξύ τέτοιων αντιδραστήρων έγκειται στην τοποθέτηση του σωλήνα παράλληλη, ελικοειδής κλπ., στην ροή των δύο ρευστών (ρευστό αντίδρασης και ψύξης) ομορροή, αντιρροή, σταυρωτή και στην διεύθυνση την οποία βλέπει ο αντιδραστήρας. Στις περισσότερες εφαρμογές τα συστήματα χαρακτηρίζονται από μεγάλη αποδοτικότητα λόγω της άρτιας εναλλαγής θερμότητας που πραγματοποιείται και κατ' επέκταση το υψηλό επίπεδο μετατροπής. Βέβαια οι διαμορφώσεις σωλήνα-κελύφους έχουν αρκετούς περιορισμούς και ο κυριότερος είναι η μικρή παραγωγική ικανότητα με την μέγιστη να κυμαίνεται περίπου σε 2000 τόνους/ημέρα [14, 16].

Τέλος, εάν και είναι κάτι το οποίο σπανίζει στην περίπτωση που η σύνθεση γίνεται στην υγρή φάση, χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες κατά τους οποίους το αντιδρών μείγμα εισέρχεται σε υγρή μορφή, ο καταλύτης διασπείρεται σε αδρανές υγρό υψηλού ιξώδους και η θερμότητα απάγεται από τον αντιδραστήρα με εξωτερικό σύστημα. Ωστόσο είναι μια διεργασία που καθιστά δύσκολη την βιομηχανική κλιμάκωση της και χαρακτηρίζεται από χαμηλές μετατροπές [16].

1.3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΆΝΘΡΑΚΑ

1.3.1 Γενική Περιγραφή

Όπως αναφέρεται στην παράγραφο 1.2.1 για να είναι δυνατή η παραγωγή της μεθανόλης είναι απαραίτητη η παροχή του CO. Για την κάλυψη της ανάγκης αυτής επιλέγεται η σύλληψη του CO_2 από σύστημα μετά-καύσης με στόχο τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων ώστε σε μετέπειτα στάδιο να μετατραπεί σε CO.

Λόγω του υψηλού ρυθμού παραγωγής CO_2 από ανθρωπογενείς δραστηριότητες οι φυσικοί τρόποι δέσμευσης μέσω διαδικασιών της φύσης δεν είναι αρκετοί, γι' αυτό και είναι απαραίτητη η χρήση τεχνιτών τρόπων δέσμευσης [9]. Η επιλογή των τελευταίων επηρεάζεται από την συγκέντρωση του CO_2 και τα χαρακτηριστικά του ρεύματος [9, 10].

Συγκεκριμένα οι περιπτώσεις εφαρμογής δέσμευσης CO_2 είναι τέσσερεις. Η πρώτη αφορά την απευθείας δέσμευση του CO_2 από τον αέρα της ατμόσφαιρας. Η περίπτωση αυτή αντιστοιχεί στην επεξεργασία μεγάλων όγκων αέρα ώστε να θεωρείται ικανοποιητική η δέσμευση, λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων που αντιστοιχούν στο CO_2 [9]. Η δεύτερη περίπτωση αφορά αυτήν της μετά-καύσης κατά την οποία το CO_2 διαχωρίζεται από τα αέρια προϊόντα της καύσης και οι συγκεντρώσεις που του αντιστοιχούν είναι σχετικά χαμηλές (3-15%) [10]. Η τρίτη περίπτωση αφορά την δέσμευση προ- καύσης η οποία αντιστοιχεί στην διεργασία αεριοποίησης κατά την οποία η καύση του καυσίμου γίνεται με σχεδόν καθαρό οξυγόνο και αφορά κυρίως την μετατροπή σε αέριο σύνθεσης και την παραγωγή υδρογόνου. Οι συγκεντρώσεις CO_2 που παρουσιάζουν τα συστήματα αυτά είναι πολύ μεγαλύτερη (~40%) και κατ' επέκταση και η κινητήριος δύναμη διαχωρισμού. Τελευταία περίπτωση αντιστοιχεί στα συστήματα καύσης με καθαρό οξυγόνο όπου ως βασικά προϊόντα λαμβάνονται το CO_2 και το νερό των οποίων ο διαχωρισμός είναι εύκολη διαδικασία. Οι συγκεντρώσεις CO_2 που αντιστοιχούν στην περίπτωση αυτή είναι υψηλότερες απ' όλες τις προηγούμενες (>80%), ωστόσο πρόκειται για πιο σπάνια πρακτική αφού η παροχή καθαρού οξυγόνου απαιτεί υψηλό κόστος [21, 9, 10].

Οι τεχνικές δέσμευσης του CO_2 κυρίως χρησιμοποιούν υγρούς διαλύτες και στερεά υλικά που παρουσιάζουν εκλεκτικότητα στη δέσμευση του CO_2 καθώς επίσης και μεμβράνες οι οποίες επιτρέπουν την επιλεκτική διαπερατότητα του CO_2, και θερμικές διεργασίες, οι οποίες συμπυκνώνουν το CO_2 από την υπόλοιπη αέρια τροφοδοσία. Ονομαστικά οι πιο κοινές διεργασίες είναι αυτές της Προσρόφησης, των Μεμβρανών, της Κρυογενής Απόσταξης, και της Υγρής Απορρόφησής [10].

1.3.2 Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο γίνεται χρήση ενός στερεού σώματος και των θερμοδυναμικών του ιδιοτήτων, μέσω του οποίων είναι εφικτός ο χημικός ή φυσικός μηχανισμός δέσμευσης του CO_2 [10]. Συγκεκριμένα ο στερεός αυτός προσροφητής τοποθετείτε κυρίως σε στήλες είτε ως διασπαρμένα σωματίδια είτε ως πληρωτικό υλικό ώστε να μεγιστοποιείται η επιφάνεια του στερεού, διαμέσου της οποίας το CO_2 μπορεί να αποδεσμευτεί από την αέρια φάση και να μεταφερθεί στην επιφάνεια του στερεού σωματιδίου [22].

Πρόκειται για μία διεργασία η οποία είναι ασυνεχής και η διεκπεραίωση της αποτελείται από λειτουργικούς κύκλους [22]. Αυτό γιατί στην αρχή της διεργασίας όλες οι ενεργές θέσεις του προσροφητή είναι διαθέσιμες και το CO_2 συλλαμβάνεται με γρήγορούς και σταδιακά μικρότερους ρυθμούς μέχρις ότου καταληφθούν πλήρως. Αποτέλεσμα αυτού είναι η

διακοπή της διαδικασίας της προσρόφησης και η έναρξη της διαδικασίας εκρόφησης για την αναγέννηση του προσροφητή και την επανάληψη της διαδικασίας προσρόφησης [23].

Η διαδικασία κατάληψης των κέντρων αυτών ανάλογα τον μηχανισμό διαφέρει. Η διεργασία της χημικής προσρόφησης ή χημειορόφησης αφορά την δημιουργία ιοντικών ή ομοιοπολικών δεσμών που συνδέουν το CO_2 με τον προσροφητή ενώ η διεργασία της φυσικής προσρόφησης ή φυσιορόφησης αφορά ασθενέστερες διαμοριακές δυνάμεις van der Waals οι οποίες συγκρατούν τα μόρια διατηρώντας τα όπως είναι [22, 23].

Αντίστοιχα η διαδικασία της εκρόφησης έχει σκοπό την διάσπαση αυτών των χημικών η φυσικών δεσμών με την αλλαγή είτε της θερμοκρασίας είτε της πίεσης ανάλογα με τα χαρακτηρίστηκα του προσροφητή. Συνολικά η διεργασία αποτελείται από κύκλους ρόφησης και εκρόφησης και εφόσον πρόκειται για μια ασυνεχή διεργασία η συνέχεια της εξασφαλίζεται με την χρήση παράλληλων στηλών, συνήθως δύο που λειτουργούν εναλλάξ [23].

Το μεγαλύτερο ενεργειακό κόστος της συνολικής διεργασίας αφορά την απαίτηση σε μεταβολές πίεσης ή θερμοκρασίας η ακόμα και συνδυαστικά, για τους σκοπούς αναγέννησης [23].

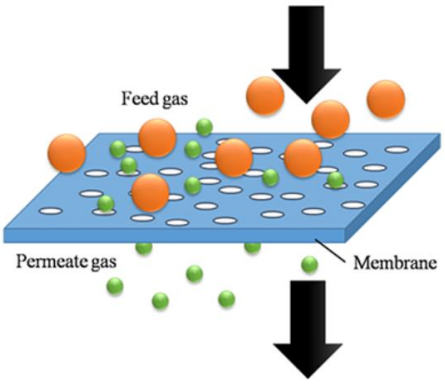
Βέβαια επιπρόσθετο κόστος, όπως είναι αναμενόμενο, ανάλογα τον προσροφητή είναι ο διαφορετικός χρόνος ζωής του. Με άλλα λόγια η διεργασία χαρακτηρίζεται από διαφορετικό αριθμό κύκλων ρόφησης και εκρόφησης μέχρι την εκ νέου αντικατάσταση του προσροφητή [23].

1.3.3 Μεμβράνες

Η τεχνολογία των μεμβρανών αφορά μια διαφορετική προσέγγιση διαχωρισμού από αυτή της προσρόφησης κατά την οποία επιτρέπεται επιλεκτικά η διαπερατότητα κάποιων ενώσεων έναντι άλλων της υπό επεξεργασίας τροφοδοσίας.

Ουσιαστικά η λειτουργία τους προσομοιάζει αυτή των φίλτρων η οποία επιτρέπει τον διαχωρισμό μίας ή περισσότερων αέριων ενώσεων [10], ωστόσο οι μηχανισμοί διαπερατότητας ανάλογα την μεμβράνη, τα συστατικά της τροφοδοσίας και τον σκοπό του διαχωρισμού είναι αρκετοί και πολύ πιο περίπλοκοι από αυτόν του απλού κοσκινίσματος.

Η βασική διάταξη τέτοιων διαχωρισμών είναι πάρα πολύ απλή και αφορά την πλευρά εισόδου της τροφοδοσίας και την πλευρά διαπερατότητας οι οποίες χωρίζονται από την μεμβράνη (Σχήμα 1.3-1). Ωστόσο κάποιες φορές η τοποθέτηση των μεμβρανών σε συνδυασμό με την διεύθυνση ροής μπορούν να διαμορφώσουν πιο περίπλοκες διατάξεις. Σε κάθε περίπτωση βέβαια το βασικό πλεονέκτημα της χρήσης απλού και συμπαγούς εξοπλισμού δεν σταματά να διατηρείται σχετικά με της εναλλακτικές συμβατικές μεθόδους [24].



Σχήμα 1.3-1: Διάταξη Αρχής Λειτουργίας Μεμβράνης δυαδικού μείγματος *[25]*

Η κινητήριος δύναμη των διατάξεων αυτών αφορά την διαφορά μερικής πίεσης του συστατικού ή με άλλα λόγια τη διαφορά συγκεντρώσεων των δύο πλευρών. Όσο μεγαλύτερη η κινητήριος δύναμη τόσο μεγαλύτερη και η απόδοση του συστήματος γι' αυτό και η χρήση τους προτιμάται στα συστήματα προ-καύσης όπου εξασφαλίζονται οι μεγάλες συγκεντρώσεις σε CO_2 [24].

Γενικότερα οι μεμβράνες διατίθενται σε διάφορους τύπους υλικών τα οποία μπορεί να είναι οργανικά/πολυμερικά, κεραμικά-μεταλλικά/ανόργανα είτε ακόμα και υβριδικά [10]. Ανάλογα το υλικό και τις ιδιότητες του αντιστοιχεί και διαφορετικός μηχανισμός διαχωρισμού. Οι βασικοί μηχανισμοί διαχωρισμού που λαμβάνουν χώρα είναι: 1) του κοσκινίσματος, 2) της επιφανειακής διάχυσης, 3) της διάχυσης με διαλυτοποίηση, 3) της υποβοηθούμενης μεταφοράς και 5) της ιοντικής μεταφοράς [10].

Ο μηχανισμός κοσκινίσματος που είναι και ο πιο γνωστός έχει να κάνει με την διαφορά των μεγεθών των μορίων των συστατικών και του μεγέθους πόρων της μεμβράνης. Το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης είναι ελάχιστα μεγαλύτερο από το μικρότερο μόριο αερίου της συνολικής αέριας σύστασης αλλά όχι μεγαλύτερο από το αμέσως επόμενο μικρότερο σε μέγεθος αέριου μορίου ενός άλλου συστατικού [25] .

Ο μηχανισμός επιφανειακής διάχυσης έχει να κάνει με τα κοινά ή όμοια χαρακτηριστικά των αέριων ενώσεων με αυτών της μεμβράνης μέσω των οποίων γίνεται επιλεκτικά η προσρόφηση και έπειτα διάχυση κατά μήκος του πάχους της μεμβράνης ώστε να εκροφηθούν στην άλλη πλευρά [25].

Ένας άλλος μηχανισμός ο οποίος μάλιστα αφορά της πολυμερικές μεμβράνες κυρίως είναι αυτός της διάχυσης διαλύματος. Ο μηχανισμός αυτός αφορά πυκνές μεμβράνες οι οποίες δεν εμπεριέχουν κανάλια ή πόρους για την μεταφορά, και η διάχυση τους κατά μήκος της μεμβράνης μέχρι την επιφάνεια εξόδου, ακολουθεί πρώτα την διαλυτοποίηση των επιθυμητών ενώσεων [25].

Στις περιπτώσεις που ο πιο πάνω μηχανισμός δεν είναι αποδοτικός αφού χαρακτηρίζεται κιόλας και από χαμηλούς ρυθμούς ροής διήθησης γίνεται χρήση ενώσεων οι οποίες έχουν τον ρόλο φορέα. Ουσιαστικά δεσμεύουν προσωρινά την επιθυμητή ένωση και την

μεταφέρουν μέχρι την επιφάνεια εξόδου ώστε να την αποδεσμεύσουν. Ο μηχανισμός αυτός είναι ο μηχανισμός υποβοηθούμενης μεταφοράς [25].

Τέλος ο μηχανισμός μεταφοράς ιόντων, αφορά επιφανειακές αντιδράσεις ιοντισμού της ένωσης που επιθυμείται να δεσμευτεί με την επιφάνεια της μεμβράνης. Έτσι στην περίπτωση αυτή η ένωση μεταφέρεται υπό την μορφή ιόντων καλύπτοντας τις αντίστοιχες κενές θέσεις των αντίστοιχων ατόμων της δομής του πλέγματος της μεμβράνης. Ο μηχανισμός αυτός αφορά κυρίως τον διαχωρισμό O_2/N_2 [25].

Οι πολυμερικές μεμβράνες, με χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτές της πολυβενζιμιδαζόλη, παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες κατά τον διαχωρισμό αερίου σύνθεσης. Στο σύνολο τους βέβαια οι πολυμερικές μεμβράνες δεν φημίζονται για την καλή θερμική τους σταθερότητα. Ακολουθούν κυρίως μηχανισμό διάχυσης διαλύματος ενώ σε κάποιες περιπτώσεις ακόμα και τον μηχανισμό μοριακού κοσκινίσματος [10]. Η χρήση τους αφορά αέρια ρεύματα μετά-καύσης για διαχωρισμό κυρίως μιγμάτων CO_2/N_2 [10].

Οι κεραμικές/ανόργανες κατηγοριοποιούνται κυρίως σε πορώδης και μη πορώδης μεμβράνες και αφορούν μεμβράνες, κεραμικών, οργανομεταλλικών ζεόλιθων και οξειδίων [10]. Οι μεμβράνες ζεόλιθου χαρακτηρίζονται από καλή θερμική και υδροθερμική σταθερότητα ενώ οι πόροι του ακολουθούν ένα σταθερό μοτίβο διάταξης. Προτείνεται κυρίως για διαχωρισμό H_2/CO_2 [25].

Τέλος οι μεμβράνες μικτής μήτρας, συνδυάζουν χαρακτηριστικά ανόργανων και οργανικών υλικών αφού πρόκειται για χρήση ανόργανων συστατικών ενσωματωμένων σε πολυμερικές μήτρες υπό την μορφή νανοσωματιδίων ενισχύοντας τις συνολικές ιδιότητες. Επιτρέπεται ουσιαστικά ο συνεργιστικός συνδυασμός χαρακτηριστικών, ο οποίος αποδίδει βελτιωμένες φυσικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες, προσδίδοντας μία σταθερότητα στην λειτουργία της μεμβράνης κάτω από σκληρές συνθήκες [26]. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι αυτές των πολυαμιδίων οι οποίες παρουσιάζουν εξαιρετική θερμική σταθερότητά, μεγάλη μηχανική αντοχή και σχετικά χαμηλό κόστος [26, 25] . Στο σύνολο της βέβαια αυτή η κατηγορία παρουσιάζει δυσκολίες εμπορευματοποίησης και εφαρμογής λόγω του υψηλού κόστους και της ευθραυστότητας [25].

Ζωτικής σημασίας είναι το γεγονός ότι οι θεμελιώδης αρχές που ακολουθούν οι μηχανισμοί διαχωρισμών και η σχετική απλότητα των διατάξεων εξασφαλίζουν την συνεχή λειτουργία του συστήματος. Ωστόσο πολλές φορές είναι αναγκαία η εφαρμογή πολλαπλών σταδίων μεμβρανών σε σειρά κυρίως, και η ανακυκλοφορία ρευμάτων διεργασίας για αύξηση της αποδοτικότητας του συνολικού συστήματος [10].

1.3.4 Κρυογενής Απόσταξη

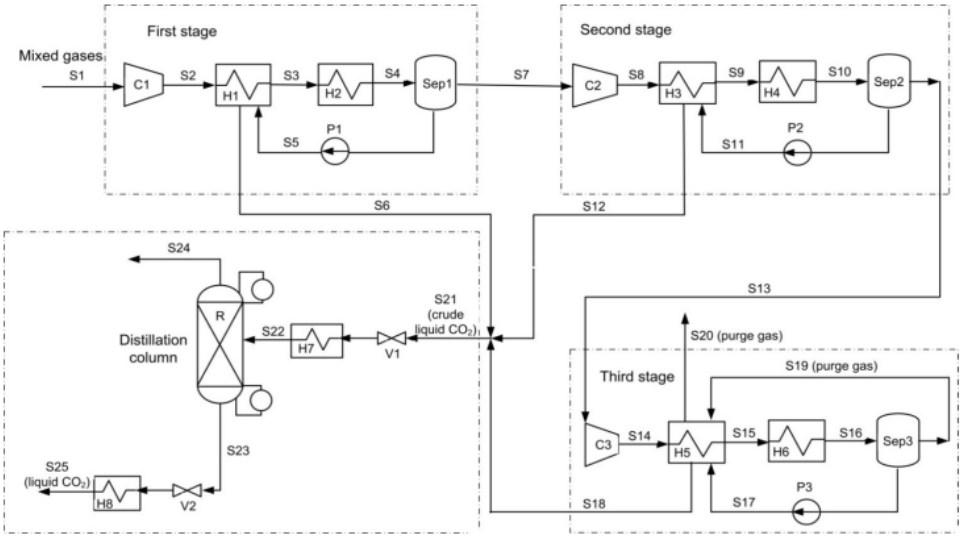
Από την ονομασία της μεθόδου αυτής είναι εμφανές ότι είναι απαραίτητή η χρήση χαμηλών θερμοκρασιών για κλασματική συμπύκνωση και απόσταξη, γεγονός που την καθιστά τις περισσότερες φορές ως την πιο ενεργοβόρα.

Οι διάφορες διατάξεις που αφορούν την Κρυογενή Απόσταξη είναι πολυπλοκότερες από αυτές των προαναφερθεισών μεθόδων, καθώς συντάσσουν πολλές διεργασίες και επαναλαμβανόμενα στάδια μαζί [27]. Συγκεκριμένα τα στάδια τα οποία μπορεί να περιλαμβάνει μια κρυογενής απόσταξης είναι αυτό της αφαίρεσης της υγρασίας από την αέρια τροφοδοσία, την μετέπειτα ψύξη σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο εξάχνωσης και συμπίεση ώστε να υγροποιηθεί το CO_2, την απαλλαγή του υγρού CO_2 από την υπόλοιπη αέρια τροφοδοσία σε διαχωρισμό ενός σταδίου, την πιθανή επανεκτόνωση τις αέριας τροφοδοσίας για περαιτέρω ψύξη και τέλος την απόσταξη υγρού CO_2 για παραγωγή υψηλής καθαρότητας CO_2 [28]. Τα θεμελιώδη στάδια της κρυογενούς απόσταξης παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 1.3-2).

Το στάδιο της συμπίεσης έχει βασικό σκοπό τη μείωση του κόστους ψύξης του CO_2, αφού προηγείται της ψύξης και επιτυγχάνει την αύξηση των σημείων βρασμού κάτω του μηδενός [28, 27].

Η Κρυογενής Απόσταξη ουσιαστικά δεν απαιτεί την χρήση βοηθητικών υλικών και χημικών προσθέτων παρά μόνο μεταβολές πίεσης και θερμοκρασίας [27]. Είναι αναμενόμενο λοιπόν το ενεργειακό κόστος να αφορά της μεταβολές των συνθηκών αυτών και μόνο, ωστόσο λόγω της απλότητας της φύσης των διεργασιών η κλιμάκωση για βιομηχανική εφαρμογή είναι εύκολη [27].

Η εφαρμογή της Κρυογενούς Απόσταξης ενδείκνυται για αέριες τροφοδοσίες υψηλές σε συγκεντρώσεις CO_2 οι οποίες κιόλας είναι διαθέσιμες σε υψηλές πιέσεις. Συγκεκριμένα προτιμάτε για διαχωρισμούς CO_2 από συστήματα προ-καύσης και καύσης με οξυγόνο [27].



Σχήμα 1.3-2: Σχηματική αναπαράσταση συνολικής διεργασίας κρυογενικής απόσταξης με επαναλαμβανόμενα στάδια συμπίεσης, ψύξης και διαχωρισμού υγρής φάσης CO2 *[27]*

1.3.5 Υγρή Απορρόφηση

Όπως η μέθοδος της προσρόφησης έτσι και της απορρόφησης μπορεί να κατηγοριοποιηθεί στην φυσική και χημική απορρόφηση. Η μέθοδος της απορρόφησης και κυρίως η χημική είναι από τις πιο συνηθισμένες πρακτικές δέσμευσης CO_2 στην περίπτωση μετα- καύσης ενώ η φυσική δέσμευση σε περιπτώσεις προ-καύσης [10].

Το βοηθητικό υλικό της διεργασίας αυτής είναι ένας υγρός διαλύτης, ο οποίος επιλέγεται κατάλληλα ώστε να παρουσιάζει μεγάλη εκλεκτικότητα δέσμευσης στο CO_2. Η συνολική διάταξη της διεργασίας αυτής αφορά την απορρόφηση του CO_2 είτε φυσικά είτε χημικά και έπειτα την εκρόφηση του CO_2 και την αναγέννηση του διαλύτη. Η διάταξη της απορρόφησης αποτελείται κυρίως από στήλες με πολλαπλές βαθμίδες ωστόσο γίνεται και χρήση απλών πληντρίδων , πύργων με πληρωτικό υλικό και δεξαμενές ψεκασμού [29].

Ένα σημαντικό στάδιο που προηγείται της απορρόφησης είναι αυτό της απαλλαγής της αέρας τροφοδοσίας από ρυπαντές όπως SOx και NOx σε ειδικές μονάδες αποθείωσης και απονιτρίωσης [30].

Επίσης ακόμα ένα απαραίτητο στάδιο πριν την απορρόφηση είναι η ψύξη της αέριας τροφοδοσίας στο εύρος 40-50°C αφού έτσι ευνοείται το φαινόμενο της διαλυτοποίησης της αέριας φάσης στον υδατικό διαλύτη. Η είσοδος της αέριας τροφοδοσίας στην διάταξη απορρόφησης γίνεται στον πυθμένα ενώ την ίδια στιγμή ο διαλύτης τροφοδοτείται από την κορυφή της στήλης αυξάνοντας τον χρόνο επαφής μεταξύ τους [30].

Στην έξοδο του πυθμένα λαμβάνεται απορροφημένο το CO_2 μαζί με τον διαλύτη ενώ στην έξοδο της κορυφής η υπόλοιπη αέρια τροφοδοσία. Το ροφημένο φυσικά ή χημικά CO_2 τροφοδοτείται στην διάταξη εκρόφησης η οποία αποτελείται κυρίως από μία διάταξη

αποστακτικής στήλης με μερικό συμπυκνωτήρα ή στήλης απογύμνωσης χωρίς συμπυκνωτήρα. Στην στήλη αυτή πραγματοποιούνται οι ανάποδοι μηχανισμοί κατά τους οποίους γίνεται η αποδέσμευση του CO_2 και η αναγέννηση του διαλύτη [30]. Οι μηχανισμοί ευνοούνται με την αύξηση της θερμοκρασίας και συγκεκριμένα η χρήση ενός εναλλάκτη πριν την στήλη εκρόφησης είναι απαραίτητη ώστε να αυξάνει την θερμοκρασία ρεύματος διεργασίας στο εύρος θερμοκρασιών των 100°C-200°C [10]. Το CO_2 αποδεσμεύεται και λαμβάνεται στην κορυφή της στήλης καθαρό για περαιτέρω επεξεργασία αφού είναι και το ελαφρύτερο συστατικό ενώ την ίδια στιγμή αναγεννάτε και λαμβάνεται στον πυθμένα ο αρχικός διαλύτης για επαναχρησιμοποίηση [30].

Οι φυσικοί διαλύτες απορρόφησης είναι οργανικοί και η φυσική δράση της διαλυτότητας τους ευνοείται με την μείωση της θερμοκρασίας [10]. Οι χημικοί διαλύτες πραγματοποιούν αντιδράσεις και δεσμεύουν το CO_2 σχηματίζοντας νέες ασθενέστερες ενδιάμεσες ενώσεις [10]. Οι διαλύτες αυτοί αφορούν αλκαλικές-βασικές ενώσεις λόγω του όξινου χαρακτήρα του CO_2 όταν διαλύεται στο νερό, δίνοντας την δυνατότητα πραγματοποίησης αντιδράσεων εξουδετέρωσης [10]. Οι συνηθέστεροι διαλύτες χημικής απορρόφησης είναι οι αμίνες οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλη εκλεκτικότητα ως προς το CO_2 και μπορούν να επιτύχουν 100% δέσμευση [30].

Όσο μεγαλύτερη η εκλεκτικότητα του διαλύτη ως προς την ένωση στόχο τόσο μικρότερη και η απαίτηση σε παροχή του διαλύτη μειώνοντας έτσι τις ανάγκες αναγέννησης του διαλύτη αυξάνοντας την ενεργειακή απόδοση του συστήματος. Γενικότερα οι θερμικές και φυσικές ιδιότητες του διαλύτη απορρόφησης παίζουν καθοριστικό ρόλο στην οικονομική καθώς και στην βέλτιστη απόδοση της διεργασίας δέσμευσης [30].

Είναι αναμενόμενο η χημική απορρόφηση να είναι αποδοτικότερη από την φυσική η οποία περιορίζεται από τα όρια της φυσικής διαλυτοποίησης CO_2 [30].

1.4 Μετατροπη CO2 σε CO ως Προδρομο Χημικο Ενδιαμεσο

1.4.1 Γενική Περιγραφή

Είναι συνήθης πρακτική οι τεχνολογίες δέσμευσης να ακολουθούνται από τεχνολογίες μετατροπής του CO_2 σε προϊόντα προστιθέμενης αξίας όπως καύσιμα. Η μετατροπή αυτή επιτρέπει την επιστροφή του άνθρακα που παράγεται από τις προηγούμενες διεργασίες πίσω στην δημιουργία νέων καυσίμων εξοικονομώντας την ίδια ώρα τα συμβατικά καύσιμα και μειώνοντας την παραγωγή αερίων του θερμοκηπίου.

Έχει αποδειχθεί ότι στην πλειοψηφία τους, οι γραμμές παραγωγής που ξεκινούν από το CO_2 έχουν ως βασικότερο σταθμό την μετατροπή του CO_2 σε CO, αφού μπορεί να θεωρηθεί ως χρησιμότερο πρόδρομο χημικό ενδιάμεσο [31]. Συγκεκριμένα στη ενότητα αυτή θα παρουσιασθούν οι βασικοί χημικοί τρόποι μετατροπής του CO_2 σε CO. Σε αυτούς περιλαμβάνεται η υδρογόνωσή με Αντίστροφης Αντίδρασης Μετάθεσης Νερού, ηλεκτροχημική αναγωγή και τεχνολογία πλάσματος [32].

1.4.2 Διεργασία Αντίστροφης Αντίδρασης Μετάθεσης Νερού - Reverse Water Gas Shift (RWGS)

Μία βασική και ενδιαφέρουσα διεργασία που μπορεί να ακολουθηθεί είναι αυτή της Αντίστροφης Αντίδρασης Μετάθεσης Νερού. Πρόκειται για μια ενδόθερμη αμφίδρομη αντίδραση κατά την οποία το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με υδρογόνο παράγοντας νερό και μονοξείδιο του άνθρακα [32].

RWGS: $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ $\Delta H_{298}^{R} = 41.2\ kJ/mol$ (4)

Η ενδόθερμη αυτή αναγωγή του CO_2 σε CO και η παραγωγή νερού ευνοούνται από την χημική ισορροπία με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ τις περισσότερες φορές γίνεται χρήση καταλύτη ώστε να ενισχυθεί παραπάνω η παραγωγή τους. Αυτή η παροχή ενέργειας με άλλα λόγια μπορεί να δικαιολογηθεί ως η ανάγκη μετάβασης από την χημική σταθερότητα του CO_2 στην υψηλή δραστικότητα του CO [32]. Επιπρόσθετα, αφού πρόκειται για αμφίδρομη αντίδραση με βάση την αρχή του Le Châtelier η παραγωγή των προϊόντων μπορεί να αυξηθεί με την ταυτόχρονη απομάκρυνση τους ή ακόμα με την αύξηση του λόγου H_2/CO_2. Οι μεταβολές αυτές ευνοούν την RWGS έναντι των ανταγωνιστικών της που παρουσιάζονται παρακάτω [34, 35] .

Γενικότερα η τεχνολογική εφαρμογή της αντίδρασης αυτής σε βιομηχανία κλίμακα είναι αρκετά υποσχόμενη αφού μάλιστα χαρακτηρίζεται από μεγάλες αποδόσεις και μετατροπές CO_2 κάτω από τις σωστές συνθήκες. Συγκεκριμένα για καταλυτική μετατροπή υψηλής θερμοκρασίας (800°C) μπορεί να επιτευχθεί έως και 80% μετατροπή CO_2 [32]. Ωστόσο ένα βασικό της ζήτημα είναι η παροχή οικονομικά βιώσιμου υδρογόνου που να βασίζεται σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και να μην επιβαρύνει επιπλέον το περιβάλλον με παραγωγή αερίων του θερμοκηπίου [35].

Κατά την διεξαγωγή της αντίδρασης αυτής λαμβάνουν μέρος και ανταγωνιστικές οι οποίες κιόλας είναι εξαιρετικά εξώθερμες και παράγουν μεθάνιο ρίχνοντας το επίπεδο απόδοσης. Να σημειωθεί ότι κατά την παραγωγή του ανεπιθύμητου μεθανίου άλλα και ανώτερων υδρογονανθράκων καταναλώνεται και μονοξείδιο ως ενδιάμεσο, ενώ ακόμα λαμβάνει χώρα και η αντίδραση υδρογόνωσης του, η οποία διαφορετικά ονομάζεται αντίδραση μεθανιοποίησης. Πέραν από την αντίδραση αυτή, μία άλλη σημαντική προς αναφορά για την ανεπιθύμητη παραγωγή μεθανίου είναι η αντίδραση Sabatier [33].

Μεθανιοποίηση [33] : $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ $\Delta H_{298}^{R} = -206.5\ kJ/mol$ (5)

Sabatier [33]: $CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$ $\Delta H_{298}^{R} = -165.0\ kJ/mol$ (6)

Εφόσον πρόκειται για εξώθερμες αντιδράσεις ο περιορισμός τους ευνοείται με την αύξηση των θερμοκρασιών λειτουργίας γι' αυτό και στις περισσότερες περιπτώσεις η θερμοκρασία ρυθμίζεται να είναι πάνω από τους 300 °C. Άλλοι παράμετροι ρύθμισης για την αύξηση της μετατροπής του CO_2 και της εκλεκτικότητας ως προς το CO είναι ο λόγος H_2/ CO_2, ο χρόνος παραμονής, η πίεση και η επιλογή του καταλύτη. Για την περιγραφή των καταλυτικών συστημάτων αντίδρασης της RWGS έχουν προταθεί πολλοί μηχανισμοί για διάφορα καταλυτικά συστήματα. Ένας αντιπροσωπευτικός της διεργασίας ακολουθεί έναν κύκλο

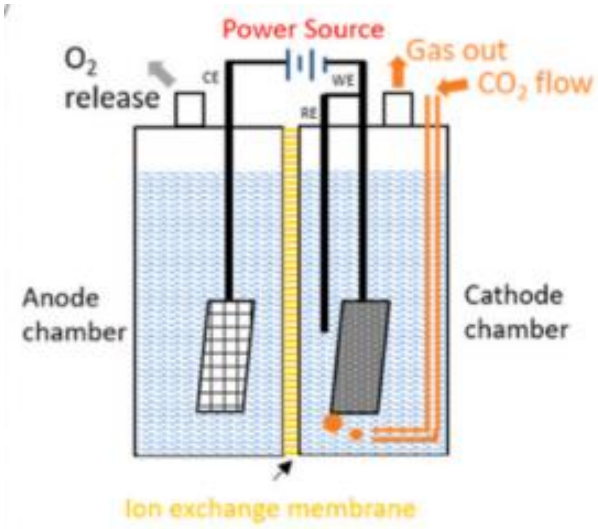
οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων κατά τους οποίους ο καταλύτης αφότου αναχθεί με προσρόφηση H_2 οξειδώνεται διαμέσου της μετατροπής του CO_2 σε CO. Ο μηχανισμός αυτός αφορά καταλύτες που βασίζονται στον χαλκό, ωστόσο όλα τα καταλυτικά σύστημα πρέπει να είναι ήπια και να αποσκοπούν σε δύο πράγματα που αφορούν , την παραγωγή του CO και του H_2O. Το πρώτο αφορά την ρήξη του ενός δεσμού Άνθρακα- Οξυγόνου στο μόριο του CO_2 και το άλλο την διάσταση του H_2 με την υδρογόνωση του ατόμου O [32, 35].

Γενικότερα ένα βασικό εύρος συνθηκών αφορά θερμοκρασίες 300-600°C, πιέσεις 1-30 bar και λόγους H_2/ CO_2= 1/1-4/1 [35].

1.4.3 Ηλεκτροχημική Αναγωγή

Η ηλεκτροχημική αναγωγή αφορά μία διαφορετική τεχνολογική προσέγγιση μετατροπής του CO_2 σε CO η οποία χαρακτηρίζεται από εκτεταμένη χρήση υλικών, διαλυτών και ηλεκτρικής ενέργειας για την πραγματοποίηση των επιθυμητών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων [31].

Η θεμελιώδης τεχνολογική διάταξη όπως όλα τα συστήματα ηλεκτροχημικής αναγωγής αποτελούνται από τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου, την πηγή παροχής ηλεκτρικής ενέργειας τον ηλεκτρολύτη και το διαχωριστικό σύστημα, κυρίως μεμβράνη, των συστατικών για τον αντίστοιχο διαχωρισμό των διεργασιών που λαμβάνουν μέρος [37] (Σχήμα 1.4-1).



Σχήμα 1.4-1 : Διάταξη Ηλεκτροχημικού Κελιού *[37]*

Ο βασικός μηχανισμός των οξειδοαναγωγικών συστημάτων αφορά την διεκπεραίωση των αντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής στην άνοδο και κάθοδο του συστήματος αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση που περιγράφεται, το CO_2 θα υποβληθεί σε αντιδράσεις αναγωγής στην πλευρά της καθόδου ενώ στην πλευρά της ανόδου ο ηλεκτρολύτης του συστήματος (νερό) οξειδώνεται. Το CO_2 τροφοδοτείται σε αέρια φάση στην πλευρά της καθόδου, αναμένεται έπειτα να διαλυθεί φυσικά με την βοήθεια του ηλεκτρολύτη και έπειτα να απορροφηθεί από το ηλεκτρόδιο ώστε με την βοήθεια της εξωτερικής παροχής ενέργειας

να ενεργοποιηθούν οι αντιδράσεις αναγωγής στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη. Τα πρωτόνια που παράγονται στην κάθοδο λόγω της οξείδωσης του νερού μεταφέρονται προς την κάθοδο διαμέσου της μεμβράνης η οποία επιλεκτικά επιτρέπει τη δική τους ιοντική μεταφορά. Στην κάθοδο τα πρωτόνια αυτά καταναλώνονται για την αναγωγή του CO_2 σε CO όπως υποδεικνύει η αντίδραση αναγωγής του. Βέβαια η ύπαρξη των πρωτονίων αυτών οδηγεί στην παραγωγή H_2 στην κάθοδο που ουσιαστικά είναι ανταγωνιστική της αναγωγής CO_2 και άρα ανεπιθύμητη, κάτι που περιορίζεται με το ηλεκτρολυτικό σύστημα που αναφέρθηκε προηγουμένως [37].

Ο ρόλος του ηλεκτρολύτη είναι ζωτικής σημασίας με βασικότερο σκοπό την παροχή πρωτονίων. Τα βασικότερα συστήματα ηλεκτρολυτών είναι οι υδατικοί, οι οργανικοί και οι ιοντικοί. Ως ηλεκτρολύτες συνήθως χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματα ανόργανων ηλεκτρολυτών ώστε να επιτυγχάνονται οι κατάλληλες συνθήκες για την ευνόηση της αναγωγής του CO_2, δηλαδή ελεγχόμενο pH διαλύματος και άρα διατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων πρωτονίων για την απαραίτητη μεταφορά πρωτονίων H^+. Ωστόσο φαίνεται να παρουσιάζουν περιορισμένη διαλυτότητα του CO_2, γεγονός ανεπιθύμητο [37].

Άνοδος - Αντίδραση Οξείδωσης [37]: $2\ H_2O \leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ (7)

Κάθοδος- Αντίδραση Αναγωγής [37]: $2CO_2 + 2e^- + 2H^+ \leftrightarrow CO + H_2O$ (8)

Για τον σχεδιασμό της καθόδου και της ανόδου όπως και το σύστημα του ηλεκτρολύτη λαμβάνονται υπόψιν όλα τα παρατηρούμενα φαινόμενα και οι αποφάσεις παίρνονται ώστε να ευνοούνται μόνο τα επιθυμητά. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κάθοδο είναι κυρίως μέταλλα τα οποία χαρακτηρίζονται από μεγάλη εκλεκτικότητα στην αναγωγή του CO_2. Κατάλληλα παραδείγματα αποτελούν ο ψευδάργυρος (Zn), ο χρυσός (Au) ,ο άργυρος (Ag) και το παλλάδιο (Pd) [31].

Στην φύση του συστήματος ηλεκτροδίου/καταλύτη ακόμα αποδίδεται και ο βαθμός προσρόφησης του φυσικά διαλυμένου CO_2. Τόσο η διάλυση στο υδατικό διάλυμα όσο και η μετέπειτα προσρόφηση στο ηλεκτρόδιο είναι μεγάλης σημαντικότητας για την απόδοση του συστήματος [38]. Για το πρώτο έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι μόνο το φυσικά διαλυμένο CO_2 μπορεί να υποβληθεί στις αντιδράσεις αναγωγής αναγκάζοντας την χρήση και άλλων διαλυτών καθώς τα υδατικά διαλύματα ανόργανων ηλεκτρολυτών που προτιμώνται για τα προαναφερόμενα πλεονεκτήματα τους περιορίζουν τη διαλυτότητα και τις συγκεντρώσεις CO_2 στον ηλεκτρολύτη [37]. Όσον αφορά το δεύτερο, η διεργασία της προσρόφησης οδηγεί στην ανάπτυξη ενδιάμεσων καρβοξυλικών δομών, οι οποίες αντιστοιχούν και σε περαιτέρω στάδια αναγωγής γι' αυτό και η προσρόφηση τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του ηλεκτροδίου [31].

Για την βιομηχανική εφαρμογή τέτοιων διεργασιών έχουν προταθεί βολικές και σχετικά περίπλοκες διατάξεις που διασφαλίζουν την αποδοτικότερη και συνεχής διεργασία, ωστόσο σε κάθε περίπτωση διατηρούν τα θεμελιώδη χαρακτηρίστηκα που αποδίδει μια εργαστηριακή διάταξη ηλεκτροχημικής αναγωγής.

Παρά την μεγάλη μελέτη που έχει προηγηθεί, οι υπάρχοντες καταλύτες εξακολουθούν να μην ανταποκρίνονται ιδανικά στον βαθμό που απαιτείται για εξασφάλιση υψηλών

αποδόσεων σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας [31]. Από τα βασικότερα ζητήματα κατά την διεκπεραίωση της διεργασίας είναι και η μεταφορά μάζας μεταξύ των διάφορων χημικών συστημάτων αφού η λήψη του φορτίου επιβάλλει την μετακίνηση κατιόντων από την άνοδο προς την κάθοδο ή/και ανιόντων από την κάθοδο προς την άνοδο [37]. Ένα άλλο βασικό θέμα είναι η περιορισμένη επιφάνεια ηλεκτροδίων που μπορεί να αποδώσει μια διάταξη, ενώ την ίδια στιγμή λόγω των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μεγάλο μέρος των τμημάτων τους καταναλώνεται επιδεινώνοντας ακόμη περισσότερο το μειονέκτημα αυτό. Για τον λόγο αυτό και προτείνεται η χρήση καταλυτών των οποίων η επιφάνειά προσφέρεται για την διεξαγωγή της αναγωγικής διαδικασίας οδηγώντας βέβαια σε νέους μηχανισμούς αφού πλέον έχει το ρόλο του μεσολαβητή [38]. Κατά αυτόν τον τρόπο μπορεί να βελτιωθεί η εκλεκτικότητα της διαδικασίας αναγωγής και παράλληλα να μειωθεί η επίδραση της απενεργοποίησης ηλεκτροδίων που μπορεί να αυξήσει το δυναμικό ηλεκτροχημικής αναγωγής [38].

Στο σύνολο πρόκειται για μια απαιτητική διαδικασία αφού τα φαινόμενα και τα προβληματικά σημεία τα οποία πρέπει να ελεγχθούν είναι πολλά και αφορούν διαφόρων φύσεων διεργασίες. Δεν πρέπει επίσης να παραγραφεί, ούτε ο μεγάλος περιορισμός και η εξάρτηση της αποδοτικότητας του συστήματος από τον κύκλο ζωής διαφόρων υλικών είτε αφορούν το υλικό των ηλεκτροδίων, τον ηλεκτρολύτη, επιπρόσθετους διαλύτες και καταλύτες, τα οποία αποτελούν μέρος διαφορετικών διεργασιών στο όλο σύστημα [38, 31].

1.4.4 Τεχνολογία Πλάσματος

Η τεχνολογία πλάσματος μπορεί να θεωρηθεί ως η νέα αναδυόμενη μέθοδος μετατροπής του CO_2 σε CO. Αν και πρόκειται για μια αρκετά διαφορετική τεχνολογική προσέγγιση σε σχέση με τις προηγούμενες, το πλεονέκτημα που μπορεί να δώσει τόσο βιομηχανικά όσο και περιβαλλοντικά είναι αξιοσημείωτο [39].

Το πλάσμα στην γενικότερη περιγραφή του μπορεί να θεωρηθεί ως την τέταρτη κατάσταση της ύλης η οποία είναι αποτελούμενη από ελεύθερα ιόντα, ρίζες και ηλεκτρόνια [39]. Πιο συγκεκριμένα αφορά την κατάσταση στην οποία φτάνει ένα αέριο όταν θερμανθεί δημιουργώντας συνθήκες κατά τις οποίες τα ηλεκτρόνια μπορούν να δραπετεύσουν από το άτομό τους σχηματίζοντας ένα σύστημα ελεύθερων ηλεκτρονίων και ιόντων. Το σύστημα αυτό οπτικά μπορεί να περιγραφεί ως νέφος από ιόντα και ηλεκτρόνια γεγονός που υποδηλώνει ότι για να φθάσει σε αυτή την υπεριονισμένη κατάσταση έχει δεχθεί σχετικά μεγάλα ποσά ενέργειας. Η πλέον υψηλή ενεργειακή κατάσταση στην οποία βρίσκεται αποτελεί τις ιδανικές συνθήκες κάτω από τις οποίες το ένα άτομο οξυγόνου μπορεί να αποσπαστεί από το σταθερό μόριο του CO_2 μέσω αντιδράσεων απόσπασης, παράγοντας CO [39].

Το αέριο θερμαίνεται από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο προσφέροντας ενέργεια στα άτομα του μορίου διεγείροντας τα ενεργειακά και ενεργοποιώντας τις αντιδράσεις ιονισμού και διάσπασης. Η εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου γίνεται σε όλο τον όγκο του αερίου και

τα ελεύθερα ηλεκτρόνια συνεχίζουν να αυξάνουν την ενέργεια διέγερσης ιονισμού και διάστασης μέσω των συγκρούσεων τους [39].

Η παραγωγή του CO κάτω από αυτές τις συνθήκες προϋποθέτει την ανάπτυξη κατάστασης μη-θερμικής ισορροπίας, που στην περίπτωση του μορίου του CO_2 η ενέργεια κατανέμεται απευθείας στην μοριακό βαθμό ελευθερίας της δόνησης και όχι στους άλλους δύο μοριακούς βαθμούς μεταφοράς και περιστροφής. Σημαντικός παράγοντας στο σύστημα αυτό είναι η μεταφορά της ενέργειας από το ένα διεγερμένο μόριο στο άλλο δημιουργώντας δύο συνδυαζόμενες οδούς παραγωγής CO [40].

Η πρώτη οδός αφορά την καθαρή απόσπαση ενός ατόμου O από το μόριο CO_2 με κατανάλωση 5.5 eV ενώ η δεύτερη αφορά την αντίδραση διάσπασης του CO_2 λόγω αλληλεπίδρασης με το άτομο O, με κατανάλωση 0.3 eV, που διασπάστηκε σε προηγούμενο στάδιο. Το συνολικό σύστημα αντιδράσεων παρουσιάζεται παρακάτω [40]:

Στάδιο 1: $CO_2 \rightarrow CO + O \;\; \Delta H = 5.5eV$ (9)

Στάδιο 2: $CO_2 + O \rightarrow CO + O_2 \; \Delta H = 0.3eV$ (10)

Συνολικά : $CO_2 \rightarrow CO + 1/2\, O_2 \; \Delta H = 2.9eV$ (11)

Συνήθως μετά την διάσπαση του CO_2 ακολουθεί σύστημα ψύξης ώστε το αέριο να ψυχθεί και να αποφευχθούν οι αντίστροφες ανεπιθύμητες αντιδράσεις σχηματισμού CO_2.

Οι θεμελιώδης τεχνικές σχηματισμού πλάσματος αφορούν την εκκένωση διηλεκτρικού φράγματος, τα μικροκύματα και το βολταϊκό τόξο [39].

Η εκκένωση διηλεκτρικού φράγματος είναι βασικό παράδειγμα μη-θερμικού πλάσματος κατά το οποίο η μεγαλύτερη ενέργεια μεταφέρεται στα ηλεκτρόνια τα οποία μέσω συγκρούσεων αποδίδουν μέρος της ενέργεια τους στα μόρια. Το σύστημα αυτό αφορά την εκκένωση μεταξύ δύο ηλεκτροδίων τα οποία καλύπτονται από διηλεκτρικό φράγμα που παρουσιάζει ιδιότητες μονωτικού. Η τοποθέτηση των ηλεκτροδίων είναι ζωτικής σημασίας αφού όπως σημειώθηκε προηγουμένως το σύστημα των αντιδράσεων αφορά όλο τον όγκο αερίου CO_2, γι' αυτό και τοποθέτηση τους γίνεται με σχηματισμό ομόκεντρων κύκλων κατά τον οποίο ελαχιστοποιείται η ποσότητα του αερίου που παρακάμπτει την περιοχή το του πλάσματος. Άλλη σημαντική επίσης τοποθέτηση είναι αυτή των παράλληλων δίσκων [39]. Συγκριτικά με άλλους τύπους τεχνολογιών πλάσματος η τεχνολογία εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος είναι αρκετά απλή στον σχεδιασμό, αφού η συνθήκες διεκπεραίωσης αφορούν συνθήκες περιβάλλοντος ευνοώντας έτσι την κλιμάκωση για μεγαλύτερες εφαρμογές [39, 41]. Επίσης αν και είναι θετική η χρήση καταλυτικών συστημάτων αποδίδοντας αποδεχτές μετατροπές, οι εκλεκτικότητες που παρουσιάζει στις επιθυμητές αντιδράσεις δεν είναι ανταγωνίστηκες αποδίδοντας κατ' αυτόν τον τρόπο και συνολική χαμηλή ενεργειακή απόδοση [39, 42].

Οι εκκενώσεις βολταϊκού τόξου αφορούν την κατηγορία θερμού πλάσματος όπου στην περίπτωση αυτή, τα ηλεκτρόνια δεν είναι αυτά που έχουν την μεγαλύτερη θερμοκρασία καθώς όλα τα σχηματιζόμενα είδη (ηλεκτρόνια, ιόντα, ρίζες) έχουν την ίδια θερμοκρασία. Αν και δημιουργείται μία τοπική θερμική ισορροπία, οι συγκρούσεις μεταξύ των ειδών

συνεχίζουν να υπάρχουν και να ολοκληρώνουν την διεργασία. Η διάταξη του συστήματος αυτού αφορά την χρήση δύο αποκλινόμενων ηλεκτροδίων στα οποία εφαρμόζεται ηλεκτρικό δυναμικό με αποτέλεσμα την δημιουργία ηλεκτρικού τόξου. Ο πρώτος σχηματισμός του τόξου γίνεται στην κοντινότερη απόσταση, το οποίο και εξασθενεί λόγω της συνεχής ροής του CO_2 έως ότου δημιουργηθεί ένα νέο τόξο σε κάθε επόμενο σημείο του επιπέδου των δύο ηλεκτροδίων [39]. Αν και οι μετατροπές τέτοιων συστημάτων είναι κατά πολύ χαμηλές λόγω των μεγάλων ρυθμών ροής που αντιστοιχούν σε μικρούς χρόνους παραμονής, οι λειτουργίες τέτοιων συστημάτων αφορούν επίσης ατμοσφαιρικές συνθήκες και χαρακτηρίζονται από ικανοποιητικές ενεργειακές αποδόσεις [39].

Τέλος, οι εκκενώσεις μικροκυμάτων αφορούν την περίπτωση, ζεστού πλάσματος κατά την οποία παρουσιάζεται ενδιάμεση συμπεριφορά θερμικών και μη θερμικών εκκενώσεων. Οι λειτουργίες αφορούν υπό-ατμοσφαιρικές έως και ατμοσφαιρική πίεση με παροχή ηλεκτρικής ενέργειας σε σωληνωτές διατάξεις χαλαζία [39]. Κατά την εφαρμογή της ηλεκτρικής ενέργειας παράγονται ηλεκτρομαγνητικά κύματα υψηλών συχνοτήτων. Αν και η χρήση καταλυτικών συστημάτων δεν είναι θετική λόγω των απαγορευτικών τιμών που μπορεί να φθάσει η θερμοκρασία (3000 K) οι ενεργειακές αποδόσεις είναι κατά πολύ υψηλές ιδίως στην περίπτωση των υπερηχητικών συνθηκών ροής και των μικρότερων πιέσεων λειτουργίας [39].

1.5 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ H2

1.5.1 Γενική Περιγραφή

Με βάση τα όσα έχουν αναφερθεί στην παράγραφο 1.2.1 βασικό στάδιο για την παραγωγή της μεθανόλης είναι η παροχή σε αέριο σύνθεσης. Η ανάγκη αυτή ικανοποιείται μέσω συστημάτων αντιδράσεων αναμόρφωσης. Η αναμόρφωση μεθανίου/φυσικού αερίου μαζί με διεργασίες αεριοποίησης άνθρακα θεωρούνται από τις πιο ώριμες τεχνολογίες παραγωγής αερίου σύνθεσης. Συγκεκριμένα στην μελέτη αυτή θα παρουσιασθούν οι διεργασίες αναμόρφωσης μεθανίου.

1.5.2 Αναμόρφωση Μεθανίου με Ατμό

Εδώ και δεκαετίες η αναμόρφωση μεθανίου αποτελεί την κύρια διεργασία ενίσχυσης παραγωγής υδρογόνου και αερίου σύνθεσης. Στο σύνολο της, πρόκειται για μία καταλυτική διεργασία με υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας και μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω τριών διαφορετικών οδών. Ονομαστικά πρόκειται για την αντίδραση αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό, την μερική οξείδωση μεθανίου και ξηρή αναμόρφωση. Οι αντιδράσεις αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν ξεχωριστά αλλά και σε συνδυασμό, αυτό συνεπάγεται βέβαια με διαφορετικές στο σύνολο διεργασίες που χαρακτηρίζονται από διαφορετική τεχνολογία και άρα διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας [7].

Η αναμόρφωση μεθανίου με ατμό αποτελεί την πιο ευρέως βιομηχανικά διαδεδομένη διεργασία παραγωγής αέριου σύνθεσης και ειδικότερα υδρογόνου. Πρόκειται για μια

διεργασία η οποία στηρίζεται σε ετερογενή καταλυτική αντίδραση μετατροπής μεθανίου και μάλιστα επιτυγχάνει τελικό λόγο H_2/CO περίπου 3/1. Οι θερμοκρασίες οι οποίες απαιτούνται αφορούν το διάστημα 700-1000 °C εφόσον η αναμόρφωση του μεθανίου είναι μία αρκετά ενδόθερμη αντίδραση, ενώ παράλληλα είναι απαραίτητη η λειτουργεία σε ήπιες πιέσεις 20-30 bar [43, 44].

Μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους της διεργασίας είναι ο λόγος ατμού ως προς άνθρακα για τον οποίο πρέπει να ισχύει (H_2O/CH_4>1) και πιο συγκεκριμένα κυμαίνεται μεταξύ 1.8-4 [7, 43].Οι αριθμοί αυτοί προκύπτουν από την ανάγκη αποφυγής εναποθέσεων άνθρακα αλλά και της εξασφάλισης ότι η παρουσία του ατμού δεν αυξάνει τις ανάγκες παροχής ενέργειας. Εδώ κρίνεται σημαντικό να διευκρινιστεί πως στην περίπτωση αναμόρφωσης του COG η αναλογία αυτή μπορεί να διαφέρει καθώς η παρουσία και των άλλων συστατικών ενδέχεται να επηρεάζουν τις ισορροπίες των αντιδράσεων και κατ' επέκταση την όλη διαδικασία [43].

Θερμοδυναμικές μελέτες έχουν αποδείξει πως ένας αποδοτικός λόγος αφορά τα διαστήματα 1.1-1.3 για θερμοκρασίες 950-1000°C στην περίπτωση του COG [43].

Κατά την διεξαγωγή της αντίδρασης η παρουσία του καταλύτη είναι μια σημαντική παράμετρος μέσω τις οποίας οι απαιτήσεις για συνθήκες λειτουργίας μπορούν να εξομαλύνουν. Εξαιρετική καταλυτική απόδοση με σταθερότητα, μεγαλύτερη αντοχή στην εναπόθεση άνθρακα και μεγάλη δραστικότητα παρουσιάζουν ευγενή μέταλλά όπως το παλλάδιο ρόδιο και πλατίνα. Ωστόσο πρόκειται για μέταλλα τα οποία λόγω του υψηλού τους κόστους περιορίζουν την εφαρμογή ως καταλύτες [43]. Έναντι αυτών, το νικέλιο, ο χαλκός , σίδηρος και το κοβάλτιο έχουν προσελκύσει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Πιο συγκεκριμένα όμως οι καταλυτές που βασίζονται στο νικέλιο είναι βιομηχανικά δημοφιλέστεροι λόγω της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας αλλά και του χαμηλότερου κόστους [43, 7].

Η βασική αντίδραση αναμόρφωσης που λαμβάνει χώρα είναι :

$$CH_4+H_2O \leftrightarrow 3H_2 + CO \quad (12)$$

Βέβαια, λαμβάνουν μέρος και άλλες δευτερογενής αντιδράσεις οι οποίες επηρεάζουν την απόδοση της συνολικής διεργασίας μεταβάλλοντας κιόλας την σύσταση εξόδου ενώ παράλληλα μπορούν να δημιουργήσουν διάφορες λειτουργικές μεταβολές [43].

Παραδείγματα αυτών των αντιδράσεων είναι η Water Gas Shift (Εξ.14), Reverse Water Gas Shift (Εξ.14), Ξηρή Αναμόρφωση (Εξ.15), Αποσύνθεση Μεθανίου (Εξ.16) καθώς επίσης και η Boudouard Reaction (Εξ.17) [43, 7].

Παρουσιάζονται παρακάτω:

$$CO+H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2 \quad (13)$$

$$CH_4+CO_2 \leftrightarrow 2H_2 +2CO \quad (14)$$

$$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C \quad (15)$$

$$CO_2+ C \leftrightarrow 2CO \quad (16)$$

1.5.3 Ξηρή Αναμόρφωση

Πρόκειται για μια αντίδραση επίσης ενδόθερμου χαρακτήρα η οποία έχει το ιδιαίτερο πλεονέκτημα να μετατρέπει δύο αέρια του θερμοκηπίου, το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα τα οποία χαρακτηρίζονται από τις πιο μεγάλες επιδόσεις στην υπερθέρμανση του πλανήτη.

$$CH_4+CO \leftrightarrow 2\ CO + 2\ H_2 \quad (17)$$

Οι απαιτήσεις ενέργειας γι' αυτή την διεργασία είναι λιγότερες από την αναμόρφωση με ατμό με τις θερμοκρασίες λειτουργίας να κυμαίνονται στο διάστημα 700-900°C, ωστόσο ο τελικός λόγος H_2/CO που επιτυγχάνεται είναι αρκετά μικρότερος (περίπου 1/1) ο οποίος είναι κατάλληλος για την παραγωγή ανώτερων υδρογονανθράκων έναντι της μεθανόλης [43, 44].

Η κατάλυση της αντίδρασης βασίζεται επίσης στο νικέλιο με κύριο μειονέκτημα αυτής της διαδικασίας τον έντονο σχηματισμό εναποθέσεων άνθρακα που οδηγεί σε ταχύτερη απενεργοποίηση του καταλύτη, γεγονός που πρέπει να μελετηθεί πριν τον βιομηχανικό σχεδιασμό [43].

Η διεργασία αυτή κυρίως συνδέεται με την ανάγκη παραγωγής CO, αν και τα αποτελέσματα μέχρι στιγμής είναι ενθαρρυντικά και προμηνύουν έναν δυνητικά βέλτιστο τρόπο μετατροπής COG σε αέριο σύνθεσης με σχεδόν βέλτιστη αναλογία H_2/CO=2, οι ερευνητές έχουν αποδώσει λιγότερο ενδιαφέρον συγκριτικά με την αναμόρφωση με ατμό. Όπως σε κάθε διεργασία έτσι και εδώ η πραγματοποίηση δευτερογενών αντιδράσεων είναι πιθανή και συγκεκριμένα σε αυτή την περίπτωση η παρουσίας τους δίνει την επιλογή ακολούθησης δύο διαφορετικών οδών. [43]

Η αντίδραση Reverse Water Gas Shift έχει αποδειχθεί ζωτικής σημασίας δευτερογενής αντίδραση. Στην περίπτωση όπου θα έχει μειωθεί η δράση της, θα γίνεται άμεση ξηρή αναμόρφωση όπου το μεθάνιο θα διασπάται σε H_2 και άνθρακα, ο οποίος εν τέλη θα αεριοποιείται σε CO, ενώ όταν πραγματοποιείται σε μεγάλους ρυθμούς, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας του H_2 στο COG θα προωθείται έμμεσα η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό. Έτσι με βάση τις δύο προαναφερόμενες περιπτώσεις είναι φανερή η διαφορά στο αποτέλεσμα η οποία συνεπάγεται με την διεξαγωγή τους σε διαφορετικές συνθήκες [43].

1.5.4 Μερική Οξείδωση Μεθανίου

1.5.4.1 Γενική Περιγραφή

Η μερική οξείδωση του μεθανίου κίνησε το ενδιαφέρον μελέτης βιομηχανικά, αφού παρουσιάζεται ως μια αποδοτική οδός παραγωγής, λόγω του ήπιου εξώθερμου χαρακτήρα ο οποίος έχει σαν αποτέλεσμα την λιγότερη απαίτηση σε ενέργεια, καθιστώντας την αυτόματα ως οικονομικότερη. Σε τυπικές διεργασίες μπορεί να επιτύχει τελικούς

ενδιάμεσους λόγους H_2/CO μεταξύ αυτών της αναμόρφωσης με ατμό και της ξηρής αναμόρφωσης [44].

Η αντίδραση αυτή είναι:

$$CH_4+1/2\ O_2 \rightarrow 2\ H_2 + CO \quad (18)$$

Ωστόσο είναι δυνατόν να επικρατούν και άλλες αντιδράσεις κατά την διεξαγωγή της διεργασίας όπως :

$$CH_4+2\ O_2 \rightarrow 2\ H_2O + CO_2 \quad (19)$$

$$CH_4+O_2 \rightarrow 2H_2 + CO_2 \quad (20)$$

Λόγω των δευτερογενών αυτών αντιδράσεων, πέρα από την άμεση οξείδωση του μεθανίου σε CO και H_2 είναι δυνατή και η έμμεση παραγωγή τους μέσω της αναμόρφωσης με ατμό, αφού πλέον έχει παραχθεί ένα ποσό ενέργειας και νερού που επιτρέπει την ενεργοποίηση της. Το γεγονός αυτό βέβαια είναι κάτι που λαμβάνεται υπόψιν κατά τον σχεδιασμό και οι συνθήκες ρυθμίζονται από την αρχή έτσι ώστε να ευνοούνται [44].

Η μερική οξείδωση μπορεί να είναι καταλυμένη αλλά και όχι. Είναι αναμενόμενο λοιπόν με την παρουσία του καταλύτη οι συνθήκες λειτουργίας να μειώνονται σημαντικά, παρόλα αυτά η μη καταλυτική μέθοδος έχει αποδειχθεί μια αποδοτικά καθιερωμένη βιομηχανική διαδικασία. Η μη καταλυτική μέθοδος πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (>1100 °C), ήπιες πιέσεις (50-70 atm) ενώ η διεξαγωγή της πραγματοποιείται με την βοήθεια περίπλοκου εξοπλισμού [46, 43]. Αυτό σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να την καθιστά λιγότερο ενεργειακά αποδοτική από την αναμόρφωση με ατμό.

Όσον αφορά την καταλυτική μερική οξείδωση μεθανίου, στην βιβλιογραφία έχουν καταγραφεί σημαντικά πλεονεκτήματα τα οποία την ξεχωρίζουν από τις προαναφερόμενες διεργασίες παραγωγής H_2 και αερίου σύνθεσης [44].

Λόγω της παρουσίας καταλύτη και της ενέργειας που παρέχεται από την μερική οξείδωση η διαδικασία απαιτεί χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας (750-1000ºC). Ο λόγος H_2/CO βρίσκεται περίπου στο 2, γεγονός που χρήζει την διεργασία ιδανική για την παραγωγή Μεθανόλης και διεργασίες Fischer-Tropsch. Ωστόσο το πλεονέκτημα αυτό χάνεται στις περιπτώσεις όπου το αέριο που πρόκειται να επεξεργασθεί εμπεριέχει ποσότητες H2 δίνοντας λόγους $H_2/CO>2$ [43]. Επιπρόσθετα, χαρακτηρίζεται από υψηλούς ρυθμούς αντιδράσεων σε σύγκριση με αυτούς της Μερικής και Ξηρής αναμόρφωσης, δίνοντας την δυνατότητα δημιουργίας αντιδραστήρων με μικρότερους χρόνους παραμονής [7, 43, 45].

1.5.4.2 Αντιδραστήρες Μερικής Οξείδωσης

Λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων που διασφαλίζει η μερική οξείδωση του μεθανίου, έχει επιλεγεί ως η διεργασία παραγωγής H_2.

Οι περισσότερες μελέτες μερικής οξείδωσης του μεθανίου έχουν πραγματοποιηθεί σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης. Συνηθέστερη διάταξη ενός τέτοιου πειραματικού

αντιδραστήρα αποτελείται από ένα σωλήνα χαλαζία στο εσωτερικό του οποίου τοποθετείται η καταλυτική κλίνη [47]. Ο ήπια εξώθερμος χαρακτήρας της μερικής οξείδωσης κατά την διεξαγωγή της μπορεί να δημιουργήσει μεγάλη βαθμίδα θερμοκρασίας λόγω του υψηλού ρυθμού αντίδρασης, είτε πρόκειται για καταλυτική είτε μη καταλυτική μερική οξείδωση [47, 48]. Γενικότερα, για τέτοιου είδους αντιδράσεις, ακόμα και ένας προσεκτικός σχεδιασμός, δεν θα πετύχαινε την επιθυμητή απομάκρυνση θερμότητας από αντιδραστήρες σταθερής κλίνης. Αποτέλεσμα αυτού είναι η δημιουργία έντονα θερμών περιοχών-αποκλίσεων κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης του αντιδραστήρα, φαινόμενα σύντηξης ακόμα και εκρήξεων. Τέτοιου είδους προβλήματα προκαλούν δυσκολίες στην κλιμάκωση αυτών των διεργασιών και κατ' επέκταση στις βιομηχανικές εφαρμογές [48].

Για μία καλύτερη διαχείριση των θερμών αυτών περιοχών και την δημιουργία ομοιόμορφων προφίλ θερμοκρασίας είναι δυνατή η χρήση αντιδραστήρων ρευστοποιημένης κλίνης [47]. Το πλεονέκτημα αυτό διασφαλίζεται μέσω της γρήγορης ανάμειξης των αιωρούμενων ρευστών των οποίων η μεγάλη θερμοχωρητικότητα δεν επιτρέπει μεγάλες μεταβολές της θερμοκρασίας της κλίνης. Οι διατάξεις αυτές διασφαλίζουν γενικότερα χαρακτηριστικά ομοιογένειας και μια καλύτερή αξιοποίηση της μάζας των καταλυτικών σωματιδίων. Ωστόσο πειράματα σε αρχικό στάδιο δείχνουν ότι θα μπορούσε πιθανώς να επιτευχθεί εξαιρετική απόδοση σε έναν σωστά σχεδιασμένο αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης και μάλιστα με πολύ υψηλότερες αποδόσεις [47, 49].

1.5.4.3 Αντιδραστήρας Μεμβράνης Μερικής Οξείδωσης

Οι αντιδραστήρες μεμβράνης είναι μια κατηγορία η οποία έχει μελετηθεί και διερευνηθεί αρκετά για την μερική οξείδωση του μεθανίου τα τελευταία χρόνια, ωστόσο είναι επιτακτική η περαιτέρω έρευνα και μελέτη για την βιομηχανική επέκτασή τους [44]. Η διάταξη των αντιδραστήρων αυτών είναι κυρίως σωληνοειδείς και επιτρέπει την εξομάλυνση προβλημάτων των προαναφερθεισών θερμών περιοχών που δημιουργούνται ενώ παράλληλα απαλλάσσει την διεργασία από περιορισμούς ισορροπίας που βασίζονται στην θερμοδυναμική. Η τοποθέτηση μιας ή και περισσοτέρων μεμβρανών σε ένα αντιδραστήρα αυτόματα διαμερίζει των αντιδραστήρα σε εξαρτημένες διαφορετικές διεργασίες. Η δομή ενός τέτοιου αντιδραστήρα και με βάση της ιδιότητες που φέρει η μεμβράνη ως υλικό επιτρέπει φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμοκρασίας. Οι συνήθεις αντιδραστήρες μεμβράνης, αποτελούνται από δύο μέρη, το ένα αφορά την διεκπεραίωση των αντιδράσεων και το άλλο την επιλεκτική απομάκρυνση ή προσθήκη συστατικών από και προς την πλευρά των αντιδράσεων. Μπορεί να υπάρξει και συνδυασμός απομάκρυνσης και προσθήκης διαμορφώνοντας έτσι ένα πιο περίπλοκο σύστημα αντιδραστήρα [45, 50, 43, 47].

Στην βιομηχανική εφαρμογή της μερικής οξείδωσης ένα από τα κυριότερα ζητήματα αφορά το αυξημένο κόστος παροχής καθαρού οξυγόνου. Το γεγονός αυτό υπογραμμίζεται τόσο οικονομικά όσο και ενεργειακά. Υπολογισμοί έχουν δείξει πως έως και το 40% των δαπανών μιας μονάδας μερικής οξείδωσης οφείλεται από διεργασίες παραγωγής και παροχής οξυγόνου [43]. Με την τεχνολογία των μεμβρανών είναι δυνατή η απευθείας τροφοδοσία αέρα στον αντιδραστήρα η οποία ουσιαστικά επιτρέπει επιλεκτικά την διαπερατότητα του

οξυγόνου. Ως εκ τούτου, όχι μόνο μειώνεται το κόστος λειτουργίας (σε σύγκριση με τους συμβατικούς αντιδραστήρες) αλλά και οι κίνδυνοι για μια ασφαλή διεκπεραίωση της διεργασίας [43, 47].

1.6 ΣΤΟΧΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

1.6.1 Περιγραφή Ιδέας

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η ανάπτυξη και η ολοκλήρωση μιας χημικής βιομηχανικής μονάδας παραγωγής μεθανόλης που να βασίζει την αλυσίδα παραγωγής της στην τεχνολογία πλάσματος.

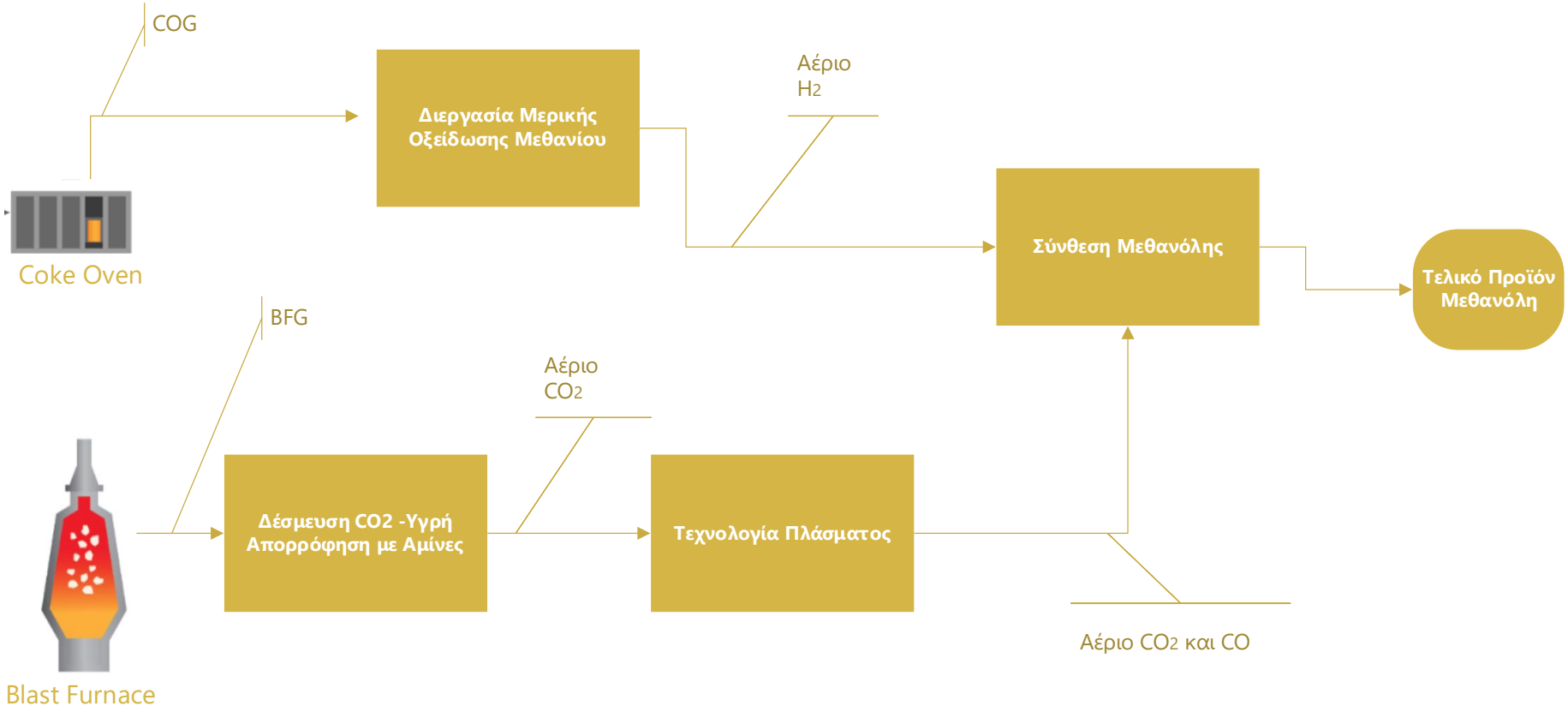
Ως πρώτη ύλη επιλέγεται το CO_2, αποδίδοντας έτσι την παραγωγή ενός προϊόντος προστιθέμενης αξίας από μία ένωση που είναι περιβαλλοντικά βλαβερή και ποιοτικά υποδεέστερη, ενισχύοντας την περιβαλλοντική βιωσιμότητα και την εξοικονόμηση πόρων.

Συγκεκριμένα βασικό μέλημα είναι η δέσμευση και αξιοποίηση του παραγόμενου CO_2 από τον BF. Η δέσμευση πρόκειται να πραγματοποιηθεί σε διάταξη δύο στηλών υγρής απορρόφησης με αμίνες και η μετέπειτα αξιοποίηση αφορά την μετατροπή του σε CO με την χρήση ενός αντιδραστήρα μη θερμικού πλάσματος. Το παραγόμενο CO και το εναπομείναν CO_2 οδηγούνται σε έναν αντιδραστήρα μεμβρανών, τα οποία και υποβάλλονται σε αντιδράσεις υδρογόνωσης αποδίδοντας έτσι το τελικό προϊόν, την μεθανόλη. Βασικό χαρακτηριστικό του συγκεκριμένου αντιδραστήρα είναι η μεμβράνη παλλαδίου για την παροχή καθαρού H_2 στο σύστημα αντίδρασης και η παρουσία μιας δεύτερης μεμβράνης ζεόλιθού για την απομάκρυνση του παραγόμενου νερού και την αύξηση της απόδοσης.

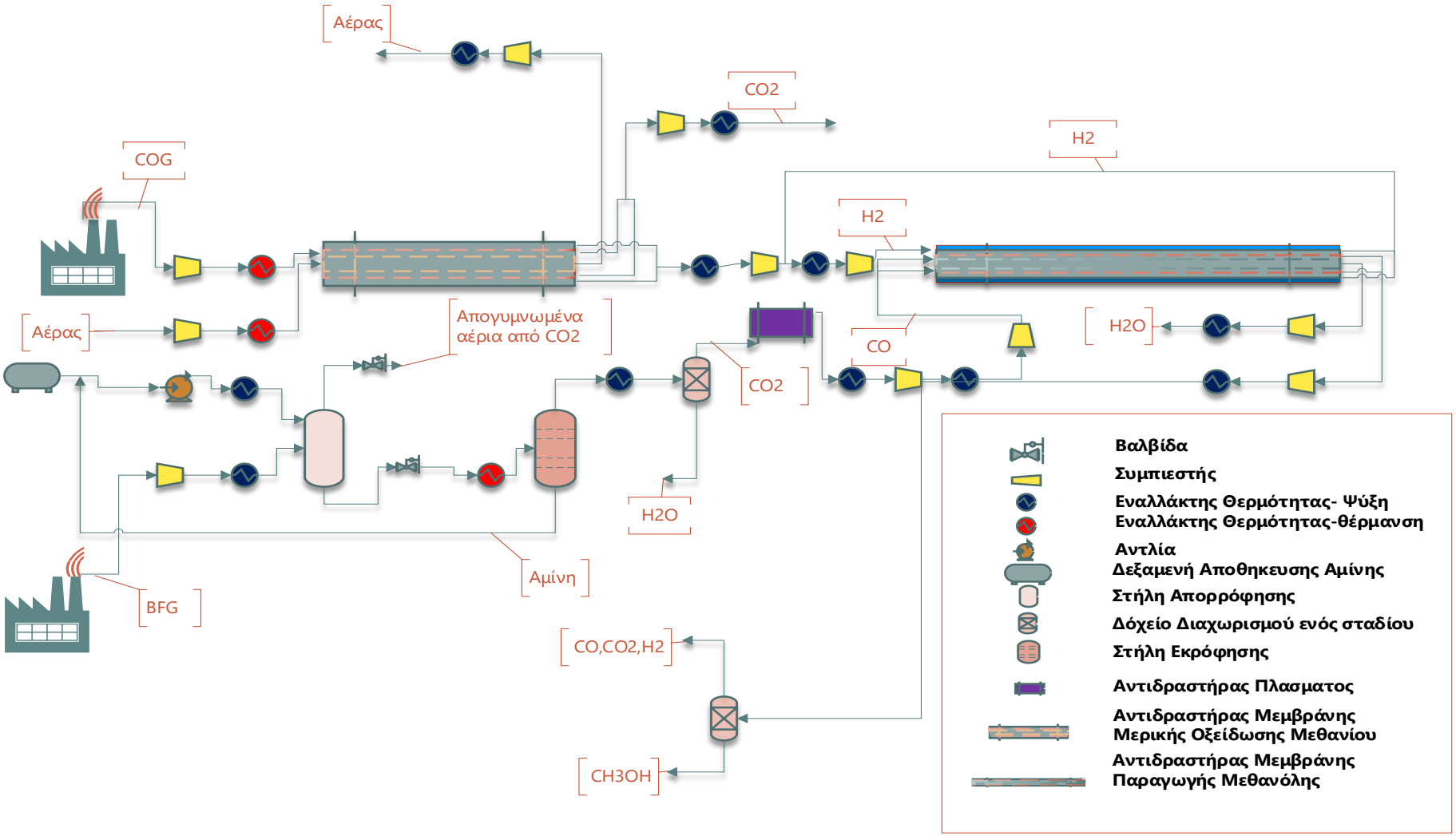
Παράλληλα σε μία δεύτερη γραμμή παραγωγής, παρέχεται και διαχωρίζεται το απαραίτητο H_2 για τις αντιδράσεις υδρογόνωσής. Το H_2 λαμβάνεται από τα απαέρια του COG, μέσα σε ένα δεύτερο αντιδραστήρα μεμβρανών. Ο διαχωρισμός του γίνεται με την βοήθεια μίας ακόμα μεμβράνης παλλαδίου από την υπόλοιπη αέρια σύσταση ενώ την ίδια στιγμή προωθούνται οι αντιδράσεις αναμόρφωσης του περιεχόμενου μεθανίου για την ενίσχυση παροχής H_2. Η παροχή ενέργειας του ενδόθερμου συστήματος αναμόρφωσης γίνεται μέσω της εξώθερμής μερικής οξείδωσης του μεθανίου με επιλεκτική διαπερατότητα οξυγόνου από μία δεύτερη μεμβράνη στον ίδιο αντιδραστήρα.

Τελικός στόχος είναι η βελτιστοποίηση σχεδιαστικά και η ενεργειακή ολοκλήρωση της συνολικής διεργασίας για μια βελτιωμένη παραγωγικά λειτουργία. Στο Σχήμα 1.6-1 και στο Σχήμα 1.6-2 παρουσιάζεται η συνολική διεργασία παραγωγής μεθανόλης.

Η ένταξη της τεχνολογία πλάσματος, η οποία βρίσκεται σε εμβρυακό στάδιο μελέτης ως προς την βιομηχανική εφαρμογή, και της αρχής λειτουργίας των μεμβρανών που αποδίδουν σε ένα σύστημα διαχωρισμό και παραγωγή προϊόντος είναι το σημείο ενδιαφέροντος της μελέτης. Θεωρητικά κατά αυτόν τον τρόπο αποδίδεται μία ιδέα που συνδυάζει καινοτόμα χαρακτηρίστηκα και καινούργια τεχνολογία μέσω συνεργειών εξοπλισμού και διεργασιών αποδίδοντας μία συνολική εντατικοποιημένη διεργασία.



Σχήμα 1.6-1: Διάγραμμα Ροής Διεργασιών



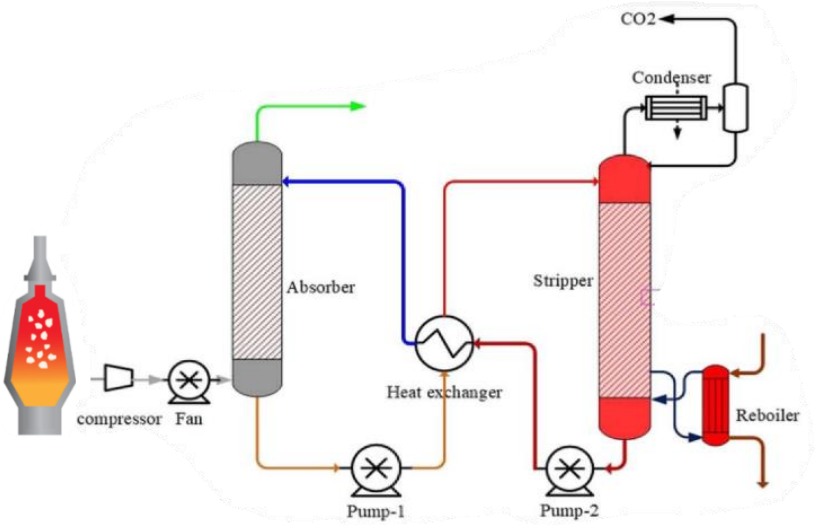
Σχήμα 1.6-2: Λεπτομερές Διάγραμμα Ροής Διεργασιών

2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

2.1 ΔΙΑΤΑΞΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΑΜΙΝΕΣ

Η τεχνική μέθοδος δέσμευσης του CO_2 η οποία χρησιμοποιήθηκε στην προσομοίωση της συνολικής μονάδας είναι η Χημική Απορρόφηση με Αμίνες. Η αμίνη η οποία χρησιμοποιήθηκε είναι η μονοαιθυλαμίνη (MEA). Είναι η πιο ευρέως βιομηχανικά διαδεδομένη μέθοδος παρουσιάζοντας μεγάλες αποδόσεις δέσμευσης.

Η διάταξη της μεθόδου αποτελείται κυρίως από δυο κατά σειρά στήλες, την στήλη απορρόφησης και την στήλη εκρόφησης. Η στήλη απορρόφησης δέχεται δύο εισόδους και όπως είναι λογικό συμπεριλαμβάνει και άλλες δύο εξόδους. Τα καυσαέρια του φουγάρου BFG αφού ψυχθούν συνήθως σε θερμοκρασίες κοντά στο εύρος 40-50°C τροφοδοτούνται στον χαμηλότερο δίσκο της στήλης. Η δεύτερη είσοδος αφορά το διαλύτη ο οποίος εισέρχεται στον πρώτο δίσκο υπό την μορφή υδατικού διαλύματος. Οι επιλογές εισόδου στους αντίστοιχους δίσκους γίνονται για να επιτευχθεί μεγαλύτερος χρόνος επαφής. Ο αλκαλικός διαλυτής έπειτα, στην περίπτωση αυτή η Μονοαιθυλαμίνη δεσμεύει χημικά το CO_2 μέσω πολλαπλών αντιδράσεων. Η μεγάλη εκλεκτικότητα στην δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ αμινών και CO_2 μπορεί να πετύχει έως και 100% δέσμευση. Πλέον, λόγω της δέσμευσης έχει δημιουργηθεί ένα πλούσιο υδατικό διάλυμα σε CO_2 το οποίο εξάγεται από τον πυθμένα της στήλης ενώ στο δεύτερο ρεύμα εξόδου εξάγονται τα απογυμνωμένα από CO_2 απαέρια από την κορυφή. Ακολούθως το πλούσιο σε CO_2 ρεύμα διεργασίας θερμαίνεται και εισέρχεται στη στήλη εκρόφησης ώστε να προωθηθούν οι ανάποδοι μηχανισμοί και να πραγματοποιηθούν οι αντίστροφες αντιδράσεις με σκοπό την απελευθέρωση του δεσμευμένου CO_2 και την αναγέννηση του διαλύτη για την επαναχρησιμοποίηση του στην στήλη απορρόφησης. Οι πιέσεις λειτουργίας των δύο στηλών αφορούν πιέσεις κοντά στην ατμοσφαιρική [30]. Το βασικό σύστημα υγρής απορρόφησης που περιεγράφηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1-1:



Σχήμα 2.1-1: Διάταξη Υγρής Απορρόφησης Διοξειδίου του άνθρακα από αμίνες *[72]*

Η Μοντελοποίηση του συστήματος αυτού πραγματοποιήθηκε στο περιβάλλον Aspen Plus V11 λαμβάνοντας υπόψιν ακριβώς την περιγραφή που προηγήθηκε καθώς επίσης και κάποιες παραδοχές, προϋποθέσεις και επιλογές, οι οποίες έχουν ως εξής :

Για την εισχώρηση του ρεύματος τροφοδοσίας της διάταξης, που αφορά τα απαέρια από blast furnace gas (BFG) της βιομηχανίας χαλυβουργίας λήφθηκαν υπόψιν οι τυπικές περιεκτικότητες των συστατικών ενώ παραλήφθηκε η παρουσία ρυπαντών όπως NOx, SOx και σωματίδια, η οποία μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Συγκεκριμένα το ρεύμα εισόδου έχει τις συγκεντρώσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακας 2.1-1 [51]:

Πίνακας 2.1-1: Χαρακτηριστικά ρεύματος Εξόδου BFG

	Πίεση (bar)	CO_2 %	H_2 %	N_2 %	CO %	H_2O %
BFG	1	22.1	3.63	48.77	22.34	3.16

Για το υδατικό διάλυμα αμίνης κατά την είσοδο του έχει επιλεχθεί μια τυπική τιμή συγκέντρωσης αμίνης 3.5 mol/L να τροφοδοτείται σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Όσο αφορά την θερμοκρασία στην οποία λαμβάνεται το ρεύμα των απαερίων, έχει γίνει η παραδοχή ότι η θερμοκρασία θα πλησιάζει την θερμοκρασία περιβάλλοντος αφού στην διαδρομή μέχρι την κορυφή του φουγάρου θα ευνοούνται τα φυσικά φαινόμενα εναλλαγής θερμότητας, ωστόσο θεωρείται ότι σχετικά θα παραμένει αρκετά μεγαλύτερη της, 45°C.

Για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του μοντέλου δέσμευσης CO_2 έγινε χρήση του θερμοδυναμικού Μοντέλου ENRTL-PK το οποίο βασίζεται στο Ασύμμετρο Ηλεκτρολυτικό Μοντέλο NRTL όπου γίνεται η παραδοχή της ασύμμετρης σύμβασης στην προσομοίωση υδατικών ηλεκτρολυτικών συστημάτων (άπειρη αραίωση υγρής φάσης).

Όταν το CO_2 διαλύεται στο νερό παρουσιάζει όξινη συμπεριφορά οπότε επιλέγονται αλκαλικοί διαλύτες ώστε να πραγματοποιούνται οι αρχές της εξουδετέρωσης. Η αντίδραση ενυδάτωσης στις οποίες αποδίδεται η όξινη συμπεριφορά έχει ως εξής:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H^+ + HCO_3^- \quad (21)$$

Η συνολική αντίδραση η οποία αποδίδει την δέσμευση του CO_2 από την αμινομάδα μιας αμίνης δίνεται από την παρακάτω χημική εξίσωση:

$$R - NH_2 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow R - NH_3^+ + HCO_3^- \quad (22)$$

Βέβαια δεν είναι η μόνη καθαρή αντίδραση που πραγματοποιείται, καθώς ο συνολικός μηχανισμός της δέσμευσης περιλαμβάνει κι άλλα ενδιάμεσα στάδια. Συγκεκριμένα οι αντιδράσεις που λήφθηκαν υπόψιν στις στήλες είναι οι εξής [51]:

$$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^- \quad (23)$$

$$CO_2 + 2H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H_3O^+ \quad (24)$$

$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow CO_3^{-2} + H_3O^+ \quad (25)$$

$$MEACOO^- + H_2O \leftrightarrow MEA + HCO_3^- \quad (26)$$

$$MEA + H_2O \leftrightarrow MEA + H_3O^+ \quad (27)$$

$$MEA^+ + CO_2 + H_2O \leftrightarrow MEACOO^- + H_3O^+ \quad (28)$$

$$MEACOO^- + H_3O^+ \rightarrow MEA + CO_2 + H_2O \quad (29)$$

$$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^- \quad (30)$$

$$HCO_3^- \rightarrow CO_2 + OH^- \quad (31)$$

Η μέθοδος της επίλυσης αφορά την προσέγγιση «απόδοσης σταδίου που βασίζεται στην ισορροπία» η οποία διορθώνει την απόδοση του θεωρητικού σταδίου με έναν παράγοντα που ονομάζεται «αποτελεσματικότητα σταδίου» [51].

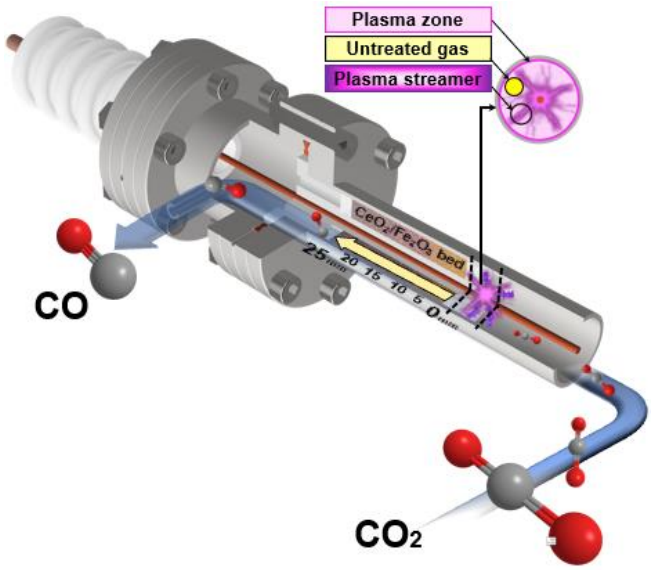
2.2 Αντιδραστηρας Πλασματος

Η τεχνολογία πλάσματος χρησιμοποιήθηκε για την μετατροπή του CO_2 σε CO με βάση την παρακάτω εξίσωση και τις αρχές λειτουργίας όπως εξηγήθηκαν.

$$CO_2 \rightarrow CO + 1/2\, O_2 \quad \Delta H = 2.9eV \quad (32)$$

Για τους σκοπούς της προσομοίωσης χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα που διεξήχθησαν στο πανεπιστήμιο της Γάνδης με επικεφαλής τους κ. Γεώργιο Στεφανίδη και κ. Ευάγγελο Δεληκωνσταντή όπως περιγράφεται από την βιβλιογραφική πηγή [53].

Η πειραματική μελέτη πραγματοποιήθηκε σε έναν πειραματικό αντιδραστήρα μη θερμικού πλάσματος όπως παρουσιάζεται στη παρακάτω εικόνα:



Σχήμα 2.2-1 : Αντιδραστήρας Πλάσματος *[53]*

Η μετατροπή του CO_2 σε CO πιο συγκεκριμένα είναι υποβοηθούμενη από παλμική εκκένωση νάνο-δευτερόλεπτου και ηλεκτροχημικού βρόγχου. Η παλμική εκκένωση νάνο-δευτερόλεπτου ως αναδυόμενη τεχνολογία είναι σε θέση να επιτύχει επαρκώς τις επιθυμητές δονητικές και ηλεκτρονικές συνθήκες δημιουργίας μη θερμικού πλάσματος για την διάσπαση του CO_2 σε λογικούς προϋπολογισμούς ισχύος, μέτριες θερμοκρασίες και πίεση περιβάλλοντος [53]. Οι ιδανικές αυτές συνθήκες και η δημιουργία του μη θερμικού πλάσματος από την παροχή ανανεώσιμης ηλεκτρικής ενέργειας πέτυχαν στιγμιαίες μετατροπές CO_2 60% οι οποίες και διατηρούνται εξαιτίας του χημικού βρόγχου κατά τον οποίο γίνεται χρήση αντιδραστικού υλικού που εμπλέκεται σε διαδοχικούς λειτουργικούς κύκλους οξειδοαναγωγής ώστε να διασφαλίζεται η επανενεργοποίηση και επαναχρησιμοποίησή του. Αφότου πραγματοποιηθούν οι επιθυμητές αντιδράσεις διάσπασης CO_2, το αντιδραστικό υλικό που χρησιμοποιείται δεσμεύει τα είδη οξυγόνου που παράγονται (O/O2) και αποτρέπει τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις επαναδημιουργίας του CO_2. Το υλικό αυτό που μάλιστα τοποθετείται στην ζώνη του πλάσματος για αυξημένη αποδοτικότητα βασίζεται στις ενώσεις CeO_2/Fe_2O_3 οι οποίες ακολουθούν κύκλους οξειδοαναγωγής με χρήση ενεργοποιημένου H_2 για την επανενεργοποίηση τους και έπειτα δέσμευσης του Οξυγόνου [53].

Με βάση αυτές τις διαπιστώσεις για την προσομοίωση του αντιδραστήρα πλάσματος έγινε χρήση ενός εικονικού μοντέλου στο Άσπεν το οποίο δεν ακολουθεί κάποια δυναμική συμπεριφορά παρά μόνο αποδίδει νούμερα εξόδου με βάση κάποιες βασικές παραμέτρους εισόδου που χαρακτηρίζουν την διεργασία που πρόκειται να αποδοθεί για τους σκοπούς της προσομοίωσης.

Συγκεκριμένα ως δεδομένα εισόδου λήφθηκαν τα παρακάτω:

Πίνακας 2.2-1 : Πειραματικά δεδομένα Εισόδου Προσομοίωσης Αντιδραστήρα Πλάσματος *[53]*

Αντιδραστήρας Πλάσματος	**CO_2 % Καθαρότητα**	**CO_2 % Μετατροπή**	**Απαίτηση Ενέργειας**	**Θερμοκρασία Εξόδου**
	100	60	403 kJ/mol_{feed}	350 °C

Σημειώνεται ότι στη παρούσα μελέτη η παροχή της διεργασίας περιλαμβάνει 10% ακαθαρσίες.

2.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΜΕΡΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ

2.3.1 Γενικός Αλγόριθμος

Ο αντιδραστήρας ο οποίος πρόκειται να σχεδιασθεί για τις ανάγκες της διεργασίας, είναι ένας αντιδραστήρας διπλής μεμβράνης, μιας διαπερατής στο οξυγόνο του αέρα και μιας δεύτερης διαπερατής στο παραγόμενο H_2.

Η μαθηματική Μοντελοποίηση του αντιδραστήρα μεμβράνης έχει πραγματοποιηθεί στο περιβάλλον MATLAB εφόσον η προσομοίωση τέτοιου είδους διεργασιών, δεν υποστηρίζεται από το Aspen Plus .

Για τις ανάγκες της Μοντελοποίησης απαιτείται η διεξαγωγή μαθηματικών εξισώσεων που να περιγράφουν τα διάφορα φαινόμενα τα οποία λαμβάνουν μέρος.

Οι εξισώσεις οι οποίες έχουν σχηματιστεί ακολουθούν τον βασικό αλγόριθμο αντίδρασης σε αέρια φάση, τον οποίο αποδίδει ο καθηγητής Fogler στο βιβλίο του "Essentials of Chemical Reaction Engineering" [49].

Πολλαπλές αντιδράσεις της πιο κάτω μορφής:

$$a\,A + b\,B \;\rightarrow\; c\,C + d\,D \quad (33)$$

Για αντιδραστήρα εμβολικής ροής τα ισοζύγια μάζας για το κάθε συστατικό δίνονται από την εξίσωση (35) η οποία αφορά διαφόριση μολαρικών ροών των συστατικών κατά όγκο του αντιδραστήρα.

$$\frac{dFi}{dV} = ri + Ri \quad (34)$$

Όπου:

- δείκτης i, το κάθε συστατικό.
- Fi,ροή συστατικού i.
- V, όγκος του αντιδραστήρα.
- ri, συνολικός ρυθμός αντίδρασης του συστατικού i.
- Ri, ρυθμός διαπερατότητας συστατικού i, θετικό αν η μεταφορά γίνεται εντός όγκου ελέγχου, αρνητικό αν η μεταφορά γίνεται εχτός όγκου ελέγχου.

Ρυθμοί Αντιδράσεων :

Όπως φαίνεται στην εξίσωση (36) οι ρυθμοί των αντιδράσεων είναι συνάρτηση των χαρακτηριστικών κινητικών σταθερών και ως συνήθως με έναν παράγοντα ο οποίος υποδεικνύει την ένταση παρουσίας του συστατικού στις αντίστοιχες χημικές αντιδράσεις όπως για παράδειγμα, την συγκέντρωση.

$$rj = f(kj, Ci - n) \quad (35)$$

Οι σχετικοί ρυθμοί αντιδράσεων είναι οι ρυθμοί που αντιστοιχούν στο κάθε συστατικό και προκύπτουν από του ρυθμό της αντίδρασης επί τον αντίστοιχο στοιχειομετρικό συντελεστή αντίδρασης όπως φαίνεται από την εξίσωση (37). Επιπρόσθετα βάση σύμβασης αν το συστατικό το οποίο εξετάζεται είναι αντιδρών ο ρυθμός πρέπει να είναι αρνητικός ώστε να υποδηλώνει την κατανάλωση του οπότε και πολλαπλασιάζεται με αρνητικό πρόσημο. Το ανάποδο θα ισχύει όταν το συστατικό είναι προϊόν.

$$r_{ij} = rj * nij \quad (36)$$

Όπου:

- r_{ij}, ο σχετικός ρυθμός συστατικού i βάση της αντίδρασης j .
- nij, στοιχειομετρικός συντελεστής συστατικού i αντίδρασης j

Με βάση τα όσα έχουν υποθεί είναι αναμενόμενο να ισχύει η ισότητας της εξίσωσης (38)

$$\frac{r_{jA}}{-\alpha_j} = \frac{r_{jB}}{-b_j j} = \frac{r_{jC}}{c_j} = \frac{r_{jD}}{d_j} \quad (37)$$

Όταν τα συστατικά λαμβάνουν μέρος σε περισσότερες από μία αντιδράσεις πρέπει να υπολογιστεί ο αντίστοιχος συνολικός ρυθμός του κάθε συστατικού ο οποίος προκύπτει από την άθροιση των Σχετικών Ρυθμών αντιδράσεων όπως παρουσιάζει η εξίσωση (39).

$$r_i = \sum_{j=1}^{q} r_{ij} \quad (38)$$

Στοιχειομετρία :

$$y = \frac{C_i}{C_{\tau 0}} = \frac{F_i}{F_\tau} * \frac{P}{P_o} * \frac{T_o}{T} \quad (39)$$

$$F_\tau = \sum_{i=1}^{n} F_i \quad (40)$$

Όπου:

- δείκτης j,η κάθε αντίδραση.
- F_τ, συνολική παροχή συστήματος
- T_o, θερμοκρασία εισόδου συστήματος
- T, θερμοκρασία συστήματος
- P_o, πίεση εισόδου συστήματος
- P, πίεση συστήματος
- C_i , συγκέντρωση συστατικού i
- $C_{\tau 0}$, συνολική συγκέντρωση

Τέλος για την ολοκλήρωση του συστήματος εξισώσεων που αποδίδουν την λειτουργία ενός αντιδραστήρα εμβολικής ροής είναι απαραίτητη η απόδοση των Ισοζυγίων Ενέργειας. Όταν πρόκειται για πολλαπλές αντιδράσεις το ισοζύγιο ενέργειας δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{\frac{Ua}{\rho_B} * (T_\alpha - T) + \sum r_{ij} * \Delta H_{Rxj}}{\sum F_i * C_{pi}} \quad (41)$$

Όπου:

- T, θερμοκρασία συστήματος
- Ua, Συνολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας
- Τα, θερμοκρασία ρευστού εναλλαγής θερμότητας
- ΔH_{Rxj}, Μεταβολή ενθαλπίας αντίδρασης j
- Cpi, θερμοχωρητικότητα συστατικού i
- ρB, πυκνότητα καταλύτη

2.3.2 Μαθηματική Έκφραση Αντιδράσεων Συστήματος

Στην βιβλιογραφία έχουν προταθεί πολλοί οδοί για την περιγραφή του συστήματος των αντιδράσεων.

Η οξείδωση του μεθανίου που περιγράφεται στην εξίσωση (43) περιγράφεται από τον προτεινόμενο Langmuir–Hinshelwood τύπου κινητικό ρυθμό ο οποίος προτάθηκε από τους Trimm and Lam για καταλύτες με βάση ευγενή μέταλλα (Pt, Rh, Pd, Ir) σε χαμηλές θερμοκρασίες (<1000 K). Ο ρυθμός είναι ορθός για θερμοκρασίες άνω των 830 K και για λόγους O_2/CH_4 μεταξύ 0.3-5 [50].

Για τη περιγραφή των επερχόμενων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την διεργασία Μερικής Οξείδωσης, ακολουθήθηκε ο προτεινόμενος Langmuir–Hinshelwood τύπου κινητικός ρυθμός από τους De Groote and Froment [54]. Έλαβαν υπόψιν τις εξής αντιδράσεις, Αναμόρφωση με ατμό προς Μονοξείδιο του Άνθρακα, Εξ.(44), Water Gas Shift, Εξ.(45) και Αναμόρφωση με ατμό προς Διοξείδιο του Άνθρακα, Εξ.(46) για καταλύτη που βασίζεται σε νικέλιο και αλούμινα, Ni/Al_2O_3.

Η ομάδα των τεσσάρων αντιδράσεων με τους αντίστοιχους ρυθμούς αντιδράσεων που λήφθηκαν υπόψιν για την μαθηματική Μοντελοποίηση έχουν ως εξής:

1. $CH_4+O_2 \rightarrow CO_2+H_2O$ $\quad \Delta Hr_1 = -802.6\ {}^{kJ}/_{mol}$ (42)
2. $CH_4+H_2O \leftrightarrow CO+3H_2$ $\quad \Delta Hr_2 = 205.8\ {}^{kJ}/_{mol}$ ` (43)
3. $CO+H_2O \leftrightarrow CO_2+H_2$ $\quad \Delta Hr_3 = -41.2\ {}^{kJ}/_{mol}$ (44)
4. $CH_4+H_2O \leftrightarrow CO_2+H_2O$ $\quad \Delta Hr_4 = 164.6\ {}^{kJ}/_{mol}$ (45)

Ρυθμοί Αντιδράσεων :

$$r1 = \frac{k11 * P_{CH4} * P_{O2}}{\left(1+K^0_{CH4} * P_{CH4} + + K^0_{O2} * P_{O2}\right)^2} + \frac{k12 * P_{CH4} * P_{O2}}{\left(1+K^0_{CH4} * P_{CH4} + + K^0_{O2} * P_{O2}\right)} \quad (46)$$

$$r2 = \frac{\frac{k2}{P^{2.5}_{H2}} * \left(P_{CH4} * P_{H2O} - \frac{P^3_{H2} * P_{CO}}{Keq2}\right)}{\left(1+K_{co} * P_{co} + K_{H2} * P_{H2} + K_{CH4} * P_{CH4} + \frac{K_{H2O} * P_{H2O}}{P_{H2}}\right)^2} \quad (47)$$

$$r3 = \frac{\frac{k3}{P_{H2}} * \left(P_{CO} * P_{H2O} - \frac{P_{H2O} * P_{CO2}}{Keq3}\right)}{\left(1+K_{co} * P_{co} + K_{H2} * P_{H2} + K_{CH4} * P_{CH4} + \frac{K_{H2O} * P_{H2O}}{P_{H2}}\right)^2} \quad (48)$$

$$r4 = \frac{\frac{k4}{P_{H2}} * \left(P_{CH4} * P^2_{H2O} - \frac{P^4_{H2} * P_{CO2}}{Keq4}\right)}{\left(1+K_{co} * P_{co} + K_{H2} * P_{H2} + K_{CH4} * P_{CH4} + \frac{K_{H2O} * P_{H2O}}{P_{H2}}\right)^2} \quad (49)$$

Οι μερικές πιέσεις του συστήματος εκφράζονται ως το γραμμομοριακό κλάσμα επί την πίεση στην αντίστοιχη ζώνη του αντιδραστήρα [50].

$$P_i = P^t * yi \quad (50)$$

Όπου:

- P_i , μερική πίεση συστατικού
- P^t, πίεση συστήματος
- yi , μολαρικό κλάσμα συστατικού στο μίγμα

Οι κινητικές παράμετροι και οι παράμετροι προσρόφησης που χαρακτηρίζουν το σύστημα παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 2.3-1: Κινητικές Παράμετροι και Χαρακτηρίστηκα Αντιδράσεων

Παράμετροι – Arrhenius, Θερμότητα Αντιδράσεων και effectiveness factor of reactions				
Αντιδράση	**Pre-Exponential Factor Aj** $kj = Aj * \exp\left(-\frac{Ej}{RT}\right)$	$Ej \left(\frac{kJ}{mol}\right)$	$\Delta Hrj \left(\frac{J}{mol}\right)$	**Παράγοντας Αποτελεσματικότητας ηj**
1	$A(k11) = 8.11 * 10^5 \frac{mol}{bar^2 kg\ s}$	86	−802,6	0.05
	$A(k12) = 6.82 * 10^5 \frac{mol}{bar^2 kg\ s}$	86		
2	$A(k2) = 1.17 * 10^{15} \frac{mol}{bar^{0.5} kg\ s}$	240.1	−205.8	0.07
3	$A(k2) = 5.43 * 10^{05} \frac{mol}{bar^1 kg\ s}$	67.1	−41.2	0.7
4	$A(k4) = 2.83 * 10^{14} \frac{mol}{bar^{0.5} kg\ s}$	243.9	164.6	0.06

Πίνακας 2.3-2: Παράμετροι και Χαρακτηριστικά Προσρόφησης συστατικών

Van't Hoff Παράμετροι Προσρόφησης και Θερμότητες Προσρόφησης		
Συστατικά	**Adi** $kj = Adj * \exp\left(-\frac{\Delta Hdi}{RT}\right)$	**ΔHdi** $\left(\frac{J}{mol}\right)$
CH_4 (καύση)	$Ad_{CH4} = 8.11 * 10^5\ bar^{-1}$	$-27.30 * 10^3$
O_2 (καύση)	$Ad_{O2} = 8.11 * 10^5\ bar^{-1}$	$-92.80 * 10^3$
CH_4	$Ad_{CH4} = 8.11 * 10^5\ bar^{-1}$	$-38.38 * 10^3$
CO	$Ad_{CO} = 8.11 * 10^5\ bar^{-1}$	$-70.65 * 10^3$
H_2	$Ad_{H2} = 8.11 * 10^5\ bar^{-1}$	$-82.90 * 10^3$
H_2O	$Ad_{H2O} = 8.11 * 10^5$	$+88.68 * 10^3$

Εφόσον πρόκειται για ετερογενή καταλυτικό σύστημα αντιδράσεων πρέπει για κάθε αντίδραση να ορισθεί και ένας αντίστοιχος παράγοντας αποτελεσματικότητας. Για την προσομοίωση έχουν παρθεί οι προτεινόμενοι παράγοντες αποτελεσματικότητας από τους De Groote and Froment [54] και παρουσιάζονται στον πίνακα Πίνακας 2.3-1.

Ως παράγοντας αποτελεσματικότητας ορίζεται ο λόγος της παρατηρούμενης ταχύτητας αντίδρασης και της ταχύτητας αντίδρασης που υπολογίζεται αν η εσωτερική καταλυτική επιφάνεια ήταν εκτεθειμένη εξωτερικά. Ο παράγοντας αυτός εξαρτάται από την θερμοκρασία και την σύστασή του αέριου μείγματος για συγκεκριμένο καταλύτη, ωστόσο λόγω των πολλαπλών μεταβολών των παραμέτρων αυτών, σε ακτινική και αξονική κατεύθυνση καθώς επίσης και την διεξαγωγή πολλαπλών αντιδράσεων και πολλών ειδών διάχυσης η ανάπτυξη των παραγόντων αποτελεσματικότητας γίνεται αρκετά περίπλοκή, γι' αυτό και πάρθηκαν ως μέσες τιμές (Πίνακας 2.3-1) και δεν αναπτύχθηκαν μαθηματικά [50] .

Στον Πίνακας 2.3-3 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα τροφοδοσίας COG που λήφθηκε υπόψιν στην προσομοίωσης.

Πίνακας 2.3-3: Περιεκτικότητα τροφοδοσίας COG

	Πίεση (bar)	CO_2 %	H_2 %	N_2 %	CO %	CH_4 %	O_2
BFG	1	0.96	59.53	5.76	3.84	23.04	5.76

2.3.3 Μαθηματικά Μοντέλα Διαπερατότητας

2.3.3.1 Μοντέλο Διαπερατότητας Οξυγόνου

Η τεχνολογία μεμβρανών έχει αποδώσει υποσχόμενα αποτελέσματα μέχρι σήμερα και πλέον παρουσιάζεται ως μια πιθανή μελλοντική και σίγουρη εναλλακτική επιλογή για την παραγωγή αέριου σύνθεσης και H_2 [47].

Η μεμβράνη οξυγόνου τοποθετείται σε σωληνοειδείς διάταξη μέσα στον αντιδραστήρα, η οποία επιτρέπει αποκλειστικά στο οξυγόνο να φτάσει στον καταλύτη και όχι στα άλλα συστατικά που υπάρχουν στον αέρα [44]. Για την μελέτη αυτή έχει επιλεγεί πυκνή μεμβράνη Περβοσκίτη και πιο συγκεκριμένα $La_{0.2}Ba_{0.8}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ [50]. Ο δείκτης σε κάθε στοιχείο υποδηλώνει την σύσταση της μεμβράνης ως προς αυτό. Οι μεμβράνες αυτές χαρακτηρίζονται από μοναδικά δομικά χαρακτηριστικά ιοντικής και ηλεκτρονικής αγωγιμότητας οξυγόνου, περισσότερη χημική σταθερότητα και καταλληλότητα για υψηλή διαπερατότητα οξυγόνου [50].

Ο ρυθμός διαπερατότητας δίνεται από τον παρακάτω τύπο [50]:

$$J_{O2} = \frac{Am*Tav*\exp\left(\frac{-Em}{R*Tav}\right)}{xm} * \ln\left(\frac{P_{O_{2-2}}}{P_{O_{2-1}}}\right), \left(\frac{mol}{m^2 s}\right) \quad (51)$$

$$P_{O2-1} = \frac{F_{O_2-1}}{\sum_{i=1}^{6} F_{i-1}} * P_1 \quad (52)$$

$$P_{O2-2} = \frac{F_{O_2-2}}{\sum_{k=1}^{2} F_{i-2}} * P_2 \quad (53)$$

Όπου :

- Am, pre-exponential factor $\left({}^{mol}/_{m\,s\,K}\right)$
- Em, ενέργεια ενεργοποίησης $\left({}^{J}/_{mol}\right)$
- xm, πάχος μεμβράνης,(m)
- $\mathrm{P}_{\mathrm{O}_2-2}$, μερική πίεση οξυγόνου στην ζώνη μεταφοράς O_2, (bar).
- $\mathrm{P}_{\mathrm{O}_2-1}$, μερική πίεση οξυγόνου στην ζώνη αντίδρασης, (bar).
- F_{i-1}, F_{i-2} ,ροή στην ζώνη αντιδράσεων και κελύφους αντίστοιχα,$\left({}^{mol}/_{s}\right)$.

Όπως φαίνεται από την εξίσωση ο ρυθμός διαπερατότητας είναι ανάλογος της θερμοκρασίας της μεμβράνης, τον λογάριθμο του λόγου των μερικών πιέσεων οξυγόνου κατά μήκος της μεμβράνης και αντιστρόφως ανάλογη με το πάχος της μεμβράνης .

2.3.3.2 Μοντέλο Διαπερατότητας Υδρογόνου

Για την μεταφορά του υδρογόνου επιλέγονται μεμβράνες παλλαδίου η οποίες παρουσιάζουν μεγάλη διαπερατότητα ως προς το υδρογόνο, υψηλή εκλεκτικότητα και καλές επιφανειακές ιδιότητες [55].

Η μεμβράνη αυτή επίσης τοποθετείται σε σωληνοειδείς διάταξη.

Ο ρυθμός διαπερατότητας του υδρογόνου δίνεται από την παρακάτω εξίσωση.

$$Q_{H_2} = a_H * \left(\sqrt{P_{H2-1}} - \sqrt{P_{H2-3}}\right) \left(\frac{mol}{m\,s}\right) \quad (54)$$

Όπου :

- $\mathrm{P}_{\mathrm{H2}-1}, \mathrm{P}_{\mathrm{H2}-3}$, μερική πίεση υδρογόνου στην ζώνη αντίδρασης και στην ζώνη μεταφοράς (bar)
- aH, παράμετρος ρυθμού διαπερατότητας $\alpha H = \frac{2\pi\, L\, P}{ln\left(\frac{Ro}{Ri}\right)} \left(\frac{mol}{\mathrm{m\ Pa}^{\,0.5} s}\right)$
  - Ro, Ri εξωτερική και εσωτερική ακτίνα μεμβράνης
  - L, μήκος αντιδραστήρα (m)
  - P, παράγοντας θερμοκρασίας $P = P_O * \exp\left(-\frac{Ep}{RT}\right)$
    - Po, pre-exponential factor $P_O = 6.33 * 10^{-8} \frac{mol}{m^2 * s * Pa^{-0.5}}$

- Ep, ενέργεια ενεργοποίησης $\mathrm{Ep} = 15.7\,\frac{KJ}{mol}$

2.3.4 Ανάπτυξη ισοζυγίων Μάζας και Ενέργειάς

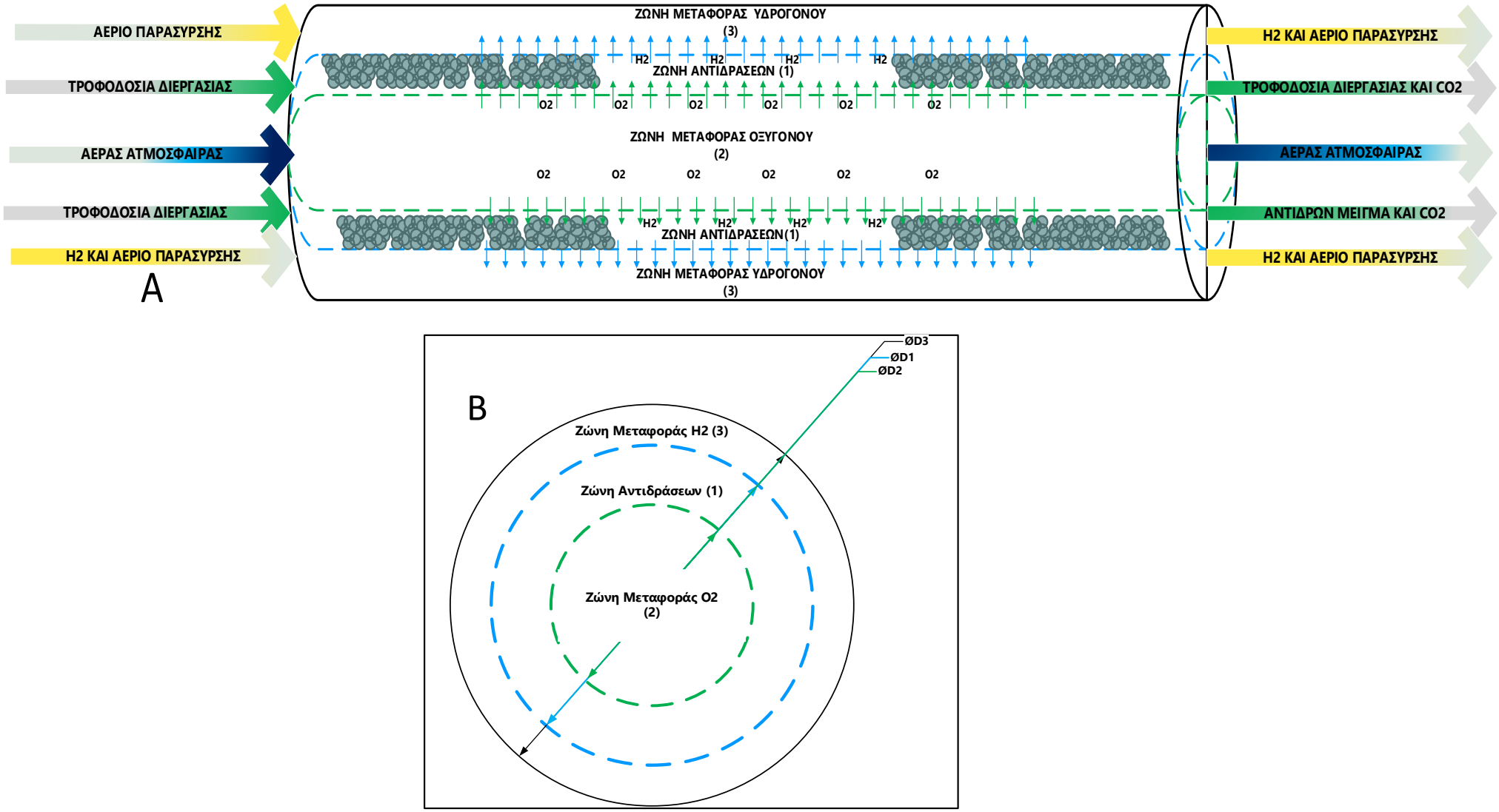
Πλέον είναι δυνατή η ανάπτυξη των Ισοζυγίων Μάζας και Ενέργειας. Για την απλοποίηση του προβλήματος είναι απαραίτητη η εφαρμογή κάποιον παραδοχών, οι οποίες έχουν ως εξής:

1. Θεωρεία αδιαβατικής και ισοβαρής λειτουργίας αντιδραστήρα.
2. Ισχύει ο Ιδανικός Νόμος των αερίων λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που λαμβάνουν χώρα αλλά και των ήπιων πιέσεων.
3. Λόγω του μικρού μεγέθους των καταλυτικών σωματιδίων η εσωτερική αντίσταση μεταφοράς μάζας μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.
4. Η εξωτερική αντίσταση μεταφοράς μάζας παραμελείται λόγω του μικρού αριθμού Damkohler.
5. Οι βαθμίδες συγκέντρωσης και θερμοκρασίας στην ακτινική κατεύθυνση παραμελούνται.
6. Θεωρείται ότι δεν υπάρχουν αντιστάσεις από το αέριο φιλμ στις δύο πλευρές του τοιχώματος της μεμβράνης στη μεταφορά θερμότητας και μάζας.

Με βάση της παραδοχές αυτές αναπτύχθηκε ένα μονοδιάστατο μοντέλο αντιδραστήρα μεμβράνης.

Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3-1, η διάταξη του αντιδραστήρα λόγω της ύπαρξης των μεμβρανών χωρίζεται σε τρεις αλληλεξαρτώμενους ομόκεντρους κυλίνδρους. Στον κεντρικό κύλινδρο παρέχεται ο αέρας της ατμόσφαιρας. Κατά την διέλευση του συναντά την μεμβράνη Περβοσκίτη, η οποία επιτρέπει την διέλευση μόνο του οξυγόνου. Έτσι το οξυγόνο περνάει στο δακτυλιωτό μεσοδιάστημα που σχηματίζεται από τον κεντρικό και μεσαίο κύλινδρο όπου τροφοδοτείται η παροχή του COG και μπορεί πλέον να αντιδράσει με το μεθάνιο. Στο μεσοδιάστημα αυτό πραγματοποιούνται οι ενδόθερμες αντιδράσεις αναμόρφωσης μεθανίου. Η ενέργεια που χρειάζεται για την διεκπεραίωση τους, παρέχεται από την αντίδραση οξείδωσης καθ' όλο το μήκος του αντιδραστήρα αλλά και την ενέργεια που φέρει η προ-θερμαινόμενη παροχή. Από την ζώνη αντιδράσεων το πλέον παραγόμενο H_2 μπορεί να περάσει διαμέσου της μεμβράνης παλλαδίου η οποία τοποθετείται σε σωληνοειδή διάταξη γύρω από την περιοχή που λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις και να ληφθεί για την παροχή του στον επόμενο αντιδραστήρα ως αντιδρών για την παραγωγή μεθανόλης.

Η ανάπτυξη λοιπόν των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας θα πραγματοποιηθεί και για τα τρία διαφορετικά μεσοδιαστήματα που σχηματίζονται λόγω της ύπαρξης των ομόκεντρων κυλίνδρων του αντιδραστήρα και βασίζεται στον βασικό αλγόριθμό που παρουσιάσθηκε προηγουμένως στην ενότητα 2.3.1



Σχήμα 2.3-1: Αναπαράσταση λειτουργίας αντιδραστήρα μεμβράνης μερικής οξείδωσης μεθανίου (A) και πλάγια όψη διατομών (B)

2.3.4.1 Ζώνη Αντίδρασης

Το Ισοζύγιο Μάζας στην ζώνη αντιδράσεων διαμορφώνεται ως εξής

$$\frac{dF_{i-1}}{dz} = \pi Re^2 \rho_B (1-\varepsilon_b) * \sum_{i=1}^{6} n_j \nu_{ij} r_j + 2\pi\, R_1 J_{i\neq O_2-1} - Q_{i\neq H_2-1} \quad (55)$$

$$J_{i\neq O_2-1} = 0 \quad (56)$$

$$Q_{i\neq H_2-1} = 0 \quad (57)$$

Οι εξισώσεις (57) και (58) υποδηλώνουν ότι κανένα από τα υπόλοιπα συστατικά πέραν του O_2 και του H_2 αντίστοιχα δεν μπορούν να διαπεράσουν τις αντίστοιχες μεμβράνες.

Όπου:

- F_{i-1}, ροή συστατικού i, στην ζώνη αντιδράσεων $\left(mol/_s\right)$
- Δείκτης $i, i = 1{:}\,6$ συστατικά, CH_4, O_2, H_2, H_2O, CO και CO_2
- Re, ισοδύναμη ακτίνα (ακτίνα που αντιστοιχεί στην ίδια επιφάνεια διατομής του δακτυλίου που σχηματίζεται λόγω της διάταξης των μεμβρανών)
- $R1$, εξωτερική ακτίνα στρώματος μεμβράνης την οποία διαπερνά το $\mathrm{O_2(m)}$
- εb , πορώδες καταλυτικού στρώματος
- ρB , πυκνότητα καταλυτή $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$
- $\sum_{j=1}^{6} n_j \nu_{ij} r_j$, όρος που αντιπροσωπεύει τον καθαρό ρυθμό αντίδρασης των συστατικών
    - n_j, παράγοντας αποτελεσματικότητας ετερογενής αντίδρασης
    - r_j, ρυθμός αντίδρασης
    - νij, στοιχειομετρικός συντελεστής αντίδρασης συστατικού
- $\mathrm{J_{i-1}}$, $\mathrm{Q_{i-1}}$ ρυθμοί διαπερατότητας $\left(\frac{mol}{\mathrm{m}^2\, s}\right)$, $\left(\frac{mol}{\mathrm{m}\, s}\right)$ αντίστοιχα

Το αντίστοιχο Ισοζύγιο Ενέργειας

$$\frac{dT_1}{dz} = \frac{\pi R_1^2 \rho_B (1-\varepsilon_b) * \sum_{j=1}^{4}\left(-\Delta H_{r_j} n_j r_j\right) - Q_\tau + 2\pi R_1 J_{O_2-1} \Delta H_{O_2} - Q_{hydro} - Q_{H_2} \Delta H_{H_2}}{\sum_{i=1}^{6} F_{i-1} \mathrm{C}p_i} \quad (58)$$

Όπου:

- Q_τ θερμότητα που απομακρύνεται/προσφέρεται μέσω αγωγής από/προς τη μεμβράνη περβοσκίτη με βάση την εξωτερική επιφάνεια της, $Q_\tau = \frac{Am1\ km}{xm} \Delta T$ $(J/\mathrm{m}\ sec)$
    - $Am1$, εξωτερική παράπλευρη επιφάνεια μεμβράνης , $(m^2/\mathrm{m_{reactor}})$
    - km, μέση θερμική αγωγιμότητα μεμβράνης$(\frac{J\,K}{m\,s})$
    - xm, πάχος μεμβράνης

- ΔT, διαφορά Θερμοκρασίας στην ζώνη αντιδράσεων και ζώνη μεταφοράς οξυγόνου.

- Q_{hydro} θερμότητα που απομακρύνεται μέσω αγωγής από τη μεμβράνη παλλαδίου $Q_{hydro} = \frac{Am2\ km}{xm} \Delta T$, $(J/\mathrm{m}\ sec)$
    - $Am2$, εξωτερική παράπλευρη επιφάνεια μεμβράνης
    - km, μέση θερμική αγωγιμότητα μεμβράνης ($\frac{J\ K}{m\ s}$)
    - xm, πάχος μεμβράνης, (m)
    - ΔT, διαφορά Θερμοκρασίας στην ζώνη αντιδράσεων και ζώνη μεταφοράς οξυγόνου, (K)
- ΔH_{O_2} , ΔH_{H_2} ενθαλπίες σχηματισμού συστατικών, ($\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}$).
- $\mathrm{C}p_i$,θερμοχωρητικότητες συστατικών, ($\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\ K}}$)

2.3.4.2 Ζώνη Μεταφοράς Οξυγόνου

Ισοζύγιο Μάζας

$$\frac{dF_{k-2}}{dz} = -2\pi R_2 J_{k \neq O_2 - 2} \quad (59)$$

$$J_{k \neq O_2 - 2} = 0 \quad (60)$$

Η εξίσωση (61) υποδηλώνει ότι κανένα από τα υπόλοιπα συστατικά πέραν του O_2 δεν μπορούν να διαπεράσουν την μεμβράνη περβοσκίτη.

Όπου:

- F_{k-2} , ροή συστατικού k, στην ζώνη μεταφοράς οξυγόνου $\left({mol}/{s}\right)$.
- Δείκτης $k, k = 1{:}\,2$ συστατικά,N_2 και O_2
- R_2, εσωτερική ακτίνα μεμβράνης που διαπερνά το οξυγόνο (m)

Ισοζύγιο Ενέργειας :

$$\frac{dT_2}{dz} = \frac{Q_c - 2\pi R_1 J_{O_2 - 2} \Delta H_{O_2}}{\sum_{k=1}^{2} F_{k-2} \mathrm{C}p_k} \quad (61)$$

Όπου:

- Q_c θερμότητα που απομακρύνεται/προσφέρεται μέσω αγωγής από/προς τη μεμβράνη περβοσκίτη με βάση την εσωτερική επιφάνεια της, $Q_c = \frac{Am2\ km}{xm} \Delta T$ $(J/\mathrm{m}\ sec)$
    - $Am2$, εξωτερική παράπλευρη επιφάνεια μεμβράνης, $(m^2/\mathrm{m_{reactor}})$

- km, μέση θερμική αγωγιμότητα μεμβράνης, $(\frac{J\,K}{m\,s})$
- xm, πάχος μεμβράνης, (m)
- ΔT, διαφορά θερμοκρασίας στην ζώνη αντίδρασης και ζώνης μεταφοράς οξυγόνου,(K).

- J_{O_2-2} ρυθμός διαπερατότητας O_2 $\left(\frac{mol}{m^2 s}\right)$
- ΔH_{O_2}, ενθαλπία O_2, $(\frac{J}{mol\,K})$
- Cp_{κ}, θερμοχωρητικότητα συστατικού i, $(\frac{J}{mol\,K})$

2.3.4.3 Ζώνη μεταφοράς Υδρογόνου

Ισοζύγιο Μάζας

$$\frac{dF_{h-3}}{dz} = Q_{H_2} = aH * \left(\sqrt{P_{H2-1}} - \sqrt{P_{H2-3}}\right) \quad (62)$$

$$Q_{h \neq H_2-3} = 0 \quad (63)$$

Η εξίσωση (64) υποδηλώνει ότι κανένα από τα υπόλοιπα συστατικά πέραν του H_2 δεν μπορούν να διαπεράσουν την μεμβράνη παλλαδίου.

Όπου:

- F_{h-3} , ροή συστατικού h, στην ζώνη μεταφοράς υδρογόνου, $\left({}^{mol}/_{s}\right)$
- Δείκτης $h, h = 1{:}\,2$ συστατικά, N_2 και H_2
- $Q_{h-3} = aH * \left(\sqrt{P_{H2-1}} - \sqrt{P_{H2-3}}\right)$, ρυθμός διαπερατότητας υδρογόνου, $\left(\frac{mol}{m\,Pa^{\,0.5} s}\right)$

Ισοζύγιο Ενέργειας :

$$\frac{dT_3}{dz} = \frac{Q_{hydro} - Q_{H_2}\Delta H_{H_2}}{\sum_{k=1}^{2} F_{h-3} Cp_{h-3}} \quad (64)$$

Όπου:

- $Q_{hydro,}$ θερμότητα που απομακρύνεται/προσφέρεται μέσω αγωγής από/προς την μεμβράνη παλλαδίου $Q_{hydro} = \frac{Am3\ km}{xm}\Delta T\ (J/\mathrm{m}\ sec)$
  - $Am3$, εξωτερική παράπλευρη επιφάνεια μεμβράνης, $(m^2/\mathrm{m_{reactor}})$
  - km, μέση θερμική αγωγιμότητα μεμβράνης, $(\frac{J\,K}{m\,s})$
  - xm, πάχος μεμβράνης, (m)
  - ΔT, διαφορά Θερμοκρασίας στην ζώνη αντιδράσεων και ζώνη μεταφοράς υδρογόνου (K).

- $Q_{H2-3} = aH * \left(\sqrt{P_{H2-1}} - \sqrt{P_{H2-3}}\right)$, ρυθμός διαπερατότητας υδρογόνου, $\left(\frac{mol}{m\,s}\right)$
- ΔH_{H_2} , ενθαλπία υδρογόνου $\left(\frac{J}{mol}\right)$
- Cp_{h-3} ,θερμοχωρητικότητες συστατικών, $(\frac{J}{mol\,K})$

Η επίλυση του διαφορικού συστήματος Ισοζυγίων μάζας και Ενέργειας επιλύθηκε με την εσωτερική εντολή επίλυσης ODE45 (τέταρτης & πέμπτης τάξης Runge Kuda) του MATLAB. Πρόκειται για επίλυση προβλήματος αρχικών τιμών οπότε ορίζονται οι παρακάτω αρχικές συνθήκες:

$$F_{i-1}\big|_{z=0} = F_{initial-1},\ F_{k-2}\big|_{z=0} = F_{initial-2}\ ,\ F_{h-3}\big|_{z=0} = F_{initial-3}$$

$$T_1|_{z=0} = T_{1_{initial}},\ T_2|_{z=0} = T_{2_{initial}}\ ,\ T_3|_{z=0} = T_{3_{initial}}$$

2.4 Αντιδραστηρας Μεμβρανης για Παραγωγη Μεθανολης

2.4.1 Μαθηματική Έκφραση Αντιδράσεων Συστήματος

Ο αντιδραστήρας ο οποίος πρόκειται να σχεδιασθεί για την παράγωγή του τελικού προϊόντος, την μεθανόλη, είναι ένας αντιδραστήρας επίσης διπλής μεμβράνης, μιας διαπερατής στο παραγόμενο νερό στην ζώνη αντιδράσεων και μιας δεύτερης διαπερατής στο H_2 το οποίο παρέχεται από τον προηγούμενο αντιδραστήρα.

Η μαθηματική μοντελοποίηση του αντιδραστήρα μεμβράνης έχει πραγματοποιηθεί επίσης στο περιβάλλον MATLAB εφόσον η προσομοίωση τέτοιου είδους διεργασιών όπως υπόθηκε και προηγουμένως δεν υποστηρίζεται από το ASPEN PLUS V11. Για τις ανάγκες της μοντελοποίησης απαιτείται η διεξαγωγή μαθηματικών εξισώσεων που να περιγράφουν τα διάφορα φαινόμενα τα οποία λαμβάνουν μέρος. Οι εξισώσεις οι οποίες έχουν σχηματιστεί και γι' αυτό τον αντιδραστήρα ακολουθούν τον βασικό αλγόριθμο αντίδρασης σε αέρια φάση, τον οποίο αποδίδει ο καθηγητής Fogler στο βιβλίο του "Essentials of Chemical Reaction Engineering" [49] όπως αναπτύχθηκε.

Βιβλιογραφικά έχουν προταθεί πολλοί μηχανισμοί για την περιγραφή του συστήματος των αντιδράσεων. Στην παρούσα μελέτη πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ο προτεινόμενος μηχανισμός από τον Graff με καταλύτη $CuO/ZnO/Al_2O_3$ [56].

Η σύνθεση της Μεθανόλης βασίζεται στο παρακάτω σύστημα αντιδράσεων το οποίο ουσιαστικά λαμβάνει υπόψιν τόσο την υδρογόνωση του μονοξειδίου αλλά και του διοξειδίου του άνθρακα.

1. $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH \qquad \Delta H^0_{298} = -90.7\ {}^{kJ}/_{mol}$ (65)
2. $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \qquad \Delta H^0_{298} = +41.2\ {}^{kJ}/_{mol}$ (66)

3. $CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O \quad \Delta H^0_{298} = -49.5\, {}^{kJ}/_{mol}$ (67)

Ρυθμοί αντιδράσεων [57]:

$$r1 = \frac{k_1\, K_{co}\left(f_{co} f_{H2}^{3/2} - \frac{f_{ch3oh}}{f_{H2}^{1/2} K_{p1}}\right)}{(1 + K_{co} f_{co} + K_{CO2} f_{CO2})\left(f_{H2}^{\frac{1}{2}} + \frac{K_{H2O}}{K_{H2}^{\frac{1}{2}}} * f_{H2O}\right)} \qquad (68)$$

$$r2 = \frac{k_2\, K_{co2}\left(f_{co2} f_{H2} - \frac{f_{H2O} f_{CO}}{K_{p2}}\right)}{(1 + K_{co} f_{co} + K_{CO2} f_{CO2})\left(f_{H2}^{1/2} + \frac{K_{H2O}}{K_{H2}^{1/2}} f_{H2O}\right)} \qquad (69)$$

$$r3 = \frac{k_3\, K_{co2}\left(f_{co2} f_{H2}{}^{3/2} - \frac{f_{CH3OH} f_{H2O}}{f_{H2}{}^{3/2} K_{p3}}\right)}{(1 + K_{co} f_{co} + K_{CO2} f_{CO2})\left(f_{H2}^{1/2} + \frac{K_{H2O}}{K_{H2}^{1/2}} f_{H2O}\right)} \qquad (70)$$

Όπου:

- kj, κινητική σταθερά αντίδρασης
- kp, κινητική σταθερά αντίδρασης συστατικού i
- Ki, σταθερά ισορροπίας προσρόφησης καταλύτη συστατικού συστατικού i, $(\frac{mol}{bar\ kg\ s})$
- fi, τάση διαφυγής συστατικού i

Παρακάτω παρουσιάζεται ο πίνακας με της κινητικές παραμέτρους και παραμέτρους προσρόφησής του μοντέλου:

Πίνακας 2.4-1: Σταθερές Ισορροπίας Αντιδράσεων και Προσρόφησης

Σταθερές Ισορροπίας Αντιδράσεων $kj = 10^{\frac{A}{T} - B}$		
Αντιδράσεις	A (K)	B_j
K_{p1}	5139	12.621
K_{p2}	-2073	2.029
K_{p3}	3066	10.592
Σταθερές Ισορροπίας Προσρόφησης $Kj = Adj * \exp\left(-\frac{Bj}{RT}\right)$		
Συστατικά	Adj (bar^{-1})	B_j $\left(\frac{kJ}{mol}\right)$

K_{co}	$2.16 * 10^{-5}$	46.800
K_{co2}	$7.05 * 10^{-7}$	61.700
$\frac{K_{H2O}}{K_{H2}^{\frac{1}{2}}}$	$6.37 * 10^{-9}$	84.000
	Σταθερές Κινητικών Αντιδράσεων $Kj = Aj * \exp\left(-\frac{Bj}{RT}\right)$	
Αντιδράσεις	Aj $(\frac{mol}{bar\ kg\ s})$	B_j $\left(\frac{kJ}{mol}\right)$
$k1$	$4.89 * 10^{7}$	63800
$k2$	$9.64 * 10^{11}$	152900
$k3$	$1.09 * 10^{5}$	87.500

2.4.2 Μαθηματικά Μοντέλα Διαπερατότητας

2.4.2.1 Μαθηματικό Μοντέλο Διαπερατότητας Νερού

Για την παράλληλη απομάκρυνση του νερού κατά την παραγωγή του από την ζώνη αντίδρασεων, γίνεται χρήση μεμβράνης υδρόξυ-σοδαλίτη (H-SOD). Το H-SOD ως ζεολιθικό υλικό παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα ως προς το H_2O, με βάση το μοριακό κοσκίνισμα σε υβριδικές διεργασίες [57].

Η μαθηματική εξίσωση που περιγράφει την μεταφορά αυτή δίνεται παρακάτω:

$$Qw = pw * \left(P_{h2o_{-2}} - P_{h2o_{-1}}\right),\ \left(\frac{mol}{s\ m^2}\right) \quad (71)$$

Όπου:

- pw, η μέγιστη διαπερατότητα που παρατηρήθηκε σε μια ιδανική περίπτωση, $10^{-6}\ \frac{mol}{s\ m^2\ Pa}$.
- $P_{h2o_{-1}}, P_{h2o_{-2}}$, μερική πίεση νερού στην ζώνη μεταφοράς του, και στην ζώνη αντιδράσεων, (Pa).

Είναι εμφανές ότι η εξίσωση μεταφοράς νερού εξαρτάται μόνο από την διαφορά μερικών πιέσεων του νερού στις δύο πλευρές.

2.4.2.2 Μαθηματικό Μοντέλο Διαπερατότητας Υδρογόνου

Όσον αφορά το μαθηματικό μοντέλο διαπερατότητας υδρογόνου, έχει χρησιμοποιηθεί το ίδιο με τον προηγούμενο αντιδραστήρα.

Ο ρυθμός διαπερατότητας του υδρογόνου για μία μεμβράνη παλλαδίου δίνεται από την παρακάτω εξίσωση [57].

$$QH_2 = aH * \left(\sqrt{P_{H2-3}} - \sqrt{P_{H2-2}} \right) \left(\frac{mol}{s\,m}\right) \quad (72)$$

- P_{H2-3}, P_{H2-2} , μερική πίεση υδρογόνου στην ζώνη μεταφοράς του και στην ζώνη αντιδράσεων αντίστοιχα (Pa)
- aH, παράμετρος ρυθμού διαπερατότητας, $\left(\frac{mol}{\mathrm{m}\,Pa^{-0.5}\,s}\right)$

2.4.3 Ανάπτυξη ισοζυγίων Μάζας και Ενέργειας

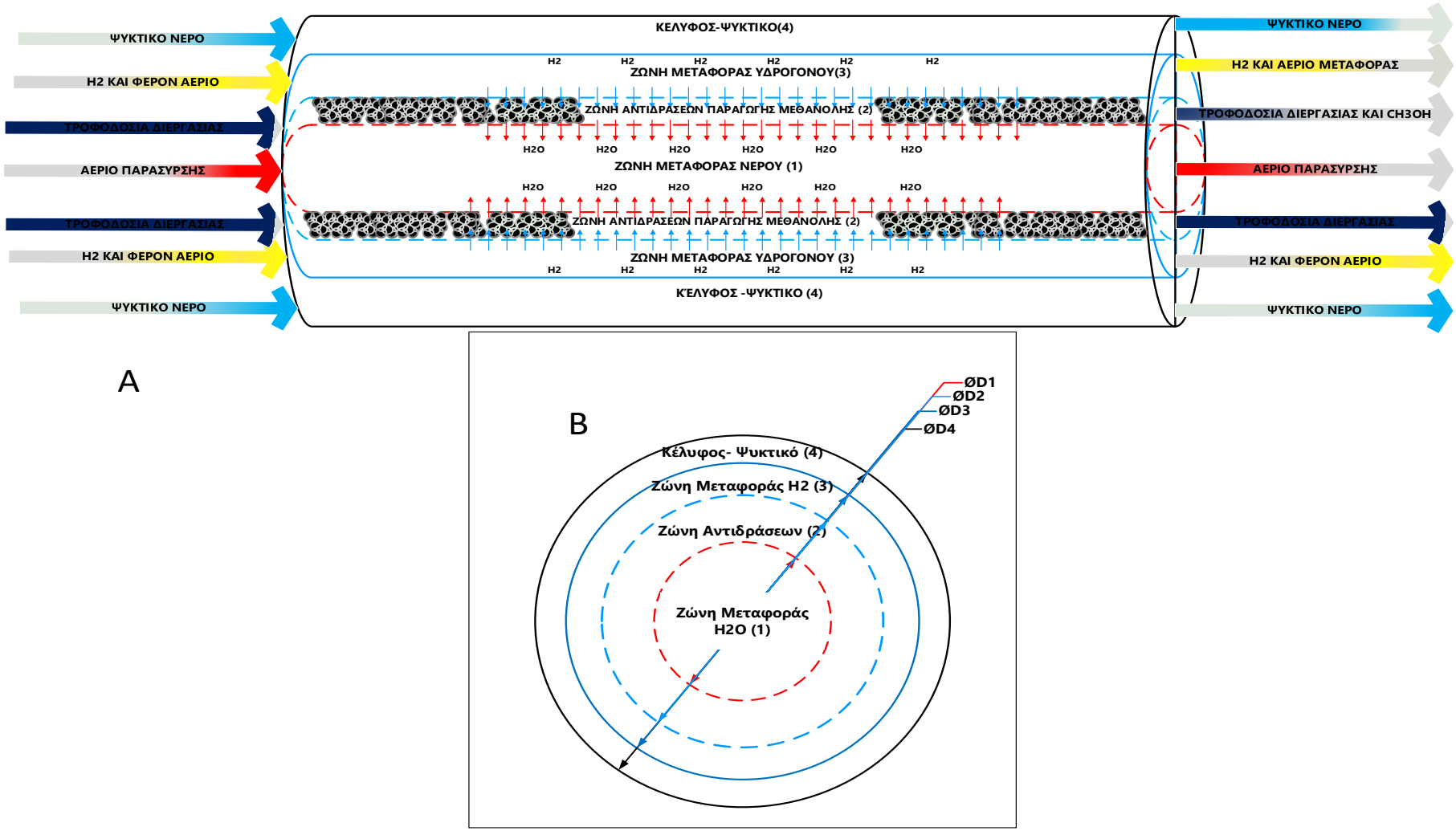
Για την απλοποίηση του προβλήματος είναι απαραίτητη η εφαρμογή κάποιον παραδοχών, οι οποίες έχουν ως εξής:

1. Η ακτινική διάχυση μάζας και ενέργειας είναι αμελητέα.
2. Λόγω της υψηλής ταχύτητας του αερίου, η αξονική διάχυση της μάζας και της θερμότητας είναι αμελητέα.
3. Το πορώδες της κλίνης σε αξονικές και ακτινικές διευθύνσεις είναι σταθερό.
4. Εμβολική Ροή λαμβάνεται υπόψη σε όλα τα τμήματα.
5. Οι χημικές αντιδράσεις θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη και οι ομοιογενείς αντιδράσεις παραμελούνται.
6. Οι μεμβράνες είναι εντελώς επιλεκτικές και δεν επιτρέπουν την διέλευση άλλων συστατικών.
7. Ο παράγοντας αποτελεσματικότητας για το ετερογενής καταλυτικό σύστημα θεωρήθηκε 0.7 για όλες τις αντιδράσεις [59].
8. Ιδανικό αέριο μίγμα.

Με βάση της παραδοχές αυτές αναπτύχθηκε ένα μονοδιάστατο μοντέλο αντιδραστήρα μεμβράνης.

Λόγω της ύπαρξης των μεμβρανών οι οποίες τοποθετούνται σε σωληνοειδής τακτοποίηση δημιουργείται μία διάταξη αποτελούμενη από τέσσερεις ομόκεντρους κυλίνδρους. Η διάταξη του αντιδραστήρα παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.4-1. Στην ζώνη μεταφοράς υδρογόνου παρέχεται το υδρογόνο του προηγούμενου αντιδραστήρα μαζί με το φέρον αέριο, το άζωτο. Στην ζώνη αντιδράσεων παρέχεται το CO και το CO_2 από τον αντιδραστήρα πλάσματος τα οποία αποτελούν την πηγή άνθρακα για την παραγωγή μεθανόλης. Για την μεταφορά του H_2 προς την ζώνη αντιδράσεων, τοποθετείται μία μεμβράνη παλλαδίου όπως στον αντιδραστήρα μερικής οξείδωσης και πλέον μπορούν να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις υδρογόνωσης CO και CO_2 για την παραγωγή μεθανόλης. Κατά την παραγωγή της παράγεται και μερική ποσότητα νερού η οποία είναι ανεπιθύμητη Στο κεντρικό τμήμα που διαμορφώνεται λόγω της ύπαρξης της μεμβράνης υδρόξυ-σοδαλίτη, δηλαδή την ζώνη μεταφοράς νερού, επιτρέπεται η επιλεκτική διέλευση του νερού με βάση το μοριακό μέγεθος και έχοντας ως κινητήριο δύναμή την διαφορά πίεσης. Στο κέλυφος του αντιδραστήρα κυκλοφορεί ψυκτικό νερό για την ψύξη του εξώθερμου συστήματος και την διασφάλιση υψηλής μετατροπής. Η ανάπτυξη των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας θα πραγματοποιηθεί για όλες τις ζώνες αλλά όχι του κελύφους του αντιδραστήρα. Αυτό γίνεται γιατί στο κέλυφος απλά παρέχεται νερό, χωρίς να συμβαίνει κάποιο χημικό φαινόμενο ενώ

παράλληλα θεωρείται ότι λόγω μεγάλης παροχής η θερμοκρασία του παραμένει αμετάβλητη [57]. Η μαθηματική μοντελοποίηση βασίζεται επίσης στον γενικό αλγόριθμό που παρουσιάσθηκε στην ενότητα 2.3.1.



Σχήμα 2.4-1: Αναπαράσταση λειτουργίας αντιδραστήρα μεμβράνης παραγωγής μεθανόλης (A) και πλάγια όψη διατομών (B)

2.4.3.1.1 Ζώνη Αντίδρασης

Το ισοζύγιο μάζας στην ζώνη αντιδράσεων διαμορφώνεται ως εξής :

$$\frac{d(F_2\, y_i)}{dz} = A_C * \sum_{j=1}^{5} n_j \nu_{ij} r_j * \rho_B + Q_{hi} - \pi D1 * Q_{Wi} \quad (73)$$

$$Q_{hi \neq H_2} = 0 \quad (74)$$

$$Q_{wi \neq H_2O} = 0 \quad (75)$$

Στις εξισώσεις (75) και (76) υποδηλώνεται ότι η διαπερατότητα των συστατικών πέραν του υδρογόνου και του νερού αντίστοιχα είναι μηδενικές .

Όπου:

- F_2, συνολική ροή ζώνης αντιδράσεων, $\left(\frac{mol}{sec}\right)$
- y_i γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i
- $D1$, διάμετρος μεμβράνης υδρόξυ-σοδαλίτη (m)
- A_C, επιφάνεια διατομής (m^2).
- ρB, πυκνότητα καταλυτή $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$
- $\sum_{j=1}^{5} n_j \nu_{ij} r_j$, όρος που αντιπροσωπεύει τον καθαρό ρυθμό αντίδρασης των συστατικών
    - n_j, παράγοντας αποτελεσματικότητας ετερογενής αντίδρασης
    - r_j, ρυθμός αντίδρασης $\left(\frac{mol}{kg\ s}\right)$
    - νij, στοιχειομετρικός συντελεστής αντίδρασης συστατικού
- Q_{Wi} , Q_{hi} ρυθμοί διαπερατότητας

Το αντίστοιχο ισοζύγιο ενέργειας της ζώνης έχει ως εξής :

$$\frac{dT_2}{dz} = \frac{\rho_B * \sum_{j=1}^{3}\left(-\Delta H_{r_j} n_j r_j\right) - \pi D1 * U_{1-2} * (T_2 - T_1) - \pi D2 * U_{2-3} * (T_2 - T_3) - \pi D1 \int_{To}^{T1} Q_W Cp dT - \int_{To}^{T3} Q_H Cp dT}{F2\ Cp}$$

(76)

Όπου:

- $D1, D2$ διάμετροι κυλίνδρων 1 και 2 αντίστοιχα, (m)
- ΔH_{r_j} ενθαλπίες σχηματισμού συστατικών, $\left(\frac{J}{mol}\right)$
- U_{1-2}, U_{2-3}, ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητάς της μεμβράνης νερού και του υδρογόνου αντίστοιχα, $\left(\frac{W}{m^2 K}\right)$
- Q_W, Q_{H2} , ρυθμοί διαπερατότητας νερού $\left(\frac{mol}{m^2\ sec}\right)$και υδρογόνου $\left(\frac{mol}{m\ sec}\right)$ αντίστοιχα.
- Cp, θερμοχωρητικότητα μείγματος, $\left(\frac{J}{mol\ K}\right)$

Η πτώση πίεσης υπολογίζεται από την εξίσωση Ergun η οποία καλύπτει τα φαινόμενα που αφορούν την παρουσία καταλύτη [57] .

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{150\mu}{\varphi_s^2 d_p^2} * \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon} * \frac{Q}{A_C} + \frac{1.75*\rho}{\varphi_s * d_p} * \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} * \frac{Q^2}{A_C^2} \quad (77)$$

Όπου:

- μ, ιξώδες μείγματος $\left(\frac{kg}{m\,sec}\right)$
- ρ, πυκνότητα μείγματος $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$
- φ_s ,σφαιρικότητα καταλυτικού σωματιδίου τιμές από 0 έως 1
- Q, ογκομετρική παροχή μείγματος $\left(\frac{m^3}{sec}\right)$
- ε, bed voidage

2.4.3.1.2 Ζώνη Μεταφοράς Υδρογόνου

Ισοζύγιο Μάζας:

$$\frac{d((F_3\, y_h)}{dz} = aH * \left(\sqrt{P_{H2-3}} - \sqrt{P_{H2-2}}\right) \quad (78)$$

Ισοζύγιο Ενέργειας :

$$\frac{dT_3}{dz} = \frac{\pi D3 * U_{shell} * (T_{shell} - T_3) - \pi D2 * U_{2-3} * (T_3 - T_2) - \int_{To}^{T3} Q_H Cp dT}{F3\ Cp} \quad (79)$$

Όπου:

- F_3 , συνολική ροή ζώνης μεταφοράς H2, $\left(\frac{mol}{sec}\right)$
- Δείκτης $h, h = 1{:}\,2$ συστατικά, άζωτο και υδρογόνο
- y_{h}, γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού h
- T_{shell}, θερμοκρασία ρεύματος κελύφους (K)
- $D2, D3$ διάμετροι κυλίνδρων 2 και 3 (m)
- Cp, θερμοχωρητικότητα μείγματος, $\left(\frac{J}{mol\ K}\right)$
- U_{shell}, U_{2-3}, ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητάς της μεμβράνης νερού και του υδρογόνου αντίστοιχα $\left(\frac{W}{m^2 K}\right)$
- Q_{H2}, ρυθμός διαπερατότητας υδρογόνου $\left(\frac{mol}{m\,sec}\right)$
- $\mathrm{P}_{\mathrm{H2-3}}$, $\mathrm{P}_{\mathrm{H2-2}}$, μερική πίεση υδρογόνου στην ζώνη μεταφοράς του και στην ζώνη αντιδράσεων αντίστοιχα (Pa)
-

2.4.3.1.3 Ζώνη Μεταφοράς Νερού

Ισοζύγιο Μάζας :

$$\frac{dF_1 y_w}{dx} = \pi D1 * pw * \left(P_{h2o_{-2}} - P_{h2o_{-1}}\right) \quad (80)$$

- F_1 , συνολική ροή ζώνης μεταφοράς νερού, $\left(\frac{mol}{sec}\right)$
- Δείκτης w, $\mathrm{w} = 1{:}\,2$ συστατικά, N_2 και H_2O
- y_{w} γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού w
- $D1$, διάμετρος ζώνης μεταφοράς νερού (1) (m)
- pw , η μέγιστη διαπερατότητα νερού που παρατηρήθηκε σε μια ιδανική περίπτωση $10^{-6}\ \frac{mol}{s\,m^2\,Pa}$
- $P_{h2o_{-1}}, P_{h2o_{-2}}$, μερική πίεση νερού στην ζώνη μεταφοράς του και στην ζώνη αντιδράσεων (Pa)

Ισοζύγιο Ενέργειας:

$$\frac{dT_1}{dz} = \frac{\pi D1 * U_{1-2} * (T_2 - T_1) + \pi D1 \int_{T_O}^{T_2} Q_W Cp dT}{F1Cp} \quad (81)$$

Όπου:

- T_1, T_2 θερμοκρασία ροής ζώνης μεταφοράς νερού και ζώνης αντιδράσεων αντίστοιχα (K)
- $D1, D2$ διάμετροι κυλίνδρων 1,2 (m)
- Cp, θερμοχωρητικότητα μείγματος, $\left(\frac{J}{mol\,K}\right)$
- U_{1-2}, ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητάς μεμβράνης νερού, $\left(\frac{W}{m^2 K}\right)$
- Q_w, ρυθμός διαπερατότητας νερού, $\left(\frac{mol}{m^2\,sec}\right)$

Η επίλυση του Διαφορικού συστήματος Ισοζυγίων μάζας και Ενέργειας επιλύθηκε επίσης με την εσωτερική εντολή επίλυσης ODE45 (τέταρτης & πέμπτης τάξης Runge Kuda) του MATLAB. Πρόκειται για επίλυση προβλήματος αρχικών τιμών οπότε ορίζονται οι παρακάτω αρχικές συνθήκες:

$$F_1|_{z=0} = F_{initial_{-1}},\ F_2|_{z=0} = F_{initial_{-2}}\ ,\ F_3|_{z=0} = F_{initial_{-3}}$$

$$T_1|_{z=0} = T_{1_{initial}},\ T_2|_{z=0} = T_{2_{initial}}\ ,\ T_3|_{z=0} = T_{3_{initial}}$$

2.4.4 Θερμοδυναμικό Μοντέλο

Στην μαθηματική έκφραση των ρυθμών λαμβάνεται υπόψιν η μη ιδανική συμπεριφορά του αερίου, γι' αυτό και η μερική πίεση κάθε συστατικού αντικαθίσταται από τη τάση διαφυγής του. Η θερμοδυναμική μέθοδος που έχει επιλεχθεί για τον υπολογισμό της είναι η Soave-Redlich-Kwong [60].

Η καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong (SRK) (EoS) για μια καθαρή ουσία, που προτάθηκε από τον Soave (1972) δίνεται παρακάτω:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)} \quad (82)$$

Όπου:

- R , ιδανική σταθερά των αερίων
- T, θερμοκρασία αέριου ρεύματος
- V_m, μολαρικός όγκος
- a, b παράμετροι

Η αντίστοιχη κυβική μορφή της SRK:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (83)$$

$$A = \frac{bP}{R^2T^2} \quad (84)$$

$$\mathrm{B} = \frac{\mathrm{bP}}{\mathrm{RT}} \quad (85)$$

Όπου:

- Z , παράγοντας συμπιεστότητας
- T, θερμοκρασία αέριου ρεύματος
- R , ιδανική σταθερά των αερίων
- a, b, A, B παράμετροι θερμοδυναμικού μοντέλου

Όταν πρόκειται για μείγμα οι παράμετροι a και b εξαρτώνται από τις δυαδικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών. Οι εξαρτήσεις αυτές έχουν ως εξής :

$$a = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} y_i y_j \sqrt{a_i a_j}(1 - k_{ij}) \quad (86)$$

$$b = \sum_{i=1}^{N} y_i b_i \quad (87)$$

$$a_i = 0.42747 \frac{R^2 {T_{ci}}^2}{P_{ci}} \, a_i \quad (88)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (89)$$

Όπου:

- y_i , μολαρικό κλάσμα
- k_{ij}, διάδικός παράγοντας αλληλεπίδρασης
- R , ιδανική σταθερά των αερίων
- T_{ci} , P_{ci} κρίσιμη θερμοκρασία και Πίεση συστατικών

Η παράμετρος a_i η οποία είναι εξαρτώμενη από την θερμοκρασία περιλαμβάνει μία παράμετρο διόρθωσης της πολικότητας:

$${a_i}^{0.5} = 1 + m_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}}\right) - p_{fi} \left(1 - \frac{T}{T_{ci}}\right) \left(0.7 - \frac{T}{T_{ci}}\right) \quad (90)$$

Η παράμετρος m_i υπολογίζεται ως εξής :

$$m_i = 0.48508 + 1.5517\omega_i - 0.15613{\omega_i}^2 \quad (91)$$

Όπου:

- ω_i , ακεντρικός παράγοντας συστατικού

Τέλος για τον υπολογισμό των συντελεστών τάσεων διαφυγής φ_i, των τάσεων διαφυγής f_i και της πυκνότητας του μίγματος γίνεται χρήση των παρακάτω εξισώσεων.

$$ln\varphi_i = \frac{b_i}{b}(Z-1) - ln(Z-B) - \frac{A}{B}\left[\frac{2\sum_{i=1}^{N} y_j(1-k_{ij})\sqrt{a_i a_j}}{a} - \frac{b_i}{b}\right] ln\left(\frac{Z+B}{Z}\right) \quad (92)$$

Όπου:

- y_i , μολαρικό κλάσμα
- k_{ij}, διάδικός παράγοντας αλληλεπίδρασης
- R , ιδανική σταθερά των αερίων
- Z , παράγοντας συμπιεστότητας
- A, B, a_i, a_j παράμετροι οι οποίοι παρουσιάσθηκαν πιο πάνω

$$f_i = \varphi_i P \quad (93)$$

$$\rho_m = \frac{P}{RTZ}\sum_{i=1}^{N} y_i M_i \quad (94)$$

2.4.5 Θερμοδυναμικά Χαρακτηριστικά του αέριου μείγματος

2.4.5.1 Ειδικές θερμοχωρητικότητες

Οι ειδικές θερμοχωρητικότητες υπολογίστηκαν με βάση τον προσεγγιστικό υπολογιστικό τύπο που πάρθηκε από το Aspen Plus V11:

$$Cp_i = a + bT + cT^2 + dT_2{}^3 + eT^4 \quad (95)$$

$$Cp_m = y_i * Cp_i \quad (96)$$

Ο υπολογισμός της συνολικής ειδικής θερμοχωρητικότητας γίνεται με βάση την περιεκτικότητα των συστατικών.

Πρόκειται βέβαια για προσέγγιση ιδανικού μείγματος.

- T, η θερμοκρασία στη κάθε δακτυλιωτή διάταξη, (K)
- y_i γραμμομοριακό κλάσμα

Οι παράμετροι a,b,c,d για το κάθε συστατικό επίσης πάρθηκαν από το Aspen Plus V11 και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2.4-2: Παράμετροι ειδικής θερμοχωρητικότητας για το κάθε συστατικό

Συστατικό	*CH_3OH*	*CO*	*CO_2*	*H_2*	*H_2O*	*N_2*
Παράμετρος						
A	0.3149e2	0.2959e2	0.2718e2	0.2544e2	0.3365e2	0.2944e2
B	1.349e-2	-6.7910e-3	4.2710e-2	2.002e-2	-5.723e-3	-4.753e-3
C	1.431e-4	2.055e-5	-1.977e-5	-3.835e-5	2.316e-5	1.329e-5
D	-1.356e-7	-1.255e-8	4.045e-9	3.18e-8	-1.172e-8	-5.681e-9
E	3.75e-11	2.346e-12	-3.028e-13	-8.756e-12	1.877e-12	3.397e-13

Σημειώνεται ότι η παραπάνω προσέγγιση χρησιμοποιήθηκε στο μοντέλο και των δύο αντιδραστήρων.

2.4.5.2 Ιξώδες Αέριου Μείγματος

Για τον υπολογισμό του ιξώδους έγινε χρήση του παρακάτω τύπου [60]:

$$\mu_i = A + BT + HT^2 \, , \left(\frac{kg}{m\,s}\right) \quad (97)$$

Πίνακας 2.4-3: Παράμετροι Ιξώδους για το κάθε συστατικό

Συστατικό	*CH_3OH*	*CO*	*CO_2*	*H_2*	*H_2O*	*N_2*
Παράμετρος						
A	-14.236	35.086	11.336	27.758	-36.828	42.606
B	3.8935e-1	5.0651-1	4.9918e-1	2.12e-1	-4.290e-1	4.75e-1
C	-6.2762e-5	-1.3314e-4	-1.0867e-4	-3.28e-5	-1.62e-5	-9.88e-5

Υπολογισμός ιξώδους μείγματος

$$\mu = \sum_{i=1}^{5} \frac{y_i \mu_i}{\sum_{i=1}^{5} y_i \varphi_{ij}} \, , \left(\frac{kg}{m\,s}\right) \quad (98)$$

$$\varphi_{ij} = \frac{[1+(\frac{\mu_i}{\mu_j})^{1/2} * (\frac{M_i}{M_j})^{1/4}]^2}{[8(1+(\frac{M_i}{M_j})]^{1/2}} \quad (99)$$

- M, μολαρικό βάρος συστατικών
- i, j δείκτες συστατικών

2.4.5.3 Θερμική αγωγιμότητα

Για τον υπολογισμό του θερμικής αγωγιμότητας έγινε χρήση του παρακάτω τύπου ο οποίος πάρθηκε από το Aspen Plus V11 :

$$\lambda_i = A * T^B / (\mathrm{C} + D/T + E/T^2) \quad (100)$$

$$\lambda_m = y_i * \lambda_i \quad (101)$$

Ο υπολογισμός της συνολικής θερμικής αγωγιμότητας γίνεται με βάση την περιεκτικότητα των συστατικών.

Πίνακας 2.4-4: Παράμετροι Θερμικής Αγωγιμότητας για το κάθε συστατικό

Συστατικό	*CH_3OH*	*CO*	*CO_2*	*H_2*	*H_2O*	*N_2*
Παράμετρος						
A	-7.763	5.988e-4	3.690	2.653e-3	6.929e-5	3.314e-4
B	1.028	0.6863	-0.3838	0.7452	1.125	0.7722
C	1	1	1	1	1	1

D	-7.436e7	57.13	964	12	847.7	16.32
E	6.770e+9	501.9	1.860e+6	0	-1.5e+5	373.7

2.4.6 Συνολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας

Για τον υπολογισμό του συνολικού συντελεστή μεταφοράς θερμότητας στις διαμορφωμένες διατάξεις γίνεται χρήση του παρακάτω τύπου [62]:

$$U_O = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{D_{out}\log\left(\frac{D_{out}}{D_{in}}\right)}{2k_{mwall}} + \frac{D_{in}}{h_o D_{out}}} \quad (102)$$

Όπου:

- D_{in}, D_{out} εσωτερική και εξωτερική διάμετρος που περικλείουν το εξεταζόμενο τοίχωμα-μεμβράνη του κυλίνδρου, (m)
- k_{mwall}, θερμική αγωγιμότητα του τοιχώματος, $\left(\frac{W}{m\,K}\right)$
- $\mathrm{h_i}$, $\mathrm{h_o}$ συντελεστής μεταφοράς θερμότητας στην εσωτερική και εξωτερική πλευρά του κυλίνδρου ως προς το αναφερόμενο τοίχωμα-μεμβράνη $\left(\frac{W}{m^2\,K}\right)$.

Για τον υπολογισμό του συνολικού συντελεστή μεταφοράς θερμότητας U_O και άρα των συντελεστών μεταφοράς θερμότητας $\mathrm{h_i}$, $\mathrm{h_o}$ είναι απαραίτητη η χρήση των παρακάτω εξισώσεων, οι οποίες αφορούν τον υπολογισμό του αριθμού Reynolds, του Prandtl, του Nusselt και του friction number [63, 60].

$$D_e = \frac{{D_{out}}^2 - {D_{in}}^2}{D_{in}} \quad (103)$$

$$N_u = 1.86\left(\frac{4\dot{m}}{\pi D\mu}\frac{C_p\mu}{\lambda}\frac{D}{l}\right)^{1/3}\left(\frac{\mu}{\mu_m}\right)^{0.14}, Re < 2100\,, \quad (104)$$

$$N_u = \frac{(f/8)\left(\frac{4\dot{m}}{\pi D\mu} - 1000\right)\frac{C_p\mu}{\lambda}}{1 + 12.7*(f/8)^{0.5}\left[\left(\frac{C_p\mu}{\lambda}\right)^{2/3} - 1\right]}, Re > 2100 \quad (105)$$

$$f = \left(0.79\,ln\left(\frac{4\dot{m}}{\pi D\mu}\right) - 1.64\right)^{-2} \quad (106)$$

Όπου :

- $\dot{m}$, μαζική παροχή αέριου μείγματος, $\left(\frac{kg}{s}\right)$
- λ, θερμική αγωγιμότητα αέριου μείγματος, $\left(\frac{W}{m\,K}\right)$
- μ, μ_m, ιξώδες αέριου μείγματος και ιξώδες αέριου μείγματος στο εσωτερικό τοίχωμα, $\left(\frac{kg}{m\,s}\right)$
- C_p, ειδική θερμοχωρητικότητα αέριου μείγματος, $\left(\frac{J}{mol\,K}\right)$

- D_e , ισοδύναμη διάμετρος, λόγω των δακτυλιωτών μεσοδιαστημάτων που διαμορφώνονται από τους ομόκεντρους κυλίνδρους αντιπροσωπεύει την κανονική διάμετρο που θα είχε το αναφερόμενο τμήμα, (m).
- D, η κανονική διάμετρος αν αναφερόμαστε στο κεντρικό κύλινδρο, ή η ισοδύναμη διάμετρος αν αναφερόμαστε στους υπόλοιπους κυλίνδρους.
- f, friction factor
- N_u, αριθμός Nusselt
- Re, αριθμός Reynolds

Έπειτα είναι εφικτός ο υπολογισμός των συντελεστών μεταφοράς θερμότητας. Για τα τμήματα όπου υπάρχει ροή και είναι απαλλαγμένα από την παρουσία καταλύτη γίνεται χρήση του παρακάτω τύπου [63]:

$$h = \frac{Nu\,\lambda}{D_e} \quad (107)$$

Όσον αφορά το τμήμα όπου πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις και είναι απαραίτητη η παρουσία καταλύτη γίνεται η χρήση του παρακάτω τύπου [63]:

$$h_i = \frac{\lambda}{D_e} 3.5 \left(\frac{\dot{m}\, d_p}{\mu}\right)^{0.7} e^{\frac{-4.6 d_p}{D_e}} \quad (108)$$

Όπου :

- μ, ιξώδες αέριου μείγματος, $\left(\frac{kg}{m\,s}\right)$
- C_p, ειδική θερμοχωρητικότητα αέριου μείγματος, $\left(\frac{J}{mol\,K}\right)$
- d_p, διάμετρος σωματιδίων καταλύτη, (m)
- K θερμική αγωγιμότητα μείγματος , $\left(\frac{W}{m\,K}\right)$
- ε_B πορώδες καταλυτικού σωματιδίου

Όσον αφορά των υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας των μεμβρανών και του κελύφους έχει ως εξής :

Υπολογισμός θερμικής αγωγιμότητας κελύφους [64] :

$$k_{wall} = 3.81 \times 10^{-9} {T_w}^3 - 1.80 \times 10^{-5} {T_w}^2 + 3.60 \times 10^{-2} T_w + 4.22 \quad (109)$$

Όπου

- T_w η μέση θερμοκρασία του κελύφους του αντιδραστήρα, $T_w = \frac{T_3 - T_{cold}}{\log\left(\frac{T_3}{T_{cold}}\right)}$
    - T_3, T_{cold} θερμοκρασία αέριου μείγματος κυλίνδρου 3 και Θερμοκρασία νερού ψύξης

Υπολογισμός θερμικής αγωγιμότητας μεμβρανών [63]:

$$k_{mwall} = (1 - e) \times k_{mm} + e\, k_{gwall} \quad (110)$$

Όπου:

- k_{mwall} ,θερμική αγωγιμότητα μεμβράνης $\left(\frac{W}{m\,K}\right)$
- k_{gwall} ,θερμική αγωγιμότητα συμπεριλαμβανομένων των μορίων του αέριου μείγματος $\left(\frac{W}{m\,K}\right)$
- k_{mm} θερμική αγωγιμότητα υλικού της μεμβράνης $\left(\frac{W}{m\,K}\right)$
- $e,$ πορώδες καταλυτικών σωματιδίων
- Tm η μέση θερμοκρασία της μεμβράνης $T_w = \frac{T_{in}-T_{out}}{\log\left(\frac{T_{in}}{T_{out}}\right)}$
    - T_{in}, T_{out} θερμοκρασίες στην εσωτερική και εξωτερική πλευρά της μεμβράνης αντίστοιχα.

3 ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ

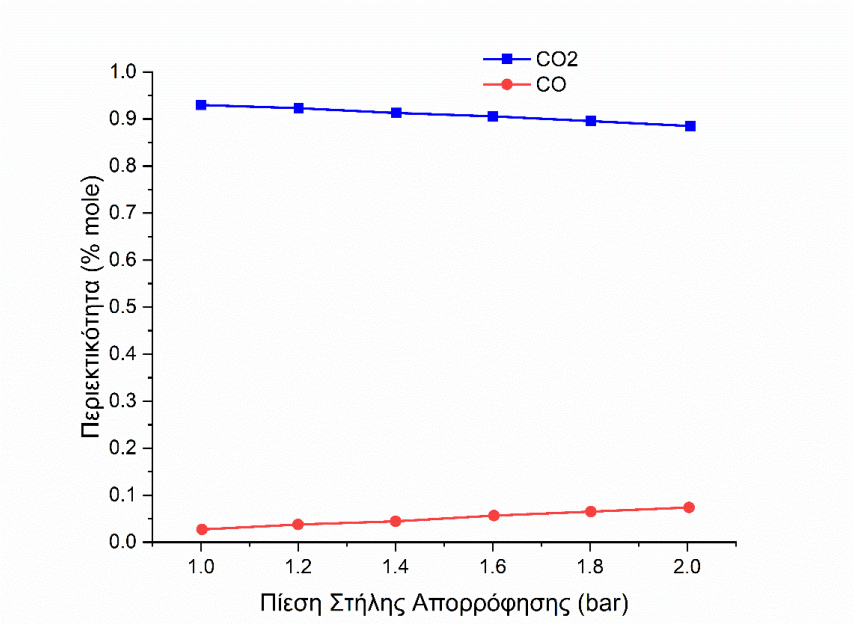
3.1 ΔΙΑΤΑΞΗ ΥΓΡΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ CO_2 ΜΕ ΑΜΙΝΕΣ

3.1.1 Αναλύσεις Ευαισθησίας και Βελτιστοποίησης

Τα διάφορα χαρακτηριστικά και συνθήκες λειτουργίας του συστήματος των δύο στηλών επιλέχθηκαν με βάση την βιβλιογραφία και τις αναλύσεις ευαισθησίας ως προς βασικές παραμέτρους. Οι παράμετροι αυτοί είναι οι πιέσεις λειτουργίας, ο αριθμός των δίσκων των στηλών , η θερμοκρασία εισόδου στις στήλες, η συνολική ροή αμίνης, ο λόγος επαναρροής και η ροή εξόδου κορυφής στην στήλη εκρόφησης.

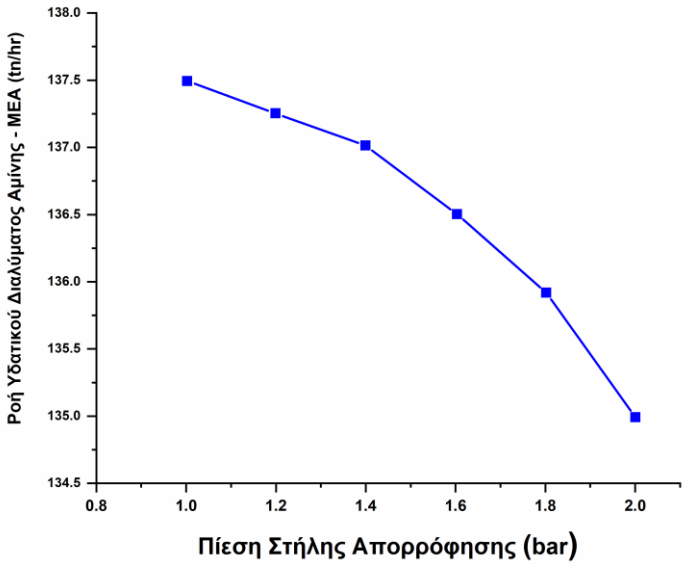
Ξεκινώντας με την επίδραση της πίεσης, υπάρχουν βιβλιογραφικές προτάσεις οι οποίες υποστηρίζουν τη λειτουργία της στήλης απορρόφησης σε ατμοσφαιρική πίεση. Η σχεδιαστική πρόταση η οποία πρόκειται να ληφθεί υπόψιν υποδεικνύει ότι η πίεση στον απορροφητή θα μπορούσε να αυξηθεί και η θερμοκρασία εισόδου του αέριου μείγματος να ψύχεται σε θερμοκρασιακό εύρος 318-328K (40-50°C). Έτσι ευνοούνται οι αντιδράσεις δεσμεύσεις, ωστόσο στο εύρος αυτό της θερμοκρασίας η μεταβολή στο επιθυμητό αποτέλεσμα είναι αμελητέα, οπότε επιλέγεται μια ενδιάμεση τιμή και συγκεκριμένα 323K (45°C) [63, 30].

Η στήλη απορρόφησής είναι ένα δοχείο επαφής δύο φάσεων, υγρού και αερίου. Με βάση τις αναλύσεις ευαισθησίας δεν προτιμάται να λειτουργεί με πιέσεις μεγαλύτερες των 2 bar. Σε υψηλότερες πιέσεις η παρουσία του μονοξειδίου του άνθρακα και του αζώτου στην έξοδο γίνεται πολύ μεγάλη με αποτέλεσμα να ρίχνει το επίπεδο καθαρότητας του διοξειδίου κάτω από 90%. Έτσι η πίεση του απορροφητή εξετάζεται στο εύρος 1-2 bar όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1-1.



Σχήμα 3.1-1 Εξάρτηση καθαρότητας ρεύματος εξόδου στήλης εκρόφησης ως προς την μεταβολή της πίεσης στήλης απορροφητή

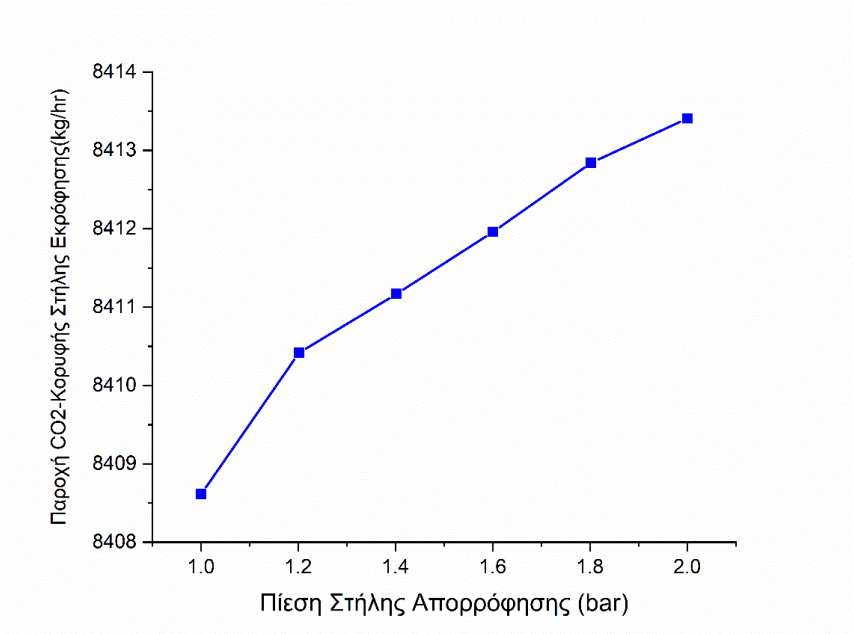
Επόμενη παράμετρος που εξετάζεται αφορά την ροή σε αμίνη. Συγκεκριμένα εξετάσθηκε η συνολική ροή αμίνης που απαιτείται για την δέσμευση του CO_2 σε σχέση με την μεταβολή της πίεσης της στήλης απορρόφησης όπως παρουσιάζει το Σχήμα 3.1-2.



Σχήμα 3.1-2: Διάγραμμα ροής μονοαιθυλαμίνης ως προς την πίεση λειτουργίας στήλης απορρόφησης

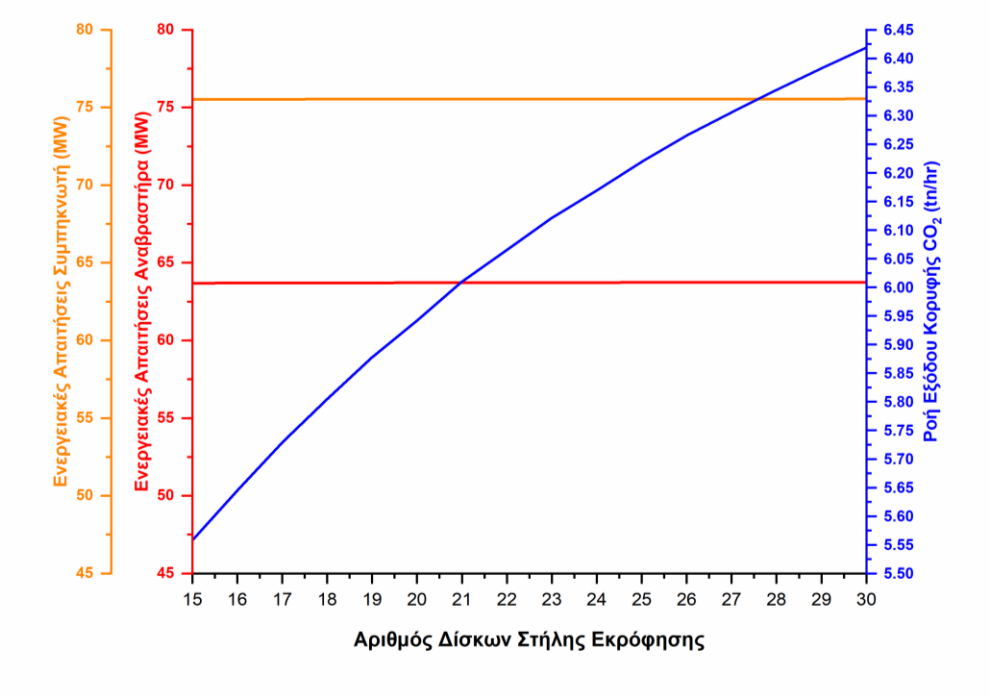
Γενικά οι μεταβολές που παρατηρήθηκαν στο διάστημα αυτό ήταν μικρές ωστόσο ως ιδανικότερη πίεση θεωρήθηκε η πίεση 1.2 bar. Στην πίεση αυτή απαιτείται λιγότερη ποσότητα αμίνης απ' ότι η λειτουργία σε ατμοσφαιρική για το ίδιο αποτέλεσμα δέσμευσης ενώ παράλληλα διατηρεί το επιθυμητό επίπεδο καθαρότητας υψηλό σε σχέση με τις μεγαλύτερες πιέσεις όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1-1. Η επιλογή επίσης γίνεται και με βάση το Σχήμα 3.1-3 όπου παρουσιάζεται η εξάρτηση της ροής εξόδου του CO_2 ως προς την πίεση λειτουργίας της στήλης εκρόφησης. Σε πίεση ίση με 1.2 bar αλλάζει η κλίση της γραφικής και συγκεκριμένα μειώνεται. Αυτό ουσιαστικά συνεπάγεται με μείωση του ρυθμού μεταβολής ροής εξόδου του CO_2 από την κορυφή.

Επιπρόσθετα για την λειτουργία της στήλης απορρόφησης βρέθηκε ότι απαιτούνται 20 δίσκοι-στάδια ισορροπίας. Για την επίλυση της στήλης χρησιμοποιείται η προσέγγιση σταδίου ισορροπίας κάτι που επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικά [64].



Σχήμα 3.1-3: Εξάρτηση μαζικής παροχής ρεύματος εξόδου Εκροφητή ως προς την μεταβολή της πίεσης

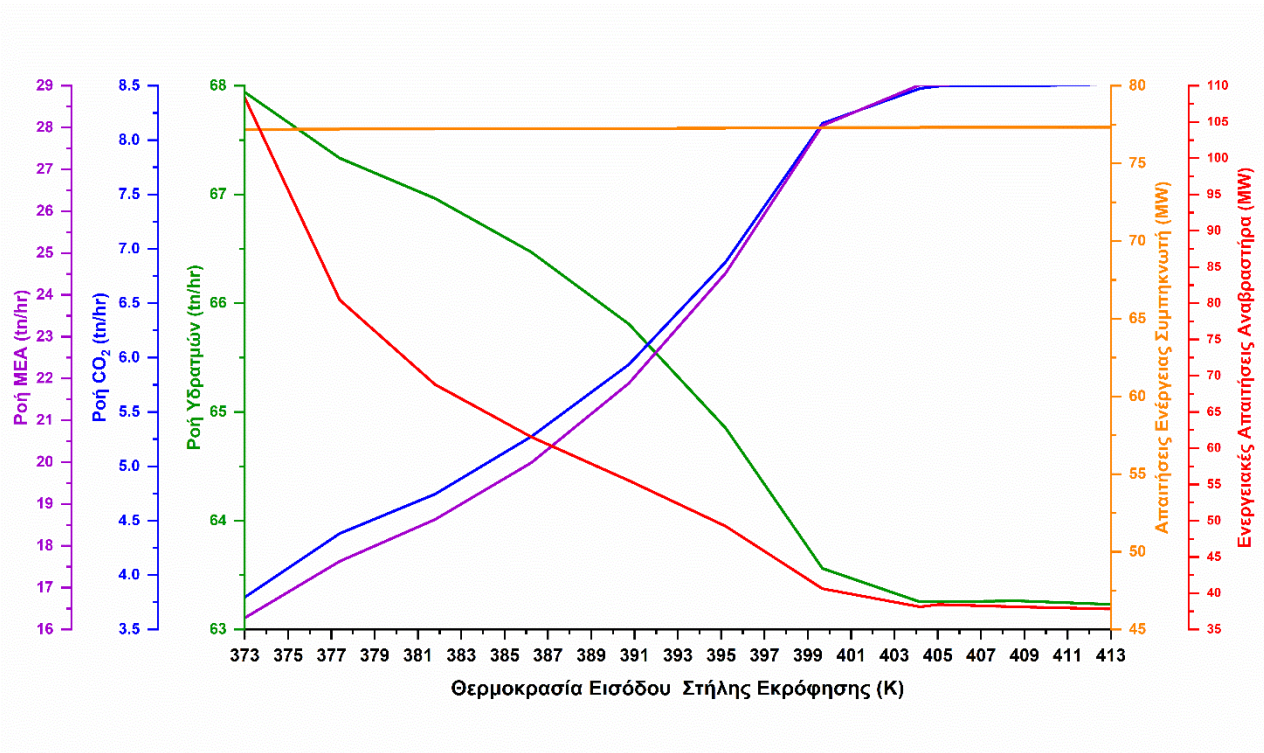
Η στήλη εκρόφησης είναι τυπική στήλη διαχωρισμού η οποία περιλαμβάνει αναβραστήρα και συμπυκνωτή. Για την στήλη εκρόφησης αρχικά επιλέγονται οι περιεχόμενοι δίσκοι. Η ανάλυση ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1-4. Με βάση την ανάλυση ευαισθησίας επιλέγεται ο μέγιστος αριθμός δίσκων διαχωρισμού που εξετάσθηκε, αφού οι απαιτήσεις σε ενέργεια της στήλης εκρόφησης δεν μεταβάλλονται και η ανάκτηση του CO_2 είναι στο επιθυμητό επίπεδο (τουλάχιστον 80%). Επιλέγεται λοιπόν η λειτουργία σε 30 δίσκους.



Σχήμα 3.1-4: Ανάλυση ευαισθησίας ενεργειακών απαιτήσεων και ροής εξόδου κορυφής στήλης CO_2 ως προς τον αριθμό δίσκων στήλης εκρόφησης

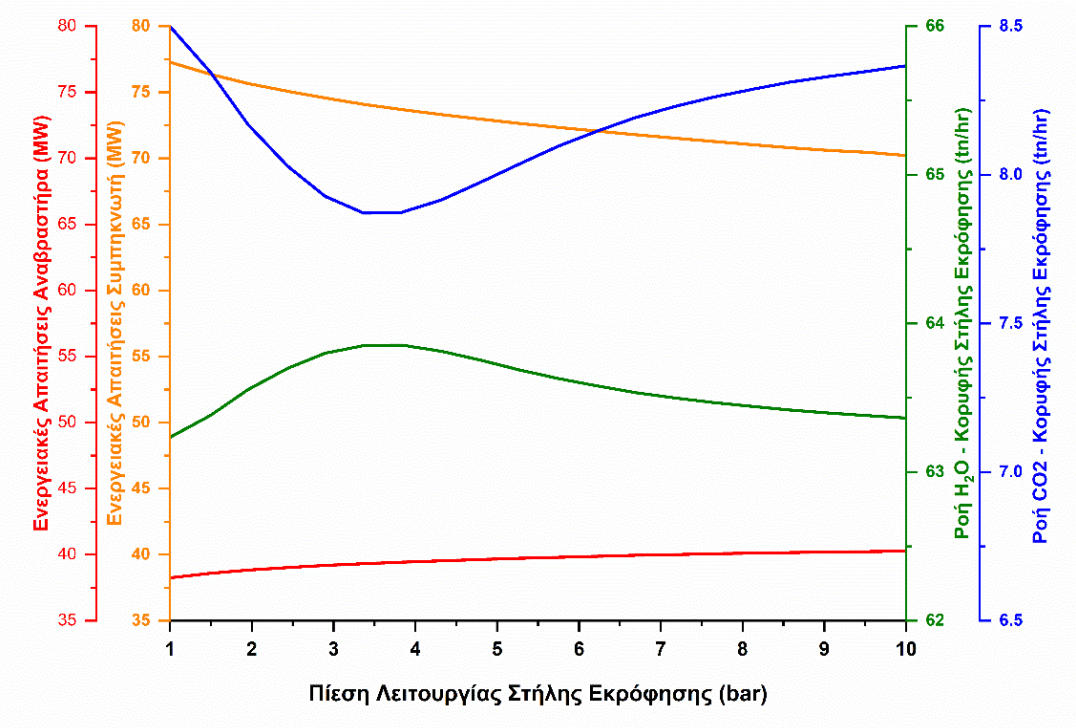
Για τις παραμέτρους της θερμοκρασίας και της πίεσης της στήλη εκρόφησης συνιστώνται τα ακριβώς αντίθετα από αυτά της στήλης απορρόφησης, δηλαδή μείωση της πίεσης και αύξηση της θερμοκρασίας [30].

Η επόμενη παράμετρος λοιπόν που εξετάσθηκε είναι η θερμοκρασία εισόδου στη στήλη εκρόφησης, η οποία είναι και καθοριστικής σημασίας για την αποδέσμευση του CO_2 και την αναγέννηση της αμίνης. Με βάση το Σχήμα 3.1-5 η τιμή της θερμοκρασίας στους 132°C (405 K) είναι η ιδανικότερη όπου επιτυγχάνεται η επιθυμητή ανάκτηση του CO_2 και αναγέννηση της αμίνης MEA. Σημειώνεται ακόμα ότι με αύξηση της θερμοκρασίας εισόδου μειώνονται οι ενεργειακές απαιτήσεις του αναβραστήρα (γραμμή χρώματος κόκκινο) ενώ οι ενεργειακές απαιτήσεις του συμπυκνωτή (γραμμή χρώματος πορτοκαλί) παραμένουν αμετάβλητες. Για τον λόγο αυτό υπόψιν λήφθηκαν οι ευαισθησίες των ροών εξόδου. Η ροή εξόδου στήλης κορυφής του CO_2 (γραμμή χρώματος μπλε) αυξάνεται ενώ αυτή των υδρατμών μειώνεται (γραμμή χρώματος πράσινο). Πέραν αυτής της θερμοκρασίας δεν παρατηρούνται μεταβολές γι' αυτό και επιλέγεται η συγκεκριμένη. Η ροή εξόδου της μονοαιθυλαμίνης (MEA) (γραμμή χρώματος μωβ) στον πυθμένα της στήλης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας αποδίδοντας μεγαλύτερο ποσοστό αναγέννησης και επανατροφοδότησης της στην στήλη απορρόφησης . Συγκεκριμένα η απώλεια σε αμίνη είναι 5%.



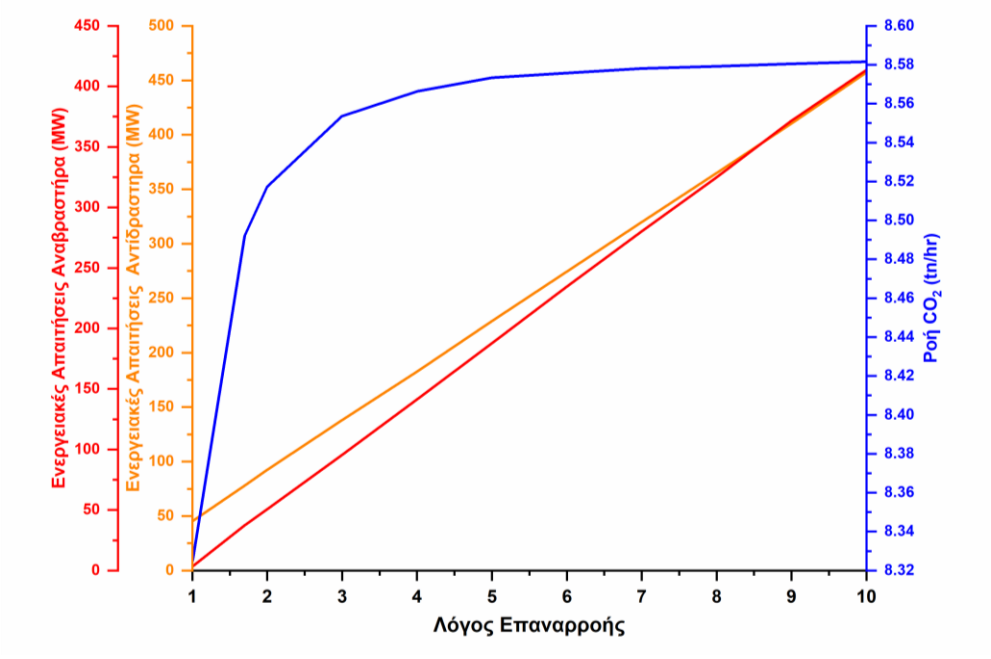
Σχήμα 3.1-5: Ανάλυση ευαισθησίας ενεργειακών απαιτήσεων και ροών εξόδου κορυφής στήλης εκρόφησης ως προς την θερμοκρασία εισόδου της στήλης

Λόγω της θερμοκρασίας εισόδου της στήλης εκρόφησης, 405 K, είναι δυνατή η λειτουργία της σε ατμοσφαιρική πίεση. Με αυτό τον τρόπο καλύπτονται οι ανάγκες της διαδικασίας δέσμευσης, δηλαδή ανάκτηση CO_2 99%, έναντι της δέσμευσης που επιτυγχάνεται στην μέγιστη εξεταζόμενη πίεση, ~97%. Η αύξηση της πίεσης δεν μεταβάλει σημαντικά τις εξεταζόμενες παραμέτρους. Υπάρχει αμελητέα αύξηση ενεργειακών απαιτήσεων συμπυκνωτή (γραμμή χρώματος πορτοκαλί) και αμελητέα μείωση ενεργειακών απαιτήσεων αναβραστήρα (γραμμή χρώματος κόκκινο). Όσον αφορά την ροή εξόδου υδρατμών επίσης η αύξηση της με την αύξηση της πίεσης είναι αμελητέα (γραμμή χρώματος πράσινη) όπως παρουσιάζει το Σχήμα 3.1-6.



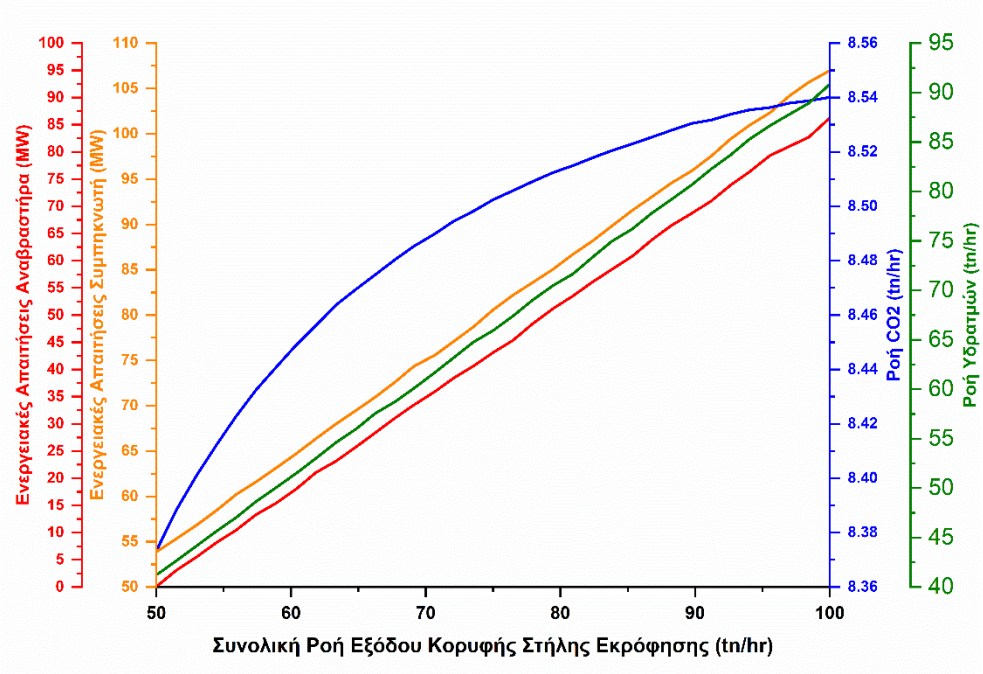
Σχήμα 3.1-6: Ανάλυση ευαισθησίας ενεργειακών απαιτήσεων και ροής κορυφής στήλης εκρόφησης ως προς την πίεση λειτουργίας

Η επιλογή του λόγου επαναρροής γίνεται με βάση το Σχήμα 3.1-7 όπου παρουσιάζεται η ανάλυση ευαισθησίας των ενεργειακών απαιτήσεων και των ροών εξόδου ως προς τις μεταβολές αυτού. Συγκεκριμένα παρουσιάζεται μία αύξουσα γραμμική εξάρτηση των ενεργειακών απαιτήσεων της στήλης εκρόφησης συναρτήσει του λόγου επαναρροής. Μια τιμή του τελευταίου ίση με 1.7 διασφαλίζει ικανοποιητική ροή εξόδου CO_2 που αντιστοιχεί σε 99% δέσμευση και χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις (γραμμές χρώματος κόκκινο και πορτοκαλί). Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην τελευταία τιμή πριν την μείωση της κλίσης της γραφικής παράστασης ροής εξόδου του CO_2 (γραμμή χρώματος μπλε). Αυτό ουσιαστικά συνεπάγεται με μείωση του ρυθμού μεταβολής ροής εξόδου του CO_2 από την κορυφή.



Σχήμα 3.1-7: Ανάλυση ευαισθησίας ενεργειακών απαιτήσεων και ροής εξόδου CO_2 κορυφής στήλη εκρόφησης ως προς το λόγο επαναρροής

Όσον αφορά την συνολική ροή εξόδου κορυφής η επιλογή γίνεται με βάση το Σχήμα 3.1-8, από το οποίο φαίνεται ότι η ευαισθησία των ενεργειακών απαιτήσεων είναι η ίδια με του ρυθμού επαναρροής (Σχήμα 3.1-7). Επιλέγεται μια ενδιάμεση τιμή η οποία ικανοποιεί τις απαιτήσεις σε δέσμευση(~100%)-ροής εξόδου CO_2 (γραμμή χρώματος μπλε) και δεν αυξάνει σημαντικά τις ενεργειακές απαιτήσεις (γραμμές χρώματος πορτοκαλί και κόκκινο). Η ροή εξόδου κορυφής που επιλέχθηκε είναι 72000 kg/hr.



Σχήμα 3.1-8 :Ανάλυση ευαισθησίας ενεργειακών απαιτήσεων και ροών κορυφής στήλης εκρόφησης ως προς την θερμοκρασία εισόδου της στήλης

3.1.2 Αποτελέσματα Προσομοίωσης

Συνοπτικά έχουν επιλεγεί οι παρακάτω τελικές τιμές των σχεδιαστικών παραμέτρων που παρουσιάζονται στον Πίνακας 3.1-1

Πίνακας 3.1-1: Αποτελέσματα σχεδιαστικών παραμέτρων

Τελικές τιμές Σχεδιαστικών Παραμέτρων

Παράμετροι	Στήλη Απορρόφησης	Στήλη Εκρόφησης
ΔΙΣΚΟΙ	20	30
ΠΙΕΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	1.2	1
ΛΟΓΟΣ ΑΝΑΡΡΟΗΣ	-	1.7
ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ	-	72000 kg/hr
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΕΙΣΟΔΟΥ	318 K	405 K

Η διάταξη απορρόφησης-εκρόφησης πετυχαίνει 99.99% απορρόφηση CO_2 ωστόσο λόγω απωλειών στον φυσικό διαχωρισμό του CO_2 από το νερό στην έξοδο της διάταξης συνολικά ανακτάται το 98.8%.

3.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΜΕΡΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ

3.2.1 Αναλύσεις Ευαισθησίας

Ο αντιδραστήρας μερικής οξείδωσης που αναπαρίσταται στο Σχήμα 2.3-1 περιλαμβάνει 2 μεμβράνες σε σωληνοειδή διάταξη ομοκεντρικά. Η εσωτερική μεμβράνη επιτρέπει την διέλευση του O_2 στην ζώνη αντιδράσεων, ώστε να γίνεται μερική οξείδωση του CH_4 και συνεπώς να παρέχεται η απαραίτητη ενέργεια για την πραγματοποίηση της ενδόθερμης αντίδρασης υγρής αναμόρφωσης του υπόλοιπου CH_4. Η εξωτερική μεμβράνη επιτρέπει την διέλευση του H_2 στη ζώνη μεταφοράς του, διαχωρίζοντάς το από το υπόλοιπο αέριο μείγμα. Στην ενότητα αυτή επιλέγονται οι βασικές σχεδιαστικές παράμετροι των τριών ζωνών που διαμορφώνονται στον αντιδραστήρα και παρουσιάζονται τα τελικά αποτελέσματα. Οι παράμετροι που εξετάσθηκαν είναι: 1) η θερμοκρασία εισόδου, 2) οι πιέσεις λειτουργίας των τριών ζωνών, 3) οι λόγοι τροφοδοσίας νερού και 4) οξυγόνου ως προς το μεθάνιο και 5) οι διάμετροι των μεμβρανών.

3.2.1.1 Εξέταση επίδρασης Θερμοκρασιών εισόδου

Γενικά όσο ψηλότερες οι θερμοκρασίες λειτουργίας τόσο το καλύτερο, εφόσον πρόκειται για κυρίως ενδόθερμο σύστημα: 78 mol% του μεθανίου καταναλώνεται κατά την αντίδραση υγρής αναμόρφωσης (ενδόθερμη) και 22 mol% καταναλώνεται κατά την μερική οξείδωση (εξώθερμη). Βέβαια, αξιοποιώντας το πλεονέκτημα των μεμβρανών και της ενέργειας που προσφέρεται στο σύστημα λόγω της μερικής οξείδωσης μεθανίου, οι θερμοκρασίες είσοδού θα εξετασθούν στο χαμηλότερο θερμοκρασιακό εύρος (850-1100 K).

Οι θερμοκρασίες εισόδου αέρα και παροχής COG πρέπει να είναι ίδιες καθώς δεν έχει νόημα το ένα εκ των δύο να βρίσκεται σε χαμηλότερη και να αναιρεί την ενέργεια αυτού με την υψηλότερη θερμοκρασία. Για τον λόγο αυτό θα εξετασθεί η σχεδιαστική πρόταση δημιουργίας ενός αδιαβατικού αντιδραστήρα όπου και οι τρεις παροχές θα τροφοδοτούνται στην ίδια θερμοκρασία.

Εξετάζοντας την επίδραση της μεταβολής κάθε θερμοκρασίας εισόδου αυτή που φαίνεται να επηρεάζει περισσότερο με την αλλαγή της, είναι της ζώνης αντιδράσεων. Από την εξίσωση διαπερατότητας του οξυγόνου, Εξ.(52), φαίνεται ότι όσο μεγαλύτερη η θερμοκρασία εισόδου του αέρα τόσο καλύτερη η διαπερατότητα του οξυγόνου στην ζώνη αντιδράσεων. Όσο περισσότερο οξυγόνο περνάει στην ζώνη αντιδράσεων τόσο περισσότερη ενέργεια θα παράγεται μέσω της μερικής οξείδωσης του μεθανίου. Η ενέργεια αυτή είναι απαραίτητη για την πραγματοποίηση των ενδόθερμων αντιδράσεων της υγρής αναμόρφωσης μεθανίου για την παραγωγή H_2. Αντίστοιχα με βάση την εξίσωση διαπερατότητας του H_2 , Εξ.(55), είναι ξεκάθαρο ότι όσο μεγαλύτερη η θερμοκρασία εισόδου της ζώνης μεταφοράς υδρογόνου τόσο μεγαλύτερη και η διαπερατότητα του, αυξάνοντας την αποδοτικότητα των αντιδράσεων και την ανάγκη για τροφοδότηση ενέργειας από την καύση.

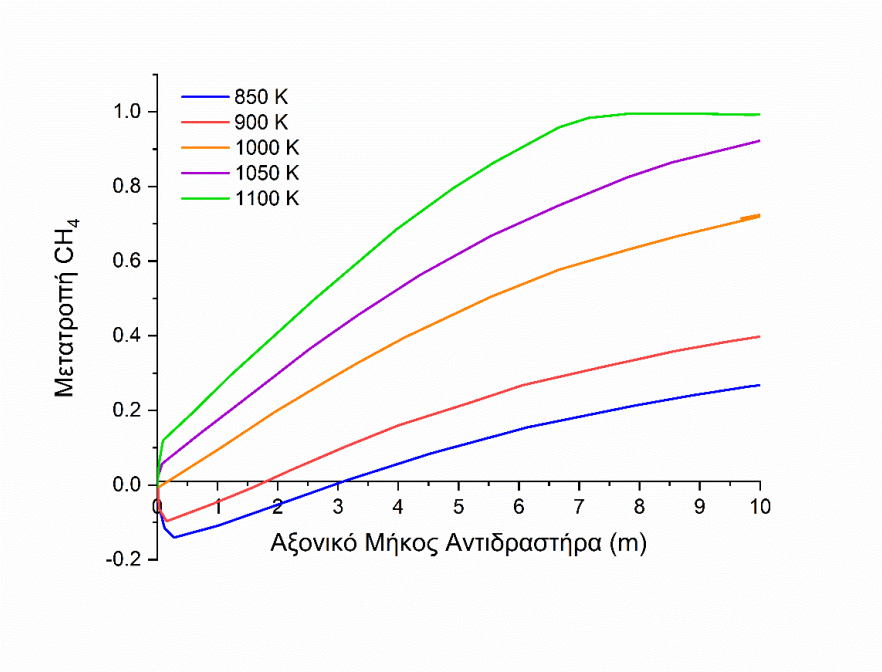
Σημειώνεται ότι η πλειοψηφία των καταλυτών για την συγκεκριμένη διεργασία έχει έναν περιορισμό ως προς την θερμοκρασία, κατά τον οποίο η λειτουργία τους σε θερμοκρασίες

μικρότερες των 973 K περίπου τους οδηγεί σε μειωμένη αποδοτικότητα. Την ίδια στιγμή υψηλές θερμοκρασίες χρειάζονται ώστε η παρεχόμενη ενέργεια να ξεπερνά την ενέργεια ενεργοποίησης της μεμβράνης και να διασφαλίζεται η αποδοτική μεταφορά του οξυγόνου [65].

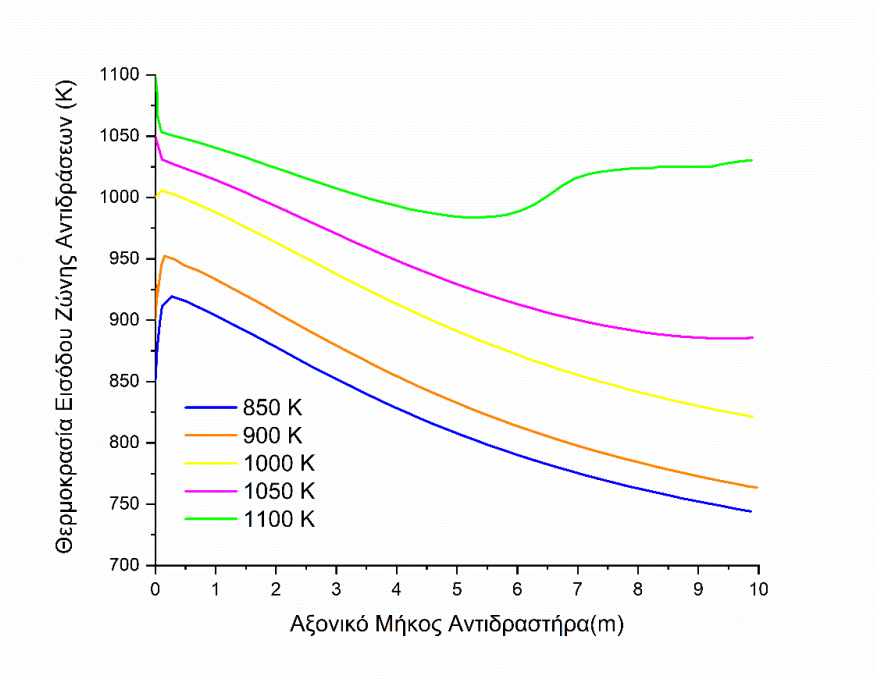
Κατά την διεκπεραίωση τυπικών διαδικασιών αναμόρφωσης μεθανίου έχει παρακολουθηθεί το φαινόμενο σχηματισμού στερεού άνθρακα, ο σχηματισμός του φαίνεται να ευνοείται στο διάστημα θερμοκρασιών 673-1023 K. Το γεγονός αυτό είναι ξεκάθαρα ανεπιθύμητο καθώς μπορεί να οδηγήσει στη δυσλειτουργία της μεμβράνης αφού μπορεί να φράξει τους πόρους της και εν τέλη να την απενεργοποιήσει [66]. Ωστόσο, πειραματικές μελέτες αντιδραστήρα διπλής μεμβράνης έχουν αποδείξει ότι είναι απαλλαγμένος από εναποθέσεις άνθρακα λόγω της παροχής καθαρού οξυγόνου στο αντιδρών μίγμα και της ταυτόχρονής απομάκρυνσης H_2 [55].

Με βάση τους προαναφερόμενους περιορισμούς η θερμοκρασία εισόδου στην οποία επιλέχθηκε να τροφοδοτούνται οι παροχές είναι 1050 K κατά την οποία κιόλας μπορεί να διασφαλίζεται η ανάγκη για υψηλή μετατροπή μεθανίου (90%) όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2-1. Για την ίδια θερμοκρασία η απόδοση του συστήματος ως προς H_2 παραμένει υψηλή (96%) Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ότι η μετατροπή δεν είναι υψηλή λόγω οξείδωσης αλλά αντίθετα λόγω αντιδράσεων αναμόρφωσης. Μπορεί να επιτευχθεί σχεδόν πλήρης μετατροπή μεθανίου γι' αυτό και πέρα από αυτή τη θερμοκρασία απλά προκαλούνται ανεπιθύμητες μεταβολές στο προφίλ θερμοκρασίας (αύξηση θερμοκρασίας). Συγκεκριμένα το προφίλ θερμοκρασίας εισόδου 1100 K από τα 7 μέτρα φαίνεται να αυξάνεται αφού η μετατροπή του μεθανίου στο σημείο αυτό είναι πλήρης και το ενδόθερμο σύστημα της αναμόρφωσης έχει ολοκληρωθεί. Δεν καταναλώνεται πλέον ενέργεια, αντίθετα προσδίδεται θερμότητα μέσω αγωγής από τις ζώνες μεταφοράς O_2 και H_2. Τα προφίλ των θερμοκρασιών φαίνονται στο Σχήμα 3.2-2.

Ωστόσο, μια λύση γι' αυτό θα ήταν η λειτουργία σε μικρότερο μήκος αντιδραστήρα και αντίστοιχα μικρότερος χρόνος παραμονής όπου αυτά τα φαινόμενα στις υψηλότερες θερμοκρασίες δεν θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν. Σαν σχεδιαστική επιλογή όμως προτιμήθηκε η λειτουργία σε χαμηλότερη θερμοκρασία και άρα μεγαλύτερο μήκος αντιδραστήρα.



Σχήμα 3.2-1: Προφίλ μετατροπής μεθανίου ως προς το αξονικό μήκος αντιδραστήρα για θερμοκρασίες εισόδου στην ζώνη αντιδράσεων 850K,900K,1000K,1050K και 1100K



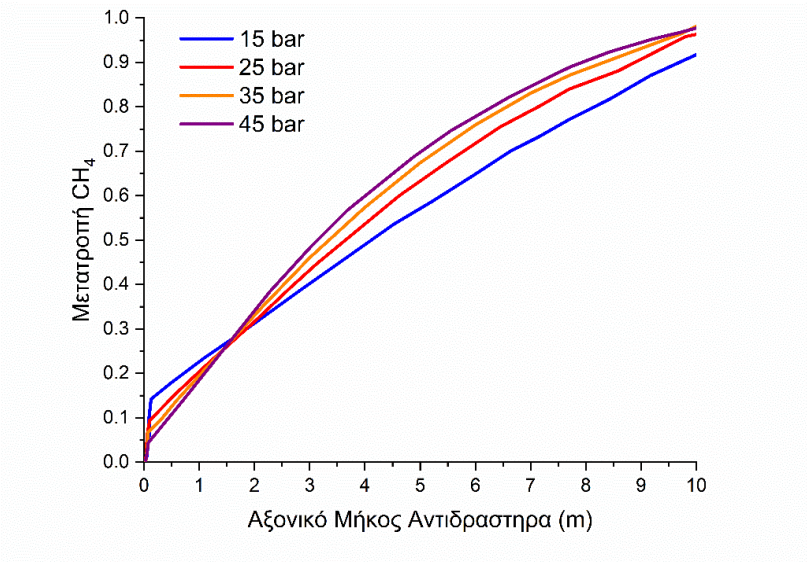
Σχήμα 3.2-2: Προφίλ Θερμοκρασίας ζώνης αντίδρασης ως προς το αξονικό μήκος αντιδραστήρα για θερμοκρασίες εισόδου 850K,900K,1000K,1050K και 1100K

3.2.1.2 Εξέταση πιέσεων λειτουργίας

Σε κάθε περίπτωση η πίεση λειτουργίας της ζώνης μεταφοράς H_2 πρέπει να είναι σε ατμοσφαιρική πίεση ώστε η κινητήριος δύναμη της μεταφοράς να είναι μεγάλη και η μεταφορά του να γίνεται με αποδοτικότητα καθ' όλο το μήκος του αντιδραστήρα. Το γεγονός αυτό προκύπτει από το ότι η ροή του υδρογόνου στη ζώνη μεταφοράς του γίνεται πολύ μεγάλη στα τελευταία μέτρα του αντιδραστήρα λόγω της παραγωγής του και μεταφοράς του από την ζώνη αντιδράσεων. Συνεπώς, η μερική πίεση του H_2 στην ζώνη μεταφοράς του γίνεται αρκετά μεγάλη μειώνοντας τον ρυθμό διαπερατότητας με βάση την μαθηματική έκφραση του όπως περιγράφει η Εξ.(73).

Για τη ζώνη μεταφοράς O_2 και τη ζώνη αντιδράσεων η πίεση θα θεωρηθεί η ίδια και πρόκειται να εξετασθεί. Η πίεση λειτουργίας στη ζώνη μεταφοράς οξυγόνου δεν χρειάζεται να είναι μικρότερη από αυτή της ζώνης αντιδράσεων καθώς επιθυμείται να γίνεται μεταφορά οξυγόνου σε υποστοιχειομετρικές συγκεντρώσεις ώστε να επιτυγχάνεται: 1) παροχή ενέργειας για την υγρή αναμόρφωση μεθανίου και 2) υψηλή απόδοση ως προς το υδρογόνο. Έτσι και αλλιώς, η ροή του οξυγόνου μέσα στην ζώνη μεταφοράς του είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από την ροή του στην ζώνη αντιδράσεων. Το O_2 καταναλώνεται ακαριαία οξειδώνοντας το μεθάνιο στην ζώνη αντιδράσεων ενώ κατά τα τελευταία μετρά του αντιδραστήρα όπου η μεταφορά του μειώνεται λόγω των αντιδράσεων αναμόρφωσης και αύξησης μετατροπής του μεθανίου.

Όπως γίνεται αντιληπτό από το Σχήμα 3.2-3 για το εύρος πιέσεων το οποίο εξετάσθηκε, 15-45 bar, όσο αυξάνεται η πίεση τόσο αυξάνεται και η μετατροπή μεθανίου. Βέβαια, ευνοείται ακόμα περισσότερο η αύξηση παραγωγής του CO_2 η οποία και προφανώς είναι ανεπιθύμητη. Για το λόγο αυτό και εφόσον οι διαφορές ως προς την απόδοση της διεργασίας δεν είναι σημαντικές (92%-98%) κατά τις μεταβολές της πίεσης, επιλέγεται μία ενδιάμεση τιμή και συγκεκριμένα η πίεση που αντιστοιχεί σε 25bar.



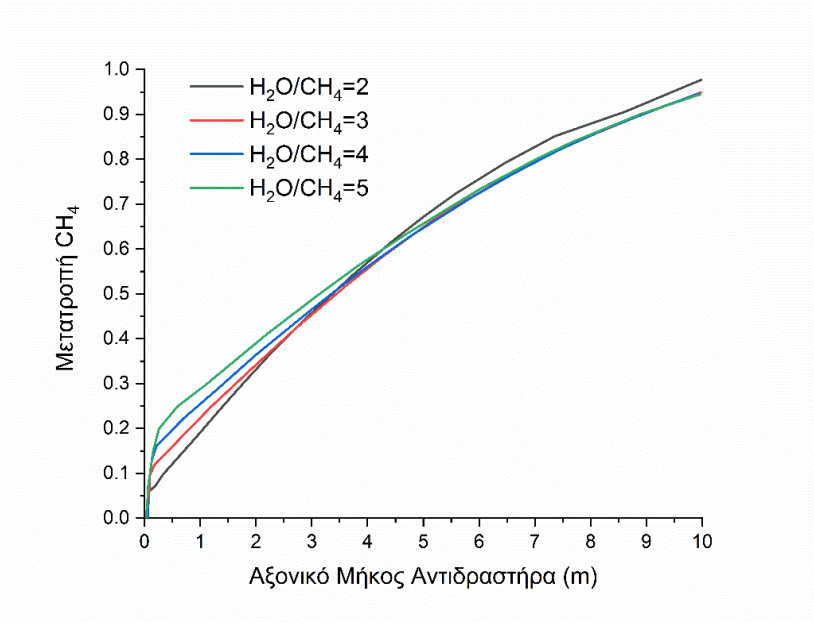
Σχήμα 3.2-3: Διάγραμμα μετατροπής μεθανίου ως προς το αξονικό μήκος αντιδραστήρα για πιέσεις λειτουργίας ζώνης αντιδράσεων 15bar,25 bar,35 bar και 45 bar

3.2.1.3 Εξέταση λόγου τροφοδοσίας νερού /μεθάνιο

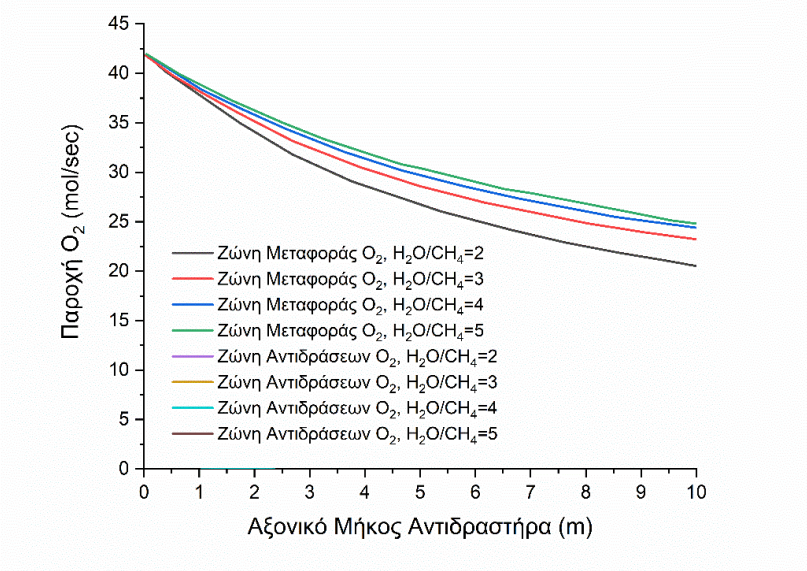
Ο λόγος τροφοδοσίας νερού/μεθανίου εξετάσθηκε στο εύρος 2-5 για το οποίο κιόλας είναι έγκυρη η μαθηματική έκφραση Εξ.(47) έως Εξ.(50) των χημικών αντιδράσεων [50]. Είναι λογικό ότι όσο μεγαλύτερος ο λόγος των υδρατμών προς μεθάνιο τόσο περισσότερη ενέργεια χρειάζεται να παρέχεται στο σύστημα, άρα απαιτείται είτε μεγαλύτερη μεταφορά οξυγόνου για περισσότερη οξείδωση είτε μεγαλύτερη προθέρμανση τροφοδοσιών.

Με βάση τα αποτελέσματα ευαισθησίας στο Σχήμα 3.2-4, φαίνεται ότι με την αύξηση του λόγου νερού/μεθανίου μειώνεται η μετατροπή μεθανίου κάτι που συνάδει με την πιο πάνω θεωρία. Ωστόσο για λόγους νερού/μεθανίου>1 αποτρέπεται η εναπόθεση άνθρακα [45]. Βέβαια αν και οι μεταβολές είναι μικρές επιλέχθηκε η τροφοδότηση υδρατμών που αντιστοιχεί σε λόγο νερού προς μεθάνιο ίσο με 2.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.2-5 η κατανάλωση οξυγόνου για μεγάλους λόγους τροφοδοσίας νερού/μεθανίου μικραίνει. Αυτό οφείλεται στην μείωση της θερμοκρασίας στη ζώνη αντίδρασης, λόγω της ενδοθερμικότητας του συστήματος. Συνεπώς, μειώνεται η διαπερατότητα της μεμβράνης και επομένως λιγότερο οξυγόνο μεταφέρεται στη ζώνη αντιδράσεων, με αποτέλεσμα την μικρότερη κατανάλωση του και παροχής ενέργειας στην υγρή αντίδραση αναμόρφωσης.



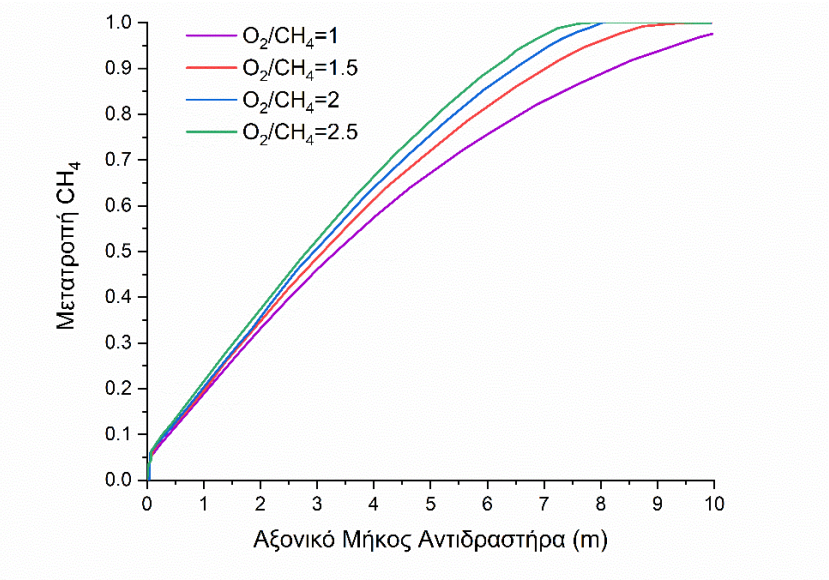
Σχήμα 3.2-4:Διάγραμμα μετατροπής μεθανίου ως προς αξονικό μήκος αντιδραστήρα για εύρος λόγου εισόδου H_2O/CH_4 = 2-5



Σχήμα 3.2-5: Προφίλ ροής οξυγόνου στην ζώνη αντιδράσεων και στην ζώνη μεταφοράς του για εύρος λόγου H_2O/CH_4 = 2-4

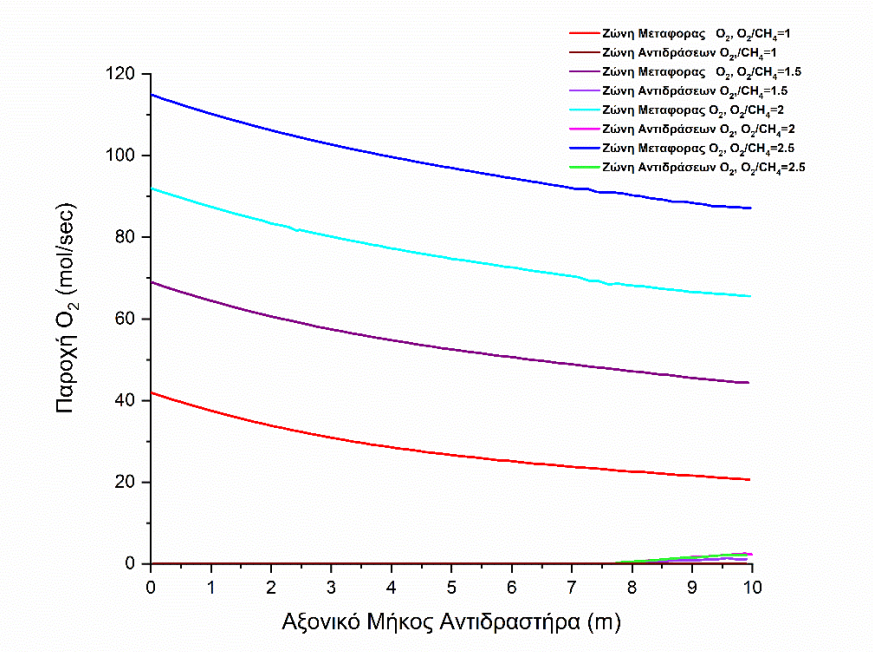
3.2.1.4 Εξέταση παροχής οξυγόνου (κλάσμα οξυγόνου προς μεθάνιο)

Ο λόγος τροφοδοσίας οξυγόνου/μεθανίου, που προκύπτει από την παροχή αέρα στη ζώνη μεταφοράς οξυγόνου και από την παροχή μεθανίου στη ζώνη αντιδράσεων (Σχήμα 2.3-1), εξετάσθηκε στο εύρος 1-2.5. Στο συγκεκριμένο εύρος είναι έγκυρη η μαθηματική περιγραφή των ρυθμών των αντιδράσεων (Εξ.(47) έως Εξ.(50)) [50].Όσο αυξάνεται η παροχή σε οξυγόνο τόσο αυξάνεται και η μετατροπή του μεθανίου όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2-6, ενώ παράλληλα η απόδοση ως προς το υδρογόνο παραμένει υψηλή καθ' όλο το υπό εξέταση εύρος του λόγου (96%-98.5%).



Σχήμα 3.2-6: Προφίλ μετατροπής μεθανίου ως προς αξονικό μήκος αντιδραστήρα για εύρος λόγων εισόδου O_2/CH_4 =1-2.5, που προκύπτει από την τροφοδοσία αέρα ατμόσφαιρας στην ζώνη μεταφοράς O_2 και παροχής μεθανίου στην ζώνη αντιδράσεων

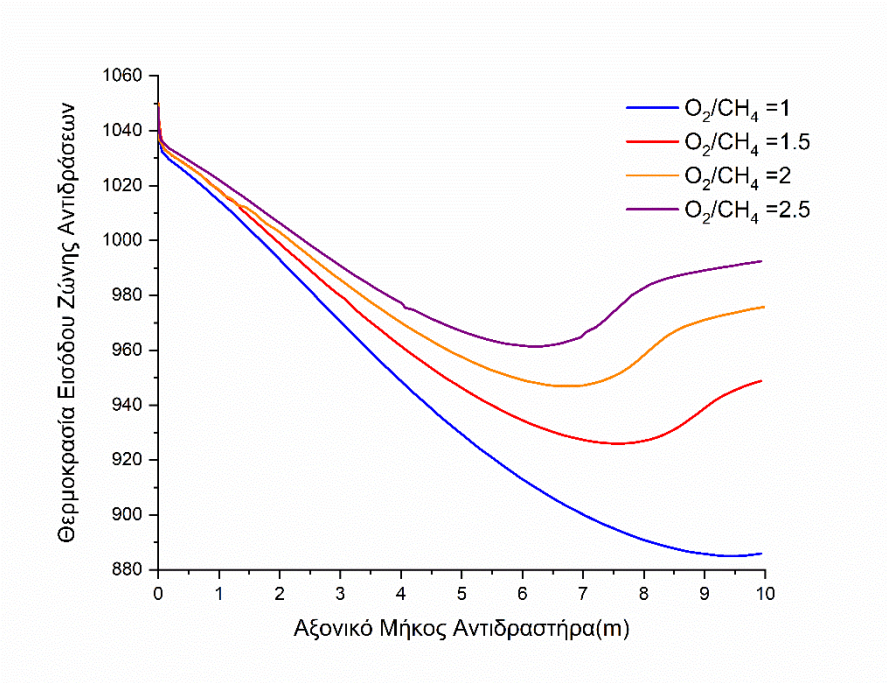
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2-7 στα τελευταία μέτρα του αντιδραστήρα για μεγάλους λόγους O_2/CH_4, το O_2 στη ζώνη αντιδράσεων δεν καταναλώνεται αφού επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή CH_4.



Σχήμα 3.2-7: Προφίλ ροής οξυγόνου στην ζώνη αντιδράσεων και στην ζώνη μεταφοράς του για εύρος λόγων εισόδου O_2/CH_4 = 1-2.5, που προκύπτει από την τροφοδοσία αέρα ατμόσφαιρας στην ζώνη μεταφοράς O_2 και παροχής μεθανίου στην ζώνη αντιδράσεων

Επιπλέον από το Σχήμα 3.2-8 παρουσιάζεται ότι με αύξηση του λόγου τροφοδοσίας O_2/CH_4 προκαλείται αύξηση της θερμοκρασίας κατά τα τελευταία μέτρα του αντιδραστήρα αφού επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή μεθανίου και η ενδόθερμη αντίδραση αναμόρφωσης έχει ολοκληρωθεί. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην παροχή θερμότητας με αγωγή από τις ζώνες μεταφοράς O_2 και H_2.

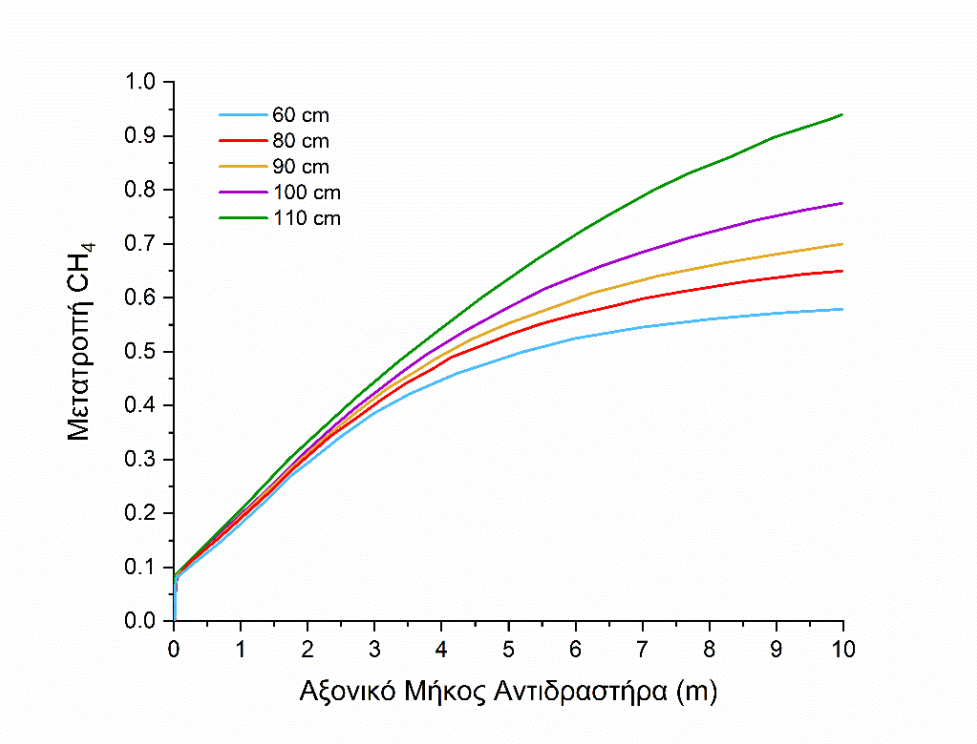
Επιλέγεται λοιπόν η τροφοδοσία αέρα ατμόσφαιράς που αντιστοιχεί σε λόγο οξυγόνου προς μεθάνιο ίσο με 1 για τον οποίο πετυχαίνεται υψηλή μετατροπή και απόδοση ενώ την ίδια ώρα η απαίτηση σε ενέργεια συνεχίζει να παραμένει μικρή. Ουσιαστικά αυτό που προτιμάται είναι η προθέρμανση ενός χαμηλού λόγου τροφοδοσίας οξυγόνου προς μεθάνιο διατηρώντας τις απαιτήσεις σε παροχή ενέργειας μικρότερες.



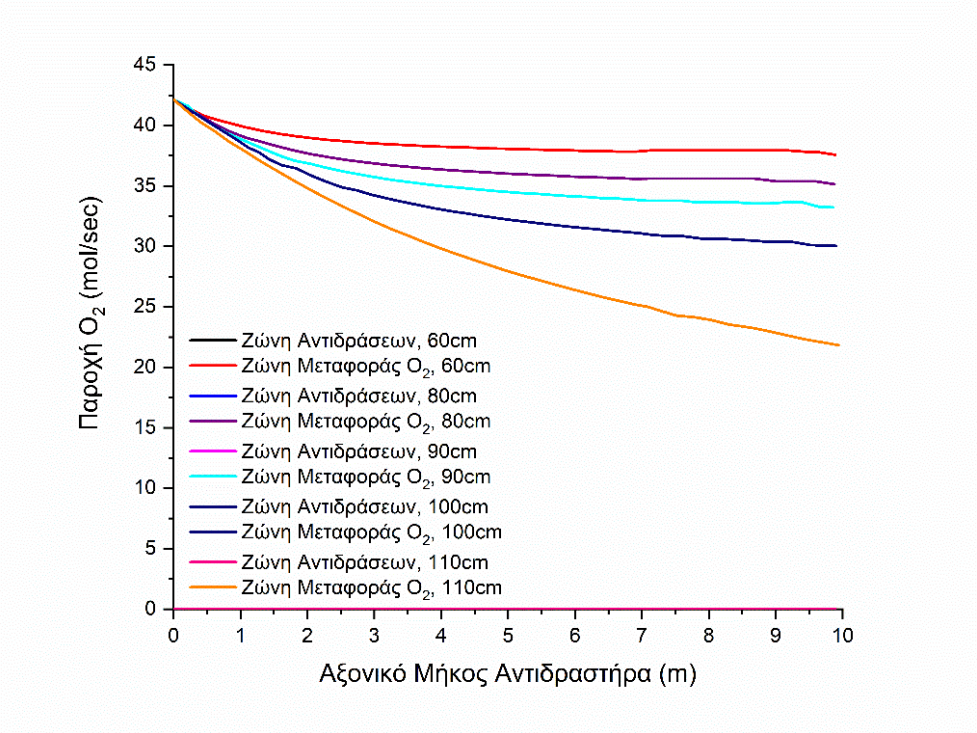
Σχήμα 3.2-8: Προφίλ θερμοκρασίας ζώνης αντιδράσεων ως προς το αξονικό μήκος αντιδραστήρα για εύρος λόγων εισόδου O_2/CH_4=1-2.5, που προκύπτει από την τροφοδοσία αέρα ατμόσφαιρας στην ζώνη μεταφοράς O_2 και παροχής μεθανίου στην ζώνη αντιδράσεων

3.2.1.5 Εξέταση διαμέτρων ομόκεντρων κυλίνδρων

Για την επιλογή των διαμέτρων ως περιορισμός θεωρήθηκε ότι η μέγιστη ακτίνα, που αφορά την μεμβράνη παλλαδίου, δηλαδή R1 (Σχήμα 2.3-1), να είναι 120 cm. Επομένως ο έλεγχος έγινε με βάση τη μεταβολή της ακτίνας της μεμβράνης περβοσκίτη, δηλαδή την R2. Οι τιμές των ακτινών που εξετάσθηκαν αφορούσαν το εύρος 60-110cm. Η ακτίνα η οποία επιλέχθηκε, είναι εκείνη των 110 cm, της οποίας το πλεονέκτημα φαίνεται να είναι αρκετά μεγαλύτερο από τις υπόλοιπες. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.2-9 επιτυγχάνεται πολύ μεγαλύτερη μετατροπή μεθανίου ενώ την ίδια στιγμή η απόδοση ως προς H_2 παραμένει σε σταθερό επίπεδο (94%-97%). Η διαφορά αυτή αποδίδεται στο ότι ευνοείται η διαπερατότητα του οξυγόνου διαμέσου της μεμβράνης περβοσκίτη λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2-10. Την ίδια στιγμή ικανοποιείται και η διεκπεραίωση του συστήματος αντιδράσεων στο διάστημα της διαφοράς που μένει, το οποίο αντιστοιχεί σε μικρότερο πλέον χρόνο παραμονής. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η λειτουργία σε τόσο μεγάλες τιμές ακτινών όπως παρουσιάζει το Σχήμα 2.3-1, γίνεται γιατί οι περιοριστικές διεργασίες είναι αυτές που αφορούν την μεταφορά των μορίων O_2 και H_2 που επιβάλλουν μεγάλες επιφάνειες. Η χωρητικότητα του αντιδραστήρα που σχηματίζεται λόγω του μήκους των ακτινών δεν συμβάλει σε καμία από τις διεργασίες που εκτελεί ο αντιδραστήρας. Ακόμα και η διεκπεραίωση των αντιδράσεων όπως φαίνεται δεν απαιτεί μεγάλους χρόνους παραμονής. Συμπερασματικά λοιπόν, το ζωτικό είναι να διασφαλίζονται μεγάλες επιφάνειες.



Σχήμα 3.2-9 : Προφίλ μετατροπής μεθανίου κατά το αξονικό μήκος αντιδραστήρα για εύρος ακτίνας μεμβράνης περβοσκίτη (R2), 60-110cm όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3-1



Σχήμα 3.2-10: Προφίλ παροχής οξυγόνου κατά το αξονικό μήκος του αντιδραστήρα στην ζώνη αντιδράσεων και στην ζώνη μεταφοράς του για εύρος ακτίνας μεμβράνης περβοσκίτη (R2), 60-110 cm όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3-1

3.2.1.6 Απομάκρυνση υδρογόνου από την ζώνη αντιδράσεων

Η προσθήκη μεμβράνης παλλαδίου για την παράλληλη απομάκρυνση του H_2 φέρει ένα θεμελιώδες και ζωτικό πλεονέκτημα για την διεκπεραίωση του συστήματος των αντιδράσεων. Το πλεονέκτημα αυτό ακολουθεί την αρχή του Le Chatelier κατά την οποία η αποδοτικότητα και η πραγματοποίηση των αντιδράσεων προς την πλευρά των επιθυμητών προϊόντων ευνοείται με την ταυτόχρονη απομάκρυνση τους κατά την παραγωγή. Έτσι με την απομάκρυνση του H_2 που είναι το βασικό προϊόν του αντιδραστήρα ευνοείται η συνεχής παραγωγή του και η αύξηση της μετατροπής του μεθανίου.

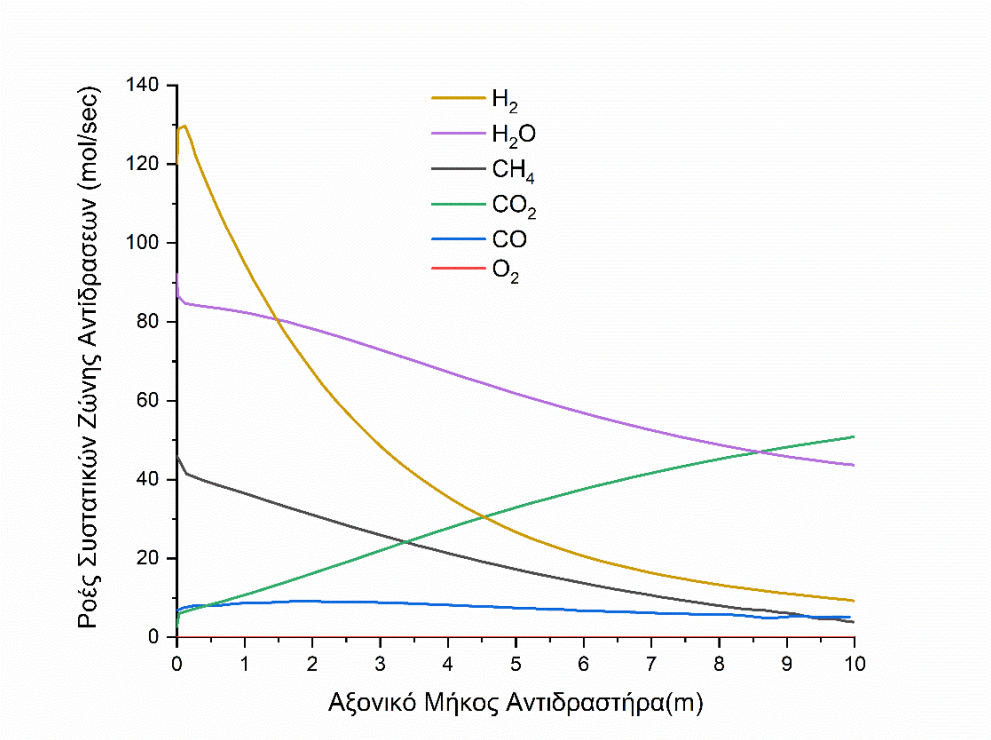
Λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας της υπό επεξεργασίας τροφοδοσίας ως προς υδρογόνο (~60%), ένας από τους προβληματισμούς που εμφανίζονται είναι η δημιουργία εκρηκτικού μείγματος λόγω της παρουσίας οξυγόνου κατά την μερική οξείδωση. Ωστόσο, με την υποστοιχειομετρική προσθήκη O_2 και την παράλληλη απομάκρυνση του υδρογόνου διαμέσου της μεμβράνης οι πιθανότητες δημιουργίας εκρηκτικού μείγματος H_2-O_2 μειώνονται κατά πολύ, αποδίδοντας έτσι ακόμα ένα λόγο ύπαρξης της μεμβράνης.

Επιπρόσθετα, λαμβάνοντας υπόψιν ότι το H_2 καταλαμβάνει την μεγαλύτερη ποσότητα της επεξεργαζόμενης ροής και έχοντας ειδική θερμοχωρητικότητα $28.6\frac{J}{mol\,K}$, με την απομάκρυνση του η κατανομή της ενέργεια που απαιτείται για την καύση του μεθανίου απαλλάσσεται από αυτήν την ποσότητα και η διεργασία γίνεται αυτόματα ενεργειακά αποδοτικότερη.

3.2.2 Αποτελέσματα Προσομοιώσεων

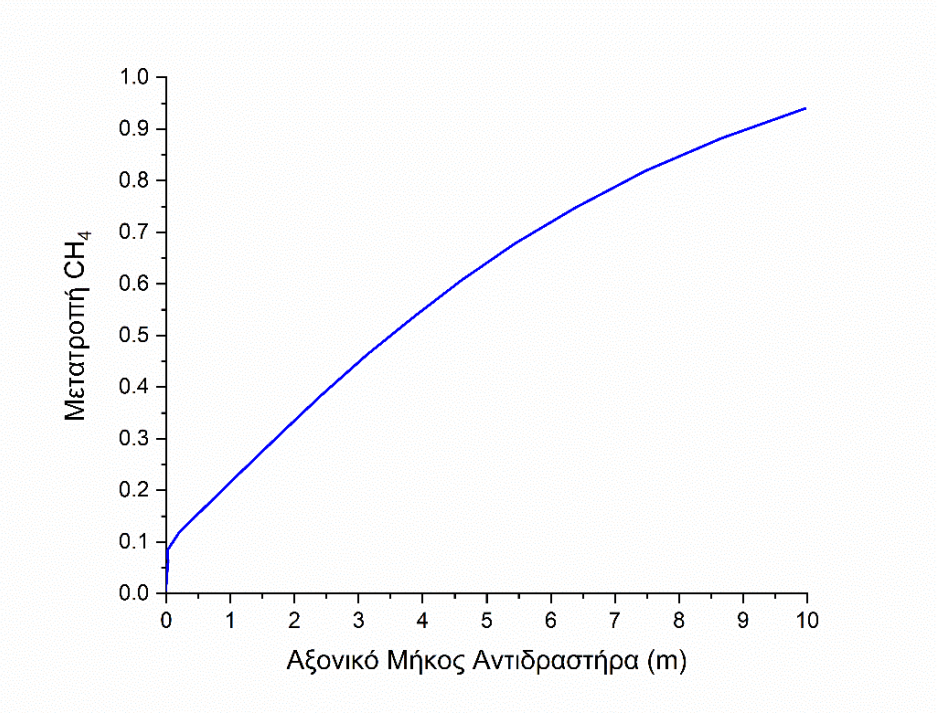
Με βάση τις πιο πάνω επιλογές των σχεδιαστικών παραμέτρων, παρουσιάζονται τα τελικά προφίλ των διάφορων συστατικών καθώς επίσης και οι συνθήκες λειτουργίας των αντίστοιχων ζωνών του αντιδραστήρα όπως παρουσιάζει το Σχήμα 2.3-1.

Στο Σχήμα 3.2-11 παρουσιάζονται τα προφίλ των ροών στη ζώνη αντιδράσεων τα οποία και ακολουθούν την επιθυμητή και αναμενόμενη συμπεριφορά: αντιδρώντα καταναλώνονται και προϊόντα παράγονται. Βέβαια το υδρογόνο, αν και το βασικό προϊόν, η ροή του κατά μήκος του αντιδραστήρα μειώνεται. Αυτό συμβαίνει λόγω της τοποθέτησης της μεμβράνη παλλαδίου στην οποία είναι διαπερατό και λαμβάνεται στην περιοχή του κελύφους μαζί με το αέριο παράσυρσης το άζωτο.



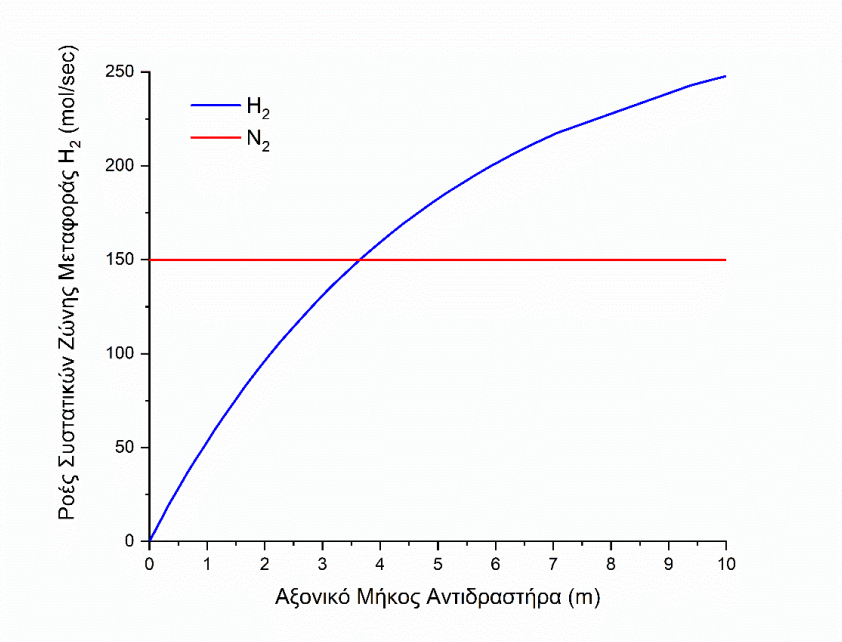
Σχήμα 3.2-11: Προφίλ ροών στην ζώνη αντίδρασης κατά το αξονικό μήκος αντιδραστήρα

Η μετατροπή του μεθανίου στην ζώνη αντιδράσεων, με βάση το Σχήμα 3.2-12 στην έξοδο του αντιδραστήρα έχει ξεπεράσει το 90% αποδίδοντας μια ικανοποιητική παραγωγή H_2 ίση με 0.5 kg/sec.



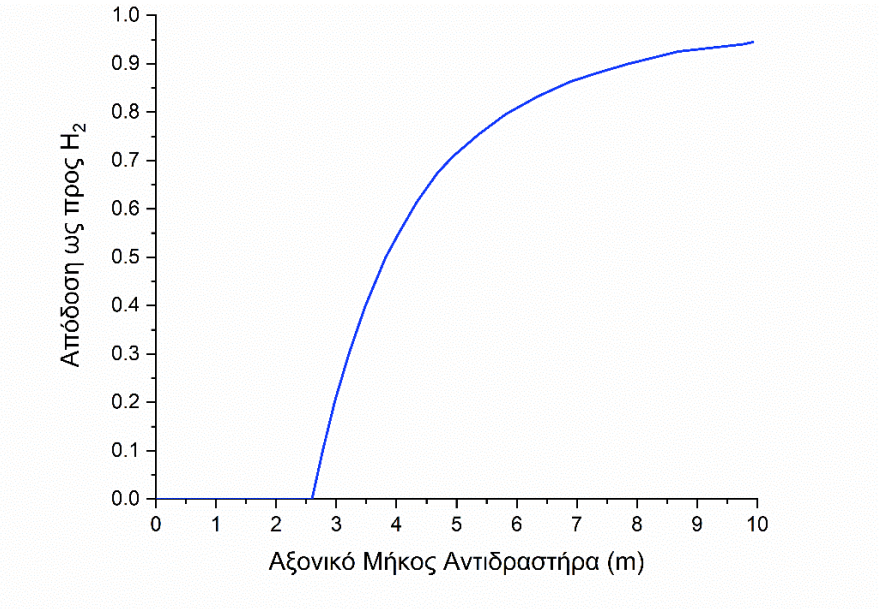
Σχήμα 3.2-12: Προφίλ μετατροπής μεθανίου κατά το αξονικό μήκος αντιδραστήρα στην ζώνη αντιδράσεων

Στο Σχήμα 3.2-13 παρουσιάζεται η ροή του H_2, κατά την οποία φαίνεται ότι στην έξοδο του αντιδραστήρα παράγονται 250 mol/sec τα οποία και τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα μεθανόλης που ακολουθεί αυτόν της μερικής οξείδωσης μεθανίου.



Σχήμα 3.2-13 Προφίλ ροών υδρογόνου και αζώτου κατά το αξονικό μήκος του αντιδραστήρα στην ζώνη μεταφοράς υδρογόνου

Η απόδοση του συστήματος καθ' όλο το μήκος του αντιδραστήρα παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2-14 κατά την οποία φαίνεται ότι, στα πρώτα μέτρα η απόδοση είναι μηδενική. Αυτό συμβαίνει γιατί είναι η αρχή της λειτουργίας του συστήματος και λόγω της ύπαρξης της μεμβράνης, η μεταφορά του υδρογόνου χρειάζεται κάποια μέτρα για να γίνει σημαντική και να δώσει λογικό νούμερο απόδοσης.

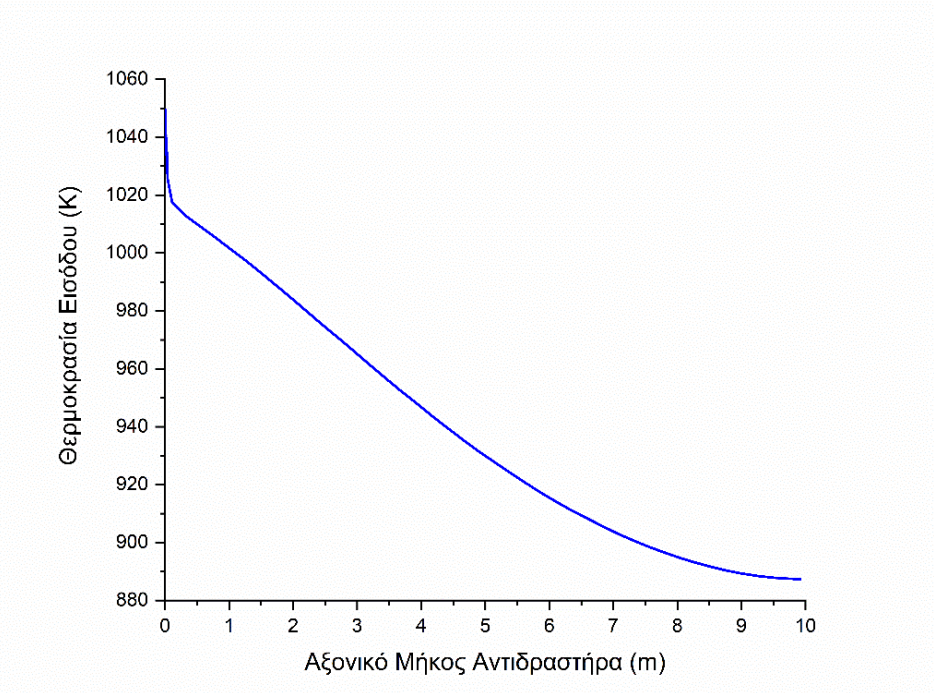


Σχήμα 3.2-14: Προφίλ απόδοσης συστήματος ως προς την παραγωγή H_2

Ο υπολογισμός της απόδοσης του συστήματος έγινε με βάση την εξίσωση 112.

$$Απόδοση = \frac{F_{H_{2-3}} - F_{H_{2-1\ initial}}}{2*(F_{CH_{4-1}} - F_{CH_{4-1\ initial}}) + (F_{H_2O_{-1}} - F_{H_2O_{-1\ initial}})} \quad (111)$$

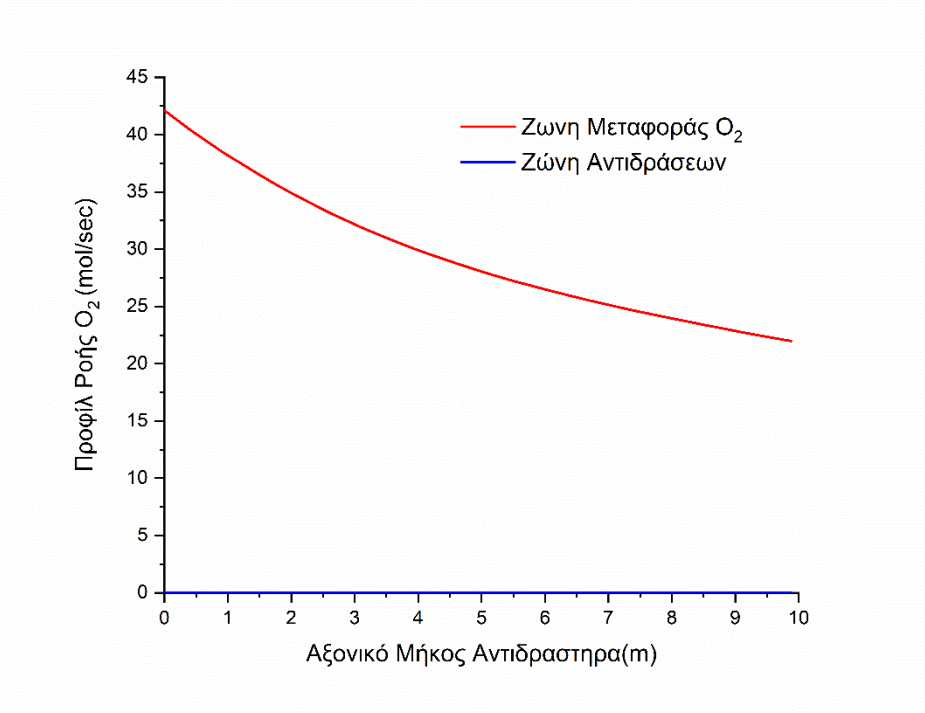
Αξιοσημείωτο είναι και το προφίλ της θερμοκρασίας ζώνης αντίδρασης μέσα στον αντιδραστήρα ο οποίος παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2-15. Φαίνεται ότι μέχρι την έξοδο του αντιδραστήρα η θερμοκρασία μειώνεται, κάτι που δείχνει ότι το σύστημα ψύχεται. Αυτό θεωρητικά είναι και το αναμενόμενο αφού πρόκειται για αδιαβατική λειτουργία, ωστόσο, μια λογική επίσης προσδοκία θα ήταν ένα προφίλ θερμοκρασίας που θα παρουσίαζε τουλάχιστον μία αρχική αύξηση της θερμοκρασίας και μετέπειτα μείωση. Το προφίλ αυτό αποδίδεται στο ότι η παροχή τροφοδοτείται ήδη σε μία θερμοκρασία αρκετή για να παρέχει την ενέργεια που χρειάζεται ώστε να ξεκινήσουν οι αντιδράσεις να πραγματοποιούνται. Γενικότερα αν και καθ' όλο το μήκος του αντιδραστήρα παράγεται ενέργεια λόγω καύσης, η συνολική ενέργεια που καταναλώνεται σε κάθε επόμενο σημείο του αντιδραστήρα για την πραγματοποίηση του ενδόθερμου συστήματος αναμόρφωσης είναι είτε ίση είτε λίγο μεγαλύτερη γι΄αυτό και δεν δίνεται χρόνος στο σύστημα να θερμανθεί, αποδίδοντας έτσι ένα μειούμενο προφίλ θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.2-15: Προφίλ θερμοκρασίας κατά το αξονικός μήκος αντιδραστήρα στην ζώνη αντιδράσεων

Τέλος με βάση το Σχήμα 3.2-16 παρουσιάζονται τα προφίλ ροών του οξυγόνου στην ζώνη αντιδράσεων και στην ζώνη μεταφοράς O_2. Όπως φαίνεται από τα προφίλ, μόλις το οξυγόνο περάσει στην ζώνη αντιδράσεων καταναλώνεται οξειδώνοντας το μεθάνιο και παράγοντας ενέργεια. Από το προφίλ ροών της ζώνης αντιδράσεων μπορεί να μετρηθεί η συνολική κατανάλωση οξυγόνου και μεθανίου καθώς επίσης και η συνολική παραγωγή ενέργειας.

Συγκεκριμένα φαίνεται να καταναλώνονται 20 mol οξυγόνου τα οποία αντιστοιχούν σε κατανάλωση 10 mol μεθανίου και παραγόμενης ενέργειας 8.03 MJ όπως παρουσιάζει το Σχήμα 3.2-16.



Σχήμα 3.2-16: Προφίλ παροχής οξυγόνου κατά το αξονικό μήκος του αντιδραστήρα στην ζώνη αντιδράσεων και στην ζώνη μεταφοράς του

.

3.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ

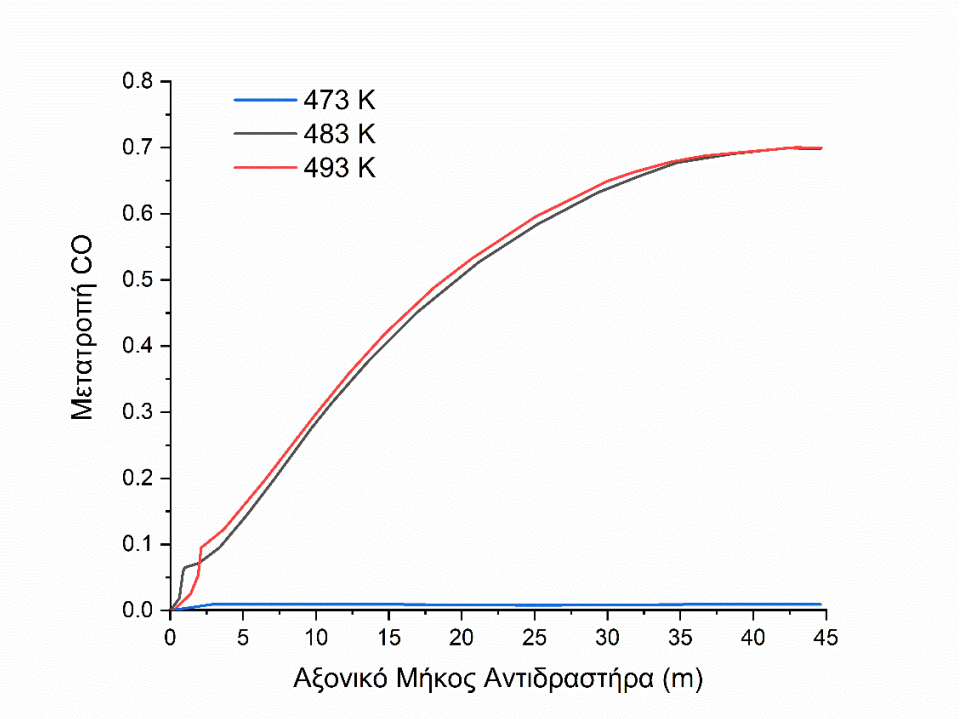
3.3.1 Αναλύσεις Ευαισθησίας

Ο αντιδραστήρας σύνθεσης μεθανόλης που αναπαρίσταται στο Σχήμα 2.3-1 περιλαμβάνει επίσης 2 μεμβράνες σε σωληνοειδή διάταξη ομοκεντρικά. Η εσωτερική μεμβράνη επιτρέπει την απομάκρυνση του παραγόμενου H_2O στην ζώνη αντιδράσεων, ώστε να αποφεύγεται ο δηλητηριασμός του καταλύτη. Η εξωτερική μεμβράνη επιτρέπει την διέλευση του H_2 στη ζώνη μεταφοράς του, διαχωρίζοντάς το από το υπόλοιπο αέριο μείγμα. Στην ενότητα αυτή επιλέγονται οι βασικές σχεδιαστικές παράμετροι των τριών ζωνών που διαμορφώνονται στον αντιδραστήρα και παρουσιάζονται τα τελικά αποτελέσματα. Οι παράμετροι που εξετάσθηκαν είναι: 1) οι θερμοκρασίες εισόδου των ζωνών, 2) οι πιέσεις λειτουργίας των τριών ζωνών και 3) οι διάμετροι των μεμβρανών.

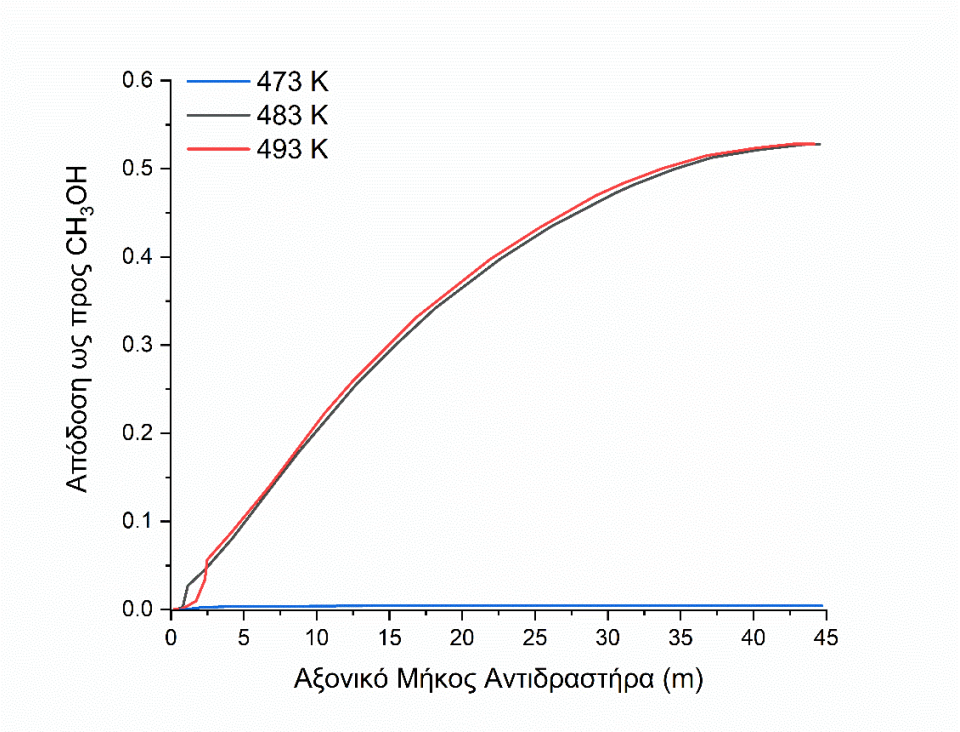
3.3.1.1 Εξέταση επίδρασης θερμοκρασιών εισόδου

Δεδομένου ότι το σύστημα παραγωγής μεθανόλης είναι εξώθερμο ο σχηματισμός μεθανόλης ευνοείται από τις χαμηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, για να επιτευχθούν ικανοποιητικοί ρυθμοί αντίδρασης απαιτούνται θερμοκρασίες πάνω από 473K, προκειμένου όμως να μην προκληθεί γρήγορη απενεργοποίηση του καταλύτη οι θερμοκρασίες δεν πρέπει να υπερβαίνουν τους 573 K [18].

Για τον λόγο αυτό, το θερμοκρασιακό εύρος εισόδου της τροφοδοσίας στην ζώνη αντιδράσεων το οποίο πρόκειται να εξετασθεί είναι από 473 K έως 493 K. Από το Σχήμα 3.3-2 και το Σχήμα 3.3-1 είναι φανερό ότι για θερμοκρασία εισόδου ζώνης αντιδράσεων, 473 K, η διεκπεραίωση των αντιδράσεων δεν είναι δυνατή καθώς δεν μπορούν να επιτευχθούν ικανοποιητικοί ρυθμοί αντίδρασης. Πάνω από τους 483 K το σύστημα φαίνεται να ενεργοποιείται, ενώ με την περαιτέρω αύξηση στους 493 K, οι ρυθμοί και η απόδοση του συστήματος παραμένουν ουσιαστικά σταθεροί. Συνεπώς επιλέγεται ως θερμοκρασία εισόδου, 483K.



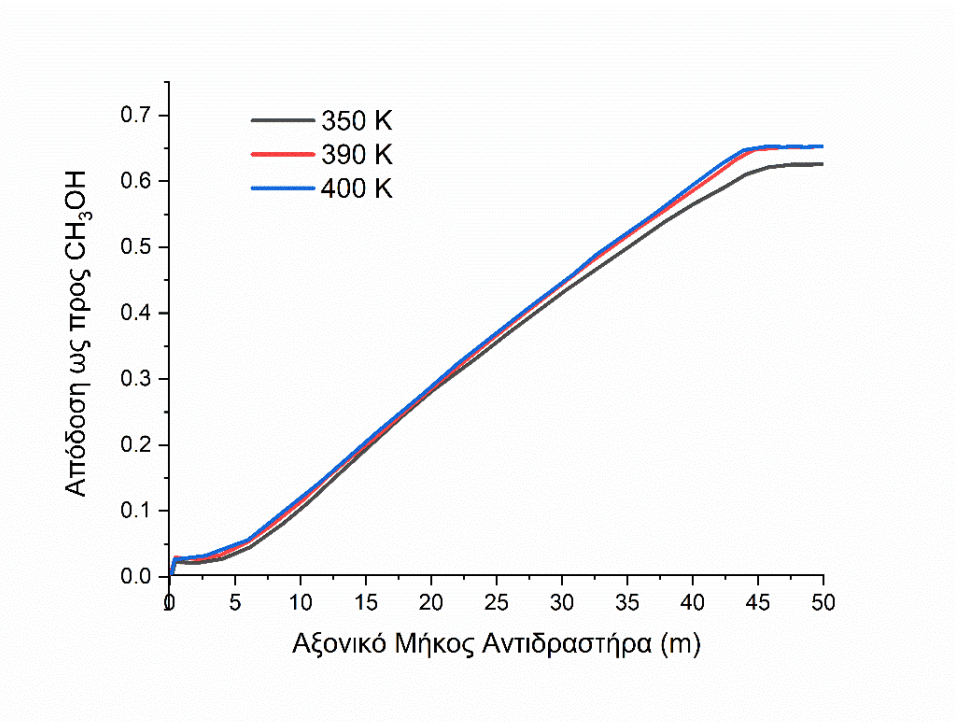
Σχήμα 3.3-2: Προφίλ απόδοσης ως προς μεθανόλη κατά το αξονικό μήκος του αντιδραστήρα στην ζώνη αντιδράσεων για θερμοκρασίες εισόδου, 473K , 483K και 493K



Σχήμα 3.3-1: Προφίλ μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα κατά το αξονικό μήκος του αντιδραστήρα στην ζώνη αντιδράσεων για θερμοκρασίες εισόδου 473 K , 483 K και 493 K

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία που ακολουθήθηκε για την περιγραφή του μοντέλου διαπερατότητας, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 2.4.2.1, λήφθηκε υπόψιν μία ιδανική περίπτωση διαπερατότητας νερού από την μεμβράνη, χρησιμοποιώντας σταθερή την παράμετρο διαπερατότητας, με τιμή $10^{-6}\ \frac{mol}{s\,m^2\,Pa}$. Η μεμβράνη υδρόξυ-σοδαλίτη προσφέρει υψηλή διαπερατότητα σε θερμοκρασίες ~473K, οπότε η προσέγγιση της ιδανικής αυτής περίπτωσης θεωρείται αντιπροσωπευτική. Για τον λόγο αυτό η εξέταση της θερμοκρασίας εισόδου της ζώνης μεταφοράς νερού δεν εξετάζεται αφού η παράμετρος της δεν εμφανίζεται στην μαθηματική περιγραφή διαπερατότητας. Σημειώνεται ακόμα ότι αφού το σύστημα αντιδράσεων είναι εξώθερμο και δεν ευνοείται με την αύξηση των θερμοκρασιών, η θερμοκρασία εισόδου στην ζώνη μεταφοράς νερού επιλέγεται να είναι στους 298K, ώστε να μην προσφέρεται στη ζώνη αντιδράσεων θερμότητα μέσω αγωγής [67].

Όσον αφορά την ζώνη μεταφοράς H_2, στην περίπτωση αυτή, δεν προσφέρεται θερμότητα στην ζώνη αντιδράσεων μόνο μέσω αγωγής αλλά και λόγω μεταφοράς μάζας, αφού το υδρογόνο προστίθεται στην ζώνη αντιδράσεων ενώ το νερό απομακρύνεται. Επιπλέον, με βάση το Σχήμα 3.3-3 η αύξηση της θερμοκρασίας της ζώνης μεταφοράς H_2 ευνοεί την μεταφορά H_2 στο σύστημα αντιδράσεων λειτουργώντας συνολικά υπέρ του σκοπού, αυξάνοντας την μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα προς μεθανόλη.

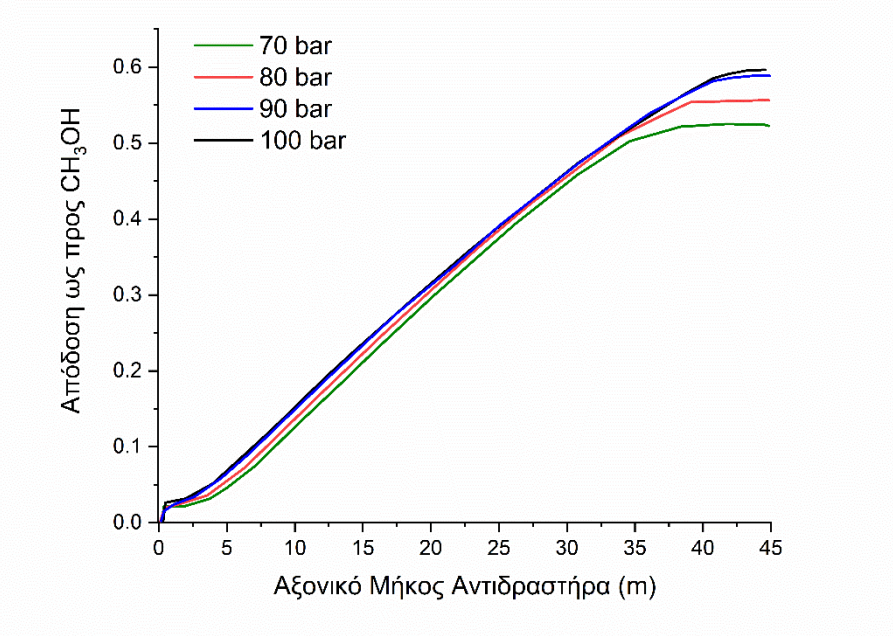


Σχήμα 3.3-3: Προφίλ απόδοσης κατά το αξονικό μήκος αντιδραστήρα ως προς την μεταβολή της θερμοκρασίας εισόδου στην ζώνη μεταφοράς υδρογόνου 350K,390K και 400K

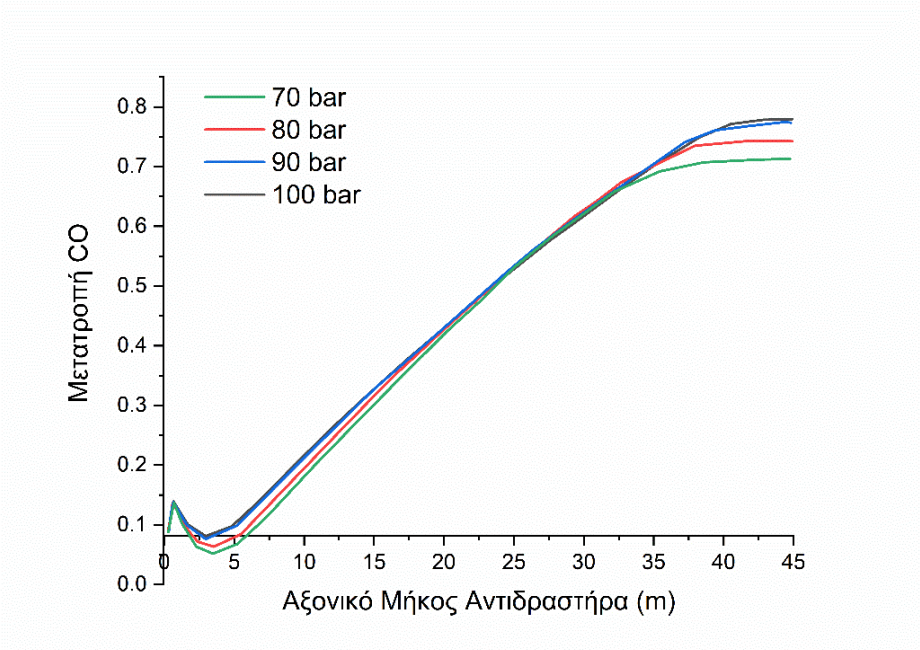
Η θερμοκρασία εξόδου στην οποία λαμβάνεται το H_2 από τον αντιδραστήρα μερικής οξείδωσης μεθανίου (Σχήμα 1.6-2) είναι αρκετά υψηλότερη από την επιθυμητή για την πραγματοποίηση του συστήματος αντιδράσεων στον αντιδραστήρα μεθανόλης. Για τον λόγο αυτό γίνεται μία ανάλυση ευαισθησίας στο Σχήμα 3.3-3, για την επιλογή της θερμοκρασίας εισόδου στην υψηλότερη δυνατή θερμοκρασία που να μπορεί να διατηρεί υψηλή απόδοση και να διασφαλίζει μεγάλη διαπερατότητα H_2. Έτσι αυτή η παροχή επιλέγεται να έχει θερμοκρασία εισόδου 390K από την οποία και έπειτα δεν παρουσιάζεται σημαντική μεταβολή στην απόδοση, ενώ παράλληλα συνεχίζει να έχει σχετικά μεγάλη θερμοκρασιακή διαφορά από την θερμοκρασία εισόδου ζώνης αντιδράσεων (493K).

3.3.1.2 Εξέταση πιέσεων λειτουργίας

Οι συμβατικές διεργασίες παραγωγής μεθανόλης αφορούν πιέσεις λειτουργίας στο εύρος των 50-100 bar [14]. Ωστόσο στη συγκεκριμένη διεργασία φαίνεται ότι το σύστημα είναι αποδοτικό για πιέσεις άνω των 70 bar ώστε να ευνοούνται τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας διαμέσου των μεμβρανών. Οι εξεταζόμενες τιμές αφορούν το εύρος πιέσεων 70-100 bar και όπως ήταν αναμενόμενό από το Σχήμα 3.3-4 το Σχήμα 3.3-5 όσο αυξάνεται η πίεση τόσο αυξάνεται η απόδοση του συστήματος και η μετατροπή μονοξειδίου του άνθρακα αντίστοιχα. Βέβαια λόγω σχεδιαστικών περιορισμών που αφορούν τις μεμβράνες είναι επιθυμητό να επιλεχθεί η ελάχιστη δυνατή τιμή πίεσης λειτουργίας και για τον λόγο αυτό επιλέγεται η τιμή των 80bar.



Σχήμα 3.3-4: Προφίλ Απόδοσης συστήματος ως προς την μεθανόλη κατά το αξονικό μήκος του αντιδραστήρα πιέσεις λειτουργίας στην ζώνη αντιδράσεων 70 bar, 80 bar, 90 bar και 100 bar



Σχήμα 3.3-5: Προφίλ μετατροπής μονοξειδίου κατά μήκος του αντιδραστήρα για πιέσεις λειτουργίας στην ζώνη αντιδράσεων, 70 bar, 80 bar, 90 bar και 100 bar

Γενικότερα όσο μεγαλύτερες οι διαφορές πιέσεων στις τρείς ζώνες (Σχήμα 2.4-1) τόσο αποδοτικότερο το σύστημα γιατί έτσι ευνοούνται τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Έτσι λοιπόν στην ζώνη αντιδράσεων λόγω του ότι η μεταφορά του υδρογόνου είναι ήδη μεγάλη και η κατανάλωση του θεωρείται αρκετά αποδοτική αναμένεται να υπάρξει διαφορά μεταξύ των δύο πιέσεων. Επιλέγεται λοιπόν η λειτουργία σε 90bar που εξασφαλίζει μία θεμελιώδη διαφορά πιέσεων 10 bar.

Όσον αφορά την ζώνη μεταφοράς νερού η διαφορά στην μερική πίεση νερού πρέπει να είναι επίσης μεγάλη ώστε η κινητήριος δύναμη μεταφοράς να διατηρείται υψηλή. Η τιμή πίεσης λειτουργίας η οποία επιλέγεται είναι εκείνη των 20 bar καθώς κάτω από αυτή δεν παρατηρείται σημαντικό πλεονέκτημα ενώ κάπως έτσι μειώνεται η διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο πλευρών που ουσιαστικά ενισχύει στην καταπόνηση της.

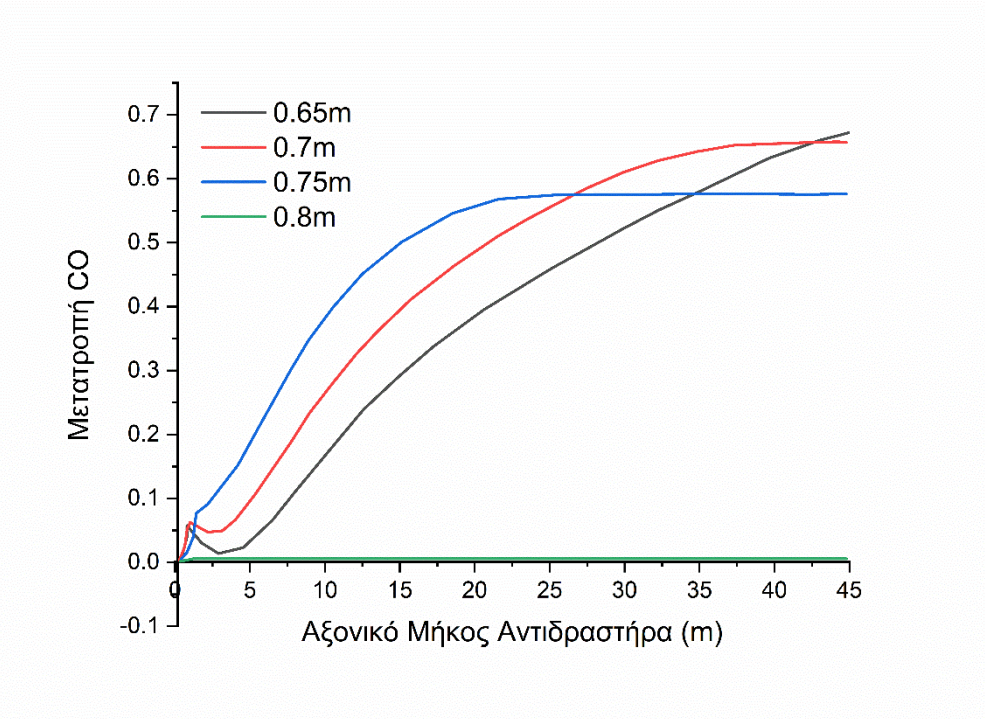
3.3.1.3 Εξέταση διαμέτρων ομόκεντρων κυλίνδρων

Η μέγιστη διάμετρος η οποία επιλέγεται να έχει η μεγαλύτερη δακτυλιωτή διάταξη είναι 1.20 m. Επιπλέον ως σχεδιαστικός περιορισμός ορίσθηκε ότι η ελάχιστη διαφορά μεταξύ των διαμέτρων δεν πρέπει να είναι μικρότερη από 5 cm.

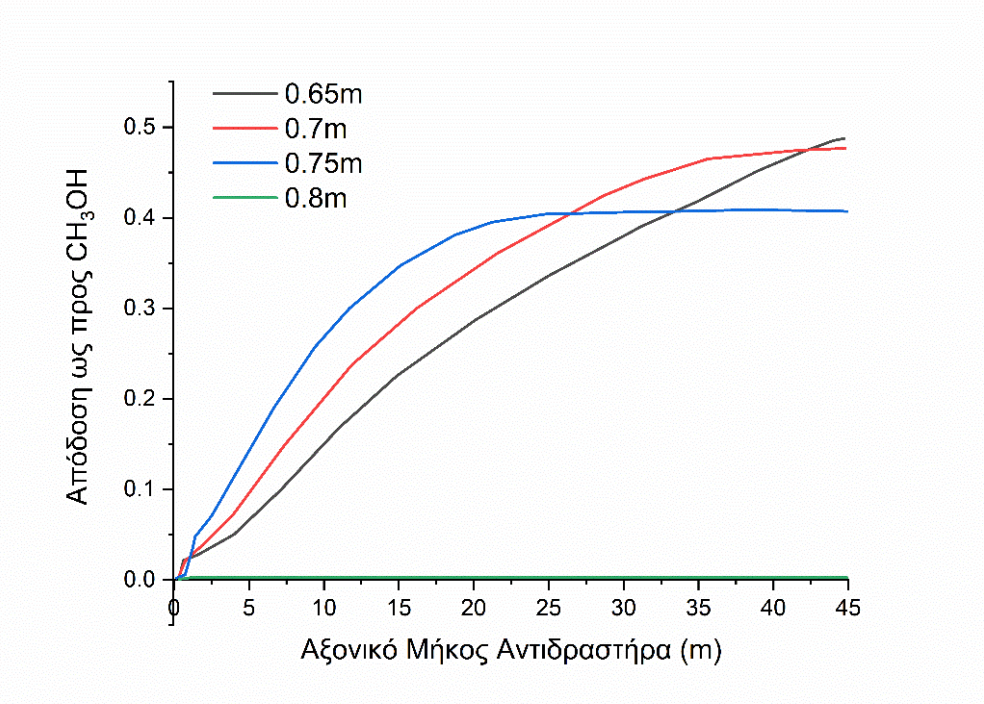
Γενικότερα η διάμετρος μεμβράνης υδρόξυ-σοδαλίτη όσο μεγαλύτερη είναι τόσο περισσότερο ευνοούνται τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας του νερού και άρα η ισορροπία των αντιδράσεων μετατοπίζεται ακόμα περισσότερο προς την πλευρά των προϊόντων αποδίδοντας μεγαλύτερη παραγωγή μεθανόλης.

Η πρώτη ανάλυση έγινε αφήνοντας σταθερή την διάμετρο (2) της μεμβράνης παλλαδίου και μεταβάλλοντας την διάμετρο (1) της μεμβράνης υδρόξυ-σοδαλίτη, έτσι ώστε να βρεθεί η βέλτιστη τιμή διαφοράς των διαμέτρων 1 και 2 (Σχήμα 2.4-1). Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν ότι, όσο μεγαλύτερη είναι η μεμβράνη υδρόξυ-σοδαλίτη τόσο μεγαλύτερη και η παραγωγή της μεθανόλης, καθώς επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απομάκρυνση του νερού από την ζώνη αντιδράσεων και με βάση την αρχή Le Chatelier (οι αντιδράσεις μετατοπίζονται ακόμα περισσότερο προς την πλευρά των προϊόντων). Ωστόσο επειδή αυτό συνεπάγεται και με μικρή διαθέσιμη ζώνη αντιδράσεων περιορίζοντας την διεκπεραίωση τους, πρέπει να βρεθεί η μέγιστη δυνατή τιμή διαμέτρου της μεμβράνης υδρόξυ-σοδαλίτη αλλά και η μέγιστη δυνατή ζώνη αντιδράσεων για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων.

Οι τιμές της μεμβράνης υδρόξυ-σοδαλίτη οι οποίες εξετάσθηκαν αφορούσαν το εύρος 0.65-0.8 m για σταθερή διάμετρο μεμβράνης παλλαδίου στα 0.9 μέτρα. Η ανάλυση ευαισθησίας της παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.3-6 και στο Σχήμα 3.3-7.



Σχήμα 3.3-6: Προφίλ μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα κατά μήκος του αντιδραστήρα στο εξεταζόμενο εύρος μεμβράνης υδρόξυ-σοδαλίτη 0.65m, 0.7m, 0.75m και 0.8m

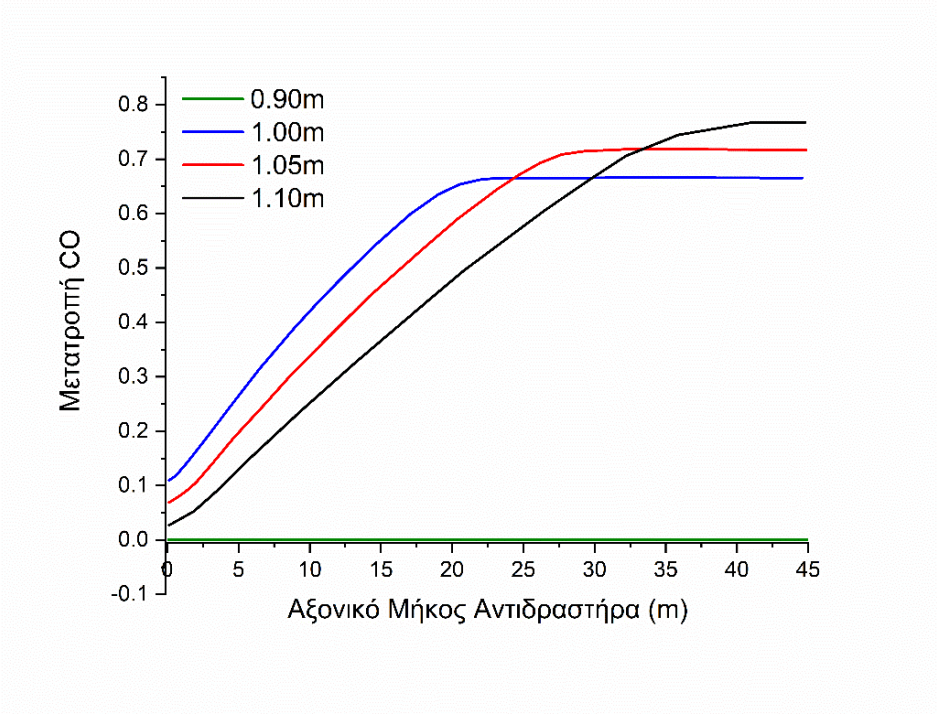


Σχήμα 3.3-7: Προφίλ απόδοσης συστήματος ως προς μεθανόλη κατά μήκος του αντιδραστήρα στο εξεταζόμενο εύρος μεμβράνης υδρόξυ-σοδαλίτη 0.65m, 0.7m, 0.75m και 0.8m

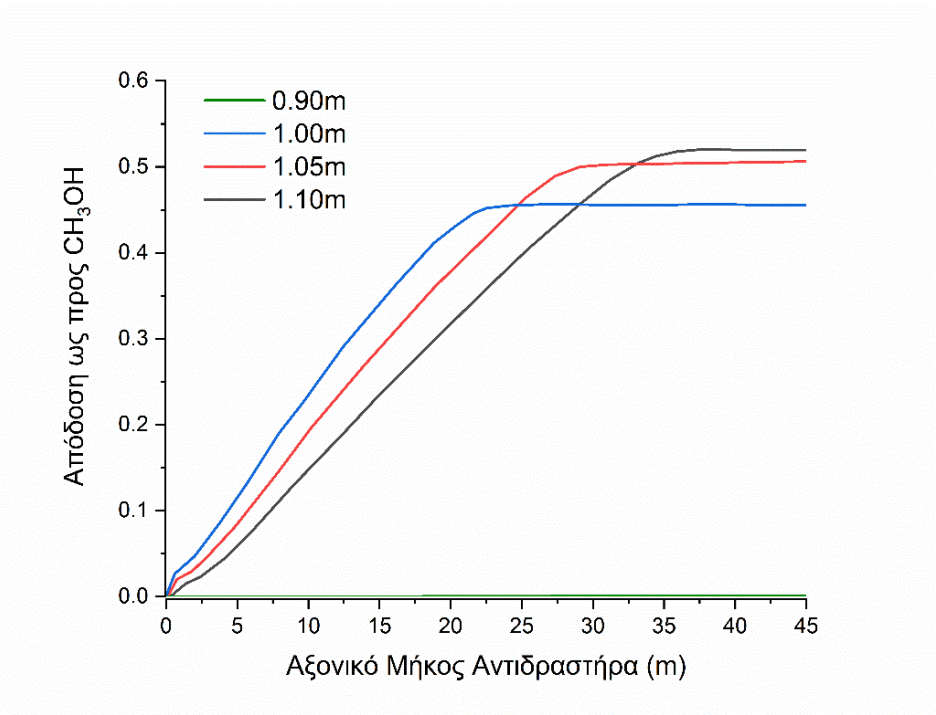
Η δεύτερη ανάλυση έγινε διατηρώντας σταθερή την διάμετρο μεμβράνης υδρόξυ-σοδαλίτη στο μέγιστο της πρώτης ανάλυσης, δηλαδή 0.8 m, και μεταβάλλοντας τη διάμετρο μεμβράνης παλλαδίου με σκοπό την αύξηση της ζώνης αντίδρασης. Διαπιστώθηκε ότι με την αύξηση της ζώνης αντίδρασης λόγω του εξώθερμου χαρακτήρα το σύστημα από ένα σημείο και μετά απαιτούσε καλύτερη ψύξη για την ολοκλήρωση των αντιδράσεων και την αύξηση της μετατροπής και της απόδοσης.

Οι τιμές της διαμέτρου μεμβράνης παλλαδίου οι οποίες εξετάσθηκαν αφορούσαν το εύρος 0.9-1.1m και οι αναλύσεις ευαισθησίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3-8 και Σχήμα 3.3-9 .

Όπως ήταν αναμενόμενο για μια καλή επιφάνεια ψύξης η μέγιστη τιμή της μεμβράνης υδρόξυ-σοδαλίτη (1.1m) αποδεικνύεται ως η ιδανικότερη. Επιλέγεται αυτή γιατί πέρα από τα αποδοτικά αποτελέσματα μπορεί να ορισθεί η διάμετρος 3 και 4, 1.15m και 1.20m αντίστοιχα, διατηρώντας τον περιορισμό της ελάχιστης διαφοράς μεταξύ τους.



Σχήμα 3.3-8: Προφίλ μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα κατά το αξονικό μήκος του αντιδραστήρα για διαμέτρους μεμβράνης παλλαδίου 0.9m, 1.00m, 1.05m και 1.10m



Σχήμα 3.3-9: : Προφίλ απόδοσης ως προς μεθανόλη κατά το αξονικό μήκος αντιδραστήρα για διαμέτρους μεμβράνης παλλαδίου 0.9m, 1.00m, 1.05m και 1.10m

Σημαντικές διαπιστώσεις για την διαστασιολόγιση των διαμέτρων ήταν ότι η διεργασία απομάκρυνσης του νερού, η διεργασία μεταφοράς υδρογόνου και η διεργασία της ψύξης απαιτούν μεγάλες επιφάνειες των αντίστοιχων μεμβρανών ενώ το σύστημα αντιδράσεων μεγαλύτερο περιεχόμενο χώρο.

3.3.1.4 Απομάκρυνση νερού από την ζώνη αντιδράσεων

Στον συγκεκριμένο αντιδραστήρα η προσθήκη της μεμβράνης υδρόξυ-σοδαλίτη δεν αφορά την απομάκρυνση του βασικού προϊόντος από την ζώνη αντιδράσεων, αλλά ενός δευτερεύοντος, του νερού. Το αποτέλεσμα της απομάκρυνσης του είναι η περαιτέρω παραγωγή μεθανόλης με βάση πάντα την αρχή Le Chatelier.

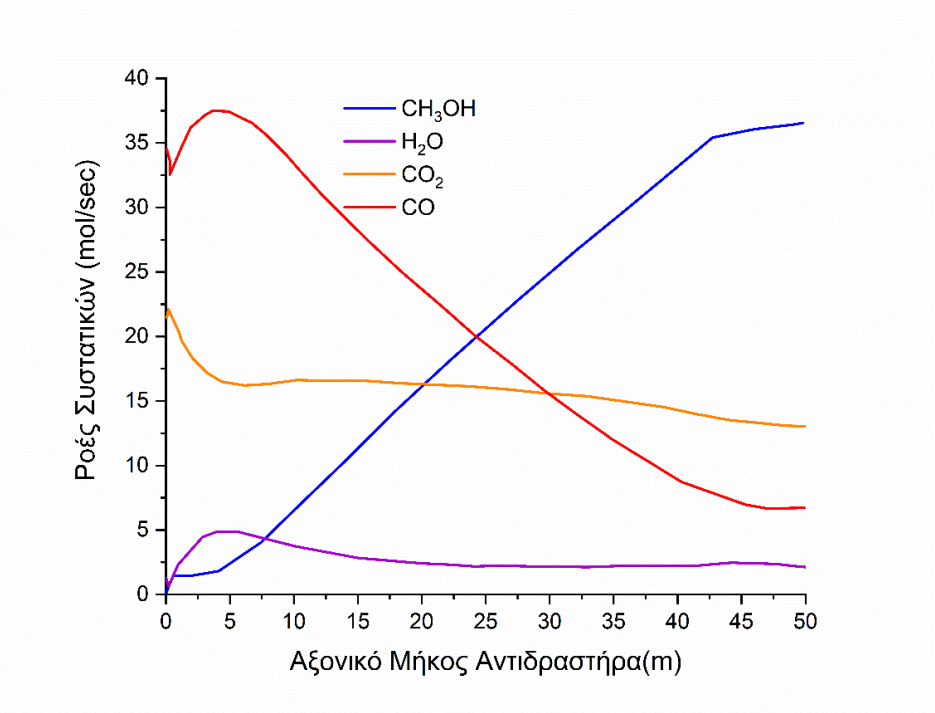
Ο βασικός λόγος για τον οποίο επιλέχθηκε η απομάκρυνση του νερού έναντι της μεθανόλης είναι γιατί το νερό παρουσιάζει το μειονέκτημα δηλητηρίασης του καταλύτη κάτι που προφανώς επηρεάζει αρνητικά την ζωή και την δραστικότητα του [57]. Βέβαια με τον διαχωρισμό του νερού από την μεθανόλη διαμέσου της μεμβράνης αποφεύγεται ο διαχωρισμός τους σε μετέπειτα στήλη ο οποίος είναι δυσκολότερος. Επομένως, στην έξοδο του αντιδραστήρα απομένει ο διαχωρισμός της μεθανόλης από τα υπόλοιπα αέρια αντιδρώντα τα οποία σε συνθήκες περιβάλλοντος είναι αέρια ενώ η μεθανόλη υγρή, υποδεικνύοντας έτσι έναν εύκολο διαχωρισμό.

Όσον αφορά την μεμβράνη παλλαδίου η οποία προστίθεται στην εξωτερική μεριά ο σκοπός της αφορά καθαρά την επιλεκτική προσθήκη του H_2 στην ζώνη των αντιδράσεων εμποδίζοντας την είσοδο του φέροντος αέριου.

3.3.2 Αποτελέσματα Προσομοίωσης

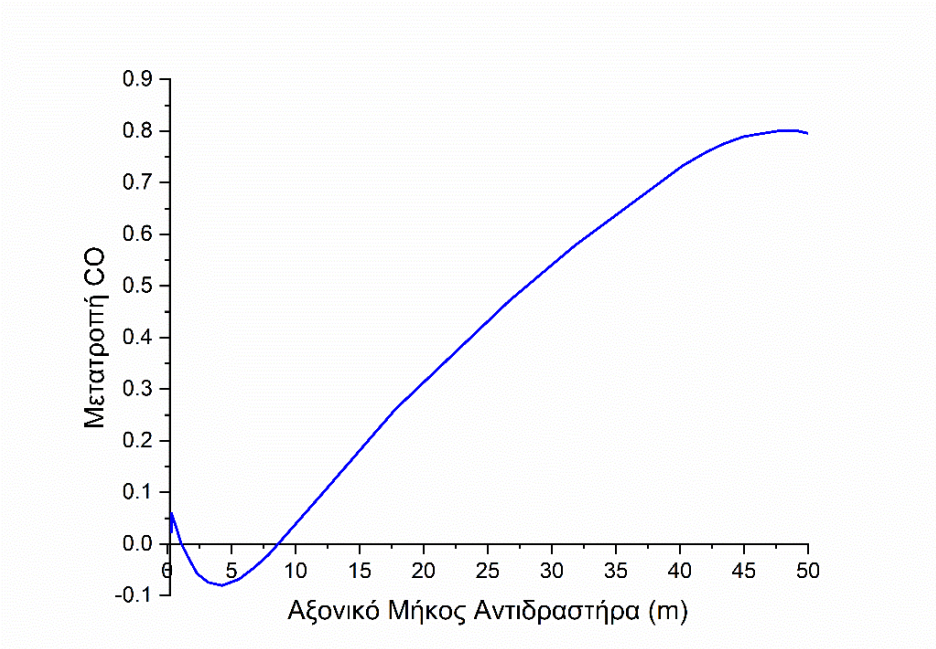
Πρόκειται για έναν αντιδραστήρα που επιτελεί 3 διεργασίες: 1) αντίδραση υδρογόνωσης μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα, 2) διαχωρισμό νερού από τα προϊόντα παραγωγής (μεθανόλη και νερό) και 3) διαχωρισμό υδρογόνου από την έξοδο του αντιδραστήρα μερικής οξείδωσης. Συνολικά λοιπόν είναι μία απαιτητική διεργασία δικαιολογώντας έτσι το μεγάλο μήκος αντιδραστήρα, 50 μέτρα, το οποίο είναι απαραίτητο ώστε να δίνεται μεγάλη επιφάνεια διαχωρισμού και μεγάλος χρόνος παραμονής για το σύστημα των αντιδράσεων.

Στο Σχήμα 3.3-10 παρουσιάζονται τα προφίλ ροών των συστατικών στην ζώνη αντιδράσεων, τα οποία και ακολουθούν την αναμενόμενη μορφή. Τα αντιδρώντα αέρια καταναλώνονται και η παραγωγή της μεθανόλης είναι αυξανόμενη καθ’ όλο το μήκος του αντιδραστήρα. Το νερό αν και δευτερεύον προϊόν αρχικά φαίνεται να παράγεται ενώ στα επόμενα μέτρα η ροή του μειώνεται λόγω της τοποθέτησης της μεμβράνης υδρόξυ-σοδαλίτη η οποία το απομακρύνει από την ζώνη αντίδρασης.

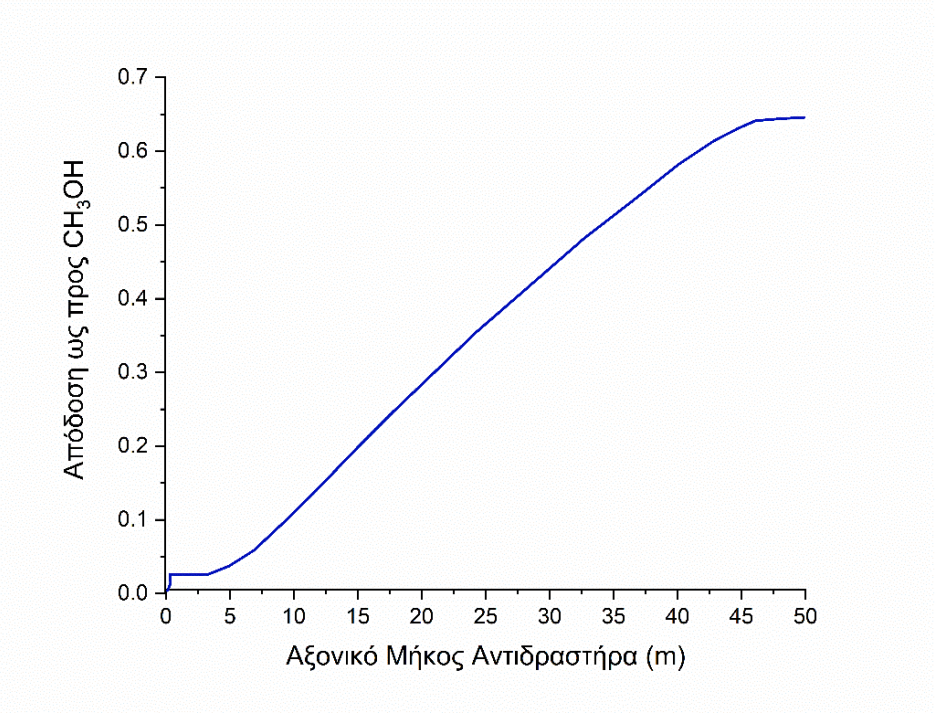


Σχήμα 3.3-10: : Προφίλ ροών συστατικών κατά το αξονικό μήκος του αντιδραστήρα στην ζώνη αντιδράσεων

Η μετατροπή του μονοξειδίου είναι 80% και η απόδοση ως προς μεθανόλη 65% όπως φαίνεται από τα αντίστοιχα διαγράμματα Σχήμα 3.3-11 και Σχήμα 3.3-12.

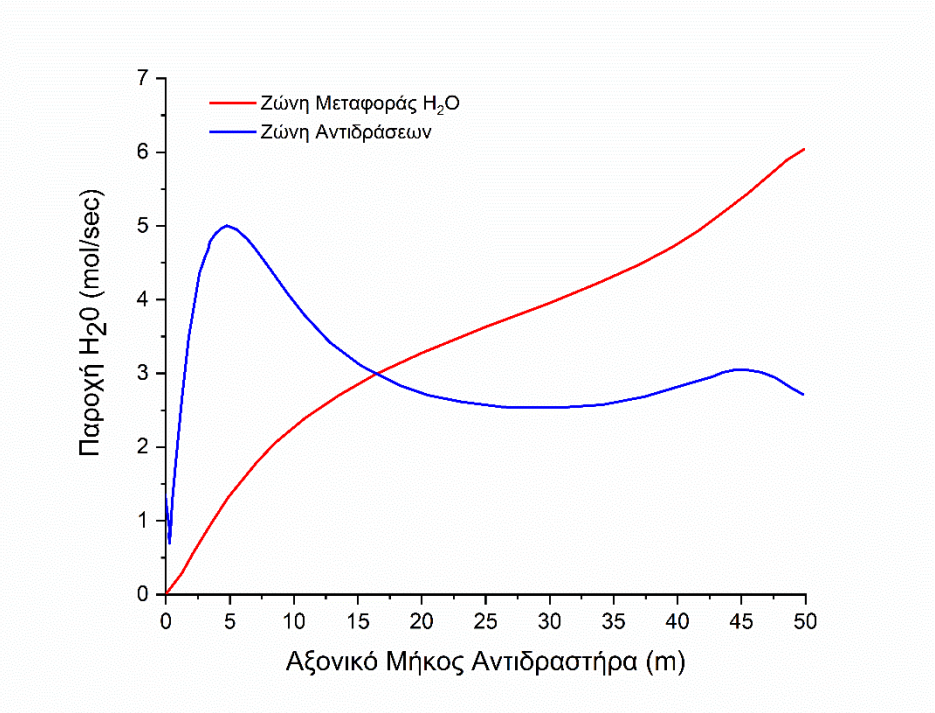


Σχήμα 3.3-11: Προφίλ μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα κατά το αξονικό μήκος του αντιδραστήρα



Σχήμα 3.3-12 Προφίλ απόδοσης ως προς μεθανόλη κατά το αξονικό μήκος αντιδραστήρα

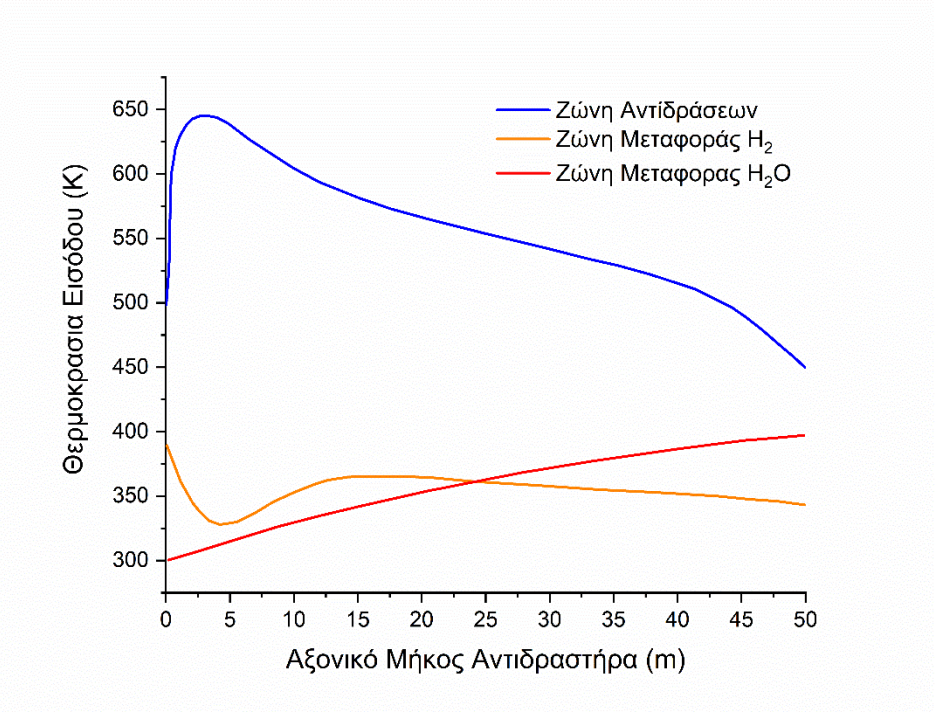
Η απομάκρυνση του νερού είναι αποδοτική, γεγονός που φαίνεται από τα αντίστοιχα προφίλ ροής νερού στο Σχήμα 3.2-13, τις τιμές απόδοσης (Σχήμα 3.2-12) και μετατροπής (Σχήμα 3.2-11) καθώς επίσης και της τιμής του επιπέδου καθαρότητας της μεθανόλης στην έξοδο του αντιδραστήρα.



Σχήμα 3.3-13: Προφίλ παροχών νερού κατά το αξονικό μήκος του αντιδραστήρα στην ζώνη αντιδράσεων και στην ζώνη μεταφοράς του

Η καθαρότητα της μεθανόλης ως προς το περιεχόμενο νερό, είναι 97%. Η καθαρότητα μπορεί να υπολογισθεί από το Σχήμα 3.3-10. Τα αέρια συστατικά δεν λαμβάνονται υπόψιν καθώς στην έξοδο του φυσικού διαχωρισμού της μεθανόλης από το αντιδρών μίγμα (CO,CO2 και H2) θεωρείται ότι απαλλάσσεται από αυτά.

Τα προφίλ των θερμοκρασιών στο Σχήμα 3.3-14 ακολουθούν επίσης την αναμενόμενη συμπεριφορά. Στην ζώνη αντιδράσεων φαίνεται ότι η θερμοκρασία αυξάνεται απότομα λόγω του εξώθερμου χαρακτήρα των αντιδράσεων και έπειτα ψύχεται όπως είναι επιθυμητό για την αποδοτική διεκπεραίωση τους. Η ψύξη επιτυγχάνεται μέσω του νερού ψύξης που ρέει στο κέλυφος του αντιδραστήρα, όπως περιγράφεται στο Σχήμα 2.4-1.



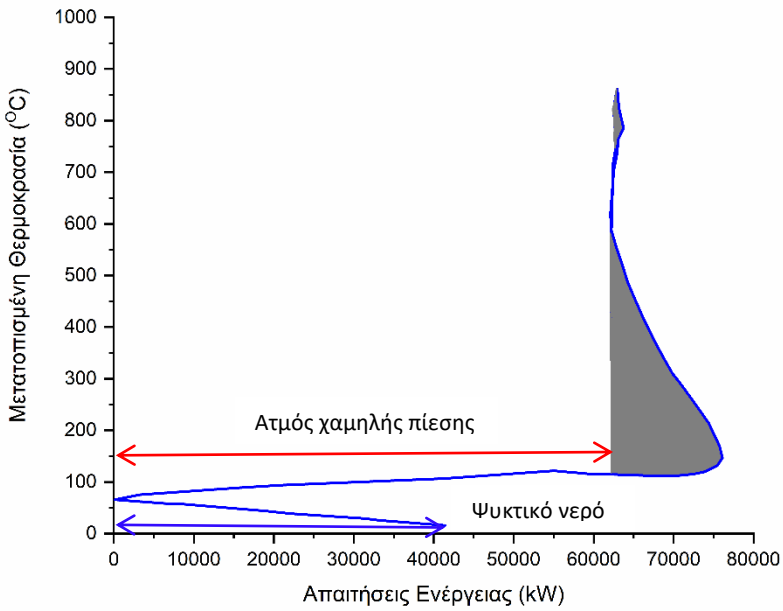
Σχήμα 3.3-14: Προφίλ θερμοκρασιών στις τρείς ζώνες του αντιδραστήρα

Η θερμοκρασία στην διάταξη απομάκρυνσης του νερού αυξάνεται καθ' όλο το μήκος του αντιδραστήρα λόγω μεταφοράς μάζας του νερού από την ζώνη αντιδράσεων. Οι δύο θερμοκρασίες αυτές φαίνεται να προσεγγίζουν η μία την άλλη φτάνοντας στην έξοδο με μια θερμοκρασία διαφοράς 50K. Όσον αφορά το προφίλ θερμοκρασίας στην ζώνη μεταφοράς του υδρογόνου αρχικά είναι μειούμενο γιατί η μεταφορά θερμοκρασίας λόγω μεταφοράς μάζας υδρογόνου είναι μεγάλη και έπειτα αυξάνει λόγω των αντιδράσεων που παράγουν ενέργεια. Έπειτα ακολουθεί σχεδόν μία σταθερή μείωση λόγω ψύξης, μικρότερου ρυθμού αντιδράσεων και μικρότερης μεταφοράς μάζας H_2.

4 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΉ ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗ

4.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΝΆΛΥΣΗΣ

Για την απόδοση μιας πιο αντιπροσωπευτικής εικόνας της διεργασίας από ενεργειακής άποψης είναι απαραίτητη η ενεργειακή ολοκλήρωση του συστήματος χρησιμοποιώντας την Μεθοδολογία του Κρίσιμου Σημείου. Με βάση την μεθοδολογία αυτή, τα ενεργειακά φορτία των θερμών και ψυχρών ρευμάτων της διεργασίας αποτυπώνονται γραφικά, καθιστώντας εφικτή την απόδοση ελάχιστων απαιτήσεων σε θερμές και ψυχρές παροχές καθώς επίσης και το σχεδιασμό του δικτύου εναλλαγής θερμότητας, ώστε να ικανοποιούνται με τον βέλτιστο τρόπο οι ενεργειακές απαιτήσεις που αποτυπώνονται στο Μεγάλο Σύνθετο Γράφημα (Σχήμα 4.1-1).



Σχήμα 4.1-1: Μεγάλο Σύνθετο Γράφημα

Οι ανάγκες τόσο σε θερμές όσο και σε ψυχρές παροχές μπορούν να βρεθούν ευκολά από το Μεγάλο Σύνθετο Γράφημα καθώς αποτυπώνονται στο κομμάτι του γραφήματος όπου τα κρύα και τα ζεστά ρεύματα δεν υπερκαλύπτονται μεταξύ τους. Είναι αναμενόμενο λοιπόν οι περιοχές αυτές να εναλλάσσουν ενέργεια με τις πρόσθετες βοηθητικές παροχές. Οι απαιτήσεις σε θερμές παροχές οι οποίες παρουσιάζονται με κόκκινο, 62839 kW, μπορούν να καλυφθούν χρησιμοποιώντας ατμό χαμηλής πίεσης 150°C, ενώ αντίστοιχα για τις απαιτήσεις ψυχρών παροχών (μπλε χρώμα), 41281.5 kW, χρησιμοποιήθηκε ψυχρό νερό 20°C.

Η σκιασμένη περιοχή αποτυπώνει την ενέργεια που ανακτάται από την εναλλαγή θερμότητας μεταξύ των ρευμάτων της υπάρχουσας διεργασίας.

Η σύνθεση δικτύων εναλλαγής θερμότητας (ΔΕΘ) έχει πραγματοποιηθεί με την μέθοδο του Κρίσιμου Σημείου, οπότε έχουν ακολουθηθεί οι έξι βασικοί κανόνες της μεθόδου. Η περιοχή κοντά στο κρίσιμο σημείο είναι η ενεργειακή περιοχή που παρουσιάζει τους περισσότερους περιορισμούς οπότε ο σχεδιασμός ξεκίνησε από εκεί και σταδιακά απομακρυνόταν από αυτό. Σε δεύτερη φάση για την σύνδεση δύο ρευμάτων θα πρέπει, αν είναι δυνατό, να ικανοποιούνται πλήρως οι θερμικές απαιτήσεις τουλάχιστον ενός εκ των δύο ρευμάτων που εναλλάσσουν θερμότητα. Στο σημείο αυτό τονίζεται πως για να ξεκινήσει η σύνθεση του ΔΕΘ, θα πρέπει για την περιοχή που γειτνιάζει με το κρίσιμο σημείο και βρίσκεται κάτω από αυτό, ο αριθμός των θερμών ρευμάτων να είναι μεγαλύτερος από τον αριθμό των ψυχρών ρευμάτων. Παράλληλα μεταξύ των δύο ρευμάτων που επιλέγονται να εναλλάξουν θερμότητα θα πρέπει το ψυχρό να έχει μικρότερη ή ίση θερμοχωρητικότητα από το θερμό. Το ανάποδο θα πρέπει να ισχύει για την περιοχή που γειτνιάζει με το κρίσιμο σημείο και βρίσκεται πάνω από αυτό. Εάν αυτό δεν ικανοποιείται τότε απαιτείται να σπάσουν κάποια ρεύματα ώστε να μεταβληθεί ο αριθμός τους ή θερμοχωρητικότητα τους ανάλογα με την περιοχή που βρίσκονται.

Η συνολική διεργασία γενικότερα χαρακτηρίζεται από την παρουσία πολλών θερμών ρευμάτων και ελάχιστων ψυχρών, ωστόσο το ρεύμα το οποίο παρουσιάζει τις μεγαλύτερες απαιτήσεις σε ενέργεια είναι το ψυχρό ρεύμα πριν από την στήλη αναγέννησης. Το συγκεκριμένο ρεύμα είναι υδατικό διάλυμα αμίνης γι' αυτό και έχει μεγάλη θερμοχωρητικότητα συγκριτικά με τα υπόλοιπα. Για τους πιο πάνω λόγους θεωρήθηκε αναγκαίο η διάσπαση του σε άλλα 5 επιμέρους ρεύματα για την κάλυψη των απαιτήσεων των θερμών παροχών. Για την ενέργεια αυτή, υπόψιν κιόλας λήφθηκε το γεγονός ότι τα άλλα ψυχρά ρεύματα βρίσκονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες καθιστώντας δύσκολη την μεταφορά θερμότητας σε αυτά, αφού αντιπροσωπεύουν τα ρεύματα της μερικής οξείδωσης η οποία είναι ενδόθερμη διεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες.

Σημειώνεται ότι στην ενεργειακή ολοκλήρωση δεν λήφθηκαν υπόψιν καμία από τις τέσσερεις βασικές διεργασίες της συνολικής παραγωγής. Αυτό γίνεται για να αποφευχθούν οι θερμοκρασιακές διακυμάνσεις που πιθανόν θα επηρεάσουν την απόδοση των διεργασιών και εν τέλη την ποιότητα του τελικού προϊόντος.

Οι πιθανές συνθέσεις του ΔΕΘ μπορούν να είναι πολλές, ωστόσο επιλέχθηκαν οι παρακάτω συνδυασμοί οι οποίοι αντιστοιχούν στην χρήση 24 εναλλακτών θερμότητας όπως παρουσιάζει το Σχήμα 4.1-2.

Χρησιμοποιώντας το θεώρημα του Euler έχει υπολογιστεί ένας ελάχιστος θεωρητικός αριθμός των εναλλακτών που απαιτεί το σύστημα για πλήρη ενεργειακή ικανοποίηση.

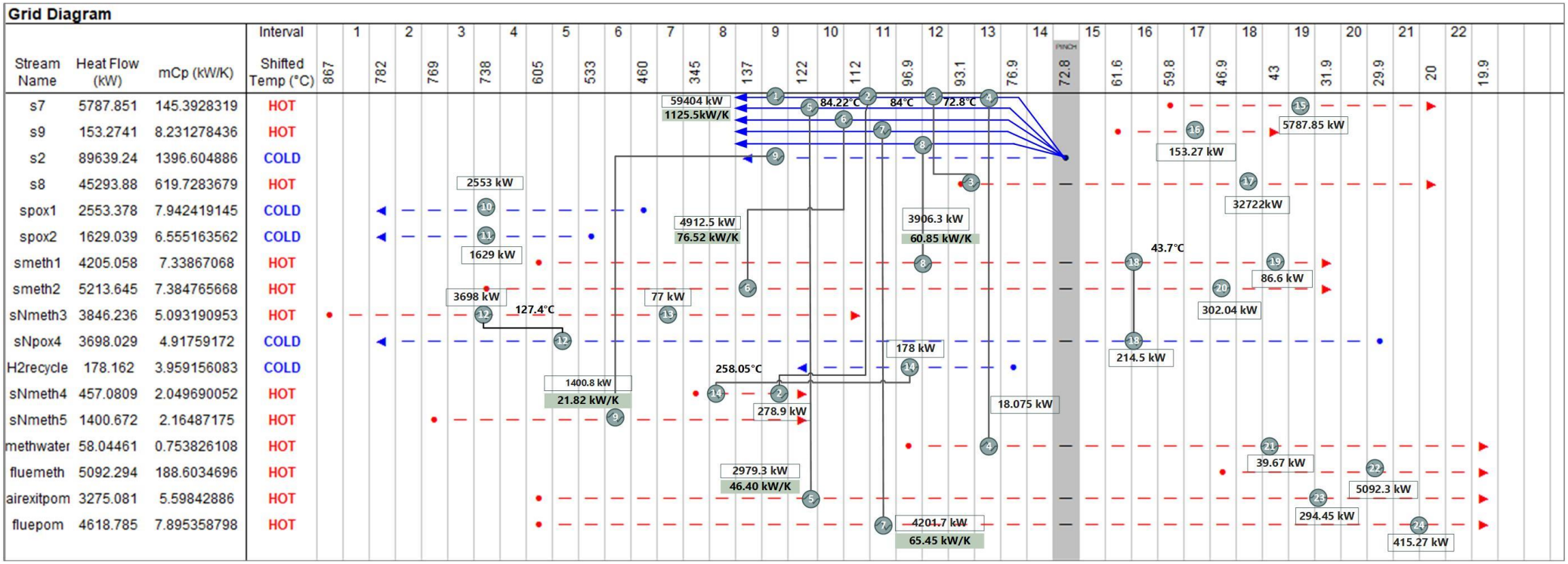
$$N_{HE,min} = \left(N_{s,A} - 1\right) + \left(N_{s,B} - 1\right)$$

Όπου $N_{s,B}$ το πλήθος των ρευμάτων που εμφανίζονται στην περιοχή κάτω από το κρίσιμο σημείο και αντίστοιχα όπου $N_{s,A}$ το πλήθος των ρευμάτων που εμφανίζονται στην περιοχή πάνω από το κρίσιμο σημείο. Συμπεριλαμβάνοντας μια θερμή και μία ψυχρή βοηθητική παροχή ο υπολογισμός έχει ως εξής:

$$N_{HE,min} = (14 + 1 - 1) + (10 + 1 - 1) = 24$$

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η σύνθεση του ΔΕΘ βρίσκεται σε έναν βέλτιστο συνδυασμό ο οποίος δεν έχει άλλα περιθώρια βελτίωσης.

Πριν την ενεργειακή ολοκλήρωση, οι απαιτήσεις σε θερμές παροχές ήταν 97697.85 kW, ενώ αντίστοιχα για τις απαιτήσεις ψυχρών παροχών, 76139.90 kW. Το ΔΕΘ επιτυγχάνει μείωση των απαιτήσεων σε θερμές παροχές κατά 45.8% ενώ αντίστοιχα για τις απαιτήσεις ψυχρών παροχών 35.7%.



Σχήμα 4.1-2: Δίκτυο Εναλλαγής Θερμότητας -ΔΕΘ

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η επείγουσα ανάγκη περιορισμού των εκπομπών του CO_2 καθιστά απαραίτητη την εφαρμογή νέων πρακτικών και διαδικασιών επαναχρησιμοποίησης του, ως εναλλακτική πηγή άνθρακα. Η ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία αφορά την ανάπτυξη και την ολοκλήρωση μιας εντατικοποιημένης βιομηχανικής μονάδας παραγωγής μεθανόλης που βασίζει την γραμμή παραγωγής της στην τεχνολογία πλάσματος. Πρόκειται για μία συνολική διεργασία με πνεύμονα τον αντιδραστήρα μη θερμικού πλάσματος ο οποίος μετατρέπει το CO_2 με μετατροπή 60% στο πιο ασταθές χημικό ενδιάμεσο CO, για την περαιτέρω μετατροπή του σε μεθανόλη. Ως παροχή άνθρακα, επιλέγεται το CO_2 από τα καυσαέρια του Blast Furnace της βιομηχανίας ατσαλιού, η δέσμευση του οποίου γίνεται σε διάταξη υγρής απορρόφησης από αμίνες με ολική απόδοση 98.8%. Η συνέργεια των διεργασιών παραγωγής και διαχωρισμού σε ένα στάδιο εξετάζεται σε όλους τους αντιδραστήρες της συνολικής διεργασίας. Η παραγωγή της μεθανόλης πραγματοποιείται σε έναν αντιδραστήρα διπλής μεμβράνης, μιας διαπερατής στο παραγόμενο H_2O (μεμβράνη υδρόξυ-σοδαλίτη) και μιας δεύτερης διαπερατής στο H_2 (μεμβράνη παλλαδίου). Με αυτή τη διάταξη του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός του H_2O από την μεθανόλη και η παροχή καθαρού H_2 στο αντιδρών μίγμα. Αποτέλεσμα αυτού, είναι η αύξηση της παραγωγής μεθανόλης και αποδοτικότητας του συστήματος με βάση την αρχή Le Chatelier. Ο αντιδραστήρας αυτός πετυχαίνει μετατροπή 80% ως προς CO και απόδοση 65% ως προς μεθανόλη αποδίδοντας παραγωγή μεθανόλης 1.2 kg/sec. Το H_2 που τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα μεθανόλης, παρέχεται από τα απαέρια του Coke Oven, που περιέχουν ~60% H_2 και η περιεκτικότητά του ενισχύεται μέσω της καταλυτικής αναμόρφωσης με ατμό του περιεχόμενου CH_4, ~23%. Η διαδικασία αυτή, που προηγείται του αντιδραστήρα μεθανόλης, πραγματοποιείται σε έναν αδιαβατικό αντιδραστήρα διπλής μεμβράνης. Για την ενεργοποίηση και την διεκπεραίωση του ενδόθερμου συστήματος αναμόρφωσης παρέχεται ενέργεια επί-τόπου από την εξώθερμη αντίδραση μερικής οξείδωσης μεθανίου. Συγκεκριμένα 78 mol% του μεθανίου καταναλώνεται κατά την αντίδραση υγρής αναμόρφωσης (ενδόθερμη) και 22 mol% καταναλώνεται κατά την μερική οξείδωση (εξώθερμη). Για την οξείδωση αυτή παρέχεται στον αντιδραστήρα αέρας, ο οποίος κατά την διέλευση του συναντά την πρώτη μεμβράνη, μεμβράνη περβοσκίτη, η οποία είναι διαπερατή στο O_2, επιτυγχάνοντας καθαρή παροχή O_2 στο σύστημα. Το υπάρχον και παραγόμενο H_2 απομακρύνεται μέσω της δεύτερης μεμβράνης του αντιδραστήρα, μεμβράνη παλλαδίου. Η συνολική μετατροπή CH_4 είναι 96% και η απόδοση σε H_2 94%. Η χρήση αντιδραστήρων μεμβράνης επιτυγχάνει παράλληλο διαχωρισμό προσθήκης είτε απομάκρυνσης συστατικών κατά την διεκπεραίωση των χημικών αντιδράσεων. Με αυτόν τον τρόπο δεν διασφαλίζεται απλά η εντατικοποίηση της διεργασίας αλλά ενισχύεται και η απόδοση των χημικών φαινομένων. Τέλος, όσον αφορά την ενεργειακή ολοκλήρωση, επιτυγχάνεται μείωση των απαιτήσεων των θερμών και ψυχρών παροχών κατά 45.8% και 35.7% αντίστοιχα. Οι απαιτήσεις σε θερμές παροχές είναι 62839 kW και οι απαιτήσεις σε ψυχρές παροχές είναι 41281.5 kW. Το δίκτυο εναλλαγής που σχεδιάστηκε περιλαμβάνει 24 εναλλάκτες θερμότητας, οι οποίοι αντιστοιχούν στον ελάχιστο ιδανικό αριθμό.

Τα αποτελέσματα, αυτά ακολουθούν την βελτιστοποίηση των διεργασιών αυτών ως προς βασικές σχεδιαστικές παραμέτρους. Για την παραγωγή της μεθανόλης συγκεκριμένα σχεδιάστηκε ένας αντιδραστήρας μήκους 50m με διαμέτρους των περιλαμβανόμενων μεμβρανών 0.8 m (μεμβράνη υδρόξυ-σοδαλίτη) και 1.10 m (μεμβράνη παλλαδίου). Οι θερμοκρασίες εισόδου των τριών ζωνών είναι 483 K για την παροχή της ζώνης αντιδράσεων, 298 K για την ζώνη μεταφοράς νερού και 390K για την ζώνη μεταφοράς H_2. Ο εξώθερμος χαρακτήρας του συστήματος αντιδράσεων δεν επιτρέπει την εφαρμογή μεγαλύτερων θερμοκρασιών πέραν των επιλεγόμενων. Ωστόσο για να εξασφαλίζεται ικανοποιητικός ρυθμός αντιδράσεων και αντίστοιχα ικανοποιητικοί ρυθμοί διαπερατότητας μεμβρανών έχουν επιλεγεί ως θερμοκρασίες εισόδου οι προαναφερόμενες. Όσον αφορά τις πιέσεις, εφόσον το σύστημα απαιτεί τιμές εύρους 70-100 bar για την ζώνη αντιδράσεων, επιλέχθηκε η είσοδος σε 80 bar η οποία και εξασφαλίζει ικανοποιητική απόδοση ως προς μεθανόλη. Για τις ζώνες μεταφοράς νερού και H_2 επιλέχθηκε πίεση ίση με 20 bar και 90 bar αντίστοιχα για μείωση της καταπόνησης των μεμβρανών (ελαχιστοποίηση ΔP) και αποδοτικό ρυθμό διαπερατότητας. Ο αντιδραστήρας μερικής οξείδωσης μεθανίου ο οποίος σχεδιάστηκε έχει μήκος 10m και ακτίνες μεμβρανών 1.1m για την μεμβράνη περβοσκίτη και 1.2m για την μεμβράνη παλλαδίου. Η επιλογή των τιμών αυτών γίνεται γιατί είναι σημαντικό να διασφαλίζονται μεγάλες επιφάνειες ώστε να εκτελούνται αποδοτικά οι περιοριστικές διεργασίες του αντιδραστήρα που είναι αυτές των φαινομένων μεταφοράς μάζας διαμέσου των μεμβρανών. Ο αντιδραστήρας αυτός λειτουργεί αδιαβατικά γι' αυτό και όλες οι παροχές των ζωνών έχουν την ίδια θερμοκρασία, 1050 K. Η θερμοκρασία αυτή εξασφαλίζει την απαραίτητη παρεχόμενη ενέργεια ενεργοποίησης των αντιδράσεων και παράλληλα ικανοποιητική διαπερατότητα O_2 στην ζώνη αντιδράσεων. Κατ' αυτόν τον τρόπο παρέχεται καθ' όλο το μήκος του αντιδραστήρα ενέργεια για την πραγματοποίηση της υγρής ενδόθερμης αναμόρφωσης μεθανίου. Οι πιέσεις λειτουργίας των ζωνών είναι 1 bar για την ζώνη μεταφοράς H_2 και 25 bar για την ζώνη αντιδράσεων και μεταφοράς O_2. Η επιλογή αυτή για την ζώνη αντιδράσεων εξασφαλίζει μεγάλη κινητήριο δύναμη μεταφοράς H_2 καθ' όλο το μήκος προς την ζώνη μεταφοράς του. Παράλληλα η επιλογή για την ζώνη μεταφοράς O_2 διασφαλίζει ικανοποιητικό ρυθμό μεταφοράς O_2 προς την ζώνη αντιδράσεων. Οι λόγοι τροφοδοσίας H_2O/CH_4 και O_2/CH_4 επιλέχθηκαν να είναι 2 και 1 αντίστοιχα ώστε να εξασφαλίζονται χαμηλές απαιτήσεις σε ενέργεια και ικανοποιητικοί ρυθμοί αντιδράσεων.

Η τεχνολογία των μεμβρανών, αν και ώριμη στην βιομηχανία χρήζει περισσότερη ενδελεχή μελέτη ως προς το χαρακτηρισμό του υλικού των μεμβρανών που αφορά κυρίως την αντοχή του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Οι διπλές τοποθετήσεις μεμβρανών κατέληξαν στην δημιουργία διαφορετικών ζωνών που επιτελούν ξεχωριστές λειτουργίες. Κάθε ζώνη (αντίδρασης, μεταφοράς) επιβαρύνει τον κύκλο ζωής των περιεχόμενων μεμβρανών με διαφορετικό τρόπο. Επομένως, καθίσταται αναγκαία η μελέτη ως προς την απόδοση μιας ρεαλιστικής εικόνας λειτουργίας των μεμβρανών κάτω από τις αντίστοιχες συνθήκες.

Το συγκριτικό πλεονέκτημα της τεχνολογίας πλάσματος είναι η εφικτή λειτουργία σε συνθήκες διακοπτόμενης ενεργειακής παροχής, δηλαδή χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αυξάνοντας την ενεργειακή απόδοση και ελαχιστοποιώντας το κόστος

λειτουργίας. Επιπρόσθετα ένα άλλο χαρακτηριστικό πλεονέκτημα είναι ότι στο ίδιο στάδιο γίνεται και διαχωρισμός του προϊόντος από το παραγόμενο O_2, με χρήση στερεού υλικού αποτελούμενο από CeO_2/Fe_2O_3, μέσω επαναλαμβανόμενων οξειδοαναγωγικών κύκλων. Κατά αυτόν τον τρόπο απομακρύνονται οι ρίζες οξυγόνου ώστε να μην μετατρέπουν εκ νέου το CO σε CO_2. Παρόλα αυτά η δυνατότητα εφαρμογής της τεχνολογίας πλάσματος σε βιομηχανική κλίμακα, βρίσκεται ακόμα σε εμβρυακό στάδιο, κυρίως λόγω των τεχνολογικών περιορισμών και της ανάγκης επεξεργασίας μεγάλων όγκων αερίου.

Μελλοντικές μελέτες θετικό θα ήταν να αποδώσουν την διασφάλιση της οικονομικής βιωσιμότητας και κυκλικής οικονομίας μέσω των αντίστοιχων δεικτών. Με άλλα λόγια είναι σημαντικό να διασφαλιστεί το συνολικό αρνητικό αποτύπωμα CO_2 της διεργασίας.

Παρά τα μεγάλα περιθώρια βελτιστοποίησης και περαιτέρω μελέτης που υπάρχουν, καθώς επίσης και των τεχνολογικών περιορισμών, η διεργασία που σχεδιάσθηκε και ολοκληρώθηκε ενεργειακά, έχει προοπτική υλοποίησης.

6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] D. A. N. Ussiri και R. Lal, «Introduction to Global Carbon Cycling: An Overview of the Global Carbon Cycle,» σε *Carbon Sequestration for Climate Change Mitigation and Adaptation*, Springer International Publishing : Imprint: Springer, 2017, σελ. 62-73.

[2] S. Fahad, M. Hasanuzzaman, M. Alam, H. Ullah, M. Saeed, I. Ali Khan, M. Adnan, I. Mehmood, A. Bari, S. Irshad, F. Khalid, S. Liaqat, H. Anjum και S. Fahad, «Carbon Cycle in Response to Global Warming,» σε *Environment, Climate, Plant and Vegetation Growth*, Cham, Springer International Publishing, 2020, σελ. 1-15.

[3] L. Al-Ghussain, «Global warming: review on driving forces and mitigation: Global Warming: Review on Driving Forces and Mitigation,» τόμ. 38, αρ. 1, σελ. 13-21, 2019.

[4] H. Ritchie, M. Roser και P. Rosado, «CO_2 and Greenhouse Gas Emissions,» Published online at OurWorldInData.org., 2020.

[5] «Direct Emissions from Stationary Combustion Sources,» U.S. EPA Center for Corporate Climate Leadership's (The Center) Greenhouse Gas guidance, January 2016.

[6] D.-A. Chisalita, L. Petrescu, P. Cobden, H. (. van Dijk και A.-M. Cormos, «Assessing the environmental impact of an integrated steel mill with post-combustion CO2 capture and storage using the LCA methodology,» τόμ. 211, σελ. 1015-1025, 2019.

[7] W. Uribe-Soto, J.-F. Portha, J.-M. Commenge και L. Falk, «A review of thermochemical processes and technologies to use steelworks off-gases,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* σελ. 809-823, 07c 2017.

[8] IEA, «Iron and Steel Technology Roadmap,» Paris, 2020.

[9] E. I. Koytsoumpa, C. Bergins και E. Kakaras, «The CO2 economy: Review of CO2 capture and reuse technologies,» *The Journal of Supercritical Fluids,* τόμ. 132, σελ. 3-16, 2018.

[10] A. A. Olajire, «CO2 capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review,» *Energy,* τόμ. 35, αρ. 6, σελ. 2610-2628, 2010.

[11] N. Berghout, S. McCulloch και . M. Wörsdörfer, «Putting CO2 to Use: Creating value of emissios,» International Energy Agency, 2019.

[12] F. Dalena, A. Senatore, M. Basile, S. Knani, A. Basile και A. Iulianelli, «Advances in Methanol Production and Utilization, with Particular Emphasis toward Hydrogen Generation via Membrane Reactor Technology,» τόμ. 8, αρ. 4,σελ. 98, 2018.

[13] W.-C. Liu, J. Baek και G. A. Somorjai, «The Methanol Economy: Methane and Carbon Dioxide Conversion,» τόμ. 61, αρ. 7-8, σελ. 530-541, 2018.

[14] G. Bozzano και F. Manenti, «Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies,» *Progress in Energy and Combustion Science,* τόμ. 56, σελ. 71-105, 2016.

[15] F. Dalena, A. Senatore, A. Marino, A. Gordano, M. Basile και A. Basile, «Methanol Production and Applications: An Overview,» σε *Methanol*, Elsevier, 2018, σελ. 3-28.

[16] «State of the Art of Conventional Reactors for Methanol Production,» 2018, σελ. 29-51.

[17] L. Samiee και E. GhasemiKafrudi, «Assessment of different kinetic models of carbon dioxide transformation to methanol via hydrogenation, over a Cu/ZnO/Al2O3 catalyst,» τόμ. 133, σελ. 801-823, 2021.

[18] F. Nestler, A. Schütze, M. Ouda, M. Hadrich, A. Schaadt, S. Bajohr και T. Kolb, «Kinetic modelling of methanol synthesis over commercial catalysts: A critical assessment,» τόμ. 394, 08 2020.

[19] F. Gallucci και A. Basile, «A theoretical analysis of methanol synthesis from CO2 and H2 in a ceramic membrane reactor,» σελ. 5050-5058, 2007.

[20] A. Riaz, G. Zahedi και J. J. Klemeš, «A review of cleaner production methods for the manufacture of methanol,» τόμ. 57, σελ. 19-37, 2013.

[21] P. Madejski, K. Chmiel, N. Subramanian και T. Kuś, «Methods and Techniques for CO2 Capture: Review of Potential Solutions and Applications in Modern Energy Technologies,» τόμ. 15, αρ. 3, 2022.

[22] M. Krokida και P. Michailidis, «Προσρόφηση,» σε *Σχεδιασμός φυσικών διεργασιών*, Athens, Kallipos, Open Academic Editions, 2015.

[23] C. Dhoke, A. Zaabout, S. Cloete και S. Amini, «Review on Reactor Configurations for Adsorption-Based CO2 Capture,» τόμ. 60, αρ. 10, σελ. 3779-3798, 2021-03-17.

[24] C. J. GEANKOPLIS, «Membrane Separation Process,» σε *Transport Processes and Unit Operations*, 3. ed επιμ., London, Prentice-Hall Internat, 1991, σελ. 754-791.

[25] Y. Yun, G. Ji και M. Zhao, «Membrane Separation Technology in Carbon Capture,» σε *Recent Advances in Carbon Capture and Storage*, InTech, 2017.

[26] A. Brunetti, F. Scura, G. Barbieri και E. Drioli, «Membrane technologies for CO2 separation,» *Journal of Membrane Science,* τόμ. 359, αρ. 1-2, σελ. 115-125, 2010.

[27] G. Xu, F. Liang, Y. Yang, Y. Hu, K. Zhang και W. Liu, «An Improved CO2 Separation and Purification System Based on Cryogenic Separation and Distillation Theory,» *Energies,* τόμ. 7, αρ. 5, σελ. 3484-3502, 2014.

[28] L. Baxter , A. Baxter και s. Burt , «Cryogenic CO2 capture as a cost-effective CO2 capture process,» 2009.

[29] «Absorption Tower: The Ultimate FAQ Guide,» Filson Filter, 02 11 2020. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.filsonfilters.com/absorption-tower/.. [Πρόσβαση 15 09 2022].

[30] D. Aaron και C. Tsouris, «Separation of CO2 from Flue Gas: A Review,» τόμ. 40, αρ. 1-3, σελ. 321-348, 2011.

[31] F.-Y. Gao, R.-C. Bao, M.-R. Gao και S.-H. Yu, «lectrochemical CO2-to-CO conversion: electrocatalysts, electrolytes, and electrolyzers,» *Journal of Materials Chemistry A,* τόμ. 8, αρ. 31, σελ. 15458-15478, 2020.

[32] A. D. Kamkeng, M. Wang, J. Hu, W. Du και F. Qian, «Transformation technologies for CO2 utilisation: Current status, challenges and future prospects,» τόμ. 409, σελ. 128-138, 2021.

[33] X. Su, X. Yang, B. Zhao και Y. Huang, «Designing of highly selective and high-temperature endurable RWGS heterogeneous catalysts: recent advances and the future directions,» *Journal of Energy Chemistry,* τόμ. 26, αρ. 5, σελ. 854-867, 2017.

[34] L. Pastor-Pérez, F. Baibars, E. Le Sache, H. Arellano-García, S. Gu και T. Reina, «CO2 valorisation via Reverse Water-Gas Shift reaction using advanced Cs doped Fe-Cu/Al2O3 catalysts,» *Journal of CO2 Utilization,* τόμ. 21, σελ. 423-428, 2017.

[35] Y. A. Daza και J. N. Kuhn, «CO2 conversion by reverse water gas shift catalysis: comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO2 conversion to liquid fuels,» *RSC Advances,* τόμ. 6, αρ. 55, σελ. 49675-49691, 2016.

[36] M. Zhu, Q. Ge και X. Zhu, «Catalytic Reduction of CO2 to CO via Reverse Water Gas Shift Reaction: Recent Advances in the Design of Active and Selective Supported Metal Catalysts,» *Transactions of Tianjin University,* τόμ. 26, αρ. 3, σελ. 172-187, 2020.

[37] S. Lu, Y. Wang, H. Xiang, H. Lei, B. B. Xu, L. Xing, E. H. Yu και T. X. Liu, «Mass transfer effect to electrochemical reduction of CO2: Electrode, electrocatalyst and electrolyte,» *Journal of Energy Storage,* τόμ. 52, 2022.

[38] M. Aresta και A. Dibenedetto, «Industrial utilization of carbon dioxide (CO2),» σε *Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO2) Capture and Storage Technology*, Elsevier, 2010, σελ. 377-410.

[39] A. Bogaerts και G. Centi, «Plasma Technology for CO2 Conversion: A Personal Perspective on Prospects and Gaps,» *Frontiers in Energy Research,* τόμ. 8, σελ. 111, 2020.

[40] N. Britun, T. Silva, G. Chen, L. Wang, T. Godfroid και R. Snyders, «Progress in Plasma-Assisted Catalysis for Carbon Dioxide Reduction,» σε *Plasma Chemistry and Gas Conversion*, IntechOpen, 2018.

[41] U. Kogelschatz, «Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications,» *Plasma Chemistry and Plasma Processing,* τόμ. 23, αρ. 1, σελ. 1-46, 2003.

[42] E. C. Neyts, K. (. Ostrikov, M. K. Sunkara και A. Bogaerts, «Plasma Catalysis: Synergistic Effects at the Nanoscale,» τόμ. 115, αρ. 24, σελ. 13408-13446, 2015.

[43] J. M. Bermúdez, A. Arenillas, R. Luque και J. A. Menéndez, «An overview of novel technologies to valorise coke oven gas surplus,» *Fuel Processing Technology,* σελ. 150-159, 6 2013.

[44] Z. Taherian, A. Khataee, N. Han και Y. Orooji, «Hydrogen production through methane reforming processes using promoted-Ni/mesoporous silica: A review,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* τόμ. 107, σελ. 20-30, 2022.

[45] A. P. York, X. Tiancun και M. L.H. Green, «Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas,» τόμ. 22, σελ. 345-357, 4 2003.

[46] R. Razzaq, C. Li και S. Zhang, «Coke oven gas: Availability, properties, purification, and utilization in China,» *Fuel,* τόμ. 113, σελ. 287-299, 11 2013.

[47] A. H. Elbadawi, L. Ge, Z. Li, S. Liu, S. Wang και Z. Zhu, «Catalytic partial oxidation of methane to syngas: review of perovskite catalysts and membrane reactors,» τόμ. 63, σελ. 1-67, 2021.

[48] Y. Ji, W. Li, H. Xu και Y. Chen, «Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni/γ-Al2O3 catalyst in a fluidized-bed,» τόμ. 213, σελ. 25-31, 5 2001.

[49] H. S. FOGLER, Essentials of Chemical Reaction Engineering, Boston, 2011.

[50] S. Kumar, S. Kumar και J. K. Prajapati, «Hydrogen production by partial oxidation of methane: Modeling and simulation,» τόμ. 34, αρ. 16, σελ. 6655-6668, 08 2009.

[51] I. E. A. P. Ltd., «Iron and Steel Study (Technoeconomics Integrated Steel Mill),» 2013.

[52] S. Moioli, L. Pellegrini και S. Gamba, «Simulation of CO2 Capture by MEA Scrubbing with a Rate-Based Model,» τόμ. 42, σελ. 1651-1661, 2012.

[53] E. Delikonstantis, M. Scapinello, V. Singh, H. Poelman, C. Montesano, L. M. Martini, P. Tosi, G. B. Marin, K. M. Van Geem, V. V. Galvita και G. D. Stefanidis, «Exceeding Equilibrium CO2 Conversion by Plasma-Assisted Chemical Looping,» τόμ. 7, αρ. 6, σελ. 1896-1902, 2022.

[54] A. M. De Groote και G. F. Froment, «Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas,» τόμ. 138, σελ. 245-264, 5 1996.

[55] Y. Cheng, M. Peña και K. Yeung, «Hydrogen production from partial oxidation of methane in a membrane reactor,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* τόμ. 40, αρ. 3, σελ. 281-288, 2009.

[56] G. Graaf και A. Beenackers, «Comparison of two-phase and three-phase methanol synthesis processes,» *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification,* τόμ. 35, 12 1996.

[57] M. Farsi και A. Jahanmiri, «Methanol production in an optimized dual-membrane fixed-bed reactor,» *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification,* τόμ. 50, αρ. 11-12, σελ. 1177-1185, 2011.

[58] F. Samimi, M. R. Rahimpour και A. Shariati, «Development of an Efficient Methanol Production Process for Direct CO2 Hydrogenation over a Cu/ZnO/Al2O3 Catalyst,» *Catalysts,* τόμ. 7, αρ. 11, p. 332, 2017.

[59] M. Hillestad, «Fixed bed reactor modeling, methanol synthesis,» Statoil, 2001.

[60] F. Leal, «Modelling and Analysis of a LOGIC Reactor for the Synthesis of Methanol via CO2 Hydrogenation,» October 2020.

[61] C. L. Yaws, Handbook of transport property data: viscosity, thermal conductivity, and diffusion coefficients of liquids and gases, Houston, Tex: Gulf Pub. Co, 1995.

[62] J. P. Holman, Heat transfer, 10th ed επιμ., Boston: McGraw Hill Higher Education, 2010, p. 725.

[63] A. M. Flynn, T. Akashige και L. Theodore, Kern's Process Heat Transfer, Wiley, 2019.

[64] K. C. Mills, «Fe - 316 Stainless Steel,» σε *Recommended Values of Thermophysical Properties for Selected Commercial Alloys*, 2002.

[65] S. O. Olatunji και L. M. Camacho, «Heat and Mass Transport in Modeling Membrane Distillation Configurations: A Review,» *Frontiers in Energy Research,* τόμ. 6, p. 130, 2018.

[66] F. A. Tobiesen, H. F. Svendsen και T. Mejdell, «Modeling of Blast Furnace CO2 Capture Using Amine Absorbents,» τόμ. 46, αρ. 23, σελ. 7811-7819, 2007.

[67] Z. Ying και C. Chau-Chyun, «Modeling CO2 absorption and desorption by aqueous monoethanolamine solution with Aspen rate-based model,» τόμ. 37, p. 1584 – 1596, 2013.

[68] C.-Y. Tsai, A. G. Dixon, W. R. Moser και Y. H. Ma, «Dense Perovskite Membrane Reactors for Partial oxidation of methane to syngas,» τόμ. 43, αρ. S11, σελ. 2741-2750, 1997.

[69] Y. Zhang, Q. Li, P. Shen, Y. Liu, Z. Yang, W. Ding και X. Lu, «Hydrogen amplification of coke oven gas by reforming of methane in a ceramic membrane reactor,» *International Journal of Hydrogen Energy,* τόμ. 33, αρ. 13, σελ. 3311-3319, 2008.

[70] M. Rohde, G. Schaub, S. Khajavi, J. Jansen και F. Kapteijn, «Fischer–Tropsch synthesis with in situ H2O removal – Directions of membrane development,» *Microporous and Mesoporous Materials,* τόμ. 115, αρ. 1-2, σελ. 123-136, 2008.

[71] J.-P. Lange, «Methanol synthesis: a short review of technology improvements,» τόμ. 64, αρ. 1-2, σελ. 3-8, 1 2001.

[72] M. P. Mohd Mu'Izzuddin, N. Azmi και K. K. Lau, «Emerging Solvent Regeneration Technologies for CO2 Capture through Offshore Natural Gas Purification Processes,» *Sustainability,* τόμ. 14, αρ. 7, σελ. 4350, 2022.