



ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Τομέας: Θερμότητας

Επιβλέπων: Σωτήριος Καρέλλας , Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα 2023

--κενή σελίδα--

Έχω διαβάσει και κατανοήσει τους κανόνες για τη λογοκλοπή και τον τρόπο σωστής αναφοράς των πηγών που περιέχονται στον οδηγό συγγραφής Διπλωματικών Εργασιών. Δηλώνω ότι, από όσα γνωρίζω, το περιεχόμενο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι προϊόν δικής μου εργασίας και υπάρχουν αναφορές σε όλες τις πηγές που χρησιμοποίησα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτή τη Διπλωματική εργασία είναι του συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών ή του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Σπυρίδων Ντελής

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
ABSTRACT	8
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ.....	9
1. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	10
1.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	10
1.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	10
1.2.1 ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΜΟΡΦΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΠΟΥ ΑΠΟΘΗΚΕΥΕΤΑΙ	10
1.2.2 ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΙΣΧΥ ΤΟΥΣ	10
1.2.3 ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟΝ ΧΡΟΝΟ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΦΟΡΤΙΣΗΣ	11
1.3 ΤΑ ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	13
1.3.1 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΜΕ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ.....	13
1.3.2 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΜΕΣΩ ΑΝΤΛΗΣΗΣ ΝΕΡΟΥ-ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΤΛΗΣΙΟΤΑΜΙΕΥΣΗΣ.....	15
1.3.3 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΜΕΝΟΥ ΑΕΡΑ CAES	16
1.3.4 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΕ ΑΕΡΙΟ ΚΑΥΣΙΜΟ	17
ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΜΕ ΥΔΡΟΓΟΝΟ	18
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ SNG	20
2. ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ SNG.....	21
2.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΑΠΟ H ₂ ΚΑΙ CO ₂	21
2.2 ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΓΙΑ ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗ.....	22
2.2.1 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO ₂ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΑΠΟ ΤΟΝ ΑΕΡΑ (Direct Air Capture (DAC))	22
2.2.2 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO ₂ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ(Post-Combustion)	23
2.2.3 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO ₂ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ (Pre-Combustion)	26
2.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	29
2.4 ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ	30
2.5 ΕΝΑΣ ΑΛΛΟΣ ΤΡΟΠΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΒΑΚΤΗΡΙΩΝ	31
3 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ASPEN PLUS.....	32
3.1 ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ ΤΟ ASPEN PLUS.....	32

3.1.1 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΟ ASPEN PLUS.....	33
3.2 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ	33
3.2.1 ΧΡΗΣΙΜΑ ΜΕΓΕΘΗ	33
ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	33
ΑΠΟΔΟΣΗ (YIELD) ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗ	34
ΕΠΙΛΕΚΤΗΚΟΤΗΤΑ (SELECTIVITY) ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ.....	34
Η ΩΡΙΑΙΑ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΧΩΡΟΥ ΤΟΥ ΑΕΡΙΟΥ (GAS HOURLY SPACE VELOCITY-GHSV) .	34
Η ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑ PURITY.....	35
3.2.2 ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ	35
ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ	35
ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΓΙΑ ΤΟ ASPEN PLUS.....	36
<i>ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ</i>	36
<i>ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΣ K_{eq}</i>	36
<i>ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΚΑΤΑΛΥΤΗ</i>	38
ΕΠΙΒΕΒΑΙΩΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΒΑΣΗ ΤΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ	38
3.3 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	46
3.3.1 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΕΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ CO ₂	46
ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	46
ΠΡΩΤΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ.....	47
ΔΕΥΤΕΡΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ.....	51
ΕΠΙΛΟΓΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	54
3.3.2 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΥΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ CO ₂	57
ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	57
ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	59
ΕΠΙΛΟΓΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΕΙΑΣ	65
3.3.3 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΥΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΜΕ ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΝΕΡΟΥ	71
ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	71
ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	72
ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ	81
ΕΠΙΛΟΓΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	84
3.3.4 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΥΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΜΕ ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑ	90

ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	90
ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	91
ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ	100
ΕΠΙΛΟΓΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	103
3.3.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ	108
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	110
4.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	110
4.2. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	111
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	112
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	115
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	116

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η περιβαλλοντική και οικονομική κρίση που βιώνει ο πλανήτης καθιστούν την πρόσβαση σε πράσινες και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας περισσότερο απαραίτητη από ποτέ. Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει τα τελευταία χρόνια σε μια ραγδαία ανάπτυξη των τεχνολογιών αξιοποίησης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) οι οποίες αυξάνουν συνεχώς την ενεργειακή συνεισφορά τους. Παρ' όλη όμως την ανάπτυξη που έχουν σημειώσει οι ΑΠΕ η συμβολή τους στην ενεργειακή κάλυψη παραμένει ακόμα περιορισμένη. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στην έλλειψη των κατάλληλων τεχνολογιών αποθήκευσης όπου θα διαχειριστούν την στοχαστικότητα των ΑΠΕ, και ταυτόχρονα τεράστια ποσά ενέργειας. Κατά καιρούς έχουν προταθεί διάφοροι τρόποι αποθήκευσης ενέργειας όπως συστήματα μπαταριών, αντλησιοταμίευση, συστήματα αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα, υδρογόνο κ.α. Σε αυτήν την διπλωματική θα μελετηθεί μια καινοτόμος μέθοδος αποθήκευσης που μετατρέπει την πλεονάζουσα ενέργεια σε αέριο συνθετικό μεθάνιο (Synthetic Natural Gas-SNG). Η μέθοδος αυτή μελετάται γιατί αποτελεί τον τρόπο αποθήκευσης που έχει την δυνατότητα να αποθηκεύει τα μεγαλύτερα ποσά ενέργειας για το μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Για την μοντελοποίηση χρησιμοποιείται το λογισμικό Aspen Plus με την βοήθεια του οποίου μοντελοποιούνται οι χημικές κινητικές των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, οι ίδιοι οι αντιδραστήρες καθώς και διάφορες διατάξεις αντιδραστήρων. Οι χημικές κινητικές της μεθανοποίησης βρέθηκαν από την μελέτη κατάλληλων δημοσιεύσεων της βιβλιογραφίας. Η αναλυτικότερη διάρθρωση της διπλωματικής μας δίνεται παρακάτω:

Στο κεφάλαιο 1 γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση των τρόπων αποθήκευσης ενέργειας που υπάρχουν προκειμένου να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα στοχαστικότητας των ΑΠΕ που αναφέρθηκε παραπάνω και γίνεται εισαγωγή στην ιδέα του Power to gas.

Στο κεφάλαιο 2 γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση του τρόπου λειτουργίας της μεθανοποίησης όπου αναφέρονται χαρακτηριστικά που αφορούν τον καταλύτη, τον αντιδραστήρα κ.α. Επίσης αναφέρονται τρόποι εύρεσης του διοξειδίου του άνθρακα που θα χρειαστεί για την μεθανοποίηση.

Στο κεφάλαιο 3 δίνονται αναλυτικές πληροφορίες για το μοντέλο χημικής κινητικής και τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η μοντελοποίηση στο ASPEN PLUS. Αναλυτικότερα παρουσιάζονται οι εξισώσεις χημικής κινητικής με βάση τις οποίες μοντελοποιείται η μεθανοποίηση για τις οποίες γίνονται οι κατάλληλοι υπολογισμοί των κινητικών παραμέτρων προκειμένου να δημιουργηθεί το μοντέλο χημικής κινητικής στο Aspen Plus. Έπειτα δίνονται οι κατάλληλες πληροφορίες για την μοντελοποίηση των εγκαταστάσεων μεθανοποίησης στο Aspen Plus. Εξετάζονται πολλές πιθανές περιπτώσεις και συνδυασμοί με ένα και δύο αντιδραστήρες.

Λέξεις Κλειδιά:

Συστήματα αποθήκευσης ενέργειας, power-to-gas, συνθετικό φυσικό αέριο, μοντέλο χημικής κινητικής, αντιδραστήρες, καταλύτης, μεθανοποίηση, αφαίρεση νερού, ανακυκλοφορία,

ABSTRACT

The environmental and economic crisis currently experienced on our planet underscores the increasing importance of accessing green and renewable energy sources. In recent years, this awareness has spurred a rapid development of technologies aimed at harnessing renewable energy sources (RES), leading to a continuous augmentation of their energy contribution. Despite this growth, the overall impact of RES on energy coverage remains constrained, primarily due to the absence of suitable storage technologies capable of managing the inherent variability of RES while handling substantial energy quantities. Various ways of energy storage have been proposed from time to time, such as battery systems, pumped storage, compressed air storage systems, hydrogen, etc. In this thesis, an innovative storage method will be studied that converts excess energy into synthetic natural gas (SNG). This method is being studied because it is the storage method that has the ability to store the largest amounts of energy for the longest period of time. The chemical kinetics of the reactions are being modeled using Aspen Plus software. Both the reactors and various reactor configurations are simulated using Aspen Plus. The chemical kinetics of methanation were determined through a thorough review of pertinent literature.

The structure of this thesis is outlined in detail as follows:

Chapter 1 presents a literature review of existing energy storage methods, with a focus on addressing the stochasticity issue of RES mentioned earlier. An introduction to the concept of Power to Gas is also provided.

Chapter 2 conducts a bibliographic review of the methanation process, covering catalysts, reactor specifications, and methods of sourcing CO₂ for the process.

Chapter 3 furnishes comprehensive information on the chemical kinetics model and its implementation in ASPEN PLUS. It includes the chemical kinetics equations underlying methanation, as well as details on their modeling in Aspen Plus. The appropriate calculations for determining kinetic parameters are also outlined. Subsequently, the thesis provides guidance on modeling methanation plants in Aspen Plus, considering numerous potential scenarios and combinations involving one or two reactors.

Keywords:

Energy storage systems, power-to-gas, synthetic natural gas, chemical kinetics model, reactors, catalyst, methanation, water removal, recirculation,

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

X_{CO_2} : Ποσοστό μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα

Y_{CH_4} : Απόδοση (Yield) του μεθανίου από την μεθανοποίηση

S_{CH_4} : Επιλεκτικότητα (Selectivity) του μεθανίου

$GHSV$: Η ωριαία ταχύτητα χώρου του αερίου

\dot{V} : Η ογκομετρική παροχή του αερίου

\dot{V}_{stp} : Η ογκομετρική παροχή αερίου ανοιγμένη σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας

Pu_{CH_4} : Η καθαρότητα μεθανίου στην έξοδο

r_{CH_4} : Ο ρυθμός εξέλιξης της αντίδρασης μεθανοποίησης

$p_{CH_4}, p_{CO_2}, p_{H_2O}, p_{H_2}$: Η μερική πίεση του εκάστοτε στοιχείου CH_4, CO_2, H_2O, H_2 .

T_1 : Θερμοκρασία λειτουργίας πρώτου αντιδραστήρα.

T_2 : Θερμοκρασία λειτουργίας δεύτερου αντιδραστήρα

T_w : Θερμοκρασία αφαίρεσης νερού.

1. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Τα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας αποθηκεύουν-διατηρούν την πλεονάζουσα ενέργεια την οποία απελευθερώνουν στο σύστημα όταν χρειάζεται. Στην ουσία τα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας είναι μετατροπείς ενέργειας, δηλαδή κατά την λειτουργία τους λαμβάνει χώρα “η διαδικασία μετατροπής μιας μορφής ενέργειας(ηλεκτρικής ως επί το πλείστον) σε ενέργεια άλλης μορφής και την αποθήκευσή της ώστε όταν χρειάζεται η αποθηκευμένη ενέργεια μετατρέπεται ξανά σε ηλεκτρική και χρησιμοποιείται” (Καραδήμος Δημήτριος Καραφουλίδης Αλέξανδρος Στυλιανός, 2017)

1.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

1.2.1 ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΜΟΡΦΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΠΟΥ ΑΠΟΘΗΚΕΥΕΤΑΙ

Οι διάφορες μορφές στις οποίες μετατρέπεται και αποθηκεύεται η ηλεκτρική ενέργεια είναι οι ακόλουθες:

- Χημική μορφή (π.χ. συστήματα μπαταριών)
- Σε μηχανική μορφή (π.χ. σφόνδυλοι)
- Υπό μορφή ηλεκτροστατικού πεδίου, λόγω διαφορετικού ηλεκτρικού φορτίου στους οπλισμούς (υπερ-πυκνωτές).
- Υπό μορφή μαγνητικού πεδίου (υπεραγωγίμο μαγνητικό σύστημα ενεργειακής αποθήκευσης).
- Υπό μορφή πεπιεσμένου αέρα (συστήματα αποθήκευσης ενέργειας συμπιεσμένου αέρα).
- Σε υδραυλική μορφή (συστήματα αντλησιοταμίευσης). (Σαγάνη Αγγελική, 2009)
- Μετατροπή σε αέριο power-to-gas (π.χ. μετατροπή σε υδρογόνο , μεθάνιο).

1.2.2 ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΙΣΧΥ ΤΟΥΣ

Ανάλογα με την χωρητικότητα και την ισχύ τους, δηλαδή τα ποσά ενέργειας που μπορούν να αποθηκεύσουν και να αποδώσουν τα συστήματα αποθήκευσης διακρίνονται ως εξής (PK-Energy Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, 2023):

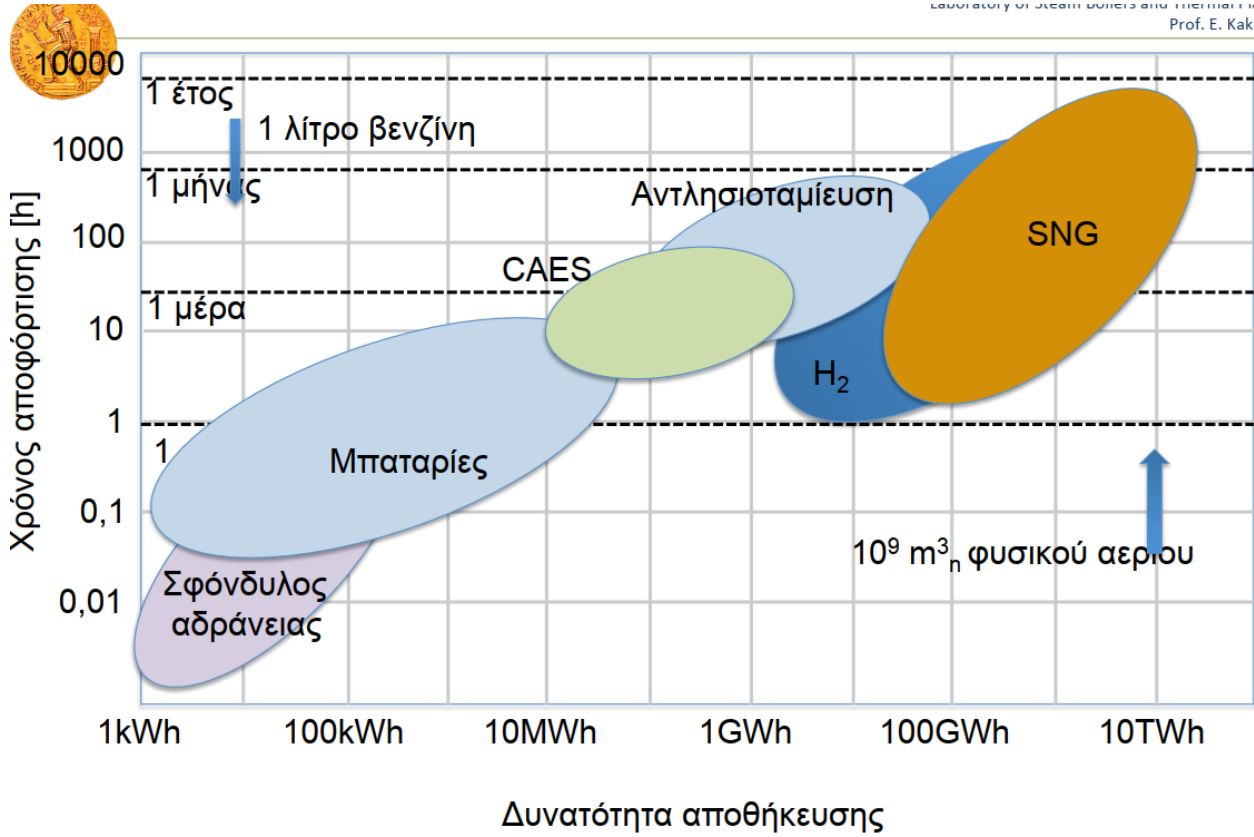
- Αποθήκευση μεγάλης κλίμακας και αποθήκευση δικτύου: Τα συστήματα αυτά μπορούν να αποδώσουν ενέργεια με ισχύ της τάξης των GW,MW. Η χωρητικότητα αυτών των συστημάτων είναι της τάξης των GWh,MWh. Τέτοια συστήματα χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση ενέργειας από ΑΠΕ. Μερικά από αυτά τα συστήματα που θα αναφερθούν παρακάτω είναι τα συστήματα αντλησιοταμίευσης καθώς και τα συστήματα συμπιεσμένου αέρα.
- Αποθήκευση μικρής κλίμακας: Είναι συστήματα της τάξεως των KW (Χωρητικότητα σε kWh) χρησιμοποιούνται στον οικιακό τομέα από τους καταναλωτές. Τέτοια

συστήματα για παράδειγμα είναι οι μπαταρίες που υπάρχουν στα κινητά μας τηλέφωνα. Αυτού του είδους τα συστήματα δεν θα μελετηθούν στην παρούσα εργασία.

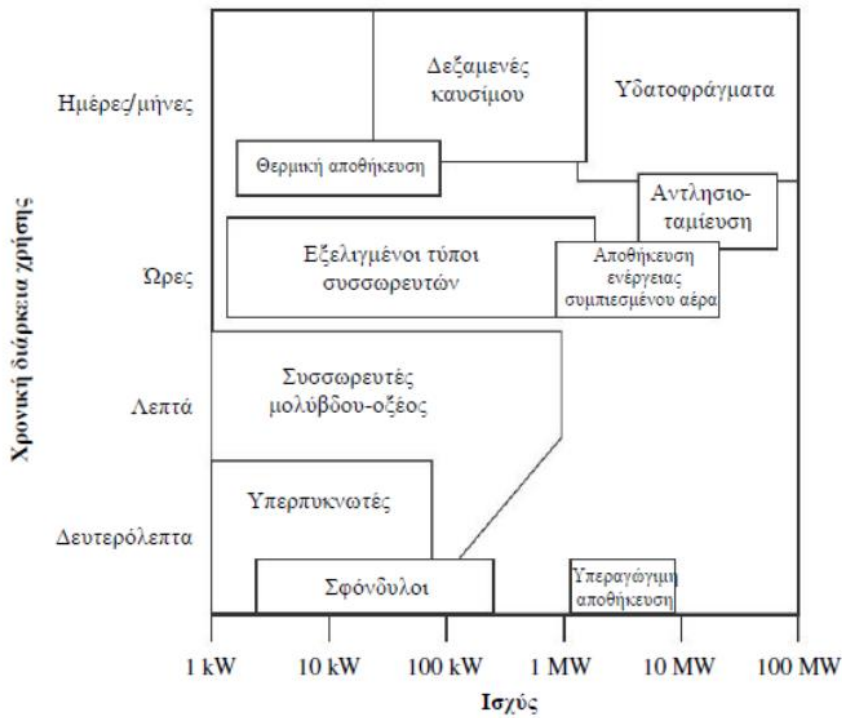
1.2.3 ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟΝ ΧΡΟΝΟ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΦΟΡΤΙΣΗΣ

- Διατάξεις βραχυπρόθεσμης αποθήκευσης: Οι διατάξεις αυτές μπορούν να ανταποκρίνονται σε αιτήματα για μικρά χρονικά διαστήματα. Ο χρόνος αποφόρτισης τέτοιων συσκευών είναι μερικά λεπτά ή ακόμα και δευτερόλεπτα. Οι διατάξεις αυτές εφαρμόζονται για να βελτιώσουν την ποιότητα ισχύος στα ηλεκτρικά συστήματα και συγκεκριμένα για να διατηρήσουν σταθερή την τάση κατά την ενεργειακή συνεισφορά, σε περιπτώσεις βυθίσεων ή κυματισμών. Τέτοιες διατάξεις είναι οι σφόνδυλοι, οι πυκνωτές, οι συνήθεις μπαταρίες και τα υπεραγώγιμα μαγνητικά συστήματα ενεργειακής αποθήκευσης (Superconducting Magnetic Energy Storage, SMES). Σε αυτό το κεφάλαιο δεν θα παρουσιαστούν αυτοί οι τύποι διατάξεων αποθήκευσης
- Διατάξεις μακροπρόθεσμης αποθήκευσης οι οποίες είναι κυρίως μεγάλες, κεντρικές εγκαταστάσεις και έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν και να παρέχουν την ηλεκτρική ενέργεια για μεγάλες χρονικές περιόδους. Χρησιμοποιούνται σε μεγάλης κλίμακας συστήματα και είναι κατάλληλες για εφαρμογές εξομάλυνσης φορτίων, καθώς και για την αποθήκευση της πλεονάζουσας από ΑΠΕ ενέργειας. Οι διατάξεις αυτές μπορούν να αποθηκεύουν και να παρέχουν την ηλεκτρική ενέργεια κατά τη διάρκεια ωρών ή ημερών όπου η παραγωγή από ΑΠΕ μπορεί να μην αρκεί να καλύψει την ζήτηση. Για παράδειγμα θα μπορούσαν να αποδίδουν όλη την νύκτα την πλεονάζουσα ενέργεια που αποθηκεύτηκε από Φ/Β συστήματα κατά την διάρκεια της μέρας (Σαγάνη Αγγελική, 2009)

Παρακάτω ακολουθεί γράφημα με τους τρόπους αποθήκευσης ενέργειας όπου παρουσιάζεται καθένα από τα κριτήρια που αναφέρθηκαν παραπάνω.



Γράφημα 1 Συστήματα αποθήκευσης ενέργειας (Καρέλλας Σωτήριος, 2023)



Γράφημα 2 Συστήματα αποθήκευσης ενέργειας (Σταυρακάκης Γεώργιος, 2020)

1.3 ΤΑ ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

1.3.1 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΜΕ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Πλέον δεν γίνεται λόγος για τις μπαταρίες μικρής τάσης που είναι διαθέσιμες στην καθημερινή ζωή, αλλά για μεγάλα συστήματα μεγάλων συστοιχιών συσσωρευτών ενέργειας. Βέβαια ο τρόπος λειτουργίας παραμένει και στις δύο περιπτώσεις ίδιος. Τα κυριότερα στοιχεία μιας μπαταρίας-συσσωρευτή με τα οποία γίνεται η παραπάνω μετατροπή είναι τα ηλεκτρόδια και ο ηλεκτρολύτης. Πιο συγκεκριμένα κατά την αποθήκευση ενέργειας “ Το αρνητικό ηλεκτρόδιο ή αλλιώς άνοδος, παρέχει ηλεκτρόνια στο εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα/φορτίο και οξειδώνεται κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Ακολουθως, το θετικό ηλεκτρόδιο, ή αλλιώς κάθοδος, δέχεται τα ηλεκτρόνια και κατά συνέπεια μειώνεται το θετικό του φορτίο κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Ο ηλεκτρολύτης παρέχει το μέσο για την μεταφορά των ηλεκτρονίων μεταξύ ανόδου και καθόδου.” (Σαγάνη Αγγελική, 2009). Σέ ένα σύστημα μπαταριών συνήθως υπάρχουν πολλοί συσσωρευτές οι οποίοι συνδέονται είτε σε σειρά είτε παράλληλα προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή παραγόμενη τάση. Γενικότερα οι τύποι συσσωρευτών που χρησιμοποιούνται είναι:

- Αλκαλικές μπαταρίες: Οι αλκαλικές μπαταρίες χωρίζονται σε τρεις τύπους (Σαγάνη Αγγελική, 2009)
 - Μπαταρίες νικελίου καδμίου (NiCd)
 - Μπαταρίες νικελίου-υδρίδιου μετάλλου (NiMH)
 - Μπαταρίες νικελίου ψευδαργύρου(NiZn)

Το κοινό και των τριών τύπων αυτών αλκαλικών μπαταριών είναι ότι χρησιμοποιούν το ίδιο υλικό για το θετικό ηλεκτρόδιο(υδροξείδιο του νικελίου) και για τον ηλεκτρολύτη (υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου με υδροξείδιο του λιθίου αντίστοιχα). Η διαφοροποίησή τους έγκειται μόνο όσον αφορά στο υλικό του αρνητικού ηλεκτρόδιου. Από τους τρεις παραπάνω τύπους αλκαλικών μπαταριών εδώ ενδιαφέρον παρουσιάζουν μόνο οι μπαταρίες NiCd οι οποίες είναι και οι μόνες που χρησιμοποιούνται για αποθήκευση ενέργειας από ΑΠΕ (Σαγάνη Αγγελική, 2009). Η απόδοση των μπαταριών NiCd είναι αρκετά χαμηλή και κυμαίνεται από 60-70% (European Association of Storage of Energy (E.A.S.E), 2020). Η ενεργειακή πυκνότητα των μπαταριών αυτών κυμαίνεται από 30-70 MWh/kg (European Association of Storage of Energy (E.A.S.E), 2020). Το κόστος αυτών των μπαταριών κυμαίνεται στα 400-700€/kWh (European Association of Storage of Energy (E.A.S.E), 2020).

- μπαταρίες εμβάπτισης μόλυβδου – οξέος: Εφευρέθηκαν το 1859 από τον Γάλλο φυσικό Gaston Planté και αποτελούν τον παλαιότερο τύπο επαναφορτιζόμενων μπαταριών. Χρησιμοποιούνται ευρέως σε συμβατικά οχήματα με κινητήρα

εσωτερικής καύσης. Έχουν χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα που κυμαίνεται γύρω στις 30 Wh/kg (Σαγάνη Αγγελική, 2009) και ψηλή πυκνότητα ισχύος γύρω στα 180 W/kg (Σαγάνη Αγγελική, 2009). Επίσης είναι αρκετά φθηνές σε σχέση με τις μπαταρίες NiCd καθώς το κόστος τους ανέρχεται στα 200-220 \$/kWh (U.S Department of Energy, 2020). Τα κύρια μειονεκτήματά τους είναι η χαμηλή απόδοση και η μικρότερη διάρκεια ζωής σε σύγκριση με άλλους συσσωρευτές. “Στην ΕΕ, το 99 % των συσσωρευτών μόλυβδου-οξέος των αυτοκινήτων ανακυκλώνεται” (Ευρωπαϊκό Ελεγκτικό Συνέδριο, 2019) γεγονός που καθιστά την τεχνολογία αυτή βιώσιμη.

- μπαταρία νατρίου – θείου (NaS): Πρόκειται για τον πιο εξελιγμένο τύπο μπαταριών. Έχουν πολύ υψηλή ενεργειακή πυκνότητα(206 Wh/kg (European Association of Storage of Energy (E.A.S.E), 2020) 150-240 Wh/Kg (Σαγάνη Αγγελική, 2009)). Επίσης έχουν πολύ μεγάλη διάρκεια ζωής(4500 κύκλους (European Association of Storage of Energy (E.A.S.E), 2020)). Γενικά έχουν καλή απόδοση της τάξης του 70-80% (European Association of Storage of Energy (E.A.S.E), 2020). Ένα ακόμα αξιόλογο χαρακτηριστικό αυτών των μπαταριών είναι ότι έχουν πάρα πολύ μικρό χρόνο εκφόρτισης της τάξης των millisecond. Από όλα αυτά τα παραπάνω διαπιστώνεται ότι οι μπαταρίες Νατρίου- θείου μπορούν να τροφοδοτούν μεγάλα ποσά ενέργειας σε σύντομο χρονικό διάστημα. Για αυτό και άλλωστε καθίστανται κατάλληλες για την αποθήκευση αιολικής ενέργειας. Ήδη αυτή την περίοδο οι μπαταρίες “(NaS) χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές ποιότητας ισχύος (να βελτιώσουν δηλαδή την ποιότητα ισχύος του ηλεκτρικού δικτύου) ή σε εφαρμογές εξομάλυνσης αιχμών” (Σαγάνη Αγγελική, 2009)δηλαδή ακριβώς για τον λόγο που χρειάζεται.

Τέλος αξίζει να αναφερθούν και οι μπαταρίες λιθίου οι οποίες αν και δεν χρησιμοποιούνται ακόμα σε καμία εφαρμογή αποθήκευσης ενέργειας έχουν γενικά ευρεία χρήση. Ιδιαίτερη σημασία έχουν οι μπαταρίες ιόντων λιθίου (Li-ion) οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως σε ηλεκτρονικές συσκευές όπως Laptop κ.α. (Σαγάνη Αγγελική, 2009) Παρακάτω ακολουθεί αναλυτικός πίνακας όπου συγκρίνονται αναλυτικά οι παραπάνω τρεις τύποι μπαταριών που αναλύθηκαν εκτενώς(NiCd, Οξέος μόλυβδου, NaS).

Πίνακας 1 Συγκριτικός πίνακας διάφορων τύπων μπαταριών για διάφορα συστήματα αποθήκευσης μπαταριών

Χαρακτηριστικό	Τύπος μπαταρίας		
	NiCd	Οξέος μόλυβδου	NaS
Ενεργειακή πυκνότητα [Wh/kg]			
Κύκλοι ζωής	30-70	30	206
Κεφαλαιουχικές δαπάνες [€/KWh]	1000-5000	600-1000	Over 4500
Κεφαλαιουχικές δαπάνες [€/KW]	400-700	200-220[\$/kWh]	300-450

1.3.2 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΜΕΣΩ ΑΝΤΛΗΣΗΣ ΝΕΡΟΥ-ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΤΛΗΣΙΟΤΑΜΙΕΥΣΗΣ

Στα συστήματα αυτά η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε δυναμική ενέργεια του νερού και αντίστροφα. Η μετατροπή αυτή επιτυγχάνεται κάθε φορά με την μετακίνηση του νερού ανάμεσα από δύο ταμιευτήρες μεταξύ των οποίων υπάρχει μεγάλη υψομετρική διαφορά. Τον πάνω ταμιευτήρα και τον κάτω ταμιευτήρα. Πιο συγκεκριμένα όταν υπάρχει περίσσεια ηλεκτρικής ενέργειας χρησιμοποιούνται αντλίες προκειμένου το νερό να μετακινηθεί από τον κάτω προς τον άνω ταμιευτήρα, ενώ όταν υπάρχει έλλειψη ηλεκτρικής ενέργειας το νερό αφήνεται να πέσει από τον άνω ταμιευτήρα προς τον κάτω. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτήν την περίπτωση οι αντλίες που πριν μετακινούσαν το νερό προς τα πάνω πλέον λειτουργούν ως στρόβιλοι που παράγουν ηλεκτρική ενέργεια. Τα συστήματα αντλησιοταμίευσης έχουν βαθμό που κυμαίνεται από 65-80% με απώλειες να εντοπίζονται τόσο κατά την άντληση όσο και στην απόδοση ηλεκτρικής ενέργειας (Κατσανεβάκη Άννα, 2018). Επίσης όπως παρατηρήθηκε στο παραπάνω γράφημα 1 τα συστήματα αυτά έχουν την δυνατότητα να αποθηκεύουν μεγάλες ποσότητες ενέργειας οι οποίες διαφορετικά θα θέλαν εκατοντάδες χιλιάδες από τις μπαταρίες που αναφέρθηκαν παραπάνω προκειμένου να αποθηκευτούν. Για παράδειγμα “Η μονάδα αντλησιοταμίευσης «Nant de Drance», η οποία τέθηκε σε λειτουργία τον προηγούμενο μήνα, προσφέρει την ίδια αποθηκευτική ισχύ με 400.000 μπαταρίες ηλεκτρικών αυτοκινήτων” (Τράτσα Μάχη, 2022). Πιο συγκεκριμένα η δυναμικότητα αποθήκευσης των μονάδων αυτών κυμαίνεται από 100-3000 MW (Ευρωπαϊκό Ελεγκτικό Συνέδριο, 2019). Ύστερα ένα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η “γρήγορη εκκίνηση και διακοπή λειτουργίας του συστήματος εντός 30 δευτερολέπτων” (Ριμπάκης Αστέριος, 2018) καθώς επίσης και η ταχεία προσαρμογή της μονάδας στις αυξομειώσεις του φορτίου (Ζαρζαβατσάκης Κωνσταντίνος, 2021). Τέλος η αντλησιοταμίευση έχει και χαμηλό κόστος αποθήκευσης (Ζαρζαβατσάκης Κωνσταντίνος, 2021). Γενικότερα όπως διαπιστώθηκε η αντλησιοταμίευση έχει πάρα πολλά πλεονεκτήματα. Για αυτό άλλωστε “αποτελεί το 85 % της παγκόσμιας δυναμικότητας αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας” (Ευρωπαϊκό Ελεγκτικό Συνέδριο, 2019). Η αντλησιοταμίευση είναι επίσης διαδεδομένη και στην χώρα μας όπως θα δούμε στις παρακάτω εικόνες. Παρ όλα όμως τα πλεονεκτήματά της η αντλησιοταμίευση εμφανίζει και κάποια μειονεκτήματα. Το πρώτο και πιο προφανές είναι η εύρεση κατάλληλης τοποθεσίας. Αναλυτικότερα όπως αναφέρθηκε και στην αρχή η αντλησιοταμίευση για να υλοποιηθεί θέλει δύο ταμιευτήρες με μεγάλη υψομετρική διαφορά η οποία μπορεί να μην είναι πάντα διαθέσιμη. Αν και στην χώρα μας βέβαια λόγω του ορεινού χαρακτήρα της και της πληθώρας βουνών υπάρχουν πολλά τέτοια σημεία. Ένα άλλο σημαντικό μειονέκτημα της αντλησιοταμίευσης αποτελεί και το υψηλό κόστος κατασκευής (Ζαρζαβατσάκης Κωνσταντίνος, 2021) και συγκεκριμένα της κατασκευής των ταμιευτήρων ή οποία μάλιστα έχει και περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Βέβαια και αυτό το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί αν χρησιμοποιηθούν ήδη υπάρχοντες ταμιευτήρες υδροηλεκτρικών φραγμάτων. Συμπεραίνοντας η αντλησιοταμίευση αποτελεί αυτήν την στιγμή τον πιο διαδεδομένο και τον πιο υποσχόμενο τρόπο

αποθήκευσης ενέργειας με πληθώρα πλεονεκτημάτων και λίγα μειονεκτήματα που μπορούν ωστόσο να αντιμετωπιστούν.

Πίνακας 2 Πίνακας των μεγαλύτερων έργων αντλησιοταμίευσης στον κόσμο (Μάντζαρης Νίκος Χριστοπούλου Ιόλη, 2020)

Έργο	Χώρα	Ισχύς(GW)
Bath County	ΗΠΑ	3,003
Huizhou	Κίνα	2,448
Guangzhou	Κίνα	2,400
Dniester	Ουκρανία	2,268
La Muela	Ισπανία	2,000
Okutataragi	Ιαπωνία	1,932
Kannagawa	Ιαπωνία	1,880
Ludington	ΗΠΑ	1,872
Tianhuangping	Κίνα	1,836
Grand Maison Dam	Γαλλία	1,820

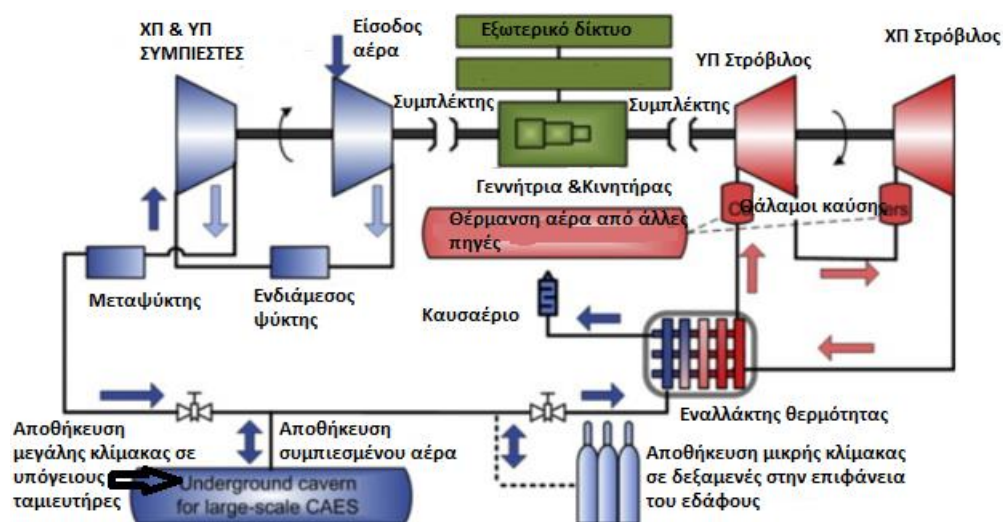


Εικόνα 1 Έργο αντλησιοταμίευσης στην Αμφιλοχία συνολικής εγκατεστημένης ισχύς 680 MW (παραγωγή) και 730 MW (άντληση) (Μαστοράκης Μιχάλης, 2022)

1.3.3 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΜΕΝΟΥ ΑΕΡΑ CAES

Στα συστήματα CAES η ενέργεια αποθηκεύεται χρησιμοποιώντας συμπιεσμένο αέρα. Συγκεκριμένα όταν υπάρχει περίσσεια ενέργειας στο σύστημα ο αέρας συμπιέζεται και μετέπειτα αποθηκεύεται σε υπόγειους ταμιευτήρες. Η πίεση αποθήκευσης είναι περίπου 75 bar (Θεοπούλου Ελένη, 2012) Όταν πάλι υπάρχει μεγάλη ανάγκη για κατανάλωση ενέργειας ο αέρας απελευθερώνεται από τον ταμιευτήρα και εκτονώνεται σε στροβίλους αφού πρώτα θερμανθεί από εξωτερική πηγή θερμότητας (η οποία συνήθως προέρχεται από την καύση ενός καυσίμου) ή ακόμα και με αναθέρμανση από

το ίδιο καυσαέριο που βγαίνει από τον στρόβιλο (Energy Storage Toolbox, χ.χ.). Με αυτό τον τρόπο παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Τα συστήματα CAES γενικά χρησιμοποιούνται για μεγάλης κλίμακας (50-300 MW (Θεοπούλου Ελένη, 2012)) και μεγάλης διάρκειας αποθήκευση καθώς ο συμπιεσμένος αέρας μπορεί να αποθηκευτεί για μήνες στους υπόγειους ταμειυτήρες. Επίσης ο βαθμός απόδοσης αυτών των συστημάτων είναι αρκετά καλός 80% (Θεοπούλου Ελένη, 2012). Παρ' όλα αυτά όμως και αυτή η τεχνολογία αποθήκευσης είναι αρκετά ακριβή ενώ επίσης απαιτεί και την ύπαρξη κατάλληλου γεωλογικού μετασχηματισμού προκειμένου να κατασκευαστεί ο ταμειυτήρας.



Εικόνα 2 Σύστημα CAES (Energy Storage Toolbox, χ.χ.)

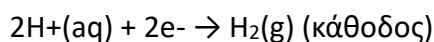
1.3.4 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΕ ΑΕΡΙΟ ΚΑΥΣΙΜΟ

Στις διεργασίες αποθήκευσης που θα περιγραφούν παρακάτω η πλεονάζουσα ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιείται προκειμένου να παραχθούν αέρια καύσιμα, δηλαδή προκύπτει power-to-gas ή γενικότερα χημικές ουσίες οπότε προκύπτουν power-to-x διεργασίες. Τα αέρια που παράγονται από τις power-to-gas και power-to-x διεργασίες είναι Carbon-Neutral δηλαδή δεν εκπέμπουν βλαβερές εκπομπές στο περιβάλλον. Επίσης τα αέρια στις power-to-gas διεργασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μια πληθώρα εφαρμογών οι οποίες απαντώνται τόσο στον τομέα των μεταφορών όσο και στον τομέα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Χρήση επίσης μπορεί να γίνει και στους οικιακούς καταναλωτές για θέρμανση. Επίσης οι POWER TO GAS διεργασίες χρησιμοποιούνται για την μακροχρόνια αποθήκευση των μεγαλύτερων ποσών ενέργειας. Ιδιαίτερα στις μέρες μας όπου η εγκατεστημένη ισχύς των ΑΠΕ αυξάνεται με απότομους ρυθμούς η ύπαρξη τέτοιων μονάδων αποθήκευσης ενέργειας καθίσταται

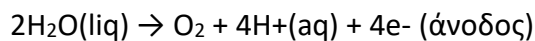
περισσότερο απαραίτητη από ποτέ προκειμένου να διατηρηθεί η σταθερότητα του δικτύου.

ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΜΕ ΥΔΡΟΓΟΝΟ

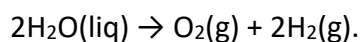
Αρχικά θα παρουσιαστούν κάποια στοιχεία για το υδρογόνο. Το υδρογόνο είναι το χημικό στοιχείο με το χημικό σύμβολο H και ατομικό αριθμό 1. Το υδρογόνο στην φύση απαντάται σε τρία ισότοπα το 1H 2H 3H . Το πιο διαδεδομένο φυσικό ισότοπο από τα παραπάνω είναι το 1H το οποίο συναντάται σε ποσοστό πάνω από 99%. Το υδρογόνο είναι άοσμο, άγευστο, άχρωμο και μη τοξικό. Επιπροσθέτως το υδρογόνο υπάρχει σε απόλυτη αφθονία στην φύση. Επίσης όταν καίγεται παράγει μόνο καθαρή ενέργεια και υδρατμούς μέσω της καύσης του με το οξυγόνο του αέρα, οπότε επιστρέφει στο περιβάλλον το νερό από το οποίο παράχθηκε. Η ενέργεια μάλιστα που παράγεται ($119,972 \text{ MJ/Kg}$) είναι σχεδόν διπλάσια ακόμα και από το φυσικό αέριο. Όλες οι παραπάνω ιδιότητες καθιστούν το υδρογόνο ως ιδανικό καύσιμο για όλες τις εφαρμογές. Αρχικά στις μεταφορές το υδρογόνο είναι ιδανικό για τους κινητήρες εσωτερικής καύσης, διότι οι ιδιότητες καύσης του, εξασφαλίζουν υψηλό βαθμό απόδοσης και απρόσκοπτη λειτουργία. Επίσης δίνεται η δυνατότητα στο υδρογόνο να χρησιμοποιηθεί μέχρι ένα ποσοστό στους αγωγούς φυσικού αερίου. Το υδρογόνο παράγεται με μια διαδικασία που ονομάζεται ηλεκτρόλυση στις κυψέλες καυσίμου. Πιο συγκεκριμένα με την χρήση ηλεκτρικής ενέργειας το νερό διαχωρίζεται στα συστατικά του το υδρογόνο και το οξυγόνο. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:



και

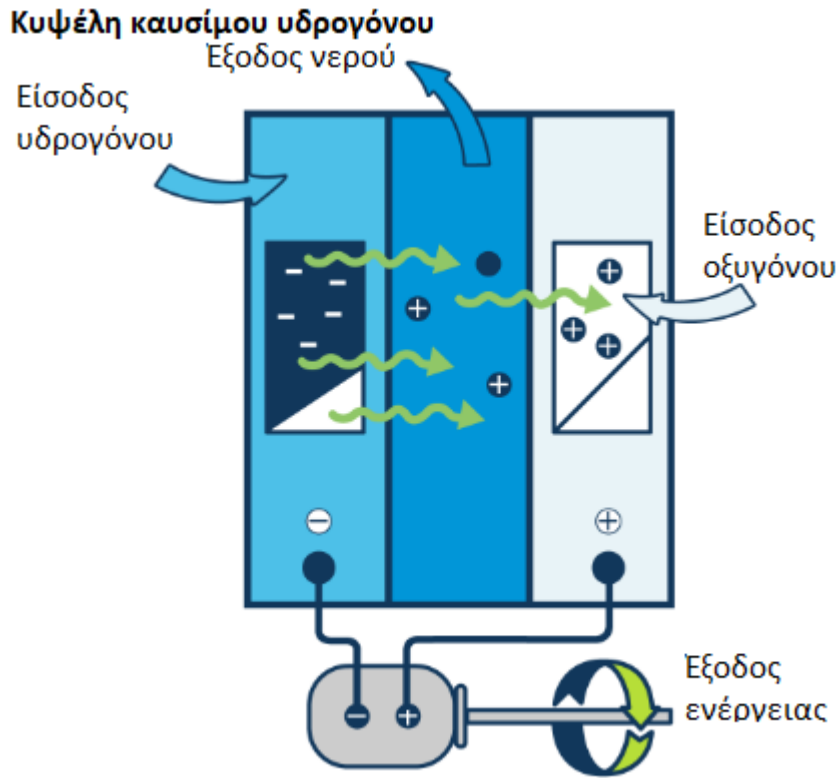


οι οποίες μας δίνουν το συνολικό μηχανισμό της ηλεκτρόλυσης



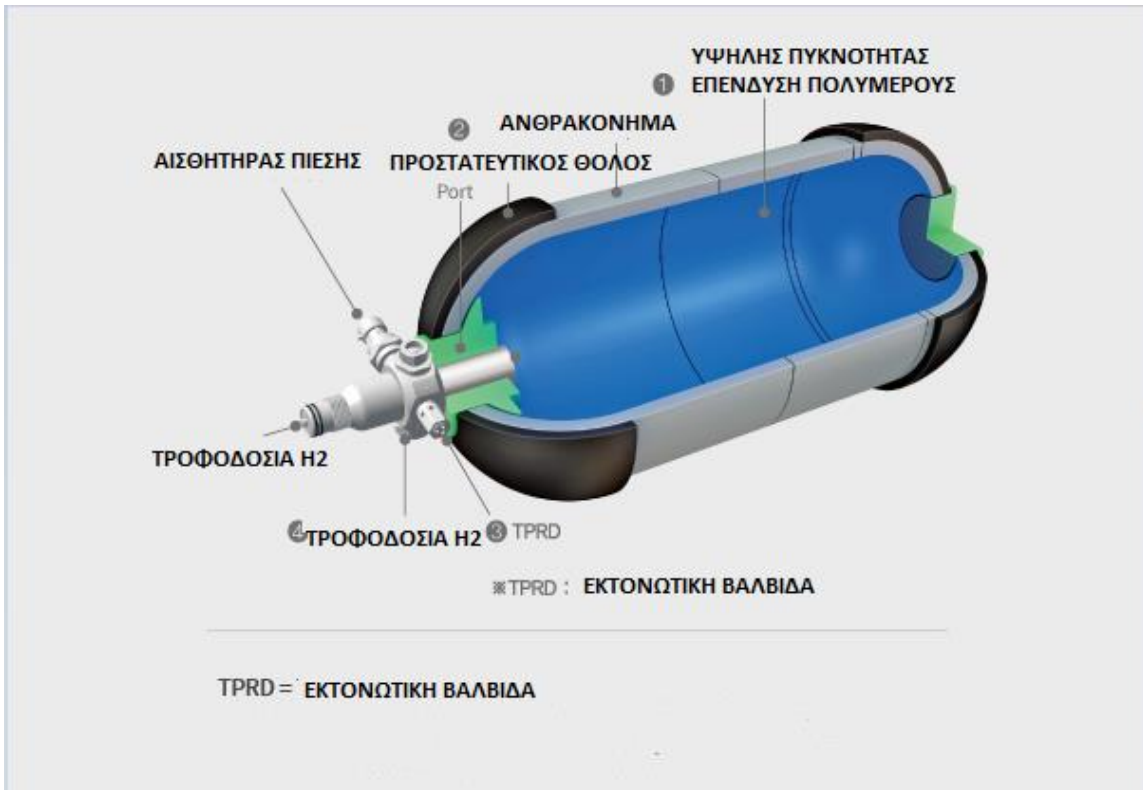
Για να λειτουργήσουν οι παραπάνω αντιδράσεις χρειάζεται ηλεκτρική ενέργεια. Η ενέργεια αυτή αποδίδεται στο σύστημά μας από την περίσσεια ενέργεια που διατίθεται και πρέπει να αποθηκευτεί. Η αποθήκευση του υδρογόνου μπορεί να γίνει είτε σε αέρια είτε σε υγρή μορφή. Η αποθήκευσή του ως αερίου γίνεται σε κατάλληλες δεξαμενές αποθήκευσης υψηλής πίεσης ($350\text{-}700 \text{ bar}$) (U.S. Department of Energy Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, 2023). Επίσης υπάρχει και η αποθήκευση του υδρογόνου σε υγρή μορφή προκειμένου να επιτευχθεί μια ικανοποιητικά μεγάλη πυκνότητα που θα επιτρέψει να αποθηκευτεί ικανή ποσότητα σε περιορισμένο χώρο. Για να επιτευχθεί αυτό πρέπει να υπάρξουν θερμοκρασίες κάτω του σημείου των $-252.8 \text{ }^\circ\text{C}$ όπου είναι και το σημείο βρασμού του στην μία ατμόσφαιρα (U.S. Department of Energy Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, 2023). Όπως γίνεται αντιληπτό η αποθήκευση του υδρογόνου δεν είναι εύκολη υπόθεση. Για αυτό και άλλωστε το κόστος των δεξαμενών αποθήκευσης είναι αρκετά υψηλό και θα πρέπει να μειωθεί αισθητά προκειμένου η

τεχνολογία αυτή να καταστεί τεχνολογικά αποδοτική (U.S. Department of Energy Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, 2023).



Source: Adapted from National Energy Education Development Project (public domain)

Εικόνα 3 Κύψελη καυσίμου υδρογόνου (U.S. Energy Information Administration (eia), n.d.)

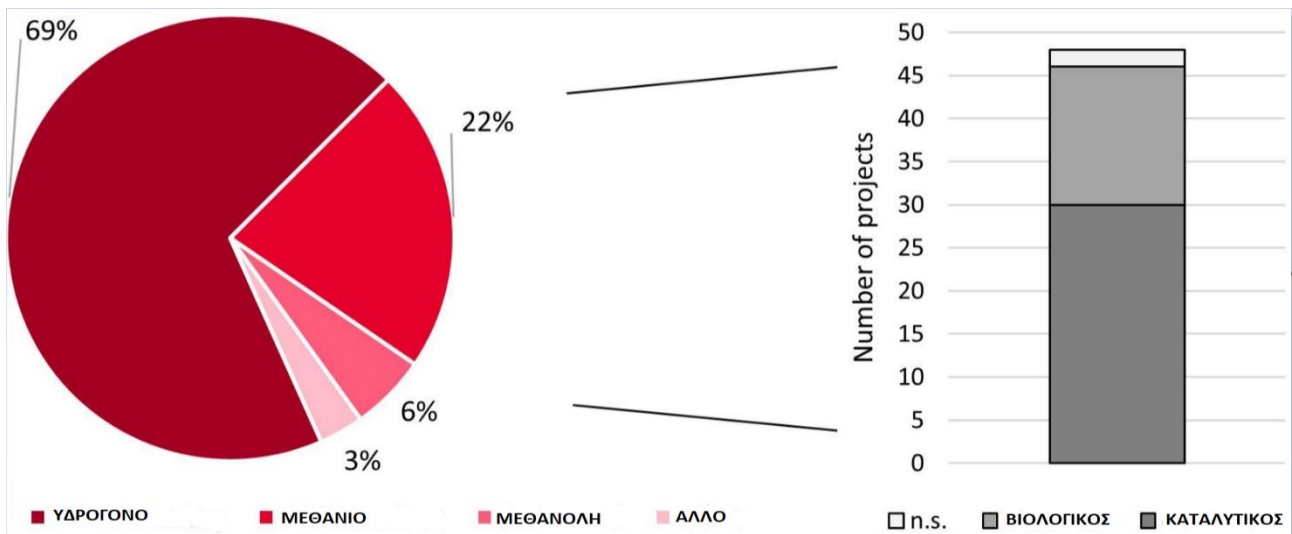


Εικόνα 4 Δεξαμενή αποθήκευσης υδρογόνου

ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ SNG

Η αποθήκευση υδρογόνου αποτελεί την κυριότερη μέθοδο αποθήκευσης power-to-x γενικότερα. Πιο συγκεκριμένα όπως φαίνεται στο παρακάτω γράφημα το υδρογόνο καταλαμβάνει περίπου 2/3 της power-to-x αποθήκευσης στην Ευρώπη (Wulf Christina Schreiber Andrea , 2020). Ωστόσο το υψηλό κόστος της αποθήκευσης του υδρογόνου σε κυψέλες καυσίμου πολλές φορές καθιστά την τεχνολογία μη ελκυστική. Για αυτό τον λόγο επίσης προτείνεται για αποθήκευση μεγάλης κλίμακας αντί το υδρογόνο να αποθηκεύεται να αντιδρά με διοξείδιο του άνθρακα προκειμένου να σχηματιστεί τεχνητό φυσικό αέριο (Synthetic Natural Gas SNG). Όπως είναι γνωστό το φυσικό αέριο αποτελεί πλέον το μόνο καύσιμο του οποίου η ενεργειακή συνεισφορά συνεχώς αυξάνεται και εισέρχεται όλο ένα και περισσότερο στην καθημερινή ζωή. Συνεπώς η παραγωγή ενός τέτοιου καυσίμου σε χώρες που δεν έχουν τα κατάλληλα κοιτάσματα καθίσταται σήμερα πιο απαραίτητη από ποτέ, προκειμένου να αποφευχθούν οι ολέθριες επιπτώσεις της ενεργειακής εξάρτισης. Ιδιαίτερα στην Ευρώπη όπου η εξάρτιση από το Ρωσικό αέριο έχει προκαλέσει ραγδαία άνοδο των τιμών και είναι ένα από τα κυριότερα αίτια του πληθωρισμού η ανάγκη αυτή βιώνεται καθημερινά. Για αυτό τον λόγο τη μεγαλύτερη μερίδα μετά το υδρογόνο στα POWERTOx projects έχει το SNG.

Αναλυτικές πληροφορίες για τα συστήματα SNG θα ακολουθήσουν αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο όπου θα επεξηγηθούν οι αντιδράσεις που γίνονται και η κινητική τους. Καθώς και άλλα τεχνικά χαρακτηριστικά των μονάδων SNG.

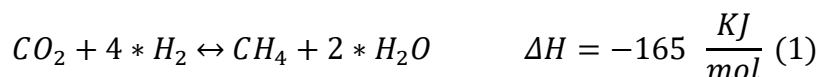


Γράφημα 3 Έργα POWERTOx στην Ευρώπη. Διαπιστώνεται ότι τη μερίδα του λέοντος την έχει το υδρογόνο και μετά ακολουθεί με σημαντική διαφορά από τις υπόλοιπες ουσίες το τεχνητό φυσικό αέριο SNG (Wulf Christina Schreiber Andrea , 2020)

2. ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ SNG

2.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΑΠΟ H₂ ΚΑΙ CO₂

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η σύνθεση του μεθανίου προέρχεται από την αντίδραση του διοξειδίου του άνθρακα και του υδρογόνου. Η αντίδραση με την οποία επιτυγχάνεται αυτή η μετατροπή ονομάζεται αντίδραση Sabatier προς τιμή του Γάλλου χημικού Paul Sabatier. Αξίζει να σημειωθεί ότι για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση Sabatier γενικά χρειάζεται να υπάρχουν υψηλές θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 200-400 °C και πιέσεις από 1-30 bar (Perez Susana et.al, 2019) ενώ επίσης κατά την αντίδραση προστίθεται ο καταλύτης νικελίου. Επίσης ένα άλλο χαρακτηριστικό της αντίδρασης Sabatier είναι ότι είναι έντονα εξώθερμη. Παρακάτω ακολουθεί ο αναλυτικός τύπος της αντίδρασης Sabatier.



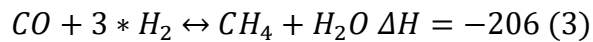
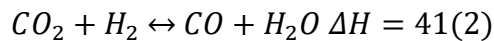
Η αντίδραση Sabatier βέβαια δεν είναι η μόνη αντίδραση που λαμβάνει χώρα όταν αντιδρούν το διοξείδιο του άνθρακα με το υδρογόνο. Γενικά κατά την μεθανοποίηση λαμβάνει χώρα ένας πολύπλοκος μηχανισμός πολλών αντιδράσεων όπου μια από αυτές είναι και η αντίδραση Sabatier. Ο μηχανισμός των αντιδράσεων που φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (Xing Yi , Ma Zhiliang et.al, 2020).

Πίνακας 3 Πίνακας μηχανισμού μεθανοποίησης (Xing Yi , Ma Zhiliang et.al, 2020)

Αντίδραση	$\Delta H_R^{298 K} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	Όνομα αντίδρασης
$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	41	Αντίστροφη μετατόπιση νερού (RWGS)
$CO + 3 * H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-206	Μεθανοποίηση του CO
$2 * CO + 2 * H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$	-247	Αντίστροφη ξηρή αναμόρφωση
$CO_2 + 4 * H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2 * H_2O$	-165	Μεθανοποίηση CO ₂ -Sabatier
$2 * CO \leftrightarrow C + CO_2$	-172	Αντίδραση Boudouard
$CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O$	-131	Μείωση CO
$CO_2 + 2 * H_2 \leftrightarrow C + 2 * H_2O$	-90	Μείωση CO ₂
$CH_4 \leftrightarrow C + 2 * H_2$	-75	Πυρόλυση μεθανίου

Αξίζει να σημειωθεί ότι κάποιες από τις παρακάτω αντιδράσεις είναι πολύ γρήγορες, δηλαδή δευτερεύουσας σημασίας και για αυτό δεν θα συμπεριλαμβάνονται στα μοντέλα χημικής κινητικής :

Οι κυριότερες λοιπόν αντιδράσεις που συμπεριλαμβάνονται μαζί με την Sabatier στα μοντέλα χημικής κινητικής είναι οι εξής:



Αξίζει να αναφερθεί ότι αν προστεθούν οι αντιδράσεις 2,3 σύμφωνα με τον νόμο του Hess τότε δίνεται η αντίδραση 1 δηλαδή η Sabatier. Αυτό δηλώνει ότι το μεθάνιο μπορεί να παραχθεί είτε άμεσα από την Sabatier είτε από τις αντιδράσεις 2,3 όπου το μονοξείδιο του άνθρακα(CO) αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν.

2.2 ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΓΙΑ ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗ

Στην προηγούμενη υπό ενότητα έγινε εκτενής αναφορά για το πώς παράγεται το μεθάνιο από υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Στο κεφάλαιο δύο επεξηγήθηκαν οι τρόποι με τους οποίους μπορεί να παραχθεί υδρογόνο, ωστόσο δεν έγινε καμία αναφορά στους τρόπους με τους οποίους θα ληφθεί το διοξείδιο του άνθρακα. Για αυτό στο παρόν υπό κεφάλαιο θα παρουσιαστούν συνοπτικά οι τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα(Carbon Capture Storage(CCS)) που υπάρχουν.

Τα συστήματα αυτά μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής γενικά κατηγορίες (CCS4CEE, 2023):

- Διαχωρισμός και δέσμευση CO₂ απευθείας από τον αέρα (Direct Air Capture (DAC))
- Διαχωρισμός και δέσμευση CO₂ μετά την καύση (Post-Combustion)
- Διαχωρισμός και δέσμευση CO₂ πριν την καύση (Pre-Combustion)

Παρακάτω καθένα από τα συστήματα αυτά αναπτύσσεται αναλυτικά

2.2.1 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO₂ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΑΠΟ ΤΟΝ ΑΕΡΑ (Direct Air Capture (DAC))

Η τεχνολογία αυτή όπως λέει και το όνομά της δεσμεύει απευθείας διοξείδιο του άνθρακα από τον αέρα. Η είσοδος του αέρα στην εγκατάσταση γίνεται με την χρήση υψηλής ισχύος ανεμιστήρων. Εκεί γίνεται η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα με την βοήθεια χημικών ενώσεων οι οποίες, είναι είτε υγροί διαλύτες είτε στερεοί απορροφητές, και αντιδρούν συγκεκριμένα με το διοξείδιο του άνθρακα επιτρέποντας στα υπόλοιπα στοιχεία του αέρα να διέλθουν (Lebling Katie et.al, 2022). Μόλις το διοξείδιο του άνθρακα παγιδευτεί θερμαίνεται προκειμένου να απελευθερωθεί από την χημική ένωση από την οποία δεσμεύτηκε (Lebling Katie et.al, 2022) και να οδηγηθεί είτε σε γεωλογικούς μετασχηματισμούς για αποθήκευση είτε να χρησιμοποιηθεί στην ενανθράκωση ποτών. Συνολικά υπάρχουν 18 μονάδες DAC στην Ευρώπη την Αμερική και τον Καναδά. Όλες αυτές οι μονάδες είναι μικρής κλίμακας και στη μεγάλη πλειοψηφία ο άνθρακας που δεσμεύεται χρησιμοποιείται άμεσα. Μόνο 2 εργοστάσια αποθηκεύουν

τον άνθρακα που δεσμεύουν. Τα υπόλοιπα εργοστάσια λειτουργούν μόνο για λόγους επίδειξης και δοκιμής (International Energy Agency (IEA), 2022). Γενικότερα αυτή η τεχνολογία απευθείας δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για εμπορικούς σκοπούς. Σημαντικότερος παράγοντας που συμβάλλει σε αυτό είναι το υψηλό κόστος της τεχνολογίας. Η δέσμευση ενός μετρικού τόνου διοξειδίου του άνθρακα με αυτή την τεχνολογία κοστίζει 100 € (Καρέλλας Σωτήριος, 2023) ενώ η τιμή αγοράς εκπομπών ρύπων για παράδειγμα είναι σαφώς μικρότερη.



Carbon Engineering's large-scale CO₂ direct air capture plant at Squamish, British Columbia, CA ([Carbon Engineering Ltd.](#))

Εικόνα 5 Μονάδα απευθείας δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα DAC (Καρέλλας Σωτήριος, 2023).

2.2.2 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO₂ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ(Post-Combustion)

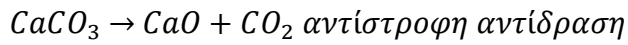
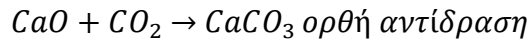
Στην περίπτωση αυτή πραγματοποιείται διαχωρισμός του CO₂ μετά την καύση. Διαχωρίζεται δηλαδή το CO₂ από τα καυσαέρια. Παρακάτω φαίνονται τα σημαντικότερα είδη των Post-Combustion τεχνολογιών διαχωρισμού του άνθρακα.

- Χημική απορρόφηση: Η χημική απορρόφηση γίνεται και εδώ από μίγμα χημικών ενώσεων που ονομάζονται αμίνες(π.χ. μονοαιθαλαμίνη). Οι αμίνες αντιδρούν επιλεκτικά με το διοξείδιο του άνθρακα και δεν το αφήνουν να εκλυθεί στην ατμόσφαιρα. Η ιδιότητά τους αυτή οφείλεται στις αμινομάδες που περιέχουν. Αναλυτικότερα “Φέρνοντας λοιπόν σε επαφή το υγρό υδατικό μίγμα των αμινών με τα αέρια καύσης των ορυκτών καυσίμων , το CO₂ μεταφέρεται από την αέρια φάση στην υγρή φάση των αμινών μέσω χημικών δεσμών που δημιουργεί αυτό με τις αμίνες. Έτσι απομακρύνεται ως υγρό από το μίγμα των αερίων καύσης, που, χωρίς πλέον CO₂, απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα”.

(Αβραμίδου, Σμαρώ, 2021). Στην συνέχεια όπως και στα συστήματα DAC ακολουθεί η θέρμανση του υδατικού διαλύματος γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση του CO₂ από το διάλυμα ως αέριο που μπορεί είτε να χρησιμοποιηθεί είτε να αποθηκευτεί κατάλληλα.

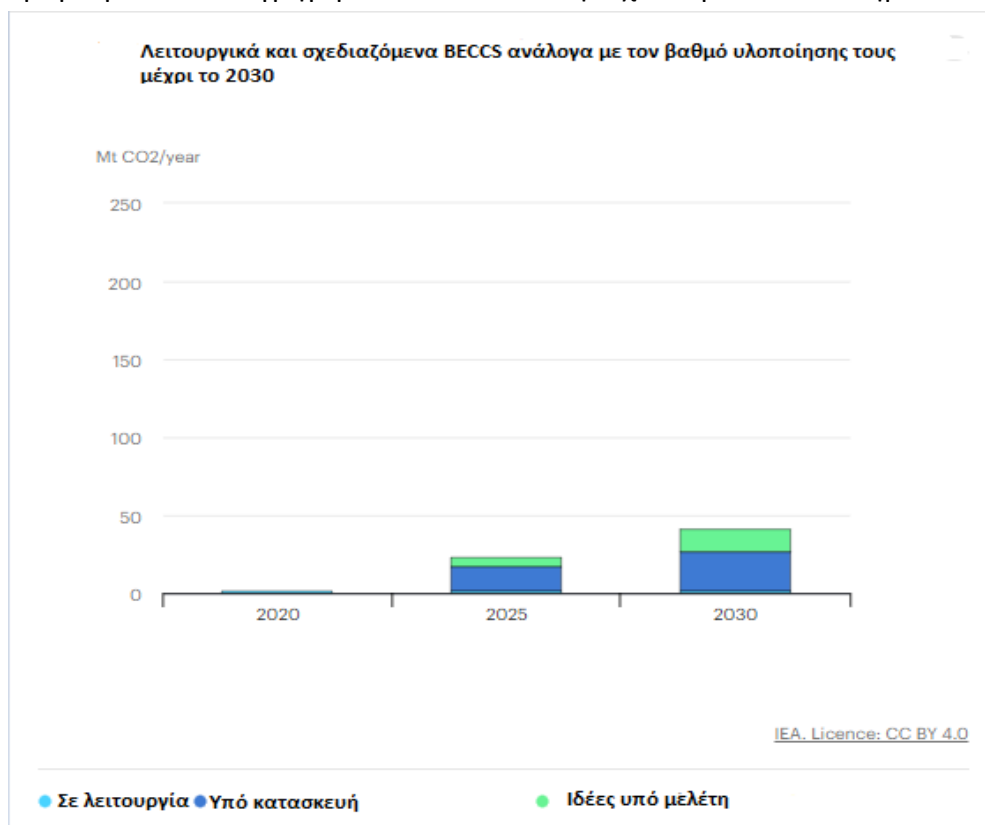
- Post-Combustion προσρόφηση : Η προσρόφηση διαφέρει από την απορρόφηση στο γεγονός ότι αντί πλέον ο διαλύτης για την δέσμευση του διοξειδίου να είναι υγρός είναι ένα στερεό σώμα. Συγκεκριμένα κατά την προσρόφηση τα μόρια του αερίου το οποίο στην περίπτωση αυτή είναι αέρας δεσμεύονται από την στερεή επιφάνεια του στερεού σώματος. Αυτή η ικανότητα δέσμευσης οφείλεται στην έντονα κοκκώδη και πορώδη δομή των στερεών αυτών η οποία με την σειρά της ευνοεί την ανάπτυξη δυνάμεων έλξης μεταξύ του προσροφητικού αερίου και του προσροφητικού στερεού. Τέλος όταν απελευθερώνεται το διοξείδιο του άνθρακα και ανακτάται το προσροφητικό στερεό παρουσιάζεται μεταβολή της πίεσης και της θερμοκρασίας των αερίων. “Τα θετικά της τεχνολογίας αυτής σε σχέση με την απορρόφηση είναι το μικρότερο οικολογικό στίγμα όταν εναποτίθεται το προσροφητικό (σε σχέση με τους υγρούς διαλύτες), η χαμηλή απαίτηση σε ενέργεια κατά την αναγέννηση και το μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας” (Λεοντιάδης Κωνσταντίνος, 2017)
- Post-Combustion μεμβράνες: Η βασική ιδέα των μεμβρανών είναι απλή. Οι μεμβράνες αποτελούν τα “κόσκινα” στα οποία διαχωρίζεται το διοξείδιο του άνθρακα από το υπόλοιπο καυσαέριο. Η τεχνολογία αυτή δεν είναι συνήθης και παρουσιάζει μικρό επίπεδο τεχνολογικής ωρίμανσης (CCS4CEE, 2023). Παρ όλα αυτά όμως εμφανίζει μια πληθώρα σημαντικών πλεονεκτημάτων που αξίζει να αναφερθούν.
 - Αρχικά δεν απαιτείται ενέργεια όπως στις υπόλοιπες μεθόδους προκειμένου να επιτευχθεί ο διαχωρισμός μεταξύ του υδατικού διαλύματος ή του στερεού και του διοξειδίου του άνθρακα, καθώς αυτό δεσμεύεται απευθείας από την μεμβράνη. Η μόνη ενέργεια που χρειάζεται να δοθεί είναι αυτή που θα οδηγήσει τον αέρα μέσα από την εγκατάσταση (CCS4CEE, 2023).
 - Είναι συστήματα μικρότερου όγκου και βάρους με αποτέλεσμα να τοποθετούνται με ευκολία στις εξαγωγές των θερμικών σταθμών (Κορδάρης Νικόλαος, 2012).
 - Έχουν χαμηλές απαιτήσεις για συντήρηση καθώς δεν υπάρχουν κινούμενα μέρη (Κορδάρης Νικόλαος, 2012).
- Δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα με την χρήση ανθρακικού ασβεστίου : Κατά αυτήν την μέθοδο χρησιμοποιείται το οξείδιο του ασβεστίου(CaO) προκειμένου να δεσμεύσει με κατάλληλες αντιδράσεις το διοξείδιο του άνθρακα(CO₂). Οι ίδιες αντιδράσεις γίνονται αντίστροφα όταν πρόκειται να ελευθερωθεί το διοξείδιο του άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα υπάρχουν δύο αντιδραστήρες. Στον ένα δεσμεύεται το διοξείδιο του άνθρακα με την χρήση CaO και στον άλλο απελευθερώνεται (Κορδάρης Νικόλαος, 2012). Στον πρώτο θάλαμο επικρατούν θερμοκρασίες 600 °C ενώ στον δεύτερο ακόμα μεγαλύτερες (Κορδάρης Νικόλαος, 2012). Η μέθοδος αυτή μπορεί να είναι τόσο Pre-Combustion όσο και

Post-Combustion διεργασία (CCS4CEE, 2023). Παρακάτω ακολουθούν αναλυτικά οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα:



- Κρυογενικός διαχωρισμός: Κατά τον κρυογενικό διαχωρισμό το διοξείδιο του άνθρακα διαχωρίζεται από τα υπόλοιπα αέρια με επαναλαμβανόμενα βήματα ψύξης και συμπίεσης. Η μέθοδος χρησιμοποιείται όταν υπάρχει συγκέντρωση CO₂ μεγαλύτερη από 90% και δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε μείγματα με μικρότερη συγκέντρωση. Τόσο πυκνά μείγματα CO₂ παράγονται όταν γίνεται καύση με καθαρό οξυγόνο Oxyfuel Combustion. Με αυτόν τρόπο αποφεύγεται η δημιουργία των NO_x καθώς πλέον δεν υπάρχει άζωτο. Βέβαια η απομάκρυνση του αζώτου από τον αέρα απαιτεί σημαντικά ποσά ενέργειας. Επίσης απαιτούνται μεγάλα ποσά ενέργειας για την ψύξη και την συμπίεση του αερίου μείγματος. Ωστόσο όσο πιο υψηλή είναι η πίεση τροφοδοσίας επιτυγχάνεται η μείωση των ποσών ενέργειας για την συμπίεση και τόσο πιο οικονομικά αποδοτική καθίσταται η μέθοδος (Κορδάρης Νικόλαος, 2012). Γενικά απαιτούνται υψηλές πιέσεις του αερίου τροφοδοσίας (Κορδάρης Νικόλαος, 2012). Παρ' όλα όμως τα μειονεκτήματά του ο κρυογενικός διαχωρισμός έχει το σημαντικό πλεονέκτημα ότι στο τέλος της μεθόδου παράγεται απευθείας υγροποιημένο CO₂ το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα για μεταφορά μέσω πλοίων και βυτιοφόρων, λόγω της υγρής του φάσης (Κορδάρης Νικόλαος, 2012).
- Συστήματα Βιοενέργειας με δέσμευση άνθρακα: Η ιδέα πίσω από αυτά τα συστήματα είναι αρκετά απλή και αποσκοπεί στο να παραχθεί βιοενέργεια από την βιομάζα, (η οποία αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας), απομακρύνοντας ταυτόχρονα το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται. Οι τεχνολογίες αυτές, όπως και τα συστήματα DAC που παρουσιάστηκαν παραπάνω αποτελούν τεχνολογίες δέσμευσης και απομάκρυνσης διοξειδίου του άνθρακα. Δηλαδή έχουν αρνητικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Ο τρόπος λειτουργίας των συστημάτων BECCS είναι ο εξής. Αρχικά παράγεται το βιοαέριο και το βιομεθάνιο από την βιομάζα. Έπειτα το βιομεθάνιο καίγεται ως καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας. Μέχρι τώρα όσο διοξείδιο δεσμεύτηκε από την βιομάζα π.χ. από την φωτοσύνθεση αν πρόκειται για φυτικά υπολείμματα απελευθερώνεται στο περιβάλλον με την καύση οπότε προκύπτει μια carbon neutral εγκατάσταση. Αρνητικές εκπομπές αρχίζουν να εμφανίζονται όταν στην έξοδο των καυσαερίων της καύσης τοποθετηθούν μία post-combustion διεργασία δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα από αυτές που παρουσιάστηκαν πιο πάνω (drax, 2023). Τότε οι συνολικές εκπομπές είναι πολύ λιγότερες από το διοξείδιο του άνθρακα που δεσμεύτηκε από την βιομάζα, εμφανίζονται δηλαδή συνολικά αρνητικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Αξίζει να αναφερθεί το κυριότερο

πλεονέκτημα αυτής της εφαρμογής, το οποίο είναι ότι η ενέργεια για την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα έρχεται από το ίδιο το σύστημα και όχι από κάποια εξωτερική πηγή (greenly resources, 2023). Αυτή την στιγμή σύμφωνα με στοιχεία της IEA (International Energy Agency (IEA), 2022) 2 MtCO₂/year δεσμεύονται από όλα τα συστήματα BECCS που υπάρχουν παγκοσμίως. Ο δεσμευμένος άνθρακας χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή βιομεθανόλης, ενώ ένα 1MtCO₂ αποθηκεύεται. Τα ποσά αυτά βέβαια προβλέπονται να αυξηθούν αισθητά στα επόμενα χρόνια καθώς προβλέπεται ότι μέχρι το 2030 τα συστήματα BECCS θα δεσμεύουν 40 MtCO₂/year, γεγονός που μαρτυρά το πόσο γρήγορα αναπτύσσεται η τεχνολογία των συστημάτων αυτών.



Γράφημα 4 Εκτίμηση αποθηκευτικής ικανότητας μονάδων BECCS μέχρι το 2030 (International Energy Agency (IEA), 2022)

2.2.3 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO₂ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ (Pre-Combustion)

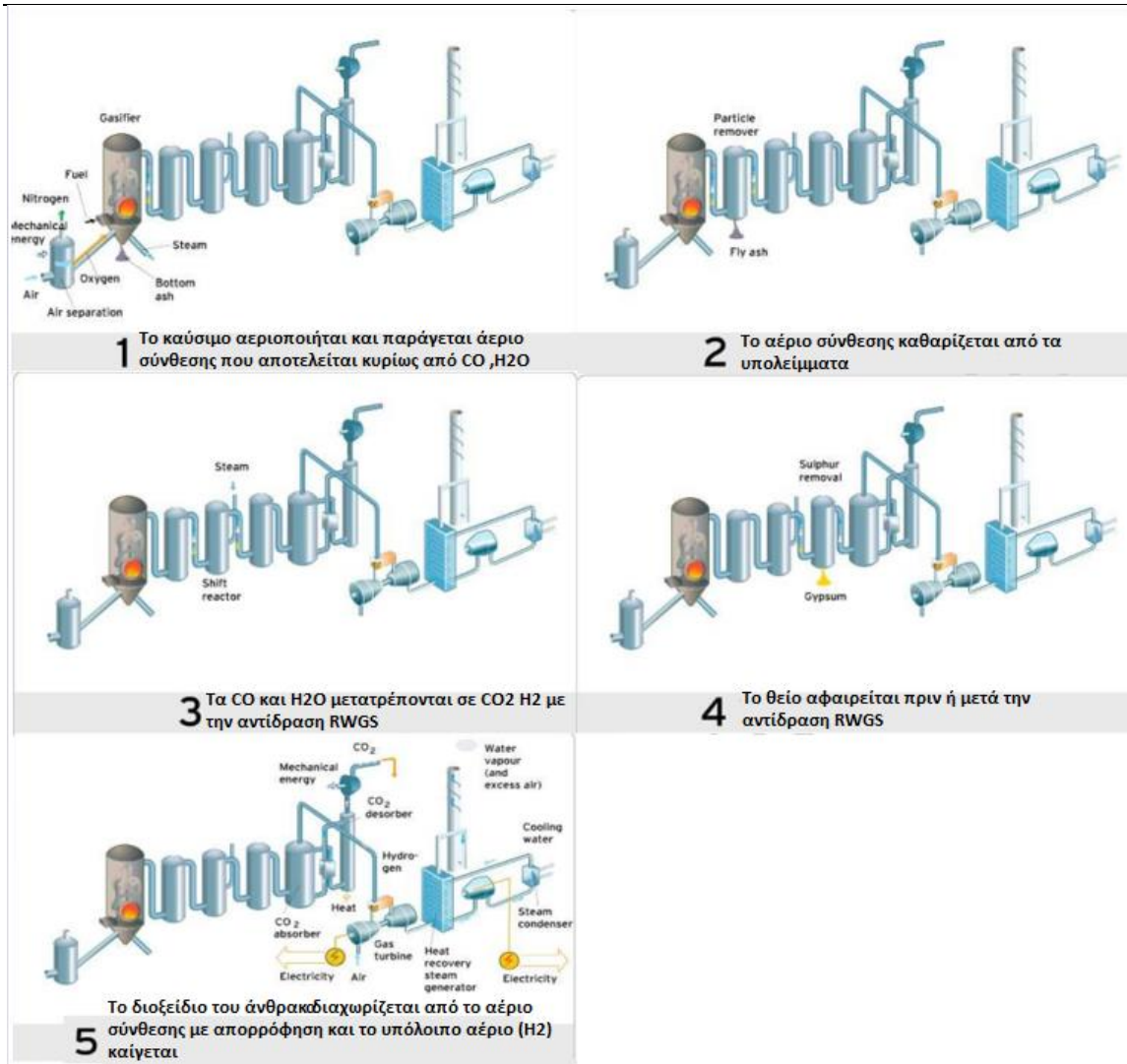
Η διαδικασία αυτή όπως λέει και το όνομά της αναφέρεται στην απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα(CO₂) από το καύσιμο μας πριν ολοκληρωθεί η διαδικασία της καύσης. Αρχικά το καύσιμο-πρώτη ύλη αεριοποιείται, μετατρέπεται δηλαδή σε αέριο μείγμα. Η μετατροπή αυτή γίνεται “μέσω μερικής οξειδωσης σε υψηλές θερμοκρασίες (400 έως 1500°C)” (Σαλονικίδου Φωτεινή, 2015). Αν η πρώτη ύλη πληροί κάποια κριτήρια όπως (Γκούσκος Ζαχαρίας, 2006).

- Να έχει θερμογόνο δύναμη πάνω από 5 MJ/Kg
- Να έχει υγρασία κάτω από 50%
- Να έχει περιεκτικότητα σε τέφρα μικρότερη από 60%

τότε μπορεί να αεριοποιηθεί χωρίς την χρήση βοηθητικού καυσίμου. Σε διαφορετική περίπτωση χρειάζεται να χρησιμοποιηθεί πρόσθετο καύσιμο. Από την αεριοποίηση παράγονται δύο προϊόντα. Το ένα είναι το αέριο σύνθεσης που αλλιώς ονομάζεται και Syngas. Το άλλο που παράγεται είναι “Συμπυκνωμένο υγρό υπόλειμμα και στερεό υπόλειμμα που αποτελείται από άνθρακα και αδρανή” (Σαλονικίδου Φωτεινή, 2015). Είναι προφανές ότι αντικείμενο ενδιαφέροντος αποτελεί μόνο το πρώτο προϊόν. Για αυτό αφού αφαιρεθούν τα υγρά υπολείμματα από τα προϊόντα το αέριο της αεριοποίησης κατευθύνεται προς τον αντιδραστήρα. Εκεί αντιδρούν το μονοξείδιο του άνθρακα με το νερό μέσω της reverse gas shift αντίδρασης ,(που παρουσιάστηκε προηγουμένως) και παράγεται διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Έπειτα λαμβάνει χώρα και η διαδικασία της αποθείωσης. Η διαδικασία αυτή βέβαια μπορεί να γίνει και πριν από το στάδιο της reverse water gas shift. Τέλος διαχωρίζεται και δεσμεύεται το διοξείδιο του άνθρακα με χημική απορρόφηση. Τα υπόλοιπα μέρη του αερίου που έχουν μείνει τα οποία είναι κυρίως υδρογόνο και μεθάνιο οδηγούνται προς τον κατάλληλο θάλαμο καύσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι επειδή η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα στο αέριο μετά την αντίδραση είναι αρκετά μεγάλη μπορεί να διαχωριστεί με ευκολότερο τρόπο από τις προηγούμενες μεθόδους χωρίς να χρειάζεται να χρησιμοποιηθούν έντονα δραστικοί καταλύτες με έντονες ενεργειακές απαιτήσεις για την αναγέννησή τους (Κορδάρης Νικόλαος, 2012).



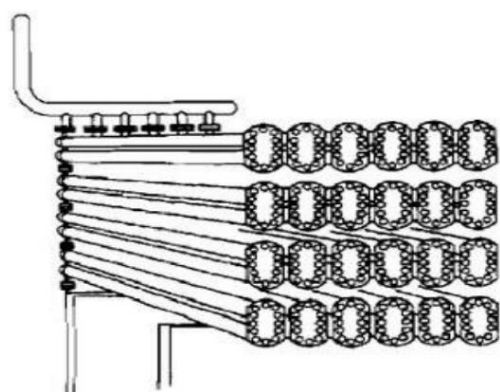
**Εικόνα 6 Μονάδα αεριοποίησης
(Σαλονικίδου Φωτεινή, 2015)**



Εικόνα 7 Απλοποιημένη απεικόνιση των 5 σταδίων της Pre-Combustion δέσμμευσης του διοξειδίου του άνθρακα (Vattenfall, 2008)

2.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ.

Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται στην μεθανοποίηση είναι αντιδραστήρες εμβολικής ροής ή αλλιώς plug flow reactors. Ένας plug-flow αντιδραστήρας στην ουσία είναι ένας κυλινδρικός σωλήνας. Κατά την λειτουργία τα αντιδρώντα διέρχονται μέσα από τον σωλήνα όπου καταναλώνονται με συνεχή τρόπο. Πιο συγκεκριμένα οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται κατά μήκος του αντιδραστήρα μεταξύ των τοιχωμάτων των σωλήνων όπου βρίσκεται ο καταλύτης και των αντιδρώντων. Εκεί μειώνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων και αυξάνεται η συγκέντρωση των προϊόντων. Αυτές οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα είναι αντιδράσεις που γίνονται με ετερογενή κατάλυση. Δηλαδή τα αέρια αντιδρώντα αντιδρούν πάνω στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη (Κατσανεβάκη Νικολέτα, 2019). Προκειμένου να δημιουργηθεί ένα μαθηματικό μοντέλο για αυτόν τον αντιδραστήρα πρέπει να γίνουν κάποιες παραδοχές. Αρχικά θεωρείται ότι η ταχύτητα είναι ομοιόμορφη κατά μήκος του αντιδραστήρα και δεν υπάρχουν ακτινικές μεταβολές του ρυθμού αντίδρασης (Κατσανεβάκη Νικολέτα, 2019). Η παραδοχή αυτή βασίζεται στην θεώρηση ότι η παροχή εισόδου είναι αρκετά μεγάλη σε σχέση με την διατομή του αντιδραστήρα που είναι αρκετά μικρή (Σχολή Χημικών Μηχανικών Α.Π.Θ, 2023). Έτσι, το πεδίο ροής “μπορεί να περιγραφεί με βάση το μοντέλο εμβολικής ροής” (Κατσανεβάκη Νικολέτα, 2019). Αξίζει να σημειωθεί ότι σε βιομηχανική κλίμακα οι αντιδραστήρες δεν αποτελούνται μόνο από έναν PFR σωλήνα, αλλά υπάρχουν πολλοί μικροί PFR αντιδραστήρες που ενσωματώνονται μέσα στον βιομηχανικό αντιδραστήρα (Κατσανεβάκη Νικολέτα, 2019). Το γεγονός αυτό γίνεται προκειμένου να επιτευχθεί αποτελεσματικός έλεγχος του προφίλ της θερμοκρασίας μέσα στον βιομηχανικό αντιδραστήρα (Κατσανεβάκη Νικολέτα, 2019). Παρακάτω ακολουθούν οι εικόνες ενός τέτοιου αντιδραστήρα.



Σχήμα 2.2: Βιομηχανικός αυλωτός αντιδραστήρας.



Εικόνα 8 Ένας βιομηχανικός αντιδραστήρας που αποτελείται από πολλούς μικρούς PFR αντιδραστήρες (Fogler,S.H, 2016)

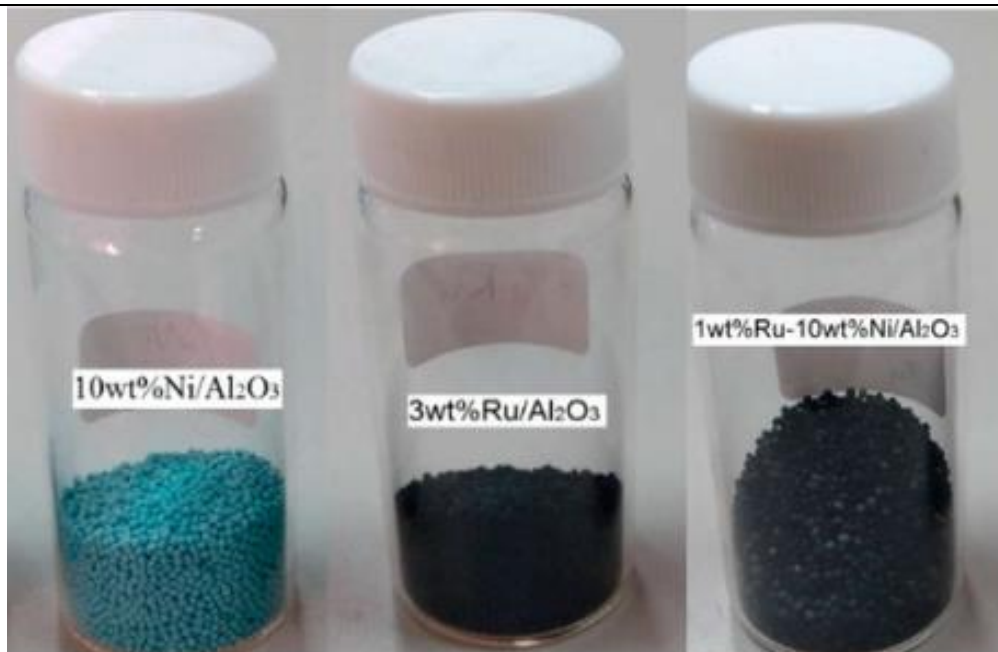
2.4 ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ

Οι συνήθεις καταλύτες της μεθανοποίησης του CO₂ είναι τα μέταλλα των στηλών 8-11 του περιοδικού πίνακα. Από αυτά τα πιο σημαντικά και δραστικά είναι το νικέλιο(Ni) και το ρουθίνιο(Ru) και το ρόδιο(Rh). Άλλα τέτοια λιγότερο δραστικά μέταλλα που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες είναι το παλλάδιο(Pd) ο λευκόχρυσος (Pt) το μολυβδαίνιο (Mo) και το ρήνιο(Re). Τα τελευταία μάλιστα καταλήγουν εκτός από τον σχηματισμό CH₄ και στον σχηματισμό CH₃OH και CO (Νικολακόπουλος Σπύρος, 2016). Αναλυτικότερα σειρές ενεργότητας των παραπάνω μετάλλων παρουσιάζονται παρακάτω (Μάρκου Άγγελος, 2014):

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

Από τα παραπάνω στοιχεία προκύπτει ότι το ρουθίνιο είναι το καλύτερο στοιχείο για την μεθανοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα. Παρ όλα αυτά ωστόσο οι καταλύτες ρουθινίου δεν είναι οι πιο διαδεδομένοι, γεγονός που οφείλεται στο αρκετά υψηλό του κόστος το οποίο το καθιστά λιγότερο ελκυστικό για βιομηχανική χρήση. Αντίθετα οι καταλύτες νικελίου Ni που είναι οι πιο συνήθεις στην βιομηχανία, παρουσιάζουν τόσο υψηλή δραστικότητα όσο και χαμηλό κόστος (Νικολακόπουλος Σπύρος, 2016). Βέβαια οι καταλύτες νικελίου σε χαμηλές θερμοκρασίες υποφέρουν από πυροσυσσωμάτωση, δημιουργία κινητών υποκαρβονυλίων Ni και δημιουργία κοιτασμάτων άνθρακα σε αντίθεση με τους καταλύτες ρουθινίου που εμφανίζουν σταθερότητα σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών λειτουργίας (Chung Hong Tan et.al, 2021).

Παραπάνω αναπτύχθηκε μια γενική σύγκριση των καταλυτών με βάση το νικέλιο και το ρουθίνιο. Οι επιδόσεις των καταλυτών όμως δεν εξαρτώνται μόνο από το υλικό που χρησιμοποιείται ως βάση αλλά και από το υποστηρικτικό υλικό στο οποίο περιέχονται. Το υποστηρικτικό υλικό είναι ένα πορώδες υλικό μέσα στο οποίο είναι διεσπαρμένη η φάση του καταλύτη μας. Μάλιστα όσο πιο μικρή είναι η διάμετρος των σωματιδίων της βάσης τόσο πιο ομοιόμορφα διεσπαρμένη είναι η βάση στο υποστηρικτικό υλικό. Με την διασπορά αυτή με την χρήση υποστηρικτικού υλικού εξασφαλίζεται μεγάλη επιφάνεια επαφής, δηλαδή το σύνολο του καταλύτη έρχεται σε επαφή ταυτόχρονα με όλα τα σημεία του αντιδρώντος μείγματος, ενώ επίσης και η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιείται είναι σχετικά μικρή. Γενικά για τον καταλύτη νικελίου λόγω της διάδοσής του έχουν μελετηθεί πολλοί συνδυασμοί υποστηρικτικών υλικών. Μερικοί από αυτούς καθώς η σειρά δραστικότητας που ακολουθούν φαίνονται παρακάτω : Ni/ZSM-5 > Ni/SBA-15 > Ni/Al₂O₃ > Ni/SiO₂ > Ni/MCM-41 (Chung Hong Tan et.al, 2021). Όσον αφορά επίσης το ρουθίνιο έχουν μελετηθεί καταλύτες τόσο με υποστηρικτικό υλικό το Al₂O₃(Ru-Al₂O₃) όσο και TiO₂(Ru-TiO₂)



Εικόνα 9 Διάφοροι τύποι καταλυτών που χρησιμοποιούνται στην μεθανοποίηση (Rei-Yu Chei Chin-Chang Wang, 2020)

2.5 ΕΝΑΣ ΑΛΛΟΣ ΤΡΟΠΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΒΑΚΤΗΡΙΩΝ

Γενικότερα στις παραπάνω ενότητες έγινε μια εκτενής αναφορά στην χημική σύνθεση του μεθανίου όπου δόθηκαν πληροφορίες για (τους καταλύτες, τους αντιδραστήρες κ.α.). Ωστόσο το μεθάνιο δεν μπορεί να παραχθεί μόνο με συνθετικό τρόπο αλλά μπορεί να παραχθεί επίσης και με βιολογικό τρόπο. Αναλυτικότερα για την παραγωγή του μεθανίου με αυτόν τον τρόπο χρησιμοποιούνται ειδική μεθανιογόνοι μικροοργανισμοί. Οι οργανισμοί βακτήρια που λειτουργούν σε αυστηρά αναερόβιες συνθήκες (Σεβαστού, Σεβαστός, 2014) (Ζαχαρίου Σταύρος, 2016). Ως θερμικό υπόστρωμα, προκειμένου να παράγουν το μεθάνιο χρησιμοποιούν το οξικό οξύ ή μείγμα διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) και υδρογόνου (H₂) (Σεβαστού, Σεβαστός, 2014) (Ζαχαρίου Σταύρος, 2016). Πιο σημαντικό όμως υπόστρωμα για αυτούς τους μικροοργανισμούς είναι το οξικό οξύ το οποίο χρησιμοποιείται σε ποσοστό 70% έναντι του υπόλοιπου 30% για το οποίο χρησιμοποιείται το διοξειδίου του άνθρακα και το υδρογόνο (Ζαχαρίου Σταύρος, 2016). Η κύρια χρήση αυτού του τρόπου παραγωγής μεθανίου είναι στην αναερόβια χώνευση για την παραγωγή βιοαερίου, βιομεθανίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτή την περίπτωση κατά την αναερόβια χώνευση υφίστανται και άλλες διαδικασίες πριν την μεθανοποίηση όπως υδρόλυση, οξυγένωση, οξικογένωση (Σεβαστού, Σεβαστός, 2014) προκειμένου η βιομάζα να μετατραπεί σε οξικό οξύ και μείγμα διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου.

3 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ASPEN PLUS

3.1 ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ ΤΟ ASPEN PLUS

Όλοι οι υπολογισμοί και τα γραφήματα στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν με την βοήθεια του λογισμικού προσομοίωσης διεργασιών Aspen Plus V 11®. Τα στοιχεία (components) που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των προσομοιώσεων ήταν το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) το υδρογόνο (H₂) το μεθάνιο (CH₄) και το νερό (H₂O). Η μέθοδος που επιλέχθηκε από την βιβλιοθήκη για την εκτέλεση των θερμοδυναμικών υπολογισμών ήταν η RK- SOAVE. Αναλυτικότερα η μέθοδος αυτή κάνει χρήση των εξής:

- Της κυβικής καταστατικής εξίσωσης Redlich-Kwong-Soave (RKS) για τον υπολογισμό όλων των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων. Εκτός του ειδικού γραμμομοριακού όγκου στην υγρή φάση
- Την μέθοδο API για την εύρεση του ειδικού γραμμομοριακού όγκου στην υγρή φάση για τα ψευδοστοιχεία και το μοντέλο Rackett για τα αληθινά στοιχεία (Aspen Technology, Inc. , 2001).

Παρακάτω για λόγους πληρότητας δίνεται η εξίσωση RKS η οποία ακολουθεί τον εξής τύπο :

$$p = \frac{\bar{R} * T}{\bar{v} * b} - \frac{a}{\sqrt{T} * \bar{v} * (\bar{v} + b)} \text{ RKS}$$

Όπου :

- $\bar{R} = 8,314 \frac{J}{mol * K}$ είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων.
- \bar{v} σε $\frac{m^3}{mol}$ είναι ο γραμμομοριακός όγκος.
- a, b παράμετροι της εξίσωσης οι οποίες για καθαρές ουσίες και μείγματα δίνονται από τις παρακάτω εξισώσεις.
 - Για καθαρές ουσίες

$$a = \frac{1}{9 * (\sqrt[3]{2} - 1)} \frac{\bar{R}^2 * T_c^{2,5}}{P_c} = 0,42748 * \frac{\bar{R}^2 * T_c^{2,5}}{P_c}$$

$$b = \frac{\sqrt[3]{2} - 1}{3} * \frac{R * T_c}{P_c}$$

Όπου T_c , P_c είναι η θερμοκρασία και η πίεση στο κρίσιμο σημείο.

- Για μείγματα

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i * x_j * a_{i,j} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i * x_j * (a_i * a_j)^{0,5}$$

$$b = \sum_{i=1}^N x_i * b_i$$

Όπου x_i, x_j είναι η κατά mol σύσταση της i, j καθαρής ουσίας και a_i, b_i είναι οι συντελεστές a, b κάθε καθαρής ουσίας.

Ο λόγος για τον οποίο επιλέχθηκε η παραπάνω μέθοδος είναι, διότι σύμφωνα με την βιβλιογραφία (Aspen Technology, Inc. , 2001), η συγκεκριμένη μέθοδος προτείνεται για τις διεργασίες αερίων.

3.1.1 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΟ ASPEN PLUS

Για την μοντελοποίηση των αντιδραστήρων χρησιμοποιείται το RPLUG στοιχείο ενώ για την μοντελοποίηση των υπολογισμών σε κατάσταση ισορροπίας χρησιμοποιείται ο αντιδραστήρας RGIBBS. Σε αντίθεση με τον αντιδραστήρα RPLUG που απαιτεί εκτός από τις συνθήκες λειτουργίας να εισαχθούν και η κινητική και η στοιχειομετρία της αντίδρασης, ο RGIBBS απαιτεί να δηλωθούν μόνο οι συνθήκες λειτουργίας και τα πιθανά προϊόντα. Οι υπόλοιποι υπολογισμοί γίνονται αυτόματα από το λογισμικό και η σύσταση στην έξοδο προκύπτει μόνο με το κριτήριο της ελάχιστης ενέργειας GIBBS. Έτσι προέκυψε το όνομα του αντιδραστήρα. Για τα τροφοδοτικά δοχεία χρησιμοποιούνται τα στοιχεία FLASH2 του Aspen Plus. Για τις διεργασίες πρόσδοσης και αφαίρεσης θερμότητας χρησιμοποιείται το στοιχείο Heater του Aspen Plus.

3.2 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ

Σε αυτό το κεφάλαιο μελετώνται διάφορα μοντέλα χημικής κινητικής που περιγράφουν την μεθανοποίηση. Οι αντιδραστήρες που μελετώνται είναι αντιδραστήρες σταθερής θερμοκρασίας ίσης με αυτή της θερμοκρασίας εισόδου των αντιδρώντων. Στην μελέτη των αντιδραστήρων μελετάται η μεταβολή ορισμένων μεγεθών όπως (π.χ. το ποσοστό μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα) για διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας όπως η πίεση, η θερμοκρασία και το GHSV. Ένας συνοπτικός ορισμός όλων των παραπάνω μεγεθών δίνεται παρακάτω.

3.2.1 ΧΡΗΣΙΜΑ ΜΕΓΕΘΗ

ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Το ποσοστό μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα εκφράζει το κλάσμα της συνολικής ποσότητας που αντέδρασε μέσα στον αντιδραστήρα προς την συνολική ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που εισήλθε αρχικά μέσα στον αντιδραστήρα. Το μέγεθος αυτό συμβολίζεται ως X_{CO_2} . Αναλυτικότερα ο τύπος με τον οποίο περιγράφεται το μέγεθος είναι ο εξής:

$$X_{CO_2} = \frac{\text{γραμμομόρια } CO_2 \text{ που αντέδρασαν}}{\text{γραμμομόρια } CO_2 \text{ που εισήλθαν}} = \frac{\text{γραμμομόρια } CO_2 \text{ που εισήλθαν} - \text{γραμμομόρια } CO_2 \text{ που εξήλθαν}}{\text{γραμμομόρια } CO_2 \text{ που αντέφρασαν}} = \frac{F_{CO_2in} - F_{CO_2out}}{F_{CO_2in}}$$

Όπου με το χαρακτηριστικό γράμμα F συμβολίζεται η παροχή των γραμμομορίων της εκάστοτε ουσίας.

ΑΠΟΔΟΣΗ (YIELD) ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗ

Ως απόδοση Yield του μεθανίου στην μεθανοποίηση ορίζεται ο λόγος των γραμμομορίων του μεθανίου που παράχθηκαν από τον αντιδραστήρα προς τα γραμμομόρια του διοξειδίου του άνθρακα που εισήλθαν αρχικά στον αντιδραστήρα. Αναλυτικότερα ο τύπος του μεγέθους είναι ο εξής.

$$Y_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}}{F_{CO_2in}}$$

ΕΠΙΛΕΚΤΗΚΟΤΗΤΑ (SELECTIVITY) ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ

Η επιλεκτικότητα του μεθανίου στην μεθανοποίηση συμβολίζει την ευκολία μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Αναλυτικότερα εκφράζεται ως η ποσότητα του μεθανίου που παράχθηκε προς τον αριθμό των γραμμομορίων του διοξειδίου του άνθρακα που αντέδρασαν και δίνεται από τον τύπο

$$S_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}}{F_{CO_2reac}} = \frac{F_{CH_4}}{F_{CO_2in} - F_{CO_2out}}$$

Η ΩΡΙΑΙΑ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΧΩΡΟΥ ΤΟΥ ΑΕΡΙΟΥ (GAS HOURLY SPACE VELOCITY-GHSV)

Η ωριαία ταχύτητα χώρου του αερίου είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος η οποία στην ουσία δηλώνει την παροχή αερίου μείγματος που διέρχεται μέσα από τον αντιδραστήρα ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα όγκου ή μάζας του καταλύτη του αντιδραστήρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι πρώτα η παροχή του αερίου ανάγεται σε συνθήκες STP σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$\dot{V}_{stp} = \dot{V} * \left(\frac{273,15}{273,15 + T} \right) * \left(\frac{P}{1} \right) \text{ Όπου } T \text{ η θερμοκρασία σε Celsius και } P \text{ η πίεση σε atm}$$

Έπειτα υπολογίζεται το GHSV σε $\frac{NL}{h*gcatal}$ ή σε h⁻¹ σύμφωνα με τους εξής τύπους

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{stp}}{V_{bed}} \quad \text{ή} \quad \frac{\dot{V}_{stp}}{m_{bed}}$$

Όπου V_{bed} και m_{bed} είναι ο όγκος και η μάζα του καταλύτη του αντιδραστήρα. Τα δύο αυτά μεγέθη συνδέονται μεταξύ τους με την εξής σχέση:

$$m_{bed} = \rho_{bed} * V_{bed}$$

Η ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑ PURITY

Η καθαρότητα (Purity) είναι ο λόγος των γραμμομορίων μεθανίου στην έξοδο της εγκατάστασης προς το άθροισμα των γραμμομορίων διοξειδίου του άνθρακα υδρογόνου και μεθανίου στην έξοδο της εγκατάστασης. Εκφράζει την σύσταση που θα έχει το μεθάνιο στην έξοδο όταν αφαιρεθεί από αυτό το νερό. (Marcon Chiara, 2020) Δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$P_{u_{CH_4}} = \frac{\text{γραμμομόρια μεθανίου}}{\text{γραμμομόρια μεθανίου} + \text{γραμμομόρια υδρογόνου} + \text{γραμμομόρια διοξειδίου του άνθρακα}}$$

$$= \frac{F_{CH_4}}{F_{CH_4} + F_{H_2} + F_{CO_2}}$$

3.2.2 ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Στο παραπάνω μοντέλο (Falbo Leonardo et.al., 2017) μελετήθηκε η χημική κινητική της αντίδρασης Sabatier σε συνθήκες παρόμοιες με αυτές των βιομηχανικών εφαρμογών power-to-gas. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν καταλύτης με βάση το ρουθίνιο και συγκεκριμένα καταλύτης (0.5 wt.% Ru/γ-Al₂O₃) όπου διαπιστώθηκε και η ικανότητά του να λειτουργεί αποτελεσματικά σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών. Όσον αφορά την μοντελοποίηση της χημικής κινητικής αρχικά χρησιμοποιήθηκε η σχέση που προτάθηκε από τους Lunde & Kester (Peter J. Lunde, 1973) στην οποία προσαρμόστηκαν κατάλληλα οι κινητικές παράμετροι. Η προσαρμογή αρχικά έγινε από ένα περιορισμένου πλήθους αριθμό πειραμάτων (dataset 1) και δεν λήφθηκαν υπόψιν ούτε η επίδραση της πίεσης ούτε η αρνητική επίδραση της παρουσίας νερού. Από την προσαρμογή αυτή προέκυψε η εξίσωση 1. Στην συνέχεια από παρεμβολή σε ένα μεγαλύτερο πλήθος πειραμάτων (dataset 2) ξανά υπολογίστηκαν οι κινητικές παράμετροι και προέκυψε η εξίσωση 2. Ωστόσο το μοντέλο που προέκυψε δεν απεικόνιζε ικανοποιητικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων με αποτέλεσμα να χρειάζεται να τροποποιηθεί η σχέση των Lunde & Kester με την εισαγωγή ενός συντελεστή προσρόφησης για το νερό (εξίσωση 3). Παρακάτω παρουσιάζονται οι δύο σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν:

Σχέση Lunde & Kester

$$r_{CH_4} = k * ([P_{CO_2}]^n * [P_{H_2}]^{4*n} - \frac{[P_{CH_4}]^n * [P_{H_2O}]^{2*n}}{(Keq)^n})$$

Σχέση (Falbo Leonardo et.al., 2017).

$$r_{CH_4} = \frac{k}{1 + a * P_{H_2O}} * ([P_{CO_2}]^n * [P_{H_2}]^{4*n} - \frac{[P_{CH_4}]^n * [P_{H_2O}]^{2*n}}{(Keq)^n})$$

Όπου ο εκθέτης k ακολουθεί τον νόμο του Arrhenius. Είναι δηλαδή

$$k = k_0 * e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΓΙΑ ΤΟ ASPEN PLUS

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Προκειμένου το συγκεκριμένο μοντέλο να περαστεί στο ASPEN PLUS αρχικά χρειάζονται συγκεκριμένα δεδομένα. Πρώτα από όλα χρειάζονται οι τιμές των παραμέτρων χημικής κινητικής που δίνονται στην δημοσίευση του Falbo (Falbo Leonardo et.al., 2017) και απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4 Πίνακας αποτύπωσης κινητικών παραμέτρων

Αριθμός Εξίσωσης	Dataset από το οποίο προήλθε	ko [mol/(s·gcat·ata ⁵ⁿ)]	E_A [kJ/mol]	n [-]	a	MPE [%]
1	1	18,26 ± 0,06	68,1 ± 0,3	0,140 ± 0,001	-	5,11
2	2	9,37 ± 0,01	65,2 ± 0,2	0,076 ± 0,001	-	4,91
3	2	95,43 ± 0,4	75,3 ± 0,3	0,152 ± 0,001	0,91 ± 0,01	2,76

ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΣ Keq

Επίσης όσον αφορά την παράμετρο Keq αυτή αποτελεί μία συνάρτηση της θερμοκρασίας και δίνεται από την εξής σχέση στην δημοσίευση των Lunde & Kester

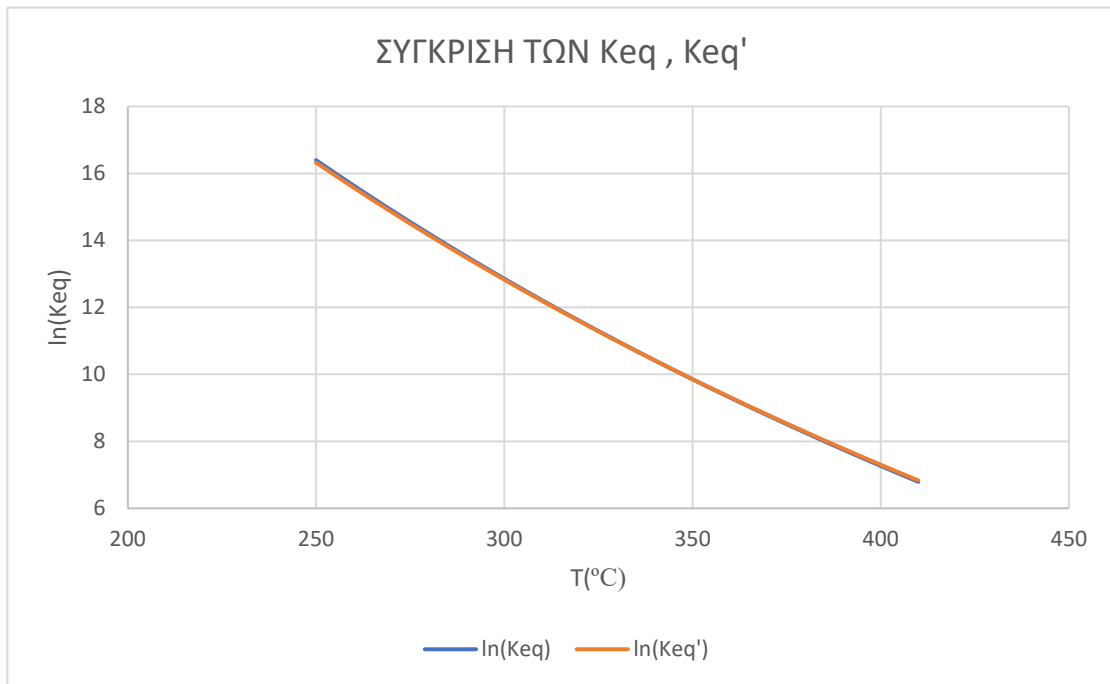
$$\ln(Keq(T)) = \frac{1}{1,987} * \left(\frac{56000}{T^2} + \frac{34633}{T} - 16,4 * \ln(T) + 0,00557 * T \right) + 33,165$$

Όπου T σε K

Για να γίνει εφικτή η μοντελοποίηση του συγκεκριμένου μοντέλου στο ASPEN PLUS θα πρέπει η Keq να αντικατασταθεί με μία συνάρτηση Keq' τέτοια ώστε:

$$\ln(Keq'(T)) = A + \frac{B}{T} + C * \ln(T) + D * T$$

Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό η συνάρτηση Keq απεικονίζεται από 250 °C έως 400 °C όπου αυτές είναι άλλωστε και οι θερμοκρασίες που είναι σημαντικές στην μεθανοποίηση. Στην συνέχεια απεικονίζεται η Keq' και προσαρμόζονται οι παράμετροι A,B,C,D μέχρι οι δύο καμπύλες να ταυτιστούν και οι σχετικές αποκλίσεις να μηδενιστούν. Παρακάτω ακολουθεί ο πίνακας και το γράφημα υπολογισμού της Keq'



Γράφημα 5 Γράφημα σύγκρισης Keq,Keq'

Πίνακας 5 Πίνακας σύγκρισης Keq ,Keq'

T(Celsius)	T(K)	lnKeq	lnKeq'	DIFF	error
250	523	16,396	16,325	0,072	0,437%
260	533	15,639	15,577	0,062	0,398%
270	543	14,908	14,854	0,053	0,358%
280	553	14,201	14,156	0,045	0,315%
290	563	13,518	13,482	0,037	0,270%
300	573	12,858	12,829	0,029	0,223%
310	583	12,218	12,197	0,021	0,172%
320	593	11,599	11,585	0,014	0,119%
330	603	10,999	10,992	0,007	0,061%
340	613	10,417	10,417	0,000	0,000%
350	623	9,853	9,859	0,007	0,066%
360	633	9,305	9,318	0,013	0,137%
370	643	8,773	8,792	0,019	0,215%
380	653	8,257	8,282	0,025	0,299%
390	663	7,755	7,785	0,030	0,391%
400	673	7,267	7,303	0,036	0,493%
410	683	6,792	6,833	0,041	0,605%
MAX ERROR					0,605%

Πίνακας 6 Πίνακας παραμέτρων A,B,C,D

ΟΝΟΜΑ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥ	ΤΙΜΗ
A	33,1543
B	17300
C	-8,207
D	0,0028

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω αποτελέσματα η εξίσωση Keq' είναι πάρα πολύ κοντά στην εξίσωση Keq με μέγιστο σφάλμα που δεν υπερβαίνει ούτε το 1% (0,605%).

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

Η Marcon (Marcon Chiara, 2020) στην διπλωματική της μελετώντας την χημική κινητική των Lunde& Kester χρησιμοποίησε για την πυκνότητα του καταλύτη την τιμή 1050 kg/m³ ενώ το bed void age επιλέχθηκε να είναι ίσο με 0,4.

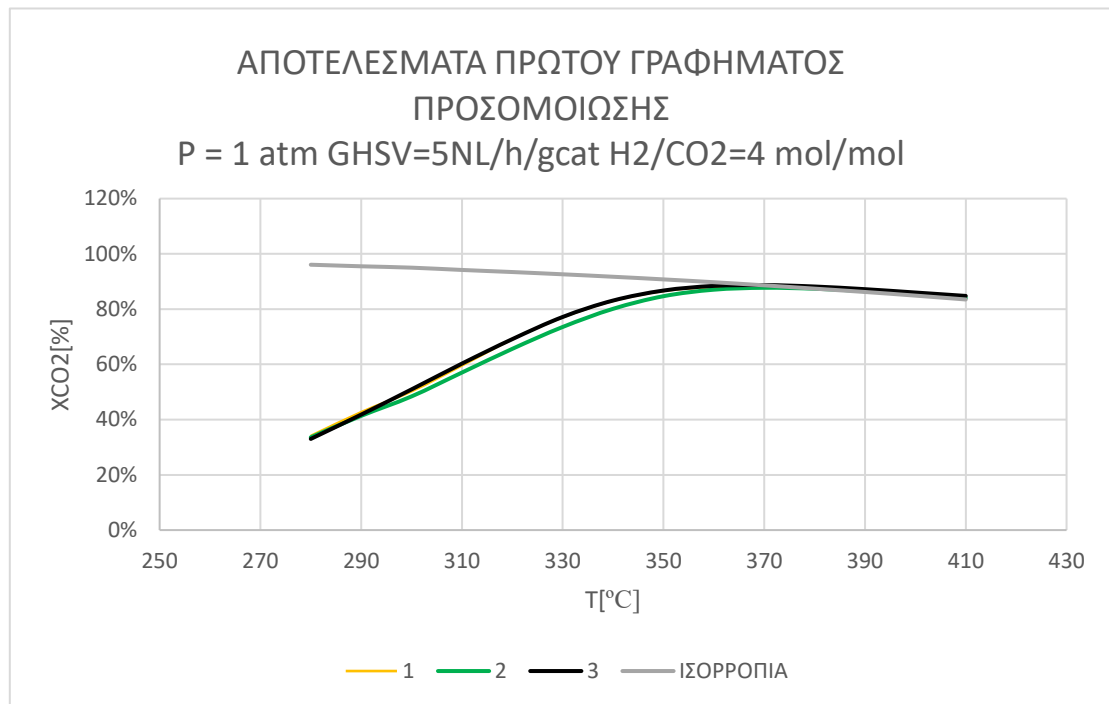
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μοντέλου στο λογισμικό Aspen Plus. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για διάφορες διατάξεις αντιδραστήρων π.χ. 1 αντιδραστήρας, 2 αντιδραστήρες.

ΕΠΙΒΕΒΑΙΩΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΒΑΣΗ ΤΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

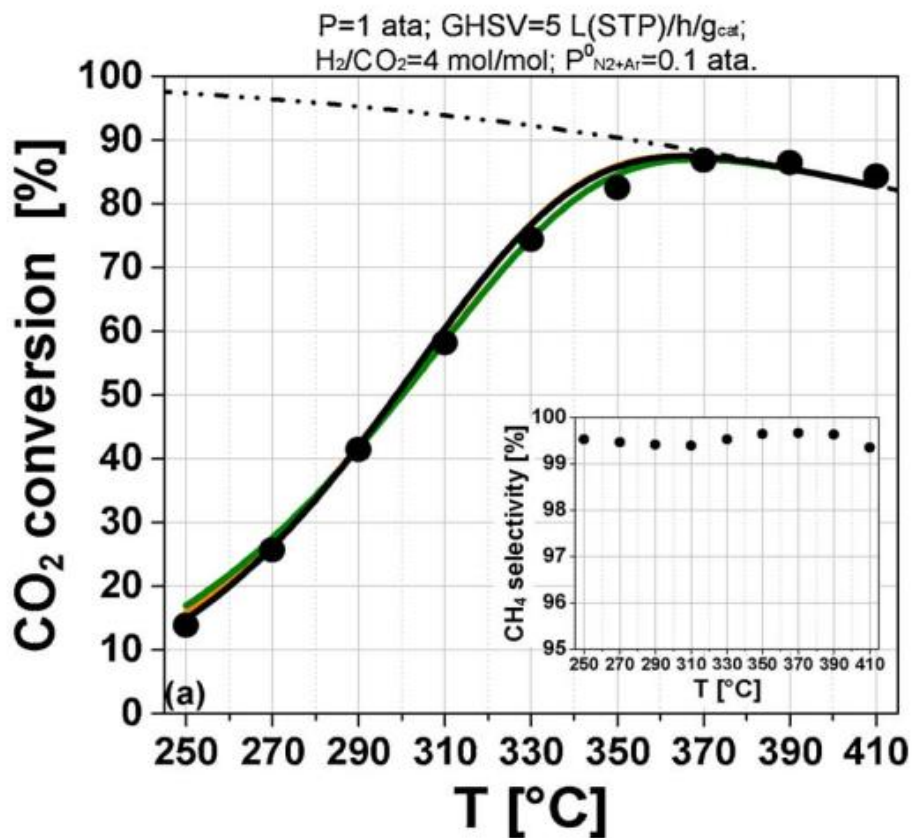
Σε αυτό το κεφάλαιο παράγονται διάφορα αποτελέσματα με την χρήση του λογισμικού Aspen Plus και διασταυρώνονται με την βιβλιογραφία. Αναλυτικότερα εξάγονται τα αντίστοιχα με τη δημοσίευση του Falbo (Falbo Leonardo et.al., 2017) διαγράμματα. Με αυτό τον τρόπο επικυρώνεται το μοντέλο μας στο Aspen Plus και ελέγχεται η ορθότητα των αποτελεσμάτων της προηγούμενης υπό ενότητας.

Το πρώτο σετ αποτελεσμάτων που ακολουθεί περιλαμβάνει συνθήκες λειτουργίας 1bar και για GHSV 5 NL/h/gcat και H₂/CO₂=4. Το μέγεθος που συγκρίνεται είναι το ποσοστό μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα με βάση την θερμοκρασία. Η αναπαραγωγή

του πρώτου γραφήματος απεικονίζεται παρακάτω συνοδευόμενη και από πίνακα αποτελεσμάτων.



Γράφημα 6 Αποτελέσματα του πρώτου γραφήματος προσομοίωσης με την βοήθεια του λογισμικού Aspen Plus

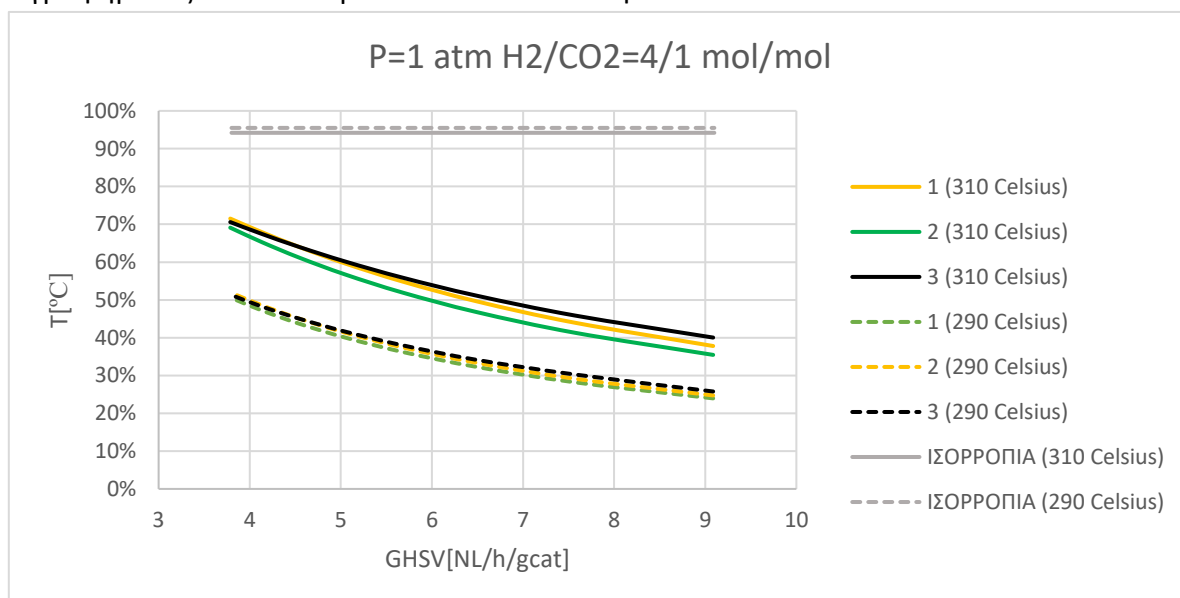


Γράφημα 7 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ποσοστό μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα (Falbo Leonardo et.al., 2017)

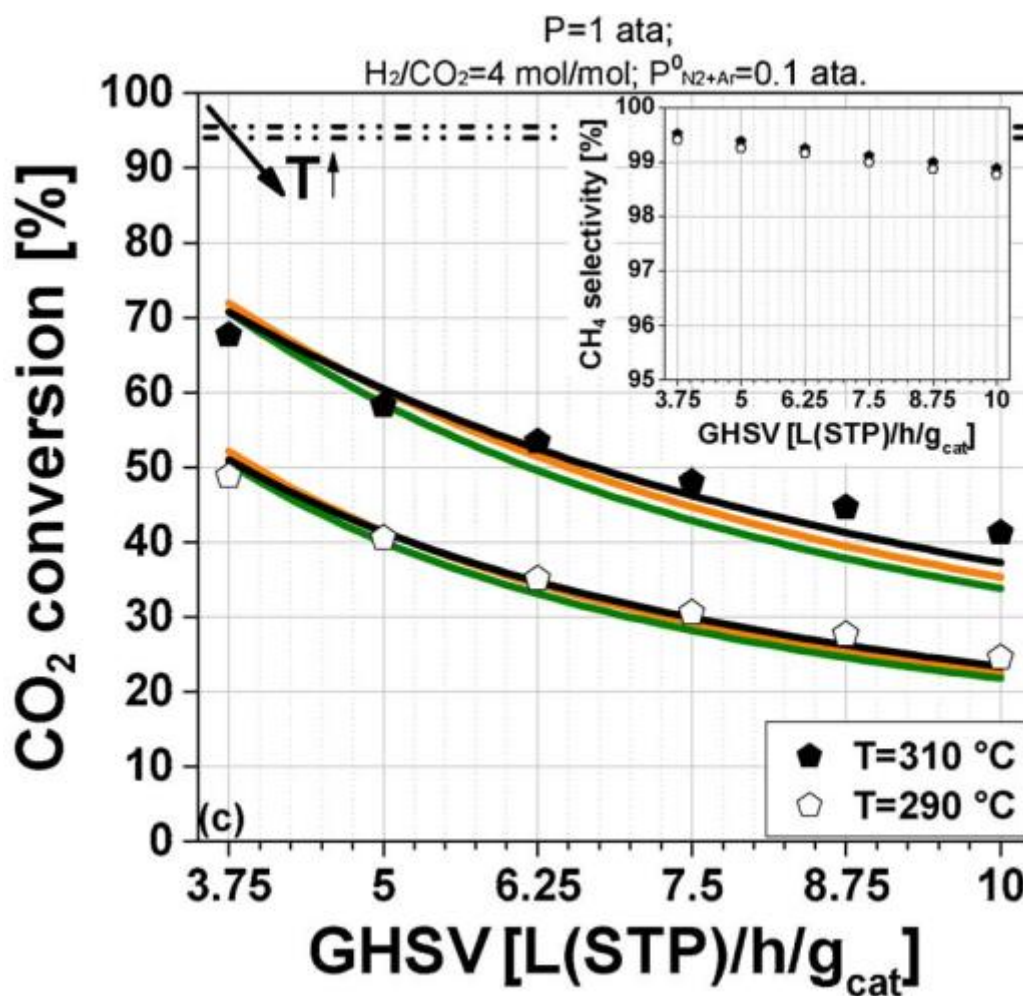
Πίνακας 7 Αποτελέσματα προσομοίωσης στο Aspen Plus του πρώτου γραφήματος των τριών εξισώσεων χημικής κινητικής

	Aspen Plus Simulation 1 ^η Εξίσωση	Aspen Plus Simulation 2 ^η Εξίσωση	Aspen Plus Simulation 3 ^η Εξίσωση	Αποτελέσματα στην ισορροπία
T(°C)	XCO2[%]	XCO2[%]	XCO2[%]	XCO2[%]
280	34,1%	33,6%	33,0%	96,1%
290	42,7%	41,4%	41,8%	95,5%
300	50,3%	48,4%	50,9%	95,0%
310	59,6%	57,0%	60,3%	94,2%
320	69,1%	65,6%	69,1%	93,4%
330	77,0%	73,5%	77,2%	92,6%
340	83,0%	80,1%	83,1%	91,7%
350	86,6%	84,7%	86,7%	90,8%
360	88,1%	87,0%	88,4%	89,7%
370	88,2%	87,7%	88,7%	88,6%
380	87,4%	87,4%	88,2%	87,4%
390	86,4%	86,5%	87,2%	86,2%
400	85,2%	85,3%	86,0%	84,9%
410	83,8%	84,0%	84,8%	83,5%

Στην συνέχεια στο δεύτερο γράφημα απεικονίζεται η επίδραση του GHSV στο ποσοστό μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα. Οι συνθήκες λειτουργίας ήταν P=1 atm ,H₂/CO₂=4mol/mol, T=290,310 °C . Παρακάτω ακολουθούν τα αποτελέσματα του 2^{ου} γραφήματος συνοδευόμενα από τον κατάλληλο πίνακα.



Γράφημα 8 Αποτελέσματα του δεύτερου γραφήματος προσομοίωσης με την βοήθεια του λογισμικού Aspen Plus

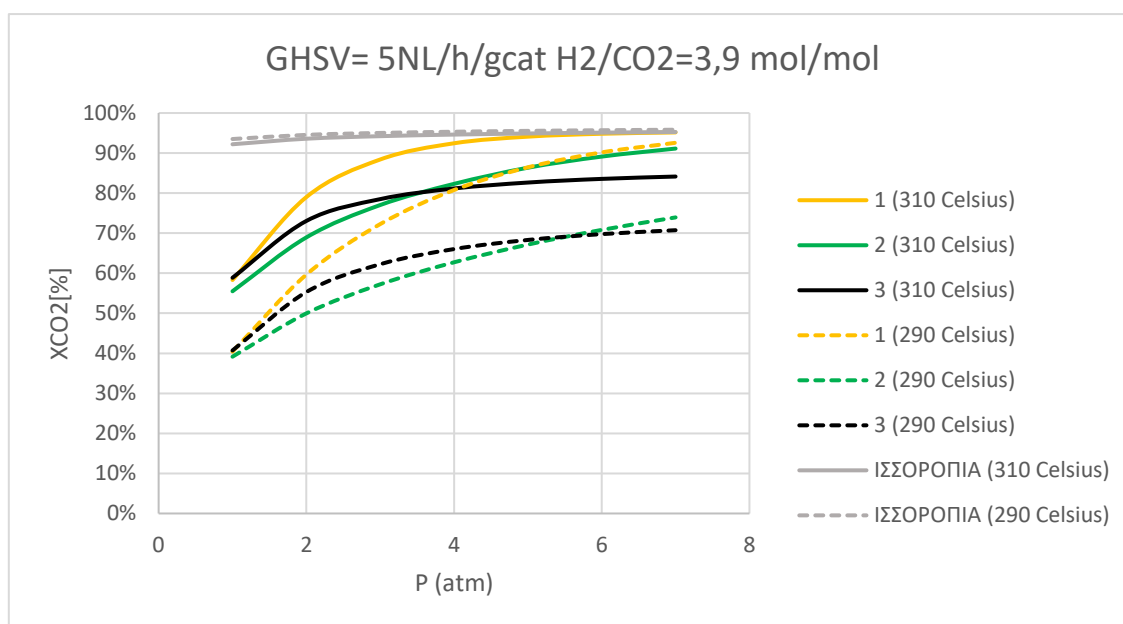


Γράφημα 9 Επίδραση το GHSV στο ποσοστό μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα (Falbo Leonardo et.al., 2017)

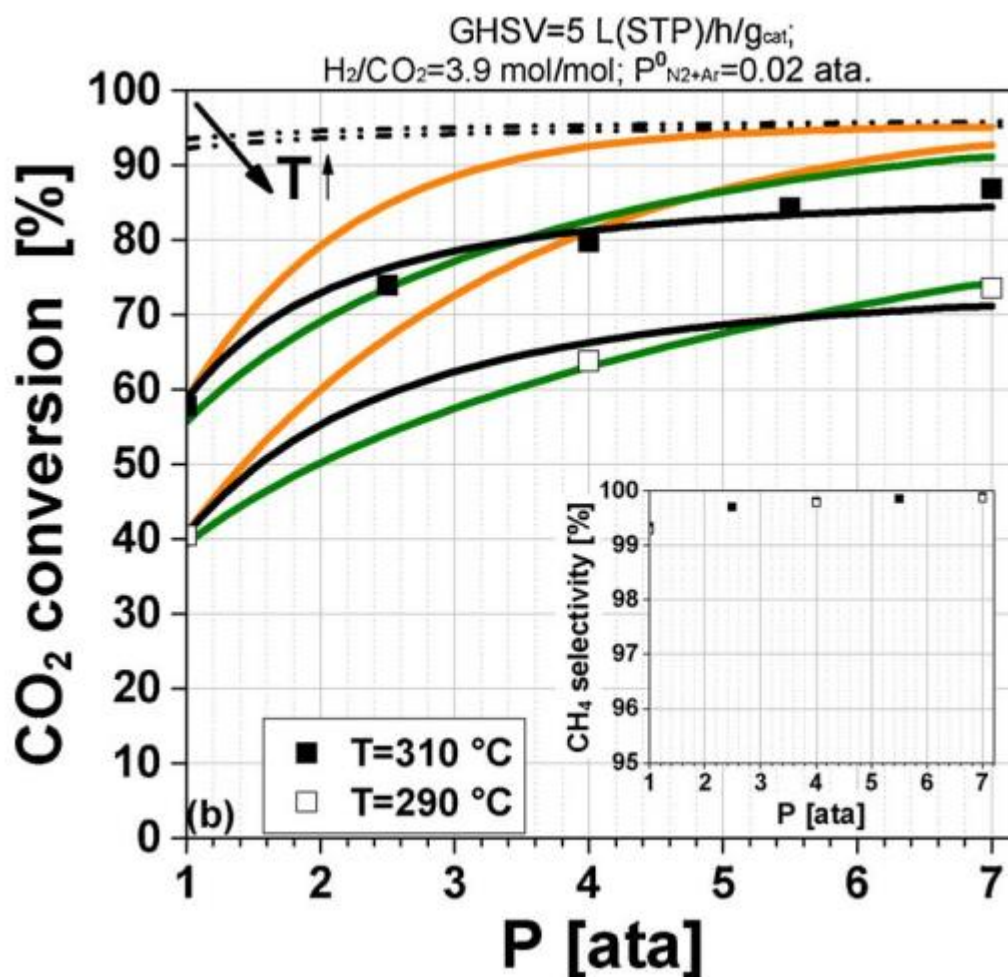
Πίνακας 8 Πίνακας αποτελεσμάτων δεύτερου γραφήματος που προέκυψαν από τη προσομοίωση στο ASPEN PLUS

	Προσομοίωση Aspen Plus 1 ^H Εξίσωση		Προσομοίωση Aspen Plus 2 ^H Εξίσωση		Προσομοίωση Aspen Plus 3 ^H Εξίσωση		Αποτελέσματα στην Ισορροπία	
	T= 310 °C	T=290 °C	T=310 °C	T=290 °C	T=310 °C	T=290 °C	T=310 °C	T=290 °C
GHSV	XCO2[%]	XCO2[%]	XCO2[%]	XCO2[%]	XCO2[%]	XCO2[%]	XCO2[%]	XCO2[%]
9,09	37,8%	24,7%	35,5%	24,0%	40,0%	25,8%	94,2%	95,5%
7,57	43,9%	29,1%	41,3%	28,2%	45,9%	30,3%	94,2%	95,5%
6,49	49,6%	33,4%	46,8%	32,3%	51,1%	34,1%	94,2%	95,5%
5,68	54,8%	37,4%	51,9%	36,2%	55,9%	38,0%	94,2%	95,5%
5,05	59,6%	41,3%	56,7%	40,0%	60,2%	41,6%	94,2%	95,5%
4,54	64,0%	45,0%	61,2%	43,7%	64,0%	45,0%	94,2%	95,5%
4,13	67,9%	48,6%	65,3%	47,2%	67,5%	48,3%	94,2%	95,5%
3,77	71,5%	52,0%	69,1%	50,6%	70,6%	51,4%	94,2%	95,5%

Στο τρίτο γράφημα απεικονίζεται η επίδραση της πίεσης στο ποσοστό μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα. Οι συνθήκες λειτουργίας είναι GHSV=5 NL/h/gcat και $H_2/CO_2=3,9/1$ mol/mol και θερμοκρασίες $T=290,310$ °C. Το αποτέλεσμα που παρατηρείται σε αυτό το γράφημα είναι η μεγάλη απόκλιση στην μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα που παρουσιάζει η πρώτη εξίσωση σε σχέση με τις άλλες δύο, όπου, όπως ήδη αναφέρθηκε, οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την εξαγωγή της πρώτης εξίσωσης δεν λήφθηκε υπόψιν η αλλαγή της πίεσης. Παρακάτω ακολουθούν τα αποτελέσματα του τρίτου γραφήματος καθώς και ο πίνακας που προήλθε από την μοντελοποίηση στο Aspen Plus.



Γράφημα 10 Αποτελέσματα του τρίτου γραφήματος προσομοίωσης με την βοήθεια του λογισμικού Aspen Plus

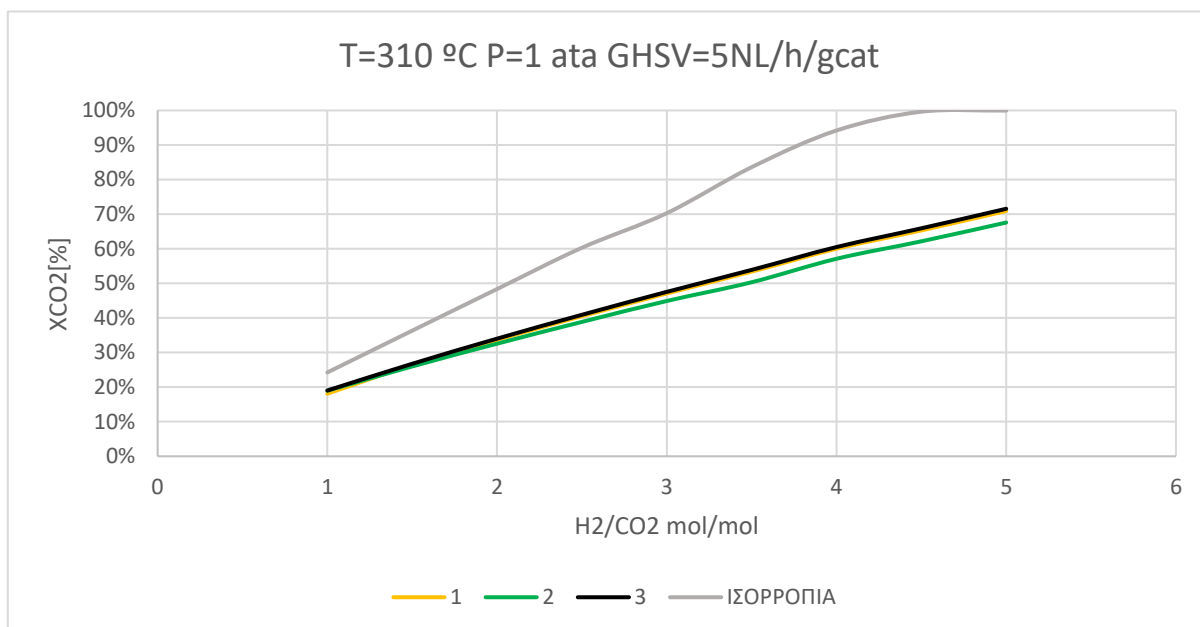


Γράφημα 11 Επίδραση της πίεσης στο ποσοστό μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα (Falbo Leonardo et.al., 2017)

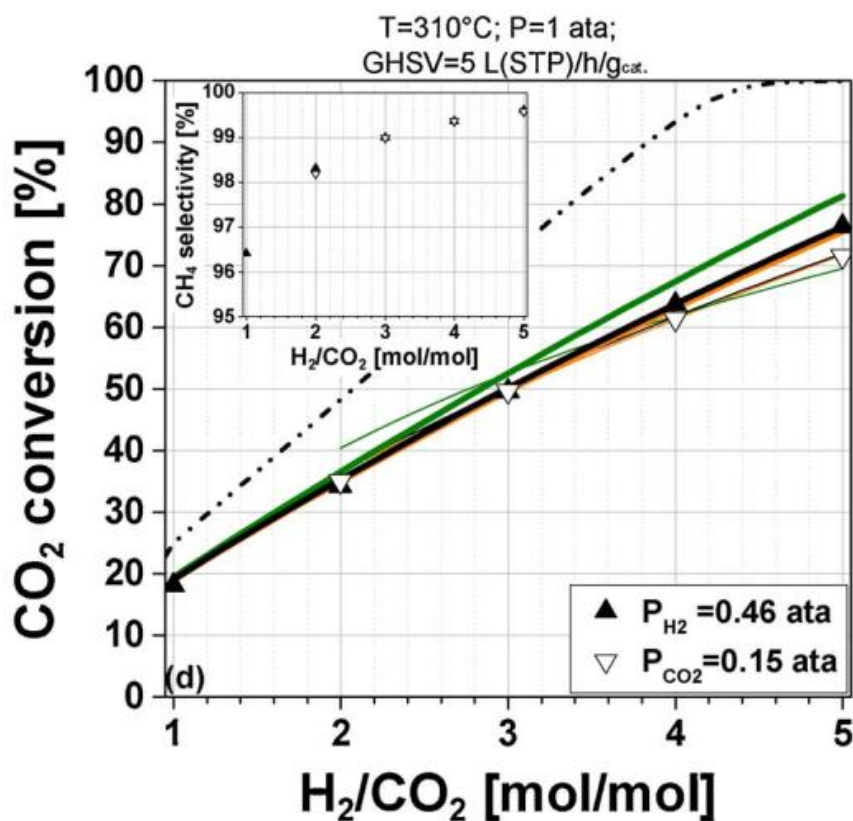
Πίνακας 9 Πίνακας Αποτελεσμάτων τρίτου γραφήματος

	Προσομοίωση στο Aspen Plus 1 ^η Εξίσωση		Προσομοίωση Aspen Plus 2 ^η Εξίσωση		Προσομοίωση Aspen Plus 3 ^η Εξίσωση		Αποτελέσματα στην ισορροπία	
	T=310 °C	T=290 °C	T=310 °C	T=290 °C	T=310 °C	T=290 °C	T=310 °C	T=290 °C
P (atm)	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂
1	58,3%	40,4%	55,5%	39,1%	58,9%	40,7%	92,2%	93,5%
2	79,0%	59,6%	68,9%	50,0%	73,0%	55,3%	93,6%	94,5%
3	88,4%	72,3%	77,0%	57,2%	78,5%	62,2%	94,2%	95,0%
4	92,4%	80,8%	82,3%	62,7%	81,2%	66,0%	94,6%	95,3%
5	94,1%	86,4%	86,3%	67,1%	82,6%	68,3%	94,9%	95,5%
6	94,8%	90,2%	89,1%	70,8%	83,6%	69,8%	95,1%	95,7%
7	95,2%	92,6%	91,1%	73,9%	84,1%	70,7%	95,3%	95,8%

Τέλος στο τελευταίο γράφημα της δημοσίευσης που αναπαράχθηκε μέσω του Aspen Plus απεικονίζεται η επίδραση του λόγου H_2/CO_2 στο ποσοστό μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα. Οι συνθήκες λειτουργίας είναι $P=1 \text{ atm}$ $T=310 \text{ }^\circ\text{C}$ και $GHSV \text{ 5 NL/h/gcat}$. Παρατηρείται ότι όσο ο λόγος του H_2/CO_2 είναι μικρός (περίπου 1 με 2 τότε ο βαθμός μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα είναι μικρός. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η ποσότητα υδρογόνου δε επαρκεί προκειμένου να αντιδράσει το διοξείδιο του άνθρακα. Όσο ο λόγος αυτός μεγαλώνει και πλησιάζουμε προς την στοιχειομετρική σύσταση τόσο μεγαλώνει και το ποσοστό μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα. Από εκεί και μετά και πάλι το ποσοστό μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα συνεχίζει να μεγαλώνει όπως φαίνεται στο παρακάτω γράφημα. Ακολουθούν τα αποτελέσματα του τέταρτου γραφήματος καθώς και ο πίνακας που προήλθε από την μοντελοποίηση στο Aspen Plus.



Γράφημα 12 Αποτελέσματα του τέταρτου γραφήματος προσομοίωσης με την βοήθεια του λογισμικού Aspen Plus



Γράφημα 13 Επίδραση του λόγου H₂/CO₂ στο ποσοστό μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα (Falbo Leonardo et.al., 2017)

Πίνακας 10 Αποτελέσματα τέταρτου γραφήματος δημοσίευσης

	Προσομοίωση Aspen Plus 1 ^η Εξίσωση	Προσομοίωση Aspen Plus 2 ^η Εξίσωση	Προσομοίωση Aspen Plus 3 ^η Εξίσωση	Αποτελέσματα στην ισορροπία.
H ₂ /CO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂
1	18,1%	19,0%	19,0%	24,2%
1,5	26,4%	26,0%	26,8%	36,3%
2	33,7%	32,6%	34,0%	48,4%
2,5	40,5%	38,9%	40,9%	60,3%
3	47,1%	44,9%	47,5%	70,3%
3,5	53,4%	50,3%	53,9%	83,6%
4	60,0%	57,1%	60,5%	94,2%
4,5	65,3%	62,2%	65,9%	99,6%
5	70,9%	67,6%	71,6%	100,0%

3.3 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν διάφορες διατάξεις αντιδραστήρων. Συγκεκριμένα οι διατάξεις που θα μελετηθούν είναι οι εξής:

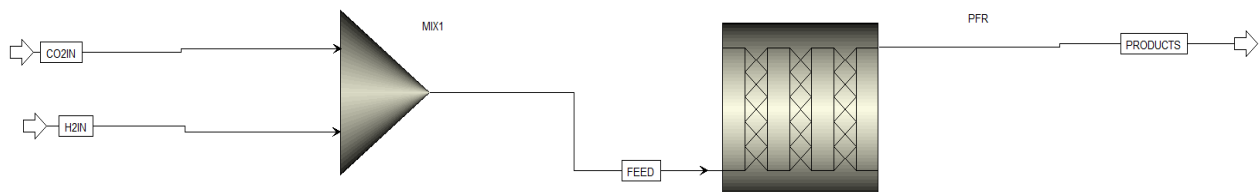
- Ένας αντιδραστήρας
- Δύο αντιδραστήρες
- Δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού
- Δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία.

Για κάθε μια από τις παραπάνω διατάξεις γίνεται παραμετρική μελέτη των διάφορων συνθηκών λειτουργίας των αντιδραστήρων και στο τέλος προκύπτει η βέλτιστη λύση. Στο τέλος όλες οι βέλτιστες λύσεις συγκρίνονται μεταξύ τους και προκύπτει η τελική λύση της οποίας τα αποτελέσματα διασταυρώνονται με την βιβλιογραφία. Ο λόγος για τον οποίο μελετώνται τόσες πολλές διατάξεις είναι η αύξηση που παρουσιάζει η απόδοση της αντίδρασης συγκριτικά με την χρήση ενός και μόνο αντιδραστήρα, (ακόμα και αν αυτός λειτουργεί στις βέλτιστες συνθήκες).

3.3.1 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΕΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ CO₂

ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ

Παρακάτω αναπαράγονται με την βοήθεια του Aspen Plus τα αποτελέσματα της μεθανοποίησης που προέκυψαν από την χρήση ενός αντιδραστήρα χωρίς ανακυκλοφορία. Το διάγραμμα ροής της διάταξης δίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 10 Διάγραμμα ροής ενός αντιδραστήρα χωρίς ανακυκλοφορία

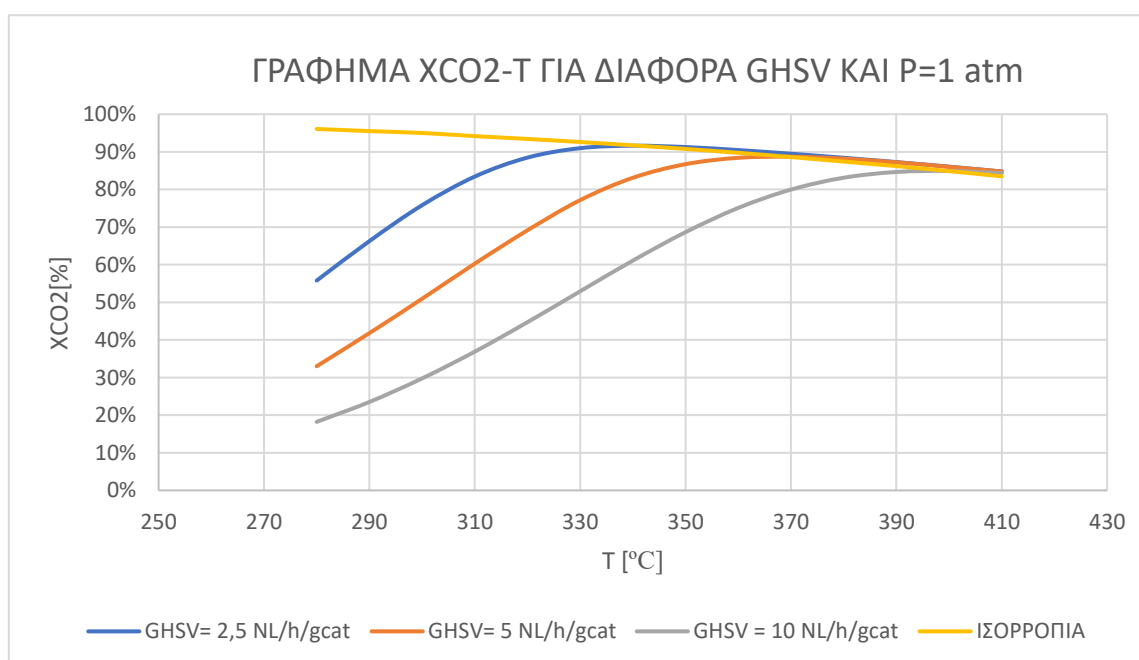
Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα για την μοντελοποίηση της χημικής κινητικής χρησιμοποιείται ο RPLUG και για την μοντελοποίηση της ισορροπίας ο RGIBBS. Και οι δύο τύποι αντιδραστήρων μοντελοποιούνται ως αντιδραστήρες σταθερής θερμοκρασίας (ισοθερμοκρασιακοί αντιδραστήρες). Οι πιέσεις και οι θερμοκρασίες του αντιδραστήρα κυμαίνονται από 1-5 atm και 280-410 °C. Επίσης το GHSV μεταβάλλεται από 2,5-10 NL/h/gcat. Τέλος ο λόγος H₂/CO₂ είναι πάντα 4mol/mol. Όλες οι παραπάνω παραδοχές παρουσιάζονται και πιο συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 11 Πίνακας παραδοχών για έναν αντιδραστήρα

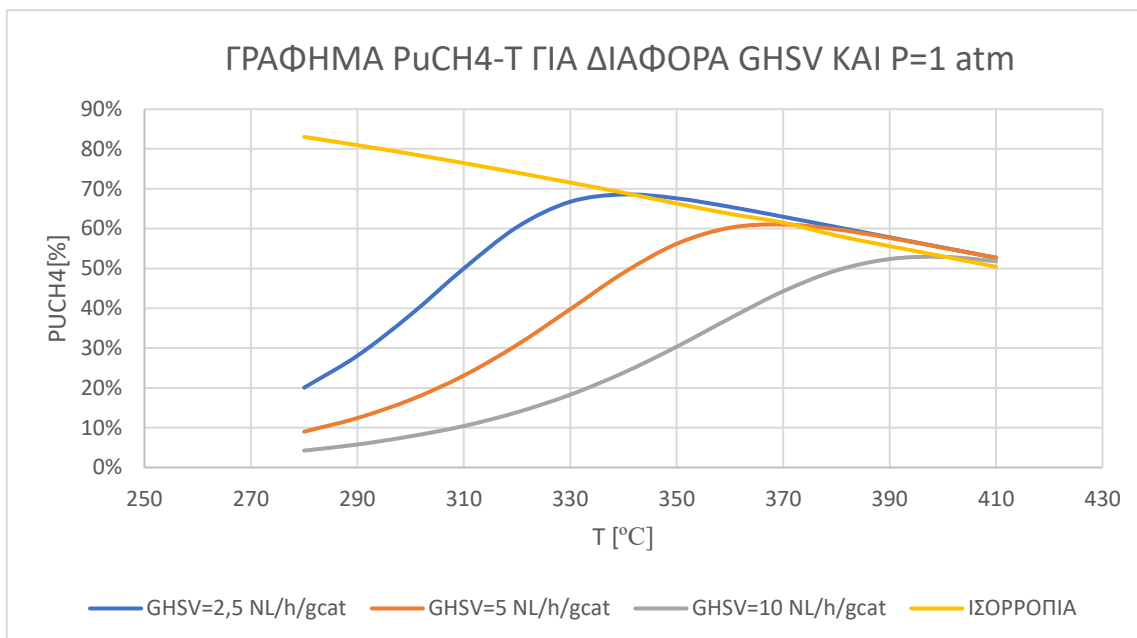
Τύπος Παραδοχής	Παραδοχή
Θερμοκρασίες	280-410 °C
Πιέσεις	1-5 atm Χωρίς απώλειες πίεσης.
GHSV	2,5-10 NL/h/gcat
Τύπος Αντιδραστήρων	ΙΣΟΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΟΙ
Είδη Αντιδραστήρων	RPLUG ,RGIBBS
H ₂ /CO ₂	4 mol/mol.
Καταλύτης	ρ=1050 Kg/m ³ bed Voidage 0,4

ΠΡΩΤΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

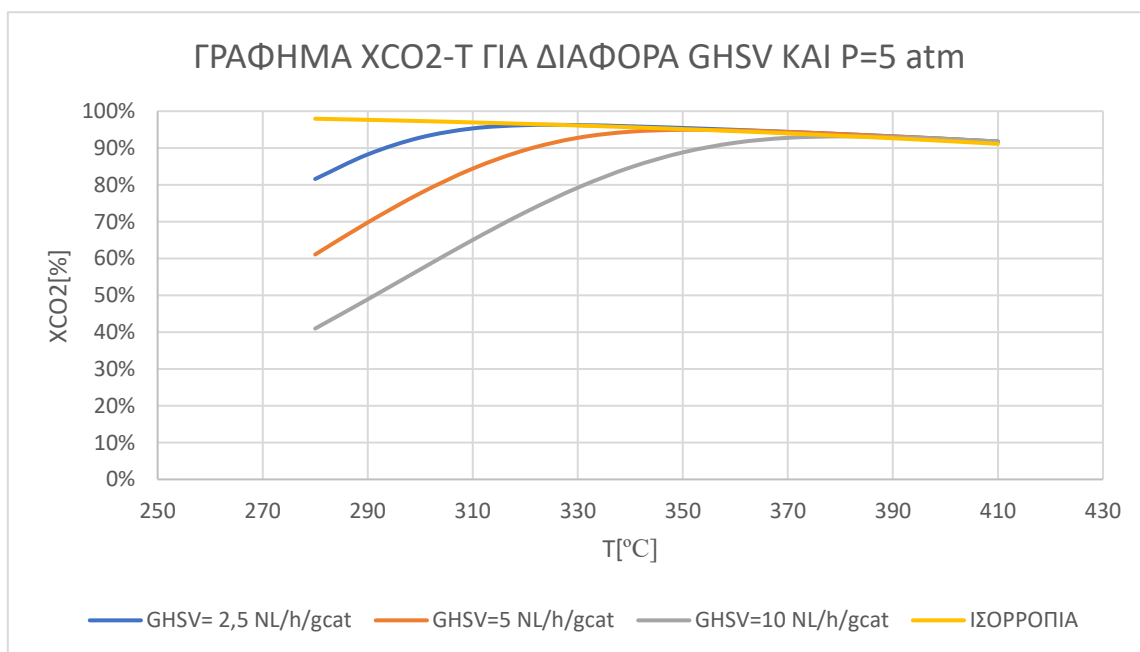
Σε αυτό το υπό κεφάλαιο θα παραχθούν αποτελέσματα ακολουθώντας τις παραδοχές που προσδιορίστηκαν. Αναλυτικότερα θα εξεταστούν παράγοντες όπως η πίεση, η θερμοκρασία και το GHSV. Όλοι αυτοί οι παράγοντες στην προσομοίωση δεν θα εξεταστούν ξεχωριστά, δηλαδή κάθε φορά δεν θα μεταβάλλεται μόνο ένας από αυτούς, αλλά θα εξεταστεί πώς δρα η ταυτόχρονη συμπεριφορά περισσοτέρων από έναν παράγοντα στην μεθανοποίηση. Για αυτό σε αυτό το υπό κεφάλαιο θα σχεδιαστούν πολλά γραφήματα και πίνακες που θα παρέχουν πολλές πληροφορίες. Επίσης τα αποτελέσματα δεν θα περιέχουν μόνο την μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα αλλά και άλλα και την καθαρότητα Purity του μεθανίου όπως αυτή ορίστηκε προηγουμένως. Θα εξεταστεί η επίδραση της θερμοκρασίας στην μεθανοποίηση και του GHSV. Αναλυτικότερα θα παραχθούν γραφήματα για πιέσεις 1,5 atm όπου το κάθε γράφημα από αυτά θα περιέχει πολλές καμπύλες και διάφορα GHSV. Η εξίσωση που θα χρησιμοποιείται για όλα τα γραφήματα από εδώ και πέρα θα είναι η εξίσωση 3 που είναι και η πιο ακριβής σύμφωνα με την βιβλιογραφία (Falbo Leonardo et.al., 2017). (Εξαίρεση μόνο στον παραπάνω κανόνα θα αποτελεί η υπό ενότητα όπου γίνεται διασταύρωση με την βιβλιογραφία). Τα γραφήματα και οι πίνακες που προκύπτουν φαίνονται παρακάτω.

Γράφημα 14 Γράφημα ΧCO₂-T για διάφορα GHSV και πίεση 1 atm

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται αύξηση της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα με την μείωση του GHSV. Ενώ επίσης παρατηρείται μέχρι ενός σημείου αύξηση της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα με αύξηση της θερμοκρασίας και ύστερα μείωση.

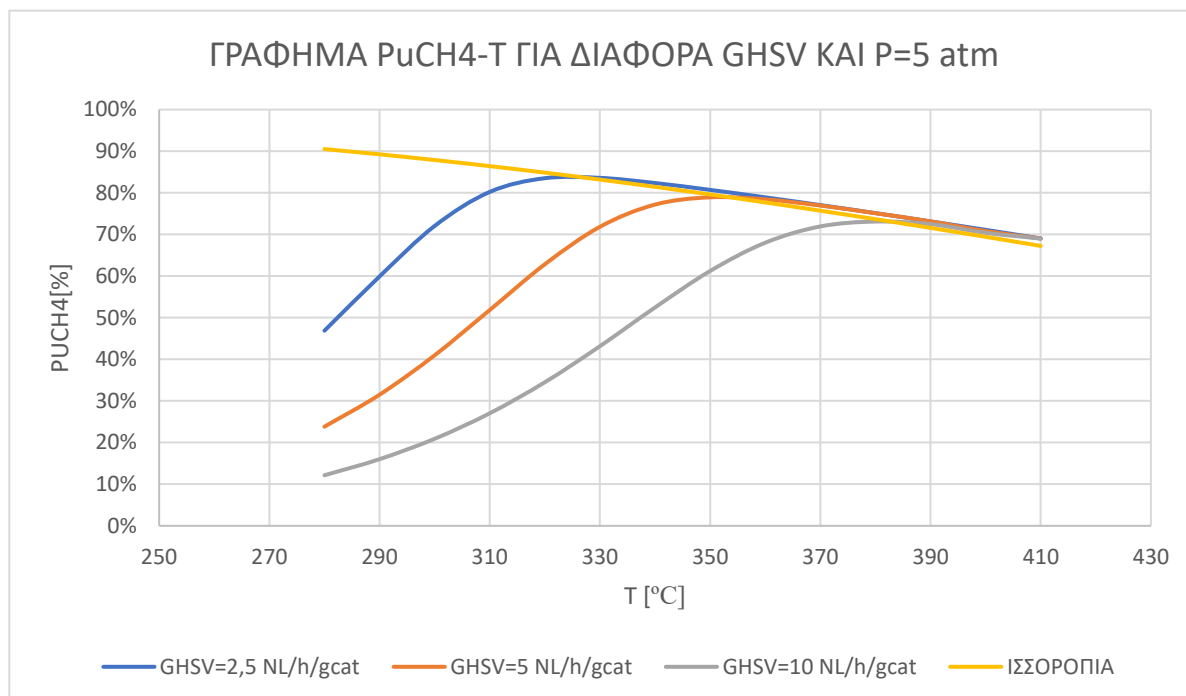


Γράφημα 15 Γράφημα PuCH_4 -T για διάφορα GHSV και P=1 atm



Γράφημα 16 Γράφημα XCO_2 -T για διάφορα GHSV και πίεση 5 atm

Η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα και σε αυτό το γράφημα επηρεάζεται από τις διάφορες συνθήκες λειτουργίας όπως και στο αντίστοιχο γράφημα της πίεσης 1 atm. Εδώ όμως τα αποτελέσματα της μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα είναι πιο υψηλά λόγω της αυξημένης πίεσης.



Γράφημα 17 Γράφημα P_uCH₄-T για διάφορα GHSV και πίεση 5 atm

Πίνακας 12 Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα πρώτης πολύ παραμετρικής μελέτης για διάφορες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και GHSV για μοναδικό αντιδραστήρα μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα

XCO ₂ [%]	P= 1 atm			P=5atm			ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ	
	GHSV [NL/h/gcat]			GHSV [NL/h/gcat]			P= 1 atm	P=5atm
T [°C]	2,5	5	10	2,5	5	10		
280	55,8%	33,0%	18,2%	81,6%	61,1%	41,0%	96,1%	97,9%
290	66,3%	41,8%	23,5%	88,3%	69,8%	48,9%	95,5%	97,6%
300	75,8%	50,9%	29,8%	92,8%	77,7%	57,0%	95,0%	97,3%
310	83,4%	60,3%	36,9%	95,3%	84,4%	65,0%	94,2%	97,0%
320	88,5%	69,1%	44,7%	96,2%	89,5%	72,5%	93,4%	96,6%
330	91,0%	77,2%	52,9%	96,2%	92,8%	79,2%	92,6%	96,1%
340	91,6%	83,1%	61,1%	95,9%	94,4%	84,7%	91,7%	95,6%
350	91,3%	86,7%	68,6%	95,4%	94,9%	88,8%	90,8%	95,1%
360	90,5%	88,4%	75,1%	94,9%	94,8%	91,4%	89,7%	94,6%
370	89,5%	88,7%	80,0%	94,4%	94,3%	92,8%	88,6%	94,0%
380	88,4%	88,2%	83,1%	93,8%	93,8%	93,2%	87,4%	93,3%
390	87,3%	87,2%	84,6%	93,2%	93,2%	92,9%	86,2%	92,6%

400	86,1%	86,0%	84,9%	92,5%	92,5%	92,4%	84,9%	91,9%
410	84,8%	84,8%	84,3%	91,8%	91,7%	91,8%	83,5%	91,1%

Πίνακας 13 Καθαρότητα μεθανίου πρώτης πολύ παραμετρικής μελέτης για διάφορες συνθήκες πίεσης θερμοκρασίας και GHSV για μοναδικό αντιδραστήρα μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα

PuCH ₄ [%]	P= 1 atm			P=5atm			ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ	
	GHSV [NL/h/gcat]			GHSV [NL/h/gcat]			P= 1 atm	P=5atm
T[°C]	2,5	5	10	2,5	5	10		
280	20,1%	9,0%	4,3%	46,9%	23,8%	12,1%	83,0%	90,5%
290	28,1%	12,4%	5,8%	59,9%	31,5%	16,0%	81,0%	89,2%
300	38,4%	17,0%	7,8%	72,0%	41,0%	20,9%	78,8%	87,9%
310	50,0%	23,1%	10,4%	80,2%	51,8%	27,0%	76,5%	86,4%
320	60,4%	30,8%	13,9%	83,5%	62,8%	34,5%	74,1%	84,9%
330	66,7%	39,8%	18,3%	83,6%	71,8%	43,2%	71,6%	83,2%
340	68,6%	48,9%	23,8%	82,4%	77,2%	52,5%	69,0%	81,4%
350	67,6%	56,2%	30,3%	80,7%	78,9%	61,2%	66,3%	79,6%
360	65,5%	60,2%	37,5%	78,9%	78,4%	68,0%	63,7%	77,7%
370	63,0%	61,0%	44,3%	77,1%	76,9%	71,9%	61,5%	75,7%
380	60,4%	59,8%	49,5%	75,1%	75,1%	73,1%	58,3%	73,7%
390	57,8%	57,7%	52,4%	73,1%	73,1%	72,5%	55,6%	71,6%
400	55,2%	55,2%	52,9%	71,1%	70,8%	70,4%	53,0%	69,4%
410	52,7%	52,7%	51,8%	69,0%	69,0%	69,0%	50,4%	67,3%

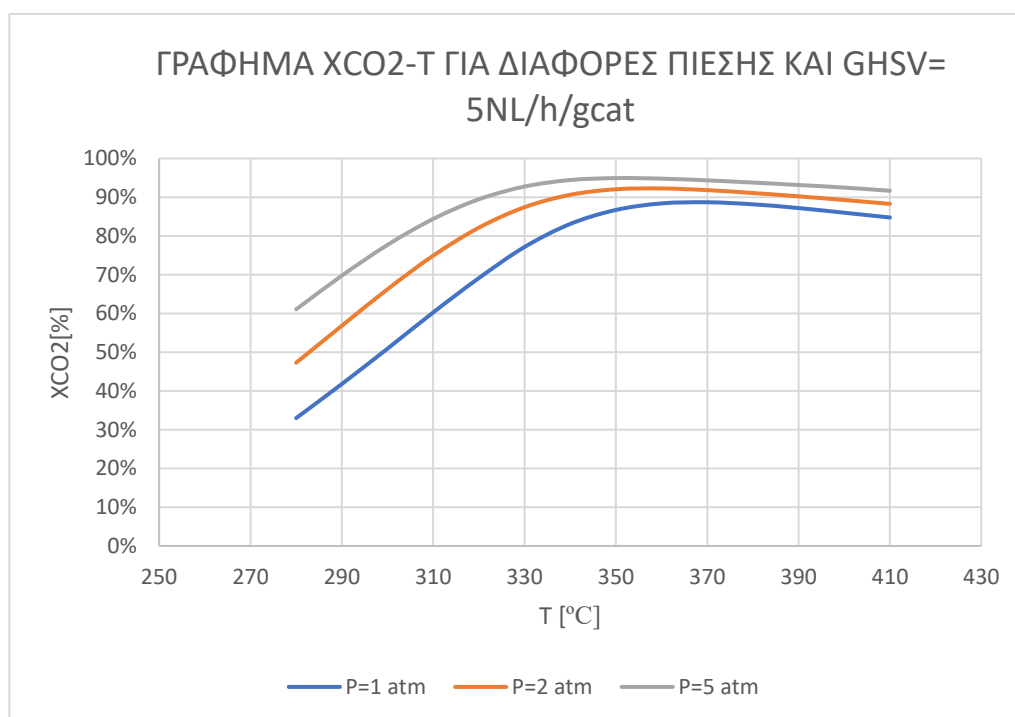
Από τα αποτελέσματα της παραπάνω παραμετρικής μελέτης προέκυψε μια πληθώρα διαγραμμάτων όπου φάνηκε πώς οι διάφορες συνθήκες λειτουργίας μεταβάλλουν το ποσοστό μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα και συνεπώς την κινητική της αντίδρασης. Παρακάτω σχολιάζεται η επίδραση της κάθε παραμέτρου ξεχωριστά

Σχολιασμός αποτελεσμάτων πρώτης παραμετρικής μελέτης

- Επίδραση θερμοκρασίας: Διαπιστώνεται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι ενός σημείου παρατηρείται αύξηση της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα και μετά μείωσή του. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι από ένα σημείο και μετά ακόμα και στην ισορροπία ευνοείται ο σχηματισμός διοξειδίου του άνθρακα και η προς τα πίσω αντίδραση με αποτέλεσμα να μειώνεται το ποσοστό μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα
- Επίδραση του GHSV :Παρατηρείται ότι όσο μεγαλώνει το GHSV το ποσοστό μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα μικραίνει και αντίστροφα όσο μικραίνει το GHSV το ποσοστό μετατροπής μεγαλώνει. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι μεγάλο GHSV σημαίνει γενικά μεγάλη ροή όγκου σχετικά με την διαθέσιμη ποσότητα καταλύτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο διαθέσιμος καταλύτης να μην επαρκεί προκειμένου να γίνει αποτελεσματικά η αντίδραση της μεθανοποίησης και συνεπώς το ποσοστό μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα να μειώνεται

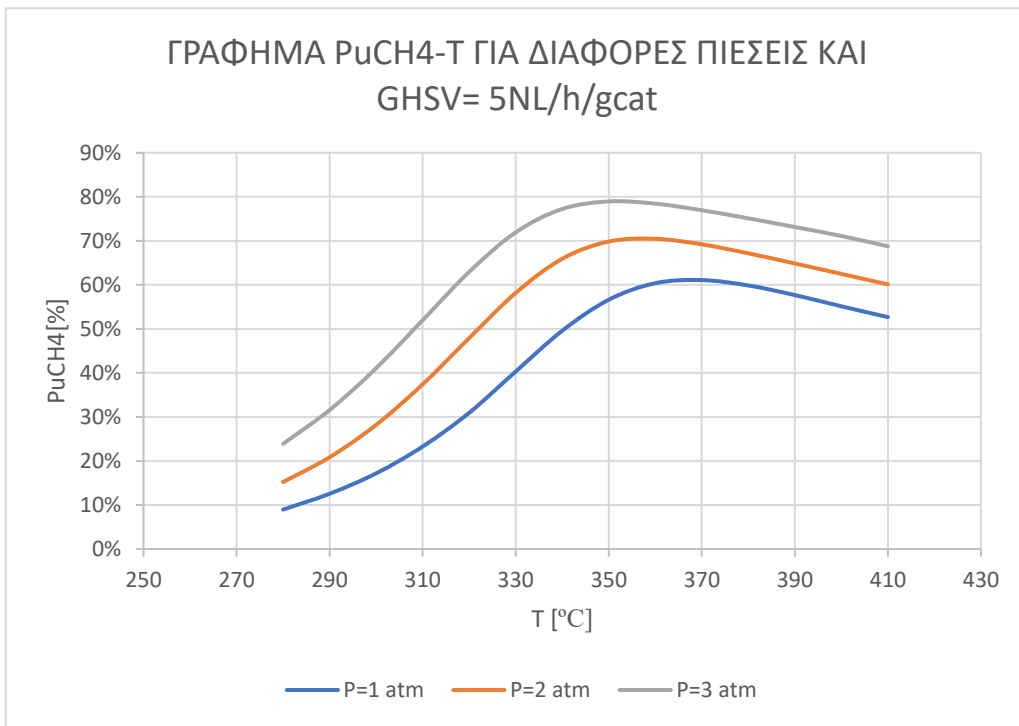
ΔΕΥΤΕΡΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Στην συνέχεια θα εξεταστεί η ταυτόχρονη μεταβολή της θερμοκρασίας και της πίεσης. Και πάλι όπως στην προηγούμενη περίπτωση θα κατασκευαστούν γραφήματα μόνο που τώρα κάθε γράφημα θα αντιστοιχεί σε ένα μόνο GHSV και η δεύτερη παράμετρος που θα μεταβάλλεται θα είναι η πίεση και όχι το GHSV. Συγκεκριμένα σε κάθε γράφημα θα υπάρχουν 3 καμπύλες πίεσης για 1,2,5 atm αντιστοίχως. Θα κατασκευαστούν συνολικά τέσσερα γραφήματα δύο για GHSV= 5 NL/h/gcat και δύο για GHSV=10 NL/h/gcat. Παρακάτω ακολουθούν τα αποτελέσματα των γραφημάτων με τους αντίστοιχους πίνακες αποτελεσμάτων. Στους πίνακες θα περιλαμβάνονται μόνο αποτελέσματα για P=2 atm καθώς για τις υπόλοιπες πιέσεις οι τιμές μπορούν να βρεθούν από τους παραπάνω πίνακες :



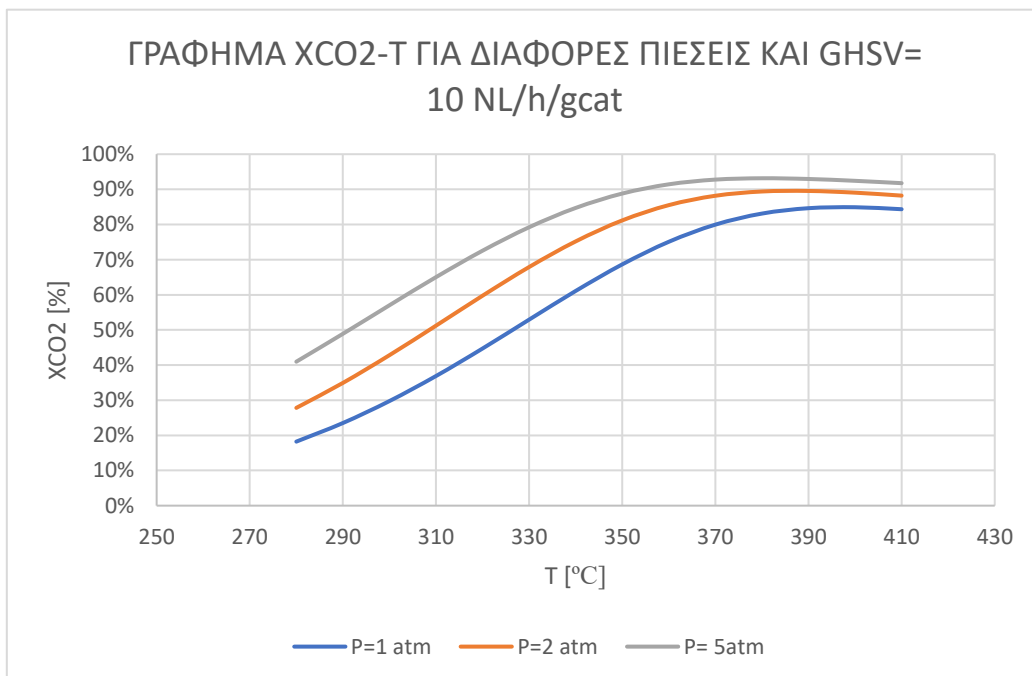
Γράφημα 18 Γράφημα ΧCO₂-T για διάφορες τιμές πίεσης και GHSV=5 NL/h/gcat

Όπως φαίνεται στο παραπάνω γράφημα η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε αύξηση του βαθμού μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο. Επίσης η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τον βαθμό μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα μέχρι ενός σημείου και έπειτα τον μειώνει.

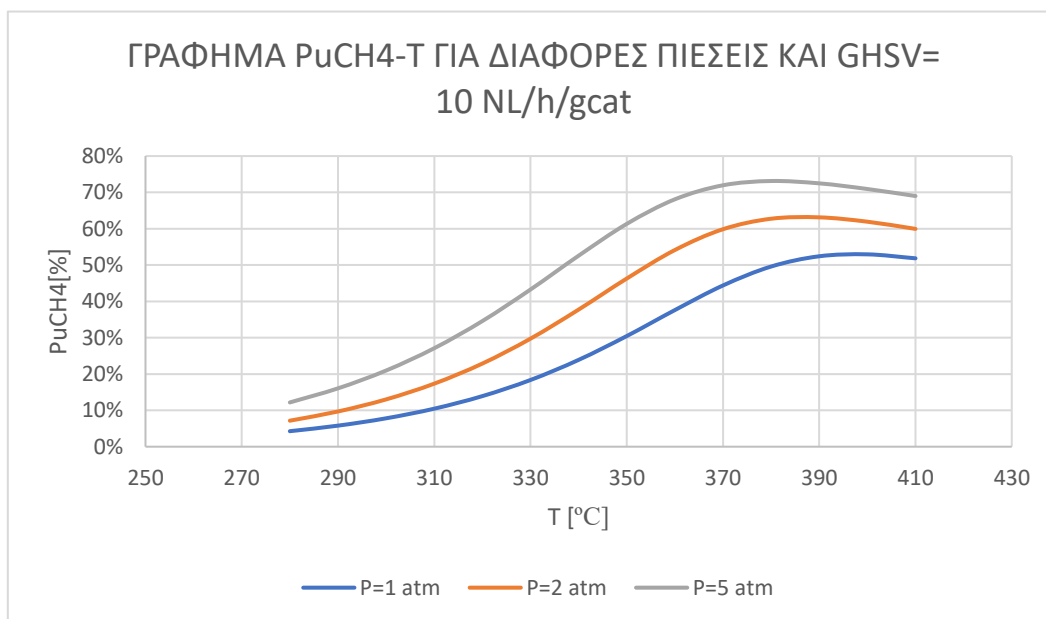


Γράφημα 19 Γράφημα $PuCH_4$ -T για διάφορες τιμές της πίεσης και $GHSV=5 \text{ NL/h/gcat}$

Από το παραπάνω γράφημα προκύπτει ότι η επίδραση της πίεσης είναι παρόμοια και στα γραφήματα καθαρότητας.



Γράφημα 20 Γράφημα XCO_2 -T για διάφορες τιμές της πίεσης και $GHSV=10 \text{ NL/h/gcat}$



Γράφημα 21 Γράφημα $PuCH_4$ -T για διάφορες τιμές πίεσης και $GHSV=10$ NL/h/gcat

Πίνακας 14 Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα δεύτερης πολύ παραμετρικής μελέτης για διάφορες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και $GHSV$ για μοναδικό αντιδραστήρα μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα

XCO_2	$GHSV= 5$ NL/h/gcat	$GHSV= 10$ NL/h/gcat
	P=2 [atm]	P=2 [atm]
T [°C]	XCO_2 [%]	XCO_2 [%]
280	47,3%	27,8%
290	56,8%	34,9%
300	66,3%	42,8%
310	74,9%	51,2%
320	82,1%	59,7%
330	87,4%	67,9%
340	90,6%	75,2%
350	92,1%	81,2%
360	92,3%	85,5%
370	91,8%	88,2%
380	91,1%	89,4%
390	90,2%	89,5%
400	89,3%	89,1%
410	88,3%	88,2%

Πίνακας 15 Καθαρότητα μεθανίου δεύτερης πολύ παραμετρικής μελέτης για διάφορες συνθήκες πίεσης θερμοκρασίας και GHSV για μοναδικό αντιδραστήρα μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα

PUCH4	GHSV= 5 NL/h/gcat	GHSV= 10 NL/h/gcat
	P=2 [atm]	P=2 [atm]
T[°C]	PUCH4[%]	PUCH4[%]
280	15,2%	7,2%
290	20,8%	9,7%
300	28,2%	13,0%
310	37,4%	17,4%
320	47,9%	22,9%
330	58,2%	29,7%
340	65,9%	37,7%
350	69,8%	46,3%
360	70,5%	54,1%
370	69,2%	59,9%
380	67,2%	62,8%
390	64,9%	63,1%
400	62,5%	61,9%
410	60,1%	60,0%

Από την παραπάνω μελέτη προέκυψαν τα αποτελέσματα για την επίδραση της πίεσης. Ακολουθεί ο γενικός σχολιασμός.

- Επίδραση πίεσης: Γενικά από τα αποτελέσματα που προκύπτουν παρατηρείται ότι με την αύξηση της πίεσης ο βαθμός μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο αυξάνεται αισθητά. Γενικά αυτή η αύξηση οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση της πίεσης το αέριο συμπιέζεται και συνεπώς σε συγκεκριμένο όγκο υπάρχουν περισσότερα μόρια που βρίσκονται πιο κοντά μεταξύ τους και συνεπώς αντιδρούν πιο εύκολα

ΕΠΙΛΟΓΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

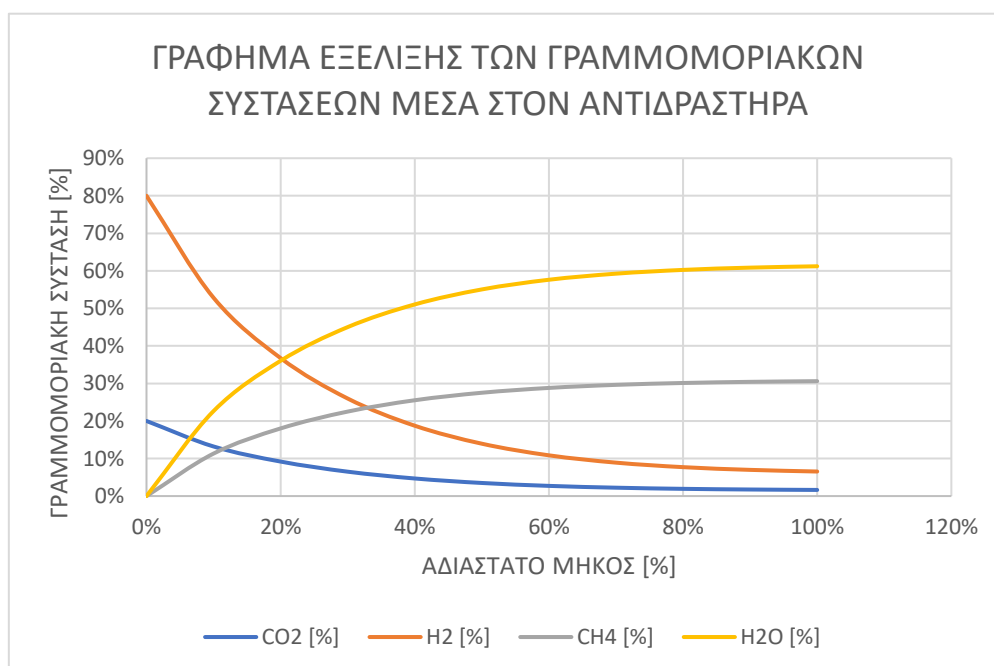
Στον σχολιασμό των αποτελεσμάτων της παραμετρικής μελέτης αναλύθηκε πλήρως η επίδραση των διάφορων παραγόντων στην κινητική της αντίδρασης. Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψιν την επίδραση αυτή των διαφορετικών παραγόντων θα επιλεγθούν οι κατάλληλες συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα. Αρχικά όσον αφορά την πίεση η οποία, όπως αναλύθηκε προηγουμένως επιδρά θετικά στην κινητική της αντίδρασης, επιλέγεται η μεγαλύτερη πίεση από την παραμετρική μελέτη δηλαδή αυτή των 5 atm. Η πίεση αυτή συμπεριλαμβάνεται και στις μετρήσεις της βιβλιογραφίας συνεπώς αποτελεί μία καλή επιλογή. Όσον αφορά το GHSV από την παραμετρική ανάλυση υπάρχουν τρεις διαθέσιμες τιμές 2,5 5 10 NL/h/gcat. Η τιμή 10 NL/h/gcat είναι η μεγαλύτερη τιμή και συνεπώς έχει τα μικρότερα ποσοστά μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα. Επίσης η καθαρότητα μεθανίου στην έξοδο δεν ξεπερνάει την τιμή στόχο

75%(επιλέγεται αυθαίρετα) και για αυτό η συγκεκριμένη τιμή απορρίπτεται. Συνεπώς η επιλογή γίνεται ανάμεσα από 2,5 και 5 NL/h/gcat. Ενώ κανονικά θα έπρεπε να επιλεχθεί το μικρότερο GHSV η επιλογή αυτή δεν γίνεται άμεσα γιατί εισέρχεται ένας άλλος σημαντικός παράγοντας στην μελέτη ο χρόνος παραμονής. Αναλυτικότερα για την ιδανική θερμοκρασία για κάθε GHSV και P=5 atm πέρα από τα ΧCO₂ και ΡUCH₄ συγκρίνεται και ο χρόνος παραμονής, για τον οποίο ως κριτήριο τίθεται επίσης αυθαίρετα να μην ξεπερνάει τα 5 sec. Ο υπολογισμός του χρόνου παραμονής γίνεται για μέγεθος αντιδραστήρα τέτοιο ώστε bed Void age=0,4. Ο πίνακας υπολογισμού απεικονίζεται παρακάτω:

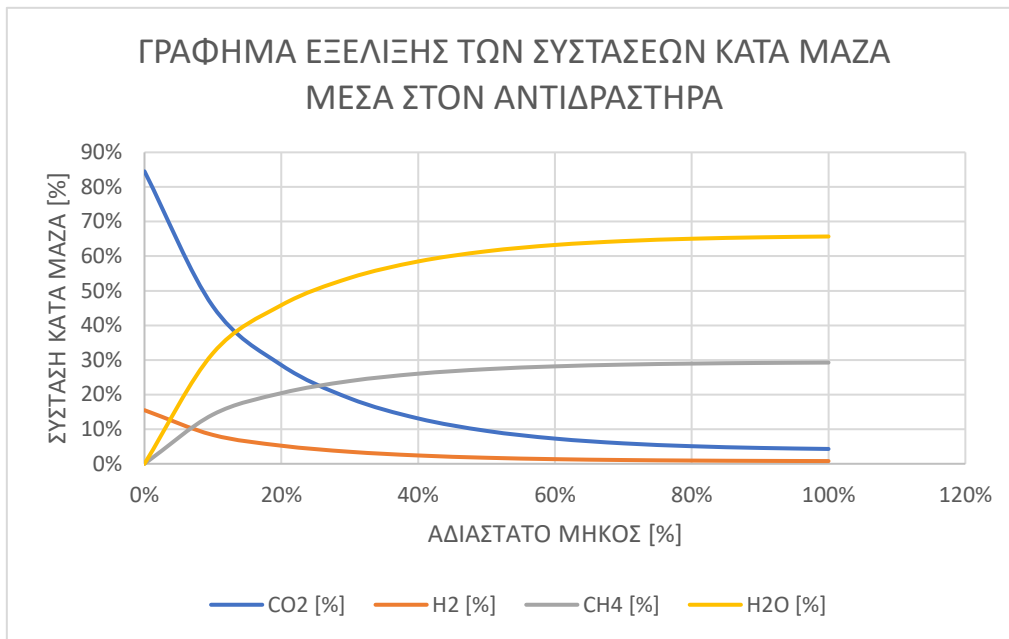
Πίνακας 16 Πίνακας εύρεσης βέλτιστης λύσης

Μέγεθος	Τιμή ΓΙΑ GHSV=2,5 NL/h/gcat	Τιμή ΓΙΑ GHSV=5 NL/h/gcat
Πίεση [atm]	5	5
Ιδανική Θερμοκρασία λειτουργίας T [°C]	330	350
ΧCO ₂ [%]	96,2 %	94,9 %
ΡUCH ₄ [%]	83,6 %	78,9 %
Χρόνος Παραμονής [sec]	6,97	3,29

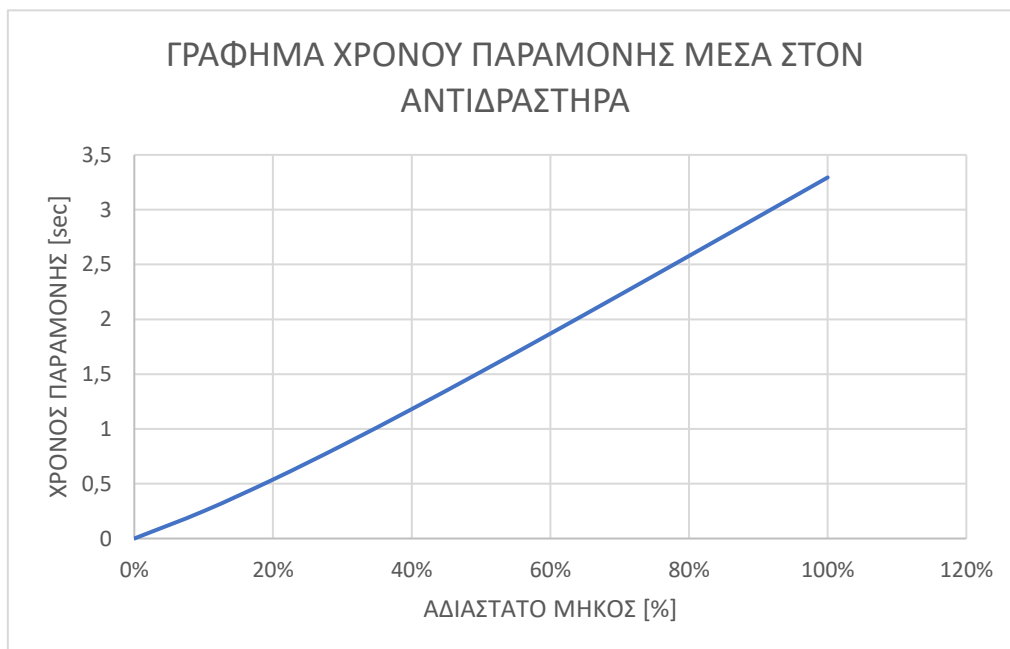
Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι στην περίπτωση που το GHSV είναι στα 2,5 NL/h/gcat ο χρόνος παραμονής είναι σχεδόν 7 sec, δηλαδή κατά δύο δευτερόλεπτα μεγαλύτερος των 5 sec που τέθηκε ως όριο για αυτό απορρίπτεται. Συνεπώς η βέλτιστη λύση είναι αυτή για P=5 atm T=350 °C και GHSV=5 NL/h/gcat. Παρακάτω παρατίθενται πίνακες αποτελεσμάτων που δείχνουν την αναλυτική εξέλιξη των γραμμομοριακών και κατά μάζα συστάσεων καθώς επίσης και των υπόλοιπων μεγεθών μέσα στον αντιδραστήρα και συνοδεύονται από τα κατάλληλα γραφήματα.



Γράφημα 22 Γράφημα των γραμμομοριακών συστάσεων μέσα στον αντιδραστήρα



Γράφημα 23 Γράφημα συστάσεων κατά μάζας μέσα στον αντιδραστήρα



Γράφημα 24 Γράφημα χρόνου παραμονής μέσα στον αντιδραστήρα

Πίνακας 17 Πίνακας αποτελεσμάτων γραμμομοριακών συστάσεων και συστάσεων κατά μάζα στον αντιδραστήρα (Το μήκος γίνεται αδιάστατο διαιρώντας με το συνολικό μήκος του αντιδραστήρα)

Αδιάστατο Μήκος [%]	Γραμμομοριακές συστάσεις				Συστάσεις κατά μάζα			
	CO ₂ [%]	H ₂ [%]	CH ₄ [%]	H ₂ O [%]	CO ₂ [%]	H ₂ [%]	CH ₄ [%]	H ₂ O [%]
0%	20,0%	80,0%	0,0%	0,0%	84,5%	15,5%	0,0%	0,0%
10%	13,2%	52,8%	11,3%	22,6%	45,5%	8,3%	14,2%	31,9%
20%	9,2%	36,7%	18,0%	36,0%	28,5%	5,2%	20,4%	45,8%
30%	6,5%	26,0%	22,5%	45,0%	18,9%	3,5%	23,9%	53,7%
40%	4,7%	18,7%	25,5%	51,1%	13,1%	2,4%	26,0%	58,5%
50%	3,5%	13,9%	27,5%	55,0%	9,5%	1,7%	27,3%	61,4%
60%	2,7%	10,9%	28,8%	57,6%	7,3%	1,3%	28,2%	63,2%
70%	2,2%	8,9%	29,6%	59,2%	5,9%	1,1%	28,7%	64,4%
80%	1,9%	7,7%	30,1%	60,2%	5,1%	0,9%	29,0%	65,0%
90%	1,7%	7,0%	30,4%	60,9%	4,6%	0,8%	29,1%	65,4%
100%	1,6%	6,5%	30,6%	61,2%	4,3%	0,8%	29,2%	65,7%

Πίνακας 18 Πίνακας υπόλοιπων μεγεθών αντιδραστήρα στην βέλτιστη λύση

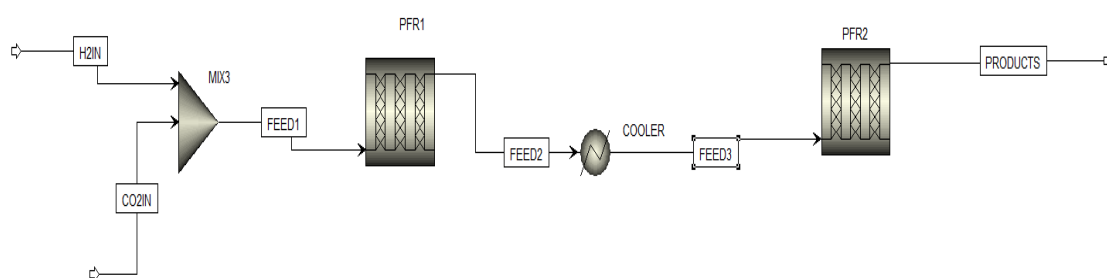
ΑΔΙΑΣΤΑΤΟ ΜΗΚΟΣ	P[atm]	T [°C]	ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ [sec]
0%	5	350	0
10%	5	350	0,25
20%	5	350	0,54
30%	5	350	0,85
40%	5	350	1,18
50%	5	350	1,52
60%	5	350	1,87
70%	5	350	2,22
80%	5	350	2,58
90%	5	350	2,94
100%	5	350	3,29

3.3.2 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΥΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ CO₂

ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ

Στο προηγούμενο κεφάλαιο αναφέρθηκαν διάφορες τεχνικές για το πώς μπορούμε να επηρεάσουμε συγκεκριμένες παραμέτρους του αντιδραστήρα όπως π.χ. η αύξηση της πίεσης και η μείωση του GHSV προκειμένου να αυξήσουμε την μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα και την απόδοση της μεθανοποίησης. Σε αυτό το κεφάλαιο θα

παρουσιαστεί, πώς η απόδοση της μεθανοποίησης αυξάνεται με έναν άλλο τρόπο ο οποίος είναι η προσθήκη ενός δεύτερου αντιδραστήρα. Αναλυτικότερα πλέον τα προϊόντα του πρώτου αντιδραστήρα αφού εξέλθουν από αυτόν οδηγούνται ως προς έναν δεύτερο αντιδραστήρα διαφορετικής θερμοκρασίας από τον πρώτο.



Εικόνα 11 Διάγραμμα ροής για δύο αντιδραστήρες

Οι αντιδραστήρες όσον αφορά τον καταλύτη και την μοντελοποίηση ακολουθούν τις ίδιες παραδοχές με την προηγούμενη υπό ενότητα ενώ επίσης και εδώ μοντελοποιούνται ως ισοθερμοκρασιακοί. Συγκεκριμένα η θερμοκρασία λειτουργίας του δεύτερου αντιδραστήρα είναι χαμηλότερη από αυτή του πρώτου. Με αυτό τον τρόπο αυτό που επιτυγχάνεται είναι η ενίσχυση της χημικής κινητικής στον πρώτο αντιδραστήρα που δουλεύει στις υψηλότερες θερμοκρασίες και η επίτευξη χημικής ισορροπίας στον δεύτερο αντιδραστήρα με αποτέλεσμα η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα να φτάνει μεγαλύτερες τιμές (Marcon Chiara, 2020). Επίσης λόγω του ότι η αντίδραση Sabatier είναι έντονα εξώθερμη η ύπαρξη δύο αντιδραστήρων διασφαλίζει την διανομή της εκλυόμενης θερμότητας μεταξύ τους αποτρέποντας έτσι την αύξηση της θερμοκρασίας εξαιτίας της έκλυσης θερμότητας σε έναν μόνο αντιδραστήρα.

Παρακάτω θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα του μοντέλου χημικής κινητικής για δύο αντιδραστήρες. Αρχικά η μελέτη θα γίνει χωρίς την ενδιάμεση απομάκρυνση νερού. Επειδή οι πιθανές περιπτώσεις και συνδυασμοί είναι πάρα πολλοί τα αποτελέσματα θα παρουσιαστούν για συγκεκριμένο αριθμό περιπτώσεων. Τα αποτελέσματα θα παρουσιαστούν για θερμοκρασίες στον πρώτο αντιδραστήρα 330, 350, 370 °C και θερμοκρασίες >200 °C στον δεύτερο αντιδραστήρα. Επίσης θα υπάρχει στοιχειομετρική γραμμομοριακή αναλογία στην $H_2/CO_2=4:1$ στην είσοδο του πρώτου αντιδραστήρα. Επίσης οι πιέσεις θα είναι 1,5 atm και τα GHSV=5,10 NL/h/gcat και ίδιες και για τους δύο αντιδραστήρες. Οι παραπάνω παραδοχές περιλαμβάνονται συνοπτικά στον πίνακα που ακολουθεί.

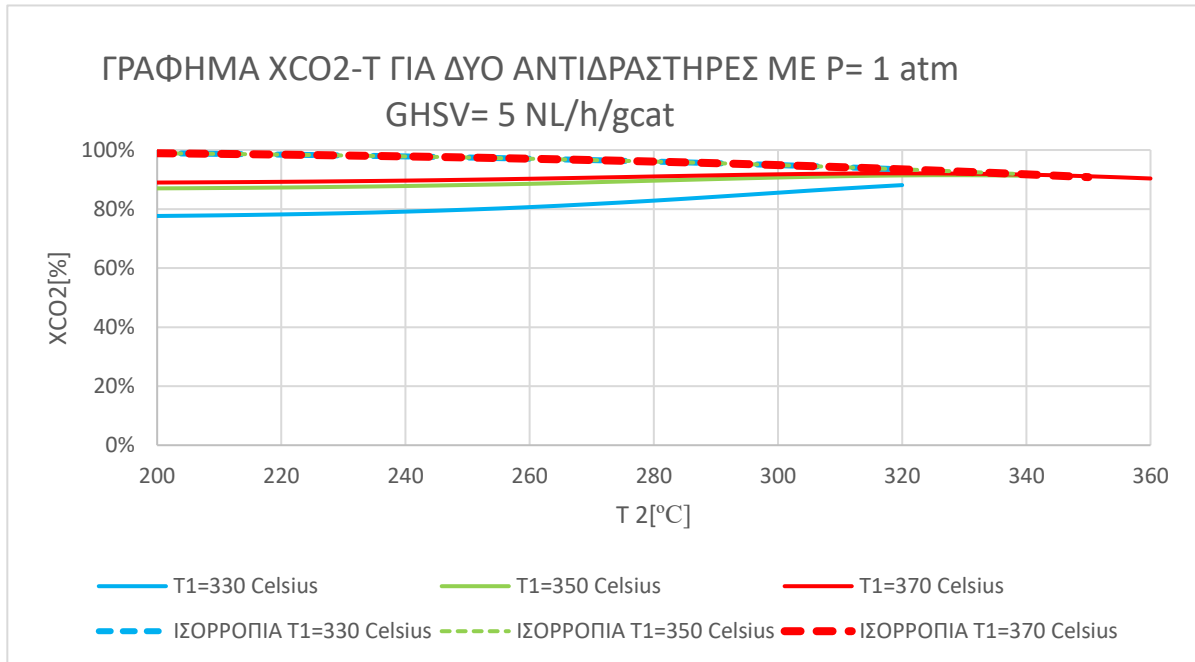
Πίνακας 19 Πίνακας παραδοχών για δύο αντιδραστήρες

Τύπος παραδοχής	Παραδοχή
Αντιδραστήρες	Ισοθερμοκρασιακοί αντιδραστήρες
Πιέσεις λειτουργίας	1,5 atm ίδια και για τους δύο αντιδραστήρες

GHSV	5,10 NL/h/gcat ίδιο και για τους δύο αντιδραστήρες
Θερμοκρασία πρώτου αντιδραστήρα	330,350,370 °C
Θερμοκρασία δεύτερου αντιδραστήρα	200 °C ≤ T < Θερμοκρασία πρώτου αντιδραστήρα

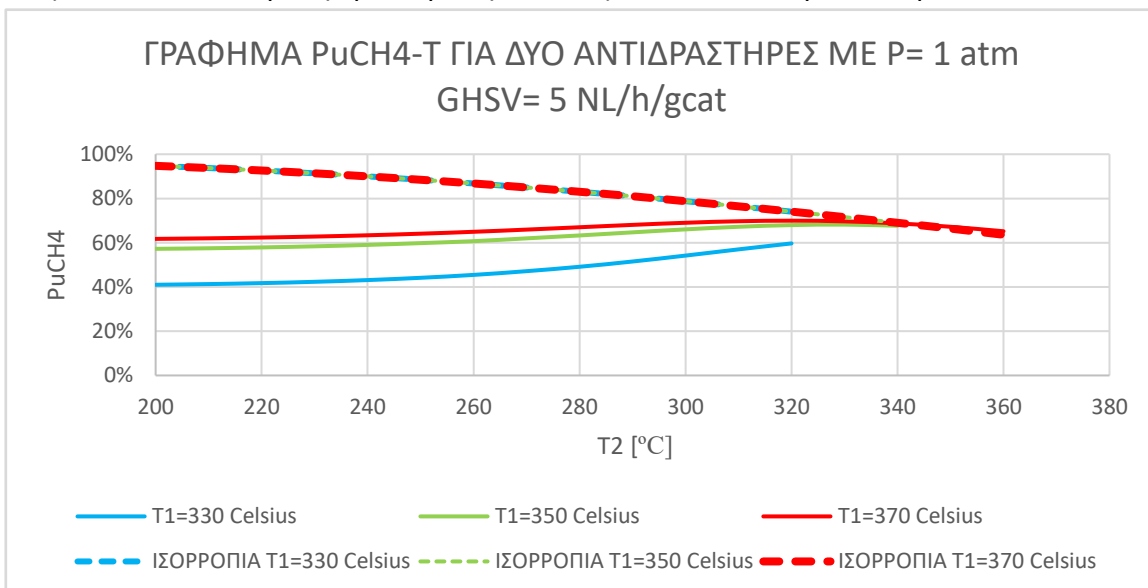
ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Παρακάτω απεικονίζονται οι κατάλληλοι πίνακες και τα διαγράμματα των αποτελεσμάτων της παραμετρικής μελέτης.



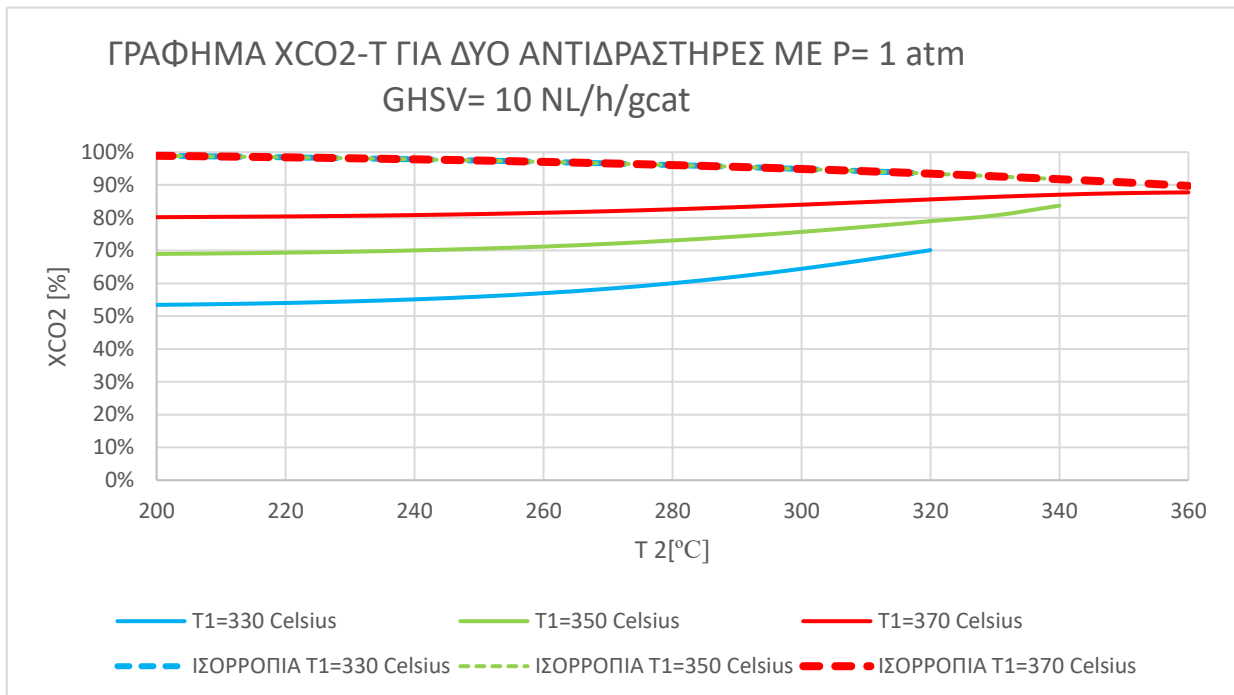
Γράφημα 25 Γράφημα ΧCO₂-T για δύο αντιδραστήρες με P=1 atm και GHSV=5 NL/h/gcat

Σε αυτό το γράφημα παρατηρείται ότι η προσθήκη ενός δεύτερου αντιδραστήρα αυξάνει έστω και λίγο την μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο.

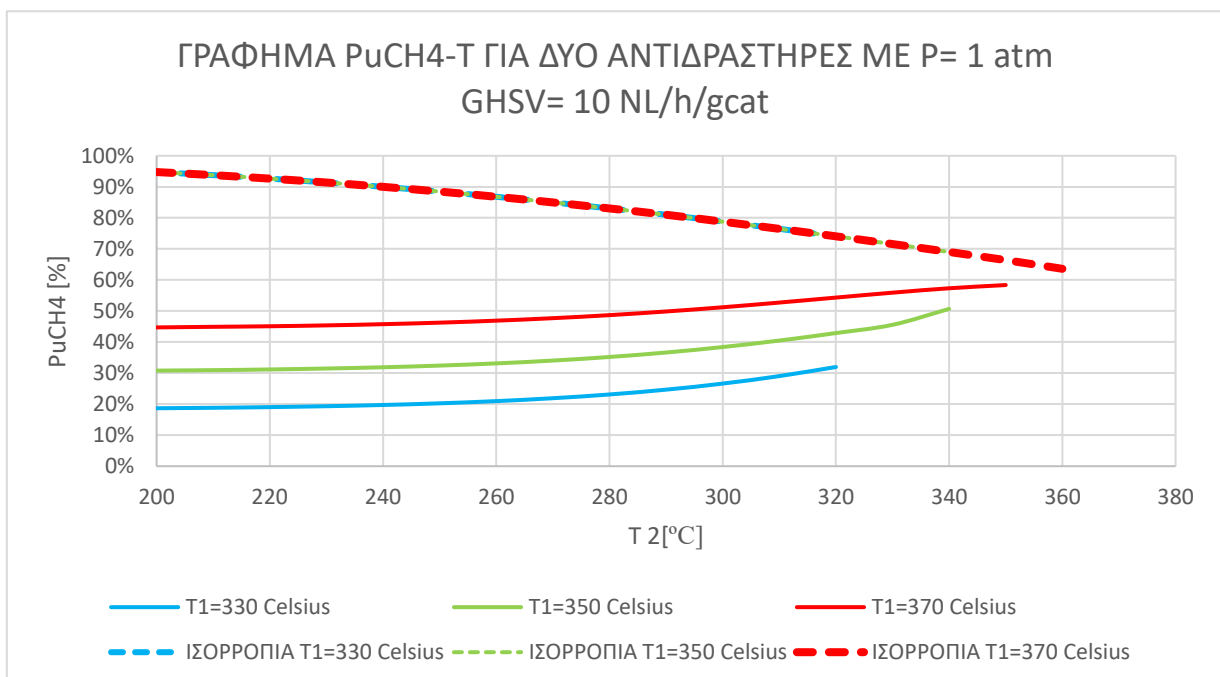


Γράφημα 26 Γράφημα ΡUCH₄-T για δύο αντιδραστήρες με P=1 atm και GHSV=5 NL/h/gcat

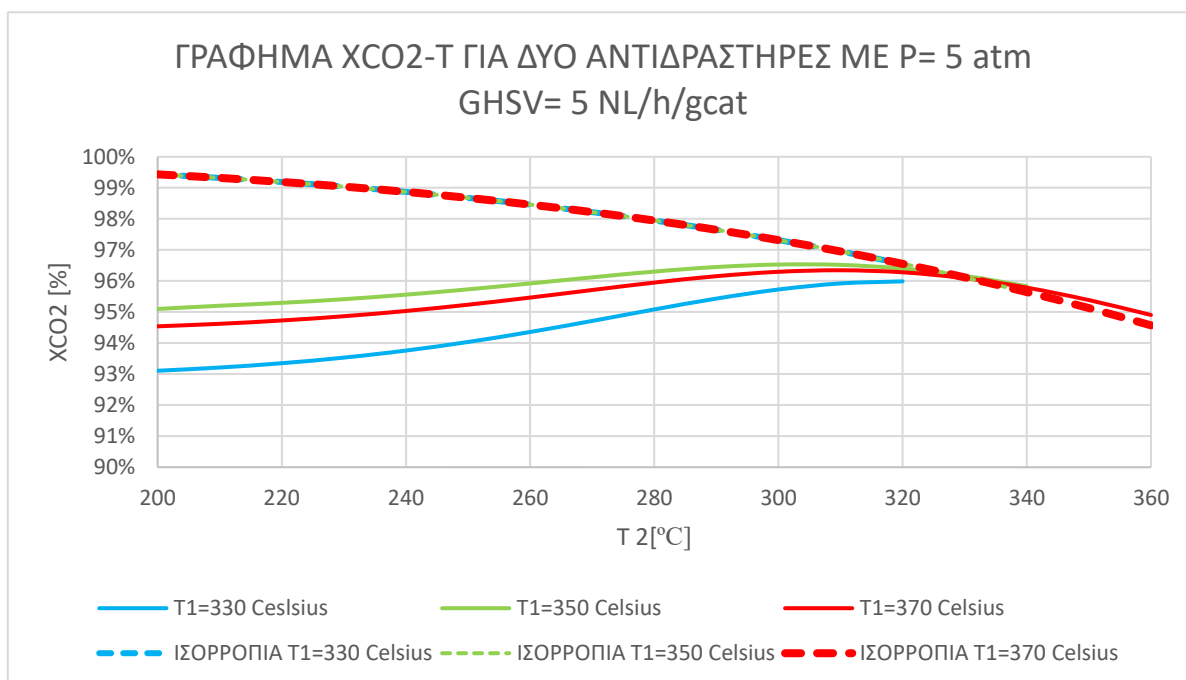
Και σε αυτό το γράφημα παρατηρείται ό,τι στο γράφημα ΧCO₂.



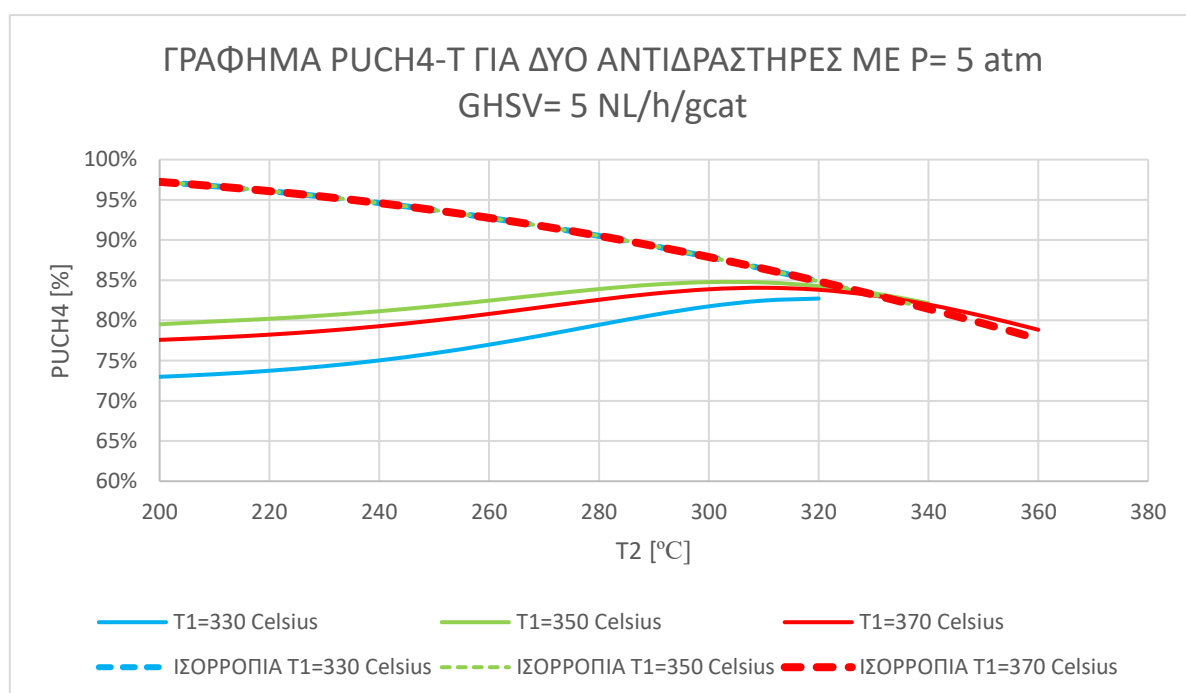
Γράφημα 27 Γράφημα ΧCO₂-T για δύο αντιδραστήρες για P=1 atm κα GHSV=10 NL/h/gcat



Γράφημα 28 Γράφημα ΡUCH₄-T για δύο αντιδραστήρες με P=1 atm και GHSV=10 NL/h/gcat

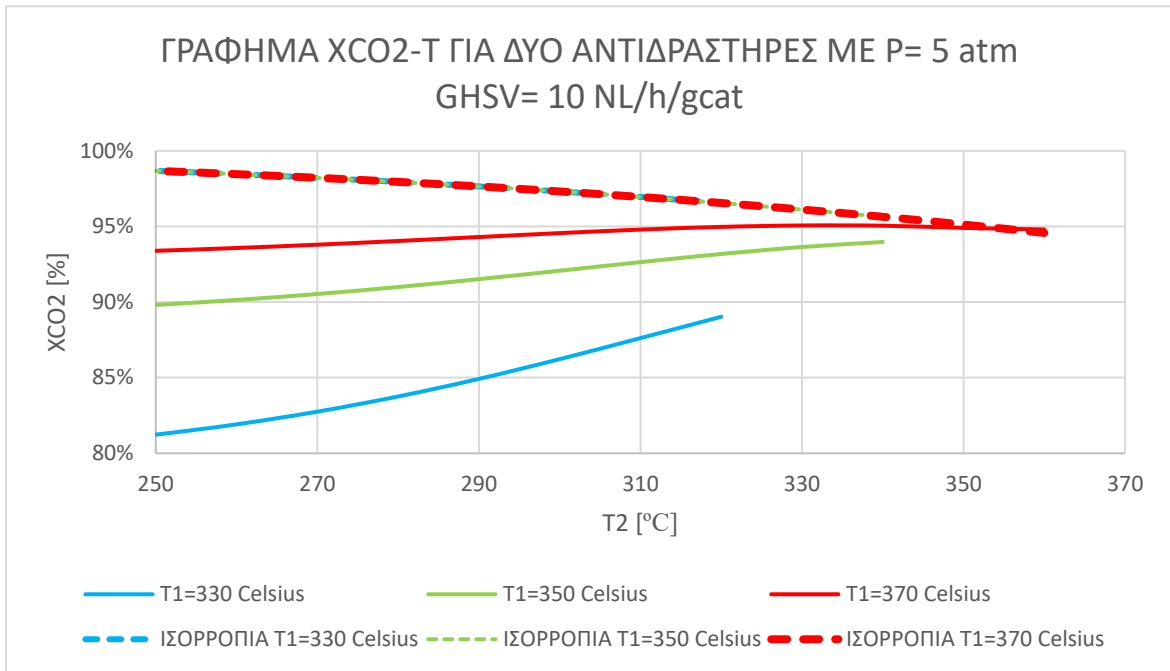


Γράφημα 29 Γράφημα ΧCO₂-T για δύο αντιδραστήρες με P=5 atm και GHSV=5 NL/h/gcat

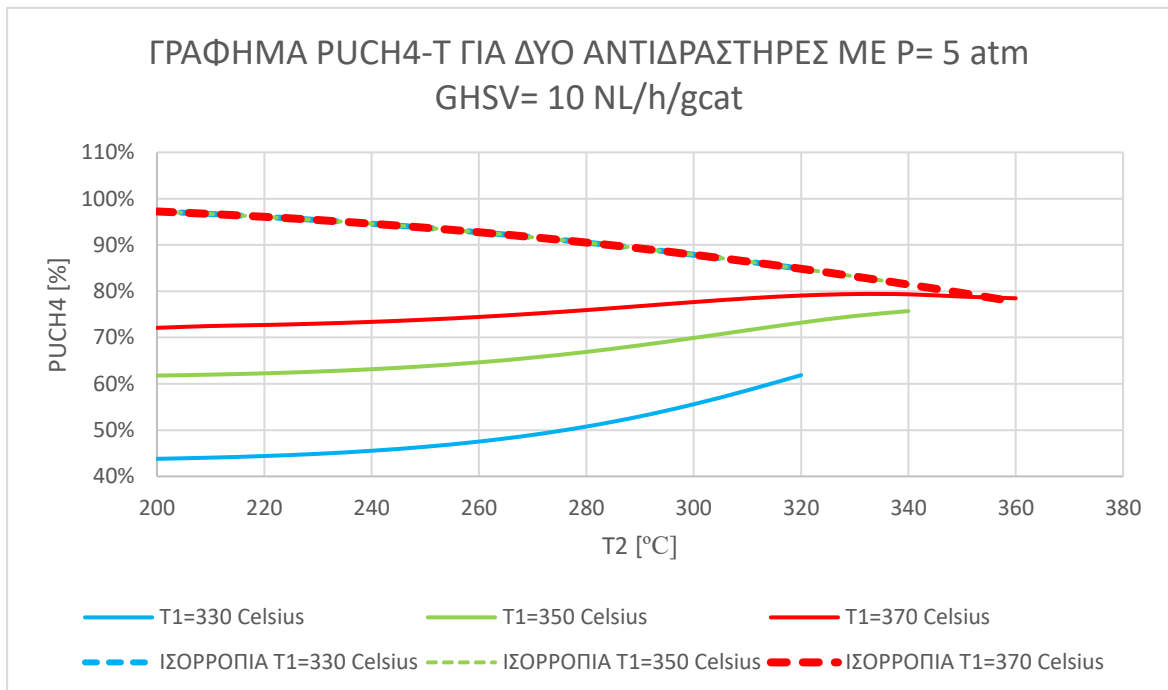


Γράφημα 30 Γράφημα ΡUC_H4-T για δύο αντιδραστήρες με P=5 atm και GHSV=5 NL/h/gcat

Και στα δύο παραπάνω γραφήματα τα αντίστοιχα μεγέθη μεταβάλλονται με τον ίδιο τρόπο που μεταβάλλονται στην περίπτωση της μίας ατμόσφαιρας. Ωστόσο στις πέντε ατμόσφαιρες τα μεγέθη είναι πιο αυξημένα λόγω της αυξημένης πίεσης.



Γράφημα 31 Γράφημα ΧCO₂-T για δύο αντιδραστήρες με P=5 atm και GHSV=10 NL/h/gcat



Γράφημα 32 Γράφημα ΡUC_H4-T για δύο αντιδραστήρες με P=5 atm και GHSV=10 NL/h/gcat

Πίνακας 20 Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα σε πίεση 1atm.

XCO ₂	P= 1 [atm]								
	GHSV= 5 NL/h/gcat			GHSV= 10 NL/h/gcat			ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ		
	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C
	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂
1 Αντίδρ.	77,2%	86,7%	88,7%	52,9%	68,6%	80,0%	92,6%	90,8%	90,8%
200	77,6%	87,0%	89,0%	53,4%	69,0%	80,2%	98,9%	98,9%	98,9%
210	77,9%	87,1%	89,1%	53,7%	69,1%	80,3%	98,7%	98,7%	98,7%
220	78,2%	87,3%	89,2%	54,0%	69,4%	80,4%	98,4%	98,4%	98,4%
230	78,6%	87,5%	89,4%	54,5%	69,7%	80,6%	98,2%	98,2%	98,2%
240	79,1%	87,8%	89,6%	55,1%	70,1%	80,8%	97,8%	97,8%	97,8%
250	79,8%	88,2%	89,9%	56,0%	70,6%	81,1%	97,5%	97,5%	97,5%
260	80,7%	88,5%	90,3%	57,0%	71,2%	81,5%	97,0%	97,0%	97,0%
270	81,7%	89,1%	90,6%	58,4%	72,1%	82,0%	96,6%	96,6%	96,6%
280	82,8%	89,6%	91,0%	60,1%	73,1%	82,6%	96,1%	96,1%	96,1%
290	84,2%	90,2%	91,4%	62,1%	74,3%	83,2%	95,5%	95,5%	95,5%
300	85,5%	90,7%	91,8%	64,5%	75,7%	84,0%	94,9%	94,9%	94,9%
310	86,9%	91,1%	92,0%	67,2%	77,3%	84,8%	94,2%	94,2%	94,2%
320	88,1%	91,4%	92,1%	70,1%	79,0%	85,6%	93,5%	93,5%	93,5%
330	-	91,5%	92,0%	-	80,7%	86,4%	-	92,6%	92,6%
340	-	91,3%	91,7%	-	83,7%	87,0%	-	91,8%	91,8%
350	-	-	91,1%	-	-	87,5%	-	-	90,8%
360	-	-	90,4%	-	-	87,8%	-	-	89,7%
370	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 21 Καθαρότητα μεθανίου για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα σε πίεση 1atm.

PuCH ₄	P= 1 [atm]								
	GHSV= 5 NL/h/gcat			GHSV= 10 NL/h/gcat			ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ		
	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C
	PuCH ₄	PuCH ₄	PuCH ₄	PuCH ₄	PuCH ₄	PuCH ₄	PuCH ₄	PuCH ₄	PuCH ₄
1 Αντίδρ.	39,8%	56,2%	61,0%	18,3%	30,3%	44,3%	71,6%	66,3%	61,5%
200	41,0%	57,2%	61,7%	18,7%	30,8%	44,7%	94,7%	94,8%	94,8%
210	41,3%	57,5%	62,0%	18,8%	30,9%	44,9%	93,8%	93,8%	93,8%

Διπλωματική εργασία – Σπυρίδων Ντελής

220	41,7%	57,9%	62,3%	19,0%	31,2%	45,1%	92,6%	92,6%	92,6%
230	42,3%	58,4%	62,8%	19,3%	31,5%	45,4%	91,4%	91,4%	91,4%
240	43,1%	59,0%	63,4%	19,7%	31,9%	45,8%	90,0%	90,0%	90,0%
250	44,1%	59,8%	64,1%	20,3%	32,4%	46,2%	88,5%	88,5%	88,5%
260	45,5%	60,7%	64,9%	21,0%	33,1%	46,9%	86,8%	86,8%	86,8%
270	47,1%	62,0%	65,9%	21,9%	34,0%	47,7%	85,0%	85,0%	85,0%
280	49,1%	63,3%	67,0%	23,1%	35,2%	48,7%	83,0%	83,0%	83,0%
290	51,5%	64,7%	68,1%	24,7%	36,6%	49,8%	81,0%	81,0%	81,0%
300	54,2%	66,0%	69,0%	26,6%	38,4%	51,2%	78,8%	78,8%	78,8%
310	57,0%	67,2%	69,7%	29,0%	40,5%	52,7%	76,5%	76,5%	76,5%
320	59,7%	68,0%	70,0%	32,0%	42,9%	54,3%	74,1%	74,1%	74,1%
330	-	68,2%	69,7%	-	45,6%	55,9%	-	71,6%	71,6%
340	-	67,7%	68,7%	-	50,7%	57,3%	-	69,0%	69,0%
350	-	-	67,2%	-	-	58,4%	-	-	66,4%
360	-	-	65,2%	-	-	-	-	-	63,6%
370	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 22 Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα σε πίεση 5atm.

XCO ₂	P= 5 [atm]								
	GHSV= 5 NL/h/gcat			GHSV= 10 NL/h/gcat			ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ		
	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C
T2[°C]	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂
1 react	92,8%	94,9%	94,3%	79,2%	88,8%	92,8%	96,1%	95,1%	94,0%
200	93,1%	95,1%	94,5%	79,6%	89,0%	92,8%	99,4%	99,4%	99,4%
210	93,2%	95,2%	94,6%	79,7%	89,1%	92,9%	99,3%	99,3%	99,3%
220	93,4%	95,3%	94,7%	80,0%	89,2%	93,0%	99,2%	99,2%	99,2%
230	93,5%	95,4%	94,9%	80,3%	89,3%	93,1%	99,0%	99,0%	99,0%
240	93,8%	95,6%	95,0%	80,7%	89,6%	93,2%	98,9%	98,9%	98,9%
250	94,0%	95,7%	95,2%	81,2%	89,8%	93,4%	98,7%	98,7%	98,7%
260	94,4%	95,9%	95,5%	81,9%	90,1%	93,6%	98,5%	98,5%	98,5%
270	94,7%	96,1%	95,7%	82,8%	90,5%	93,8%	98,2%	98,2%	98,2%
280	95,1%	96,3%	95,9%	83,8%	91,0%	94,0%	97,9%	97,9%	97,9%
290	95,4%	96,4%	96,2%	84,9%	91,5%	94,3%	97,6%	97,6%	97,6%
300	95,7%	96,5%	96,3%	86,2%	92,1%	94,6%	97,3%	97,3%	97,3%
310	95,9%	96,5%	96,3%	87,6%	92,6%	94,8%	97,0%	97,0%	97,0%
320	96,0%	96,4%	96,3%	89,0%	93,2%	95,0%	96,6%	96,6%	96,6%
330	-	96,2%	96,1%	-	93,6%	95,1%	-	96,1%	96,1%
340	-	95,8%	95,8%	-	94,0%	95,1%	-	95,6%	95,6%

Διπλωματική εργασία – Σπυρίδων Ντελής

350	-	-	95,4%	-	-	94,9%	-	-	95,1%
360	-	-	94,9%	-	-	94,8%	-	-	94,6%
370	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 23 Καθαρότητα μεθανίου για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα σε πίεση 5atm.

PUCH ₄	P= 5 [atm]								
	GHSV= 5 NL/h/gcat			GHSV= 10 NL/h/gcat			ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ		
	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C
	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄
1 react	71,8%	78,9%	76,9%	43,2%	61,2%	71,9%	83,2%	79,6%	75,7%
200	73,0%	79,5%	77,6%	43,8%	61,8%	72,1%	97,2%	97,2%	97,2%
210	73,3%	79,9%	77,9%	44,1%	62,0%	72,5%	96,7%	96,7%	96,7%
220	73,7%	80,2%	78,2%	44,4%	62,3%	72,7%	96,1%	96,1%	96,1%
230	74,3%	80,6%	78,7%	44,9%	62,7%	73,0%	95,4%	95,4%	95,4%
240	75,0%	81,1%	79,3%	45,5%	63,2%	73,4%	94,6%	94,6%	94,6%
250	75,9%	81,8%	80,0%	46,4%	63,8%	73,9%	93,7%	93,7%	93,7%
260	77,0%	82,5%	80,8%	47,5%	64,6%	74,4%	92,7%	92,7%	92,7%
270	78,2%	83,2%	81,7%	49,0%	65,7%	75,1%	91,7%	91,7%	91,7%
280	79,5%	83,9%	82,6%	50,8%	66,9%	75,9%	90,5%	90,5%	90,5%
290	80,7%	84,5%	83,3%	53,0%	68,3%	76,8%	89,2%	89,2%	89,2%
300	81,7%	84,8%	83,9%	55,6%	69,9%	77,7%	87,9%	87,9%	87,9%
310	82,5%	84,7%	84,1%	58,6%	71,6%	78,5%	86,4%	86,4%	86,4%
320	82,7%	84,3%	83,8%	61,9%	73,2%	79,1%	84,9%	84,9%	84,9%
330	-	83,4%	83,1%	-	74,7%	79,4%	-	83,2%	83,2%
340	-	82,1%	82,0%	-	75,7%	79,3%	-	81,4%	81,4%
350	-	-	80,5%	-	-	78,8%	-	-	79,6%
360	-	-	78,8%	-	-	78,5%	-	-	77,7%
370	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Σχολιασμός αποτελεσμάτων: Πλέον χρησιμοποιώντας δύο αντιδραστήρες διαπιστώνεται ότι η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο ενισχύεται λίγο αλλά αισθητά οδηγώντας έτσι σε ακόμα μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής του ακόμα και για μεγάλα GHSV. Συνεπώς λύσεις με μεγάλο GHSV που απορρίφθηκαν στο προηγούμενο ερώτημα (π.χ. GHSV= 10 NL/h/gcat) θα πρέπει να επανεξεταστούν προσεκτικά.

ΕΠΙΛΟΓΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΕΙΑΣ

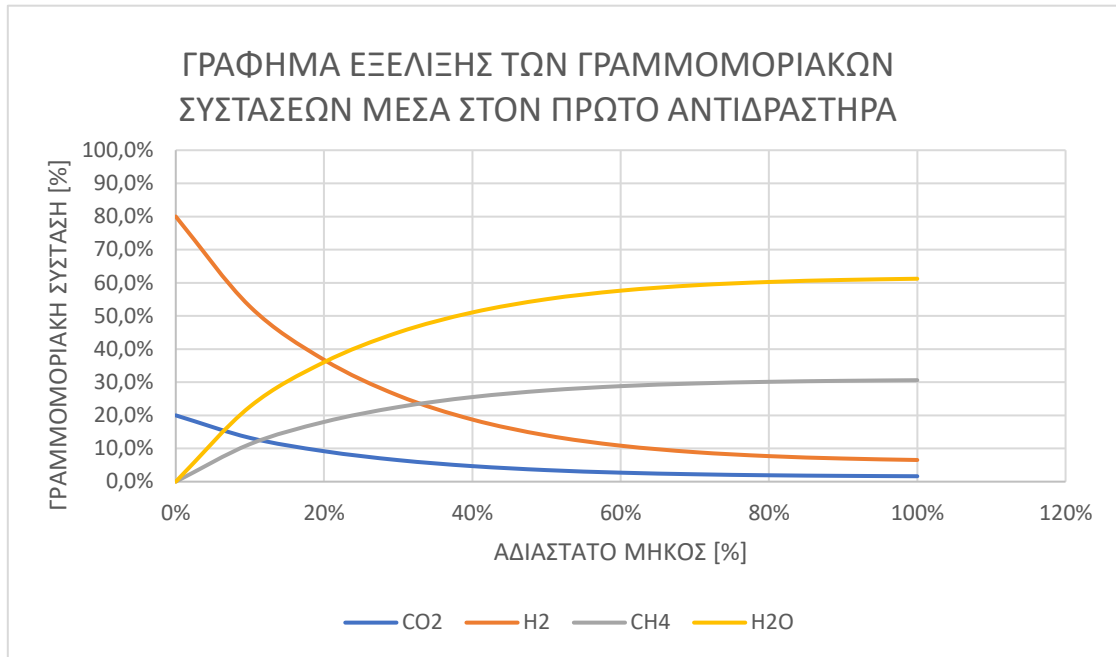
Για την εύρεση της βέλτιστης λύσης η πίεση λειτουργίας των αντιδραστήρων επιλέγεται και πάλι να είναι 5 atm. Σε αυτή λοιπόν την περίπτωση θα γίνει σύγκριση δύο λύσεων για βέλτιστη λειτουργία. Μία για 5 NL/h/gcat, 5 atm και μία για 10 NL/h/gcat, 5 atm. Η

σύγκριση θα γίνει στην βέλτιστη θερμοκρασία των δύο λύσεων. Ως στόχος τίθεται αρχικά ο χρόνος παραμονής να είναι και πάλι μικρότερος των 5 sec και η καθαρότητα μεθανίου μεγαλύτερη του 80% (αυθαίρετα). Παρακάτω ακολουθεί συγκριτικός πίνακας υπολογισμού διάφορων μεγεθών των δύο λύσεων

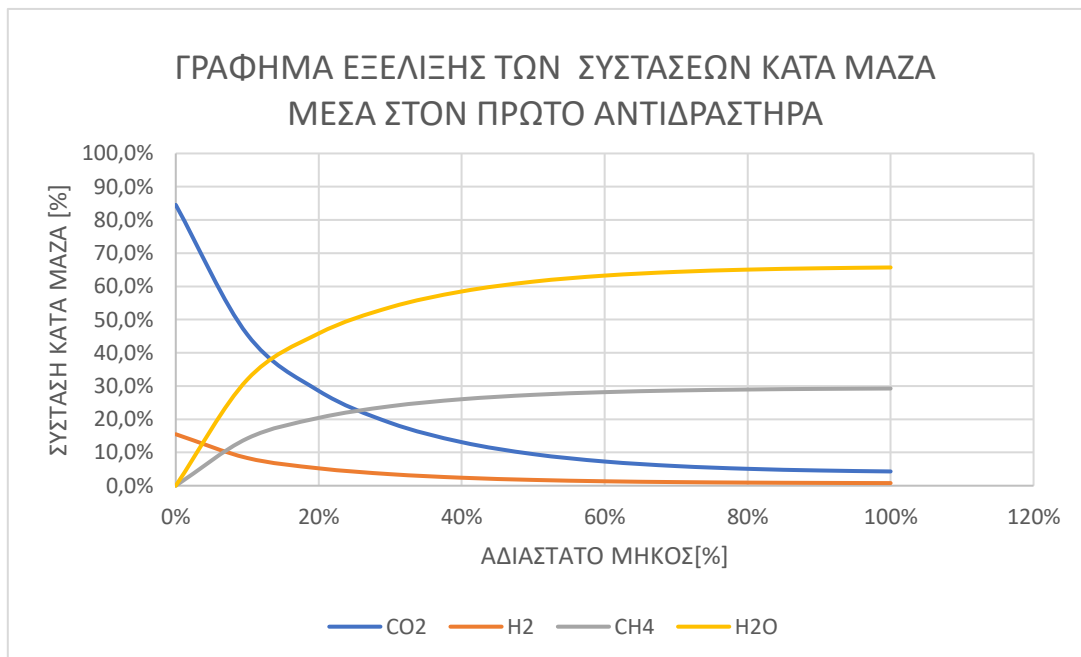
Πίνακας 24 Πίνακας εύρεσης βέλτιστης λύσης

Μέγεθος	Τιμή για GHSV=5NL/h/gcat	Τιμή για GHSV= 10NL/h/gcat
Πίεση [atm]	5	5
Ιδανική Θερμοκρασία Λειτουργίας Πρώτου αντιδραστήρα T1 [°C]	350	370
Ιδανική Θερμοκρασία λειτουργίας δεύτερου αντιδραστήρα T2 [°C]	300	330
XCO ₂ [%]	96,5 %	95,1 %
PUCH ₄ [%]	84,8 %	79,4 %
Χρόνος Παραμονής στον Πρώτο Αντιδραστήρα [sec]	3,29	1,55
Χρόνος Παραμονής στον Δεύτερο Αντιδραστήρα [sec]	2,47	1,17
Ποσότητα Καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε Συγκριτικά με την Λύση Ενός Αντιδραστήρα [%]	161,6 %	81,2 %

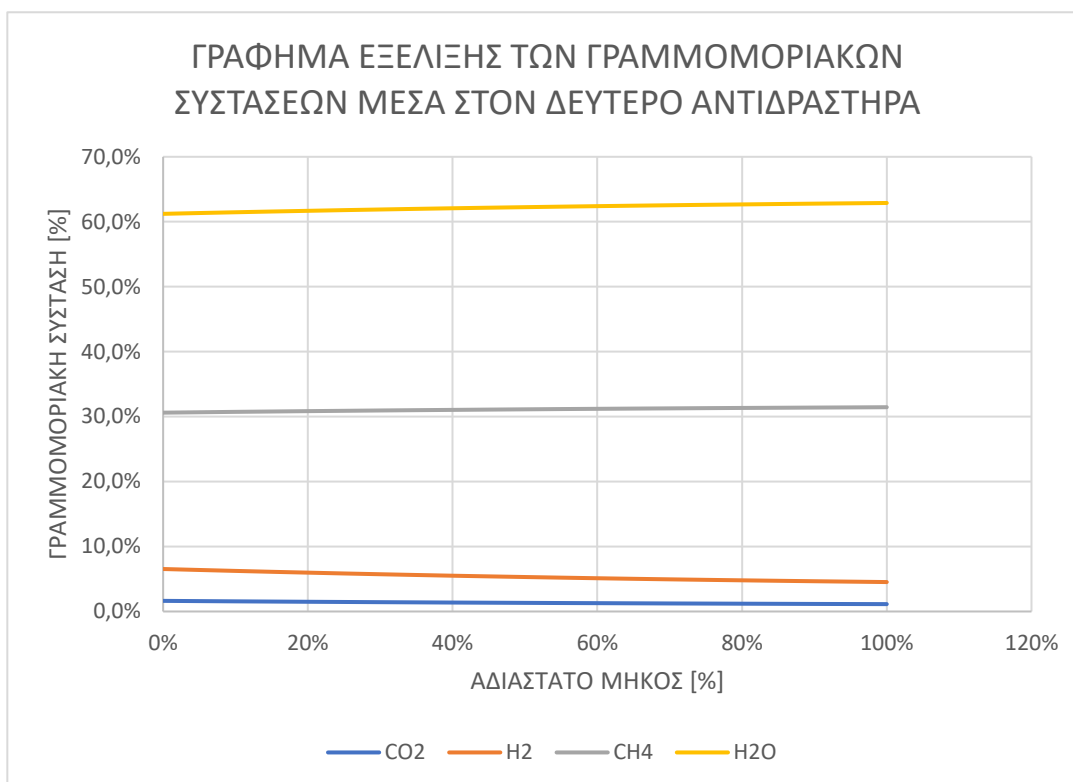
Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι τα ποσοστά μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα για αυτές τις δύο βέλτιστες λύσεις είναι μεγαλύτερα από την βέλτιστη λύση του ενός αντιδραστήρα (96,5% ,95,1% > 94,9%). Το ίδιο ισχύει επίσης και για την καθαρότητα του μεθανίου στην έξοδο του δεύτερου αντιδραστήρα (84,8 % ,79,4% > 78,9 %). Ωστόσο η αύξηση στην περίπτωση των 10 NL/h/gcat είναι πολύ μικρή (XCO₂ +0,3% , PUCH₄ +0,5%). Επίσης η καθαρότητα στην περίπτωση των 10 NL/h/gcat είναι ελάχιστα μικρότερη του ορίου του 80% που τέθηκε αυθαίρετα προηγουμένως. Ωστόσο σε αυτήν την περίπτωση πραγματοποιείται μεγάλη μείωση στην απαιτούμενη ποσότητα καταλύτη της τάξης του 18,8%. Στην περίπτωση τώρα των 5 NL/h/gcat έχουμε μία πιο αισθητή αύξηση στα μεγέθη χημικής κινητικής αλλά η ποσότητα του καταλύτη που χρειάζεται είναι 61,6 % πιο αυξημένη. Συνεπώς πρέπει να γίνει μία επιλογή ανάμεσα στην εξοικονόμηση καταλύτη και στην επιλογή βέλτιστων συνθηκών. Σε αυτήν την περίπτωση επιλέγεται η λύση των 5NL/h/gcat και η επιλογή των βέλτιστων συνθηκών. Παρακάτω ακολουθούν τα χαρακτηριστικά γραφήματα και πίνακες των ιδιοτήτων μέσα στον κάθε αντιδραστήρα :



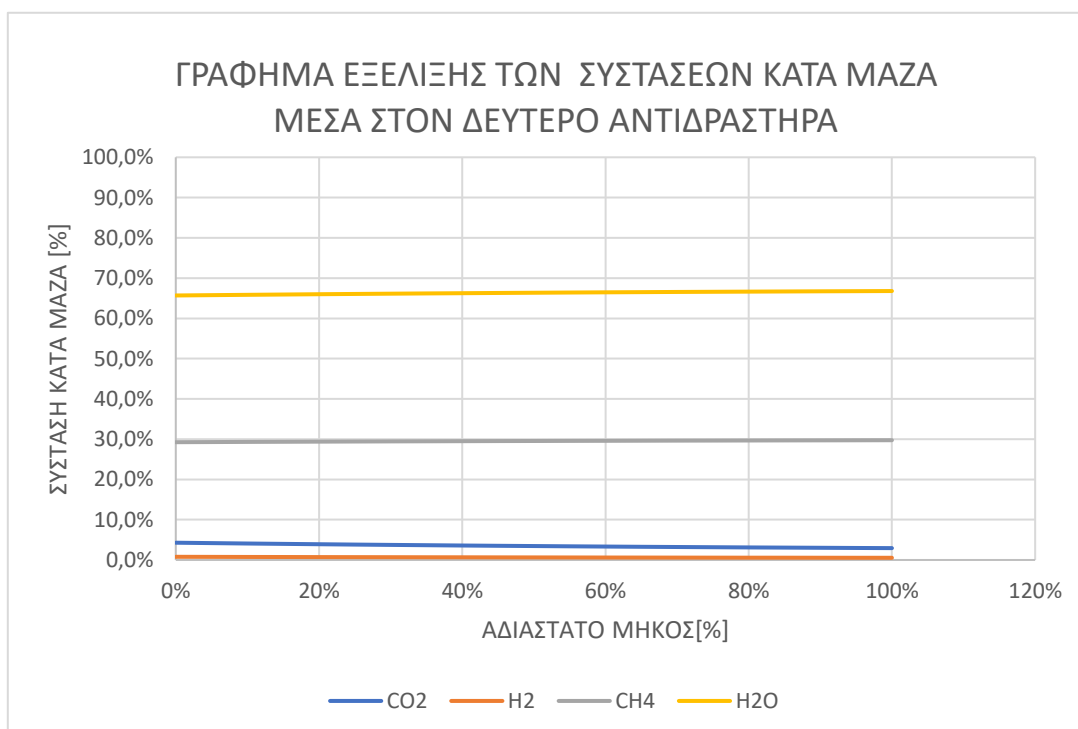
Γράφημα 33 Γράφημα Γραμμομοριακών συστάσεων μέσα στον πρώτο αντιδραστήρα



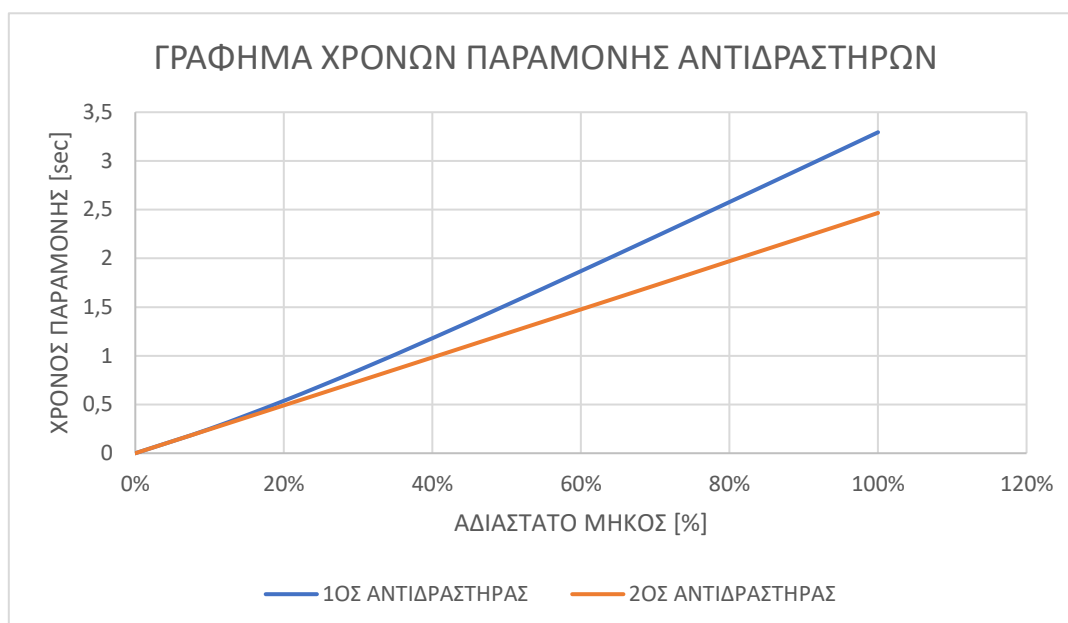
Γράφημα 34 Γράφημα συστάσεων κατά μάζα πρώτου αντιδραστήρα



Γράφημα 35 Γράφημα γραμμομοριακών συστάσεων μέσα στον δεύτερο αντιδραστήρα



Γράφημα 36 Γράφημα συστάσεων κατά μάζα δεύτερου αντιδραστήρα



Γράφημα 37 Γράφημα χρόνου παραμονής μέσα στους αντιδραστήρες

Πίνακας 25 Πίνακας γραμμομοριακής και κατά μάζα σύστασης πρώτου αντιδραστήρα

1 ^{ος} Αντιδραστ.	Γραμμομοριακές συστάσεις				Συστάσεις κατά μάζα			
	Αδιάστατο μήκος	CO ₂ [%]	H ₂ [%]	CH ₄ [%]	H ₂ O [%]	CO ₂ [%]	H ₂ [%]	CH ₄ [%]
0%	20,0%	80,0%	0,0%	0,0%	84,5%	15,5%	0,0%	0,0%
10%	13,2%	52,8%	11,3%	22,6%	45,5%	8,3%	14,2%	31,9%
20%	9,2%	36,7%	18,0%	36,0%	28,5%	5,2%	20,4%	45,8%
30%	6,5%	26,0%	22,5%	45,0%	18,9%	3,5%	23,9%	53,7%
40%	4,7%	18,7%	25,5%	51,1%	13,1%	2,4%	26,0%	58,5%
50%	3,5%	13,9%	27,5%	55,0%	9,5%	1,7%	27,3%	61,4%
60%	2,7%	10,9%	28,8%	57,6%	7,3%	1,3%	28,2%	63,2%
70%	2,2%	8,9%	29,6%	59,2%	5,9%	1,1%	28,7%	64,4%
80%	1,9%	7,7%	30,1%	60,2%	5,1%	0,9%	29,0%	65,0%
90%	1,7%	7,0%	30,4%	60,9%	4,6%	0,8%	29,1%	65,4%
100%	1,6%	6,5%	30,6%	61,2%	4,3%	0,8%	29,2%	65,7%

Πίνακας 26 Πίνακας γραμμομοριακής και κατά μάζας σύστασης δεύτερου αντιδραστήρα

2 ^{ος} Αντιδραστ.	Γραμμομοριακές συστάσεις				Συστάσεις κατά μάζα			
	Αδιάστατο Μήκος [%]	CO ₂ [%]	H ₂ [%]	CH ₄ [%]	H ₂ O [%]	CO ₂ [%]	H ₂ [%]	CH ₄ [%]
0%	1,6%	6,5%	30,6%	61,2%	4,3%	0,8%	29,2%	65,7%
10%	1,6%	6,2%	30,7%	61,5%	4,1%	0,7%	29,3%	65,8%

Διπλωματική εργασία – Σπυρίδων Ντελής

20%	1,5%	6,0%	30,8%	61,7%	3,9%	0,7%	29,4%	66,0%
30%	1,4%	5,7%	30,9%	61,9%	3,7%	0,7%	29,4%	66,1%
40%	1,4%	5,5%	31,0%	62,1%	3,6%	0,7%	29,5%	66,3%
50%	1,3%	5,3%	31,1%	62,2%	3,5%	0,6%	29,5%	66,4%
60%	1,3%	5,1%	31,2%	62,4%	3,3%	0,6%	29,6%	66,5%
70%	1,2%	4,9%	31,3%	62,5%	3,2%	0,6%	29,6%	66,6%
80%	1,2%	4,8%	31,3%	62,7%	3,1%	0,6%	29,7%	66,6%
90%	1,2%	4,7%	31,4%	62,8%	3,0%	0,6%	29,7%	66,7%
100%	1,1%	4,5%	31,4%	62,9%	2,9%	0,5%	29,7%	66,8%

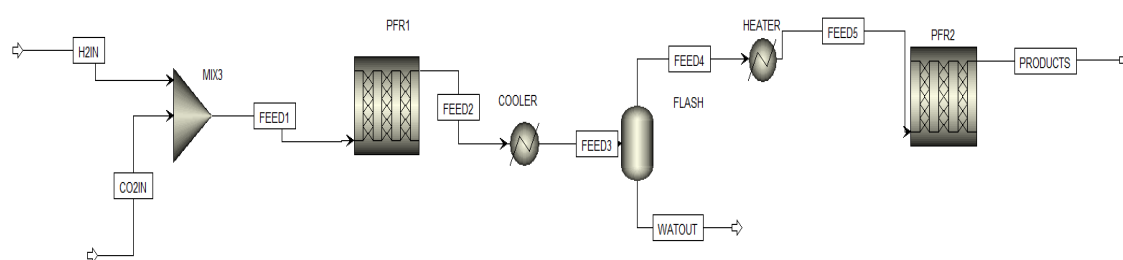
Πίνακας 27 Αποτελέσματα υπόλοιπων ιδιοτήτων και για τους δύο αντιδραστήρες στην βέλτιστη λύση

Αδιάστατο Μήκος[%]	P[atm]	T1 [°C]	T2 [°C]	Χρόνος Παραμονής στον Πρώτο Αντιδραστήρα [sec]	Χρόνος Παραμονής στον Δεύτερο Αντιδραστήρα [sec]
0%	5	350	300	0	0
10%	5	350	300	0,25	0,25
20%	5	350	300	0,54	0,49
30%	5	350	300	0,85	0,73
40%	5	350	300	1,18	0,98
50%	5	350	300	1,52	1,2
60%	5	350	300	1,87	1,48
70%	5	350	300	2,22	1,72
80%	5	350	300	2,58	1,97
90%	5	350	300	2,94	2,22
100%	5	350	300	3,29	2,47

Σχολιασμός αποτελεσμάτων: Αν και η απόδοση της μεθανοποίησης αυξήθηκε αισθητά με την χρήση δύο αντιδραστήρων στον δεύτερο αντιδραστήρα δεν παρατηρούνται μεγάλες μεταβολές της συγκέντρωσης κατά μήκος του αν και αυτές σταδιακά μεταβάλλονται. Ο χρόνος παραμονής αποτελεί γραμμική συνάρτηση του αδιάστατου μήκους και για τους δύο αντιδραστήρες. Η γραμμικότητα αυτή εμφανίζεται και στις άλλες περιπτώσεις. Το γεγονός αυτό προκύπτει από τις παραδοχές του μοντέλου εμβολικής ροής στο οποίο όπως αναφέρθηκε παραπάνω η ταχύτητα θεωρείται σταθερή κατά μήκος του αντιδραστήρα.

3.3.3 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΥΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΜΕ ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΝΕΡΟΥ ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ

Προηγουμένως δείχθηκε πως η προσθήκη ενός δεύτερου αντιδραστήρα βελτιώνει την απόδοση της μεθανοποίησης. Τώρα θα δειχθεί πως αυτή η απόδοση της μεθανοποίησης αυξάνεται ακόμα περισσότερο αν ενδιάμεσα από τον πρώτο και τον δεύτερο αντιδραστήρα προστεθεί και ένα ενδιάμεσο στάδιο, αυτό της ενδιάμεσης απομάκρυνσης νερού (Marcon Chiara, 2020). Πιο συγκεκριμένα τα προϊόντα στην έξοδο του πρώτου αντιδραστήρα δεν θα οδηγούνται άμεσα στον δεύτερο αντιδραστήρα αλλά πρώτα θα ψύχονται στη θερμοκρασία που θα είναι κατάλληλη για απομάκρυνση όσο το δυνατόν περισσότερου νερού και η οποία σε αυτό το παράδειγμα επιλέγεται αρχικά ίση με 45°C (Perna Alessandra Moretti Linda et.al., 2020). Στην συνέχεια θα αναθερμαίνονται στην κατάλληλη θερμοκρασία λειτουργίας του δεύτερου αντιδραστήρα.



Εικόνα 12 Διάγραμμα ροής για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού.

Όσον αφορά τις παραδοχές που γίνονται σε αυτήν την περίπτωση για τους αντιδραστήρες εξακολουθούν να ισχύουν και όλες οι παραδοχές του προηγούμενου υπό κεφαλαίου. Όσον αφορά τώρα τα τροφοδοτικά δοχεία αυτά όπως έχει ήδη αναφερθεί μοντελοποιούνται με τα στοιχεία FLASH2 του Aspen Plus. Στην μοντελοποίησή τους επίσης δεν λαμβάνονται υπόψιν απώλειες πίεσης και επίσης θεωρούνται ως θερμικά μονωμένα χωρίς απώλειες θερμότητας. Όλες οι παραπάνω παραδοχές περιέχονται και στον παρακάτω πίνακα.

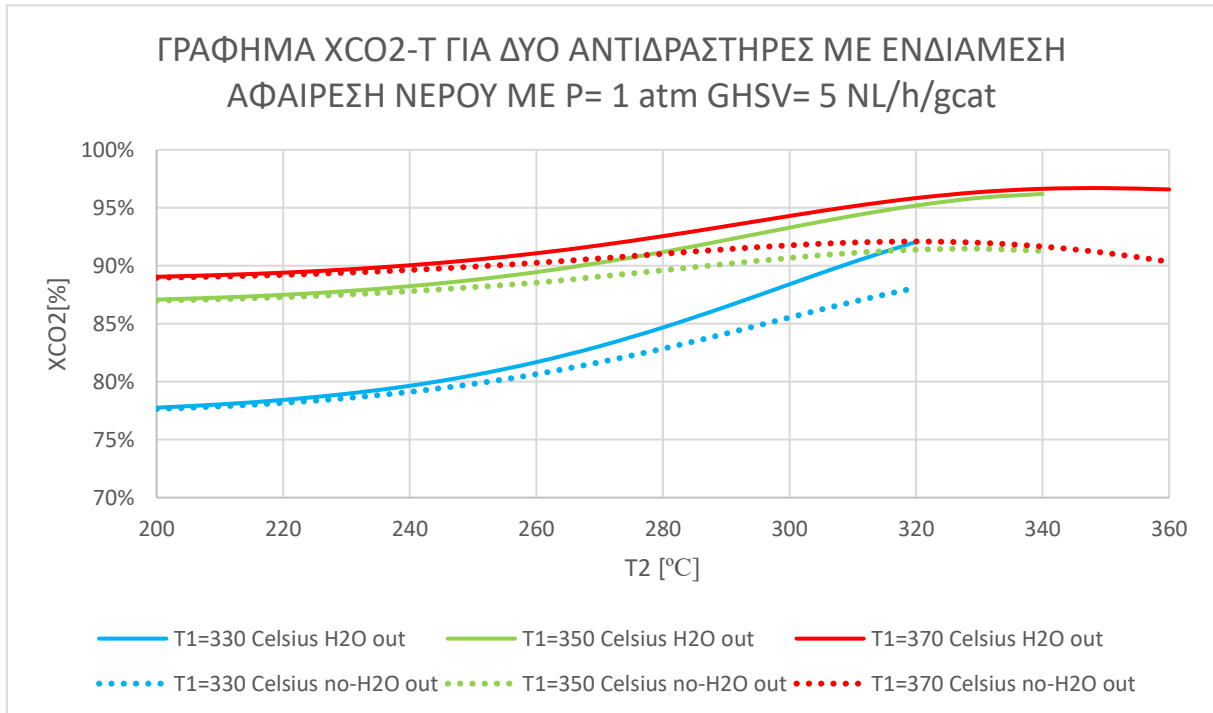
Πίνακας 28 Πίνακας παραδοχών για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού

Τύπος παραδοχής	Παραδοχή
Αντιδραστήρες	Ισχύουν όσα και στο προηγούμενο υπό κεφάλαιο
Θερμοκρασία αφαίρεσης νερού	45 °C (περισσότερες θερμοκρασίες στην περαιτέρω διερεύνηση)
Τροφοδοτικά δοχεία	Μοντελοποιούνται με την χρήση FLASH2 χωρίς απώλειες θερμότητας και πίεσης

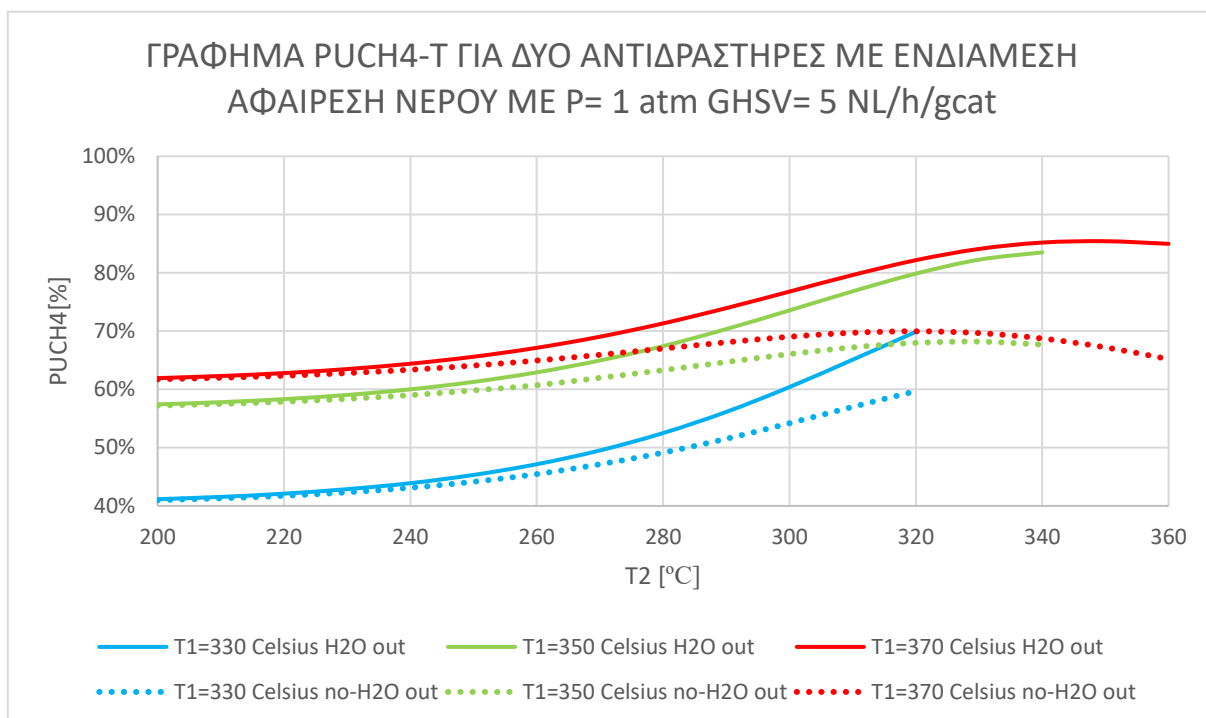
Αξίζει να σημειωθεί ότι με την θερμοκρασία αυτή που επιλέχθηκε για την απομάκρυνση νερού προκύπτει στα αποτελέσματα πολύ μεγάλο ποσοστό απομάκρυνσης νερού >78%. Συνεπώς επιλέχθηκε ορθώς.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

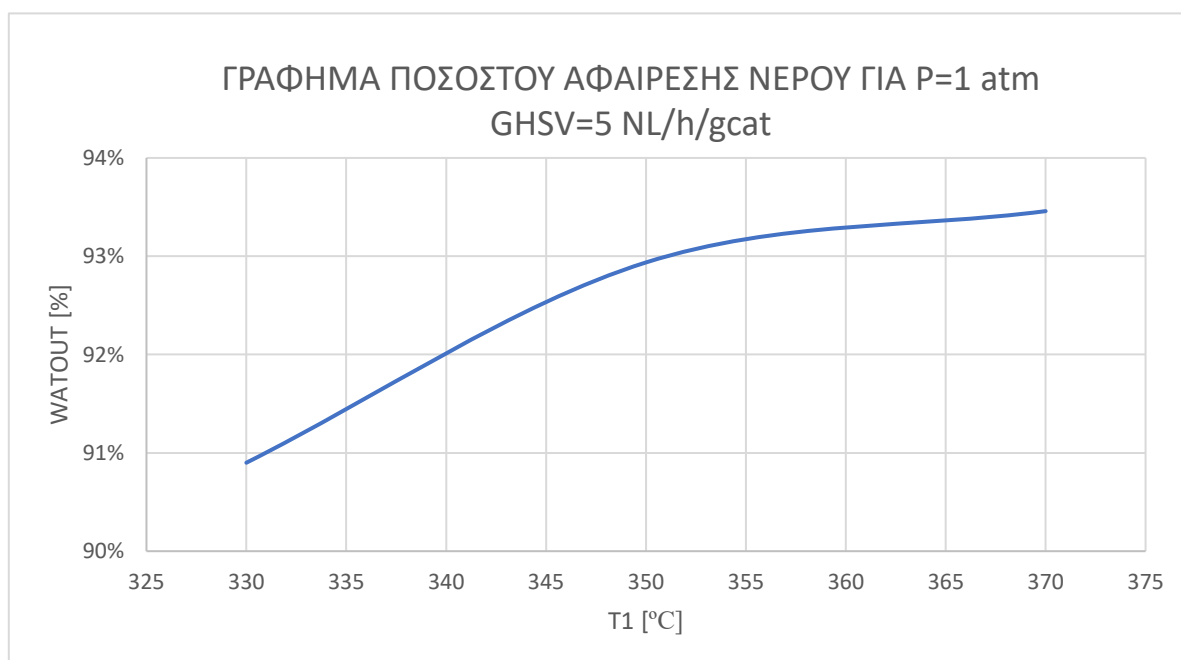
Παρακάτω ακολουθούν οι κατάλληλοι πίνακες και γραφήματα της παραμετρικής μελέτης.



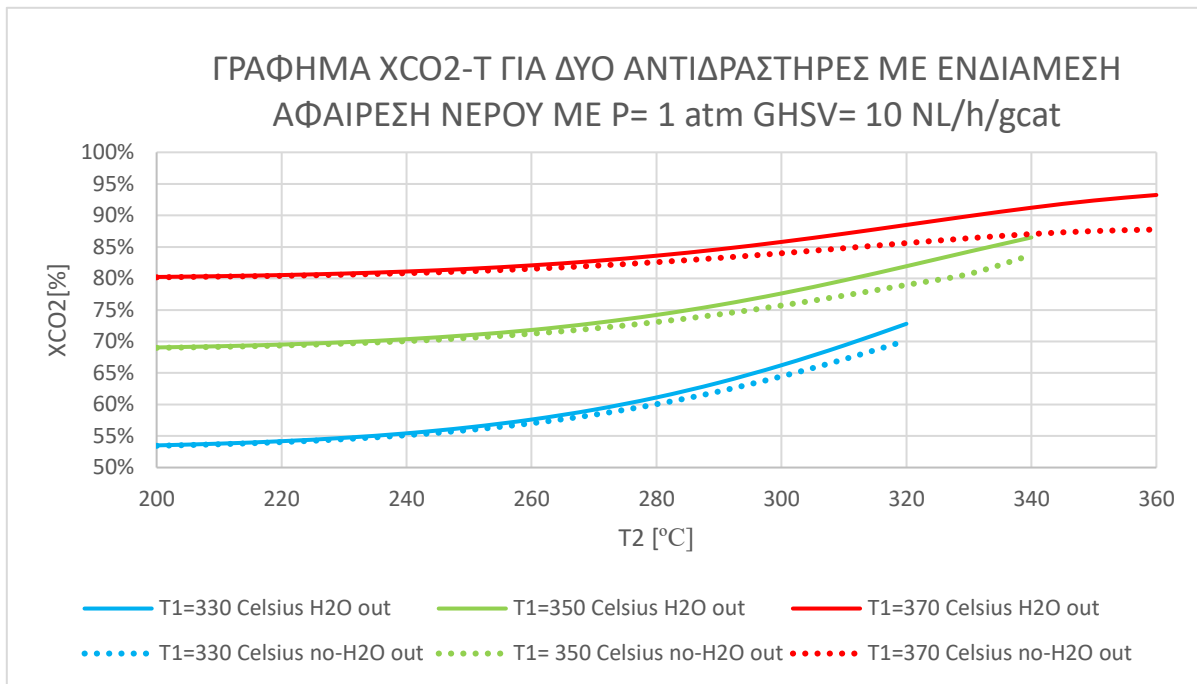
Γράφημα 38 Γράφημα ΧCO₂-T για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού με P=1atm και GHSV=5 NL/h/gcat



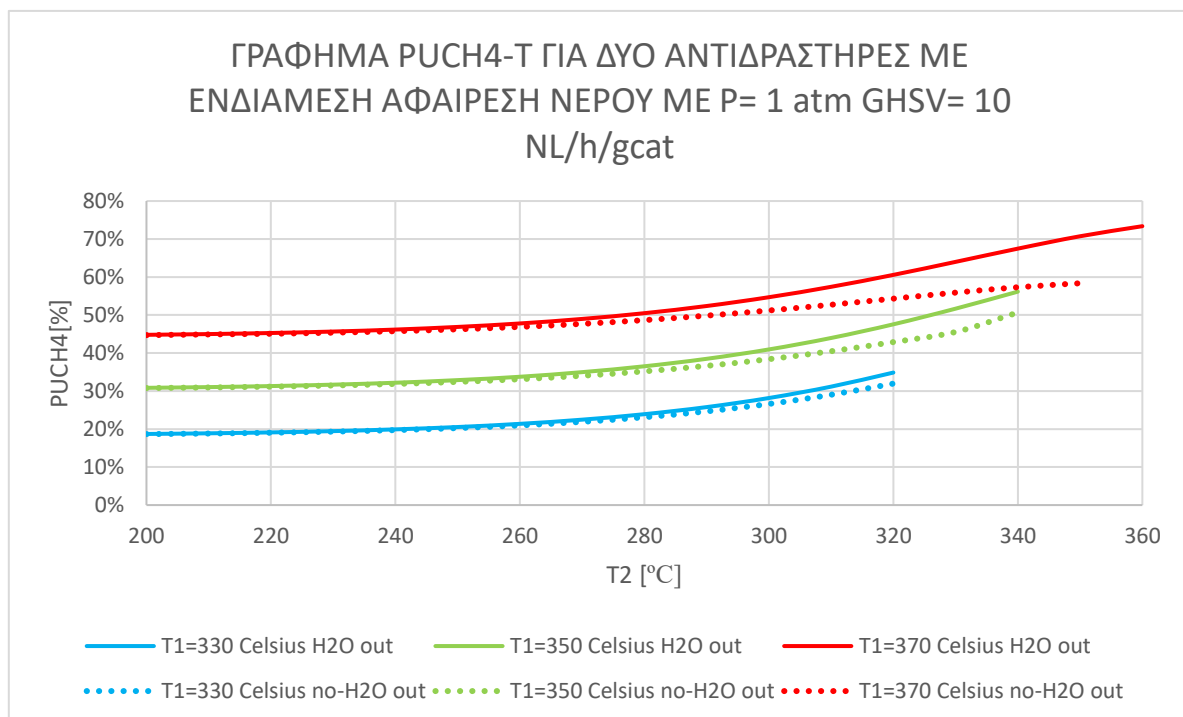
Γράφημα 39 Γράφημα PUCH₄-T για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού με P=1 atm και GHSV=5 NL/h/gcat



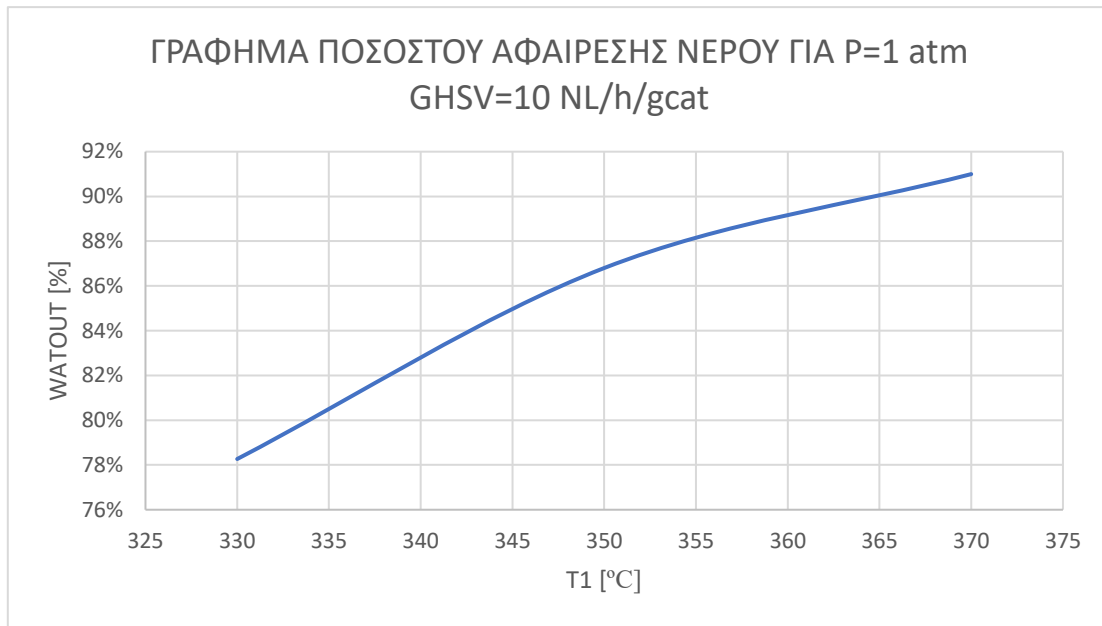
Γράφημα 40 Αποτελέσματα για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού για πίεση 1 atm και GHSV=5 NL/h/gcat



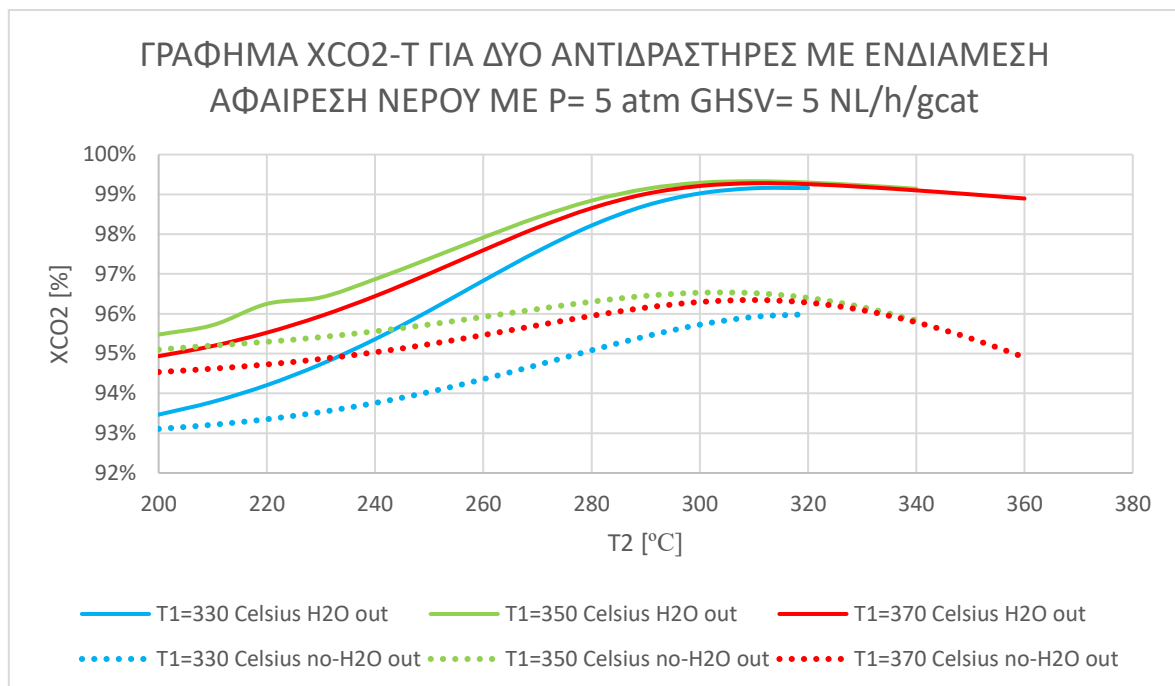
Γράφημα 41 Γράφημα ΧCO₂-T για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού με P=1 atm και GHSV= 10NL/h/gcat



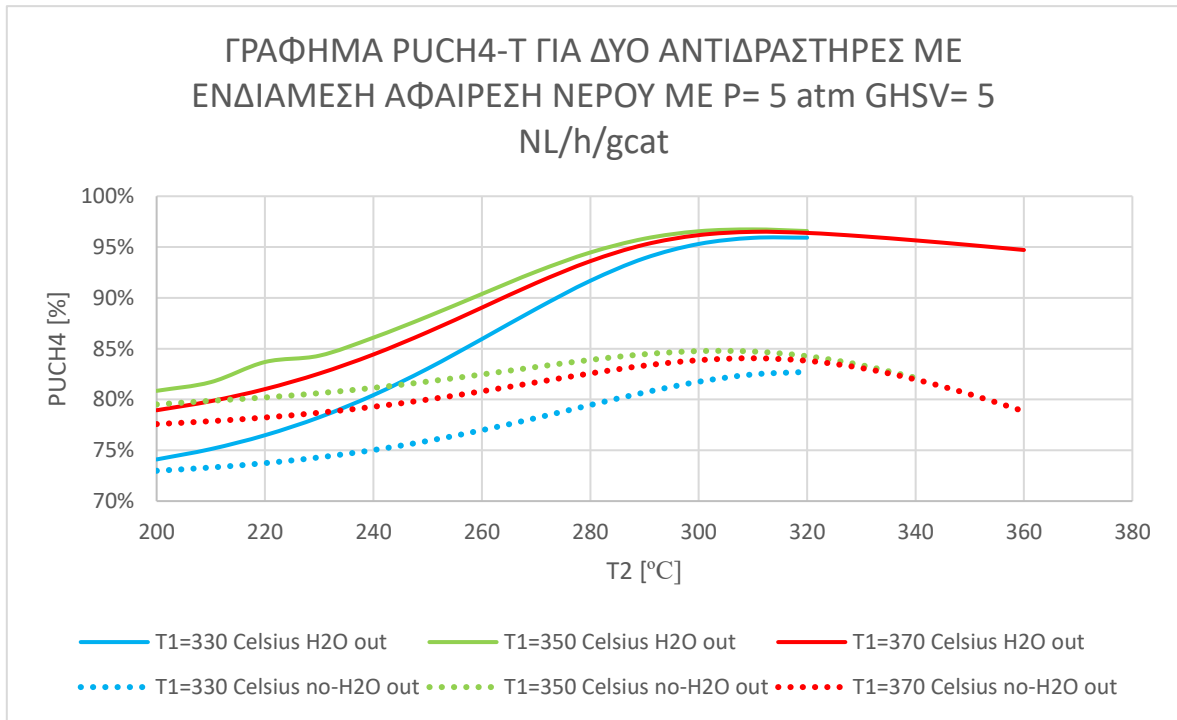
Γράφημα 42 Γράφημα ΡUC_H4-T για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού με P=1 atm και GHSV=10 NL/h/gcat



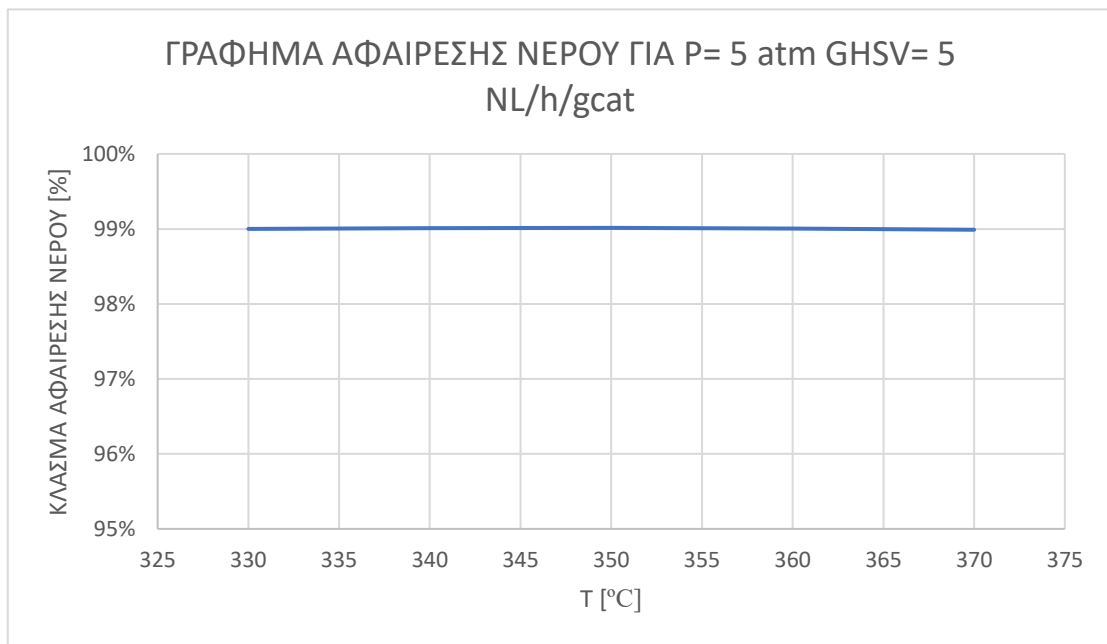
Γράφημα 43 Γράφημα απομάκρυνσης νερού για πίεση 1 atm και GHSV=10 NL/h/gcat



Γράφημα 44 Γράφημα XCO₂-T για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού για P=5 atm και GHSV=5 NL/h/gcat

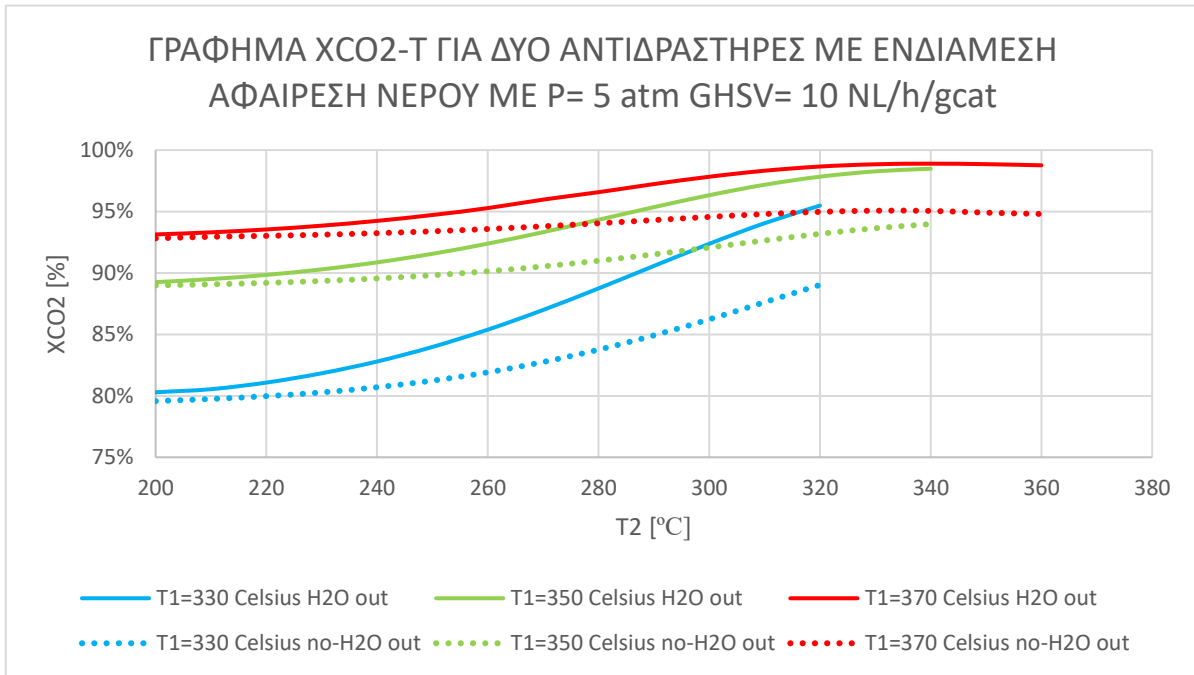


Γράφημα 45 Γράφημα PUCH₄-T για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού με P=5 atm και GHSV=5 NL/h/gcat

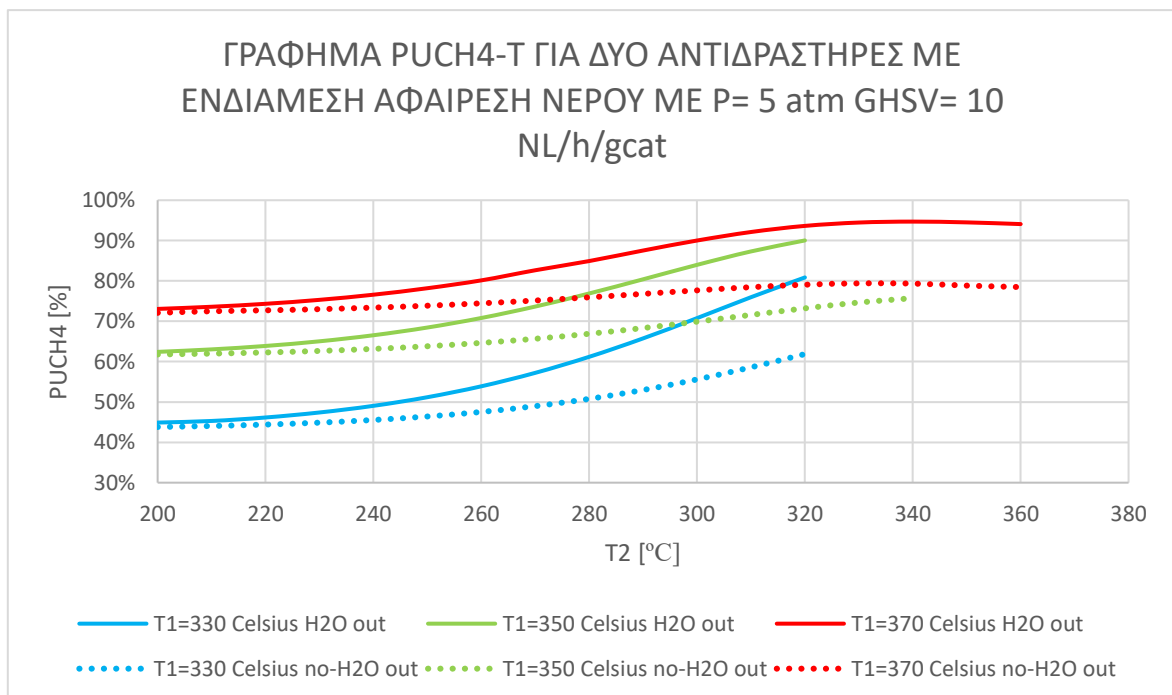


Γράφημα 46 Γράφημα αφαίρεσης νερού για P=5 atm και GHSV=5 NL/h/gcat

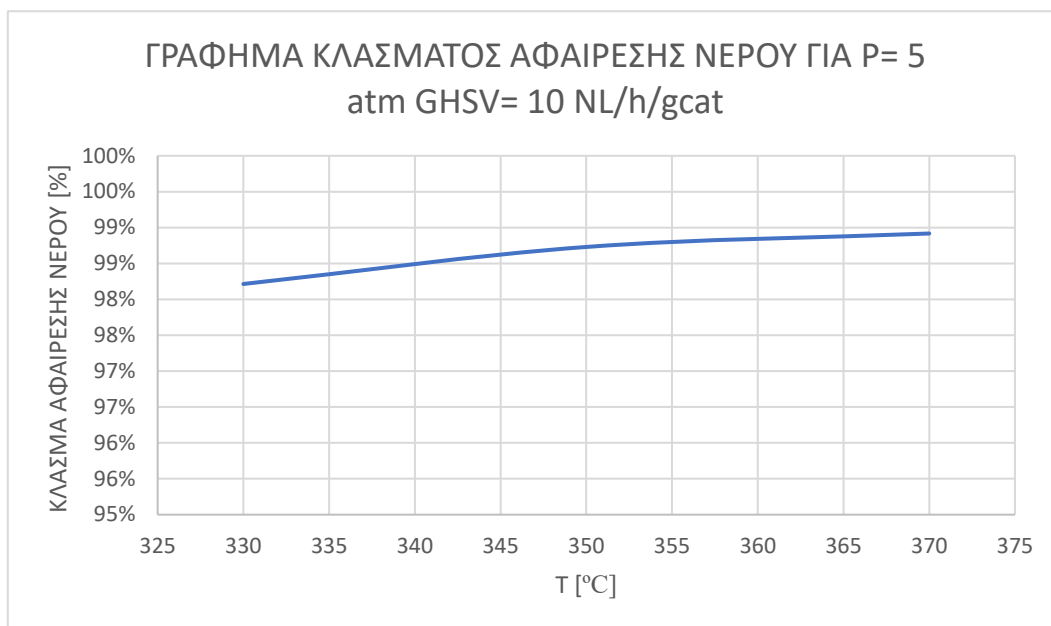
Από το προηγούμενο γράφημα προκύπτει ότι τα κλάσματα αφαίρεσης νερού είναι μεγαλύτερα στην πίεση στις πέντε ατμόσφαιρες καθώς η πίεση είναι πιο αυξημένη και συνεπώς το νερό μπορεί να υγροποιηθεί πιο εύκολα για την ίδια θερμοκρασία.



Γράφημα 47 Γράφημα ΧCO₂-T για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση απομάκρυνση νερού με P=5 atm και GHSV=10 NL/h/gcat



Γράφημα 48 Γράφημα PUCH₄-T για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού με P=5 atm και GHSV=10 NL/h/gcat



Γράφημα 49 Γράφημα για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού για P=5 atm και GHSV=10 NL/h/gcat

Πίνακας 29 Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού σε πίεση 1 atm.

XCO ₂	P= 1 [atm] ΜΕ ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΝΕΡΟΥ					
	GHSV= 5 NL/h/gcat			GHSV= 10 NL/h/gcat		
	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C
T2 [°C]	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂
200	77,8%	87,1%	89,1%	53,5%	69,1%	80,2%
210	78,0%	87,3%	89,2%	53,8%	69,2%	80,4%
220	78,4%	87,5%	89,4%	54,2%	69,5%	80,5%
230	79,0%	87,8%	89,7%	54,7%	69,9%	80,8%
240	79,6%	88,2%	90,0%	55,4%	70,4%	81,1%
250	80,6%	88,8%	90,5%	56,4%	71,0%	81,5%
260	81,7%	89,5%	91,1%	57,6%	71,8%	82,1%
270	83,1%	90,3%	91,8%	59,2%	72,9%	82,8%
280	84,7%	91,2%	92,6%	61,1%	74,2%	83,6%
290	86,5%	92,2%	93,4%	63,5%	75,8%	84,6%
300	88,4%	93,3%	94,3%	66,2%	77,6%	85,8%
310	90,3%	94,3%	95,1%	69,4%	79,7%	87,1%
320	92,1%	95,2%	95,8%	72,8%	81,9%	88,5%
330	-	95,9%	96,4%	-	84,2%	89,9%
340	-	96,2%	96,6%	-	86,5%	91,2%
350	-	-	96,7%	-	-	92,4%
360	-	-	96,6%	-	-	93,2%

370	-	-	-	-	-	-
-----	---	---	---	---	---	---

Πίνακας 30 Καθαρότητα μεθανίου για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού σε πίεση 1 atm.

PUCH ₄	P= 1 [atm] με Αφαίρεση Νερού					
	GHSV= 5 NL/h/gcat			GHSV= 10 NL/h/gcat		
	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C
T2 [°C]	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄
200	41,2%	57,4%	61,9%	18,7%	30,9%	44,8%
210	41,5%	57,8%	62,3%	18,9%	31,0%	45,0%
220	42,1%	58,3%	62,8%	19,1%	31,3%	45,3%
230	42,9%	59,0%	63,5%	19,5%	31,7%	45,7%
240	43,9%	60,0%	64,4%	19,9%	32,2%	46,2%
250	45,3%	61,3%	65,6%	20,5%	32,9%	46,9%
260	47,2%	62,9%	67,1%	21,4%	33,8%	47,8%
270	49,5%	65,0%	69,0%	22,5%	35,0%	49,0%
280	52,5%	67,4%	71,3%	23,9%	36,5%	50,5%
290	56,1%	70,3%	73,9%	25,8%	38,5%	52,4%
300	60,4%	73,5%	76,8%	28,2%	41,0%	54,7%
310	65,1%	76,8%	79,6%	31,2%	44,0%	57,4%
320	69,9%	79,9%	82,2%	34,9%	47,6%	60,6%
330	-	82,3%	84,1%	-	51,7%	64,0%
340	-	83,5%	85,2%	-	56,2%	67,5%
350	-	-	85,4%	-	-	70,7%
360	-	-	85,0%	-	-	73,4%
370	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 31 Κλάσμα αφαίρεσης νερού για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού σε πίεση 1atm.

	P= 1 [atm] με Αφαίρεση Νερού					
	GHSV= 5 NL/h/gcat			GHSV= 10 NL/h/gcat		
	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C
Κλάσμα Αφαίρεσης Νερού	90,9%	92,9%	93,5%	78,3%	86,8%	91,0%

Πίνακας 32 Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού σε πίεση 5atm.

XCO ₂	P= 5 [atm] με Αφαίρεση Νερού					
	GHSV= 5 NL/h/gcat			GHSV= 10 NL/h/gcat		
	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C
	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂
200	93,5%	95,5%	94,9%	80,3%	89,3%	93,1%
210	93,8%	95,7%	95,2%	80,5%	89,5%	93,3%
220	94,2%	96,2%	95,5%	81,1%	89,8%	93,5%
230	94,7%	96,4%	95,9%	81,8%	90,3%	93,8%
240	95,4%	96,9%	96,4%	82,8%	90,9%	94,2%
250	96,1%	97,4%	97,0%	84,0%	91,6%	94,7%
260	96,8%	97,9%	97,6%	85,4%	92,4%	95,3%
270	97,6%	98,4%	98,2%	87,0%	93,3%	96,0%
280	98,2%	98,8%	98,7%	88,7%	94,3%	96,6%
290	98,7%	99,1%	99,0%	90,6%	95,4%	97,2%
300	99,0%	99,3%	99,2%	92,4%	96,3%	97,8%
310	99,2%	99,3%	99,3%	94,0%	97,2%	98,3%
320	99,2%	99,3%	99,3%	95,5%	97,8%	98,7%
330	-	99,2%	99,2%	-	98,3%	98,8%
340	-	99,1%	99,1%	-	98,5%	98,9%
350	-	-	99,0%	-	-	98,9%
360	-	-	98,9%	-	-	98,8%
370	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 33 Καθαρότητα μεθανίου για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού σε πίεση 5 atm.

PUCH ₄	P= 5 [atm] με Αφαίρεση Νερού					
	GHSV= 5 NL/h/gcat			GHSV= 10 NL/h/gcat		
	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C
	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄
200	74,1%	80,9%	78,9%	44,9%	62,4%	73,1%
210	75,1%	81,7%	79,8%	45,3%	63,0%	73,6%
220	76,5%	83,7%	81,0%	46,2%	63,9%	74,3%
230	78,2%	84,3%	82,6%	47,4%	65,0%	75,3%
240	80,4%	86,1%	84,4%	49,0%	66,5%	76,6%
250	83,0%	88,2%	86,6%	51,2%	68,4%	78,2%
260	85,9%	90,4%	89,0%	53,9%	70,8%	80,1%
270	88,9%	92,6%	91,5%	57,2%	73,6%	82,6%

280	91,7%	94,5%	93,6%	61,2%	76,9%	84,9%
290	93,9%	95,8%	95,2%	65,8%	80,4%	87,5%
300	95,3%	96,6%	96,2%	70,8%	84,0%	90,0%
310	95,9%	96,7%	96,5%	76,0%	87,3%	92,1%
320	95,9%	96,6%	96,4%	80,9%	90,0%	93,6%
330	-	96,2%	96,1%	-	91,9%	94,5%
340	-	95,8%	95,7%	-	92,8%	94,7%
350	-	-	95,2%	-	-	94,5%
360	-	-	94,7%	-	-	94,1%
370	-	-	-	-	-	-

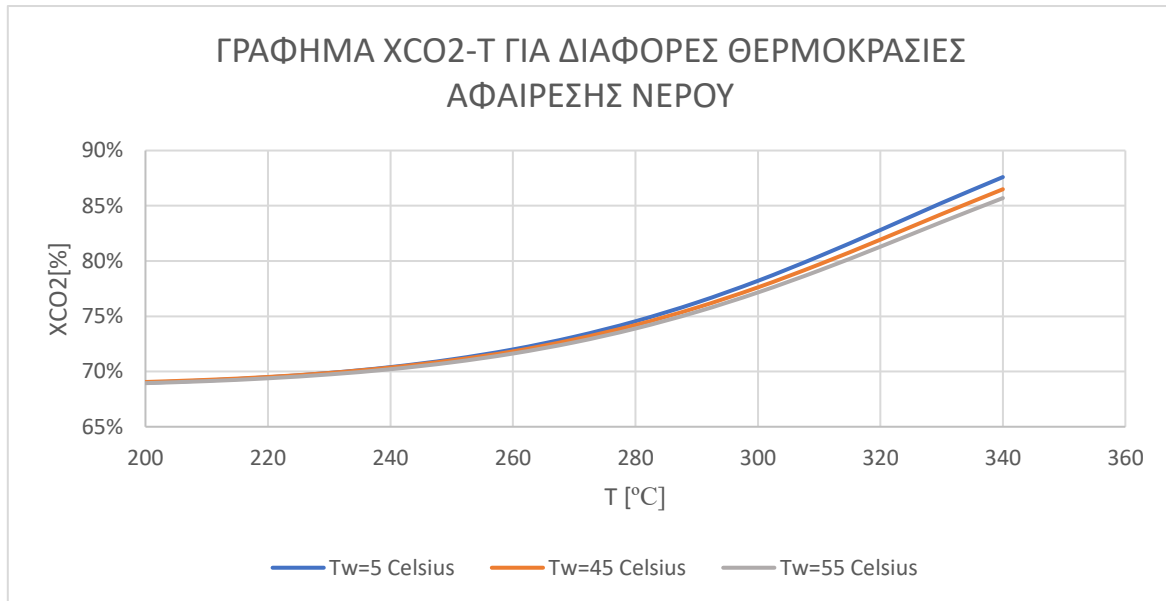
Πίνακας 34 Κλάσμα αφαίρεσης νερού για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού σε πίεση 5atm.

	P= 5 [atm] με Αφαίρεση νερού					
	GHSV= 5 NL/h/gcat			GHSV= 10 NL/h/gcat		
	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C
Κλάσμα Αφαίρεσης Νερού	99,0%	99,0%	99,0%	98,2%	98,7%	98,9%

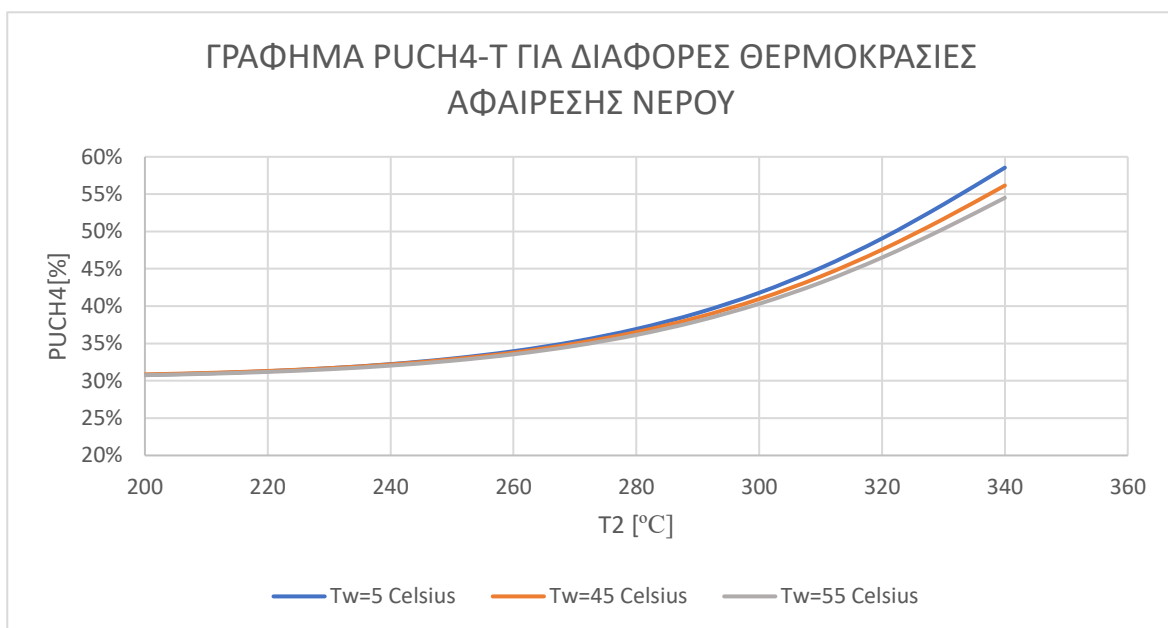
Σχολιασμός αποτελεσμάτων: Στα παραπάνω γραφήματα διαπιστώθηκε η έντονα θετική επίδραση που έχει η αφαίρεση νερού στην απόδοση της μεθανοποίησης. Συγκεκριμένα τόσο η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα όσο και η καθαρότητα του μεθανίου αυξήθηκαν σημαντικά προσθέτοντας ένα ενδιάμεσο στάδιο αφαίρεσης νερού. Βέβαια μεγαλύτερη αύξηση παρατηρήθηκε στην καθαρότητα του μεθανίου. Και για τα δύο μεγέθη η αύξηση της απόδοσης παρατηρήθηκε κυρίως στις μεγάλες θερμοκρασίες λειτουργίας του δεύτερου αντιδραστήρα. Γενικότερα όσο αυξάνονταν η θερμοκρασία του δεύτερου αντιδραστήρα τόσο μεγαλύτερη ήταν και η αύξηση στην απόδοση της μεθανοποίησης.

ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ

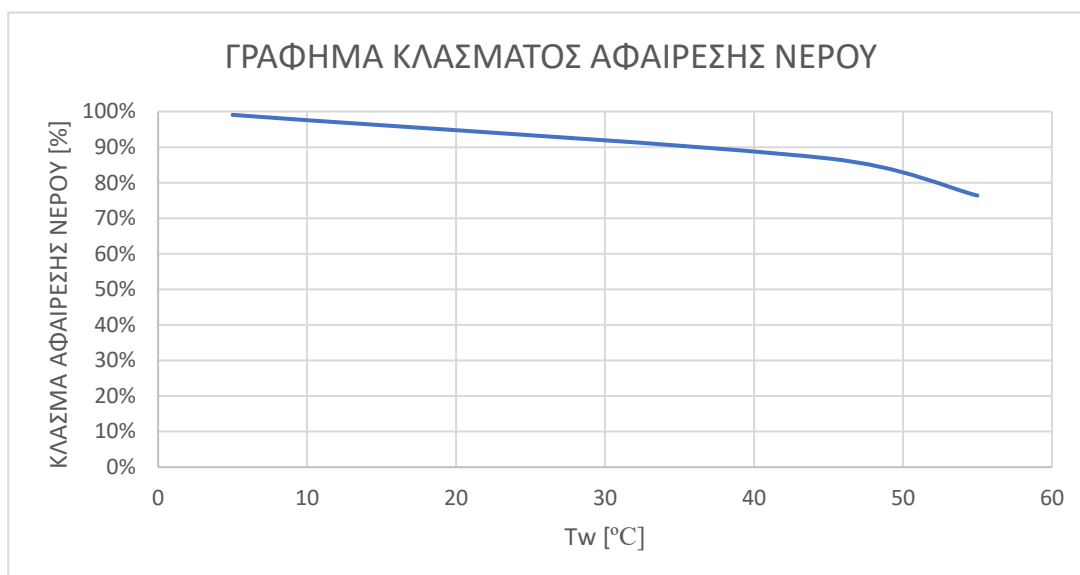
Μέχρι τώρα στα αποτελέσματα της μελέτης αναδείχθηκε πως η αφαίρεση νερού οδηγεί σε μεγάλη αύξηση της απόδοσης της μεθανοποίησης και ιδιαίτερα της καθαρότητας μεθανίου στην έξοδο του συστήματος. Ωστόσο δεν παρουσιάστηκαν αποτελέσματα με παράμετρο τη θερμοκρασία αφαίρεσης νερού, καθώς αυτή θεωρήθηκε ίση με 45 °C. Για αυτό σε αυτό το κομμάτι κρίνεται απαραίτητο, για λόγους πληρότητας να γίνει μια περαιτέρω διερεύνηση της θερμοκρασίας αυτής. Συγκεκριμένα σε αυτό το παράδειγμα θα παρουσιαστούν αποτελέσματα για θερμοκρασία πρώτου αντιδραστήρα 350 °C και GHSV=10 NL/h/gcat για θερμοκρασίες αφαίρεσης νερού 5, 45,55 °C. Παρακάτω ακολουθούν οι κατάλληλοι πίνακες και τα γραφήματα απεικόνισης.



Γράφημα 50 Γράφημα ΧCO₂-T διερεύνησης αφαίρεσης νερού



Γράφημα 51 Γράφημα ΡUC_H4-T διερεύνησης αφαίρεσης νερού



Γράφημα 52 Γραφήματα διερεύνησης αφαίρεσης νερού

Πίνακας 35 Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα παραμετρικής μελέτης θερμοκρασίας αφαίρεσης νερού (Με Tw συμβολίζεται η αντίστοιχη θερμοκρασία)

T2 [°C]	P= 1 [atm] T1=350 °C GHSV=10 NL/h/gcat WITH WATER EXTRACTION		
	Tw=5	Tw=45	Tw=55
	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂
200	69,0%	69,1%	68,9%
210	69,2%	69,2%	69,1%
220	69,5%	69,5%	69,4%
230	69,9%	69,9%	69,7%
240	70,4%	70,4%	70,2%
250	71,1%	71,0%	70,8%
260	72,0%	71,8%	71,6%
270	73,1%	72,9%	72,6%
280	74,5%	74,2%	73,9%
290	76,2%	75,8%	75,4%
300	78,2%	77,6%	77,2%
310	80,4%	79,7%	79,1%
320	82,8%	81,9%	81,3%
330	85,3%	84,2%	83,5%
340	87,6%	86,5%	85,7%
350	-	-	-

Πίνακας 36 Καθαρότητα μεθανίου παραμετρικής μελέτης θερμοκρασίας αφαίρεσης νερού

T2 [°C]	P= 1 [atm] T1=350 °C GHSV=10 NL/h/gcat Με αφαίρεση νερού		
	Tw=5	Tw=45	Tw=55
	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄
200	30,8%	30,9%	30,8%
210	31,0%	31,0%	30,9%
220	31,3%	31,3%	31,2%
230	31,7%	31,7%	31,5%
240	32,2%	32,2%	32,0%
250	33,0%	32,9%	32,7%
260	34,0%	33,8%	33,6%
270	35,3%	35,0%	34,7%
280	36,9%	36,5%	36,1%
290	39,1%	38,5%	38,0%
300	41,8%	41,0%	40,3%
310	45,1%	44,0%	43,1%
320	49,1%	47,6%	46,5%
330	53,6%	51,7%	50,3%
340	58,5%	56,2%	54,5%
350	-	-	-

Πίνακας 37 Κλάσμα αφαίρεσης νερού παραμετρικής μελέτης θερμοκρασίας αφαίρεσης νερού.

	P= 1 [atm] T1=350 °C GHSV=10 NL/h/gcat ΜΕ ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΝΕΡΟΥ		
	Tw=5	Tw=45	Tw=55
Κλάσμα Αφαίρεσης Νερού	99,1%	86,8%	76,4%

Σχολιασμός αποτελεσμάτων: Όπως διαπιστώνεται με μείωση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται αύξηση του ποσοστού του νερού που αφαιρείται και συνεπώς αύξηση της απόδοσης της μεθανοποίησης όπως αναμένονταν.

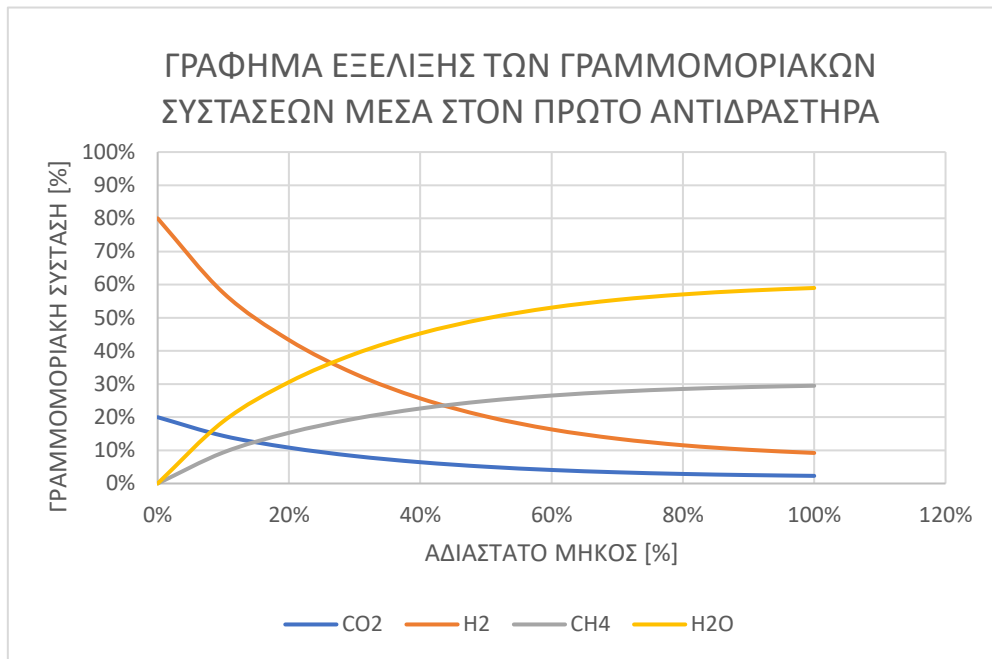
ΕΠΙΛΟΓΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Και σε αυτή την περίπτωση η βέλτιστη συνθήκη λειτουργίας θα αναζητηθεί για πίεση 5 atm ενώ επίσης και εδώ η επιλογή θα γίνει ανάμεσα σε GHSV= 5 NL/h/gcat και GHSV=10 NL/h/gcat. Η θερμοκρασία αφαίρεσης του νερού είναι 45 °C όπως ορίστηκε στην αρχή του υπό κεφαλαίου. Ως στόχος πάλι τίθεται ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα (για bed Void age=0,4) να είναι μικρότερος των 5 sec ενώ για την καθαρότητα του μεθανίου τίθεται το ελάχιστο όριο του 90 %. Παρακάτω ακολουθεί ο κατάλληλος πίνακας σύγκρισης για την εύρεση της βέλτιστης λύσης.

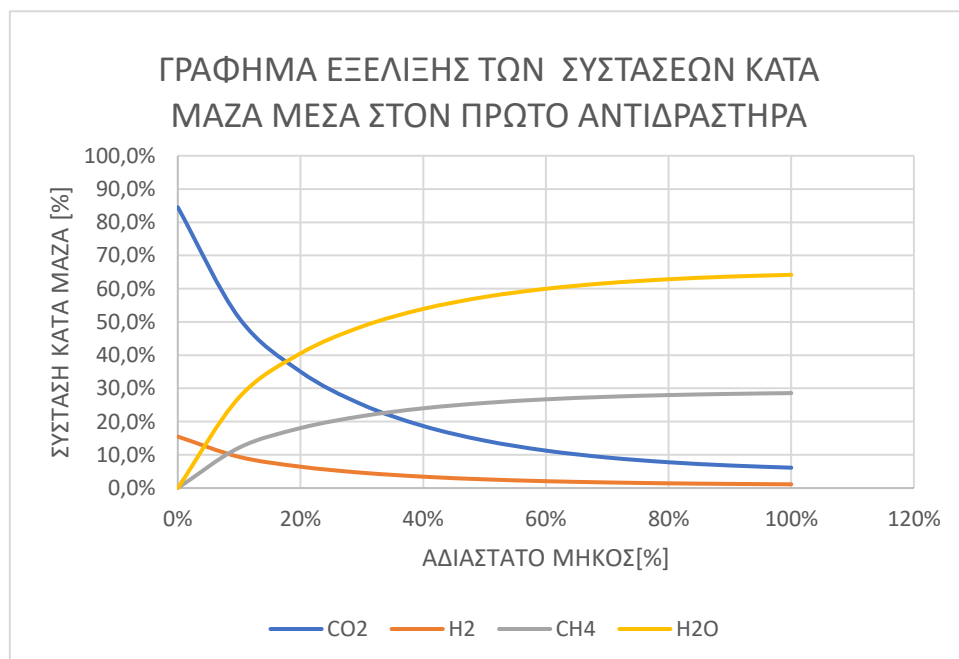
Πίνακας 38 Πίνακας εύρεσης βέλτιστης λύσης για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού

Μέγεθος	Τιμή για GHSV=5NL/h/gcat	Τιμή για GHSV= 10NL/h/gcat
Πίεση [atm]	5	5
Ιδανική Θερμοκρασία Λειτουργίας Πρώτου Αντιδραστήρα T1 [°C]	350	370
Ιδανική Θερμοκρασία Λειτουργίας Δεύτερου Αντιδραστήρα T2 [°C]	310	340
ΧCO ₂ [%]	99,3 %	98,9 %
PUCH ₄ [%]	96,7 %	94,7 %
Χρόνος Παραμονής στον Πρώτο Αντιδραστήρα [sec]	3,29	1,55
Χρόνος Παραμονής στον Δεύτερο Αντιδραστήρα [sec]	2,59	1,12
Ποσότητα Καταλύτη που Χρησιμοποιήθηκε σχετικά με την λύση του ενός Αντιδραστήρα [%]	124,6 %	63,1 %
Κλάσμα αφαίρεσης Νεορύ [%]	98,9 %	98,9 %

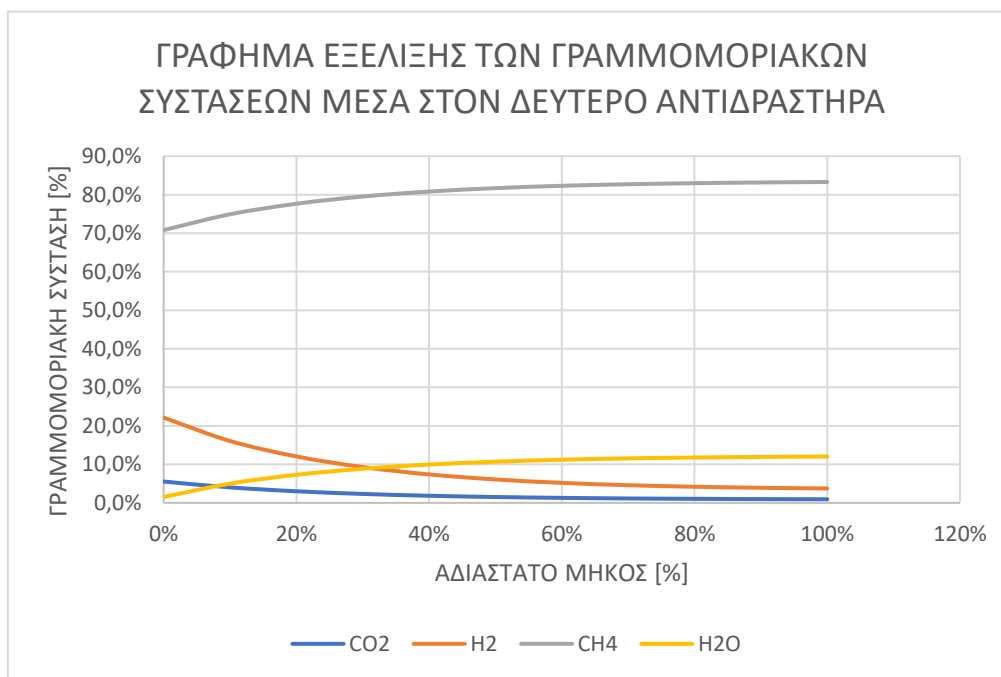
Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι και οι δύο λύσεις πληρούν με σχετική ευκολία τα κριτήρια που τέθηκαν για την απόδοση της μεθανοποίησης και του χρόνου παραμονής στον αντιδραστήρα. Αναλυτικότερα στην πρώτη περίπτωση (GHSV= 5 NL/h/gcat) η αφαίρεση νερού αύξησε την καθαρότητα του μεθανίου στην έξοδο των δύο αντιδραστήρων κατά 11,9 % και στην δεύτερη περίπτωση (GHSV=10 NL/h/gcat) κατά 15,3 % γεγονός που φανερώνει την μεγάλη βελτίωση της απόδοσης της αντίδρασης από την αφαίρεση νερού που σχολιάστηκε προηγουμένως. Η βελτίωση αυτή είναι ιδιαίτερα μεγαλύτερη στην δεύτερη περίπτωση όπου ταυτόχρονα επιτυγχάνεται και εξοικονόμηση της ποσότητας του καταλύτη που χρησιμοποιείται. Για αυτό τον λόγο η περίπτωση αυτή καθίσταται ιδανική. Παρακάτω ακολουθούν τα γραφήματα και οι πίνακες των προφίλ των διάφορων ιδιοτήτων μέσα στον αντιδραστήρα:



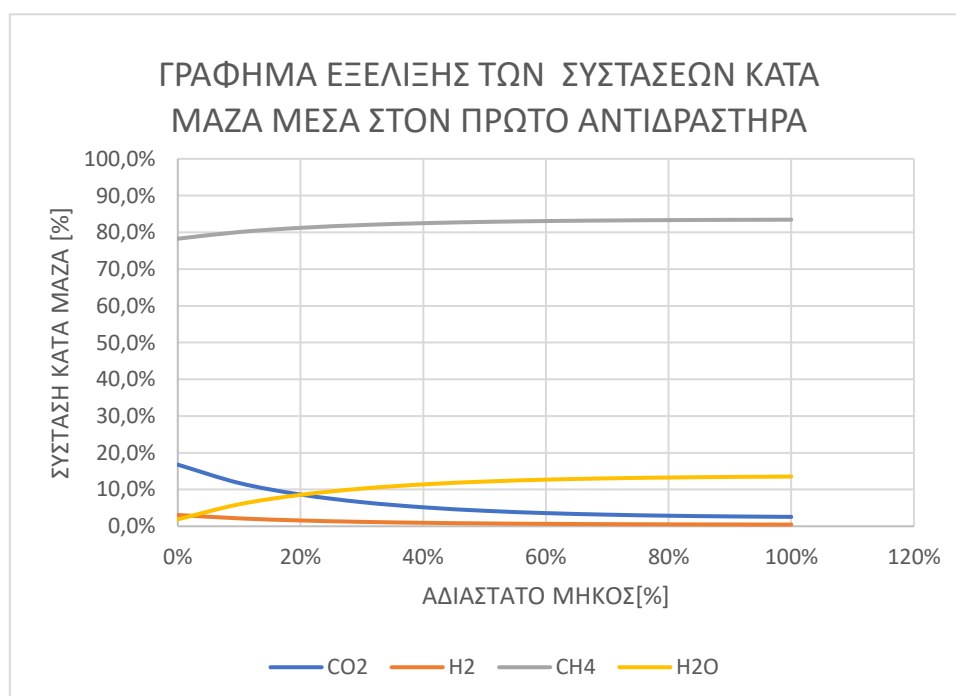
Γράφημα 53 Γράφημα εξέλιξης των γραμμομοριακών συστάσεων μέσα στον πρώτο αντιδραστήρα



Γράφημα 54 Γράφημα εξέλιξης των συστάσεων κατά μάζα μέσα στον πρώτο αντιδραστήρα

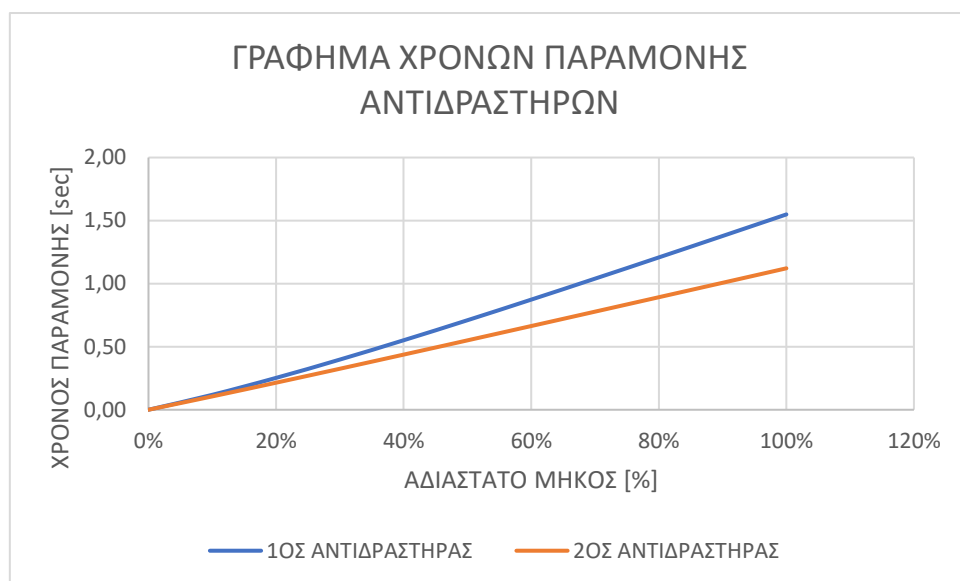


Γράφημα 55 Γράφημα εξέλιξης γραμμομοριακών συστάσεων μέσα στον δεύτερο αντιδραστήρα



Γράφημα 56 Γράφημα εξέλιξης των συστάσεων κατά μάζα μέσα στον δεύτερο αντιδραστήρα

Πλέον λόγω της αύξησης της απόδοσης του νερού και στον δεύτερο αντιδραστήρα οι μεταβολές της συγκέντρωσης είναι ευδιάκριτες



Γράφημα 57 Γράφημα χρόνου παραμονής αντιδραστήρων

Πίνακας 39 Πίνακας γραμμομοριακής και κατά μάζας σύστασης 1ου Αντιδραστήρα

1 ^{ος} Αντιδραστ.	Γραμμομοριακές Συστάσεις				Συστάσεις κατά Μάζα			
	Αδιάστατο μήκος [%]	CO ₂ [%]	H ₂ [%]	CH ₄ [%]	H ₂ O [%]	CO ₂ [%]	H ₂ [%]	CH ₄ [%]
0%	20,0%	80,0%	0,0%	0,0%	84,5%	15,5%	0,0%	0,0%
10%	14,4%	57,5%	9,4%	18,7%	51,2%	9,4%	12,2%	27,3%
20%	10,8%	43,3%	15,3%	30,6%	35,0%	6,4%	18,0%	40,5%
30%	8,3%	33,1%	19,5%	39,1%	25,2%	4,6%	21,6%	48,6%
40%	6,4%	25,7%	22,6%	45,3%	18,7%	3,4%	24,0%	53,9%
50%	5,1%	20,2%	24,9%	49,8%	14,3%	2,6%	25,6%	57,5%
60%	4,1%	16,3%	26,5%	53,1%	11,3%	2,1%	26,7%	60,0%
70%	3,4%	13,5%	27,7%	55,4%	9,2%	1,7%	27,5%	61,7%
80%	2,9%	11,5%	28,5%	57,1%	7,8%	1,4%	28,0%	62,8%
90%	2,5%	10,2%	29,1%	58,2%	6,8%	1,2%	28,3%	63,6%
100%	2,3%	9,2%	29,5%	59,0%	6,1%	1,1%	28,6%	64,2%

Πίνακας 40 Πίνακας γραμμομοριακής και κατά μάζας σύστασης 2ου Αντιδραστήρα

2 ^{ος} Αντιδραστ.	Γραμμομοριακές Συστάσεις				Συστάσεις κατά Μάζα			
	Αδιάστατο μήκος [%]	CO ₂ [%]	H ₂ [%]	CH ₄ [%]	H ₂ O [%]	CO ₂ [%]	H ₂ [%]	CH ₄ [%]
0%	5,5%	22,1%	70,8%	1,5%	16,8%	3,1%	78,3%	1,9%
10%	4,0%	16,1%	74,9%	5,0%	11,8%	2,2%	80,1%	6,0%
20%	3,0%	12,0%	77,7%	7,3%	8,6%	1,6%	81,2%	8,6%
30%	2,3%	9,3%	79,5%	8,9%	6,6%	1,2%	82,0%	10,3%
40%	1,8%	7,4%	80,8%	9,9%	5,2%	0,9%	82,5%	11,4%
50%	1,5%	6,1%	81,7%	10,7%	4,2%	0,8%	82,8%	12,2%
60%	1,3%	5,2%	82,3%	11,2%	3,6%	0,7%	83,1%	12,7%
70%	1,1%	4,6%	82,7%	11,5%	3,2%	0,6%	83,2%	13,0%
80%	1,0%	4,2%	83,0%	11,8%	2,9%	0,5%	83,3%	13,3%
90%	1,0%	3,9%	83,2%	11,9%	2,7%	0,5%	83,4%	13,4%
100%	0,9%	3,7%	83,3%	12,0%	2,6%	0,5%	83,4%	13,5%

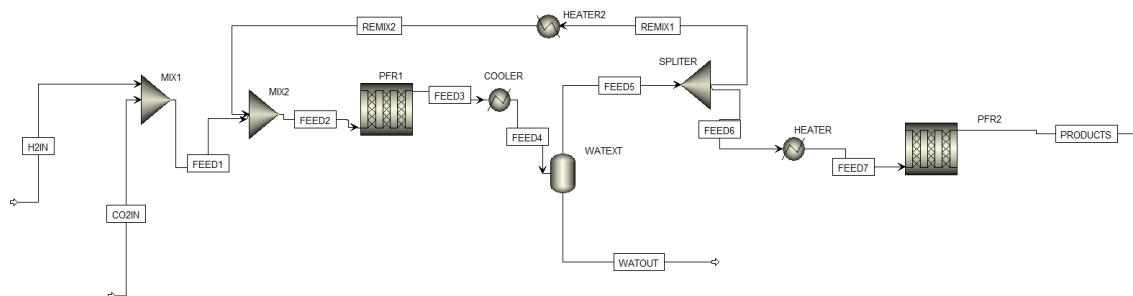
Πίνακας 41 Γράφημα υπόλοιπων ιδιοτήτων μέσα στον αντιδραστήρα

Αδιάστατο Μήκος [%]	P[atm]	T1 [°C]	T2 [°C]	Χρόνος Παραμονής στον πρώτο αντιδραστήρα [sec]	Χρόνος Παραμονής στον δεύτερο αντιδραστήρα [sec]
0%	5	370	340	0,00	0,00
10%	5	370	340	0,12	0,11
20%	5	370	340	0,25	0,21
30%	5	370	340	0,40	0,33
40%	5	370	340	0,55	0,44
50%	5	370	340	0,71	0,55
60%	5	370	340	0,87	0,66
70%	5	370	340	1,04	0,78
80%	5	370	340	1,21	0,89
90%	5	370	340	1,38	1,01
100%	5	370	340	1,55	1,12

3.3.4 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΥΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΜΕ ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑ

ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ

Ένας άλλος τρόπος που χρησιμοποιείται στην βιβλιογραφία (Perna Alessandra Moretti Linda et.al., 2020) για να αυξηθεί η απόδοση της μεθανοποίησης είναι η προσθήκη ενός σταδίου ανακυκλοφορίας. Συγκεκριμένα μία ποσότητα των προϊόντων μετά την έξοδο του αντιδραστήρα απομαστεύεται και ξανά οδηγείται σε αυτόν προκειμένου να ξανά αντιδράσει και να μετατραπεί περαιτέρω σε προϊόντα. Στην παρούσα εργασία η απομάστευση θα γίνει μετά την απομάκρυνση του νερού προκειμένου να αποφευχθεί η αρνητική του επίδραση στην κινητική της αντίδρασης που συζητήθηκε προηγουμένως.



Εικόνα 13 Διάγραμμα ροής με για δύο αντιδραστήρες με αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία

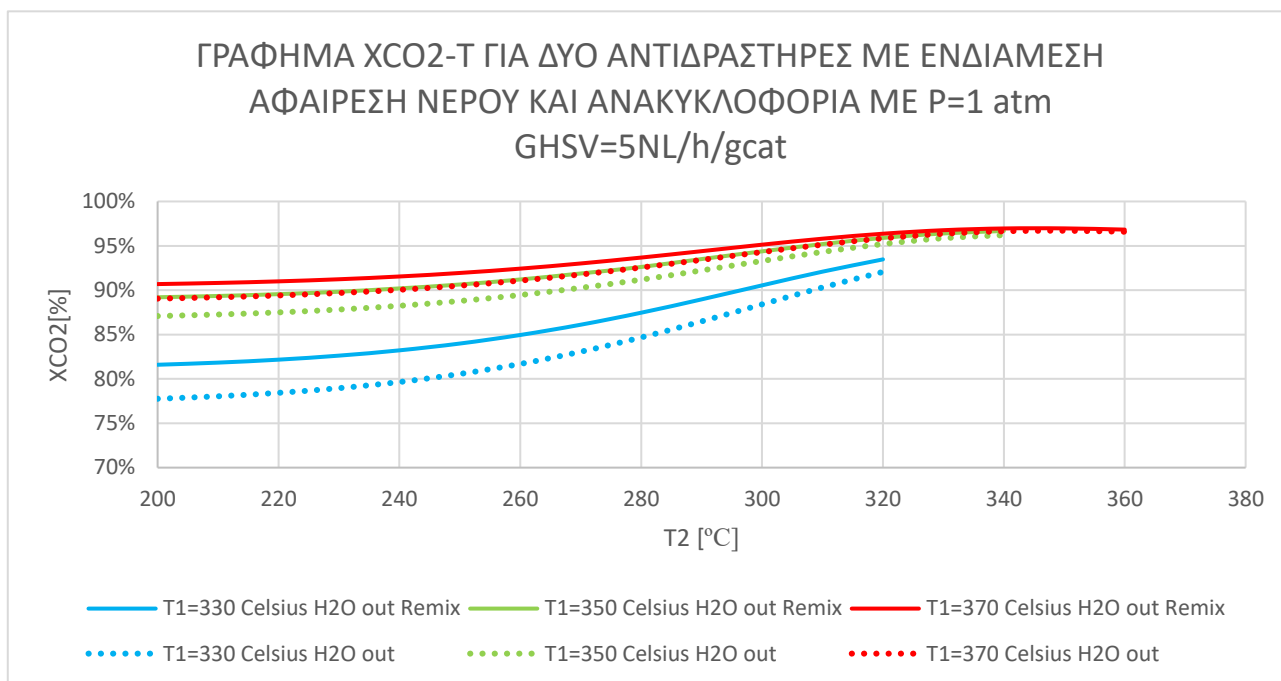
Όσον αφορά τις παραδοχές αυτής της περίπτωσης ισχύουν όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως για τους αντιδραστήρες και την αφαίρεση νερού. Επίσης ισχύει ότι κλάσμα απομάστευσης τίθεται αρχικά αυθαίρετα 0,25 και ότι η απομαστευμένη (REFLUX1) ροή αναθερμαίνεται σε θερμοκρασία ίδια με αυτήν της λειτουργίας του πρώτου αντιδραστήρα. Οι παραπάνω παραδοχές εμφανίζονται και στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 42 Πίνακας παραδοχών για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία

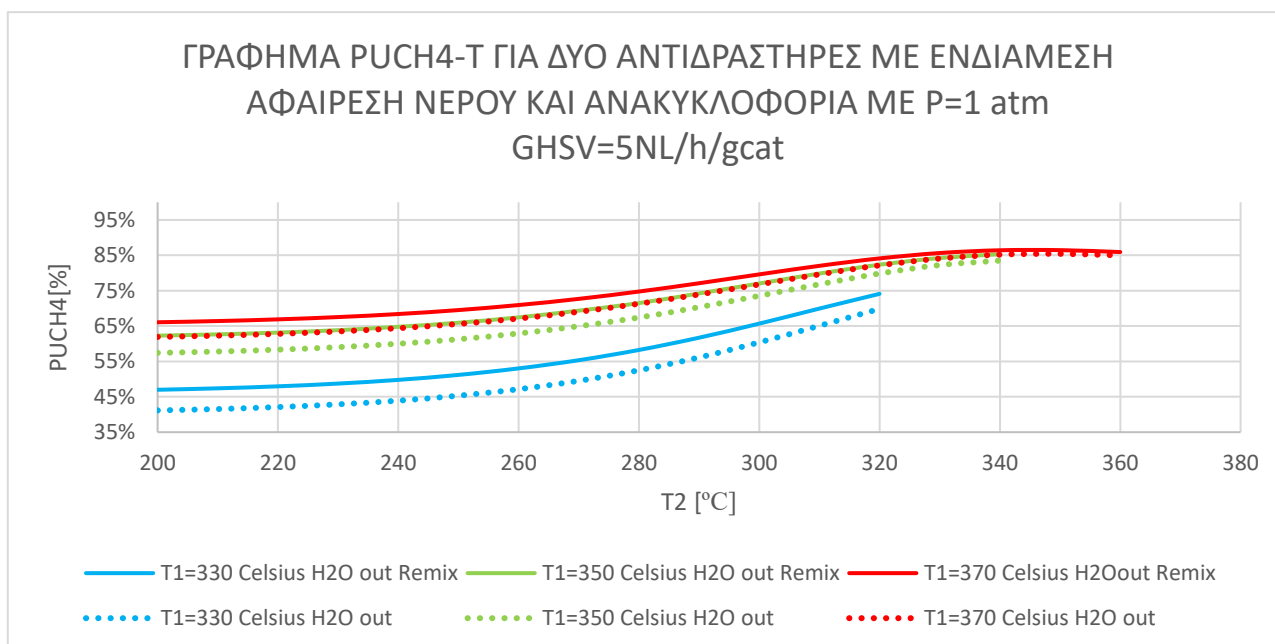
Τύπος Παραδοχής	Παραδοχή
Αντιδραστήρες, Αφαίρεση νερού	Ισχύουν όσα και στην προηγούμενη υπό ενότητα
Θερμοκρασία Θέρμανσης απομαστευμένης ροής	Ίδια με την θερμοκρασία αντίδρασης στον πρώτο αντιδραστήρα
Κλάσμα απομάστευσης	0,25 (& 0,1 0,4 στην περαιτέρω διερεύνηση)

ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Παρακάτω ακολουθούν τα αποτελέσματα και οι συνοδευτικοί πίνακες για πιέσεις 1,5 atm και GHSV= 5,10 NL/h/gcat.

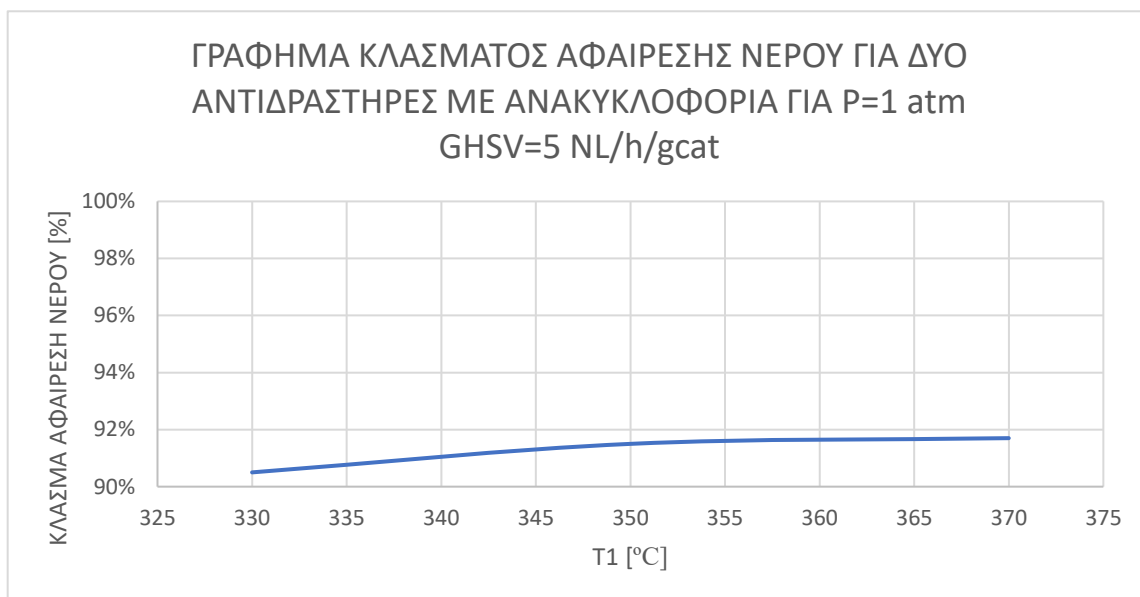


Γράφημα 58 Γράφημα ΧCO₂-T για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία με P=1 atm GHSV=5NL/h/gcat

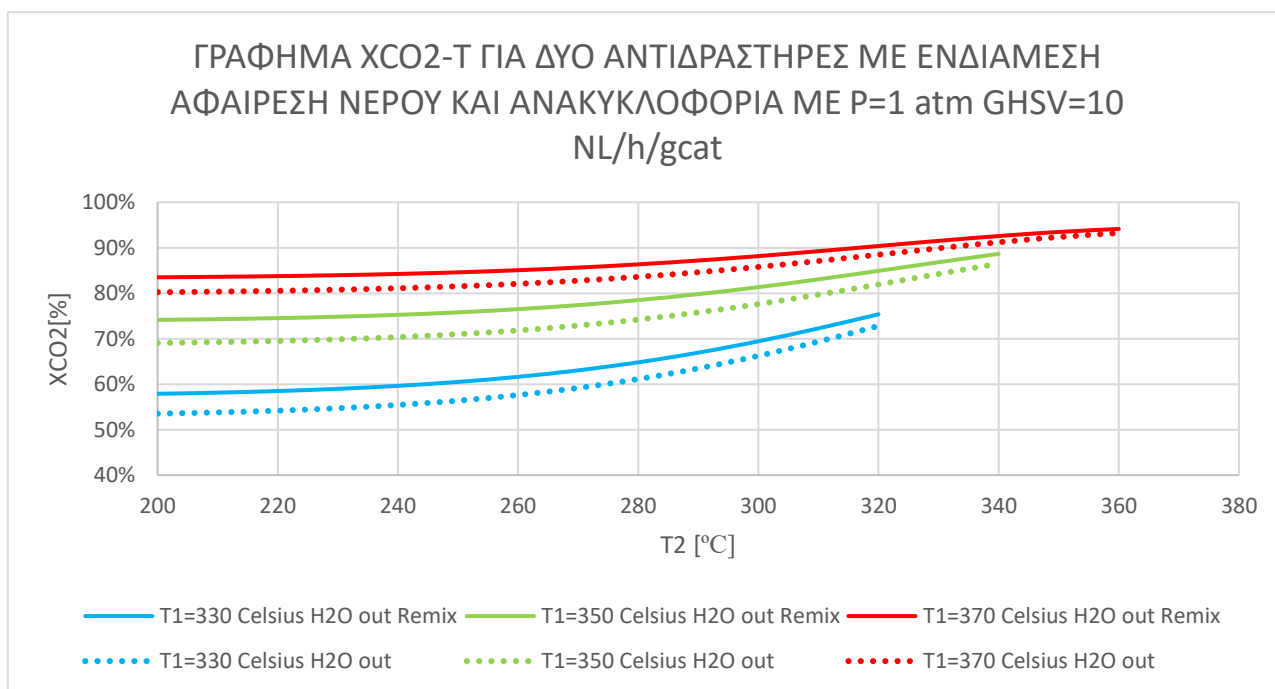


Γράφημα 59 Γράφημα PUCH₄-T για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία με P=1 atm και GHSV=5 NL/h/gcat

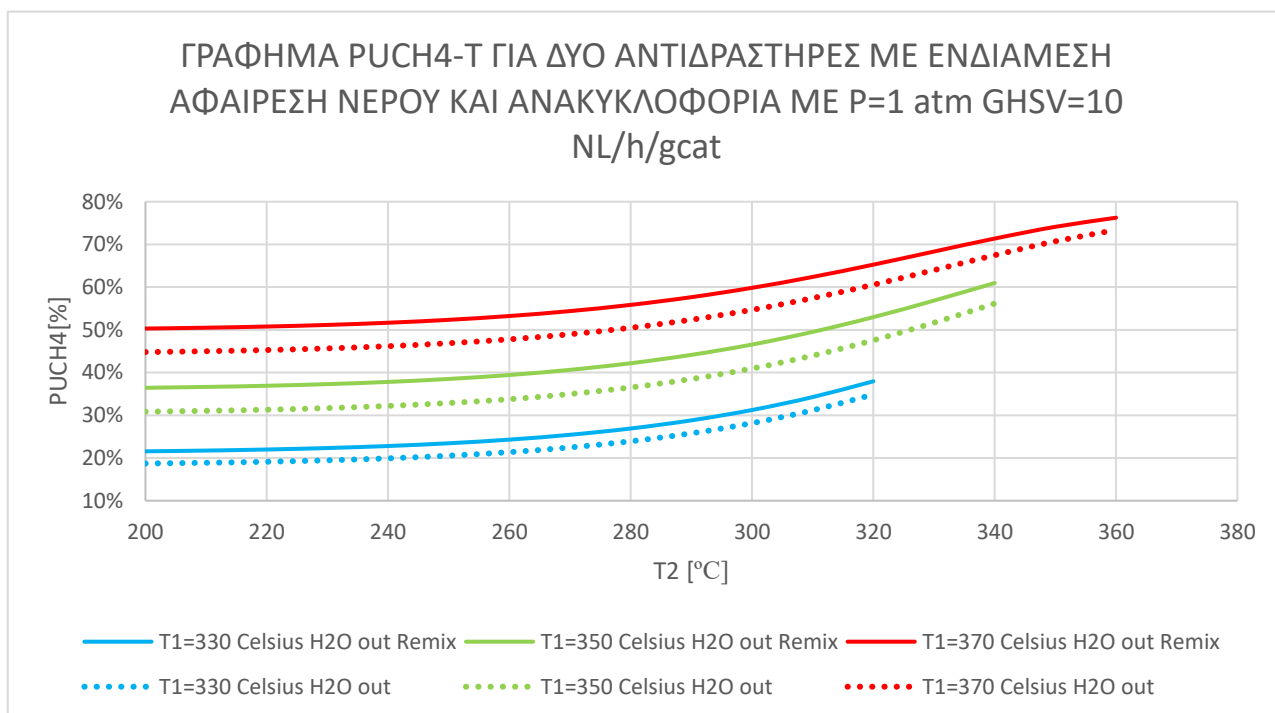
Από τα παραπάνω γραφήματα προκύπτει η αύξηση στην απόδοση της μεθανοποίησης με την προσθήκη ενός σταδίου ανακυκλοφορίας. Η αύξηση αυτή παρουσιάζεται κυρίως στις μικρές θερμοκρασίες λειτουργίας του δεύτερου αντιδραστήρα.



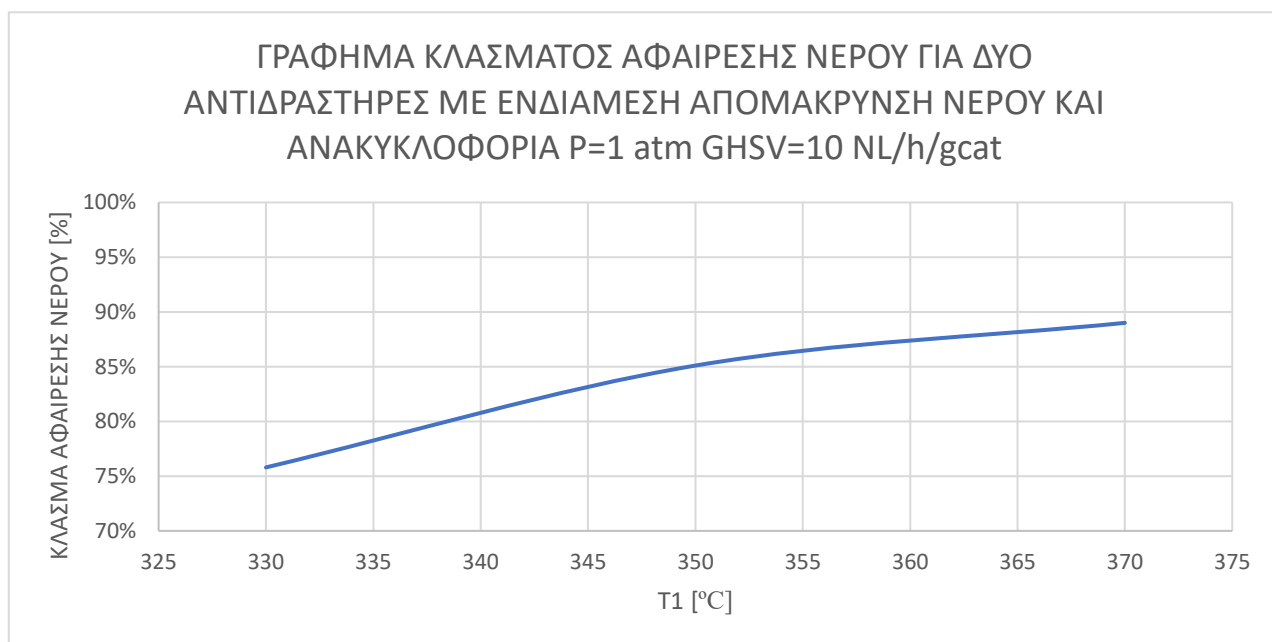
Γράφημα 60 Γράφημα αποτελεσμάτων κλάσματος αφαίρεσης νερού για δύο αντιδραστήρες με ανακυκλοφορία για P=1 atm και GHSV=5 NL/h/gcat



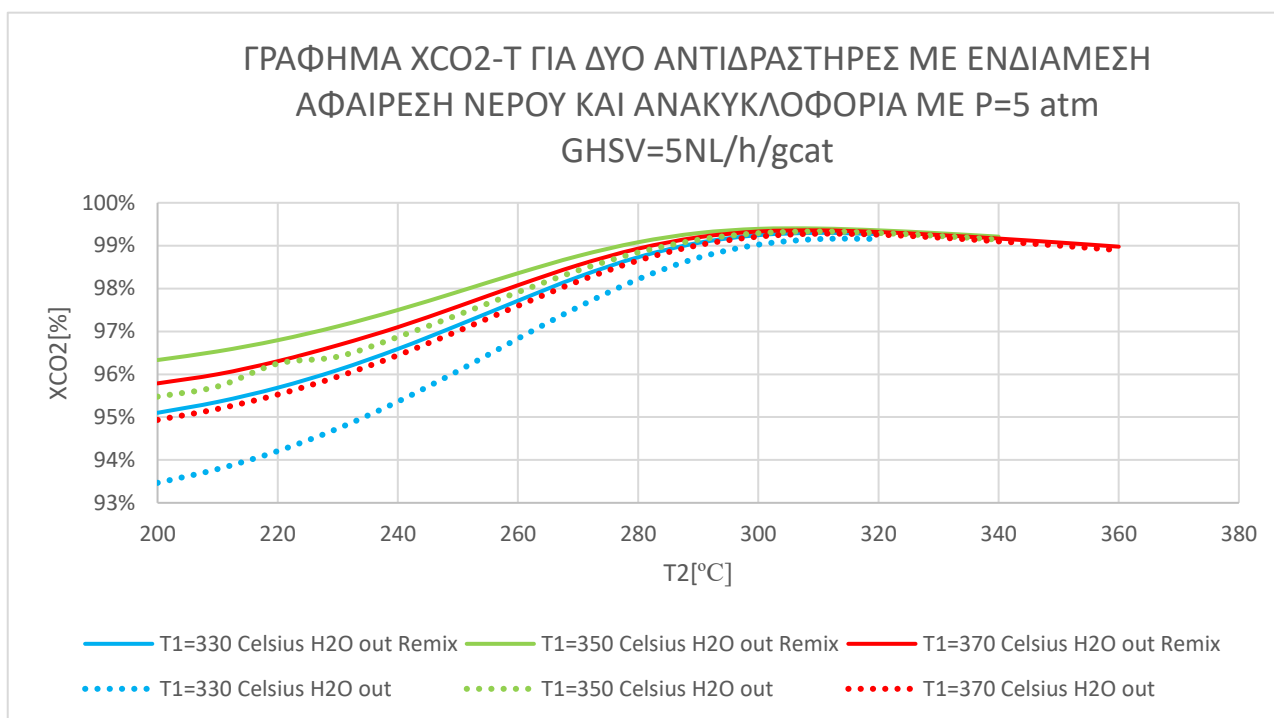
Γράφημα 61 Γράφημα ΧCO₂-T για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία για P=1 atm και GHSV=10 NL/h/gcat



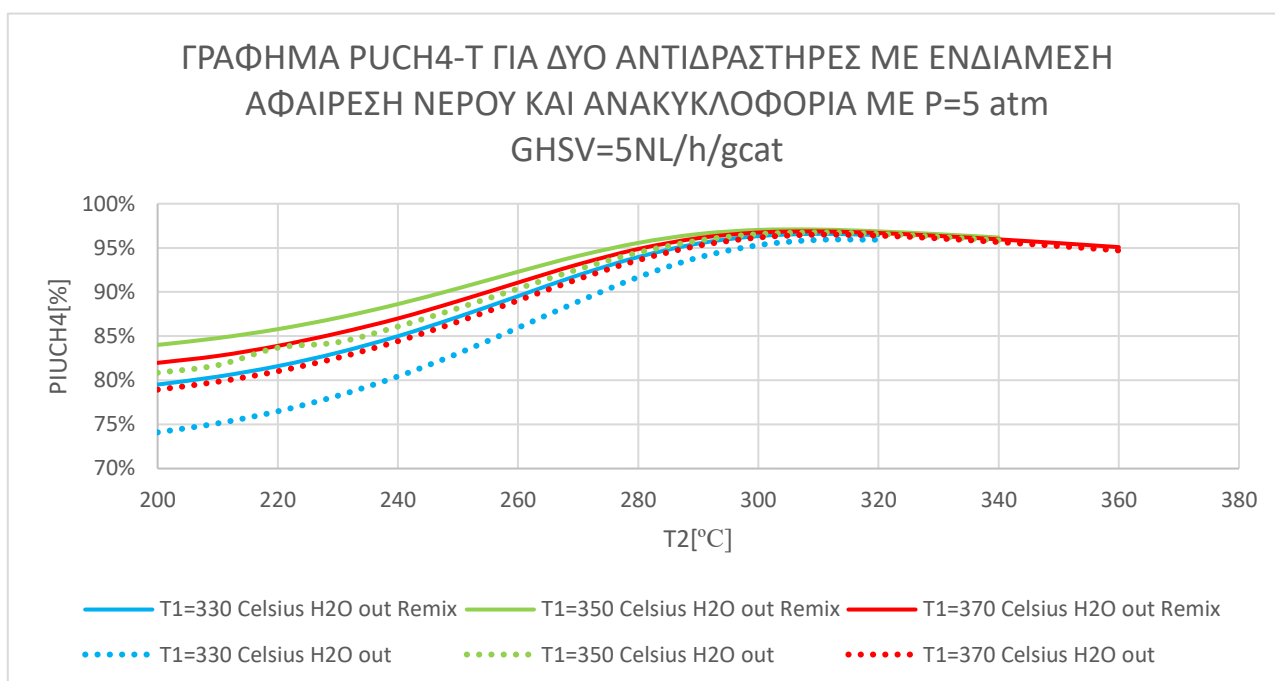
Γράφημα 62 Γράφημα PUCH₄-T για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία με P=1 atm και GHSV=10 NL/h/gcat



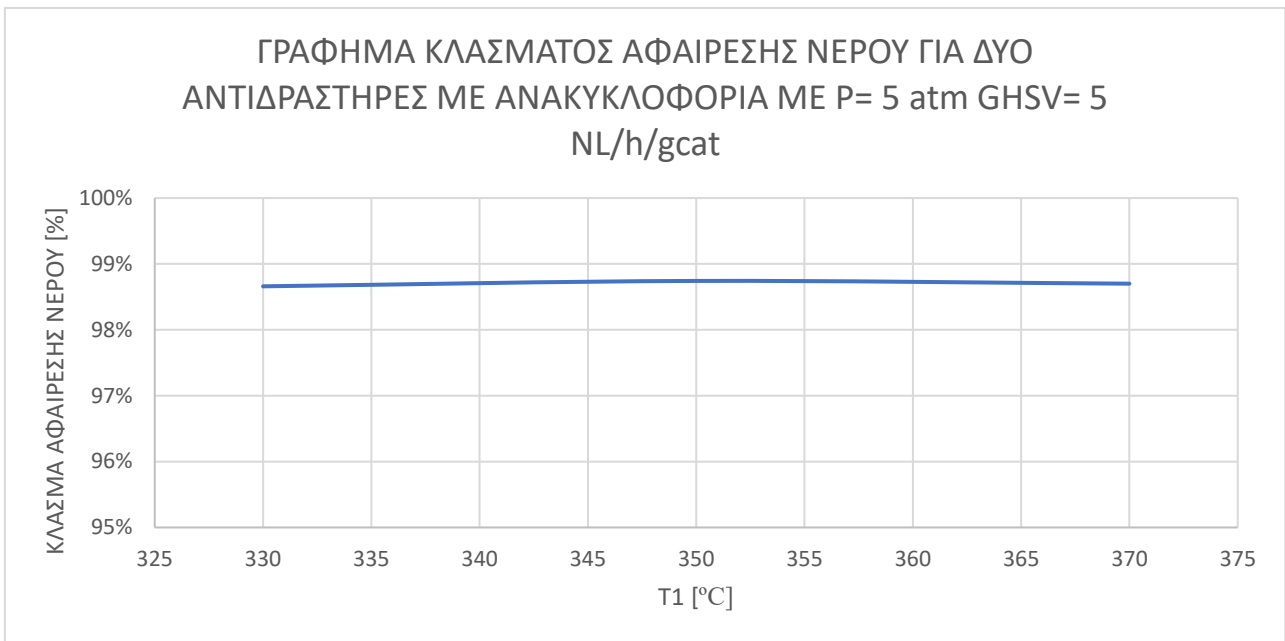
Γράφημα 63 Γράφημα κλάσματος αφαίρεσης νερού για δύο αντιδραστήρες με ανακυκλοφορία για P=1 atm και GHSV=10 NL/h/gcat



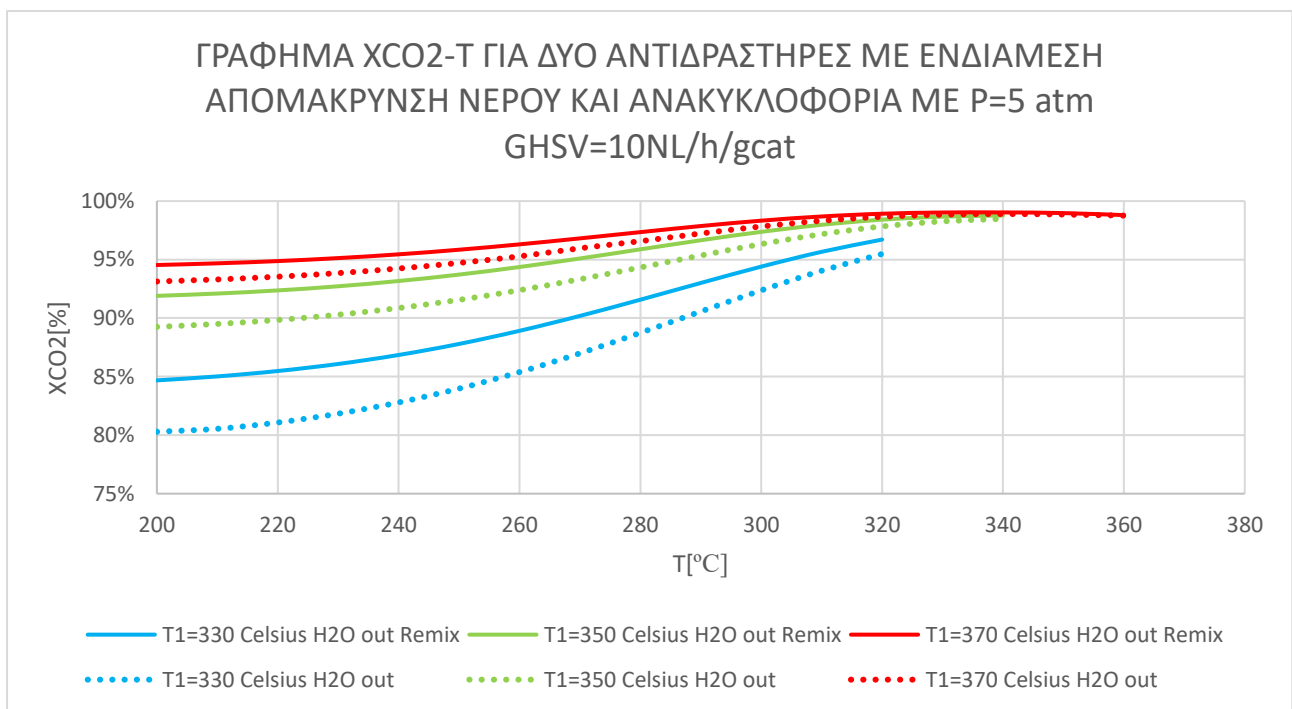
Γράφημα 64 Γράφημα ΧCO₂-T για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία με P=5 atm και GHSV= 5 NL/h/gcat



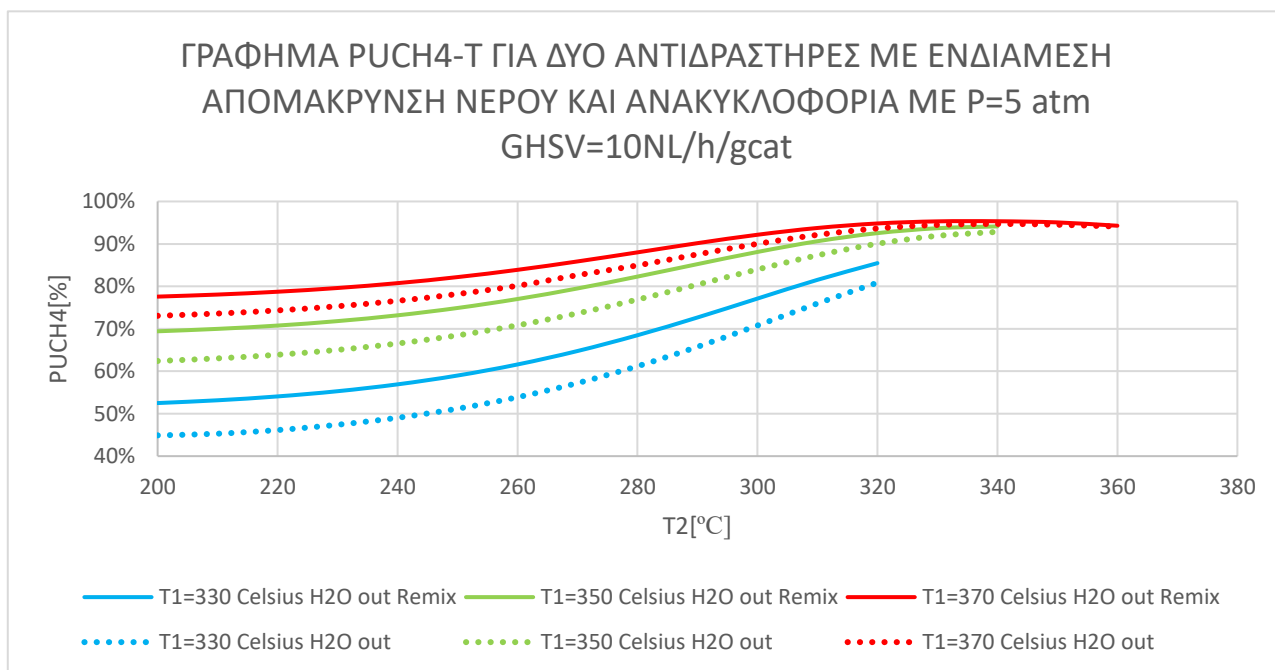
Γράφημα 65 Γράφημα ΡUC₄-T για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία με P=5 atm και GHSV= 5 NL/h/gcat



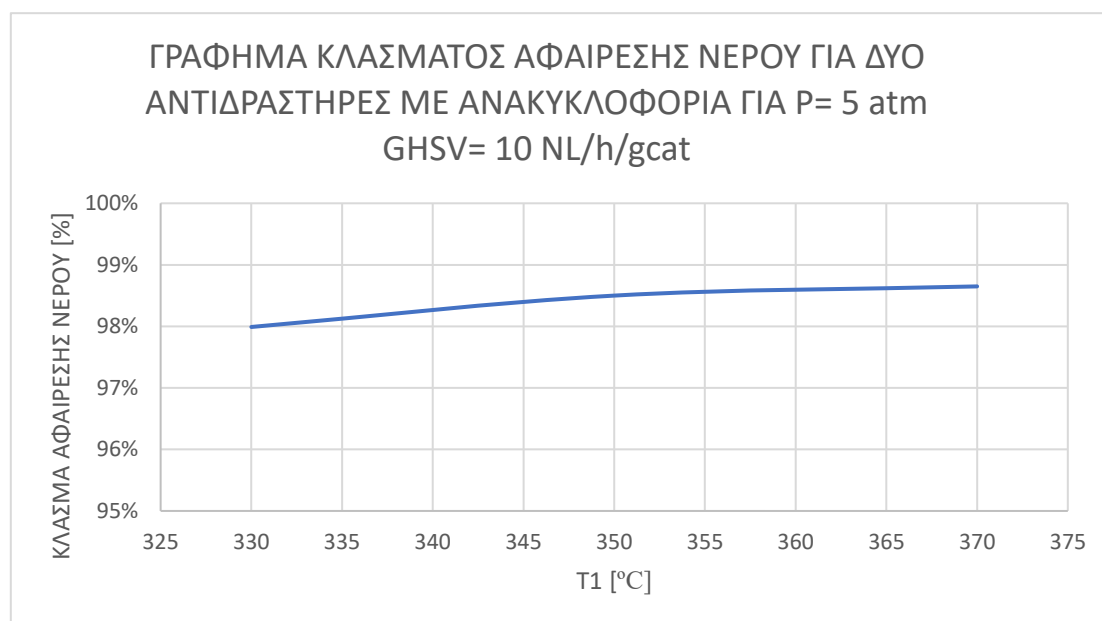
Γράφημα 66 Γράφημα κλάσματος αφαίρεσης νερού για δύο αντιδραστήρες με ανακυκλοφορία για P=5 atm και GHSV=5 NL/h/gcat.



Γράφημα 67 Γράφημα ΧCO₂-T για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία με P=5 atm GHSV=10 NL/h/gcat



Γράφημα 68 Γράφημα αποτελεσμάτων PUCH₄-T για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία με P=5 atm και GHSV=10 NL/h/gcat



Γράφημα 69 Γράφημα κλάσματος αφαίρεσης νερού για δύο αντιδραστήρες με ανακυκλοφορία για P=5 atm και GHSV= 10 NL/h/gcat

Πίνακας 43 Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία σε πίεση 1 atm.

XCO ₂	P= 1 [atm] με Αφαίρεση Νερού και Κλάσμα Ανακυκλοφορίας=0,25					
	GHSV= 5 NL/h/gcat			GHSV= 10 NL/h/gcat		
	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C
T2 [°C]	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂
200	81,6%	89,2%	90,7%	57,9%	74,1%	83,5%
210	81,8%	89,3%	90,8%	58,1%	74,3%	83,6%
220	82,2%	89,6%	91,0%	58,5%	74,5%	83,8%
230	82,6%	89,8%	91,2%	59,0%	74,8%	84,0%
240	83,2%	90,2%	91,5%	59,6%	75,3%	84,2%
250	84,0%	90,6%	91,9%	60,5%	75,8%	84,6%
260	85,0%	91,2%	92,4%	61,6%	76,5%	85,1%
270	86,1%	91,9%	93,0%	63,0%	77,4%	85,6%
280	87,5%	92,6%	93,7%	64,8%	78,5%	86,3%
290	89,0%	93,5%	94,4%	66,9%	79,8%	87,2%
300	90,5%	94,4%	95,1%	69,4%	81,3%	88,2%
310	92,1%	95,2%	95,8%	72,3%	83,1%	89,2%
320	93,5%	95,9%	96,4%	75,4%	84,9%	90,4%
330	-	96,4%	96,8%	-	86,8%	91,5%
340	-	96,7%	97,0%	-	88,7%	92,6%
350	-	-	97,0%	-	-	93,5%
360	-	-	96,8%	-	-	94,1%
370	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 44 Καθαρότητα μεθανίου για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία σε πίεση 1 atm.

PUCH ₄	P= 1 [atm] με Αφαίρεση Νερού και Ανακυκλοφορία					
	GHSV= 5 NL/h/gcat			GHSV= 10 NL/h/gcat		
	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C
T2 [°C]	PUCH ₄	PuCH ₄	PuCH ₄	PuCH ₄	PuCH ₄	PuCH ₄
200	47,0%	62,3%	66,1%	21,6%	36,4%	50,3%
210	47,4%	62,7%	66,4%	21,7%	36,6%	50,5%
220	48,0%	63,2%	66,9%	22,0%	36,9%	50,8%
230	48,7%	63,8%	67,5%	22,3%	37,3%	51,2%
240	49,8%	64,8%	68,4%	22,8%	37,8%	51,7%
250	51,2%	65,9%	69,5%	23,4%	38,5%	52,4%
260	53,0%	67,5%	70,9%	24,3%	39,4%	53,2%
270	55,3%	69,4%	72,7%	25,4%	40,6%	54,4%
280	58,2%	71,5%	74,8%	26,9%	42,2%	55,9%
290	61,7%	74,2%	77,1%	28,8%	44,1%	57,7%

300	65,7%	77,0%	79,6%	31,2%	46,6%	59,8%
310	69,9%	79,9%	82,0%	34,3%	49,5%	62,4%
320	74,1%	82,4%	84,1%	38,0%	53,0%	65,3%
330	-	84,2%	85,7%	-	56,9%	68,3%
340	-	85,3%	86,4%	-	61,0%	71,4%
350	-	-	86,5%	-	-	74,1%
360	-	-	85,9%	-	-	76,3%
370	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 45 Κλάσμα αφαίρεσης νερού για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία σε πίεση 1 atm.

	P= 1 [atm] με Αφαίρεση Νερού και κλάσμα Ανακυκλοφορίας=0,25					
	GHSV= 5 NL/h/gcat			GHSV= 10 NL/h/gcat		
	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C
Κλάσμα Αφαίρεσης Νερού.	90,5%	91,5%	91,7%	75,8%	85,1%	89,0%

Πίνακας 46 Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία σε πίεση 5 atm.

XCO ₂	P= 5 [atm] με Αφαίρεση Νερού και Κλάσμα Ανακυκλοφορίας=0,25					
	GHSV= 5 NL/h/gcat			GHSV= 10 NL/h/gcat		
	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C
T2 [°C]	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂
200	95,1%	96,3%	95,8%	84,7%	91,9%	94,5%
210	95,4%	96,5%	96,0%	85,0%	92,1%	94,7%
220	95,7%	96,8%	96,3%	85,5%	92,4%	94,9%
230	96,1%	97,1%	96,7%	86,1%	92,7%	95,1%
240	96,6%	97,5%	97,1%	86,8%	93,2%	95,5%
250	97,1%	97,9%	97,6%	87,8%	93,7%	95,8%
260	97,7%	98,4%	98,1%	88,9%	94,4%	96,3%
270	98,3%	98,8%	98,5%	90,2%	95,1%	96,8%
280	98,7%	99,1%	98,9%	91,6%	95,9%	97,3%
290	99,1%	99,3%	99,2%	93,0%	96,7%	97,9%
300	99,2%	99,4%	99,3%	94,4%	97,4%	98,3%
310	99,3%	99,4%	99,4%	95,7%	98,0%	98,7%
320	99,3%	99,4%	99,3%	96,7%	98,4%	98,9%
330	-	99,3%	99,2%	-	98,7%	99,0%
340	-	99,2%	99,2%	-	98,8%	99,0%
350	-	-	99,1%	-	-	99,0%
360	-	-	99,0%	-	-	98,8%
370	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 47 Καθαρότητα μεθανίου για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία σε πίεση 5 atm.

PUCH ₄	P= 5 [atm] με Αφαίρεση Νερού και Κλάσμα Ανακυκλοφορίας=0,25					
	GHSV= 5 NL/h/gcat			GHSV= 10 NL/h/gcat		
	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C
	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄
200	79,5%	84,0%	82,0%	52,5%	69,4%	77,6%
210	80,4%	84,8%	82,8%	53,2%	70,0%	78,1%
220	81,6%	85,8%	83,9%	54,1%	70,8%	78,7%
230	83,1%	87,1%	85,3%	55,3%	71,8%	79,6%
240	85,0%	88,6%	87,0%	56,9%	73,2%	80,8%
250	87,2%	90,4%	89,0%	59,0%	74,9%	82,2%
260	89,5%	92,3%	91,1%	61,6%	77,0%	83,9%
270	91,9%	94,1%	93,1%	64,8%	79,5%	85,9%
280	94,0%	95,6%	94,9%	68,5%	82,3%	88,0%
290	95,5%	96,6%	96,1%	72,7%	85,2%	90,2%
300	96,3%	97,0%	96,7%	77,1%	88,1%	92,2%
310	96,6%	97,1%	96,9%	81,5%	90,6%	93,8%
320	96,5%	96,9%	96,7%	85,5%	92,5%	94,8%
330	-	96,5%	96,3%	-	93,7%	95,3%
340	-	96,2%	96,0%	-	94,1%	95,3%
350	-	-	95,5%	-	-	95,1%
360	-	-	95,1%	-	-	94,3%
370	-	-	-	-	-	-

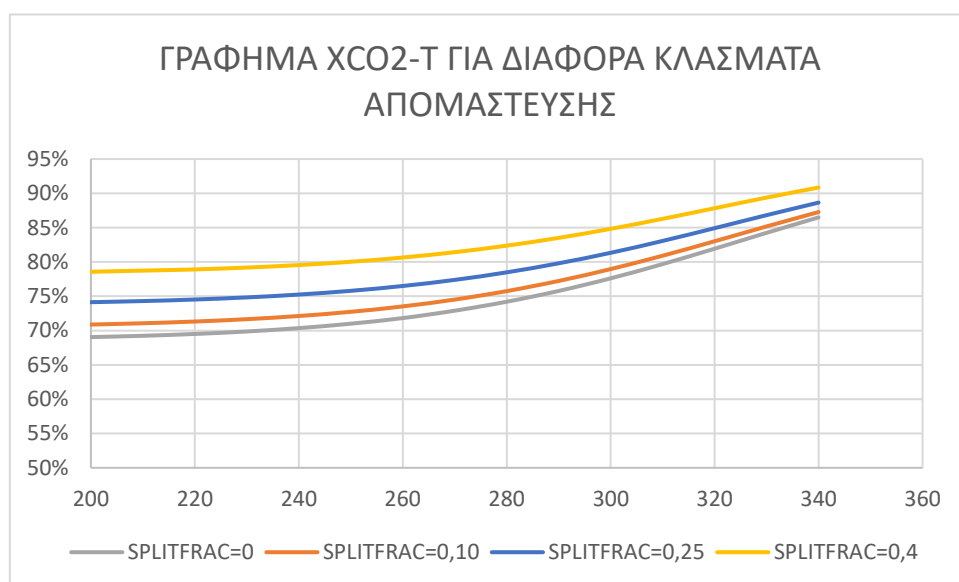
Πίνακας 48 Κλάσμα αφαίρεσης νερού για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία σε πίεση 5 atm.

	P= 5 [atm] με Αφαίρεση Νερού και Κλάσμα Ανακυκλοφορίας=0,25					
	GHSV= 5 NL/h/gcat			GHSV= 10 NL/h/gcat		
	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C	T1=330 °C	T1=350 °C	T1=370 °C
Κλάσμα Αφαίρεσης Νερού	98,7%	98,7%	98,7%	98,0%	98,5%	98,6%

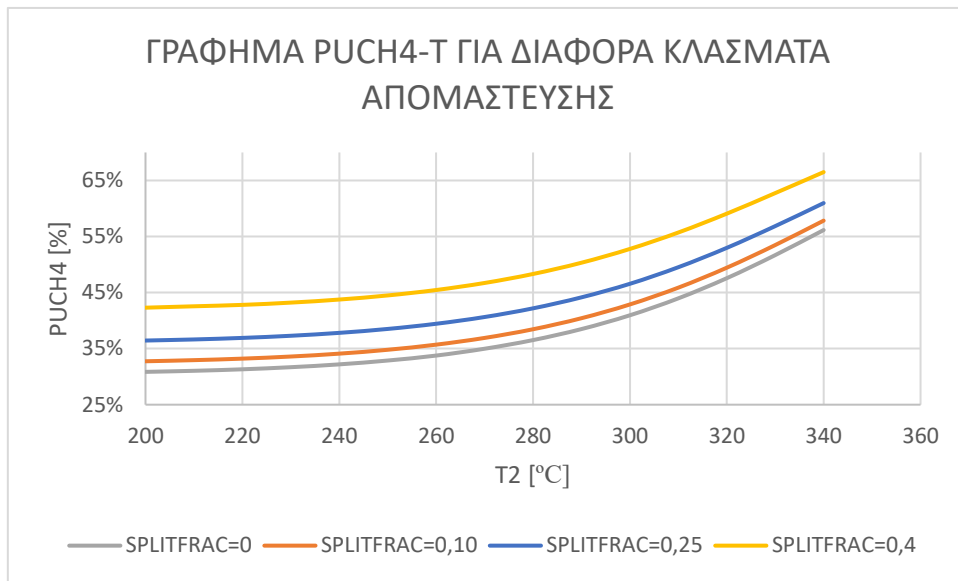
Σχολιασμός αποτελεσμάτων : Παρατηρώντας τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι η αύξηση της απόδοσης της μεθανοποίησης πραγματοποιείται μόνο για μικρές θερμοκρασίες του δεύτερου αντιδραστήρα και όχι στις βέλτιστες θερμοκρασίες. Αναλυτικότερα όσο η θερμοκρασία του δεύτερου αντιδραστήρα παραμένει μικρή υπάρχει μια αισθητή αύξηση της απόδοσης της μεθανοποίησης, ενώ όσο η θερμοκρασία του δεύτερου αντιδραστήρα αυξάνεται η αύξηση αυτή τείνει να μηδενιστεί.

ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ

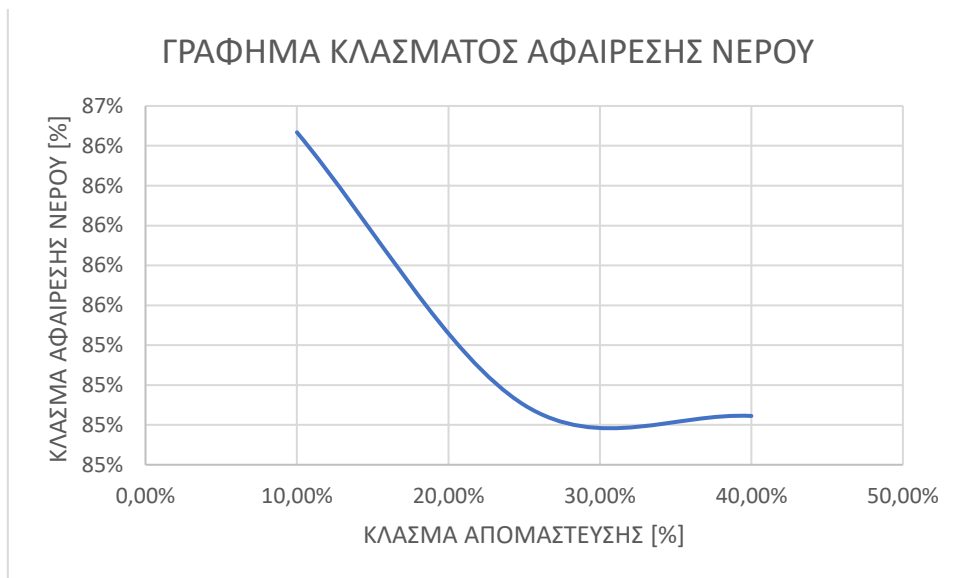
Στην παραπάνω παραμετρική μελέτη παρουσιάστηκε ο τρόπος μεταβολής της απόδοσης της μεθανοποίησης με την προσθήκη ενός σταδίου ανακυκλοφορίας. Ωστόσο τα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν μόνο για κλάσμα απομάστευσης (SPLITFRAC) 0,25. Για λόγους πληρότητας λοιπόν σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα και για άλλα κλάσματα απομάστευσης και συγκεκριμένα για τις τιμές 0,1 και 0,4. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα και στα παρακάτω γραφήματα που ακολουθούν



Γράφημα 70 Γράφημα ΧCO₂-T περαιτέρω διερεύνησης για διάφορα κλάσματα απομάστευσης



Γράφημα 71 Γράφημα ΡUCH4-T περαιτέρω διερεύνησης για διάφορα κλάσματα απομάστευσης



Γράφημα 72 Γράφημα κλάσματος αφαίρεσης νερού περαιτέρω διερεύνησης για διάφορα κλάσματα απομάστευσης

Πίνακας 49 Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα παραμετρικής μελέτης κλάσματος ανακυκλοφορίας

XCO ₂	P= 1 [atm] T1=350 °C GHSV=10 NL/h/gcat ΜΕ ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΝΕΡΟΥ (45 °C) ΚΑΙ ΑΝΑΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑ		
	ΚΛΑΣΜΑ ΑΠΟΜΑΣΤΕΥΣΗΣ=0,1	ΚΛΑΣΜΑ ΑΠΟΜΑΣΤΕΥΣΗΣ=0,25	ΚΛΑΣΜΑ ΑΠΟΜΑΣΤΕΥΣΗΣ=0,4
T2 [°C]	XCO ₂	XCO ₂	XCO ₂
200	70,9%	74,1%	78,6%
210	71,1%	74,3%	78,7%
220	71,3%	74,5%	78,9%
230	71,7%	74,8%	79,2%
240	72,1%	75,3%	79,6%
250	72,7%	75,8%	80,0%
260	73,5%	76,5%	80,6%
270	74,5%	77,4%	81,4%
280	75,8%	78,5%	82,4%
290	77,2%	79,8%	83,5%
300	79,0%	81,3%	84,8%
310	80,9%	83,1%	86,3%
320	83,0%	84,9%	87,8%
330	85,2%	86,8%	89,4%
340	87,3%	88,7%	90,8%
350	-	-	-

Πίνακας 50 Καθαρότητα μεθανίου παραμετρικής μελέτης κλάσματος ανακυκλοφορίας

PUCH ₄	P= 1 [atm] T1=350 °C GHSV=10 NL/h/gcat ΜΕ ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑ		
	ΚΛΑΣΜΑ ΑΠΟΜΑΣΤΕΥΣΗΣ=0,1	ΚΛΑΣΜΑ ΑΠΟΜΑΣΤΕΥΣΗΣ=0,25	ΚΛΑΣΜΑ ΑΠΟΜΑΣΤΕΥΣΗΣ=0,4
	PUCH ₄	PUCH ₄	PUCH ₄
200	32,7%	36,4%	42,3%
210	32,9%	36,6%	42,6%
220	33,2%	36,9%	42,8%
230	33,6%	37,3%	43,2%
240	34,1%	37,8%	43,8%
250	34,8%	38,5%	44,5%
260	35,7%	39,4%	45,5%
270	36,9%	40,6%	46,7%
280	38,5%	42,2%	48,3%
290	40,4%	44,1%	50,3%
300	42,9%	46,6%	52,8%
310	45,9%	49,5%	55,7%

320	49,4%	53,0%	59,1%
330	53,5%	56,9%	62,7%
340	57,8%	61,0%	66,5%
350	-	-	-

Πίνακας 51 Κλάσμα αφαίρεσης νερού παραμετρικής μελέτης κλάσματος ανακυκλοφορίας

	P= 1 [atm] T1=350 °C GHSV=10 NL/h/gcat WITH WATER EXTRACTION		
	ΚΛΑΣΜΑ ΑΠΟΜΑΣΤΕΥΣΗΣ=0,1	ΚΛΑΣΜΑ ΑΠΟΜΑΣΤΕΥΣΗΣ=0,25	ΚΛΑΣΜΑ ΑΠΟΜΑΣΤΕΥΣΗΣ=0,4
Κλάσμα Αφαίρεσης Νερού.	86,5 %	85,1 %	85,0 %

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν προέκυψε ότι όσο μεγαλύτερο είναι το κλάσμα ανακυκλοφορίας τόσο μεγαλύτερη είναι η αύξηση της απόδοσης της μεθανοποίησης για μικρές θερμοκρασίες λειτουργίας του δεύτερου αντιδραστήρα. Για μεγαλύτερες θερμοκρασίες όμως λειτουργίας του αντιδραστήρα η αύξηση αυτή τείνει να μηδενιστεί.

ΕΠΙΛΟΓΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

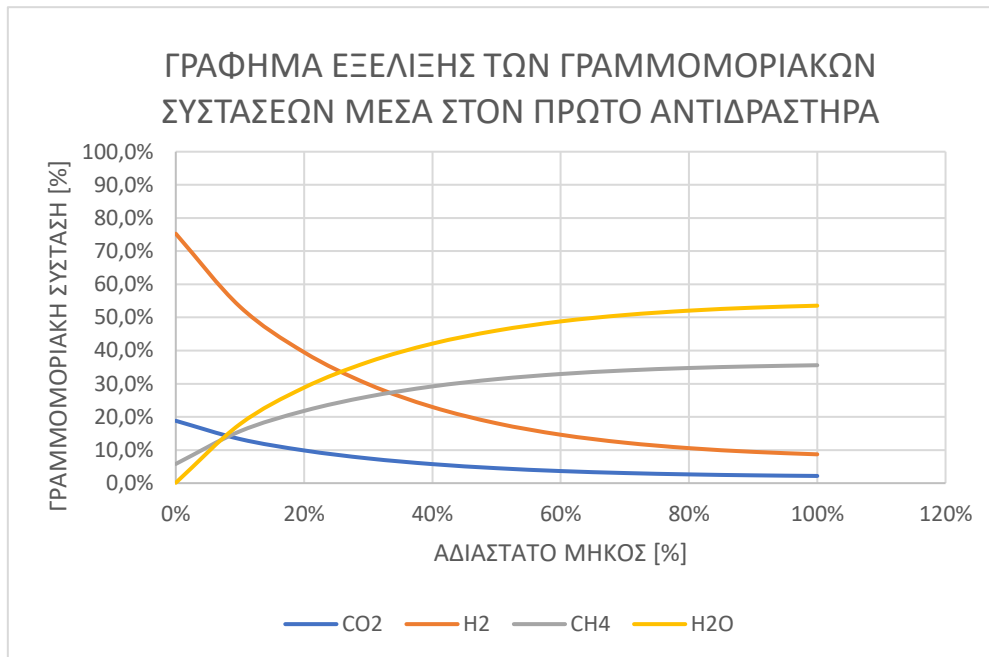
Και σε αυτό το ερώτημα η επιλεγμένη πίεση είναι 5 atm. Επειδή όπως αναλύθηκε ήδη παραπάνω στις βέλτιστες θερμοκρασίες δεν αυξάνεται η απόδοση της μεθανοποίησης, βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας επιλέγονται να είναι τα αποτελέσματα του πρώτου ερωτήματος. Παρακάτω προκύπτει ο πίνακας αποτελεσμάτων για αυτές τις συνθήκες.

Πίνακας 52 Πίνακας αποτελεσμάτων βέλτιστης λύσης για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία

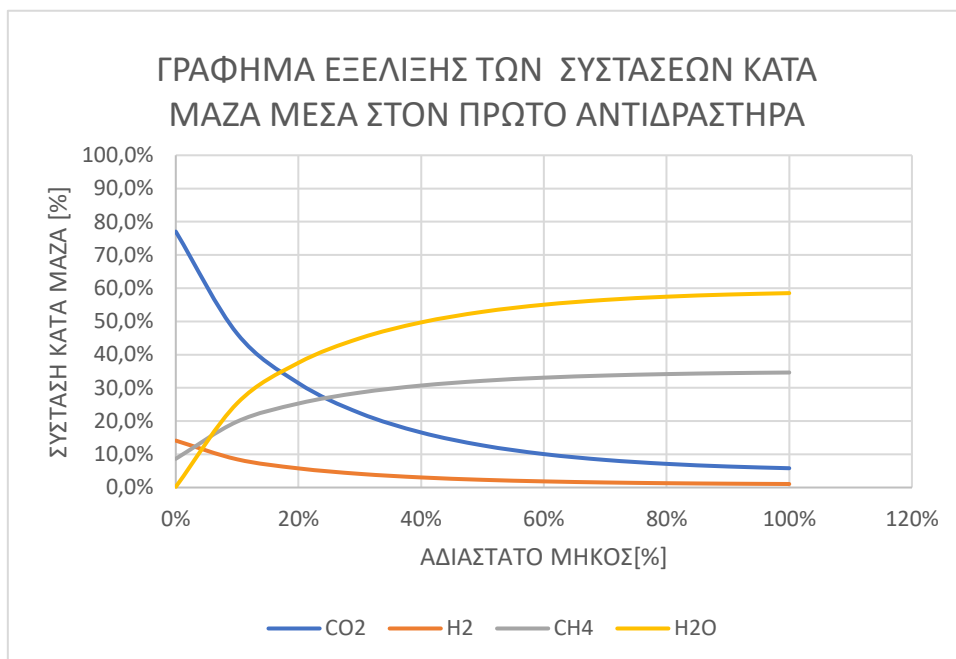
Μέγεθος	Τιμή για GHSV= 10NL/h/gcat
Πίεση [atm]	5
Ιδανική Θερμοκρασία Λειτουργίας πρώτου Αντιδραστήρα T1 [°C]	370
Ιδανική Θερμοκρασία λειτουργίας δεύτερου αντιδραστήρα T2 [°C]	340
ΧCO ₂ [%]	99,0 %
PUCH ₄ [%]	95,3 %
Χρόνος Παραμονής στον Αντιδραστήρα [sec]	1,54
Χρόνος Παραμονής στον Αντιδραστήρα [sec]	1,22

Ποσότητα Καταλύτη που Χρησιμοποιήθηκε Συγκριτικά με την Λύση του ενός Αντιδραστήρα [%]	63,1 %
Ποσοστό Αφαίρεσης Νερού [%]	98,63 %

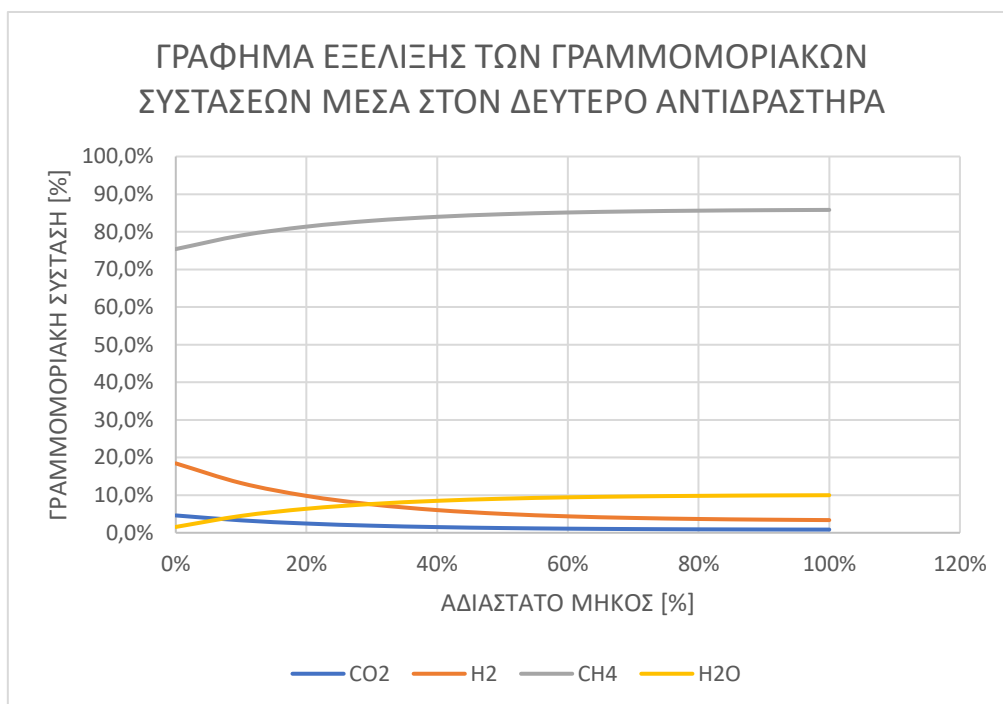
Παρακάτω ακολουθούν τα γραφήματα και οι πίνακες των προφίλ των διάφορων ιδιοτήτων μέσα στον αντιδραστήρα.



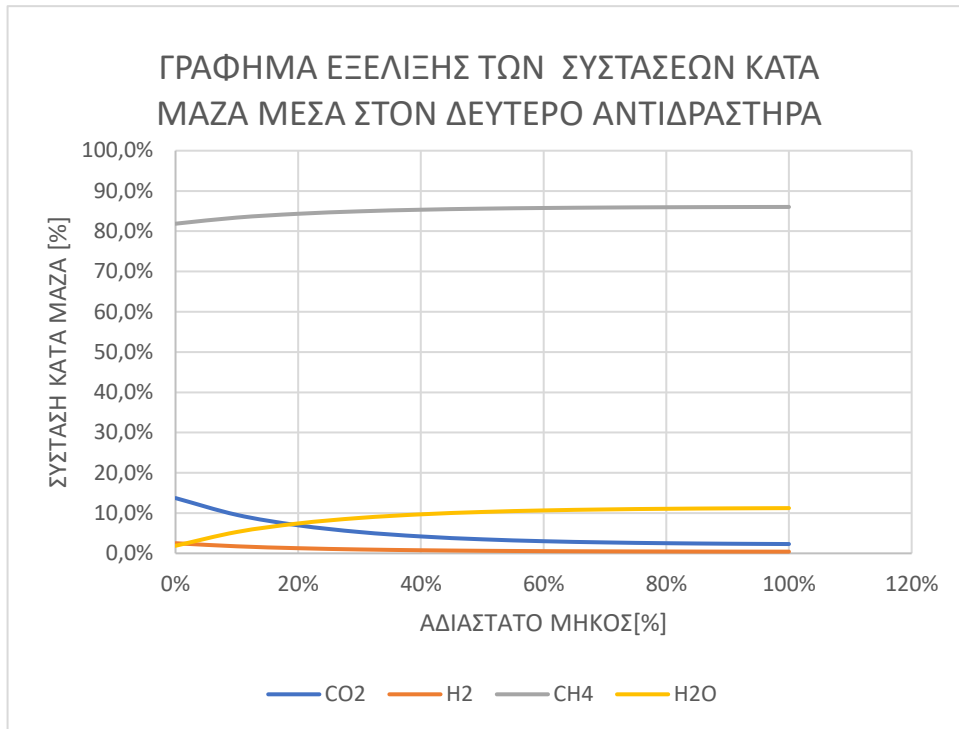
Γράφημα 73 Γράφημα γραμμομοριακών συστάσεων μέσα στον πρώτο αντιδραστήρα



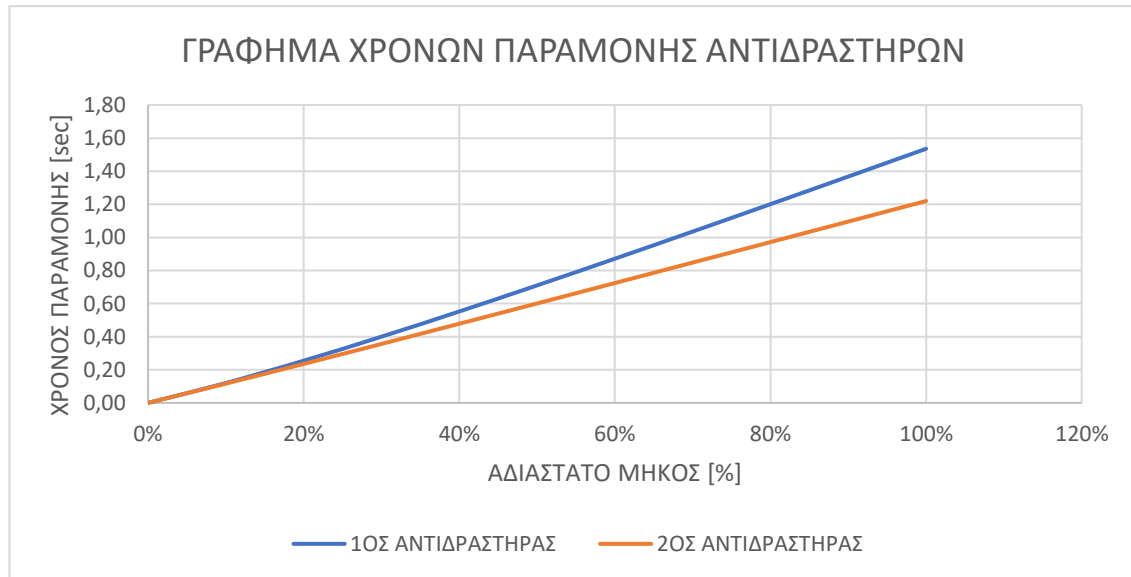
Γράφημα 74 Γράφημα συστάσεων κατά μάζα στον πρώτο αντιδραστήρα



Γράφημα 75 Γράφημα γραμμομοριακών συστάσεων δεύτερου αντιδραστήρα



Γράφημα 76 Γράφημα συστάσεων κατά μάζα μέσα στον δεύτερο αντιδραστήρα



Γράφημα 77 Γράφημα χρόνου παραμονής αντιδραστήρων

Πίνακας 53 Πίνακας γραμμομοριακών συστάσεων και συστάσεων κατά μάζα πρώτου αντιδραστήρα

1 ^{ος} Αντιδραστ.	Γραμμομοριακές συστάσεις				Συστάσεις κατά μάζα			
	Αδιάστατο Μήκος [%]	CO ₂ [%]	H ₂ [%]	CH ₄ [%]	H ₂ O [%]	CO ₂ [%]	H ₂ [%]	CH ₄ [%]
0%	18,8%	75,3%	5,8%	0,1%	77,0%	14,1%	8,7%	0,2%
10%	13,3%	53,2%	15,7%	17,8%	46,3%	8,5%	19,9%	25,3%
20%	9,9%	39,5%	21,8%	28,8%	31,4%	5,8%	25,3%	37,5%
30%	7,5%	29,9%	26,1%	36,6%	22,4%	4,1%	28,6%	44,9%
40%	5,7%	23,0%	29,2%	42,1%	16,6%	3,0%	30,7%	49,7%
50%	4,5%	18,1%	31,4%	46,0%	12,7%	2,3%	32,1%	52,9%
60%	3,7%	14,6%	32,9%	48,8%	10,1%	1,8%	33,1%	55,0%
70%	3,1%	12,2%	34,0%	50,7%	8,3%	1,5%	33,7%	56,5%
80%	2,6%	10,6%	34,7%	52,1%	7,1%	1,3%	34,1%	57,4%
90%	2,4%	9,4%	35,2%	52,9%	6,3%	1,2%	34,4%	58,1%
100%	2,2%	8,7%	35,6%	53,5%	5,8%	1,1%	34,6%	58,5%

Πίνακας 54 Πίνακας γραμμομοριακών συστάσεων και συστάσεων κατά μάζα δεύτερου αντιδραστήρα

2 ^{ος} Αντιδραστ.	Γραμμομοριακές συστάσεις				Συστάσεις κατά μάζα			
	Αδιάστατο Μήκος [%]	CO ₂ [%]	H ₂ [%]	CH ₄ [%]	H ₂ O [%]	CO ₂ [%]	H ₂ [%]	CH ₄ [%]
0%	4,6%	18,4%	75,4%	1,6%	13,7%	2,5%	81,9%	1,9%
10%	3,3%	13,2%	79,0%	4,5%	9,6%	1,8%	83,4%	5,3%
20%	2,4%	9,8%	81,4%	6,4%	7,0%	1,3%	84,3%	7,4%
30%	1,9%	7,5%	82,9%	7,6%	5,3%	1,0%	84,9%	8,8%
40%	1,5%	6,0%	84,0%	8,5%	4,2%	0,8%	85,3%	9,7%
50%	1,3%	5,0%	84,7%	9,1%	3,5%	0,6%	85,6%	10,3%
60%	1,1%	4,4%	85,1%	9,4%	3,0%	0,6%	85,8%	10,7%
70%	1,0%	3,9%	85,4%	9,7%	2,7%	0,5%	85,9%	10,9%
80%	0,9%	3,7%	85,6%	9,8%	2,5%	0,5%	86,0%	11,1%
90%	0,9%	3,5%	85,7%	9,9%	2,4%	0,4%	86,0%	11,2%
100%	0,8%	3,4%	85,8%	10,0%	2,3%	0,4%	86,0%	11,2%

Πίνακας 55 Πίνακας αποτελεσμάτων υπόλοιπων ιδιοτήτων αντιδραστήρα

Αδιάστατο Μήκος [%]	P[atm]	T1 [°C]	T2 [°C]	ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΤΟΝ ΠΡΩΤΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ [sec]	ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΤΟΝ ΔΕΥΤΕΡΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ [sec]
0%	5	370	340	0,00	0,00
10%	5	370	340	0,12	0,12

20%	5	370	340	0,25	0,24
30%	5	370	340	0,40	0,36
40%	5	370	340	0,55	0,48
50%	5	370	340	0,71	0,60
60%	5	370	340	0,87	0,72
70%	5	370	340	1,04	0,85
80%	5	370	340	1,20	0,97
90%	5	370	340	1,37	1,10
100%	5	370	340	1,54	1,22

3.3.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ

Στις προηγούμενες ενότητες μελετήθηκαν πολλές διαφορετικές διατάξεις αντιδραστήρων για την μεθανοποίηση και για κάθε μία από αυτές παράχθηκε μία διαφορετική βέλτιστη λύση. Σε αυτήν την ενότητα όλες οι παραπάνω λύσεις θα συγκριθούν μεταξύ τους και θα επιλεγθεί η τελική λύση για την λειτουργία των αντιδραστήρων. Αρχικά θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα όλων των βέλτιστων λύσεων στον παρακάτω πίνακα που ακολουθεί

Πίνακας 56 Πίνακας επιλογής τελικής λύσης

Μέγεθος	1 Αντιδραστήρας	2 Αντιδραστήρες	2 Αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού	2 Αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία
Πίεση [atm]	5	5	5	5
GHSV [NL/h/gcat]	5	5	10	10
Ιδανική Θερμοκρασία Λειτουργίας πρώτου Αντιδραστήρα T1 [°C]	350	350	370	370
Ιδανική Θερμοκρασία λειτουργίας δεύτερου αντιδραστήρα T2 [°C]		300	340	340
ΧCO ₂ [%]	94,9 %	96,5 %	98,9 %	99,0 %
PUCH ₄ [%]	78,9 %	84,8 %	94,7 %	95,3 %

Χρόνος Παραμονής στον Αντιδραστήρα [sec]	3,29	3,29	1,55	1,54
Χρόνος Παραμονής στον Αντιδραστήρα [sec]	-	2,47	1,12	1,22
Ποσότητα Καταλύτη που Χρησιμοποιήθηκε Συγκριτικά με την Λύση του ενός Αντιδραστήρα [%]	100 %	161,6 %	63,1 %	63,1 %
Ποσοστό Αφαίρεσης Νερού [%]	-	-	98,9 %	98,63 %
Κλάσμα ανακυκλοφορίας	-	-	-	0,25
molH ₂ N/molCH ₄	4,215	4,14	4,04	4,04

Από τις παραπάνω λύσεις την καλύτερη απόδοση μεθανοποίησης εμφανίζει η λύση με τους δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία. Συνεπώς αυτή η λύση επιλέγεται ως τελική. Η σύσταση των προϊόντων στην έξοδο του συστήματος για την τελική λύση δίνεται παρακάτω.

Πίνακας 57 Πίνακας σύστασης παραγόμενου SNG

Στοιχείο	Γραμμομοριακή Σύσταση	Σύσταση κατά Μάζα
CO ₂ [%]	0,8%	2,3%
H ₂ [%]	3,4%	0,4%
CH ₄ [%]	85,8%	86%
H ₂ O[%]	10%	11,2%

Θεωρώντας ότι θα ακολουθήσει ολοκληρωτική απομάκρυνση του νερού παίρνουμε τις παραπάνω συστάσεις επί ξηρού ως συστάσεις του τελικού προϊόντος.

Πίνακας 58 Αποτελέσματα SNG (τελικού προϊόντος μετά την αφαίρεση νερού)

Στοιχείο	Γραμμομοριακή Σύσταση επί ξηρού	Σύσταση κατά Μάζα
CO ₂ [%]	0,9%	2,6%

H ₂ [%]	3,7%	4,5%
CH ₄ [%]	95,3%	96,8%
H ₂ O[%]	0%	0%

Ιδιαίτερα όσον αφορά τις γραμμομοριακές συστάσεις(επί ξηρού) παρόμοια αποτελέσματα με αυτά που προέκυψαν στην παρούσα εργασία προέκυψαν και από την βιβλιογραφία (Perna Alessandra Moretti Linda et.al., 2020). Η σύγκριση των αποτελεσμάτων για το τελικό προϊόν ακολουθεί στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 59 Πίνακας διασταύρωσης αποτελεσμάτων με την βιβλιογραφία.

Στοιχείο	Αποτελέσματα Εργασίας	Βιβλιογραφία
CO ₂ [%]	0,9%	0,8%
H ₂ [%]	3,7%	3,3%
CH ₄ [%]	95,3%	95,9%

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

4.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Γενικά όπως φάνηκε στην παραπάνω εργασία υπάρχει πληθώρα παραγόντων που επηρεάζει την απόδοση της μεθανοποίησης. Αρχικά θα πρέπει να επιλεχθούν οι εκάστοτε συνθήκες λειτουργίας που θα χρησιμοποιηθούν, π.χ. πίεση, θερμοκρασία λειτουργίας αντιδραστήρα, GHSV. Ο τρόπος με τον οποίο θα γίνει η επιλογή των συνθηκών αυτών συνοψίζεται στην παρακάτω λίστα

- Η πίεση είναι μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους η οποία πρέπει να είναι όσο το δυνατόν υψηλότερη προκειμένου να ενισχυθεί η κινητική της αντίδρασης. Για αυτό και όλες οι βέλτιστες λύσεις που προέκυψαν στην παρούσα μελέτη ήταν για πίεση 5 atm.
- Η θερμοκρασία θα πρέπει να είναι σχετικά υψηλή μέχρι ενός σημείου όπως προέκυψε από τα γραφήματα XCO₂,PUCH₄-T. Αν η θερμοκρασία γίνει υψηλότερη από το σημείο αυτό η απόδοση της μεθανοποίησης θα αρχίσει να μειώνεται.
- Το GHSV πρέπει να είναι όσο το δυνατόν γίνεται μικρότερο. Ωστόσο δεν θα πρέπει να είναι πολύ μικρό καθώς τότε θα απαιτούνταν μεγάλες ποσότητες καταλύτη και θα υπήρχε μεγάλος χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα.

Επίσης θα πρέπει να επιλεχθεί η κατάλληλη διάταξη από τις εκάστοτε διατάξεις αντιδραστήρων όπως π.χ. 1 αντιδραστήρας 2 αντιδραστήρες Ιδιαίτερα όσον αφορά τις διατάξεις αντιδραστήρων είναι προφανές ότι η προσθήκη ενός δεύτερου αντιδραστήρα αυξάνει την μεθανοποίηση. Ωστόσο προσθέτοντας απλώς έναν δεύτερο αντιδραστήρα η αύξηση στην απόδοση της μεθανοποίησης που θα προκύψει είναι αισθητή αλλά μικρή. Σημαντική αύξηση στην απόδοση της μεθανοποίησης θα προκύψει

μόνο εάν προστεθεί και ένα ενδιάμεσο στάδιο αφαίρεσης νερού. Μάλιστα όπως προέκυψε και από την περαιτέρω διερεύνηση όσο μεγαλύτερη ποσότητα νερού αφαιρεθεί τόσο πιο μεγάλη θα είναι και η αύξηση στην απόδοση της μεθανοποίησης. Στην συνέχεια με την προσθήκη και ενός σταδίου ανακυκλοφορίας επιτυγχάνεται αύξηση της απόδοσης για τις χαμηλές θερμοκρασίες του δεύτερου αντιδραστήρα ενώ επίσης προκύπτει μία πολύ μικρή αύξηση της βέλτιστης απόδοσης της μεθανοποίησης. Λαμβάνοντας λοιπόν όλες αυτές τις διατάξεις υπόψιν επιλέγεται η διάταξη των δύο αντιδραστήρων με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία της οποίας οι συνθήκες λειτουργίας προσαρμόζονται κατάλληλα. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι αρκετά ικανοποιητικά καθώς οι τιμές των συστάσεων είναι αρκετά κοντινές με τις αντίστοιχες της βιβλιογραφίας. Συνεπώς προσθέτοντας και μία δεύτερη αφαίρεση νερού προκειμένου να απομακρυνθεί το νερό που παράχθηκε στον δεύτερο αντιδραστήρα το παραγόμενο αέριο μπορεί να οδηγηθεί για περαιτέρω επεξεργασία.

4.2. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Είναι προφανές ότι στην παρούσα διπλωματική από όλα τα συστήματα μίας εγκατάστασης μεθανοποίησης το ενδιαφέρον εστιάστηκε μόνο στο κομμάτι που αφορούσε τους αντιδραστήρες και την χημική κινητική η οποία μάλιστα προέκυψε μόνο με βάση την βιβλιογραφία και όχι με βάση κάποια πειράματα. Επίσης δεν έγινε μοντελοποίηση των υπόλοιπων συστημάτων της μεθανοποίησης. Συνεπώς χρειάζεται να γίνει η μοντελοποίηση της πλήρους εγκατάστασης στο Aspen Plus όπου θα μοντελοποιούνται τα μέρη πριν και μετά τον αντιδραστήρα. Τα στοιχεία της εγκατάστασης θα μπορούσαν να μοντελοποιηθούν και με αναλυτικές προσομοιώσεις τύπου CFD. Επίσης θα μπορούσαν να προταθούν τρόποι περαιτέρω αξιοποίησης του τελικού προϊόντος SNG όπως π.χ. τρόποι υγροποίησης με διάφορες διεργασίες. Στην συνέχεια αφού έχει μοντελοποιηθεί όλη η εγκατάσταση θα μπορούσε να γίνει με εκτίμηση κόστους του όλου συστήματος καθώς και μελέτη απόκρισής του σε μεταβλητές συνθήκες λειτουργίας κατά την διάρκεια όλου του έτους. Με αυτόν τον τρόπο θα μπορούσε να εκτιμηθεί η ετήσια παραγωγή της μονάδας και στην συνέχεια να πραγματοποιηθεί μια πλήρης τεχνοοικονομική ανάλυση. Από την ανάλυση αυτή θα μπορούσαν να υπολογιστούν η καθαρή παρούσα αξία και ο εσωτερικός βαθμός απόδοσης της μονάδας.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Συγκριτικός πίνακας διάφορων τύπων μπαταριών για διάφορα συστήματα αποθήκευσης μπαταριών	14
Πίνακας 2: Πίνακας των μεγαλύτερων έργων αντλησιοταμίευσης στον κόσμο	16
Πίνακας 3: Πίνακας μηχανισμού μεθανοποίησης	21
Πίνακας 4: Πίνακας αποτύπωσης κινητικών παραμέτρων	36
Πίνακας 5: Πίνακας σύγκρισης Keq ,Keq'	37
Πίνακας 6: Πίνακας παραμέτρων A,B,C,D	38
Πίνακας 7: Αποτελέσματα προσομοίωσης στο Aspen Plus του πρώτου γραφήματος των τριών εξισώσεων χημικής κινητικής.....	40
Πίνακας 8: Πίνακας αποτελεσμάτων δεύτερου γραφήματος που προέκυψαν από τη προσομοίωση στο ASPEN PLUS.....	41
Πίνακας 9: Πίνακας Αποτελεσμάτων τρίτου γραφήματος.....	43
Πίνακας 10: Αποτελέσματα τέταρτου γραφήματος δημοσίευσης	45
Πίνακας 11: Πίνακας παραδοχών για έναν αντιδραστήρα	47
Πίνακας 12: Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα πρώτης πολύ παραμετρικής μελέτης για διάφορες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και GHSV για μοναδικό αντιδραστήρα μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα	49
Πίνακας 13: Καθαρότητα μεθανίου πρώτης πολύ παραμετρικής μελέτης για διάφορες συνθήκες πίεσης θερμοκρασίας και GHSV για μοναδικό αντιδραστήρα μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα.....	50
Πίνακας 14: Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα δεύτερης πολύ παραμετρικής μελέτης για διάφορες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και GHSV για μοναδικό αντιδραστήρα μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα	53
Πίνακας 15: Καθαρότητα μεθανίου δεύτερης πολύ παραμετρικής μελέτης για διάφορες συνθήκες πίεσης θερμοκρασίας και GHSV για μοναδικό αντιδραστήρα μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα.....	54
Πίνακας 16: Πίνακας εύρεσης βέλτιστης λύσης.....	55
Πίνακας 17: Πίνακας αποτελεσμάτων γραμμομοριακών συστάσεων και συστάσεων κατά μάζα στον αντιδραστήρα (Το μήκος γίνεται αδιάστατο διαιρώντας με το συνολικό μήκος του αντιδραστήρα).....	57
Πίνακας 18: Πίνακας υπόλοιπων μεγεθών αντιδραστήρα στην βέλτιστη λύση.....	57

Πίνακας 19: Πίνακας παραδοχών για δύο αντιδραστήρες	58
Πίνακας 20: Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα σε πίεση 1atm.....	63
Πίνακας 21: Καθαρότητα μεθανίου για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα σε πίεση 1atm.....	63
Πίνακας 22: Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα σε πίεση 5atm.....	64
Πίνακας 23: Καθαρότητα μεθανίου για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα σε πίεση 5atm.....	65
Πίνακας 24: Πίνακας εύρεσης βέλτιστης λύσης	66
Πίνακας 25: Πίνακας γραμμομοριακής και κατά μάζα σύστασης πρώτου αντιδραστήρα	69
Πίνακας 26: Πίνακας γραμμομοριακής και κατά μάζας σύστασης δεύτερου αντιδραστήρα.....	69
Πίνακας 27: Αποτελέσματα υπόλοιπων ιδιοτήτων και για τους δύο αντιδραστήρες στην βέλτιστη λύση.....	70
Πίνακας 28: Πίνακας παραδοχών για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού	71
Πίνακας 29: Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού σε πίεση 1 atm	78
Πίνακας 30: Καθαρότητα μεθανίου για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού σε πίεση 1 atm.....	79
Πίνακας 31: Κλάσμα αφαίρεσης νερού για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού σε πίεση 1atm	79
Πίνακας 32: Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού σε πίεση 5atm.	80
Πίνακας 33: Καθαρότητα μεθανίου για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού σε πίεση 5 atm.....	80

Πίνακας 34: Κλάσμα αφαίρεσης νερού για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού σε πίεση 5atm.	81
Πίνακας 35: Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα παραμετρικής μελέτης θερμοκρασίας αφαίρεσης νερού (Με T_w συμβολίζεται η αντίστοιχη θερμοκρασία)	83
Πίνακας 36: Καθαρότητα μεθανίου παραμετρικής μελέτης θερμοκρασίας αφαίρεσης νερού	84
Πίνακας 37: Κλάσμα αφαίρεσης νερού παραμετρικής μελέτης θερμοκρασίας αφαίρεσης νερού.	84
Πίνακας 38: Πίνακας εύρεσης βέλτιστης λύσης για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού	85
Πίνακας 39: Πίνακας γραμμομοριακής και κατά μάζας σύστασης 1ου Αντιδραστήρα .	88
Πίνακας 40: Πίνακας γραμμομοριακής και κατά μάζας σύστασης 2ου Αντιδραστήρα .	89
Πίνακας 41: Γράφημα υπόλοιπων ιδιοτήτων μέσα στον αντιδραστήρα.....	89
Πίνακας 42: Πίνακας παραδοχών για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία	90
Πίνακας 43: Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία σε πίεση 1 atm.....	97
Πίνακας 44: Καθαρότητα μεθανίου για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία σε πίεση 1 atm.	97
Πίνακας 45: Κλάσμα αφαίρεσης νερού για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία σε πίεση 1 atm.	98
Πίνακας 46: Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία σε πίεση 5 atm.	98
Πίνακας 47: Καθαρότητα μεθανίου για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία σε πίεση 5 atm.	99
Πίνακας 48: Κλάσμα αφαίρεσης νερού για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και GHSV για δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης διοξειδίου του άνθρακα με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία σε πίεση 5 atm.	99

Πίνακας 49: Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα παραμετρικής μελέτης κλάσματος ανακυκλοφορίας	102
Πίνακας 50: Καθαρότητα μεθανίου παραμετρικής μελέτης κλάσματος ανακυκλοφορίας	102
Πίνακας 51: Κλάσμα αφαίρεσης νερού παραμετρικής μελέτης κλάσματος ανακυκλοφορίας	103
Πίνακας 52: Πίνακας αποτελεσμάτων βέλτιστης λύσης για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία.....	103
Πίνακας 53: Πίνακας γραμμομοριακών συστάσεων και συστάσεων κατά μάζα πρώτου αντιδραστήρα.....	107
Πίνακας 54: Πίνακας γραμμομοριακών συστάσεων και συστάσεων κατά μάζα δεύτερου αντιδραστήρα.....	107
Πίνακας 55: Πίνακας αποτελεσμάτων υπόλοιπων ιδιοτήτων αντιδραστήρα	107
Πίνακας 56: Πίνακας επιλογής τελικής λύσης.....	108
Πίνακας 57: Πίνακας σύστασης παραγόμενου SNG	109
Πίνακας 58: Αποτελέσματα SNG (τελικού προϊόντος μετά την αφαίρεση νερού).....	109
Πίνακας 59: Πίνακας διασταύρωσης αποτελεσμάτων με την βιβλιογραφία	110

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Έργο αντλησιοταμίευσης στην Αμφιλοχία συνολικής εγκατεστημένης ισχύς 680 MW (παραγωγή) και 730 MW (άντληση)	16
Εικόνα 2: Σύστημα CAES.....	17
Εικόνα 3: Κύψελη καυσίμου υδρογόνου	19
Εικόνα 4: Δεξαμενή αποθήκευσης υδρογόνου.....	19
Εικόνα 5: Μονάδα απευθείας δέσμμευσης διοξειδίου του άνθρακα DAC	23
Εικόνα 6: Μονάδα αεριοποίησης... ..	27
Εικόνα 7: Απλοποιημένη απεικόνιση των 5 σταδίων της Pre-Combustion δέσμμευσης του διοξειδίου του άνθρακα.....	28
Εικόνα 8: Ένας βιομηχανικός αντιδραστήρας που αποτελείται από πολλούς μικρούς PFR αντιδραστήρες.....	29
Εικόνα 9: Διάφοροι τύποι καταλυτών που χρησιμοποιούνται στην μεθανοποίηση	31
Εικόνα 10: Διάγραμμα ροής ενός αντιδραστήρα χωρίς ανακυκλοφορία	46
Εικόνα 11: Διάγραμμα ροής για δύο αντιδραστήρες	58

Εικόνα 12: Διάγραμμα ροής για δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση αφαίρεση νερού ..71

Εικόνα 13: Διάγραμμα ροής με για δύο αντιδραστήρες με αφαίρεση νερού και ανακυκλοφορία90

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Λεοντιάδης Κωνσταντίνος. (2017). *Πειραματική Μελέτη της Διαλυτότητας του Διοξειδίου του Άνθρακα σε Υδατικά Διαλύματα Αλκαλοαμινών*. Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Θεσσαλονίκη.
- Aspen Technology, Inc. . (2001). *Aspen Physical Property System Physical Property Methods and Models 11.1*. Cambridge USA: aspentech.
- CCS4CEE. (2023, 9 2). *Current state of CCS technologies and the EU policy framework*. Ανάκτηση από CCS4CEE.eu: <https://ccs4cee.eu/current-state-of-ccs-technologies-and-the-eu-policyframework/>.
- Chung Hong Tan et.al. (2021, 1 17). *Current Developments in Catalytic Methanation of Carbon Dioxide—A Review*. *Frontiers in Energy Research*. Ανάκτηση από <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenrg.2021.795423/full>
- drax. (2023, 10 3). *What is bioenergy with carbon capture and storage (BECCS)?* Ανάκτηση από drax.com: <https://www.drax.com/carbon-capture/what-is-bioenergy-with-carbon-captureand-storage-beccs/>
- Energy Storage Toolbox. (χ.χ.). *Compressed Air Energy Storage*. Ανάκτηση από [estoolbox.org: https://estoolbox.org/index.php/en/background/8-samples/9-caes-introduction](https://estoolbox.org/index.php/en/background/8-samples/9-caes-introduction)
- Falbo Leonardo et.al. (2017). *Kinetics of CO2 methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications*. Politecnico Di Milano. ELSEVIER.
- Fogler, S.H. (2016). *Μηχανική χημικών αντιδράσεων και σχεδιασμός αντιδραστήρων 4η έκδοση*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις τζιόλα.
- greenly resources. (2023, 10 3). *What is Bioenergy With Carbon Capture And Storage (BECCS)?* Ανάκτηση από greenly.earth: <https://greenly.earth/en-us/blog/company-guide/whatis-bioenergy-with-carbon-capture-and-storage-beccs>
- International Energy Agency (IEA). (2022, 9). *Bioenergy with Carbon Capture and Storage*. Ανάκτηση από [iea.org. : https://www.iea.org/reports/bioenergy-with-carbon-capture-andstorage](https://www.iea.org/reports/bioenergy-with-carbon-capture-andstorage)
- International Energy Agency (IEA). (2022). *Direct Air Capture*. Ανάκτηση από [iea.org: https://www.iea.org/reports/direct-air-capture-2022/executive-summary](https://www.iea.org/reports/direct-air-capture-2022/executive-summary)

- Lebling Katie et.al. (2022, 5 2). 6 Things to Know About Direct Air Capture. *World Resources Institute*. Ανάκτηση από <https://www.wri.org/insights/direct-air-capture-resource-considerations-and-costs-carbon-removal>
- Marcon Chiara. (2020). *Applications of Ru-Based catalyst for CO2 methanation: modeling and study*. Master Thesis, Politecnico di Milano, Department of energy- Laboratory of Catalysis and Catalytic Processes, Milano.
- Perez Susana et.al. (2019). *Enhanced CO2 Methanation by New Microstructured Reactor Concept and Design*. Technalia Research and Innovation. Miñano, Spain: Springer Link.
- Perna Alessandra Moretti Linda et.al. (2020). *SNG Generation via Power to Gas Technology: Plant Design and Annual Performance Assessment*. University of Cassino and Southern Lazio, Department of Civil and Mechanical Engineering. MDPI.
- Peter J. Lunde, F. L. (1973). *Raters of Methane Formation from Carbon Dioxide and Hydrogen Over a Ruthenium Catalyst*. Connecticut: ACS Publications.
- PK-Energy Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. (2023, 9 24). *Τι είναι τα συστήματα αποθήκευσης*. Ανάκτηση από [pk-energy.gr](https://www.pk-energy.gr/): <https://www.pk-energy.gr/%CF%84%CE%B1-%CF%83%CF%85%CF%83%CF%84%CE%AE%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B1-%CE%B1%CF%80%CE%BF%CE%B8%CE%AE%CE%BA%CE%B5%CF%85%CF%83%CE%B7%CF%82-%CE%B5%CE%BD%CE%AD%CF%81%CE%B3%CE%B5%CE%B9%CE%B1%CF%82/>
- Rei-Yu Chei Chin-Chang Wang. (2020). *Experimental Study on CO2 Methanation over Ni/Al2O3, Ru/Al2O3*. MDPI. Ανάκτηση από <https://www.mdpi.com/2073-4344/10/10/1112>
- U.S Department of Energy. (2020, December). *2020 Grid Energy Storage Technology Cost and Performance Assessment*. Τεχνική αναφορά, Pacific Northwest National Laboratory. Ανάκτηση από [energy.gov](https://www.energy.gov/energy-storage-grand-challenge/articles/2020-grid-energy-storage-technology-cost-and-performance): <https://www.energy.gov/energy-storage-grand-challenge/articles/2020-grid-energy-storage-technology-cost-and-performance>
- U.S. Department of Energy Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. (2023, 10 2). *Hydrogen Benefits and Considerations*. Ανάκτηση από afdc.energy.gov: https://afdc.energy.gov/fuels/hydrogen_benefits.html
- U.S. Department of Energy Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. (2023, 10 4). *Hydrogen Storage*. Ανάκτηση από [energy.gov](https://www.energy.gov/): <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>
- U.S. Energy Information Administration (eia). (χ.χ.). *Hydrogen explained Use of hydrogen*. Ανάκτηση από [eia.gov](https://www.eia.gov/energyexplained/hydrogen/use-ofhydrogen.php): <https://www.eia.gov/energyexplained/hydrogen/use-ofhydrogen.php>

- Vattenfall. (2008, 9 8). *Carbon Capture and Storage Technology, costs and way forward*.
Ανάκτηση από group.vattenfall.com:
https://group.vattenfall.com/siteassets/corporate/investors/x_investors/2.-investor-presentations/lars-stromberg-ccs-and-renewa.pdf
- Wulf Christina Schreiber Andrea . (2020). *Review of Power - to - X demonstration Projects in Europe*. Frontiers in Energy Research.
- Xing Yi , Ma Zhiliang et.al. (2020). *Analysis of Research Status of CO2 Conversion Technology Based on Bibliometrics Catalyst 10 (4)*. MDPI. Ανάκτηση από <http://dx.doi.org/10.3390/catal10040370>
- Αβραμίδου, Σμαρώ. (2021, 9 9). Σημαντική Ανακάλυψη από ΑΠΘ & ΕΚΕΤΑ για Δέσμευση και Επαναχρησιμοποίηση του Παραγόμενου Διοξειδίου του Άνθρακα. *ΑΘΗΝΑΪΚΟ-ΜΑΚΕΔΟΝΙΚΟ ΠΡΑΚΤΟΡΕΙΟ ΕΙΔΗΣΕΩΝ*.
- Γκούσκος Ζαχαρίας. (2006). *Εκτίμηση Ιδιοτήτων Αστικών Απορριμάτων και Ποσότητας Διασταλλαγμάτων που Προκύπτουν από Χώρο Υγειονομικής Ταφής*. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.
- European Association of Storage of Energy (E.A.S.E). (2020). *Nickel-Cadmium Battery*. Ανάκτηση από ease-storage.eu: https://ease-storage.eu/wp-content/uploads/2016/07/EASE_TD_Electrochemical_NiCd.pdf
- European Association of Storage of Energy (E.A.S.E). (2020). *Sodium-Sulphur (NaS) Battery*. Ανάκτηση από ease-storage.eu: https://ease-storage.eu/wp-content/uploads/2018/09/2018.07_EASE_Technology-Description_NaS.pdf
- Ευρωπαϊκό Ελεγκτικό Συνέδριο. (2019). *Στήριξη της ΕΕ για την Αποθήκευση Ενέργειας*. Ενημερωτικό Έγγραφο.
- Ζαρζαβασάκης Κωνσταντίνος. (2021). *Ανάλυση νέων Τεχνολογιών, Επενδυτικών Τάσεων και Θεσμικών Πλαισίων στον Χώρο των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας*. Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Ηλεκτρονικών, Θεσσαλονίκη.
- Ζαχαρίου Σταύρος. (2016). *Μελέτη της αναερόβιας χώνευσης υγρού αποβλήτου ελαιοτριβείου εστιάζοντας στην επίδραση της πηγής αζώτου στην τελική παραγωγή μεθανίου*. Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών.
- Θεοπούλου Ελένη. (2012). *Δυνατότητες Χρήσης Συστημάτων Αποθήκευσης Ενέργειας με Προοπτική Ηλεκτρικής Δικτύωσης σε Επίπεδο Συνοικίας*. Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο , Σχολή Χημικών Μηχανικών.
- Καραδήμος Δημήτριος Καραφουλίδης Αλέξανδρος Στυλιανός. (2017). *Τεχνοοικονομική Ανάλυση Διασυνδεδεμένων Συστημάτων Αποθήκευσης Ενέργειας*. Διπλωματική εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών.

- Καρέλλας Σωτήριος. (2023). *CCU and CCS. Διαφάνειες στο Μάθημα της Αντιρρυπαντικής Τεχνολογίας*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Laboratory of Steam Boilers and Thermal Plants.
- Καρέλλας Σωτήριος. (2023). *Εναλλακτικές Τεχνολογίες Αποθήκευσης Μεγάλης Κλίμακας*. Παρουσιάσεις στο Μάθημα της Αντιρρυπαντικής Τεχνολογίας, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Laboratory of Steam Boilers and Thermal Plants.
- Κατσανεβάκη Άννα. (2018). *Συστήματα Αντλησιοταμίευσης - Εφαρμογή σε Υφιστάμενες Μονάδες*. Διπλωματική εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Πολυτεχνική σχολή- Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Θεσσαλονίκη.
- Κατσανεβάκη Νικολέτα. (2019). *Μαθηματική Μοντελοποίηση και Προσομοίωση Αντιδραστήρων για την Βελτίωση της Απόδοσης της Διεργασίας Αναμόρφωσης Μεθανίου από Ατμό*. Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Α.Π.Θ, Τμήμα Χημικών Μηχανικών.
- Κορδάρης Νικόλαος. (2012). *Τεχνολογίες Δέσμευσης και Αποθήκευσης CO₂ (CCS) και Δυνατότητες Συμβολής στην Μείωση των Εκπομπών Αερίων του Θερμοκηπίου (GHG): Η Περίπτωση της Ελλάδας*. Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα.
- Μάντζαρης Νίκος Χριστοπούλου Ιόλη. (2020). *Τεχνολογίες Αποθήκευσης Ενέργειας. The Green Tank*.
- Μάρκου Άγγελος. (2014). *Παραγωγή Συνθετικού Φυσικού αερίου από Ανανεώσιμες Πηγές*. Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών.
- Μαστοράκης Μιχάλης. (2022, 6 30). Αίτημα για άδεια εγκατάστασης από την ΤΕΡΝΑ Ενεργειακή για το σταθμό αντλησιοταμίευσης στην Αμφιλοχία - 300 εκατ. ευρώ το ετήσιο όφελος μαζί με το Αμάρι. *Energy Press Δημοσιογραφικό ενημερωτικό portal για την ενέργεια*.
- Νικολακόπουλος Σπύρος. (2016). *Καταλυτικές διεργασίες Μεθανοποίησης του Διοξειδίου του Άνθρακα*. Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα.
- Ριμπάκης Αστέριος. (2018). *Η Αξία της Αποθήκευσης Ενέργειας για το Ηλεκτρικό Σύστημα*. Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, Θεσσαλονίκη.
- Σαγάνη Αγγελική. (2009). *Αποθήκευση Ενέργειας - Μέθοδοι Αποθήκευσης και εφαρμογές*. Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών.
- Σαλονικίδου Φωτεινή. (2015). *Η Καύση ως Τεχνική Διαχείρισης των Απορριμάτων και Παραγωγής στο Περιβάλλον και τον Άνθρωπο*. Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Φυσικής.

Σεβαστού, Σεβαστός. (2014). *Σχεδιασμός Συστήματος Αναερόβιας Χώνευσης Αποβλήτων Ελαιουργείου*. Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών .

Σταυρακάκης Γεώργιος . (2020). *Συστήματα Αποθήκευσης Ενέργειας*. Επιστημονική Δημοσίευση, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών Τμήμα Χημείας.

Σχολή Χημικών Μηχανικών Α.Π.Θ. (2023). *Σημειώσεις* . Ανάκτηση από eng.auth.gr: https://www.eng.auth.gr/~chemtech/foititika/xd/mathima/ch_01_intro_a4.pdf

Τράτσα Μάχη. (2022, 8 16). Αντλησιοταμίευση: Τι είναι και πως θα αλλάξει το ενεργειακό μας τοπίο. *ΤΟ ΒΗΜΑ*.