



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ  
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

---

**Ενεργειακή και οικονομική ανάλυση της παραγωγής υδρογόνου  
από φυσικό αέριο με ταυτόχρονη δέσμευση του παραγόμενου  
διοξειδίου του άνθρακα**

---

Μανωλακάκη Χριστίνα

Επιβλέπων:

Βουτσάς Επαμεινώνδας, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2023



## Πρόλογος

*Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2022-2023.*

*Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας και Καθηγητή Ε.Μ.Π., κ. Επαμεινώνδα Βουτσά, για τη διαρκή επιστημονική του καθοδήγηση και την άμεση ανταπόκριση του κάθε φορά που χρειαζόμουν την βοήθεια του.*

*Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω θερμά την Διδάκτορα κα. Βίκη Λούλη, ΕΔΙΠ, για την διαρκή παρουσία της, τις χρήσιμες υποδείξεις, την προθυμία της να με βοηθήσει και την ευρύτερη υποστήριξη από μέρος της.*

*Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ την Διδάκτορα Ειρήνη Πετροπούλου για την καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε, ιδιαίτερα στα τελευταία στάδια της εργασίας.*

*Τέλος, ευχαριστώ από καρδιάς τους δικούς μου ανθρώπους, την οικογένεια και τους φίλους μου, για τη συνεχή συμπαράσταση και κατανόηση τους όλα αυτά τα χρόνια.*

*Χριστίνα Μανωλακάκη*

## Περιεχόμενα

Πρόλογος .....	i
Περίληψη .....	v
Abstract.....	vii
Ευρετήριο σχημάτων .....	viii
Ευρετήριο πινάκων.....	x
<b>Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό μέρος .....</b>	<b>1</b>
1.1    Εισαγωγή.....	1
1.2    Είδη υδρογόνου .....	3
1.3    Κόστος παραγωγής υδρογόνου .....	3
1.3.1    Κόστος παραγωγής υδρογόνου από φυσικό αέριο .....	3
1.3.2    Κόστος παραγωγής υδρογόνου από άνθρακα .....	4
1.3.3    Κόστος παραγωγής υδρογόνου από ηλεκτρόλυση .....	5
1.4    Τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου .....	6
1.4.1    Παραγωγή υδρογόνου από φυσικό αέριο .....	6
1.4.2    Παραγωγή υδρογόνου από άλλες πηγές .....	12
1.5    Διεργασίες δέσμωσης CO <sub>2</sub> .....	12
1.5.1    Περιγραφή διεργασίας χημικής απορρόφησης CO <sub>2</sub> από ρεύμα απαερίων .....	13
1.5.2    Χημική απορρόφηση CO <sub>2</sub> από ρεύμα πλούσιο σε υδρογόνο .....	16
1.5.3    Κριτήρια επιλογής διαλύτη.....	16
1.5.4    Υποψήφιοι διαλύτες για τη διεργασία χημικής απορρόφησης CO <sub>2</sub> .....	17
1.6    Διεργασίες καθαρισμού υδρογόνου.....	18
1.6.1    Προσρόφηση με μεταβολή της πίεσης (PSA) .....	19
1.7    Διάγραμμα ροής μονάδας παραγωγής υδρογόνου από φυσικό αέριο με ταυτόχρονη δέσμωση του παραγόμενου CO <sub>2</sub> .....	21
<b>Κεφάλαιο 2: Θερμοδυναμική μελέτη .....</b>	<b>23</b>
2.1    Θερμοδυναμικά μοντέλα για την περιγραφή της διεργασίας SMR .....	23
2.1.1    Το μοντέλο PSRK.....	23
2.1.2    Το μοντέλο RKSMHV2.....	24
2.1.3    Το μοντέλο Peng-Robinson.....	25
2.2    Σύγκριση πειραματικών δεδομένων ισορροπίας A-Y με αποτελέσματα θερμοδυναμικών μοντέλων .....	26
2.3    Επαλήθευση τιμών πρότυπων ενεργειών σχηματισμού στο Aspen Plus.....	28
2.4    Θερμοδυναμικά μοντέλα για την περιγραφή της διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> .....	31
2.4.1    Το μοντέλο τοπικής σύστασης Electrolyte-NRTL.....	31
2.4.2    Η καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong .....	34
2.4.3    Οι καταστάσεις αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν .....	35
<b>Κεφάλαιο 3: Προσομοίωση διεργασίας SMR στο Aspen Plus .....</b>	<b>36</b>

3.1	Σύσταση φυσικού αερίου .....	36
3.2	Διάγραμμα ροής διεργασίας SMR στο Aspen Plus .....	37
3.3	Προσομοίωση διεργασίας στο Aspen Plus .....	38
3.4	Έλεγχος σχηματισμού άνθρακα στους αντιδραστήρες αναμόρφωσης.....	41
3.5	Ανάλυση ευαισθησίας ως προς τις συνθήκες λειτουργίας των αντιδραστήρων .....	42
3.5.1	Ανάλυση ευαισθησίας για τον αντιδραστήρα SMR .....	43
3.5.2	Ανάλυση ευαισθησίας για τον αντιδραστήρα WGS-HT .....	44
3.5.3	Ανάλυση ευαισθησίας για τον αντιδραστήρα WGS-LT .....	44
3.6	Βελτιστοποίηση διεργασίας SMR .....	45
3.6.1	Μεγιστοποίηση συνολικής παραγωγής H <sub>2</sub> .....	45
3.6.2	Ελαχιστοποίηση θερμών φορτίων .....	46
3.6.3	Ελαχιστοποίηση ψυχρών φορτίων .....	48
3.6.4	Συμπεράσματα βελτιστοποίησης.....	49
3.7	Ανάλυση αποτελεσμάτων .....	50
<b>Κεφάλαιο 4: Προσομοίωση διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> στο Aspen Plus .....</b>		<b>51</b>
4.1	Προσομοίωση διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με διαλύτη MEA.....	51
4.1.1	Συστατικά του συστήματος .....	51
4.1.2	Επιλογή θερμοδυναμικού πακέτου.....	51
4.1.3	Χημική ισορροπία και ισορροπία φάσεων.....	52
4.1.4	Κινητικές αντιδράσεων .....	54
4.1.5	Προσομοίωση της διεργασίας.....	55
4.1.6	Επίλυση της προσομοίωσης .....	60
4.1.7	Ανάλυση αποτελεσμάτων.....	61
4.2	Προσομοίωση διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA .....	64
4.2.1	Χημική ισορροπία και ισορροπία φάσεων.....	64
4.2.2	Κινητικές αντιδράσεων .....	66
4.2.3	Προσομοίωση της διεργασίας.....	67
4.2.4	Ανάλυση αποτελεσμάτων.....	68
4.2.5	Ανάλυση ευαισθησίας ως προς το λόγο ανθράκωσης εισόδου και το ποσοστό MEA στο μίγμα.....	69
4.3	Σύγκριση αποτελεσμάτων με τα δύο διαφορετικά διαλύματα αμινών .....	70
<b>Κεφάλαιο 5: Προσομοίωση διεργασίας PSA στο Aspen Adsorption .....</b>		<b>72</b>
5.1	Τροφοδοσία διεργασίας PSA .....	72
5.2	Προσομοίωση διεργασίας PSA .....	72
5.3	Βελτιστοποίηση διεργασίας PSA .....	74
5.3.1	Ανάλυση ευαισθησίας 1: Χρονική διάρκεια σταδίων προσρόφησης και εξισορρόπησης της πίεσης.....	76
5.3.2	Ανάλυση ευαισθησίας 2: Μεταβολή πίεσης προσρόφησης.....	77

5.3.3	Ανάλυση ευαισθησίας 3: Προσαρμογή συντελεστών CV βαλβίδων.....	77
5.4	Ανάλυση αποτελεσμάτων σε εργαστηριακή κλίμακα .....	80
5.5	Προσομοίωση μονάδας PSA σε βιομηχανική κλίμακα.....	81
5.6	Συμπεράσματα.....	83
<b>Κεφάλαιο 6:</b>	<b>Οικονομική ανάλυση μονάδας .....</b>	<b>85</b>
6.1	Μεθοδολογία υπολογισμού πάγιου κόστους .....	85
6.1.1	Κόστος αγοράς εξοπλισμού.....	86
6.1.2	Κόστος εγκατάστασης εξοπλισμού.....	86
6.1.3	Αναγωγή του κόστους στο παρόν .....	88
6.1.4	Επιλογή υλικών κατασκευής εξοπλισμού .....	88
6.2	Υπολογισμός πάγιου κόστους διεργασιών .....	91
6.2.1	Πάγιο κόστος διεργασίας SMR .....	91
6.2.2	Πάγιο κόστος διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με MEA.....	95
6.2.3	Πάγιο κόστος διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA.....	98
6.2.4	Πάγιο κόστος διεργασίας PSA .....	101
6.2.5	Σύγκριση πάγιου κόστους διεργασίας SMR με τη βιβλιογραφία .....	103
6.2.6	Πάγιο κόστος συνολικής διεργασίας.....	104
6.3	Μεθοδολογία υπολογισμού κόστους βοηθητικών παροχών.....	105
6.4	Υπολογισμός λειτουργικού κόστους μονάδας.....	107
6.4.1	Λειτουργικό κόστος διεργασίας SMR.....	107
6.4.2	Λειτουργικό κόστος διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με MEA.....	109
6.4.3	Λειτουργικό κόστος διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA.....	110
6.4.4	Λειτουργικό κόστος συνολικής διεργασίας.....	111
6.5	Ανάλυση αποτελεσμάτων κόστους διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> .....	112
6.6	Υπολογισμός ετήσιου ισοδύναμου πάγιου κόστους κεφαλαίου .....	114
6.7	Φόρος εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα.....	115
6.8	Κόστος παραγωγής μπλε υδρογόνου .....	116
<b>Κεφάλαιο 7:</b>	<b>Συμπεράσματα.....</b>	<b>119</b>
<b>Κεφάλαιο 8:</b>	<b>Προτάσεις για μελλοντική εργασία .....</b>	<b>122</b>
<b>Παραρτήματα.....</b>	<b>123</b>	
<b>Παράρτημα I:</b>	<b>Παραγωγή υδρογόνου από άλλες πηγές.....</b>	<b>124</b>
<b>Παράρτημα II:</b>	<b>Σύγκριση πειραματικών δεδομένων ισορροπίας A-Υ με αποτελέσματα μοντέλων για τα μίγματα της διεργασίας SMR .....</b>	<b>128</b>
<b>Παράρτημα III:</b>	<b>Προδιαγραφές για την αρχική προσομοίωση της μονάδας PSA.....</b>	<b>134</b>
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>137</b>	

## Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια, η χρήση ορυκτών καυσίμων ως η κύρια πηγή ενέργειας έχει προκαλέσει μεγάλη αύξηση των επιπέδων διοξειδίου του άνθρακα και άλλων αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα, που είναι η κύρια αιτία υπερθέρμανσης του πλανήτη. Το φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής απασχολεί ολοένα και περισσότερο και συνεπώς η απαλλαγή από τις εκπομπές άνθρακα με τη χρήση εναλλακτικών καθαρών, βιώσιμων και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι απαραίτητη για τη μελλοντική ενεργειακή βιωσιμότητα και την παγκόσμια ασφάλεια. Το υδρογόνο έχει τη δυνατότητα να συμβάλει σημαντικά στη μείωση των εκπομπών στους τομείς της ενέργειας, των μεταφορών και της βιομηχανίας. Το ποσό της ενέργειας που παράγεται κατά την καύση ανά μονάδα μάζας υδρογόνου είναι συγκριτικά μεγαλύτερο από αυτό που παράγεται από άλλα καύσιμα και επιπλέον παράγει μηδενικές εκπομπές άνθρακα στο σημείο τελικής χρήσης.

Στο πλαίσιο αυτό, στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η διεργασία παραγωγής υδρογόνου από φυσικό αέριο με ταυτόχρονη δέσμευση του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα (παραγωγή μπλε υδρογόνου). Η προσομοίωση της διεργασίας πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των υπολογιστικών εργαλείων Aspen Plus V11 και Aspen Adsorption V11. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις ευαισθησίας για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας της διεργασίας και έγινε προκαταρκτική οικονομική ανάλυση της μονάδας.

Η μονάδα παραγωγής μπλε υδρογόνου χωρίζεται στις διεργασίες της αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό (SMR), της χημικής απορρόφησης/δέσμευσης του CO<sub>2</sub> και της παραλαβής καθαρού υδρογόνου με την τεχνολογία της προσρόφησης με μεταβολή της πίεσης (PSA). Κατ' αρχάς, στο πλαίσιο της μοντελοποίησης των διεργασιών, πραγματοποιήθηκε θερμοδυναμική μελέτη, ώστε να διασφαλιστεί η ορθή περιγραφή της ισορροπίας φάσεων κάθε συστήματος. Ακολούθησε η προσομοίωση της διεργασίας SMR στο Aspen Plus. Πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις ευαισθησίας ως προς τις συνθήκες λειτουργίας των αντιδραστήρων και βελτιστοποίηση της διεργασίας SMR με σκοπό τη μεγιστοποίηση της συνολικής παραγωγής υδρογόνου ελαχιστοποιώντας παράλληλα τις απαιτήσεις σε θερμά και ψυχρά φορτία. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η προσομοίωση της διεργασίας δέσμευσης CO<sub>2</sub> στο Aspen Plus. Για τη διεργασία χημικής απορρόφησης πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με δύο διαφορετικούς διαλύτες, υδατικό διάλυμα MEA και υδατικό διάλυμα μίγματος MEA-MDEA. Σκοπός σε κάθε περίπτωση ήταν η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα κατά 90% από το ρεύμα τροφοδοσίας στη στήλη απορρόφησης. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε η προσομοίωση της διεργασίας PSA στο Aspen Adsorption V11 με το μοντέλο gCSS σε δυναμική λειτουργία. Αρχικά, η διεργασία προσομοιώθηκε σε εργαστηριακή κλίμακα και πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση με σκοπό την εύρεση των βέλτιστων τιμών καθαρότητας και ανάκτησης του τελικού προϊόντος. Στη συνέχεια, με βάση τις βέλτιστες λειτουργικές παραμέτρους πραγματοποιήθηκε κλιμάκωση μεγέθους και η διεργασία προσομοιώθηκε σε βιομηχανική κλίμακα προκειμένου να γίνει σύνδεση της διεργασίας PSA με την προηγούμενη διεργασία της δέσμευσης CO<sub>2</sub>.

Συνολικά, με τροφοδοσία στη διεργασία SMR 408.1 χιλ. τόνους Φ.Α./χρόνο, από τη διεργασία PSA παράγονται 48.4 χιλ. τόνοι H<sub>2</sub>/χρόνο καθαρότητας 99.92% κ. mole και δεσμεύονται 817.9 χιλ. τόνοι CO<sub>2</sub>/χρόνο.

Στο τελευταίο στάδιο της εργασίας, πραγματοποιήθηκε προκαταρκτική οικονομική ανάλυση της συνολικής διεργασίας παραγωγής μπλε υδρογόνου. Το κόστος του παραγόμενου υδρογόνου στην περίπτωση απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA είναι 7.84 €/kg, ενώ για την περίπτωση διαλύτη MEA-MDEA ισούται με 7.79 €/kg. Το υπολογιζόμενο κόστος αυτό είναι ενδεικτικό λόγω της ανασφάλειας αυτή τη στιγμή στο κόστος της ενέργειας, δηλαδή στις τιμές προμήθειας φυσικού αερίου και ηλεκτρικής ενέργειας. Επιπλέον, στη μονάδα που μελετήθηκε δεν παράγεται η μέγιστη δυνατή ποσότητα υδρογόνου με βάση τη διαθέσιμη τροφοδοσία από τη μονάδα απορρόφησης CO<sub>2</sub>. Τέλος, βάσει της

πολιτικής της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το κλίμα προβλέπεται ότι στα επόμενα χρόνια θα υπάρξει σημαντική αύξηση στο φόρο εκπομπών άνθρακα, ενώ η τιμή του φυσικού αερίου πρόκειται να σταθεροποιηθεί ή και να μειωθεί. Ως εκ τούτου, στα επόμενα χρόνια η βιωσιμότητα της διεργασίας αναμένεται να ευνοηθεί ως αποτέλεσμα πολιτικών επιλογών.



## Abstract

In recent years, the use of fossil fuels as our principal source of energy has caused a massive increase in the levels of carbon dioxide and other Greenhouse Gases (GHGs) in the atmosphere, which is the main cause of global warming. The phenomenon of climate change seems to concern more and more and thus, decarbonization of the energy supply by utilizing alternative clean, sustainable and renewable energy sources is essential for future energy sustainability and global security. Hydrogen has the potential to make a significant contribution to emissions reduction in the power generation, transportation, and industrial sectors. The amount of energy produced per unit mass during hydrogen combustion is comparatively higher than the one generated by other fuels and in addition it produces zero carbon emissions at the end-use point.

The aim of this thesis was the study and economic analysis of hydrogen production process from natural gas with the simultaneous capture of the produced carbon dioxide (blue hydrogen production). The process simulation was carried out using the computational packages Aspen Plus V11 and Aspen Adsorption V11. In addition, sensitivity analysis was performed to determine the optimal process operating conditions and finally a preliminary economic evaluation of the unit was carried out.

The blue hydrogen production plant is divided into steam methane reforming (SMR), CO<sub>2</sub> chemisorption and pressure swing adsorption (PSA) processes. Initially, for the modelling of the chemical processes, a thermodynamic study was carried out, to ensure the correct description of the phase equilibria of each system. Afterwards, the SMR process was simulated in Aspen Plus. Sensitivity analysis of reactors' operating conditions and optimization of the SMR process were performed to maximize total hydrogen production while minimizing hot and cold duties. Then, the CO<sub>2</sub> capture process was simulated in Aspen Plus. For the chemisorption process, simulations were performed with two different solvents, MEA aqueous solution and MEA-MDEA mixture. The objective in each case was to capture 90% of the carbon dioxide from the feed stream in the absorption column. In addition, the PSA process was simulated in Aspen Adsorption V11 using the gCSS mode in dynamic run. Firstly, the process was simulated on a laboratory scale and optimization was performed to find the optimal values of purity and recovery of the final product. Then, based on the optimal operating parameters, a scale-up was carried out and the process was simulated on an industrial scale in order to connect the PSA unit to the previous CO<sub>2</sub> capture process.

In total, by feeding 408.1 thousand tons of NG/year into the SMR process, the PSA process produces 48.4 thousand tons of H<sub>2</sub>/year of 99.92% mole purity, and 817.9 thousand tons of CO<sub>2</sub>/year are captured.

The last part of this work consists of a preliminary economic analysis of the overall blue hydrogen production process. The blue hydrogen production cost in case of CO<sub>2</sub> absorption with MEA was 7.84 €/kg, while in case of MEA-MDEA solvent was found equal to 7.79 €/kg. The calculated production cost is indicative due to the current uncertainty in the cost of energy (NG and electrical energy). In addition, the plant studied does not produce the maximum possible amount of hydrogen based on the available feed from the CO<sub>2</sub> absorption unit. Finally, due to the European Union's climate policy, it is predicted that in the coming years there will be an increase in the emission tax, while the price of natural gas is set to stabilize or decrease. Therefore, it is expected that the sustainability of the process in the coming years will be favored as a result of political choices.

## Ευρετήριο σχημάτων

Σχήμα 1-1. Πηγές παραγωγής υδρογόνου το 2020 (IEA – 2021) [5].	2
Σχήμα 1-2. Κόστος παραγωγής υδρογόνου από φυσικό αέριο και άνθρακα ανά περιοχή το 2020 και σύμφωνα με το Σενάριο Μηδενικών Καθαρών Εκπομπών το 2050 (IEA – 2021) [5].	5
Σχήμα 1-3. Κόστος παραγωγής υδρογόνου με διαφορετικές τεχνολογίες το 2020 και αναμενόμενο κόστος σύμφωνα με το Σενάριο Μηδενικών Καθαρών Εκπομπών τα έτη 2030 και 2050 (IEA – 2021) [5].	6
Σχήμα 1-4. Τα κύρια βήματα της παραγωγής υδρογόνου από φυσικό αέριο με δέσμευση άνθρακα..	6
Σχήμα 1-5. Αντιδραστήρας αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό (SMR) [9].	8
Σχήμα 1-6. Μέθοδοι δέσμευσης CO <sub>2</sub> ανάλογα με την τεχνολογία καύσης.....	12
Σχήμα 1-7.Γενικό διάγραμμα ροής διεργασίας χημικής απορρόφησης για τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα [24].	14
Σχήμα 1-8. Σχηματική αναπαράσταση των σταδίων ενός τυπικού κύκλου PSA [3].	20
Σχήμα 1-9. Διάγραμμα ροής διεργασίας παραγωγής υδρογόνου μέσω αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό (SMR) και δέσμευση του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα. ....	22
Σχήμα 3-1. Διάγραμμα ροής διεργασίας SMR όπως κατασκευάστηκε στο Aspen Plus. ....	37
Σχήμα 3-2. Μεταβολή παραγόμενης ποσότητας H <sub>2</sub> από τον αντιδραστήρα SMR (ρεύμα SMROUT) συναρτήσει της θερμοκρασίας και πίεσης λειτουργίας του. ....	43
Σχήμα 3-3. Μεταβολή παραγόμενης ποσότητας H <sub>2</sub> από τον αντιδραστήρα WGS-HT (ρεύμα WGSHTOUT) συναρτήσει της θερμοκρασίας εισόδου και της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα. ....	44
Σχήμα 3-4. Μεταβολή παραγόμενης ποσότητας H <sub>2</sub> από τον αντιδραστήρα WGS-LT (ρεύμα WGSLTOUT) συναρτήσει της θερμοκρασίας εισόδου και της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα. ....	45
Σχήμα 4-1. Διάγραμμα ροής διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> στο Aspen Plus. ....	56
Σχήμα 4-2. Μεταβολή των κλασμάτων mole των ιόντων HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> και MEACOO <sup>-</sup> στην υγρή φάση με τον αριθμό των θεωρητικών βαθμίδων του Absorber. ....	62
Σχήμα 4-3. Μεταβολή κλασμάτων mole της MEA στην υγρή φάση και του CO <sub>2</sub> στην αέρια φάση με τον αριθμό των θεωρητικών βαθμίδων της στήλης απογύμνωσης. ....	62
Σχήμα 5-1. Διάγραμμα ροής διεργασίας PSA όπως προσομοιώθηκε στο Aspen Adsorption.....	73
Σχήμα 5-2. Κλάσματα mole όλων των συστατικών στη δεξαμενή προϊόντος κατά τη διάρκεια των 10 πρώτων κύκλων. ....	80
Σχήμα 5-3. Πίεση εντός των κλινών 1 και 2 κατά τη διάρκεια των δέκα πρώτων κύκλων. ....	81
Σχήμα 6-1. Λειτουργικά όρια για χάλυβες σε μονάδες με H <sub>2</sub> (Nelson curves) [66]. ....	90
Σχήμα 6-2. Ποσοστό πάγιου κόστους εγκατάστασης εξοπλισμού και κόστους διαλύτη στο συνολικό πάγιο κόστος (CAPEX) της διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με MEA 30% wt. ....	112
Σχήμα 6-3. Ποσοστό πάγιου κόστους εγκατάστασης εξοπλισμού και κόστους διαλύτη στο συνολικό πάγιο κόστος (CAPEX) της διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με MEA 15% wt.-MDEA 15% wt. ....	113
Σχήμα 6-4. Ποσοστό βοηθητικών παροχών και ρευμάτων διαλύτη και νερού στο λειτουργικό κόστος (OPEX) της διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με MEA 30% wt.....	114
Σχήμα 6-5. Ποσοστό βοηθητικών παροχών και ρευμάτων διαλύτη και νερού στο λειτουργικό κόστος (OPEX) της διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με MEA 15% wt.-MDEA 15% wt.....	114
Σχήμα 6-6. (α) Ποσοστό ετήσιου πάγιου και λειτουργικού κόστους στο συνολικό ετήσιο κόστος (TAC) της μονάδας. (β) Ποσοστό πάγιου κόστους επιμέρους διεργασιών στο συνολικό πάγιο κόστος της μονάδας. (γ) Ποσοστό βοηθητικών παροχών διεργασίας SMR, βοηθητικών παροχών διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> και κόστους ρεύματος τροφοδοσίας φυσικού αερίου στο συνολικό λειτουργικό κόστος της μονάδας. ....	117

Σχήμα II-1. Πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού και πρόβλεψη του μοντέλου PSRK σε διάφορες θερμοκρασίες για το μίγμα CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	128
Σχήμα II-2. Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμένα αποτελέσματα με το μοντέλο PSRK για την πίεση συναρτήσεως του κλάσματος mole του CO <sub>2</sub> (α) στην υγρή και (β) στην ατμώδη φάση. ....	128
Σχήμα II-3. Πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού και πρόβλεψη του μοντέλου RKSMHV2 σε διάφορες θερμοκρασίες για το μίγμα CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	129
Σχήμα II-4. Πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού και πρόβλεψη του μοντέλου Peng-Robinson σε διάφορες θερμοκρασίες για το μίγμα CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	129
Σχήμα II-5. Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμένα αποτελέσματα με το μοντέλο PSRK για την πίεση συναρτήσεως του κλάσματος mole του CH <sub>4</sub> (α) στην υγρή και (β) στην ατμώδη φάση.....	130
Σχήμα II-6. Πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού και πρόβλεψη του μοντέλου PSRK σε διάφορες θερμοκρασίες για το μίγμα H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	131
Σχήμα II-7. Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμένα αποτελέσματα με το μοντέλο PSRK για την πίεση συναρτήσεως του κλάσματος mole του H <sub>2</sub> (α) στην υγρή και (β) στην ατμώδη φάση.....	131
Σχήμα II-8. Πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού και πρόβλεψη του μοντέλου RKSMHV2 σε διάφορες θερμοκρασίες για το μίγμα H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	132
Σχήμα II-9. Πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού και πρόβλεψη του μοντέλου PSRK σε διάφορες θερμοκρασίες για το μίγμα CO-H <sub>2</sub> O.....	132
Σχήμα II-10. Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμένα αποτελέσματα με το μοντέλο PSRK για την πίεση συναρτήσεως του κλάσματος mole του CO (α) στην υγρή και (β) στην ατμώδη φάση.....	133

## Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 2-1. Θερμοκρασιακά εξαρτώμενες δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο Peng-Robinson στο Aspen Plus. ....	26
Πίνακας 2-2. Συνοπτικός πίνακας συστατικών και συνθηκών λειτουργίας κάθε αντίδρασης [8,11,17,25]. ....	26
Πίνακας 2-3. Επιλεγμένα εύρη πειραματικών δεδομένων IAY για τα μίγματα που εμπλέκονται στην παραγωγή H <sub>2</sub> [38–45]. ....	27
Πίνακας 2-4. Συγκεντρωτικός πίνακας σφαλμάτων σε πίεση και κλάσμα mole ατμών φάσης για όλα τα μίγματα και με τα τρία θερμοδυναμικά μοντέλα. ....	28
Πίνακας 2-5. Σύγκριση των πρότυπων ενθαλπιών σχηματισμού των ενώσεων από τρεις διαφορετικές πηγές στους 298.2 K και σε κατάσταση ιδανικού αερίου, σε 1 atm. ....	29
Πίνακας 2-6. Σύγκριση των πρότυπων ελεύθερων ενεργειών σχηματισμού των ενώσεων στους 298.2 K και σε κατάσταση ιδανικού αερίου, σε 1 atm. ....	30
Πίνακας 3-1. Σύσταση φυσικού αερίου σύμφωνα με τον ΔΕΣΦΑ. ....	36
Πίνακας 3-2. Τα blocks που χρησιμοποιήθηκαν στο Aspen Plus για την προσομοίωση της διεργασίας SMR και η λειτουργία τους. ....	38
Πίνακας 3-3. Χαρακτηριστικά προσομοίωσης όλου του εξοπλισμού για τη διεργασία SMR στο Aspen Plus. ....	38
Πίνακας 3-4. Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στους αντιδραστήρες προ-αναμόρφωσης (PREREF) και αναμόρφωσης (SMR). ....	39
Πίνακας 3-5. Έλεγχος σχηματισμού άνθρακα στον αντιδραστήρα προ-αναμόρφωσης σε διάφορες συνθήκες. ....	41
Πίνακας 3-6. Έλεγχος σχηματισμού άνθρακα στον κύριο αντιδραστήρα αναμόρφωσης με ατμό σε διάφορες συνθήκες. ....	41
Πίνακας 3-7. Λειτουργικά χαρακτηριστικά αντιδραστήρων SMR και WGS [8,11,17,25]. ....	42
Πίνακας 3-8. Αρχικά ρεύματα τροφοδοσίας στους αντιδραστήρες SMR, WGS-HT και WGS-LT, αντίστοιχα. ....	43
Πίνακας 3-9. Παράμετροι που μεταβάλλονται για τη μεγιστοποίηση της συνολικής παραγωγής H <sub>2</sub> και τα όρια αυτών. ....	46
Πίνακας 3-10. Τελικές τιμές μεταβαλλόμενων παραμέτρων για τη μεγιστοποίηση της συνολικής παραγωγής H <sub>2</sub> . ....	46
Πίνακας 3-11. Παράμετροι που μεταβάλλονται για την ελαχιστοποίηση των θερμών φορτίων και τα όρια αυτών. ....	46
Πίνακας 3-12. Αποτελέσματα για την ελαχιστοποίηση των θερμών φορτίων με περιορισμό η συνολική παραγωγή υδρογόνου να είναι μεγαλύτερη ή ίση από 10000 kmol/hr. ....	47
Πίνακας 3-13. Αποτελέσματα θερμών φορτίων και συνολικής παραγωγής H <sub>2</sub> για την Περίπτωση 1. ....	47
Πίνακας 3-14. Αποτελέσματα για την ελαχιστοποίηση των θερμών φορτίων με περιορισμό η συνολική παραγωγή υδρογόνου να είναι μεγαλύτερη ή ίση από 10500 kmol/hr. ....	47
Πίνακας 3-15. Αποτελέσματα θερμών φορτίων και συνολικής παραγωγής H <sub>2</sub> για την Περίπτωση 2. ....	48
Πίνακας 3-16. Αποτελέσματα για την ελαχιστοποίηση των ψυχρών φορτίων με περιορισμό η συνολική παραγωγή υδρογόνου να είναι μεγαλύτερη ή ίση από 10000 kmol/hr. ....	48
Πίνακας 3-17. Αποτελέσματα ψυχρών φορτίων και συνολικής παραγωγής H <sub>2</sub> για την Περίπτωση 1. ....	48
Πίνακας 3-18. Αποτελέσματα βελτιστοποίησης για την ελαχιστοποίηση των ψυχρών φορτίων με περιορισμό η συνολική παραγωγή υδρογόνου να είναι μεγαλύτερη ή ίση από 10500 kmol/hr. ....	48
Πίνακας 3-19. Αποτελέσματα ψυχρών φορτίων και συνολικής παραγωγής H <sub>2</sub> για την Περίπτωση 2. ....	49
Πίνακας 3-20. Τελικές συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρων SMR και WGS. ....	49
Πίνακας 3-21. Συγκεντρωτικός πίνακας ρευμάτων διεργασίας SMR. ....	50

Πίνακας 4-1. Συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν στην προσομοίωση δέσμευσης CO <sub>2</sub> με MEA στο Aspen Plus.....	51
Πίνακας 4-2. Παράμετροι θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας αντιδράσεων απορρόφησης CO <sub>2</sub> με MEA [23].....	53
Πίνακας 4-3. Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-μορίου του μοντέλου ELECNRTL.....	53
Πίνακας 4-4. Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-ζεύγους ιόντων που εισήχθησαν στο Aspen Plus [58].....	54
Πίνακας 4-5. Δεδομένα κινητικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη στήλη απορρόφησης στην περίπτωση της MEA ως διαλύτη [59,60].....	55
Πίνακας 4-6. Τα blocks που χρησιμοποιήθηκαν στο Aspen Plus για την προσομοίωση της διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> και η λειτουργία τους.....	56
Πίνακας 4-7. Χαρακτηριστικά ρεύματος εξόδου από τον αντιδραστήρα WGS χαμηλής θερμοκρασίας (είσοδος στη μονάδα δέσμευσης CO <sub>2</sub> ).....	57
Πίνακας 4-8. Χαρακτηριστικά χρησιμοποιούμενου διαλύτη (MEA).....	57
Πίνακας 4-9. Σύσταση ρεύματος διαλύτη που τροφοδοτείται στη διεργασία (ρεύμα LEAN-IN1) για την περίπτωση διαλύτη MEA.....	58
Πίνακας 4-10. Χαρακτηριστικά προσομοίωσης όλου του εξοπλισμού για τη διεργασία απορρόφησης CO <sub>2</sub> με MEA.....	58
Πίνακας 4-11. Αποτελέσματα προσομοίωσης απορρόφησης CO <sub>2</sub> με και χωρίς την προσθήκη του δοχείου FLASH.....	61
Πίνακας 4-12. Σύγκριση αποτελεσμάτων για διαφορετικές πιέσεις λειτουργίας της στήλης απορρόφησης.....	63
Πίνακας 4-13. Συγκεντρωτικός πίνακας ρευμάτων διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με MEA.....	63
Πίνακας 4-14. Παράμετροι θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας αντιδράσεων για την περίπτωση δέσμευσης CO <sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA [23].....	65
Πίνακας 4-15. Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-μορίου που χρησιμοποιήθηκαν στην προσομοίωση δέσμευσης CO <sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA.....	66
Πίνακας 4-16. Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-ζεύγους ιόντων που εισήχθησαν στο Aspen Plus για την προσομοίωση της δέσμευσης CO <sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA [23].....	66
Πίνακας 4-17. Δεδομένα κινητικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη στήλη απορρόφησης στην περίπτωση μίγματος MEA-MDEA ως διαλύτη [59,60,62].....	67
Πίνακας 4-18. Χαρακτηριστικά χρησιμοποιούμενου διαλύτη (μίγμα MEA-MDEA).....	68
Πίνακας 4-19. Σύσταση ρεύματος διαλύτη που τροφοδοτείται στη διεργασία (ρεύμα LEAN-IN1) για την περίπτωση διαλύτη MEA-MDEA.....	68
Πίνακας 4-20. Συγκεντρωτικός πίνακας ρευμάτων διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA.....	69
Πίνακας 4-21. Επίδραση σύστασης διαλύτη MEA-MDEA στις παραμέτρους κόστους για σταθερό λόγο ανθράκωσης εισόδου.....	70
Πίνακας 4-22. Επίδραση λόγου ανθράκωσης εισόδου στις παραμέτρους κόστους για ορισμένη σύσταση καθαρού διαλύτη.....	70
Πίνακας 4-23. Σύγκριση αποτελεσμάτων για τη δέσμευση του CO <sub>2</sub> κατά 90% με τα δύο διαφορετικά διαλύματα αμινών.....	70
Πίνακας 5-1. Τροφοδοσία διεργασίας PSA.....	72
Πίνακας 5-2. Αρχικές τιμές προδιαγραφών βαλβίδων που χρησιμοποιήθηκαν για τις αναλύσεις ευαισθησίας [3].....	75
Πίνακας 5-3. Αποτελέσματα μελέτης ευαισθησίας ως προς τη χρονική διάρκεια των σταδίων προσρόφησης και εξισορρόπησης της πίεσης.....	76

Πίνακας 5-4. Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας ως προς την πίεση προσρόφησης της διεργασίας. ....	77
Πίνακας 5-5. Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας ως προς το συντελεστή CV της βαλβίδας VW. ....	78
Πίνακας 5-6. Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας ως προς το συντελεστή της βαλβίδας VPurge. ....	78
Πίνακας 5-7. Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας ως προς το συντελεστή της βαλβίδας VP. ....	79
Πίνακας 5-8. Βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας διεργασίας PSA. ....	80
Πίνακας 5-9. Παρουσίαση προδιαγραφών προσομοίωσης σε εργαστηριακή και βιομηχανική κλίμακα. ....	82
Πίνακας 5-10. Τελικά αποτελέσματα διεργασίας PSA. ....	82
Πίνακας 5-11. Χαρακτηριστικά τελικών ρευμάτων διεργασίας PSA. ....	83
Πίνακας 5-12. Σύγκριση αποτελεσμάτων μονάδας PSA με δημοσιευμένα αποτελέσματα στη βιβλιογραφία [30] για την περίπτωση παραγωγής υδρογόνου από μονάδα SMR, αφού έχει προηγηθεί διεργασία δέσμευσης CO <sub>2</sub> πριν από την καύση. ....	84
Πίνακας 6-1. Συντελεστές εξισώσεων κόστους αγοράς εξοπλισμού για τα κομμάτια του εξοπλισμού που χρησιμοποιούνται στη διεργασία [64]. ....	86
Πίνακας 6-2. Συντελεστές για τον υπολογισμό του κόστους εγκατάστασης [64]. ....	87
Πίνακας 6-3. Συντελεστές κόστους υλικών, fm, σε σχέση με τον κοινό χάλυβα (carbon steel) [64]. ....	87
Πίνακας 6-4. Τιμές του δείκτη CEPCI για τα έτη 2010 έως 2023 [65]. ....	88
Πίνακας 6-5. Σχετικά κόστη (Νοέμβριος 2010) και μέγιστη επιτρεπτή τάση συνηθέστερων υλικών κατασκευής [64]. ....	89
Πίνακας 6-6. Αντιστοιχία εξοπλισμού της διεργασίας SMR με το είδος του εξοπλισμού για την εξίσωση υπολογισμού του κόστους αγοράς. ....	91
Πίνακας 6-7. Διαστάσεις του εξοπλισμού της διεργασίας SMR όπως προκύπτουν από το Aspen Plus και τα όρια εφαρμογής των εξισώσεων κόστους κατά Towler και Sinnott [64]. ....	92
Πίνακας 6-8. Κόστος αγοράς και εγκατάστασης εξοπλισμού διεργασίας SMR σύμφωνα με τη μεθοδολογία Detailed Factorial των Towler και Sinnott [64]. ....	93
Πίνακας 6-9. Χαρακτηριστικά και τιμή καταλυτών που χρησιμοποιούνται στους αντιδραστήρες της διεργασίας SMR. ....	94
Πίνακας 6-10. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά αντιδραστήρων και κόστος καταλυτών. ....	94
Πίνακας 6-11. Αντιστοιχία εξοπλισμού της διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με MEA με το είδος του εξοπλισμού για την εξίσωση υπολογισμού του κόστους αγοράς. ....	95
Πίνακας 6-12. Διαστάσεις του εξοπλισμού της διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με MEA όπως προκύπτουν από το Aspen Plus και τα όρια εφαρμογής των εξισώσεων κόστους κατά Towler και Sinnott [64]. ....	95
Πίνακας 6-13. Αριθμός διαχωρισμού εξοπλισμών εκτός ορίων εφαρμογής εξίσωσης κόστους και επιμέρους μεγέθη S <sub>N</sub> . ....	96
Πίνακας 6-14. Κόστος αγοράς και εγκατάστασης εξοπλισμού διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με MEA σύμφωνα με τη μεθοδολογία Detailed Factorial των Towler και Sinnott [64]. ....	97
Πίνακας 6-15. Κόστος διαλυτών που χρησιμοποιούνται στη διεργασία απορρόφησης CO <sub>2</sub> [75,76]. ....	98
Πίνακας 6-16. Πάγιο κόστος αγοράς διαλύτη για τη διεργασία απορρόφησης CO <sub>2</sub> με MEA. ....	98
Πίνακας 6-17. Διαστάσεις του εξοπλισμού της διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA όπως προκύπτουν από το Aspen Plus και τα όρια εφαρμογής των εξισώσεων κόστους κατά Towler και Sinnott [64]. ....	99
Πίνακας 6-18. Αριθμός διαχωρισμού εξοπλισμών εκτός ορίων εφαρμογής εξίσωσης κόστους και επιμέρους μεγέθη S <sub>N</sub> . ....	99
Πίνακας 6-19. Κόστος αγοράς και εγκατάστασης εξοπλισμού διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA σύμφωνα με τη μεθοδολογία Detailed Factorial των Towler και Sinnott [64]. ....	100

Πίνακας 6-20. Πάγιο κόστος αγοράς διαλύτη για τη διεργασία απορρόφησης CO <sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA. ....	101
Πίνακας 6-21. Αντιστοιχία εξοπλισμού της διεργασίας PSA με το είδος του εξοπλισμού για την εξίσωση υπολογισμού του κόστους αγοράς. ....	101
Πίνακας 6-22. Διαστάσεις του εξοπλισμού της διεργασίας PSA και τα όρια εφαρμογής των εξισώσεων κόστους κατά Towler και Sinnott [64]. ....	102
Πίνακας 6-23. Κόστος αγοράς και εγκατάστασης εξοπλισμού διεργασίας PSA σύμφωνα με τη μεθοδολογία Detailed Factorial των Towler και Sinnott [64]. ....	102
Πίνακας 6-24. Χαρακτηριστικά προσροφητικών μέσων που χρησιμοποιούνται στη διεργασία PSA [28]. ....	103
Πίνακας 6-25. Χαρακτηριστικά κλινών και κόστος προσροφητικών μέσων για τη διεργασία PSA....	103
Πίνακας 6-26. Δεδομένα για τη συσχέτιση του κόστους της διεργασίας όπως δίνονται στο βιβλίο των Towler και Sinnott [64]. ....	104
Πίνακας 6-27. Συνολικό πάγιο κόστος διεργασιών. ....	104
Πίνακας 6-28. Χαρακτηριστικά βοηθητικών παροχών που χρησιμοποιούνται στη μονάδα. ....	105
Πίνακας 6-29. Κόστη βοηθητικών παροχών που χρησιμοποιούνται στη διεργασία. ....	105
Πίνακας 6-30. Δεδομένα εναλλακτών θερμότητας για τη διεργασία SMR. ....	107
Πίνακας 6-31. Κόστη βοηθητικών παροχών διεργασίας SMR. ....	108
Πίνακας 6-32. Λειτουργικό κόστος ρευμάτων νερού διεργασίας SMR. ....	109
Πίνακας 6-33. Δεδομένα εναλλακτών θερμότητας διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με MEA.....	109
Πίνακας 6-34. Κόστος βοηθητικών παροχών διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με MEA. ....	109
Πίνακας 6-35. Δεδομένα εναλλακτών θερμότητας διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA. ....	110
Πίνακας 6-36. Κόστος βοηθητικών παροχών διεργασίας απορρόφησης CO <sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA. ....	111
Πίνακας 6-37. Συνολικό λειτουργικό κόστος διεργασιών SMR και απορρόφησης CO <sub>2</sub> . ....	112
Πίνακας 6-38. Φόρος εκπομπών άνθρακα και έτος εφαρμογής στις χώρες της Ευρώπης (με ισχύ από 1 <sup>η</sup> Απριλίου 2022) [82]. ....	115
Πίνακας 6-39. Κόστη ανά τόνο CO <sub>2</sub> που δεσμεύεται και ανά τόνο παραγόμενου H <sub>2</sub> με τροφοδοσία 408χιλ. τόνους Φ.Α./χρόνο και δέσμευση CO <sub>2</sub> με διαλύτη MEA. ....	116
Πίνακας 6-40. Κόστη ανά τόνο CO <sub>2</sub> που δεσμεύεται και ανά τόνο παραγόμενου H <sub>2</sub> με τροφοδοσία 408χιλ. τόνους/χρόνο Φ.Α. και δέσμευση CO <sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA.....	116
Πίνακας III-1. Χαρακτηριστικά κλινών προσρόφησης και προσροφητικών μέσων [28]. ....	134
Πίνακας III-2. Ισόθερμες παράμετροι του μοντέλου ισορροπίας για το στρώμα ενεργού άνθρακα [28]. ....	134
Πίνακας III-3. Ισόθερμες παράμετροι του μοντέλου ισορροπίας για το στρώμα ζεόλιθου 5A [28]. .	135
Πίνακας III-4. Συντελεστές μεταφοράς μάζας κινητικού μοντέλου [28]. ....	135
Πίνακας III-5. Θερμότητες προσρόφησης συστατικών στην στερεή φάση [63].....	135
Πίνακας III-6. Αρχικές τιμές συντελεστών βαθμίδων με βάση το παράδειγμα του Aspen Adsorption. ....	136

# Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό μέρος

## 1.1 Εισαγωγή

Η συνεχής αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και της οικονομίας, σε συνδυασμό με την ταχεία αστικοποίηση έχει οδηγήσει σε υπέρμετρη αύξηση των ενεργειακών μας αναγκών. Η ενέργεια αυτή προέρχεται κυρίως από ορυκτά καύσιμα, τα οποία εξαντλούνται και περιορίζονται από τη γεωγραφική κατανομή και την δυσκολία εξόρυξης. Η χρήση ορυκτών καυσίμων ως η κύρια πηγή ενέργειας από τη βιομηχανική επανάσταση έχει προκαλέσει μαζική αύξηση των επιπέδων CO<sub>2</sub> και άλλων αερίων του θερμοκηπίου (Greenhouse Gases, GHGs) στην ατμόσφαιρα, που είναι η κύρια αιτία υπερθέρμανσης του πλανήτη. Συγκεκριμένα, η μέση επιφανειακή θερμοκρασία της γης έχει αυξηθεί κατά 1.1 °C από τα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα [1]. Συνεπώς, η απαλλαγή από τις εκπομπές άνθρακα με τη χρήση εναλλακτικών καθαρών, βιώσιμων και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι απαραίτητη για τη μελλοντική ενεργειακή βιωσιμότητα και την παγκόσμια ασφάλεια.

Ο αριθμός των χωρών που θέτουν φιλόδοξους στόχους για τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου συνεχίζει να αυξάνεται και ταυτόχρονα έχει αυξηθεί ο αριθμός των τομέων στους οποίους εξετάζεται η χρήση υδρογόνου χαμηλών εκπομπών άνθρακα. Το 2015, 195 χώρες υπέγραψαν τη Συμφωνία του Παρισιού (Paris Agreement) για την κλιματική αλλαγή, συμφωνώντας στη μείωση των εκπομπών σε όλους τους τομείς κατά τη διάρκεια του αιώνα. Έτσι, σύμφωνα με τη συμφωνία του Παρισιού, οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα σχετιζόμενες με την ενέργεια θα πρέπει να μειωθούν σε 770 μεγατόνους το χρόνο έως το 2050 για τον περιορισμό της αύξησης της παγκόσμιας θερμοκρασίας πάνω από 1.5 °C [2,3].

Το υδρογόνο, με σχεδόν μηδενικές εκπομπές άνθρακα, έχει τη δυνατότητα να συμβάλει σημαντικά στη μείωση των εκπομπών στους τομείς της ενέργειας, των μεταφορών και της βιομηχανίας. Το ποσό της ενέργειας που παράγεται κατά την καύση ανά μονάδα μάζας υδρογόνου είναι μεγαλύτερο από αυτό που παράγεται από άλλα καύσιμα, όπως μεθάνιο, βενζίνη ή γαιάνθρακα. Το προτέρημα του υδρογόνου είναι ότι δεν περιλαμβάνει εκπομπές όπως πτητικές οργανικές ενώσεις, οξείδια του αζώτου, οξείδια και σωματίδια θείου, δηλαδή παράγει μηδενικές εκπομπές άνθρακα στο σημείο τελικής χρήσης [3,4]. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε στροβίλους ή σε κελιά καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, σε κελιά καυσίμου για την τροφοδότηση ηλεκτρικών οχημάτων, ως πηγή οικιακής και βιομηχανικής θερμότητας και ως πρώτη ύλη για βιομηχανικές διεργασίες. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευση περίσσειας ενέργειας που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ηλεκτρικής ενέργειας (π.χ. φωτοβολταϊκά), όταν η παραγωγή υπερβαίνει τη ζήτηση, αν και με σημαντικές απώλειες.

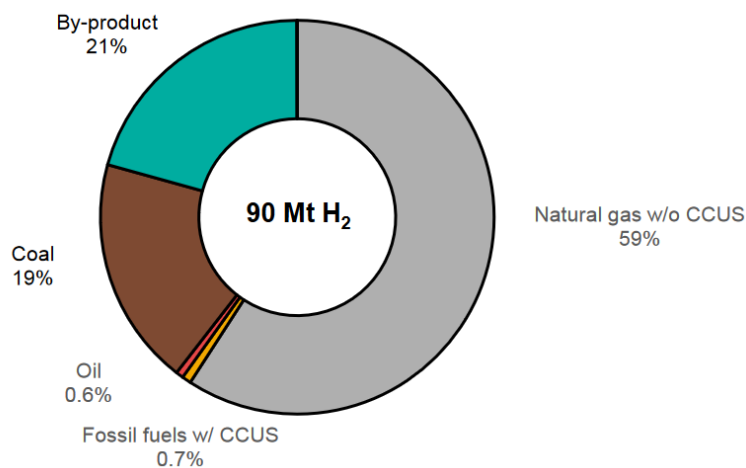
Η παγκόσμια ζήτηση για υδρογόνο ήταν περίπου 90 Mt H<sub>2</sub> το 2020, έχοντας αυξηθεί κατά 50% από την αλλαγή της χιλιετίας. Σχεδόν όλη αυτή η ζήτηση προέρχεται από τα διυλιστήρια και τις βιομηχανίες. Ετησίως, στα διυλιστήρια καταναλώνονται σχεδόν 40 Mt υδρογόνου ως πρώτη ύλη, αντιδρών ή πηγή ενέργειας. Στη χημική βιομηχανία καταναλώνονται περίπου 45 Mt H<sub>2</sub>, με περίπου τα τρία τέταρτα να χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αμμωνίας και το ένα τέταρτο για την παραγωγή μεθανόλης. Κατά προσέγγιση τα υπόλοιπα 5 Mt υδρογόνου καταναλώνονται στον κλάδο της χαλυβουργίας, ενώ λιγότερο από 20 kt H<sub>2</sub> χρησιμοποιούνται στον τομέα των μεταφορών (μόλις 0.02% της συνολικής ζήτησης) [5].

Η ζήτηση αυτή κατά το έτος 2020 καλύφθηκε σχεδόν εξολοκλήρου με υδρογόνο από ορυκτά καύσιμα, με 72 Mt H<sub>2</sub> (79%) να προέρχονται από μονάδες παραγωγής αποκλειστικά υδρογόνου. Το υπόλοιπο 21% του υδρογόνου αποτέλεσε παραπροϊόν από μονάδες σχεδιασμένες για άλλα προϊόντα, κυρίως διυλιστήρια, στα οποία η μετατροπή της νάφθας σε βενζίνη οδηγεί σε υδρογόνο. Το φυσικό αέριο



είναι το κύριο καύσιμο για την παραγωγή υδρογόνου, με την αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (Steam Methane Reforming, SMR) να είναι η κυρίαρχη τεχνολογία στις βιομηχανίες παραγωγής αμμωνίας, μεθανόλης, καθώς και στα διυλιστήρια. Το 2020, το 60% της ετήσιας παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου καλύφθηκε από φυσικό αέριο, χρησιμοποιώντας 240 bcm (6% της παγκόσμιας ζήτησης φυσικού αερίου). Ακόμη, το 19% του υδρογόνου παγκοσμίως παρήχθη από άνθρακα (coal), χρησιμοποιώντας 115 Mtce (2% της παγκόσμιας ζήτησης άνθρακα), αντικατοπτρίζοντας τον κυρίαρχο ρόλο του στην Κίνα. Η υπόλοιπη παραγωγή υδρογόνου τροφοδοτήθηκε από πετρέλαιο ή ηλεκτρική ενέργεια [5].

Παρακάτω φαίνονται και σε μορφή διαγράμματος οι διάφορες πηγές για την παραγωγή υδρογόνου το 2020.



Σχήμα 1-1. Πηγές παραγωγής υδρογόνου το 2020 (IEA – 2021) [5].

Η κυριαρχία των ορυκτών καυσίμων κατά την παραγωγή υδρογόνου οδηγεί σε αυξημένες εκπομπές CO<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα, οι άμεσες εκπομπές CO<sub>2</sub> το 2020 ήταν σχεδόν 900 Mt (2.5% των παγκόσμιων εκπομπών CO<sub>2</sub> στην ενέργεια και τη βιομηχανία). Για τη μετάβαση στην καθαρή ενέργεια, οι εκπομπές από την παραγωγή υδρογόνου είναι απαραίτητο να μειωθούν. Υπάρχουν διάφορες τεχνολογικές επιλογές για την παραγωγή υδρογόνου χαμηλών εκπομπών άνθρακα. Αυτές περιλαμβάνουν την παραγωγή υδρογόνου από νερό και ηλεκτρική ενέργεια μέσω ηλεκτρόλυσης, από ορυκτά καύσιμα με δέσμευση, χρήση και αποθήκευση άνθρακα (Carbon Capture, Utilization and Storage, CCUS) και από βιοενέργεια μέσω αεριοποίησης βιομάζας. Ωστόσο, οι τεχνολογίες αυτές αντιπροσωπεύουν ένα πολύ μικρό μερίδιο της παγκόσμιας παραγωγής. Συγκεκριμένα, από την ηλεκτρόλυση του νερού παρήχθησαν 30 kt H<sub>2</sub> (~0.03% της παγκόσμιας παραγωγής), ενώ υπάρχουν 16 μονάδες παραγωγής υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα με CCUS που παρήγαγαν μόλις 0.7 Mt H<sub>2</sub> (0.7% της παγκόσμιας παραγωγής) [5]. Τέλος, η παραγωγή καθαρού υδρογόνου από βιομάζα βρίσκεται ακόμα σε πρώιμα στάδια εμπορευματοποίησης [2].

Η CCUS περιλαμβάνει μία σειρά διαφορετικών τεχνολογιών που είναι σημαντικές για την επίτευξη των ενεργειακών και κλιματικών στόχων κάθε χώρας. Στο πρώτο στάδιο, η CCUS περιλαμβάνει τη δέσμευση CO<sub>2</sub> από μεγάλες σημειακές πηγές ή απευθείας από την ατμόσφαιρα. Έπειτα, η αποθήκευση αναφέρεται στην έγχυση δεσμευμένου CO<sub>2</sub> σε βαθείς γεωλογικούς σχηματισμούς, συνήθως σε εξαντλημένες δεξαμενές πετρελαίου και φυσικού αερίου, όπου απορροφάται μόνιμα στο πέτρωμα. Διαφορετικά, το CO<sub>2</sub> μπορεί να συμπιεστεί και να μεταφερθεί σε άλλες εγκαταστάσεις για χρήση ή αποθήκευση. Σε περιοχές με φυσικό αέριο και άνθρακα χαμηλού κόστους, όπου είναι

εφικτή και η αποθήκευση του CO<sub>2</sub>, η χρήση ορυκτών καυσίμων με CCUS είναι η πιο προσιτή επιλογή για την παραγωγή υδρογόνου χαμηλών εκπομπών άνθρακα [5].

## 1.2 Είδη υδρογόνου

Τα τελευταία χρόνια, χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία διάφορα χρώματα για την αναφορά σε διαφορετικές πηγές παραγωγής υδρογόνου [2,6]. Τα χρώματα αυτά χρησιμοποιούνται για τη διάκριση των μεθόδων παραγωγής υδρογόνου σε ρυπογόνες, οίωνοι καθαρές (quasi-clean) και καθαρές [6]. Το «μαύρο», το «γκρι» και το «καφέ» αναφέρονται στην παραγωγή υδρογόνου από άνθρακα, φυσικό αέριο και λιγνίτη, αντίστοιχα [2]. Το γκρι υδρογόνο (grey hydrogen) θεωρείται ρυπογόνο, παρόλο που το υδρογόνο αυτό παράγει μηδενικές εκπομπές άνθρακα στο σημείο τελικής χρήσης [6]. Το «μπλε υδρογόνο» (blue hydrogen) αναφέρεται στην παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα με χρήση της τεχνολογίας δέσμησης και αποθήκευσης άνθρακα (Carbon Capture and Storage, CCS) για τη μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> [2]. Έτσι, το μπλε υδρογόνο μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και στον μετριασμό της κλιματικής αλλαγής. Από την άλλη πλευρά, το «πράσινο υδρογόνο» (green hydrogen) αναφέρεται στη χρήση μίας ανανεώσιμης πηγής ενέργειας για την παραγωγή του, το οποίο ονομάζεται ανανεώσιμο υδρογόνο. Μερικά άλλα χρώματα χρησιμοποιούνται κατά καιρούς στη βιβλιογραφία, όπως το κίτρινο για την ηλεκτρόλυση με ηλιακή ενέργεια και το μωβ για την ηλεκτρόλυση ή τη θερμόλυση με πυρηνική ενέργεια [6].

Το τρέχον μοντέλο χρωματικής κωδικοποίησης αναφέρεται στο είδος της εισερχόμενης ενέργειας κατά τη διεργασία παραγωγής και όχι στο πόσο ρυπογόνο ή καθαρό είναι το υδρογόνο. Έτσι, αποτυγχάνει να προσδιορίσει με ακρίβεια πόσο καθαρή είναι η ενέργεια που αποθηκεύεται σε οποιοδήποτε παραγόμενο υδρογόνο. Επιπλέον, όταν το πράσινο υδρογόνο αναφέρεται στη βιβλιογραφία, σημαίνει ανανεώσιμο υδρογόνο, δηλαδή χρησιμοποιώντας ενέργεια μηδενικών εκπομπών. Ωστόσο, η χρήση ορισμένων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως βιοενέργεια, οδηγεί στην εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου, όπως CO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> και CH<sub>4</sub>. Ακόμη, η χρήση θερμότητας από ΑΠΕ μπορεί να οδηγεί στην εκπομπή N<sub>2</sub>O και NO<sub>x</sub>. Από την άλλη πλευρά, η τεχνολογία CCS μπορεί να παράγει συγκριτικά καθαρότερο μπλε υδρογόνο ή μπορεί να χρησιμοποιηθεί με κάποιες βιο-ανανεώσιμες πηγές ενέργειας για τη μείωση των εκπομπών του θερμοκηπίου. Ωστόσο, η κατανάλωση ενέργειας για την τεχνολογία CCS και η αποτελεσματικότητα της στην δέσμηση άνθρακα θα πρέπει να συμπεριλαμβάνονται στις συνολικές εκπομπές [6].

## 1.3 Κόστος παραγωγής υδρογόνου

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από ένα εύρος πρώτων υλών και τεχνολογιών. Σήμερα, η παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου πραγματοποιείται κυρίως με τη χρήση ορυκτών καυσίμων. Στην ενότητα αυτή αναλύεται το κόστος παραγωγής υδρογόνου από διάφορες πηγές, όπως φυσικό αέριο, άνθρακα και νερό. Επιπλέον, γίνεται σύγκριση του κόστους παραγωγής υδρογόνου για τις κυρίαρχες τεχνολογίες με και χωρίς τη δέσμηση άνθρακα (CCS). Τέλος, γίνεται αναφορά στο κόστος για τη δέσμηση και την αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα.

### 1.3.1 Κόστος παραγωγής υδρογόνου από φυσικό αέριο

Το φυσικό αέριο είναι σήμερα η κύρια πηγή για την παραγωγή υδρογόνου, με την αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (SMR) να είναι η κυρίαρχη τεχνολογία παραγωγής του. Το κόστος παραγωγής

υδρογόνου από φυσικό αέριο εξαρτάται από διάφορους τεχνικούς και οικονομικούς παράγοντες, με τους σημαντικότερους να είναι η τιμή του φυσικού αερίου και το πάγιο κόστος. Το κόστος του καυσίμου είναι η μεγαλύτερη συνιστώσα κόστους σε όλες τις περιοχές και αποτελεί το 45% έως και 75% του συνολικού κόστους παραγωγής.

Ανάλογα με τις τοπικές τιμές του φυσικού αερίου, το κόστος παραγωγής υδρογόνου από φυσικό αέριο κυμαίνεται μεταξύ 0.5-1.70 USD/kg H<sub>2</sub> [5]. Η προσθήκη CCUS σε μονάδες SMR οδηγεί σε αύξηση του πάγιου κόστους κατά 50% και αύξηση περίπου 10% στο κόστος των καυσίμων, με τα ακριβή ποσά να εξαρτώνται από το σχεδιασμό. Οδηγεί, επίσης, κατά μέσο όρο σε διπλασιασμό του λειτουργικού κόστους, ως αποτέλεσμα του κόστους μεταφοράς και αποθήκευσης CO<sub>2</sub> [2]. Δεδομένου της τιμής του φυσικού αερίου, το κόστος παραγωγής υδρογόνου από φυσικό αέριο με CCUS ήταν 1.00-2.00 USD/kg H<sub>2</sub> το 2020 [5,7]. Το κόστος αυτό είναι περίπου κατά 0.50 USD/kg H<sub>2</sub> υψηλότερο απ' ό,τι χωρίς CCUS [5]. Είναι αξιοσημείωτο ότι ακόμη και αν υποθεθεί μια πολύ υψηλή τιμή φυσικού αερίου (11 USD/MBtu), το συνολικό κόστος του μπλε υδρογόνου που παράγεται από SMR με CCS είναι μόνο 2.40 USD/kg H<sub>2</sub> [4]. Καθώς η ποινή για τις μη δεσμευμένες εκπομπές CO<sub>2</sub> αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, το κόστος παραγωγής υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα με CCUS αναμένεται να αυξηθεί ελαφρώς. Ωστόσο η αύξηση του κόστους θα είναι συγκριτικά πολύ μεγαλύτερη στην περίπτωση που δεν χρησιμοποιείται τεχνολογία CCUS [5]. Σημειώνεται ότι η ενεργειακή ολοκλήρωση της συνολικής διεργασίας παραγωγής μπλε υδρογόνου, δηλαδή της μονάδας αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό και δέσμευσης και συμπίεσης CO<sub>2</sub>, προσφέρει σημαντική μείωση του κόστους [4].

Κατά την παραγωγή υδρογόνου από φυσικό αέριο με SMR, οι άμεσες εκπομπές CO<sub>2</sub> ανέρχονται σε 9 kg CO<sub>2</sub>/kg H<sub>2</sub>. Επιπλέον, οι εκπομπές μεθανίου κατά την παραγωγή και τη μεταφορά του φυσικού αερίου μπορούν να οδηγήσουν σε άλλα 1.9-5.2 kg CO<sub>2</sub>eq/kg H<sub>2</sub> [5]. Από τις άμεσες εκπομπές της διεργασίας SMR, το 30-40% προέρχεται από τη χρήση του φυσικού αερίου ως καύσιμο για την παραγωγή ατμού και θερμότητας, παράγοντας ένα «αραιό» ρεύμα CO<sub>2</sub>. Το υπόλοιπο φυσικό αέριο διασπάται με τη βοήθεια ατμού σε υδρογόνο και CO<sub>2</sub>. Το ρεύμα «διεργασίας» αυτό έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση σε CO<sub>2</sub>. Ενώ η δέσμευση CO<sub>2</sub> από το συμπυκνωμένο ρεύμα διεργασίας μπορεί να μειώσει τις συνολικές εκπομπές κατά 60%, η δέσμευση και από το πιο αραιό αέριο ρεύμα μπορεί να μειώσει τις συνολικές εκπομπές κατά 90% ή περισσότερο [2,5].

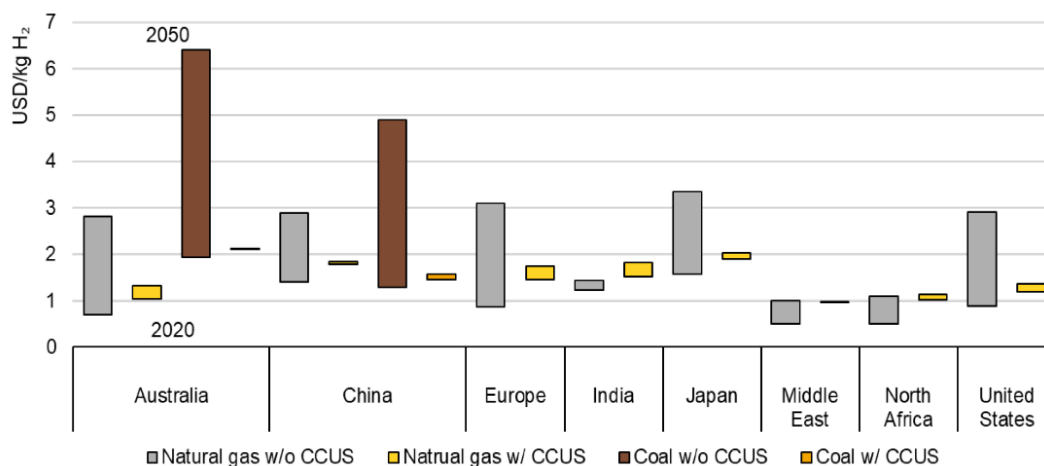
### 1.3.2 Κόστος παραγωγής υδρογόνου από άνθρακα

Η αεριοποίηση άνθρακα είναι μία ώριμη τεχνολογία που χρησιμοποιείται κυρίως στη χημική βιομηχανία, ιδιαίτερα στην Κίνα. Το πάγιο κόστος αποτελεί περίπου το 50% του συνολικού κόστους παραγωγής υδρογόνου από άνθρακα και τα καύσιμα αντιπροσωπεύουν ένα επιπλέον 15-20%. Συνεπώς, η διαθεσιμότητα και το κόστος του άνθρακα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο για τη βιωσιμότητα αυτών των μονάδων παραγωγής υδρογόνου [2].

Η παραγωγή υδρογόνου από άνθρακα οδηγεί σε αυξημένες εκπομπές CO<sub>2</sub>, περίπου 20 t CO<sub>2</sub>/t H<sub>2</sub>. Αν και υπάρχουν ορισμένα τεχνικά προβλήματα που απομένει να ξεπεραστούν, η αεριοποίηση άνθρακα μπορεί να συνδυαστεί με CCUS. Ωστόσο, με λίγες τεχνολογίες δύναται να παραχθεί υδρογόνο υψηλής καθαρότητας και ταυτόχρονα CO<sub>2</sub> αρκετά καθαρό για άλλες χρήσεις ή αποθήκευση [5]. Επιπρόσθετα, το κόστος μεταφοράς και αποθήκευσης CO<sub>2</sub> έχει μεγάλο αντίκτυπο στο συνολικό κόστος παραγωγής. Η παραγωγή 1kg υδρογόνου από άνθρακα με CCS απαιτεί τη μεταφορά και αποθήκευση περίπου διπλάσιας ποσότητας CO<sub>2</sub> σε σχέση με την παραγωγή του από φυσικό αέριο με CCS. Έτσι, το κόστος παραγωγής υδρογόνου από άνθρακα με CCS θα είναι πιο ευαίσθητο στο κόστος μεταφοράς και αποθήκευσης CO<sub>2</sub> συγκριτικά με το φυσικό αέριο [4]. Τέλος, η προσθήκη CCUS στην παραγωγή

υδρογόνου από άνθρακα αναμένεται να αυξήσει το πάγιο κόστος και το κόστος των καυσίμων κατά 5% και το λειτουργικό κόστος κατά 130% [2].

Στο παρακάτω γράφημα φαίνεται το κόστος παραγωγής υδρογόνου από φυσικό αέριο και άνθρακα ανά περιοχή το 2020, καθώς και το αναμενόμενο κόστος το 2050, σύμφωνα με το Σενάριο Μηδενικών Καθαρών Εκπομπών (Net zero Emissions Scenario). Οι χαμηλότερες τιμές στα εικονιζόμενα εύρη κόστους αντιστοιχούν στο 2020, ενώ οι υψηλότερες τιμές στο 2050.



Σχήμα 1-2. Κόστος παραγωγής υδρογόνου από φυσικό αέριο και άνθρακα ανά περιοχή το 2020 και σύμφωνα με το Σενάριο Μηδενικών Καθαρών Εκπομπών το 2050 (IEA – 2021) [5].

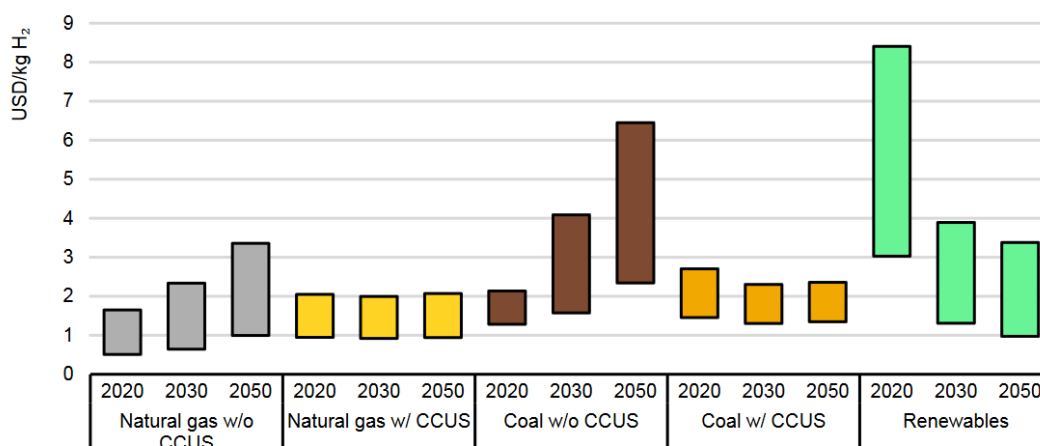
### 1.3.3 Κόστος παραγωγής υδρογόνου από ηλεκτρόλυση

Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι μία ηλεκτροχημική διεργασία που χρησιμοποιεί ηλεκτρισμό για την διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Το 2020, η ηλεκτρόλυση αποτέλεσε περίπου το 0.03% της παραγωγής υδρογόνου για ενέργεια και χημικές πρώτες ύλες [5]. Οι σημαντικότεροι παράγοντες που καθορίζουν το κόστος παραγωγής υδρογόνου από ηλεκτρόλυση είναι το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας, τα πάγια έξοδα, η απόδοση μετατροπής και οι ετήσιες ώρες λειτουργίας [2,5]. Τη μεγαλύτερη επίδραση έχει το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, καθώς αποτελεί το 50-90% των συνολικών δαπανών παραγωγής. Στα περισσότερα μέρη, η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για την παραγωγή υδρογόνου είναι πολύ δαπανηρή, με το κόστος να ανέρχεται στα 3.00-8.00 USD/kg H<sub>2</sub> [5]. Το προβλεπόμενο κόστος παραγωγής υδρογόνου από ηλεκτρόλυση μετά το 2030 είναι πολύ αβέβαιο και θα εξαρτηθεί από την κλιμάκωση μεγέθους και την τεχνολογική πρόοδο [2,5].

Επί του παρόντος, η ηλεκτρόλυση είναι πιο ακριβή από τις τεχνολογίες επεξεργασίας καυσίμων για την παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα. Επιπλέον, εάν χρησιμοποιούνται μη ανανεώσιμες πηγές για την παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση, αυτό οδηγεί σε περισσότερες εκπομπές συγκριτικά με την αναμόρφωση του φυσικού αερίου [8]. Η παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές θα πρέπει να εξετάζεται μόνο όταν δεν υπάρχει δυνατότητα παροχής ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές σε ένα δίκτυο και όπου υπάρχουν εξαιρετικοί ανανεώσιμοι πόροι και άφθονη γη με χαμηλό κόστος [4].

Στο παρακάτω σχήμα αποτυπώνεται το κόστος παραγωγής υδρογόνου με διαφορετικές τεχνολογίες το 2020, καθώς και το αναμενόμενο κόστος τα έτη 2030 και 2050, σύμφωνα με το Σενάριο Μηδενικών

Καθαρών Εκπομπών. Τα εικονιζόμενα εύρη για τα κόστη παραγωγής αντικατοπτρίζουν τις τοπικές διακυμάνσεις στα κόστη και τις συνθήκες για ανανεώσιμες πηγές.



Σχήμα 1-3. Κόστος παραγωγής υδρογόνου με διαφορετικές τεχνολογίες το 2020 και αναμενόμενο κόστος σύμφωνα με το Σενάριο Μηδενικών Καθαρών Εκπομπών τα έτη 2030 και 2050 (IEA – 2021) [5].

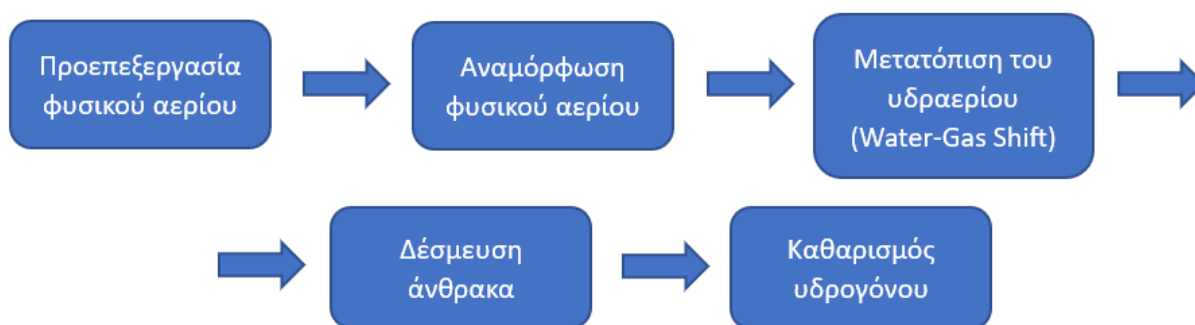
Συμπερασματικά, το υδρογόνο που παράγεται από φυσικό αέριο ή άνθρακα με CCS έχει το χαμηλότερο κόστος καθαρού υδρογόνου σήμερα και αναμένεται να παραμείνει έτσι τουλάχιστον μέχρι το 2050 [2].

#### 1.4 Τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου

Στο κεφάλαιο αυτό αναλύονται οι κυριότερες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου. Οι τεχνολογίες αυτές περιλαμβάνουν την επεξεργασία καυσίμων, αλλά και την παραγωγή υδρογόνου από εναλλακτικές πηγές, όπως βιομάζα και νερό. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στις τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου από φυσικό αέριο που αποτελεί το βασικό αντικείμενο μελέτης αυτής της διπλωματικής εργασίας.

##### 1.4.1 Παραγωγή υδρογόνου από φυσικό αέριο

Η ενότητα αυτή παρέχει μία περιγραφή της παραγωγής υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα από φυσικό αέριο. Αναλύονται τα κύρια βήματα και οι διαθέσιμες τεχνολογίες για την αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι πέντε κύριες διεργασίες σε μία μονάδα παραγωγής υδρογόνου με δέσμευση άνθρακα: προεπεξεργασία φυσικού αερίου (Pre-treatment), αναμόρφωση φυσικού αερίου (Reforming), μετατόπιση του υδραερίου (Water-Gas Shift), δέσμευση άνθρακα (Carbon Capture) και καθαρισμός υδρογόνου (Hydrogen Purification) [9].



Σχήμα 1-4. Τα κύρια βήματα της παραγωγής υδρογόνου από φυσικό αέριο με δέσμευση άνθρακα.

Οι διαθέσιμες τεχνολογίες για τις τελευταίες δύο διεργασίες (δέσμευση άνθρακα και καθαρισμός υδρογόνου) θα παρουσιαστούν αναλυτικά σε ξεχωριστά κεφάλαια.

#### *1.4.1.1 Προεπεξεργασία φυσικού αερίου*

Για το φυσικό αέριο η μόνη προεπεξεργασία που απαιτείται είναι η αποθείωση της τροφοδοσίας. Η αναμόρφωση του φυσικού αερίου είναι μία καταλυτική διεργασία και η παρουσία ακόμη και μικρής ποσότητας θείου στο φυσικό αέριο οδηγεί στη δηλητηρίαση των καταλυτών. Συγκεκριμένα, το θείο προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη μειώνοντας σημαντικά την ενεργότητα του [8,9]. Η δηλητηρίαση των καταλυτών από θείο μπορεί να είναι μόνιμη και επομένως η αποθείωση είναι ζωτικής σημασίας για την επιτυχή παραγωγή υδρογόνου από φυσικό αέριο. Η έκταση της δηλητηρίασης εξαρτάται από τους ακόλουθους παράγοντες: (1) το είδος της θειούχας ένωση, (2) τη φύση του καταλύτη, (3) τις λειτουργικές συνθήκες, και (4) τις οργανικές ενώσεις που υφίστανται αναμόρφωση με ατμό. Στην αναμόρφωση του φυσικού αερίου με ατμό, η συγκέντρωση των θειούχων ενώσεων μειώνεται συνήθως σε λιγότερο από 0.5 ppm στην αέρια τροφοδοσία του αντιδραστήρα αναμόρφωσης [10]. Κατά την προεπεξεργασία, η τροφοδοσία οδηγείται πρώτα σε ένα δοχείο flash, όπου αφαιρούνται όλα τα υγρά. Ακολουθεί η υδρογόνωση του οργανικού θείου με υδρογόνο από ανακυκλοφορία, απελευθερώνοντας το θείο ως  $H_2S$ . Το  $H_2S$  προσροφάται σε μία κλίνη με οξειδιο του ψευδαργύρου και αντιδρά προς σχηματισμό θειούχου ψευδαργύρου, ο οποίος απομακρύνεται ως στερεό απόβλητο. Η αποθείωση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 260-430 °C και η πίεση λειτουργίας είναι έως και 50 bar [9].

#### *1.4.1.2 Διεργασίες αναμόρφωσης*

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, η ετήσια παγκόσμια ζήτηση για υδρογόνο είναι περίπου 90 εκατομμύρια τόνοι και περίπου το 60% του υδρογόνου αυτού παράγεται από το φυσικό αέριο [2]. Στην ενότητα αυτή θα αναλυθούν οι σημαντικότερες τεχνολογίες αναμόρφωσης του φυσικού αερίου για την παραγωγή υδρογόνου.

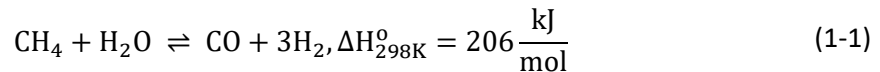
#### *Προ-αναμόρφωση*

Ο σκοπός της προ-αναμόρφωσης (Pre-Reforming) είναι η μετατροπή των βαρύτερων υδρογονανθράκων σε μεθάνιο και αέριο σύνθεσης πριν τον κύριο αντιδραστήρα αναμόρφωσης. Ο αντιδραστήρας προ-αναμόρφωσης είναι συνήθως μία καταλυτική κλίνη νικελίου. Στην πραγματικότητα είναι μία μονάδα αναμόρφωσης με ατμό, η οποία λειτουργεί αδιαβατικά και σε χαμηλή θερμοκρασία [9,11]. Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι συνήθως μεταξύ 350-550 °C. Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα της προ-αναμόρφωσης είναι ότι επιτρέπει τη βελτιστοποίηση της διεργασίας αναμόρφωσης του μεθανίου που ακολουθεί. Αυτό οδηγεί σε μικρότερη κατανάλωση τροφοδοσίας και ως εκ τούτου σε μικρότερο μέγεθος αντιδραστήρα [9]. Οι κινητικές των αντιδράσεων των βαρύτερων υδρογονανθράκων με ατμό με χαμηλή θερμοκρασία έχουν μελετηθεί στις ακόλουθες βιβλιογραφικές πηγές [12–16].

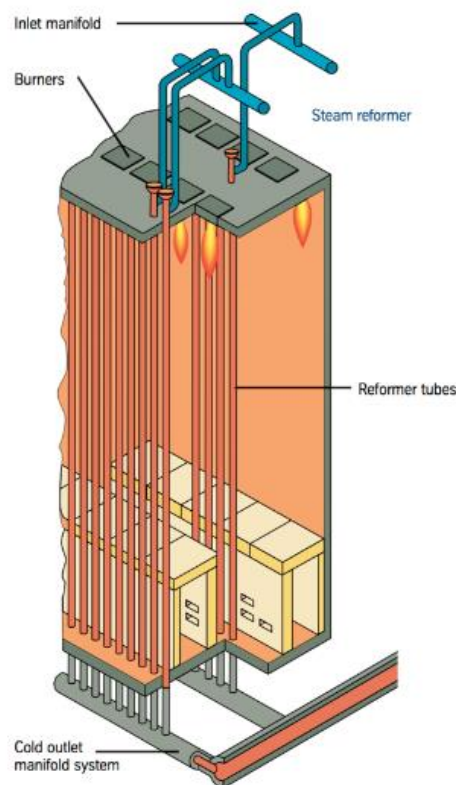
#### *Αναμόρφωση Μεθανίου με Ατμό (SMR)*

Μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος στη βιομηχανία για την παραγωγή υδρογόνου από φυσικό αέριο είναι η αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (Steam Methane Reforming, SMR). Μέσω της αντίδρασης αυτής το μεθάνιο μετατρέπεται σε  $H_2$  και  $CO$ , όπως φαίνεται στην Εξίσωση (1-1).





Η αντίδραση αναμόρφωσης πραγματοποιείται σε ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα εμβολικής ροής και λόγω της ενδόθερμης φύσης της απαιτείται μία πηγή θερμότητας. Σε μία μονάδα παραγωγής υδρογόνου SMR η θερμότητα παρέχεται από ένα εξωτερικό κλίβανο [9,11]. Η αντίδραση είναι καταλυτική και πραγματοποιείται με καταλύτες με βάση το νικέλιο [8,9,11], καθώς έχουν επαρκή ενεργότητα και είναι οικονομικοί. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν καταλύτες με βάση ευγενή μέταλλα της Ομάδας VIII, όπως το ρόδιο. Οι καταλύτες από ευγενή μέταλλα παρουσιάζουν μεγαλύτερη ειδική ενεργότητα από τους καταλύτες νικελίου και οδηγούν σε ταχύτερες αντιδράσεις, αλλά είναι ακριβότεροι [8,9]. Ωστόσο, η κινητική και κατ' επέκταση η ενεργότητα του καταλύτη είναι σπάνια οι περιοριστικοί παράγοντες στους συμβατικούς αντιδραστήρες αναμόρφωσης με ατμό. Έτσι, λιγότερο ακριβοί καταλύτες νικελίου χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη βιομηχανία [8]. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από πολλούς σωλήνες γεμισμένους με καταλύτη και διατηρείται σε ένα φούρνο που παρέχει την απαιτούμενη θερμότητα για την πραγματοποίηση της αντίδρασης [9,17]. Παρακάτω απεικονίζεται σχηματικά ο αντιδραστήρας SMR:



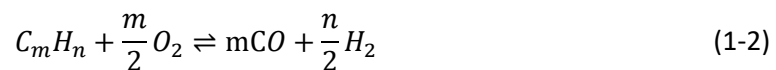
Σχήμα 1-5. Αντιδραστήρας αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό (SMR) [9].

Η αντίδραση διεξάγεται συνήθως σε πιέσεις πάνω από 20 bar, ο λόγος ατμού προς άνθρακα (S/C) είναι 3-4 σε μοριακή βάση και η θερμοκρασία λειτουργίας 500-900 °C [9]. Οι ενδιάμεσες και υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για την αναμόρφωση με ατμό μπορεί να προάγουν το σχηματισμό κωκ. Έτσι, απαιτούνται αναλογίες ατμού προς άνθρακα υψηλότερες από τη στοιχειομετρική ( $\geq 2.5$ ) για την αεριοποίηση του κωκ και την αποφυγή εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη [8,9]. Υψηλές μετατροπές ευνοούνται θερμοδυναμικά από χαμηλές πιέσεις, υψηλή αναλογία S/C και υψηλές θερμοκρασίες. Από ενεργειακής και οικονομικής άποψης, προτιμάται η χαμηλή αναλογία S/C. Η κινητική της αντίδρασης SMR βασίζεται στον μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood (Houghen-Watson) και έχει μελετηθεί από τους Xu και Froment [18].

Οι σύγχρονες μονάδες SMR έχουν σχεδιαστεί για να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ το ανώτερο όριο θερμοκρασίας οφείλεται σε περιορισμούς λόγω των υλικών κατασκευής [9]. Η αντίδραση SMR συνήθως λειτουργεί με υψηλή θερμική απόδοση της τάξης του 80-85%, με βάση την ανώτερη θερμογόνο δύναμη των καυσίμων [8,9]. Επιπλέον, η SMR δεν απαιτεί οξυγόνο, έχει τη χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας σε σχέση με τις διεργασίες της Μερικής Οξειδωσης (POX) και Αυτοθερμικής Αναμόρφωσης (ATR) και παράγει αέριο σύνθεσης με τη μεγαλύτερη αναλογία H<sub>2</sub>/CO σε σχέση με τις άλλες δύο διεργασίες [8,9]. Ωστόσο, από τις τρεις διεργασίες η SMR έχει τις μεγαλύτερες εκπομπές [8]. Ο λόγος H<sub>2</sub>/CO είναι συνήθως μεταξύ 3.5 και 5.5 στο αναμορφωμένο προϊόν [9]. Η SMR είναι τυπικά η προτιμώμενη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου στη βιομηχανία [8]. Για την περαιτέρω αύξηση της παραγωγής υδρογόνου χρησιμοποιείται επιπλέον ένας ή δύο αντιδραστήρες, όπου πραγματοποιείται η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (Water-Gas Shift, WGS) [8,11,17]. Η διεργασία αυτή αναλύεται παρακάτω σε ξεχωριστή ενότητα.

### Μερική Οξείδωση (POX)

Μία θεμελιωδώς διαφορετική μέθοδος παραγωγής υδρογόνου από φυσικό αέριο είναι μέσω της μερικής οξείδωσης (Partial Oxidation, POX). Η αντίδραση είναι εξώθερμη, σε αντίθεση με την έντονα ενδόθερμη αντίδραση SMR. Με την καύση του φυσικού αερίου με περιορισμένη παροχή οξυγόνου, τα προϊόντα της αντίδρασης είναι H<sub>2</sub> και CO, όπως φαίνεται στην Εξίσωση (1-3). Η POX μπορεί θεωρητικά να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε υδρογονάνθρακα, επομένως είναι μία μέθοδος κατάλληλη για μία ποικιλία πρώτων υλών [8,9].



Για το φυσικό αέριο η αντίδραση γίνεται:



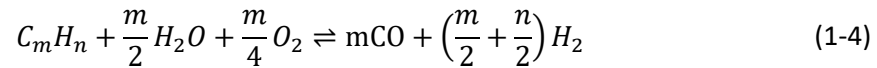
Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης δεν απαιτείται καταλύτης και η μέθοδος αυτή είναι πιο ανεκτική στο θείο από τις άλλες διεργασίες. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες με μερικό σχηματισμό αιθάλης. Η μη καταλυτική μερική οξείδωση των υδρογονανθράκων παρουσία οξυγόνου τυπικά συμβαίνει σε θερμοκρασίες φλόγας 1300–1500 °C για να εξασφαλιστεί η πλήρης μετατροπή και να μειωθεί ο σχηματισμός αιθάλης. Στο σύστημα μερικής οξείδωσης μπορούν να προστεθούν καταλύτες για τη μείωση των θερμοκρασιών λειτουργίας. Ωστόσο, λόγω της εξώθερμης φύσης της αντίδρασης, αποδεικνύεται δύσκολος ο έλεγχος της θερμοκρασίας εξαιτίας του σχηματισμού κωκ και θερμών περιοχών. Η POX παράγει αέριο σύνθεσης με χαμηλότερη αναλογία H<sub>2</sub>/CO (1:1 έως 2:1) και ευνοεί τη σύνθεση υδρογονανθράκων, όπως σε αντιδραστήρες Fischer-Tropsch. Με το μεθάνιο ως καύσιμο, οι θερμικές αποδόσεις των αντιδραστήρων POX είναι 60-75%, με βάση την ανώτερη θερμογόνο δύναμη [8].

Τόσο η διεργασία POX όσο και η ATR που θα αναλυθεί παρακάτω, δεν απαιτούν μία εξωτερική πηγή θερμότητας όπως η SMR. Ωστόσο, απαιτούν μία ακριβή και πολύπλοκη μονάδα διαχωρισμού αέρα για την τροφοδοσία καθαρού οξυγόνου στον αντιδραστήρα, διαφορετικά το αέριο προϊόν αραιώνεται με άζωτο [8]. Όταν το άζωτο είναι επιθυμητό στο ρεύμα εξόδου, χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες με εμφύσηση αέρα (air-blown reactors), όπως για παράδειγμα κατά την παραγωγή αμμωνίας. Υπάρχουν διάφορες διαθέσιμες τεχνολογίες για το διαχωρισμό αέρα. Ωστόσο, αν απαιτείται καθαρότητα οξυγόνου >99.99%, ο διαχωρισμός αέρα κρυογενικά είναι η μοναδική επιλογή [9,19].

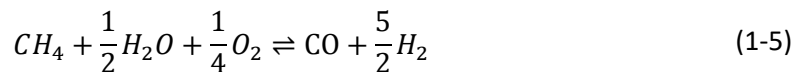


### Αυτοθερμική Αναμόρφωση (ATR)

Η αυτοθερμική αναμόρφωση (Autothermal Reforming, ATR) είναι ο συνδυασμός των διεργασιών POX και SMR σε έναν αντιδραστήρα. Το φυσικό αέριο οξειδώνεται μερικώς σε μία ζώνη καύσης (ή θερμική ζώνη), ενώ ο ατμός εγχέεται στη καταλυτική ζώνη SMR. Ως εκ τούτου, και οι δύο αντιδράσεις πραγματοποιούνται ταυτόχρονα [8,9,20]. Η συνολική αντίδραση που πραγματοποιείται σε ένα αντιδραστήρα ATR είναι [8]:



Για το μεθάνιο η αντίδραση γίνεται:



Όπως προαναφέρθηκε, η ATR απαιτεί παροχή καθαρού οξυγόνου, καθώς επίσης και μία καταλυτική κλίση στο τμήμα αναμόρφωσης ατμού του αντιδραστήρα [9]. Για την ATR χρησιμοποιούνται παρόμοιοι καταλύτες όπως και για την αναμόρφωση μεθανίου με ατμό [11]. Το βασικό πλεονέκτημα της διεργασίας αυτής είναι ότι η θερμότητα που παράγεται από την αντίδραση POX παρέχεται στην ενδόθερμη αντίδραση SMR, οδηγώντας σε μία θερμικά ουδέτερη διεργασία. Έτσι, δεν απαιτείται η παροχή θερμότητας από κάποια εξωτερική πηγή [8,9,11]. Επομένως, το προφίλ θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα χαρακτηρίζεται από μία απότομη άνοδο στην θερμική ζώνη και στη συνέχεια η θερμοκρασία μειώνεται σταθερά στην καταλυτική ζώνη λόγω της ενδόθερμης αντίδρασης [8]. Επιπλέον, δεδομένου ότι η οξείδωση λαμβάνει χώρα εντός του αντιδραστήρα, δεν παράγονται καυσαέρια, με αποτέλεσμα να μη δημιουργούνται τοπικές εκπομπές [9,11].

Οι αντιδραστήρες ATR λειτουργούν συνήθως σε θερμοκρασίες μεταξύ 900-1150 °C και πιέσεις από 1 έως 80 bar [9]. Η πίεση λειτουργίας είναι χαμηλότερη από εκείνη της αντίδρασης POX. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της διεργασίας αυτής έναντι της SMR είναι ότι μπορεί να σταματήσει και να εκκινηθεί ξανά πολύ γρήγορα. Επιπλέον, παράγει μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου απ' ό,τι η διεργασία POX ξεχωριστά. Για τη σωστή λειτουργία της ATR, τόσο ο λόγος οξυγόνου καυσίμου όσο και ο λόγος ατμού προς άνθρακα θα πρέπει να ελέγχονται συνεχώς. Με αυτόν τον τρόπο, ελέγχεται η θερμοκρασία της αντίδρασης και η σύσταση του αέριου προϊόντος, ενώ αποτρέπεται ο σχηματισμός κωκ. Για το μεθάνιο, η ATR δίνει συγκρίσιμη θερμική απόδοση με αυτή των αντιδραστήρων POX, δηλαδή 60-75% με βάση την ανώτερη θερμογόνο δύναμη των καυσίμων. Η απόδοση αυτή είναι ελαφρώς μικρότερη από εκείνη των αντιδραστήρων SMR [8].

### Άλλοι αντιδραστήρες αναμόρφωσης

- Αντιδραστήρες με Μembrάνες

Κατά την παραγωγή υδρογόνου σε αντιδραστήρες με μεμβράνες (Membrane Reactors), λαμβάνει χώρα μία χημική αντίδραση, όπου είτε το H<sub>2</sub> είτε το CO<sub>2</sub> απομακρύνονται επιλεκτικά διαμέσου μίας μεμβράνης. Αυτό μετατοπίζει την ισορροπία των αντιδράσεων, γεγονός που οδηγεί σε υψηλότερη μετατροπή ή/και επιτρέπει την αναμόρφωση του υδρογόνου σε ηπιότερες θερμοκρασιακές συνθήκες. Οι χημικές αντιδράσεις μπορεί να είναι οι SMR, POX ή ATR που αναφέρθηκαν παραπάνω. Οι αντιδραστήρες που επιλεκτικά αφαιρούν το H<sub>2</sub> έχουν μεγαλύτερη επίδραση στη μετατροπή της αντίδρασης σε σύγκριση με τους αντιδραστήρες που δρουν επιλεκτικά ως προς το CO<sub>2</sub>. Έτσι, η έρευνα

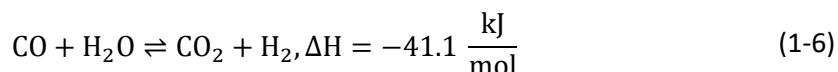
έχει επικεντρωθεί στους πρώτους. Οι αντιδραστήρες μεμβράνης βρίσκονται ακόμα υπό ανάπτυξη και δεν είναι διαθέσιμοι εμπορικά [9].

- *Παραγωγή υδρογόνου με ενισχυμένη ρόφηση*

Η παραγωγή υδρογόνου με ενισχυμένη ρόφηση (Sorption-enhanced hydrogen production) αφορά τη χρήση προσροφητικών μέσων στον αντιδραστήρα, όπως CaO, για την επιλεκτική απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> και την παραγωγή υδρογόνου υψηλής καθαρότητας [21]. Παρόμοια με τους αντιδραστήρες μεμβράνης, αυτό οδηγεί στη μετατόπιση της χημικής ισορροπίας της αντίδρασης σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier. Σε σύγκριση με τις συμβατικές διεργασίες, μπορούν να επιτευχθούν υψηλές μετατροπές H<sub>2</sub> (~95% σε ξηρή βάση) σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασιακές συνθήκες (περίπου 650 °C), χωρίς την ανάγκη για πολλαπλούς αντιδραστήρες WGS και επακόλουθα στάδια καθαρισμού [9,21]. Η ενισχυμένη ρόφηση για την παραγωγή υδρογόνου συνδυάζει καταρχήν την παραδοσιακή παραγωγή υδρογόνου (SMR, POX, ATR) με τον καθαρισμό του υδρογόνου με τη μέθοδο PSA (Pressure Swing Adsorption) [9]. Ωστόσο, με τη χρήση της τεχνολογίας SE-SMR, η καθαρότητα του υδρογόνου παραμένει χαμηλή για ορισμένες εφαρμογές, όπως τη χρήση του σε κελιά καυσίμου. Έτσι, απαιτείται η εγκατάσταση μίας μονάδας καθαρισμού του υδρογόνου, όπως η PSA ή ο διαχωρισμός με μεμβράνες για την αύξηση της καθαρότητας του [21]. Η τεχνολογία παραγωγής υδρογόνου με ενισχυμένη ρόφηση βρίσκεται επίσης υπό ανάπτυξη και δεν χρησιμοποιείται ακόμα εμπορικά [9].

#### 1.4.1.3 Μετατόπιση του Υδραερίου (WGS)

Δεδομένου ότι και οι τρεις κυριότερες διεργασίες αναμόρφωσης (SMR, POX, ATR) παράγουν μεγάλες ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα, χρησιμοποιείται στη συνέχεια ένας ή δύο αντιδραστήρες μετατόπισης του υδραερίου (Water-Gas Shift, WGS) για την αύξηση της παραγωγής υδρογόνου. Συνήθως χρησιμοποιείται ένας αντιδραστήρας WGS υψηλής θερμοκρασίας και ένας χαμηλής θερμοκρασίας [8,9,11,17]. Η αντίδραση WGS είναι:



Η ενθαλπία της αντίδρασης αναφέρεται σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος με τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης στην αέρια φάση [8]. Η αντίδραση είναι ελαφρώς εξώθερμη και ελέγχεται από την ισορροπία [9]. Τυπικά, υψηλές θερμοκρασίες είναι επιθυμητές για την επίτευξη γρήγορων κινητικών, αλλά οδηγούν σε μεγάλη εκλεκτικότητα του CO στην ισορροπία και μειωμένη παραγωγή υδρογόνου, λόγω θερμοδυναμικών περιορισμών. Εξαιτίας αυτού η διεργασία πραγματοποιείται συνήθως σε δύο στάδια, μία αντίδραση σε υψηλή θερμοκρασία (HT WGS) και μία σε χαμηλή θερμοκρασία (LT WGS), για τη μείωση της περιεκτικότητας του CO [8,9]. Στην HT WGS, το μοριακό κλάσμα του CO μειώνεται τυπικά από 10-13% σε 2-3% και η θερμοκρασία εισόδου είναι μεταξύ 350-550 °C. Στη LT WGS, η συγκέντρωση του CO μειώνεται περαιτέρω σε 0.2-0.4% σε θερμοκρασίες 190-250 °C. Στους αντιδραστήρες WGS υψηλής θερμοκρασίας χρησιμοποιείται συνήθως καταλύτης σιδήρου (Fe-Cr), ενώ στους αντιδραστήρες χαμηλής θερμοκρασίας ένας καταλύτης χαλκού (Cu-Zn) [8,11,22]. Το κατώτατο όριο για τη θερμοκρασία, περίπου 200 °C, τίθεται λόγω του σημείου δρόσου του νερού στις συνθήκες λειτουργίας. Η συμπύκνωση του νερού μπορεί να βλάψει τους καταλύτες στους αντιδραστήρες WGS [9]. Οι αντιδραστήρες WGS είναι συνδεδεμένοι σε σειρά και λειτουργούν αδιαβατικά [17].

Η προσθήκη του αντιδραστήρα WGS χαμηλής θερμοκρασίας επηρεάζει τη σύσταση του αερίου σύνθεσης, καθώς το κλάσμα μάζας του CO ελαττώνεται, ενώ αυτό του CO<sub>2</sub> αυξάνεται. Στην περίπτωση της διεργασίας SMR με LT WGS, η υψηλότερη μετατροπή του CO μεταφράζεται σε μείωση της

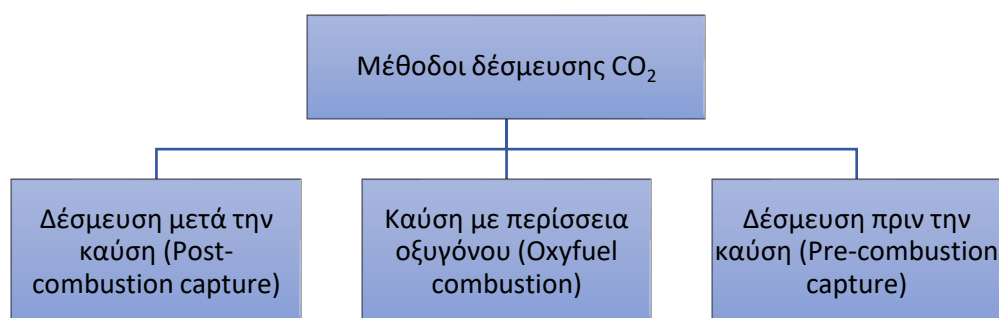
απαιτούμενης ποσότητας της τροφοδοσίας ανά μονάδα παραγόμενου υδρογόνου. Ωστόσο, στο τέλος του σταδίου καθαρισμού του υδρογόνου, το ρεύμα καυσαερίων (tail gas stream) που περιέχει το CO που δεν αντέδρασε, καίγεται με ορισμένη ποσότητα καυσίμου στον κλίβανο SMR. Όσο περισσότερο CO μετατρέπεται σε υδρογόνο, τόσο χαμηλότερη είναι η θερμογόνος δύναμη του ρεύματος καυσαερίων. Έτσι, θα πρέπει να καεί μεγαλύτερη ποσότητα καυσίμου στον κλίβανο SMR. Όσον αφορά την καθαρή απόδοση, αυτά τα δύο αποτελέσματα αλληλοαναιρούνται [11].

#### 1.4.2 Παραγωγή υδρογόνου από άλλες πηγές

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από διάφορες μεθόδους πέρα από τις διεργασίες επεξεργασίας του φυσικού αερίου. Συγκεκριμένα, μπορεί να παραχθεί από άλλα καύσιμα μέσω της διεργασίας της αεριοποίησης και της πυρόλυσης. Επιπλέον, δύναται να παραχθεί από τη διεργασία αεριοποίησης βιομάζας, ενώ ακόμη βιολογικό υδρογόνο παράγεται με τις διεργασίες της φωτόλυσης και της ζύμωσης. Τέλος, το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από τη διάσπαση του νερού με ηλεκτρόλυση. Αναλυτικές πληροφορίες για τις μεθόδους αυτές δίνονται στο Παράρτημα Ι.

### 1.5 Διεργασίες δέσμευσης CO<sub>2</sub>

Γενικά, υπάρχουν τρεις μέθοδοι για τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, οι οποίες κατηγοριοποιούνται ανάλογα με την τεχνολογία καύσης.



Σχήμα 1-6. Μέθοδοι δέσμευσης CO<sub>2</sub> ανάλογα με την τεχνολογία καύσης.

#### Δέσμευση μετά την καύση (Post-combustion capture)

Η δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση είναι μία διεργασία αντίστοιχη της αποθείωσης και περιλαμβάνει την αφαίρεση του CO<sub>2</sub> από το καυσαέριο που παράγεται μετά την καύση. Τυπικά για την καύση χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο αέρας, με αποτέλεσμα το παραγόμενο ρεύμα καυσαερίων να έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε άζωτο. Οι διαθέσιμες τεχνολογίες για τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση είναι [23]:

- Χημική απορρόφηση
- Φυσική απορρόφηση
- Διαχωρισμός με μεμβράνες
- Προσρόφηση σε κλίνες
- Κρυογενικός διαχωρισμός

Τόσο με τη μέθοδο της φυσικής απορρόφησης όσο και με το διαχωρισμό με μεμβράνες δεν επιτυγχάνεται μεγάλος βαθμός καθαρισμού και συχνά χρησιμοποιούνται ως αρχικό στάδιο

ακολουθούμενες από άλλες διεργασίες καθαρισμού [24]. Η συνήθης επιλογή για δέσμευση CO<sub>2</sub> μετά την καύση είναι η διεργασία της χημικής απορρόφησης, η οποία είναι μία ώριμη διεργασία από άποψη θεωρητικής μελέτης αλλά και βιομηχανικής εφαρμογής [23,24].

Η δέσμευση μετά την καύση αποτελεί την περίπτωση δέσμευσης CO<sub>2</sub> από το ρεύμα εξόδου από το φούρνο πρόσδοσης θερμότητας στον αντιδραστήρα SMR. Ωστόσο, στην παρούσα εργασία δεν προσομοιώνεται η περίπτωση αυτή.

#### *Καύση με περίσσεια οξυγόνου (Oxyfuel combustion)*

Το βασικό μειονέκτημα των τεχνολογιών που εφαρμόζονται μετά την καύση είναι ο μεγάλος βαθμός αραίωσης των υπολοίπων αερίων σε άζωτο, με αποτέλεσμα να απαιτείται πολύ μεγάλο μέγεθος εξοπλισμού. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί αν η καύση γίνεται με καθαρό οξυγόνο αντί με αέρα. Η καύση ορυκτών καυσίμων σε ατμόσφαιρα οξυγόνου οδηγεί σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες-έως και 3500 °C. Το ρεύμα καυσαερίων περιέχει κυρίως CO<sub>2</sub> και νερό. Ενδέχεται να περιέχει και άλλα προϊόντα της καύσης όπως όπως NO<sub>x</sub> και SO<sub>x</sub>, ανάλογα με το καύσιμο που χρησιμοποιείται. Μετά την υγροποίηση του νερού το απαέριο περιέχει διοξείδιο του άνθρακα σε συγκεντρώσεις 80-98% ανάλογα με τον τύπο του καυσίμου. Έπειτα το CO<sub>2</sub> αποστέλλεται για συμπίεση, αφυδάτωση και αποθήκευση. Η βασική ενεργειακή απαίτηση στη συγκεκριμένη μέθοδο προκύπτει εξαιτίας της διεργασίας κρυογενικού διαχωρισμού του αέρα για τη λήψη οξυγόνου υψηλής καθαρότητας [23,24]. Η μέθοδος αυτή είναι εκτός του σκοπού της παρούσας διπλωματικής και για το λόγο αυτό δεν αναλύεται περαιτέρω.

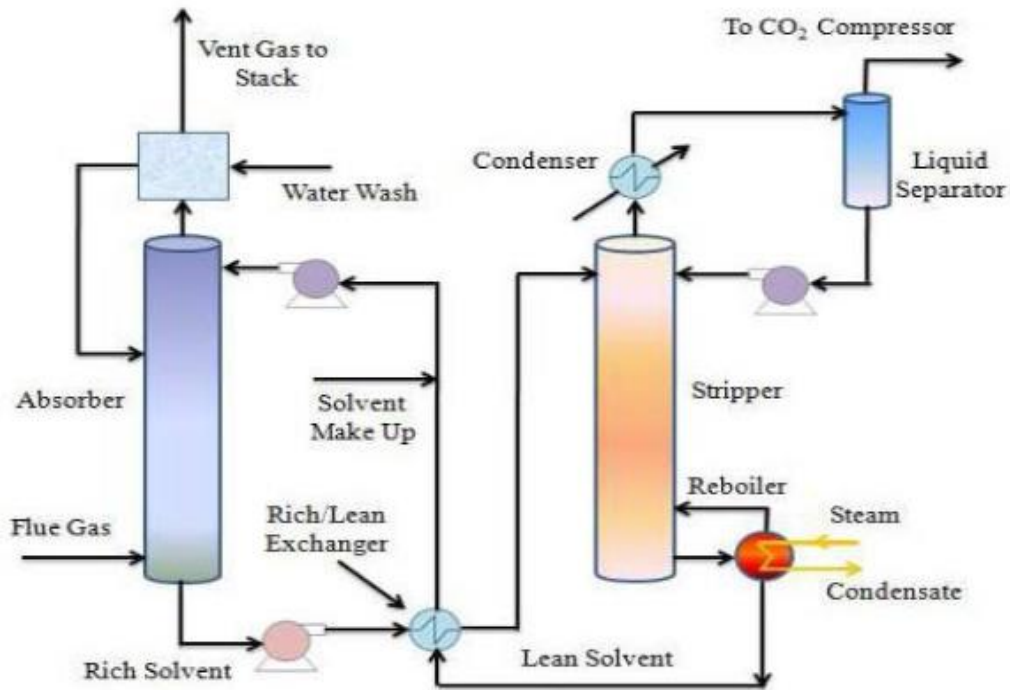
#### *Δέσμευση πριν την καύση (Pre-combustion capture)*

Η περίπτωση αυτή αποτελεί ακριβώς την περίπτωση που προσομοιώνεται στην παρούσα εργασία. Συγκεκριμένα, η δέσμευση πριν την καύση περιλαμβάνει την αντίδραση του καυσίμου με ατμό, με σκοπό την παραλαβή αερίου σύνθεσης, που αποτελείται κυρίως από CO και H<sub>2</sub>. Στη συνέχεια, ακολουθεί η αντίδραση water-gas shift για την παραγωγή CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>. Το υδρογόνο και το διοξείδιο μπορούν να διαχωριστούν με χημική ή φυσική απορρόφηση ή με προσρόφηση με αλλαγή της πίεσης, και το καθαρό CO<sub>2</sub> στη συνέχεια συμπιέζεται και στέλνεται για αποθήκευση. Στην περίπτωση που είναι επιθυμητή η παραγωγή καθαρού υδρογόνου ακολουθεί άλλη μία διεργασία για την αύξηση της καθαρότητας του. Το ρεύμα του υδρογόνου αποθηκεύεται για χρήση ή καίγεται για την παραγωγή ηλεκτρισμού [23,24].

Στην παρούσα εργασία μελετάται η χημική απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα από το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα WGS χαμηλής θερμοκρασίας. Η μέθοδος της χημικής απορρόφησης παρουσιάζεται αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

#### 1.5.1 Περιγραφή διεργασίας χημικής απορρόφησης CO<sub>2</sub> από ρεύμα απαερίων

Παρακάτω απεικονίζεται ένα τυπικό διάγραμμα ροής μίας διεργασίας χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από ρεύμα απαερίων.



Σχήμα 1-7. Γενικό διάγραμμα ροής διεργασίας χημικής απορρόφησης για τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα [24].

Τυπικά το ρεύμα απαερίων πλούσιο σε CO<sub>2</sub> βρίσκεται σε θερμοκρασία περίπου 120 °C. Έπειτα, το ρεύμα αυτό υφίσταται μία διεργασία scrubbing για την απομάκρυνση του διοξειδίου του θείου και αφού ψυχθεί τυπικά σε θερμοκρασία 40-50 °C εισέρχεται στη βάση της στήλης απορρόφησης και ρέει κατ' αντιστροφή με το ρεύμα του διαλύτη. Η πιο μελετημένη κατηγορία διαλυτών για διεργασίες χημικής απορρόφησης είναι οι αλκανολαμίνες, με συνηθέστερη τη μονοαιθανολαμίνη (MEA). Συνήθως χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα αμίνης 30% wt. MEA, το οποίο εισάγεται στην κορυφή της στήλης απορρόφησης με λόγο ανθράκωσης 0.2-0.3 και θερμοκρασία 40 °C. Το διάλυμα της αμίνης πλούσιο σε CO<sub>2</sub> εξέρχεται από τον πυθμένα της στήλης με λόγο ανθράκωσης κοντά στο 0.5. Σημειώνεται ότι για διαλύματα πρωτοταγών και δευτεροταγών αμινών το 0.5 είναι ο μέγιστος λόγος ανθράκωσης εξόδου που μπορεί να επιτευχθεί. Ως λόγος ανθράκωσης (loading),  $a_{CO_2}$ , ορίζεται ο λόγος των μοριακών ροών ή κλασμάτων όλων των ειδών που φέρουν CO<sub>2</sub> προς όλα τα είδη που φέρουν το διαλύτη στην υγρή φάση. Στην περίπτωση χρήσης μίγματος αμινών, στον παρανομαστή αντικαθίσταται το άθροισμα των μοριακών ροών όλων των ειδών που φέρουν και τις δύο αμίνες στην υγρή φάση.

Στην περίπτωση της MEA:

$$a_{CO_2} = \frac{x_{CO_2_{tot}}}{x_{MEA_{tot}}} = \frac{x_{CO_2_{dis}} + x_{HCO_3^-} + x_{CO_3^{2-}} + x_{MEACOO^-}}{x_{MEA} + x_{MEA^+} + x_{MEACOO^-}} \quad (1-7)$$

Κατά κανόνα οι στήλες απορρόφησης και απογύμνωσης περιέχουν πληρωτικό υλικό για τη μεγιστοποίηση της επιφάνειας επαφής αερίου-υγρού και την επίτευξη μεγαλύτερης απορρόφησης. Αυτό οδηγεί σε μεγαλύτερη πτώση πίεσης στη στήλη απορρόφησης και στην αύξηση του φορτίου του αναβραστήρα στη στήλη απογύμνωσης, λόγω της μεγαλύτερης δέσμευσης CO<sub>2</sub> και της μεγαλύτερης ενέργειας που απαιτείται για την αναγέννηση της αμίνης. Τυπικά, η πτώση πίεσης στη στήλη απορρόφησης είναι 10 kPa, η οποία αντισταθμίζεται με τη χρήση ενός συμπιεστή (flue gas blower) πριν την στήλη [23,24].

Στην κορυφή της στήλης απορρόφησης λειτουργεί συνήθως ένα τμήμα έκπλυσης με νερό, για την επαναφορά στη στήλη ατμών διαλύτη που έχουν παρασυρθεί. Αναλυτικότερα, το αέριο ρεύμα απαλλαγμένο από διοξείδιο από την κορυφή της στήλης απορρόφησης εισέρχεται στη βάση της στήλης έκπλυσης και έρχεται σε επαφή κατ' αντιρροή με νερό. Το ρεύμα αυτό του καθαρού νερού επιτελεί δύο ρόλους. Επαναφέρει όση αμίνη έχει παρασυρθεί στην κορυφή της στήλης απορρόφησης και συμπληρώνεται όσο νερό χάνεται με τους εξερχόμενους ατμούς στα αέρια ρεύματα εξόδου από τον πύργο έκπλυσης και το δοχείο αναρροής της στήλης απογύμνωσης. Σημειώνεται ότι η στήλη έκπλυσης αν και δεν κρίνεται απαραίτητη είναι καλό να υπάρχει, ιδιαίτερη κατά την επιλογή της ΜΕΑ ως διαλύτη, η οποία είναι αρκετά πτητική [24].

Το ρεύμα του διαλύτη πλούσιο σε CO<sub>2</sub> εξέρχεται από τον πυθμένα της στήλης απορρόφησης και τροφοδοτείται σε αντλία, όπου παρέχεται το κατάλληλο ενεργειακό ύψος. Συγκεκριμένα, συμπιέζεται σε πίεση κοντά στην πίεση κορεσμού στη θερμοκρασία εισόδου στη στήλη απογύμνωσης. Με αυτόν τον τρόπο, αποφεύγεται η διαρροή όξινου αερίου στον εναλλάκτη θερμότητας που προηγείται της στήλης απογύμνωσης.

Συνήθως μετά την αντλία ακολουθεί ένα στάδιο φίλτρανης για την απομάκρυνση μορίων θειούχου σιδήρου, που ενδεχομένως υπάρχουν στο ρεύμα τροφοδοσίας, είτε προκύπτουν από διάβρωση. Το στάδιο αυτό περιλαμβάνει διάφορα είδη μηχανικών φίλτρων, όπως σακκόφιλτα. Επιπλέον, απαιτείται μία κλίση ενεργού άνθρακα, όπου αφαιρούνται επιλεκτικά τα προϊόντα υποβάθμισης της αμίνης. Το στάδιο αυτό δεν απεικονίζεται στο διάγραμμα ροής.

Έπειτα, το ρεύμα της ανθρακωμένης αμίνης εισέρχεται σε εναλλάκτη θερμότητας, όπου ανταλλάσσει θερμότητα με το θερμό ρεύμα που εξέρχεται από τον αναβραστήρα της στήλης απογύμνωσης. Ο εναλλάκτης λειτουργεί συνήθως κατ' αντιρροή με θερμοκρασιακή προσέγγιση  $\Delta T_{\min} = 10$  °C μεταξύ της εισόδου του θερμού ρεύματος και της εξόδου του ψυχρού ρεύματος.

Μετά τον εναλλάκτη θερμότητας, το ρεύμα της αμίνης πλούσιο σε CO<sub>2</sub> βρίσκεται πρακτικά σε κατάσταση κορεσμένου υγρού και τροφοδοτείται στη δεύτερη βαθμίδα της στήλης απογύμνωσης. Εκεί, αντιστρέφονται οι αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν στη στήλη απορρόφησης και πραγματοποιείται η αναγέννηση του διαλύτη. Αυτό επιτυγχάνεται με την παροχή θερμότητας στον αναβραστήρα της στήλης απογύμνωσης, που αποτελεί την κύρια απαίτηση σε ενέργεια της συνολικής διεργασίας. Ο αναγεννητής συνήθως λειτουργεί σε υψηλότερη πίεση από τη στήλη απορρόφησης και στο εύρος 1.5-1.8 atm. Η αύξηση της πίεσης συνεπάγεται και αύξηση της θερμοκρασίας στη στήλη, η οποία λειτουργεί τυπικά στο εύρος 110-120 °C. Στις συνθήκες αυτές αυξάνεται η διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα στην αέρια φάση σε σχέση με το νερό.

Στην κορυφή της στήλης απογύμνωσης λειτουργεί συμπυκνωτήρας, ο οποίος ψύχει τους ατμούς στους 40 °C και στη συνέχεια το εξερχόμενο ρεύμα εισάγεται σε δοχείο αναρροής. Το ρεύμα πλούσιο σε νερό και αμίνη επιστρέφει στη στήλη ως αναρροή, η οποία εισέρχεται πάνω από την πρώτη βαθμίδα της στήλης. Αντίθετα, το ρεύμα του «καθαρού» διοξειδίου του άνθρακα που εξέρχεται από το δοχείο αναρροής υφίσταται σταδιακή συμπίεση και αφυδάτωση για την απομάκρυνση των υδρατμών. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται έως η καθαρότητα του CO<sub>2</sub> να είναι 99.9 % και σε πιέσεις έως 150 bar, ώστε να τηρούνται οι προδιαγραφές μεταφοράς του διοξειδίου του άνθρακα σε αγωγό σε υπερκρίσιμη κατάσταση [23]. Η μονάδα συμπίεσης-αφυδάτωσης CO<sub>2</sub> δεν προσομοιώνεται στην παρούσα εργασία.

Τέλος, όπως προαναφέρθηκε, το ρεύμα του καθαρού διαλύτη που εξέρχεται από τον πυθμένα του αναγεννητή εισάγεται σε εναλλάκτη θερμότητας για τη θέρμανση του ρεύματος τροφοδοσίας στη στήλη. Στη συνέχεια, αναμιγνύεται με το ρεύμα εξόδου από τον πυθμένα της στήλης έκπλυσης και



περνά από ψυκτήρα, όπου το επαναφέρει στην επιθυμητή θερμοκρασία των 40 °C πριν την είσοδο στη στήλη απορρόφησης.

#### 1.5.2 Χημική απορρόφηση CO<sub>2</sub> από ρεύμα πλούσιο σε υδρογόνο

Στην περίπτωση μονάδας παραγωγής υδρογόνου από φυσικό αέριο, η διεργασία δέσμευσης CO<sub>2</sub> από το ρεύμα πλούσιο σε υδρογόνο είναι σχεδόν η ίδια με ορισμένες μικρές διαφορές. Συγκεκριμένα, το αέριο ρεύμα εξόδου από τον αντιδραστήρα WGS χαμηλής θερμοκρασίας αποτελεί την τροφοδοσία για την διεργασία δέσμευσης CO<sub>2</sub> και βρίσκεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 200 °C και πίεση κοντά στα 20 bar. Το ρεύμα αυτό εκτονώνεται σε χαμηλότερη πίεση με τη χρήση μίας βαλβίδας εκτόνωσης. Η πίεση εξόδου από τη βαλβίδα είναι κατά περίπου 0.1 atm μεγαλύτερη από την πίεση λειτουργίας της στήλης απορρόφησης για την αντιστάθμιση της πτώσης πίεσης κατά μήκος της στήλης, όπως περιγράφηκε παραπάνω. Έπειτα, το θερμό ρεύμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογόνο ψύχεται σε εναλλάκτη θερμότητας έως μία θερμοκρασία όσο το δυνατόν χαμηλότερη, δεδομένης της ροής νερού στο ρεύμα τροφοδοσίας. Περαιτέρω ψύξη σε θερμοκρασία κοντά στους 40 °C μπορεί να επιτευχθεί με συμπύκνωση και αφαίρεση του νερού σε δοχείο flash [22]. Στη συνέχεια ακολουθείται η ίδια διαδικασία για τη δέσμευση του CO<sub>2</sub>, όπως περιγράφηκε παραπάνω.

Σημειώνεται ότι στην περίπτωση μας, από την κορυφή του πύργου έκπλυσης εξέρχεται το ρεύμα πλούσιο σε υδρογόνο, το οποίο στη συνέχεια τροφοδοτείται σε μονάδα PSA για την αύξηση της καθαρότητας του.

#### 1.5.3 Κριτήρια επιλογής διαλύτη

Στις διεργασίες χημικής απορρόφησης ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης θα πρέπει να πληροί ορισμένα κριτήρια. Οι σημαντικότεροι παράγοντες που καταδεικνύουν την καταλληλότητα ενός διαλύτη συνοψίζονται παρακάτω [23–25]:

1. Ρυθμός απορρόφησης: Υψηλός ρυθμός απορρόφησης συνεπάγεται μειωμένο ύψος της στήλης απορρόφησης και κατ' επέκταση μικρότερο κόστος της μονάδας. Ο ρυθμός απορρόφησης σχετίζεται κυρίως με τις κινητικές των αντιδράσεων.
2. Ικανότητα απορρόφησης: Είναι σημαντικό ο διαλύτης να μπορεί να απορροφήσει υψηλά ποσά διοξειδίου του άνθρακα, δηλαδή το CO<sub>2</sub> να εμφανίζει μεγάλη διαλυτότητα στο διαλύτη. Με τον τρόπο αυτό χρησιμοποιείται μικρότερη ποσότητα διαλύτη.
3. Ενθαλπία απορρόφησης του διαλύτη: Είναι επιθυμητό η ενθαλπία απορρόφησης να είναι χαμηλή, διότι κατά την αντιστροφή των αντιδράσεων στη στήλη απογύμνωσης απαιτείται μικρότερη ποσότητα ατμού και έτσι το λειτουργικό κόστος είναι χαμηλότερο.
4. Πτητικότητα του διαλύτη: Η πτητικότητα του διαλύτη είναι ένας σημαντικός παράγοντας που σχετίζεται τόσο με οικονομικά όσο και με περιβαλλοντικά ζητήματα. Προτιμώνται διαλύτες με χαμηλή τάση ατμών για την μείωση των απωλειών διαλύτη με το εξερχόμενο αέριο. Γι' αυτό το λόγο, συνήθως στην κορυφή του πύργου απορρόφησης λειτουργεί στήλη έκπλυσης για την επαναφορά του πτητικού διαλύτη.
5. Σταθερότητα του διαλύτη: Ο παράγοντας αυτός είναι σημαντικός για την αποφυγή ανεπιθύμητων αντιδράσεων, όπως η θερμική και οξειδωτική υποβάθμιση του διαλύτη. Σημειώνεται ότι οι αμίνες υποβαθμίζονται με τον καιρό και ένας υψηλός ρυθμός υποβάθμισης συνεπάγεται μεγαλύτερο λειτουργικό κόστος.

6. Αφρισμός, ιξώδες και δημιουργία ιζημάτων: Για την ομαλή λειτουργία των στηλών θα πρέπει ο διαλύτης να μην προκαλεί αφρισμό στη στήλη, να έχει χαμηλό ιξώδες και να μη δημιουργεί ιζήματα.
7. Διάβρωση του εξοπλισμού: Είναι σημαντικό ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης να μην προκαλεί διάβρωση στον εξοπλισμό.
8. Τιμή του διαλύτη: Το κόστος του διαλύτη θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερο.
9. Τοξικότητα: Η χρήση ενός διαλύτη τοξικού προς το περιβάλλον είναι απαγορευτική.

#### 1.5.4 Υποψήφιοι διαλύτες για τη διεργασία χημικής απορρόφησης CO<sub>2</sub>

Οι πιο διαδεδομένοι χημικοί διαλύτες είναι υδατικά διαλύματα αλκανολαμινών, οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω σε τρεις κατηγορίες: (α) τις πρωτοταγείς αμίνες (RNH<sub>2</sub>), συμπεριλαμβανομένης της μονοαιθανολαμίνης (MEA) και της διαιθυλενογλυκολαμίνης (DGA), (β) τις δευτεροταγείς αμίνες (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>NH), στις οποίες συμπεριλαμβάνεται η διαιθανολαμίνη (DEA) και η διισοπροπανολαμίνη (DIPA) και (γ) οι τριτοταγείς αμίνες (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>N), στις οποίες ανήκουν οι τριαιθανολαμίνη (TEA) και η N-μεθυλοδιαιθανολαμίνη (MDEA) [23,25]. Εναλλακτικοί διαλύτες για τη διεργασία της χημικής απορρόφησης είναι διαλύματα αλκαλικών αλάτων αμινοξέων αλλά και ιοντικά υγρά [23]. Στην εργασία αυτή μελετάται η χημική απορρόφηση του CO<sub>2</sub> με αμίνες, καθώς αυτές χρησιμοποιούνται κατά κόρον.

Ο πιο σημαντικός παράγοντας για την αντιδραστικότητα μίας αμίνης είναι η αλκαλικότητα της. Δεδομένου ότι οι πρωτοταγείς και οι δευτεροταγείς αμίνες είναι ισχυρότερες βάσεις σε σχέση με τις τριτοταγείς, η αντίδραση των τριτοταγών αμινών με το CO<sub>2</sub> είναι πολύ αργή συγκριτικά με την γρήγορη αντίδραση των δευτεροταγών και την ταχύτατη αντίδραση των πρωτοταγών αμινών [23]. Ωστόσο, η θερμότητα αντίδρασης των πρωτοταγών και δευτεροταγών αμινών είναι υψηλότερη, οδηγώντας σε μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας κατά την αναγέννηση τους [23–25]. Επιπλέον, ένα μειονέκτημα των πρωτοταγών και δευτεροταγών αμινών είναι ότι σχηματίζουν σταθερά καρβαμικά άλατα, τα οποία υδρολύονται δύσκολα προς όξινα ανθρακικά ιόντα. Έτσι, απαιτούνται 2 mole αμίνης για κάθε mole CO<sub>2</sub>, οπότε η απορροφητική ικανότητα των αμινών αυτών ως διαλύτες είναι περιορισμένη και συνήθως ο μέγιστος λόγος ανθράκωσης ισούται με 0.5. Αντίθετα, με τις τριτοταγείς αμίνες, λόγω του διαφορετικού μηχανισμού αντίδρασης τους με το CO<sub>2</sub>, μπορεί στοιχειομετρικά να επιτευχθεί η αναλογία 1 mole CO<sub>2</sub> ανά mole αμίνης. Έτσι, τα τελευταία χρόνια μελετάται η προσθήκη μικρών ποσοτήτων πρωτοταγών ή δευτεροταγών αμινών σε διαλύματα τριτοταγών αμινών για το συνδυασμό των πλεονεκτημάτων της εκάστοτε κατηγορίας [23,25].

Η ανάκτηση και η καθαρότητα του CO<sub>2</sub> εξαρτώνται από τη σύσταση του αερίου σύνθεσης και διάφοροι διαλύτες μπορεί να χρησιμοποιηθούν για τον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό του. Παρακάτω αναλύονται οι πιο διαδεδομένες και εμπορικά σημαντικότερες αμίνες για την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα από αέρια ρεύματα.

Η **MEA** είναι ένας ελκυστικός διαλύτης για τη διεργασία της χημικής απορρόφησης σε χαμηλές μερικές πιέσεις διοξειδίου του άνθρακα στο ρεύμα καυσαερίων. Αναλυτικότερα, αντιδρά ταχύτατα με το CO<sub>2</sub> και έχει το χαμηλότερο κόστος σε σχέση με τις υπόλοιπες αμίνες που αναλύονται. Ωστόσο, ως πρωτοταγής αμίνη, απαιτεί υψηλά ποσά ενέργειας για την ανάκτηση της στη στήλη απογύμνωσης, οδηγώντας σε υψηλό λειτουργικό κόστος. Παράλληλα, υπάρχουν λειτουργικά προβλήματα διάβρωσης και απώλειας διαλύτη λόγω του υποβιβασμού της αμίνης. Σημειώνεται ότι η ίδια η MEA δεν είναι διαβρωτική, ωστόσο τα προϊόντα διάσπασης της αλλά και αυτά που προκύπτουν κατά την αντίδραση της με οξυγονούχες ενώσεις, μπορούν να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα διάβρωσης στον εξοπλισμό. Επιπλέον, χρησιμοποιείται σε ποσοστό 10-30% wt. σε διάλυμα με νερό



και ο λόγος ανθράκωσης της κυμαίνεται μεταξύ 0.2-0.35 mol όξινων αερίων/mol MEA για την αποφυγή διάβρωσης. Τέλος, η MEA είναι πολύ βασική, καθώς είναι ισχυρός πρωτονιοδέκτης, με αποτέλεσμα να είναι ιδιαιτέρως αποτελεσματική στη δέσμευση όξινων αερίων και να μπορεί να ικανοποιήσει απαιτητικές ως προς αυτόν τον τομέα προδιαγραφές [23,24].

Η **DEA** είναι μία δευτεροταγής αμίνη με χαμηλό κόστος αγοράς. Συνήθως χρησιμοποιείται σε μίγματα 25-35 % wt. με νερό και με λόγο ανθράκωσης 0.3-0.35 mol όξινων αερίων/mol DEA. Τα προϊόντα διάσπασης της είναι επίσης διαβρωτικά, αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με τη MEA. Ακόμη, η θερμότητα των αντιδράσεων που λαμβάνει μέρος είναι χαμηλότερη σε σχέση με τη MEA, που είναι σημαντικό για τη μείωση του λειτουργικού κόστους. Επιπλέον, έχει χαμηλή τάση ατμών και ως εκ τούτου δεν υπάρχουν μεγάλες απώλειες διαλύτη κατά τη χρήση της. Ωστόσο, η ανάκτηση της με υδροποίηση είναι ιδιαίτερα δύσκολη, διότι αποσταθεροποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση. Τέλος, εμφανίζει μεγαλύτερη δραστικότητα από τη MDEA αλλά μικρότερη από τη πρωτοταγή MEA [24].

Η **MDEA** είναι μία τριτοταγής αμίνη, χρησιμοποιείται κυρίως για τη δέσμευση CO<sub>2</sub> από αέρια ρεύματα υψηλότερης πίεσης και έχει το μεγαλύτερο κόστος από τις αμίνες που παρουσιάζονται [11,24]. Χρησιμοποιείται σε ποσοστό 20-50% wt. σε διάλυμα με νερό και με υψηλούς λόγους ανθράκωσης, καθώς δεν παρουσιάζονται σημαντικά προβλήματα διάβρωσης κατά τη χρήση της. Αξιοσημείωτο είναι ότι σε μίγματα όξινων αερίων, αντιδρά γρηγορότερα με το H<sub>2</sub>S σε σχέση με το CO<sub>2</sub> και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επιλεκτική αφαίρεση υδρόθειου, όταν αυτά συνυπάρχουν στο ρεύμα τροφοδοσίας [24]. Επιπλέον, κατά τη χρήση της, η ενθαλπία των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα είναι μικρότερη συγκριτικά με τις υπόλοιπες αμίνες, οδηγώντας σε μικρότερο κόστος κατά την ανάκτηση της. Ακόμη, παρουσιάζει χαμηλή τάση ατμών, με αποτέλεσμα οι απώλειες σε διαλύτη να είναι λιγοστές. Τέλος, όπως προαναφέρθηκε, ο τριτοταγής χαρακτήρας της την καθιστά λιγότερο δραστική και γι' αυτό μελετάται η χρήση της σε μίγματα με άλλες αμίνες, όπως MEA, DEA και DGA [24,25]. Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια κερδίζει έδαφος η χρήση μίας διαμίνης, της πιπεραζίνης (PZ), ως πρόσθετο σε διάλυμα MDEA [23]. Μελέτες έχουν δείξει ότι η MDEA μπορεί να δεσμεύσει έως και 95% του CO<sub>2</sub> με καθαρότητα πάνω από 99% [26].

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιείται η MEA για τη δέσμευση του CO<sub>2</sub> από το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα WGS χαμηλής θερμοκρασίας. Εξετάζεται, επίσης, η περίπτωση μίγματος MEA-MDEA ως διαλύτη.

## 1.6 Διεργασίες καθαρισμού υδρογόνου

Μετά τη διεργασία δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα, ακολουθεί μία διεργασία για τον καθαρισμό του υδρογόνου (hydrogen purification). Σε πολλές εφαρμογές απαιτείται υδρογόνο υψηλής καθαρότητας και έτσι είναι απαραίτητη μία διεργασία για τον καθαρισμό του. Για παράδειγμα, η χρήση του υδρογόνου σε κελιά καυσίμου απαιτεί καθαρότητα μεγαλύτερη από 99.9% [3,9,27]. Για την αύξηση της καθαρότητας του υδρογόνου οι καλύτερες υποψήφιες τεχνολογίες είναι η προσρόφηση με μεταβολή της πίεσης (Pressure Swing Adsorption, PSA) και ο διαχωρισμός με μεμβράνες (Membrane Separation) [26].

Οι μεμβράνες είναι ιδανικές για εφαρμογές διαχωρισμού καθώς λειτουργούν επιλεκτικά αφήνοντας να διέλθουν μόνο ορισμένα συστατικά. Τα κύρια χαρακτηριστικά των μεμβρανών είναι υψηλή εκλεκτικότητα, μεγάλη ροή, χαμηλό κόστος, μεγάλη μηχανική αντοχή και χημική σταθερότητα. Η κινούσα δύναμη για τη μεταφορά του ρευστού διαμέσου της μεμβράνης είναι η διαφορά στην πίεση. Επί του παρόντος, για τον διαχωρισμό του υδρογόνου η πιο ώριμη τεχνολογία είναι οι πολυμερικές μεμβράνες. Οι μεμβράνες αυτές λειτουργούν σε θερμοκρασία περίπου 100°C και έχουν σχετικά

χαμηλό κόστος. Ωστόσο, οι πολυμερικές μεμβράνες εμφανίζουν χαμηλή εκλεκτικότητα ως προς το υδρογόνο και χαμηλή ροή και έτσι δεν δύναται να παραχθεί υδρογόνο με καθαρότητα 99%. Για το λόγο αυτό, αυτή τη στιγμή βρίσκονται υπό ανάπτυξη πολλές μεμβράνες οι οποίες λειτουργούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι πιο μελετημένες από αυτές για τον καθαρισμό του υδρογόνου είναι οι μεταλλικές μεμβράνες (300-700 °C), οι οποίες είναι συνήθως κατασκευασμένες από παλλάδιο. Οι μεμβράνες παλλαδίου εμφανίζουν πολύ υψηλή εκλεκτικότητα σε υδρογόνο και μπορεί να επιτευχθεί καθαρότητα 99.999%. Ωστόσο, οι προκλήσεις με τις μεμβράνες αυτές είναι η μηχανική αντοχή, η χημική σταθερότητα καθώς και το υψηλό κόστος [26].

Σήμερα, πάνω από το 85% των μονάδων παραγωγής υδρογόνου παγκοσμίως χρησιμοποιούν την τεχνολογία PSA για τον καθαρισμό του υδρογόνου [9]. Κατά τη διεργασία αυτή, το αέριο σύνθεσης διοχετεύεται σε μία στήλη προσρόφησης υπό υψηλή πίεση, όπου προσροφώνται ορισμένες ακαθαρσίες, ενώ το υδρογόνο προσροφάται μόνο σε πολύ μικρό ποσοστό. Όταν το προσροφητικό μέσο κορεστεί, αναγεννάται με μείωση της πίεσης και διοχετεύοντας υδρογόνο για τον καθαρισμό του. Τυπικά, λειτουργούν πολλές στήλες ταυτόχρονα, όπου διαδοχικά πραγματοποιείται η συμπίεση, η προσρόφηση, η αποσυμπίεση και τέλος ο καθαρισμός του προσροφητικού μέσου [3,26]. Έτσι, η διεργασία PSA είναι ημι-συνεχής (semi-continuous) και παράγει ένα ρεύμα υδρογόνου υψηλής καθαρότητας και ένα αέριο ρεύμα (tail gas) που περιέχει CO<sub>2</sub>, άλλες ακαθαρσίες και μικρή ποσότητα υδρογόνου. Για τον καθαρισμό του υδρογόνου χρησιμοποιούνται συνήθως στήλες με πολλαπλά προσροφητικά μέσα. Τα πιο συνηθισμένα είναι η πυρηνική γέλη (silica gel), η αλούμινα, ο ενεργός άνθρακας και ζεόλιθοι [26,28,29]. Οι μονάδες PSA λειτουργούν συνήθως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και η πίεση τροφοδοσίας είναι 10-40 bar. Η πίεση εκρόφησης είναι συνήθως ελαφρώς μεγαλύτερη από την ατμοσφαιρική και στο εύρος 1-3 bar [30]. Η τεχνολογία PSA παράγει H<sub>2</sub> με καθαρότητα 98-99.9999% κατά mol, ενώ η ανάκτηση του υδρογόνου είναι 60-95%, ανάλογα με τη σύσταση του αέριου ρεύματος τροφοδοσίας [26].

Στα ακόλουθα κεφάλαια αναλύονται κάποιες βασικές έννοιες για τη διεργασία της προσρόφησης και περιγράφεται λεπτομερώς η διεργασία της προσρόφησης με μεταβολή της πίεσης.

### 1.6.1 Προσρόφηση με μεταβολή της πίεσης (PSA)

Οι διαχωρισμοί αερίων μέσω επιλεκτικής συγγένειας σε μία στερεή φάση είναι διεργασίες που αποτελούν πρόκληση για τη βιομηχανία. Ωστόσο, οι περισσότερες διεργασίες διαχωρισμού αερίων με προσρόφηση έχουν κατοχυρωθεί από το 1950 και έτσι οι τεχνολογίες αυτές είναι καλά κατανοητές και υπάρχουν πολλές διαθέσιμες πηγές για τη μελέτη τους.

Η προσρόφηση ορίζεται ως το αυθόρμητο φαινόμενο της έλξης ενός μορίου από την κύρια φάση ενός ρευστού, όταν βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια ενός στερεού, το οποίο ονομάζεται προσροφητικό μέσο. Σε αντίθεση με την απορρόφηση, η οποία πραγματοποιείται σε ολόκληρο τον όγκο, η προσρόφηση είναι συνάρτηση της ενεργούς επιφάνειας, επομένως τα προσροφητικά μέσα είναι συνήθως πορώδη υλικά που μπορούν επιλεκτικά να προσροφήσουν και να εκροφήσουν αέρια ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας. Όταν η εκρόφηση (αναγέννηση του προσροφητικού) επιτυγχάνεται με αλλαγή της πίεσης η διεργασία ονομάζεται «Pressure Swing Adsorption» (PSA). Στην περίπτωση που επιτυγχάνεται με αλλαγή της θερμοκρασίας ονομάζεται «Temperature Swing Adsorption» (TSA) και εάν η διεργασία PSA περιλαμβάνει κενό, αναφέρεται ως «Vacuum Pressure Swing Adsorption» (VPSA ή VSA).

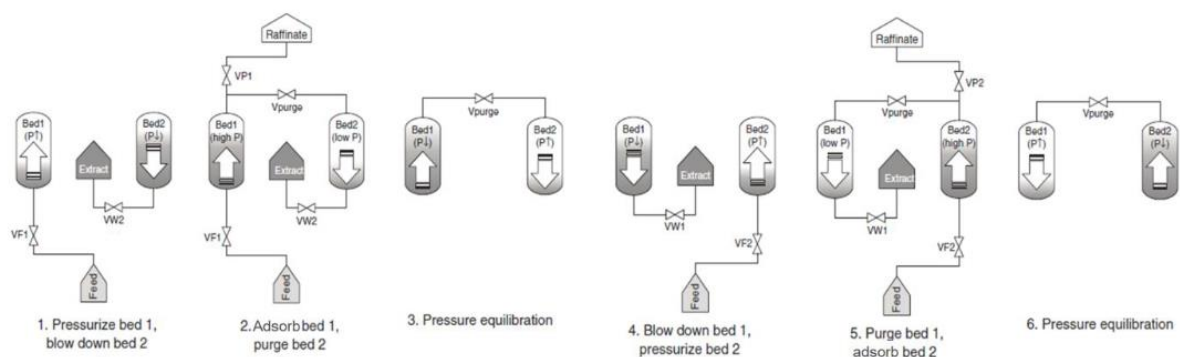
Η προσρόφηση περιλαμβάνει τη διάχυση ενός συστατικού από τον κύριο όγκο ενός υγρού στους πόρους ενός στερεού σωματιδίου και τη δέσμευση του συστατικού αυτού στη στερεή επιφάνεια των

πόρων. Η κινούσα δύναμη για τη διάχυση των χημικών ειδών είναι η διαφορά συγκέντρωσης. Ως εκ τούτου, αν η φάση του στερεού είναι «φτωχή» σε ένα συστατικό το οποίο βρίσκεται σε μεγάλη συγκέντρωση στην κυρίως υγρή φάση, το συστατικό αυτό θα διαχυθεί προς τους πόρους.

Το ρεύμα τροφοδοσίας που περιλαμβάνει το μίγμα των αερίων έρχεται σε επαφή με το προσροφητικό, το οποίο περιέχεται σε σταθερές κλίνες. Το ελαφρύ συστατικό διαπερνά τη στήλη γρηγορότερα από τα υπόλοιπα συστατικά του μίγματος και για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός, η τροφοδοσία θα πρέπει να διακοπεί πριν κάποιο άλλο βαρύ συστατικό εξέλθει. Επιπλέον, το προσροφητικό αναγεννάται με εκρόφηση όλων των βαριών συστατικών, το οποίο μπορεί να επιτευχθεί αλλάζοντας τις λειτουργικές παραμέτρους, όπως περιγράφηκε παραπάνω. Κατά συνέπεια, είναι αναγκαίο να υπάρχει μία διαδοχική διάταξη από βαλβίδες που να επιτρέπουν τη διακοπή της τροφοδοσίας και ταυτόχρονα τη μείωση της ολικής πίεσης της στήλης, όταν το προσροφητικό φτάσει σε κορεσμό.

Η διεργασία της προσρόφησης με μεταβολή της πίεσης (PSA) είναι μία διεργασία για το διαχωρισμό αερίων από ένα μίγμα υπό πίεση, ανάλογα με τα μοριακά χαρακτηριστικά και τη συγγένεια που εμφανίζουν με το προσροφητικό υλικό. Η διεργασία PSA είναι μία πλήρως ανεπτυγμένη και εμπορευματοποιημένη τεχνολογία. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, όπως για την ανάκτηση ατμών διαλύτη, για ξήρανση αερίων, για την κλασμάτωση του αέρα και φυσικά για παραγωγή υδρογόνου.

Σε μία μονάδα PSA περιλαμβάνονται δύο κύριες ζώνες μεταξύ των οποίων η ολική πίεση του συστήματος μεταβάλλεται: μία ζώνη υψηλής πίεσης για την πραγματοποίηση της προσρόφησης και μία ζώνη χαμηλής πίεσης κατά την οποία πραγματοποιείται η εκρόφηση, αναγεννώντας το προσροφητικό. Για την κυκλική λειτουργία της μονάδας PSA, πραγματοποιούνται μία σειρά ενεργειών, όπως άνοιγμα και κλείσιμο βαλβίδων ή αλλαγή της κατεύθυνσης ροής. Το σύνολο αυτών των βημάτων ορίζεται ως ένας κύκλος και μετά από ορισμένες επαναλήψεις επιτυγχάνεται κυκλική μόνιμη κατάσταση (Cyclic Steady State, CSS). Κατά την κυκλική μόνιμη κατάσταση η απόδοση της διεργασίας PSA είναι περίπου σταθερή με την πάροδο του χρόνου. Μία τυπική μονάδα PSA έχει τουλάχιστον δύο στήλες που ακολουθούν τον «κύκλο Skarstrom» (Skarstrom cycle) και τα τέσσερα στάδια του: συμπίεση (pressurization), προσρόφηση (adsorption), αποσυμπίεση (blowdown ή depressurization) και καθαρισμός (purge). Η πρώτη στήλη είναι πάντα δύο στάδια μπροστά από τη δεύτερη και είναι πιθανή η προσθήκη συμπληρωματικών βημάτων εξισορρόπησης της πίεσης που επιτρέπουν την εξοικονόμηση ενέργειας, οδηγώντας συνολικά σε έξι στάδια. Στο Σχήμα 1-8 παρουσιάζονται σχηματικά τα στάδια ενός κύκλου.



Σχήμα 1-8. Σχηματική αναπαράσταση των σταδίων ενός τυπικού κύκλου PSA [3].

Στο πρώτο στάδιο του κύκλου, το ρεύμα τροφοδοσίας ρέει στην κλίνη 1 και αυξάνει την πίεση της, ενώ η κλίνη 2, η οποία είναι πλήρως κορεσμένη, συνδέεται με τη δεξαμενή του εκχυλίσματος

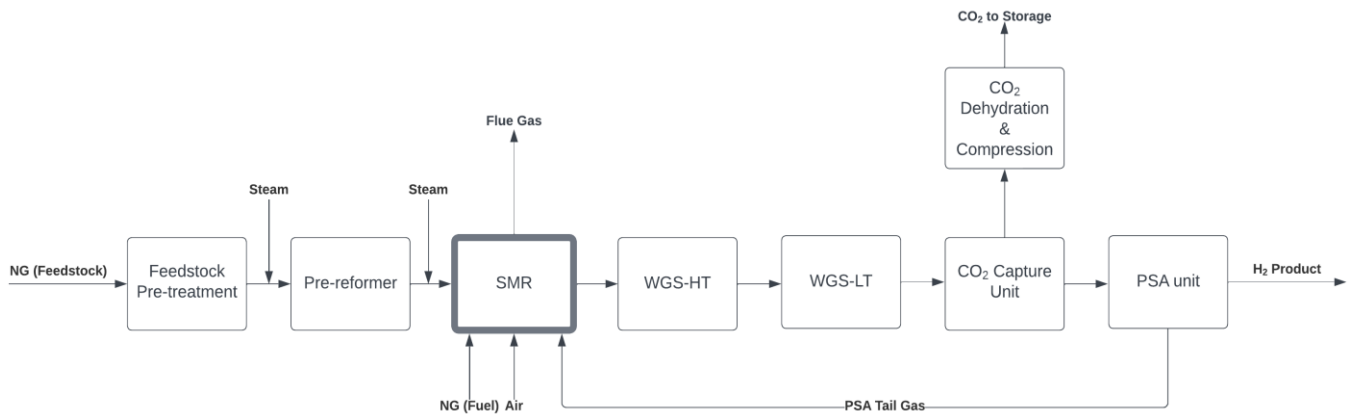
(Extract), η οποία βρίσκεται τυπικά σε ατμοσφαιρική πίεση, μειώνοντας την πίεση της δεύτερης κλίνης κατά τη διάρκεια αυτού του βήματος. Αυτό το στάδιο ολοκληρώνεται όταν έχει επιτευχθεί η επιθυμητή πίεση και στις δύο κλίνες. Στο δεύτερο στάδιο, στην κλίνη 1 πραγματοποιείται η προσρόφηση σε υψηλή πίεση, ενώ το συστατικό που δεν προσροφάται αποθηκεύεται στη δεξαμενή του υπολλείματος (Raffinate) και κάποια ποσότητα αυτού διοχετεύεται στην κλίνη 2 μέσω της βαλβίδας VPurge για τον καθαρισμό της. Αυτό το στάδιο ολοκληρώνεται όταν η κλίνη 1 είναι πλήρως κορεσμένη και η κλίνη 2 πλήρως αναγεννημένη. Το τρίτο στάδιο είναι προαιρετικό και σε αυτό η κλίνη 1 υψηλής πίεσης συνδέεται με την κλίνη 2 χαμηλής πίεσης μέσω της βαλβίδας VPurge προκαλώντας εξισορρόπηση των πιέσεων στις δύο κλίνες. Τέλος, στα επόμενα τρία στάδια γίνεται επανάληψη των πρώτων τριών σταδίων αλλάζοντας τις κλίνες: η κλίνη 1 είναι στο στάδιο της αποσυμπίεσης, ενώ η κλίνη 2 στο στάδιο της συμπίεσης. Μετά από αυτό, στην κλίνη 1 πραγματοποιείται η φάση καθαρισμού, ενώ στην κλίνη 2 η φάση της προσρόφησης και τελικά λαμβάνει χωρά άλλο ένα στάδιο εξισορρόπησης της πίεσης.

Σημειώνεται ότι στην περίπτωση μας προσροφώνται ορισμένες ακαθαρσίες από το ρεύμα τροφοδοσίας ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ), ενώ το υδρογόνο προσροφάται μόνο σε πολύ μικρό ποσοστό. Έτσι, με βάση το Σχήμα 1-8 το υδρογόνο υψηλής καθαρότητας θεωρείται ως «Raffinate», ενώ το ρεύμα παραπροϊόντος ως «Extract».

### 1.7 Διάγραμμα ροής μονάδας παραγωγής υδρογόνου από φυσικό αέριο με ταυτόχρονη δέσμευση του παραγόμενου $\text{CO}_2$

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται ένα διάγραμμα ροής μίας μονάδας παραγωγής υδρογόνου μέσω αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό (SMR) και ταυτόχρονη δέσμευση του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα. Το διάγραμμα ροής της διεργασίας (Process Flow Diagram, PFD) φαίνεται ακολούθως.

Όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα 1.3.1, σε μία μονάδα SMR υπάρχουν δύο πηγές παραγωγής εκπομπών  $\text{CO}_2$ . Το 60% των συνολικών εκπομπών προέρχεται από την οξείδωση των ατόμων άνθρακα που υπάρχουν στην τροφοδοσία κατά την αναμόρφωση και την αντίδραση WGS. Το υπόλοιπο 40% των συνολικών εκπομπών  $\text{CO}_2$  παράγεται κατά την καύση που συμβαίνει στον κλίβανο αναμόρφωσης. Επομένως, με τη χρήση τεχνολογίας δέσμευσης πριν από την καύση, μόνο το  $\text{CO}_2$  που υπάρχει στο αέριο σύνθεσης μπορεί να δεσμευτεί, ενώ θα χρειαζόταν μία μονάδα δέσμευσης μετά την καύση για την απομάκρυνση όλου του  $\text{CO}_2$  από το ρεύμα των καυσαερίων (Flue Gas). Μελέτες έχουν δείξει ότι η δέσμευση του  $\text{CO}_2$  πριν από την καύση είναι η πιο οικονομική επιλογή [11]. Το σενάριο αυτό μελετήθηκε και προσομοιώθηκε στην παρούσα εργασία και παρουσιάζεται στο Σχήμα 1-9.



Σχήμα 1-9. Διάγραμμα ροής διεργασίας παραγωγής υδρογόνου μέσω αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό (SMR) και δέσμευση του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα.

Αρχικά, πραγματοποιείται η προεπεξεργασία της τροφοδοσίας (αποθείωση) και η προ-αναμόρφωση, όπως περιγράφηκαν στην Ενότητα 1.4.1. Ακολουθεί η διεργασία αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό (SMR). Στο Σχήμα 1-9, το γκρι πλαίσιο γύρω από τον αντιδραστήρα αναμόρφωσης αναπαριστά τον εξωτερικό κλίβανο για την παροχή θερμότητας στην αντίδραση. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται η διεργασία WGS για την αύξηση της παραγωγής υδρογόνου. Το CO<sub>2</sub> απομακρύνεται από το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα WGS χαμηλής θερμοκρασίας μέσω χημικής απορρόφησης με διάλυμα αμινών. Έπειτα, το CO<sub>2</sub> ξηραίνεται και συμπιέζεται, ώστε να είναι κατάλληλο για αποθήκευση σε γεωλογικούς σχηματισμούς [11].

Κατόπιν, απαιτείται η αύξηση της καθαρότητας του ρεύματος πλούσιου σε H<sub>2</sub> που εξέρχεται από τη διεργασία δέσμευσης CO<sub>2</sub>. Για τον διαχωρισμό του υδρογόνου από τα υπόλοιπα αέρια χρησιμοποιείται η τεχνολογία PSA. Στη συνέχεια, το ρεύμα υδρογόνου υψηλής καθαρότητας συμπιέζεται διαδοχικά στα 200 bar, ενώ τα υπόλοιπα αέρια συλλέγονται στο ρεύμα εξόδου από τη μονάδα PSA (PSA Tail Gas) και καίγονται με αέρα και επιπλέον φυσικό αέριο στον κλίβανο της διεργασίας αναμόρφωσης [11].

Ο ατμός υψηλής πίεσης που απαιτείται στις αντιδράσεις αναμόρφωσης και WGS, καθώς και ο ατμός χαμηλής πίεσης για τη μονάδα δέσμευσης CO<sub>2</sub>, παράγεται με συμπαραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας στο πλαίσιο της ενεργειακής ολοκλήρωσης. Ο πλεονάζων ατμός αποστέλλεται σε στρόβιλο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, που χρησιμοποιείται για τη λειτουργία των βοηθητικών τμημάτων της μονάδας [11].

Σημειώνεται ότι στην παρούσα εργασία δεν προσομοιώθηκε η διεργασία της προεπεξεργασίας του φυσικού αερίου ούτε η διεργασία της αφυδάτωσης και συμπίεσης του δεσμευμένου CO<sub>2</sub>.

## Κεφάλαιο 2: Θερμοδυναμική μελέτη

### 2.1 Θερμοδυναμικά μοντέλα για την περιγραφή της διεργασίας SMR

Κατά την παραγωγή υδρογόνου μέσω της διεργασίας SMR λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις προ-αναμόρφωσης, αναμόρφωσης και WGS. Οι αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση και τα κύρια συστατικά που λαμβάνουν μέρος είναι  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ . Συνεπώς, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα θερμοδυναμικό μοντέλο το οποίο να περιγράφει με ικανοποιητικό τρόπο τις δυαδικές αλληλεπιδράσεις των συστατικών αυτών στην αέρια φάση. Στην παρούσα εργασία εξετάζονται τα θερμοδυναμικά μοντέλα PSRK, RKSMHV2 και Peng-Robinson. Αρχικά, παρουσιάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά των μοντέλων και στη συνέχεια βρίσκονται διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού και συγκρίνονται με τα αποτελέσματα των μοντέλων στο Aspen Plus V11. Έτσι, γίνεται η επιλογή του κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου για την περιγραφή της διεργασίας SMR.

#### 2.1.1 Το μοντέλο PSRK

Το θερμοδυναμικό μοντέλο PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong) είναι ένα  $\text{EoS}/G^E$  μοντέλο, το οποίο αναπτύχθηκε από τους Holderbaum και Gmehling [31]. Το μοντέλο αυτό συνδυάζει την καταστατική εξίσωση SRK με το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας UNIFAC μέσω των κανόνων ανάμιξης PSRK (ή κανόνες ανάμιξης Holderbaum-Gmehling). Το μοντέλο UNIFAC είναι ένα μοντέλο συνεισφοράς ομάδων και γι' αυτό η PSRK μπορεί να θεωρηθεί ως ένα μοντέλο πρόρρησης, δηλαδή, δεν απαιτούνται δυαδικά πειραματικά δεδομένα, εφόσον υπάρχουν οι παράμετροι της UNIFAC. Ωστόσο, για τα αέρια συνήθως δεν είναι διαθέσιμες αυτές οι παράμετροι, οπότε το  $\text{EoS}/G^E$  μοντέλο προσαρμόζεται σε πειραματικά δεδομένα για τον υπολογισμό των παραμέτρων της UNIFAC. Επιπλέον, το μοντέλο PSRK έχει επεκταθεί για περισσότερα συστατικά από τους Horstmann et al. [32] και χρησιμοποιείται ευρέως για τη μοντελοποίηση εμπορικών διεργασιών.

Για καθαρές ενώσεις, που δεν χρησιμοποιούνται κανόνες ανάμιξης, η PSRK συμπίπτει με την SRK. Η έκφραση της καταστατικής εξίσωσης SRK είναι:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (2-1)$$

Όπου οι παράμετροι των καθαρών συστατικών  $a_{ii}$  και  $b_i$  λαμβάνονται από την κρίσιμη θερμοκρασία ( $T_c$ ) και πίεση ( $P_c$ ) για κάθε συστατικό  $i$ :

$$a_{ii}(T) = 0.42748 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} a_i(T) \quad (2-2)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (2-3)$$

Η ακριβής περιγραφή των πιέσεων των καθαρών συστατικών στην ατμώδη φάση γίνεται με τη χρήση των παραμέτρων Mathias-Corpean ( $c_{1,i}$ ,  $c_{2,i}$ ,  $c_{3,i}$ ) προσαρμοσμένες σε πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών:

$$a_i(T) = \left[ 1 + c_{1,i}(1 - \sqrt{T_{r,i}}) + c_{2,i}(1 - \sqrt{T_{r,i}})^2 + c_{3,i}(1 - \sqrt{T_{r,i}})^3 \right]^2 \quad (2-4)$$

Η γενικευμένη μορφή της εξίσωσης χρησιμοποιώντας τον ακεντρικό παράγοντα,  $\omega$ , είναι:

$$c_{1,i} = 0.48 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2, c_{2,i} = 0, c_{3,i} = 0 \quad (2-5)$$



Η χρήση αυτών των προσαρμόσιμων παραμέτρων Mathias-Corpean βελτιώνει την περιγραφή της τάσης ατμών των καθαρών συστατικών, ειδικά για τις πολικές ενώσεις. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό όταν απαιτείται η πρόβλεψη της συμπεριφοράς πολικών μιγμάτων [31].

Με εφαρμογή της ΚΕ σε μίγματα, οι παράμετροι  $a(T)$  και  $b$  υπολογίζονται από τους κανόνες ανάμιξης PSRK. Συνεπώς, απαιτούνται οι παράμετροι για τα καθαρά συστατικά  $a_{ii}$  και  $b_i$  και η περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs στην πρότυπη κατάσταση ( $g_0^E$ ). Στην πρότυπη κατάσταση θεωρείται ότι  $u = v/b = 1.1$  και  $v^E = 0$  και έτσι λαμβάνεται η ακόλουθη σχέση [32]:

$$a^{PSRK} = \frac{a(T)}{bRT} = \sum_i x_i \frac{a_{ii}(T)}{b_i RT} + \frac{\frac{g_0^E}{RT} + \sum_i x_i \ln\left(\frac{b}{b_i}\right)}{\ln \frac{u}{u+1}} \quad (2-6)$$

Για την παράμετρο  $b$  χρησιμοποιείται ο κλασικός γραμμικός κανόνας ανάμιξης:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2-7)$$

Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση Pélououx για τη διόρθωση της πυκνότητας των πολικών ενώσεων στην υγρή φάση.

Ακόμη, όσον αφορά στη μέθοδο συνεισφοράς ομάδων UNIFAC, οι πρωταρχικές παράμετροι του μοντέλου είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας:

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right) \quad (2-8)$$

Ωστόσο, στο μοντέλο PSRK χρησιμοποιούνται νέες προσαρμόσιμες παράμετροι, οι οποίες περιλαμβάνουν την ακόλουθη θερμοκρασιακή εξάρτηση για την παράμετρο  $\psi_{nm}$ :

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T}\right) \quad (2-9)$$

Στη μέθοδο PSRK χρησιμοποιούνται οι δημοσιευμένες παράμετροι της UNIFAC από τους Hansen και Rasmussen [33].

Ωστόσο, αυτή η θερμοκρασιακή εξάρτηση χρησιμοποιείται μόνο σε περιπτώσεις που είναι απαραίτητο, δηλαδή για τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης μεταξύ αερίων και του νερού, σε περιπτώσεις που καλύπτεται ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, ή αν παρατηρείται ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση της ισορροπίας φάσεων (όπως για τους συντελεστές Henry). Σημειώνεται ότι η βάση δεδομένων του Aspen Plus V11 έχει ενημερωθεί και για τα αέρια συστατικά [34], που αφορούν τη δική μας περίπτωση.

Η μέθοδος ιδιοτήτων PSRK μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μίγματα μη πολικών και πολικών συστατικών σε συνδυασμό με ελαφριά αέρια. Με το μοντέλο PSRK, μπορούν να αναπαραχθούν τα αποτελέσματα της μεθόδου συνεισφοράς ομάδων UNIFAC και επιπλέον, το μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις ακόμα και σε υπερκρίσιμες συνθήκες [31,32,34].

### 2.1.2 Το μοντέλο RKSMHV2

Το θερμοδυναμικό μοντέλο RKSMHV2 (Redlich-Kwong-Soave MHV2) είναι και αυτό ένα EoS/ $G^E$  μοντέλο, το οποίο συνδυάζει την καταστατική εξίσωση SRK με το τροποποιημένο μοντέλο συντελεστή

ενεργότητας Lyngby UNIFAC. Λόγω της χρήσης της μεθόδου συνεισφοράς ομάδων UNIFAC, το μοντέλο RKSMHV2 θεωρείται ως ένα μοντέλο πρόβλεψης [34]. Στο μοντέλο αυτό χρησιμοποιούνται οι κανόνες ανάμιξης MHV2 (Modified Huron-Vidal Second Order mixing rules) και αυτή είναι η ειδοποιός διαφορά του από το μοντέλο PSRK. Οι τροποποιημένοι κανόνες ανάμιξης MHV2 προτάθηκαν από τον Michelsen με αλλαγή της πίεσης αναφοράς για τον υπολογισμό της περίσσειας της ελεύθερης ενέργειας Gibbs από άπειρη σε μηδενική [35].

Η παράμετρος  $a$  του μοντέλου με τους κανόνες ανάμιξης MHV2 υπολογίζεται με επίλυση της δευτεροβάθμιας εξίσωσης [35]:

$$\begin{aligned} c_1 \left( a^{MHV2} - \sum x_i a_{ii}(T) \right) + c_2 \left( (a^{MHV2})^2 - \sum x_i a_{ii}(T)^2 \right) \\ = \frac{g_0^E}{RT} + \sum x_i \ln \left( \frac{b}{b_i} \right) \end{aligned} \quad (2-10)$$

Όπου για τη μέθοδο SRK:  $c_1 = -0.478$  και  $c_2 = -0.0047$  ( $10 < a < 13$ )

Όπως και για τη μέθοδο PSRK, έτσι και στο μοντέλο RKSMHV2 μπορούν να χρησιμοποιηθούν έως και τρεις πολικές παράμετροι για την προσαρμογή της τάσης ατμών των πολικών ενώσεων με μεγαλύτερη ακρίβεια. Στο Aspen Plus χρησιμοποιείται το τροποποιημένο μοντέλο Lyngby της UNIFAC για τον υπολογισμό της περίσσειας ενέργειας Gibbs για τους κανόνες ανάμιξης MHV2. Επιπλέον, στο λογισμικό, οι παράμετροι αλληλεπίδρασης του μοντέλου Lyngby UNIFAC έχουν επεκταθεί για τα αέρια για τη μέθοδο MHV2 [34].

Το θερμοδυναμικό μοντέλο RKSMHV2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μίγματα μη πολικών και πολικών συστατικών σε συνδυασμό με ελαφριά αέρια. Με το μοντέλο RKSMHV2, μπορούν να αναπαραχθούν τα αποτελέσματα του τροποποιημένου μοντέλου Lyngby UNIFAC σε χαμηλές πιέσεις και μέσω των κανόνων ανάμιξης μπορεί να χρησιμοποιηθεί έως και για υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Ακριβείς προβλέψεις (4% στην πίεση και 2% στο μοριακό κλάσμα σε δεδομένη θερμοκρασία) αναμένονται έως περίπου τα 150 bar. Τα αποτελέσματα είναι λιγότερο ακριβή κοντά στο κρίσιμο σημείο [34].

### 2.1.3 Το μοντέλο Peng-Robinson

Η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson χρησιμοποιείται σήμερα ευρέως για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων μιγμάτων. Οι εξισώσεις Peng-Robinson και Soave-Redlich-Kwong έχουν σχεδόν την ίδια αξιοπιστία για υπολογισμούς ισορροπίας ατμού-υγρού, αν και η εξίσωση P-R περιγράφει καλύτερα τα δεδομένα  $pVT$  στην περιοχή κοντά στο κρίσιμο σημείο [36]. Το μοντέλο Peng-Robinson συνίσταται για διεργασίες επεξεργασίας αερίων, διύλισης και πετροχημικές εφαρμογές [34].

Η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson χρησιμοποιείται για μη πολικά και ελαφρώς πολικά μίγματα, όπως μίγματα με υδρογονάνθρακες και ελαφριά αέρια ( $CO_2$ ,  $H_2S$  και  $H_2$ ). Επιπλέον, μπορεί να εφαρμοστεί για πολικά, μη-ιδανικά μίγματα αν χρησιμοποιούνται κατάλληλες συναρτήσεις άλφα ( $\alpha$  functions) και κανόνες ανάμιξης. Τέλος, η μέθοδος δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα σε όλες τις θερμοκρασίες και πιέσεις [34].

Ο τύπος της κυβικής καταστατικής εξίσωσης είναι [36,37]:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2-11)$$



$$a(T) = \sum_i \sum_j y_i y_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (2-12)$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (2-13)$$

$$\alpha_i = 0.45724 \left( \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \right) [1 + m(1 - \sqrt{T/T_{c,i}})]^2 \quad (2-14)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2-15)$$

$$b_i = 0.07780 \left( \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \right) \quad (2-16)$$

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης ( $k_{ij}$ ) του μοντέλου Peng-Robinson για τα κύρια συστατικά της διεργασίας SMR, όπως λαμβάνονται από το Aspen Plus V11 για το εύρος εφαρμογής -273.15-726.85 °C.

Πίνακας 2-1. Θερμοκρασιακά εξαρτώμενες δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο Peng-Robinson στο Aspen Plus.

Συστατικό i	Συστατικό j	Πηγή	KAIJ	KBIJ	KCIJ
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	APV110 EOS-LIT	-0.1622	0	0
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	APV110 EOS-LIT	0.12	0	0
CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	APV110 EOS-LIT	0.0919	0	0
CO	H <sub>2</sub>	APV110 EOS-LIT	0.0919	0	0
CO	CH <sub>4</sub>	APV110 EOS-LIT	0.03	0	0
H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	APV110 EOS-LIT	0.0156	0	0

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 2-1, για το μοντέλο Peng-Robinson δεν παρέχονται δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης για τα μίγματα CO<sub>2</sub>-CO, H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, CO-H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O στο λογισμικό.

## 2.2 Σύγκριση πειραματικών δεδομένων ισορροπίας A-Y με αποτελέσματα θερμοδυναμικών μοντέλων

Στην ενότητα αυτή αντλούνται από τη βιβλιογραφία διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού για τα μίγματα που εμπλέκονται στην παραγωγή υδρογόνου και πραγματοποιείται σύγκριση αυτών με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τρία θερμοδυναμικά μοντέλα. Τα μοντέλα που εξετάζονται είναι: RKSMHV2, PSRK, Peng-Robinson.

Για την επιλογή των κατάλληλων πειραματικών δεδομένων από τη βιβλιογραφία είναι απαραίτητη η εύρεση των συνθηκών λειτουργίας που διεξάγεται η κάθε αντίδραση και των συστατικών που λαμβάνουν μέρος. Αυτά παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 2-2.

Πίνακας 2-2. Συνοπτικός πίνακας συστατικών και συνθηκών λειτουργίας κάθε αντίδρασης [8,11,17,25].

Αντίδραση	Συστατικά	Θερμοκρασία (K)	Πίεση (bar)
Προ-αναμόρφωση	C <sub>2+</sub> , H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub>	523.15 - 623.15	>20
SMR	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, CO, H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	773.15 - 1173.15	>20
WGS-HT	CO, H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	623.15 - 823.15	~20

<b>WGS-LT</b>	CO, H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	463.15 - 523.15	~20
---------------	--	-----------------	-----

Συμπερασματικά, οι αντιδράσεις για την παραγωγή υδρογόνου πραγματοποιούνται κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες και σε πιέσεις κοντά στα 20 bar.

Στον Πίνακα 2-3 φαίνονται ο αριθμός των πειραματικών σημείων και τα εύρη των συνθηκών για τα πειραματικά δεδομένα που επιλέχθηκαν από τη βιβλιογραφία.

*Πίνακας 2-3. Επιλεγμένα εύρη πειραματικών δεδομένων IAY για τα μίγματα που εμπλέκονται στην παραγωγή H<sub>2</sub> [38–45].*

<b>Μίγμα</b>	<b>Exp. P-x</b>	<b>Exp. P-y</b>	<b>T range (K)</b>	<b>P range (bar)</b>	<b>x range</b>	<b>y range</b>
<b>CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	48	48	298.28-493.11	5.04-175.33	0.00063-0.02255	0.245-0.9987
<b>CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	40	24	283.89-373.29	0.4647-194.9	0-0.00261	0-0.99978
<b>H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	29	29	310.92-588.67	3.45-300	0.0000374-0.016	0.0327-0.9994
<b>CO-H<sub>2</sub>O</b>	18	18	310.92-588.67	3.45-137.90	0.0000297-0.00334	0.1723-0.99912
<b>Συνολικά</b>	135	119	283.89-588.67	0.4647-300	0.0000297-0.02255	0-0.99978

Όπου Exp. P-x και Exp. P-y είναι ο αριθμός των πειραματικών δεδομένων της πίεσης συναρτήσει του κλάσματος mole κάθε συστατικού στην υγρή και την ατμώδη φάση.

Τα πειραματικά δεδομένα επιλέχθηκαν από τη βάση δεδομένων NIST του Aspen Plus και συγκεκριμένα επιλέχθηκαν ισόθερμα πειραματικά δεδομένα. Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα, επιλέχθηκαν και δεδομένα σε υψηλότερες πιέσεις σε σχέση με αυτές που απαιτούνται στις αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου. Αυτό ήταν απαραίτητο για την άντληση πειραματικών δεδομένων σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Για όλα τα μίγματα, έγινε σύγκριση των πειραματικών δεδομένων από διαφορετικές πηγές στην ίδια θερμοκρασία. Γενικά, τα πειραματικά σημεία ακολουθούν την ίδια τάση σε σταθερή θερμοκρασία και δεν βρέθηκαν πειραματικά δεδομένα που να αποκλίνουν αισθητά σε σχέση με τα υπόλοιπα set, ώστε να απορριφθούν. Μόνο για το μίγμα CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O υπάρχει μία μικρή απόκλιση σε ορισμένα πειραματικά δεδομένα σε θερμοκρασία 313 K. Επειδή η απόκλιση ήταν μικρή, όλα τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν υπόψιν.

Στη συνέχεια, για όλα τα μίγματα και για τα τρία θερμοδυναμικά μοντέλα πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί σημείου φυσαλίδας (bubble point) στο λογισμικό και βρέθηκε το σφάλμα στην πίεση και στο μοριακό κλάσμα της ατμώδους φάσης. Για τα set πειραματικών δεδομένων που δεν δίνονταν το κλάσμα mole της ατμώδους φάσης (μίγμα CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O) υπολογίστηκε μόνο το σφάλμα στην πίεση.

Στο Παράρτημα II παρουσιάζονται τα διαγράμματα με τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού και οι προβλέψεις των μοντέλων για τα μίγματα της διεργασίας SMR.

Συγκεντρωτικά, τα αποτελέσματα και με τα τρία θερμοδυναμικά μοντέλα συνοψίζονται στον Πίνακα 2-4.

Πίνακας 2-4. Συγκεντρωτικός πίνακας σφαλμάτων σε πίεση και κλάσμα mole ατμών φάσης για όλα τα μίγματα και με τα τρία θερμοδυναμικά μοντέλα.

Μίγμα	PSRK		RKSMHV2		Peng-Robinson	
	%AARD in P	%AARD in y	%AARD in P	%AARD in y	%AARD in P	%AARD in y
CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	15.06	4.38	69.58	27.89	246.06	54.17
CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	11.12	0.15	86.48	1.11	258.31	95.47
H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	8.66	15.9	67.6	32.09	88.12	81.39
CO-H <sub>2</sub> O	7.31	3.45	76.83	28.71	1570.69	46.23
Συνολικά	10.54	5.97	75.12	22.45	540.80	69.32

Η μέση απόλυτη σχετική απόκλιση ως προς την πίεση υπολογίστηκε ως εξής:

$$\%AARD \text{ in } P = \frac{100}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \left| \frac{P_i^{exp.} - P_i^{calc.}}{P_i^{exp.}} \right| \quad (2-17)$$

Με όμοιο τρόπο υπολογίστηκε και η μέση απόλυτη σχετική απόκλιση ως προς τα μοριακά κλάσματα στην ατμώδη φάση.

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω συγκεντρωτικό πίνακα, το μοντέλο PSRK προβλέπει με τον καλύτερο τρόπο την ισορροπία ατμού-υγρού όλων των μιγμάτων και τα συνολικά σφάλματα είναι κατά πολύ μικρότερα σε σχέση με τα υπόλοιπα μοντέλα. Αντίθετα, τα μοντέλα RKSMHV2 και Peng-Robinson κρίνονται ακατάλληλα για την περιγραφή των μιγμάτων που συμμετέχουν στις διεργασίες παραγωγής υδρογόνου. Τα αποτελέσματα με το μοντέλο P-R ήταν αναμενόμενα, διότι είναι γνωστό ότι οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις δίνουν καλά αποτελέσματα για άπολα μίγματα. Επιπλέον, για το μοντέλο Peng-Robinson δεν παρέχονται δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης για τα μίγματα H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, CO-H<sub>2</sub>O και CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O στο λογισμικό. Συνεπώς, στην παρούσα εργασία για την περιγραφή της διεργασίας SMR επιλέγεται το θερμοδυναμικό μοντέλο PSRK.

### 2.3 Επαλήθευση τιμών πρότυπων ενεργειών σχηματισμού στο Aspen Plus

Στην παρούσα εργασία δεν χρησιμοποιούνται λεπτομερή μοντέλα για την προσομοίωση των αντιδραστήρων της μονάδας SMR, αντ' αυτού επιλέγονται αντιδραστήρες ισορροπίας. Η θερμοδυναμική ακεραιότητα των απλοποιημένων μοντέλων διασφαλίζεται με τη ρύθμιση των κατάλληλων θερμοκρασιών στους αντιδραστήρες και στα ρεύματα της διεργασίας με βάση τη βιβλιογραφία.

Στην ενότητα αυτή γίνεται σύγκριση των πρότυπων ενεργειών σχηματισμού των ενώσεων που συμμετέχουν στις αντιδράσεις της διεργασίας, οι οποίες απαιτούνται για τον υπολογισμό των σταθερών ισορροπίας, K, των αντιδράσεων. Γίνεται σύγκριση των  $\Delta H^{\circ}_{formation}$ ,  $\Delta G^{\circ}_{formation}$  από τρεις διαφορετικές πηγές. Συγκεκριμένα, συγκρίνονται οι πρότυπες ενέργειες των ενώσεων από το Aspen, από την ηλεκτρονική σελίδα του NIST [46] και από το βιβλίο «Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής» του Δ. Τασιού [47].

Αναλυτικότερα, ο υπολογισμός της σταθεράς ισορροπίας για μία δεδομένη αντίδραση σε συγκεκριμένη θερμοκρασία T, απαιτεί τιμές για τις πρότυπες ελεύθερες ενέργειες των ενώσεων της

αντίδρασης στην ίδια θερμοκρασία. Τέτοιες τιμές υπάρχουν για πολλές ενώσεις, αλλά μόνο για τους 298.2 K και σε κατάσταση ιδανικού αερίου σε ατμοσφαιρική πίεση.

Η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης ( $\Delta H^\circ$ ) – όπως και η ελεύθερη ενέργεια – υπολογίζεται από τις ενθαλπίες σχηματισμού των συστατικών της αντίδρασης στην πρότυπη κατάσταση,  $\Delta H_{fi}^\circ$ , σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση [47]:

$$\Delta H^\circ = H_p^\circ - H_r^\circ = \sum \nu_i \Delta H_{fi}^\circ \quad (2-18)$$

Η σταθερά ισορροπίας μίας αντίδρασης στην πρότυπη θερμοκρασία  $T_0$  υπολογίζεται ως εξής:

$$\ln K(T_0) = \frac{-\Delta G^\circ(T_0)}{RT_0} = \frac{-\sum \nu_i \Delta G_{fi}^\circ(T_0)}{RT_0} \quad (2-19)$$

Ο υπολογισμός της σταθεράς ισορροπίας σε μία θερμοκρασία  $T$  γίνεται με χρήση της εξίσωσης Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ(T)}{RT^2} \quad (2-20)$$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση Van't Hoff και με την παραδοχή ότι η  $\Delta H^\circ$  είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας προκύπτει:

$$\ln K(T) = K(T_0) - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2-21)$$

Συνεπώς, ο υπολογισμός της θερμοκρασιακής εξάρτησης της σταθεράς ισορροπίας μίας αντίδρασης απαιτεί τις [47]:

1. Πρότυπες ελεύθερες ενέργειες και ενθαλπίες σχηματισμού των ουσιών που μετέχουν στην αντίδραση, στους 298.2 K.
2. Ειδικές θερμότητες ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας για τα σώματα που μετέχουν στην αντίδραση, σε 1atm.

Εάν δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα ειδικών θερμοτήτων, είναι δυνατόν να γίνει η παραδοχή ότι η  $\Delta H^\circ$  είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, οπότε ο υπολογισμός γίνεται μέσω της Εξίσωσης (2-21).

Στους παρακάτω πίνακες συγκρίνονται οι πρότυπες ενθαλπίες και ενέργειες σχηματισμού των ενώσεων από διαφορετικές πηγές.

Πίνακας 2-5. Σύγκριση των πρότυπων ενθαλπιών σχηματισμού των ενώσεων από τρεις διαφορετικές πηγές στους 298.2 K και σε κατάσταση ιδανικού αερίου, σε 1 atm.

Συστατικό	ASPEN $\Delta H_{\text{formation}}^\circ$ (kcal/mol)	NIST $\Delta H_{\text{formation}}^\circ$ (kcal/mol)	Tassios $\Delta H_{\text{formation}}^\circ$ (kcal/mol)
CH <sub>4</sub>	-17.80	-17.83	-17.81
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-20.02	-20.09	-20.03
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-25.00	-24.92	-25.02
I-C <sub>4</sub>	-32.24	-32.25	-32.07
N-C <sub>4</sub>	-30.04	-30.18	-30.06
I-C <sub>5</sub>	-36.71	-36.72	-
N-C <sub>5</sub>	-35.05	-35.15	-35.06

HEXANE	-39.87	-39.94	-39.89
CO <sub>2</sub>	-93.99	-94.05	-94.05
CO	-26.40	-26.42	-26.42
H <sub>2</sub> O	-57.76	-57.80	-57.79
NEO-C <sub>5</sub>	-40.14	-39.75	-

Οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού για τα διατομικά μόρια (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) είναι μηδενικές. Όπως φαίνεται, υπάρχει συμφωνία των δεδομένων και από τις τρεις πηγές.

Πίνακας 2-6. Σύγκριση των πρότυπων ελεύθερων ενεργειών σχηματισμού των ενώσεων στους 298.2 K και σε κατάσταση ιδανικού αερίου, σε 1 atm.

Συστατικό	ASPEN $\Delta G^{\circ}_{\text{formation}}$ (kcal/mol)	Tassios $\Delta G^{\circ}_{\text{formation}}$ (kcal/mol)
CH <sub>4</sub>	-12.06	-12.07
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-7.62	-7.64
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-5.83	-5.83
I-C <sub>4</sub>	-5.12	-4.96
N-C <sub>4</sub>	-3.99	-3.99
I-C <sub>5</sub>	-3.36	-
N-C <sub>5</sub>	-2.10	-2.09
HEXANE	-0.02	-0.02
CO <sub>2</sub>	-94.19	-94.26
CO	-32.76	-32.78
H <sub>2</sub> O	-54.59	-54.63
NEO-C <sub>5</sub>	-4.09	-

Οι πρότυπες ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού για τα διατομικά μόρια (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) είναι μηδενικές. Όπως φαίνεται, υπάρχει συμφωνία των δεδομένων από το Aspen και το βιβλίο του Τασσιού, ενώ δεν υπάρχουν δεδομένα για τις  $\Delta G^{\circ}_{\text{formation}}$  από την ηλεκτρονική σελίδα NIST.

Σημειώνεται ότι στο Aspen, οι ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού των ενώσεων ( $\Delta H^{\circ}_{\text{formation}}$ ,  $\Delta G^{\circ}_{\text{formation}}$ ) λαμβάνονται από τη Databank APV110 PURE37. Η Databank αυτή περιέχει παραμέτρους για 2,323 (κυρίως οργανικές) ενώσεις και είναι η κύρια πηγή παραμέτρων για τις καθαρές ουσίες στο λογισμικό.

Όσον αφορά τις ειδικές θερμότητες των ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας, χρησιμοποιούνται διαφορετικά μοντέλα για τον υπολογισμό τους από το Aspen με το μοντέλο PSRK και από τη βιβλιοθήκη του NIST. Συγκεκριμένα, με το θερμοδυναμικό μοντέλο PSRK, οι συντελεστές για τις ειδικές θερμότητες ιδανικών αερίων υπολογίζονται από την εξίσωση DIPPR (CPIGDP), ενώ από τη βιβλιοθήκη του NIST χρησιμοποιείται το μοντέλο NIST Aly-Lee (CPIALEE) και τα σετ παραμέτρων είναι διαφορετικά.

Συμπερασματικά, οι τιμές των πρότυπων ενεργειών σχηματισμού των ενώσεων από το Aspen Plus κρίνονται αξιόπιστες και οι σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων υπολογίζονται ορθά.

## 2.4 Θερμοδυναμικά μοντέλα για την περιγραφή της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub>

Για τον ακριβή σχεδιασμό της διεργασίας χημικής απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα με τη χρήση διαλύματος αμίνης και της αποδοτικής λειτουργίας των στηλών απορρόφησης και απογύμνωσης απαιτείται η περιγραφή της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού. Συγκεκριμένα, είναι απαραίτητη η γνώση της σχέσης μεταξύ της συγκέντρωσης του όξινου αερίου στο διάλυμα της αμίνης και της μερικής πίεσης του στην ισορροπία, δηλαδή της διαλυτότητας του CO<sub>2</sub> στο υδατικό διάλυμα αμίνης στην ισορροπία. Για την επιλογή του κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου λαμβάνονται υπόψιν η μερική πίεση του αερίου, ο λόγος ανθράκωσης (απορρόφησης), η θερμοκρασία, ο τύπος της αμίνης και η συγκέντρωση της στο υδατικό διάλυμα.

Κατά τη χημική απορρόφηση αερίων λαμβάνουν χώρα δύο είδη ισορροπίας: η χημική ισορροπία στην υγρή φάση μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων και η ισορροπία φάσεων μεταξύ της υγρής και αέριας φάσης. Επιπλέον, το μίγμα CO<sub>2</sub>, MEA, H<sub>2</sub>O (και MDEA) εμφανίζει μεγάλες αποκλίσεις από την ιδανικότητα στην υγρή φάση, και σημαντικό ρόλο εκτός από τις μοριακές αλληλεπιδράσεις παίζουν και οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Έτσι, ένα αξιόπιστο θερμοδυναμικό μοντέλο θα πρέπει να περιγράφει με ακρίβεια την ισορροπία φάσεων, τη χημική ισορροπία, να προσδιορίζει με ακρίβεια τη σύσταση της υγρής φάσης, να μπορεί να υπολογίζει τη θερμότητα που απαιτείται στην εκρόφιση, καθώς και τους όγκους της υγρής και της αέριας φάσης.

Γενικά, για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων ατμών-υγρού σε υδατικά διαλύματα αμινών χρησιμοποιούνται τρία είδη θερμοδυναμικών μοντέλων:

1. Ημιεμπειρικά μοντέλα
2. Μοντέλα συντελεστή ενεργότητας ( $\gamma$ -φ μεθοδολογία)
3. Καταστατικές εξισώσεις σε συνδυασμό με μοντέλα περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs (EoS/G<sup>E</sup> μοντέλα)

Τα περισσότερα μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων κατά την απορρόφηση αερίων βασίζονται στη  $\gamma$ -φ μεθοδολογία [23]. Τα σημαντικότερα μοντέλα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων είναι τα μοντέλα Kent-Eisenberg, Deshmukh-Mather, Electrolyte-NRTL, Electrolyte-EoS, Saft και το μοντέλο των Edwards et al. [48].

Το μοντέλο τοπικής σύστασης Electrolyte-NRTL έχει μελετηθεί στο παρελθόν για ορισμένα συστήματα αμινών και κρίνεται κατάλληλο για τη μοντελοποίηση της ισορροπίας φάσεων τέτοιων συστημάτων [23,24,48]. Επιπλέον, το μοντέλο αυτό έχει συμπεριληφθεί στο πρόγραμμα προσομοίωσης Aspen Plus (μοντέλο ELECNRTL), στο οποίο η ατμώδης φάση περιγράφεται από την εξίσωση Redlich-Kwong. Έτσι, και στη συγκεκριμένη εργασία επιλέγεται στο λογισμικό το θερμοδυναμικό μοντέλο Electrolyte-NRTL. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα χαρακτηριστικά του μοντέλου αυτού.

### 2.4.1 Το μοντέλο τοπικής σύστασης Electrolyte-NRTL

Το θερμοδυναμικό μοντέλο Electrolyte-NRTL βασίζεται στο electrolyte-Nonrandom Two-Liquid (e-NRTL) μοντέλο που αναπτύχθηκε από τους Chen et al. [49] και έπειτα επεκτάθηκε από τους Chen και Mock [50,51] για την υποστήριξη των βιομηχανικών εφαρμογών. Είναι ένα λεπτομερές μοντέλο για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων μεταξύ του H<sub>2</sub>S και του CO<sub>2</sub> σε υδατικά διαλύματα MEA και DEA. Η περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs υπολογίζεται από το e-NRTL, ενώ η σταθερά ισορροπίας του καρβαμιδικού άλατος προσαρμόστηκε ταυτόχρονα με τις παραμέτρους του e-NRTL στα πειραματικά δεδομένα. Η ισορροπία φάσεων βασίζεται στη σταθερά του Henry, δίνοντας αρκετά καλά αποτελέσματα. Οι Austgen et al. (1991) εφάρμοσαν το ίδιο μοντέλο για την MDEA και τα

μείγματα της με την MEA και DEA επιτυγχάνοντας ίδιας ακρίβειας αποτελέσματα. Οι Posey and Rochelle (1997) τροποποίησαν το μοντέλο αυτό για να πετύχουν καλύτερα αποτελέσματα και να βρουν παραμέτρους, ώστε να περιγράψουν καλύτερα τις χαμηλές πιέσεις [48].

Το μοντέλο Electrolyte-NRTL είναι ένα ευρέως γνωστό μοντέλο και ίσως αυτό με τη μεγαλύτερη εφαρμογή για την περιγραφή της υγρής φάσης ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Είναι ένα μοντέλο υπολογισμού της περίσσειας της ελεύθερης ενέργειας Gibbs σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα και βασίζεται στις ακόλουθες δύο παραδοχές:

- **Άπωση όμοιων ιόντων:** Εξαιτίας των ισχυρών απωστικών δυνάμεων που αναπτύσσονται, γίνεται η υπόθεση πως τόσο η συγκέντρωση των κατιόντων γύρω από ένα κεντρικό κατιόν, όσο και η συγκέντρωση των ανιόντων γύρω από ένα κεντρικό ανιόν είναι μηδενική.
- **Ύπαρξη τοπικής ηλεκτρικής ουδετερότητας:** Θεωρείται πως η κατανομή των κατιόντων και των ανιόντων γύρω από ένα κεντρικό μόριο διαλύτη είναι τέτοια, ώστε το τοπικό φορτίο να ισούται με μηδέν.

Επιπλέον, θεωρείται ότι η περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs αποτελεί το άθροισμα δύο επιμέρους συνεισφορών:

- Της συνεισφοράς από δυνάμεις σε μικρή απόσταση (short-range forces) μεταξύ όλων των ειδών, δηλαδή αλληλεπιδράσεις μορίου-μορίου, ιόντος-ιόντος αλλά και μορίου-ιόντος.
- Της συνεισφοράς από δυνάμεις μεγάλης απόστασης (long-range forces), δηλαδή των ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ των ιόντων.

Επομένως, η περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs μέσω του μοντέλου Electrolyte-NRTL υπολογίζεται ως εξής [49]:

$$\frac{G_m^{*E}}{RT} = \frac{G_m^{*E,LR}}{RT} + \frac{G_m^{*E,local}}{RT} \quad (2-22)$$

Όπου:

$G_m^{*E}$ : η περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs

$G_m^{*E,LR}$ : η συνεισφορά στην περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs από τις δυνάμεις μεγάλης απόστασης (ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων)

$G_m^{*E,local}$ : η συνεισφορά στην περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs από τις τοπικές αλληλεπιδράσεις (δυνάμεις Van der Waals)

Όπως θα αναλυθεί παρακάτω, η συνεισφορά από τις αλληλεπιδράσεις μεγάλης απόστασης είναι ένας συνδυασμός της συνεισφοράς Pitzer-Debye-Hückel και της έκφρασης Born, ενώ οι τοπικές αλληλεπιδράσεις προέρχονται από το μοντέλο NRTL.

#### Συνεισφορά αλληλεπιδράσεων μεγάλης απόστασης

Στο μοντέλο Electrolyte-NRTL χρησιμοποιείται η σχέση των Pitzer-Debye-Hückel για τον υπολογισμό της συνεισφοράς των αλληλεπιδράσεων από μεγάλη απόσταση. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται η κανονικοποιημένη έκφραση, ώστε τα κλάσματα mole των μορίων να αθροίζουν στη μονάδα και των ιόντων να είναι μηδέν [49]:

$$\frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} = \left( - \sum_k x_k \right) \left( \frac{1000}{M_s} \right)^{1/2} \left( \frac{4A_\phi I_x}{\rho} \right) \ln \left( 1 + \rho I_x^{1/2} \right) \quad (2-23)$$

Όπου:



$x_k$ : το κλάσμα mole του μορίου k στην υγρή φάση  
 $M_s$ : το μοριακό βάρος του διαλύτη σε kg/kmol  
 $A_\phi$ : η παράμετρος Debye- Hückel  
 $I_x$ : η ιοντική ισχύς σε βάση μοριακού κλάσματος  
 $\rho$ : η παράμετρος μέγιστης προσέγγισης

Η παράμετρος Debye- Hückel δίνεται από την εξής έκφραση [49]:

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_A d_s}{1000} \right)^{1/2} \left( \frac{Q_e^2}{\epsilon_w k_B T} \right)^{1.5} \quad (2-24)$$

Όπου:

$N_A$ : ο αριθμός Avogadro  
 $d_s$ : η πυκνότητα του διαλύτη  
 $Q_e$ : το φορτίο του ηλεκτρονίου  
 $\epsilon_w$ : η διηλεκτρική σταθερά για το νερό  
 $k_B$ : η σταθερά Boltzmann  
 $T$ : η θερμοκρασία σε K

Επιπλέον, η ιοντική ισχύς δίνεται από τη σχέση [49]:

$$I_x = 0.5 \sum_i x_i z_i^2 \quad (2-25)$$

Όπου:

$x_i$ : το κλάσμα mole του ιόντος i  
 $z_i$ : το φορτίο του ιόντος i

Στην περίπτωση υδατικών διαλυμάτων αμινών, που εξετάζονται και στη συγκεκριμένη εργασία, η πρότυπη κατάσταση αναφοράς για τα ιόντα είναι άπειρη αραιώση σε μίγμα διαλυτών (mixed solvent). Ωστόσο, στο μοντέλο Electrolyte-NRTL ορίζεται ως κατάσταση αναφοράς η άπειρη αραιώση των ιόντων σε νερό. Για τη διόρθωση αυτού, υπεισέρχεται στο μοντέλο η έκφραση του Born:

$$\frac{G_m^{*E,LR}}{RT} = \frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} + \frac{G_m^{*E,Born}}{RT} \quad (2-26)$$

$$\frac{G_m^{*E,Born}}{RT} = \left( \frac{Q_e^2}{2k_B T} \right) \left( \frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \left( \sum_k \frac{x_k z_k^2}{r_k} \right) 10^{-2} \quad (2-27)$$

Όπου:

$\epsilon_s$ : η διηλεκτρική σταθερά του μίγματος διαλυτών  
 $r_k$ : η ακτίνα Born του συστατικού k

#### Συνεισφορά τοπικών αλληλεπιδράσεων

Οι τοπικές αλληλεπιδράσεις προέρχονται από το μοντέλο NRTL. Ο όρος της συνεισφοράς των τοπικών αλληλεπιδράσεων στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs δίνεται από την παρακάτω σχέση [52,53]:

$$\frac{G_m^{*E,local}}{RT} = \left( \sum_B X_B \frac{\sum_j X_j G_{jB} \tau_{jB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \right) + \sum_c X_c \sum_{a'} \frac{X_{a'} \sum_j G_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{(\sum_{a''} X_{a''}) (\sum_k X_k G_{kc,a'c})} + \dots \quad (2-28)$$

$$+ \sum_a X_a \sum_{c'} \frac{X_{c'} \sum_j G_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{(\sum_{c''} X_{c''}) (\sum_k X_k G_{ka,c'a})}$$

και

$$G_{cB} = \frac{\sum_a X_a G_{ca,B}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad (2-29)$$

$$G_{aB} = \frac{\sum_c X_c G_{ca,B}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (2-30)$$

$$a_{Bc} = a_{cB} = \frac{\sum_a X_a a_{B,ca}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad (2-31)$$

$$a_{Ba} = a_{aB} = \frac{\sum_c X_c a_{B,ca}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (2-32)$$

Οι δείκτες B, a και c αναφέρονται σε μόρια, ανιόντα και κατιόντα αντίστοιχα, ενώ j και k μπορεί να είναι οποιοδήποτε είδος. Επιπλέον, ισχύει:

$$X_j = x_j C_j \quad (C_j = Z_j \text{ για ιόντα και } C_j = 1 \text{ για μόρια}) \quad (2-33)$$

$$\tau_{cB} = - \frac{\ln G_{cB}}{a_{cB}} \quad (2-34)$$

$$\tau_{aB} = - \frac{\ln G_{aB}}{a_{cB}} \quad (2-35)$$

$$\tau_{Ba,ca} = \tau_{aB} - \tau_{ca,B} + \tau_{B,ca} \quad (2-36)$$

$$\tau_{Bc,ac} = \tau_{cB} - \tau_{ca,B} + \tau_{B,ca} \quad (2-37)$$

Όπου:

α: ο παράγοντας μη τυχαίας κατανομής

τ: η δυαδική παράμετρος ενεργειακής αλληλεπίδρασης

Στο μοντέλο Electrolyte-NRTL, οι δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης είναι προσαρμόσιμες παράμετροι. Οι παράμετροι αυτές προκύπτουν εμπειρικά και δεν δύναται να μετρηθούν πειραματικά αλλά προκύπτουν με διαδικασία παλινδρόμησης. Η εξάρτηση τους από τη θερμοκρασία είναι της μορφής [23]:

$$\tau = \alpha + \frac{b}{T} \quad (2-38)$$

#### 2.4.2 Η καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong

Οι πιέσεις στις οποίες λειτουργεί η μονάδα δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα είναι χαμηλές με αποτέλεσμα η ατμώδης φάση να μην παρουσιάζει σημαντικές αποκλίσεις από την ιδανικότητα. Έτσι,

για την περιγραφή της ατμώδους φάσης χρησιμοποιείται η καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong. Ο τύπος της ΚΕ είναι [54]:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)} \quad (2-39)$$

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} \quad (2-40)$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (2-41)$$

$$a_i = 0.42748 \left( \frac{R^2 T_{c,i}^{2.5}}{P_{c,i}} \right) \quad (2-42)$$

$$b_i = 0.08664 \left( \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \right) \quad (2-43)$$

Όπου:

$v$ : ο μολαρικός όγκος

$T_{c,i}$ : η κρίσιμη θερμοκρασία του συστατικού  $i$

$P_{c,i}$ : η κρίσιμη πίεση του συστατικού  $i$

#### 2.4.3 Οι καταστάσεις αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν

Για όλα τα συστατικά του μίγματος αμίνης-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O χρησιμοποιήθηκαν οι προεπιλεγμένες καταστάσεις αναφοράς από το Aspen Plus. Συγκεκριμένα, όλα τα ιόντα έχουν ως κατάσταση αναφοράς την άπειρη αραιώση σε νερό. Τα μη συμπυκνώσιμα αέρια (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) έχουν ως κατάσταση αναφοράς την άπειρη αραιώση στο μίγμα διαλυτών με βάση τη σταθερά του Henry. Συνεπώς, για τα ιόντα και τα μη συμπυκνώσιμα αέρια χρησιμοποιήθηκε η ασύμμετρη σύμβαση για την κανονικοποίηση του συντελεστή ενεργότητας.

Για την αμίνη και το νερό χρησιμοποιείται η συμμετρική σύμβαση, καθώς και τα δύο συστατικά θεωρούνται ως διαλύτες. Έτσι, και για τις δύο ενώσεις ισχύει ότι οι συντελεστές ενεργότητας τους προσεγγίζουν τη μονάδα σε συστάσεις κοντά στο καθαρό συστατικό.

Δηλαδή :  $\gamma_{solvent} \rightarrow 1.0$  όταν  $x_{solvent} \rightarrow 1.0$

## Κεφάλαιο 3: Προσομοίωση διεργασίας SMR στο Aspen Plus

### 3.1 Σύσταση φυσικού αερίου

Στην παρούσα εργασία, η σύσταση του φυσικού αερίου για την προσομοίωση της διεργασίας SMR λήφθηκε από τον ΔΕΣΦΑ. Η χρησιμοποιούμενη σύσταση φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 3-1. Σύσταση φυσικού αερίου σύμφωνα με τον ΔΕΣΦΑ.

Σύσταση (mol%)	C1	C2	C3	i-C4	n-C4	i-C5	n-C5	neo-C5	C6+	N2	CO2
MIXED 2022	94.5595	3.8945	0.8324	0.1479	0.1703	0.0385	0.0267	0.0005	0.0221	0.1928	0.1139

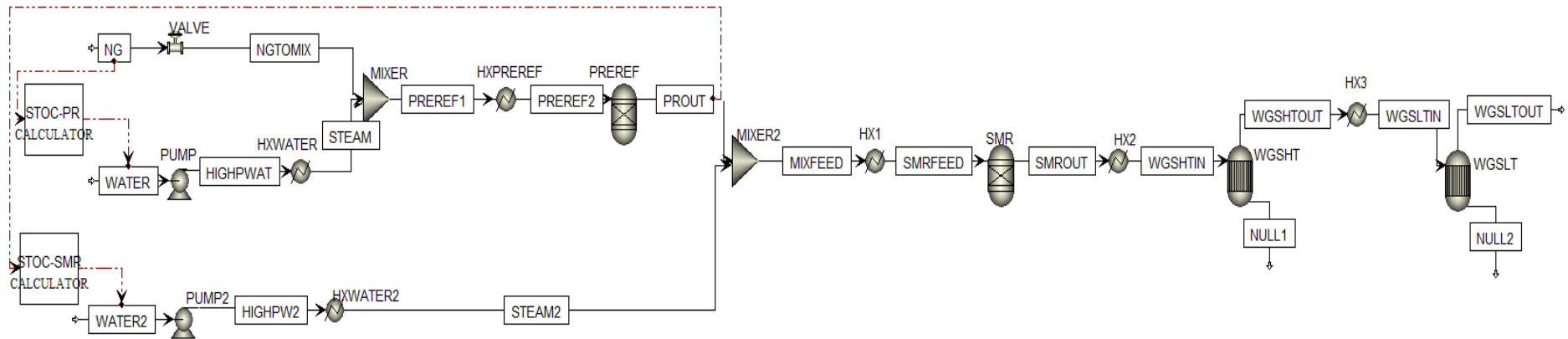
Η σύσταση αυτή αποτελεί μίγμα από την προμήθεια LNG, Russian, Turkish και Azeri φυσικού αερίου και τα δεδομένα αφορούν μέχρι και το Σεπτέμβριο του 2022. Η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (ΑΘΔ) του Φ.Α. για αυτή τη σύσταση είναι 11.604 kWh/Nm<sup>3</sup>.

Σύμφωνα με τον ΔΕΣΦΑ, η ποσότητα του H<sub>2</sub>S στο φυσικό αέριο είναι: AVG 0.031 ppm, MAX 0.43 ppm. Όπως έχει αναφερθεί στην Ενότητα 1.4.1.1, η συγκέντρωση των θειούχων ενώσεων στην αέρια τροφοδοσία του αντιδραστήρα αναμόρφωσης μειώνεται συνήθως σε λιγότερο από 0.5 ppm [10]. Τόσο η μέση όσο και η μέγιστη ποσότητα H<sub>2</sub>S στο χρησιμοποιούμενο Φ.Α. είναι μικρότερη από την προδιαγραφή αυτή. Για το λόγο αυτό, στην παρούσα εργασία δεν προσομοιώθηκε η διεργασία της προεπεξεργασίας του φυσικού αερίου.

Σημειώνεται ότι όλα τα στοιχεία για την ποιότητα του Φ.Α. λήφθηκαν μετά από ηλεκτρονική επικοινωνία με εκπρόσωπο του ΔΕΣΦΑ.

### 3.2 Διάγραμμα ροής διεργασίας SMR στο Aspen Plus

Το διάγραμμα ροής της διεργασίας SMR όπως κατασκευάστηκε στο Aspen Plus V11 φαίνεται ακολούθως:



Σχήμα 3-1. Διάγραμμα ροής διεργασίας SMR όπως κατασκευάστηκε στο Aspen Plus.

Οι βασικές παραδοχές που έγιναν στην προσομοίωση της διεργασίας SMR είναι:

- Το φυσικό αέριο θεωρείται ότι λαμβάνεται σε θερμοκρασία 50 °C και πίεση 50 bar.
- Για το φυσικό αέριο χρησιμοποιήθηκε η σύσταση που δίνεται στον Πίνακα 3-1. Το βαρύ κλάσμα C<sub>6+</sub> θεωρήθηκε ότι αντιστοιχεί σε κανονικό εξάνιο.
- Η ροή του Φ.Α. (ρεύμα NG) λήφθηκε ίση με 2728 kmol/hr ακολουθώντας τη δουλειά των Jakobsen και Åtland [9]. Η ροή αυτή αντιστοιχεί σε 46.55 ton/hr φυσικού αερίου.
- Η πτώση πίεσης θεωρήθηκε μηδενική σε όλα τα στοιχεία του μηχανολογικού εξοπλισμού.
- Στην προσομοίωση χρησιμοποιήθηκε το θερμοδυναμικό μοντέλο PSRK.

### 3.3 Προσομοίωση διεργασίας στο Aspen Plus

Στον Πίνακα 3-2 φαίνονται τα blocks που χρησιμοποιήθηκαν στο Aspen Plus και η λειτουργία τους, ενώ στον Πίνακα 3-3 αναλύονται τα χαρακτηριστικά προσομοίωσης όλου του εξοπλισμού.

Πίνακας 3-2. Τα blocks που χρησιμοποιήθηκαν στο Aspen Plus για την προσομοίωση της διεργασίας SMR και η λειτουργία τους.

Όνομα	Μοντέλο Aspen Plus	Λειτουργία
VALVE	Valve	Βαλβίδα εκτόνωσης
PUMP	Pump	Αντλία
HXWATER	Heater	Θερμαντήρας
HXPREREF	Heater	Θερμαντήρας
PREREF	RGibbs	Αντιδραστήρας προ-αναμόρφωσης
PUMP2	Pump	Αντλία
HXWATER2	Heater	Θερμαντήρας
HX1	Heater	Θερμαντήρας
SMR	RGibbs	Αντιδραστήρας SMR
HX2	Heater	Ψυκτήρας
WGSHT	REquil	Αντιδραστήρας WGS υψηλής θερμοκρασίας
HX3	Heater	Ψυκτήρας
WGLT	REquil	Αντιδραστήρας WGS χαμηλής θερμοκρασίας

Πίνακας 3-3. Χαρακτηριστικά προσομοίωσης όλου του εξοπλισμού για τη διεργασία SMR στο Aspen Plus.

VALVE	Πίεση εξόδου	24 bar
PUMP	Απόδοση αντλίας	0.75
	Πίεση κατάθλιψης	24 bar
HXWATER	Θερμοκρασία εξόδου	225 °C
	Πίεση λειτουργίας	24 bar
HXPREREF	Θερμοκρασία εξόδου	475 °C
	Πίεση λειτουργίας	24 bar
PREREF	Πίεση λειτουργίας	24 bar
	Αδιαβατικός αντιδραστήρας	Heat Duty = 0
	Λόγος ατμού προς άνθρακα	S/C = 0.25
PUMP2	Απόδοση αντλίας	0.75
	Πίεση κατάθλιψης	24 bar
HXWATER2	Θερμοκρασία εξόδου	225 °C
	Πίεση λειτουργίας	24 bar
HX1	Θερμοκρασία εξόδου	700 °C
	Πίεση λειτουργίας	24 bar
SMR	Θερμοκρασία λειτουργίας	900 °C
	Πίεση λειτουργίας	24 bar

	Λόγος ατμού προς άνθρακα	S/C = 3
HX2	Θερμοκρασία εξόδου	350 °C
	Πίεση λειτουργίας	24 bar
WGSHT	Πίεση λειτουργίας	24 bar
	Αδιαβατικός αντιδραστήρας	Duty = 0
HX3	Θερμοκρασία εξόδου	190 °C
	Πίεση λειτουργίας	24 bar
WGSLT	Πίεση λειτουργίας	24 bar
	Αδιαβατικός αντιδραστήρας	Duty = 0

Οι παραπάνω συνθήκες λειτουργίας του εξοπλισμού προέκυψαν μετά από βελτιστοποίηση για τους αντιδραστήρες SMR και WGS. Η ανάλυση αυτή περιγράφεται λεπτομερώς στην Ενότητα 3.6.

Επιπλέον, στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στους δύο RGibbs αντιδραστήρες, δηλαδή στους αντιδραστήρες προ-αναμόρφωσης και αναμόρφωσης.

Πίνακας 3-4. Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στους αντιδραστήρες προ-αναμόρφωσης (PREREF) και αναμόρφωσης (SMR).

Αριθμός αντίδρασης	Στοιχειομετρία
1	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
2	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
3	$C_2H_6 + 2H_2O \rightarrow 2CO + 5H_2$
4	$C_3H_8 + 3H_2O \rightarrow 3CO + 7H_2$
5	$iC_4H_{10} + 4H_2O \rightarrow 4CO + 9H_2$
6	$nC_4H_{10} + 4H_2O \rightarrow 4CO + 9H_2$
7	$iC_5H_{12} + 5H_2O \rightarrow 5CO + 11H_2$
8	$nC_5H_{12} + 5H_2O \rightarrow 5CO + 11H_2$
9	$neoC_5H_{12} + 5H_2O \rightarrow 5CO + 11H_2$
10	$nC_6H_{14} + 6H_2O \rightarrow 6CO + 13H_2$

Ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας ευνοούνται περισσότερο ή λιγότερο ορισμένες αντιδράσεις. Συγκεκριμένα, στις χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας του αντιδραστήρα προ-αναμόρφωσης ευνοούνται οι αντιδράσεις των ανώτερων υδρογονανθράκων (C<sub>2+</sub>), ενώ στην υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα SMR ευνοείται η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό. Επιπλέον, στους αντιδραστήρες αναμόρφωσης πραγματοποιείται σε μικρότερο βαθμό και η αντίδραση WGS (Αντίδραση 1).

Όπως προαναφέρθηκε, οι αντιδραστήρες προ-αναμόρφωσης και αναμόρφωσης με ατμό προσομοιώνονται ως RGibbs αντιδραστήρες. Η προσομοίωση πραγματοποιήθηκε με δύο διαφορετικές επιλογές λειτουργίας των RGibbs αντιδραστήρων στο Aspen Plus: «Calculate phase equilibrium and chemical equilibrium» και «Restrict chemical equilibrium - specify temperature approach or reaction extents». Για τη δεύτερη επιλογή ορίστηκαν στους αντιδραστήρες όλες οι αντιδράσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-4. Τα αποτελέσματα που πάρθηκαν για τα ρεύματα εξόδου ήταν ακριβώς τα ίδια και στις δύο περιπτώσεις.



Αντίθετα, στους αντιδραστήρες WGS (αντιδραστήρες REquil) ορίζεται μόνο η ομώνυμη αντίδραση. Καθώς στους αντιδραστήρες REquil πραγματοποιείται υπολογισμός της ισορροπίας φάσεων στην υγρή και την αέρια φάση, απαιτείται από το Aspen ο ορισμός ενός επιπλέον ρεύματος εξόδου από τους αντιδραστήρες στην υγρή φάση. Ωστόσο, στην περίπτωση μας, η αντίδραση WGS πραγματοποιείται στην αέρια φάση. Έτσι, οι ροές των ρευμάτων «NULL1» και «NULL2» που εξέρχονται από τους αντιδραστήρες WGS-HT και WGS-LT είναι μηδενικές και για το λόγο αυτό δόθηκαν τα αντίστοιχα ονόματα.

Επιπρόσθετα, όπως έχει αναφερθεί στην Ενότητα 1.4.1.2, ο αντιδραστήρας προ-αναμόρφωσης λειτουργεί αδιαβατικά και η θερμοκρασία λειτουργίας είναι συνήθως μεταξύ 350-550 °C [9]. Στην παρούσα εργασία τέθηκε ως προδιαγραφή η θερμοκρασία εξόδου από τον αντιδραστήρα προ-αναμόρφωσης να είναι 450 °C και έτσι υπολογίστηκε η θερμοκρασία εισόδου σε αυτόν. Αναλυτικότερα, αυτό πραγματοποιείται με τη χρήση ενός Design Spec, μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία εξόδου του εναλλάκτη HXPREREF που προηγείται του αντιδραστήρα και κατ' επέκταση τη θερμοκρασία εισόδου σε αυτόν. Έτσι, προκύπτει ότι η επιθυμητή θερμοκρασία εισόδου στον αντιδραστήρα προ-αναμόρφωσης είναι ίση με 475 °C.

Ακόμη, στην προσομοίωση στο Aspen προστίθενται δύο Calculator blocks (STOC-PR και STOC-SMR). Συγκεκριμένα, τα calculator blocks αυτά αφορούν στη ρύθμιση του λόγου ατμού προς άνθρακα (S/C ratio) πριν από τους αντιδραστήρες προ-αναμόρφωσης (PREREF) και αναμόρφωσης με ατμό (SMR). Αρχικά, στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα αναμόρφωσης επιλέγεται ο λόγος ατμού προς άνθρακα να ισούται με 0.25 mole H<sub>2</sub>O/mole C, ακολουθώντας την προσομοίωση των Jakobsen και Åtland [9]. Ο λόγος αυτός ατμού προς άνθρακα θεωρείται επαρκής για την αναμόρφωση των βαρύτερων υδρογονανθράκων [9]. Στη συνέχεια, το ρεύμα εξόδου από τον αντιδραστήρα προ-αναμόρφωσης αναμιγνύεται με επιπλέον ατμό, ώστε ο λόγος ατμού προς άνθρακα στην είσοδο του κύριου αντιδραστήρα αναμόρφωσης (SMR) να ισούται με 3 mole H<sub>2</sub>O/mole C. Η μεγαλύτερη τιμή S/C στον αντιδραστήρα SMR επιλέγεται για την αποφυγή σχηματισμού άνθρακα εντός του αντιδραστήρα [8,55,56]. Σε κάθε περίπτωση, η απαιτούμενη μοριακή παροχή ατμού (kmol/hr) για την επίτευξη του εκάστοτε λόγου S/C υπολογίζεται ως εξής:

$$\dot{n}_{steam} = S/C \times (\dot{n}_{CH_4} + 2\dot{n}_{C_2H_6} + 3\dot{n}_{C_3H_8} + 4\dot{n}_{iC_4H_{10}} + 4\dot{n}_{nC_4H_{10}} + 5\dot{n}_{iC_5H_{12}} + 5\dot{n}_{nC_5H_{12}} + 5\dot{n}_{neoC_5H_{12}} + \dot{n}_{CO} + \dot{n}_{CO_2}) \quad (3-1)$$

Όπου  $\dot{n}_i$ : η μοριακή ροή του συστατικού i σε kmol/hr.

Επομένως, προκύπτει ότι η απαιτούμενη ποσότητα ατμού πριν τον αντιδραστήρα προ-αναμόρφωσης (ρεύμα WATER) ισούται με 727.66 kmol/hr. Επιπλέον, για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα SMR, από τη ροή του ατμού που υπολογίζεται σύμφωνα με την Εξίσωση 3-1 αφαιρείται η ροή του ατμού που έχει απομείνει στο ρεύμα εξόδου από τον αντιδραστήρα προ-αναμόρφωσης (ρεύμα PROUT). Η προδιαγραφή αυτή ορίζεται και στο αντίστοιχο calculator block. Έτσι, υπολογίζεται ότι η απαιτούμενη ποσότητα προστιθέμενου ατμού (ρεύμα WATER2) ισούται με 8192.32 kmol/hr.

Τέλος, η θερμοκρασία εξόδου από τους εναλλάκτες θερμότητας HXWATER και HXWATER2 επιλέχθηκε ίση με 225 °C. Η επιλογή αυτή έγινε ώστε τα ρεύματα του νερού που εξέρχονται από τους εναλλάκτες να βρίσκονται στην ατμώδη φάση στην επιθυμητή πίεση (24 bar). Ο υπολογισμός της θερμοκρασίας κορεσμού του νερού (~224 °C) στα 24 bar έγινε σύμφωνα με την εξίσωση Antoine και οι σταθερές της εξίσωσης λήφθηκαν από την ηλεκτρονική σελίδα του NIST [57]. Η υπολογιζόμενη τιμή αυτή συμφωνεί με το μοντέλο της προσομοίωσης.

### 3.4 Έλεγχος σχηματισμού άνθρακα στους αντιδραστήρες αναμόρφωσης

Ο σχηματισμός άνθρακα (carbon formation) στις καταλυτικές κλίνες είναι ένα σημαντικό πρόβλημα στους βιομηχανικούς αντιδραστήρες αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό, καθώς οι παράπλευρες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα ανάλογα με τις συνθήκες του αντιδραστήρα μπορεί να οδηγήσουν σε διάσπαση του μεθανίου (methane cracking) ή στην αντίδραση Boudouard στην επιφάνεια των καταλυτών. Για τη μείωση του κινδύνου σχηματισμού άνθρακα, οι βιομηχανικοί αναμορφωτές τροφοδοτούνται με ατμό σε αναλογία S/C περίπου 3 [8,55,56].

Στην ενότητα αυτή πραγματοποιείται έλεγχος για το σχηματισμό άνθρακα στους αντιδραστήρες προ-αναμόρφωσης και αναμόρφωσης με ατμό σε διάφορες συνθήκες. Αρχικά, ορίζεται ο C στα συστατικά της προσομοίωσης και στη συνέχεια και στους δύο προαναφερθέντες RGibbs αντιδραστήρες ορίζεται η αντίδραση Boudouard:



Πραγματοποιείται παραμετρική ανάλυση ως προς θερμοκρασία, πίεση και λόγο ατμού προς άνθρακα και στους δύο αντιδραστήρες και ελέγχεται το κλάσμα mole του C στην έξοδο των αντιδραστήρων. Τα αποτελέσματα φαίνονται στους ακόλουθους πίνακες:

Πίνακας 3-5. Έλεγχος σχηματισμού άνθρακα στον αντιδραστήρα προ-αναμόρφωσης σε διάφορες συνθήκες.

Pre-reformer			
Ρεύμα εξόδου (PROUT)			
<b>P=24 bar, S/C=0.25, μεταβολή T<sub>εισόδου</sub></b>	T = 400 °C	T = 500 °C	T = 600 °C
Κλάσμα mole C	5.39E-42	2.33E-36	6.94E-32
<b>T=600°C, S/C=0.25, μεταβολή P<sub>λειτουργίας</sub></b>	P = 20 bar	P = 25 bar	P = 30 bar
Κλάσμα mole C	9.04E-32	6.85E-32	5.50E-32
<b>T=600°C, P=24 bar, μεταβολή λόγου S/C</b>	S/C = 0.2 WATER = 582.12 kmol/hr	S/C = 0.25 WATER = 767.65 kmol/hr	S/C = 0.3 WATER = 873.18 kmol/hr
Κλάσμα mole C	8.90E-32	6.94E-32	5.72E-32

Πίνακας 3-6. Έλεγχος σχηματισμού άνθρακα στον κύριο αντιδραστήρα αναμόρφωσης με ατμό σε διάφορες συνθήκες.

Steam Methane Reformer			
Ρεύμα εξόδου (SMROUT)			
<b>P=24 bar, S/C=3, μεταβολή T<sub>λειτουργίας</sub></b>	T = 700 °C	T = 800 °C	T = 950 °C
Κλάσμα mole C	6.59E-33	1.99E-29	1.36E-25
<b>T=950°C, S/C=3, μεταβολή P<sub>λειτουργίας</sub></b>	P = 20 bar	P = 25 bar	P = 30 bar

Κλάσμα mole C	1.40E-25	1.35E-25	1.30E-25
<b>T=950°C, P=24 bar, μεταβολή λόγου S/C</b>	S/C = 2.5 WATER2 = 7006.16 kmol/hr	S/C = 3.0 WATER2 = 8461.47 kmol/hr	S/C = 3.5 WATER2 = 9916.79 kmol/hr
Κλάσμα mole C	1.93E-25	1.36E-25	1.00E-25

Όπως φαίνεται στους παραπάνω πίνακες, το κλάσμα mole του άνθρακα στην έξοδο και των δύο αντιδραστήρων είναι αμελητέο για όλες τις συνθήκες που εξετάστηκαν. Επομένως, κρίνεται ότι δεν σχηματίζεται άνθρακας στις συνθήκες ενδιαφέροντος και μπορεί να αγνοηθεί με ασφάλεια.

### 3.5 Ανάλυση ευαισθησίας ως προς τις συνθήκες λειτουργίας των αντιδραστήρων

Στην ενότητα αυτή πραγματοποιούνται αναλύσεις ευαισθησίας ως προς τις συνθήκες λειτουργίας των αντιδραστήρων SMR και WGS υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας. Με αυτό τον τρόπο γίνεται καλύτερη κατανόηση της επίδρασης των βασικών λειτουργικών παραμέτρων των αντιδραστήρων στην παραγόμενη ποσότητα υδρογόνου. Όλες οι αναλύσεις ευαισθησίας πραγματοποιήθηκαν στο Aspen Plus, στην καρτέλα Model Analysis Tools | Sensitivity.

Αρχικά, στον ακόλουθο πίνακα συνοψίζονται τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των αντιδραστήρων SMR και WGS με βάση τη βιβλιογραφία.

Πίνακας 3-7. Λειτουργικά χαρακτηριστικά αντιδραστήρων SMR και WGS [8,11,17,25].

Αντιδραστήρας SMR	Αντιδραστήρας WGS-HT	Αντιδραστήρας WGS-LT
P > 20 bar	Αντίδραση ελέγχεται από την ισορροπία	Αντίδραση ελέγχεται από την ισορροπία
T = 500-900 °C	Κλάσμα mole CO: από 10-13% σε 2-3%	Κλάσμα mole CO: από 2-3% σε 0.2-0.4%
Ισοθερμοκρασιακός αντιδραστήρας	T <sub>εισόδου</sub> = 350-550 °C	T <sub>εισόδου</sub> = 190-250 °C
S/C > 2.5 mol/mol	Αδιαβατική λειτουργία	Αδιαβατική λειτουργία
H <sub>2</sub> /CO = 3.5-5.5 mol/mol στο αναμορφωμένο αέριο		

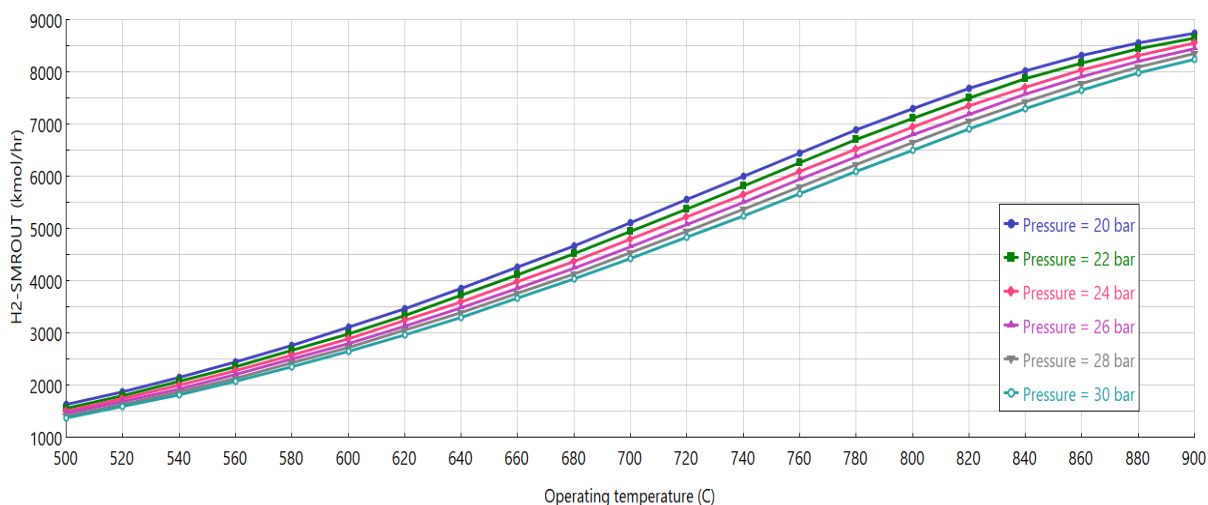
Σημειώνεται ότι η τροφοδοσία στον αντιδραστήρα SMR είναι σταθερή, με δεδομένες τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα προ-αναμόρφωσης. Ωστόσο, τα ρεύματα τροφοδοσίας στους αντιδραστήρες WGS-HT και WGS-LT μεταβάλλονται ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας των αντιδραστήρων SMR και WGS-HT, αντίστοιχα. Για την απλούστευση και καλύτερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις ευαισθησίας μόνο ως προς τη θερμοκρασία και πίεση για κάθε αντιδραστήρα, ενώ ο λόγος ατμού προς άνθρακα στον αντιδραστήρα SMR διατηρήθηκε σταθερός και ίσος με 3. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν ξεχωριστά για κάθε αντιδραστήρα. Έτσι, για λόγους πληρότητας δίνονται στον ακόλουθο πίνακα οι αρχικές συνθήκες των ρευμάτων τροφοδοσίας σε κάθε αντιδραστήρα.

Πίνακας 3-8. Αρχικά ρεύματα τροφοδοσίας στους αντιδραστήρες SMR, WGS-HT και WGS-LT, αντίστοιχα.

		SMRFEED	WGSHTIN	WGSLTIN
<b>Θερμοκρασία</b>	°C	700	350	190
<b>Πίεση</b>	bar	24	24	24
<b>Κλάσμα mole ατμών φάσης</b>		1	1	1
<b>Μολαρική ροή</b>	kmol/hr	11838	16896	16896
<b>CH4</b>	kmol/hr	2811.38	282.85	282.85
<b>C2H6</b>	kmol/hr	0.27	0.01	0.01
<b>C3H8</b>	kmol/hr	0.00	0.00	0.00
<b>I-C4</b>	kmol/hr	0.00	0.00	0.00
<b>N-C4</b>	kmol/hr	0.00	0.00	0.00
<b>I-C5</b>	kmol/hr	0.00	0.00	0.00
<b>N-C5</b>	kmol/hr	0.00	0.00	0.00
<b>HEXANE</b>	kmol/hr	0.00	0.00	0.00
<b>N2</b>	kmol/hr	5.26	5.26	5.26
<b>CO2</b>	kmol/hr	94.37	863.51	2105.66
<b>H2</b>	kmol/hr	190.44	8546.51	9788.65
<b>CO</b>	kmol/hr	4.34	1764.25	522.11
<b>H2O</b>	kmol/hr	8731.89	5433.68	4191.54
<b>O2</b>	kmol/hr	0.00	0.00	0.00
<b>NEO-C5</b>	kmol/hr	0.00	0.00	0.00

### 3.5.1 Ανάλυση ευαισθησίας για τον αντιδραστήρα SMR

Πραγματοποιείται ανάλυση ευαισθησίας ως προς τη θερμοκρασία και πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα SMR. Ο λόγος ατμού προς άνθρακα διατηρείται σταθερός και ίσος με 3 mole H<sub>2</sub>O/mole C. Η θερμοκρασία λειτουργίας μεταβάλλεται στο εύρος 500-900 °C, ενώ η πίεση λειτουργίας στο εύρος 20-30 bar. Στο ακόλουθο διάγραμμα φαίνεται η μεταβολή της παραγόμενης ποσότητας H<sub>2</sub> στο ρεύμα εξόδου «SMROUT» συναρτήσει της θερμοκρασίας και πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα SMR.

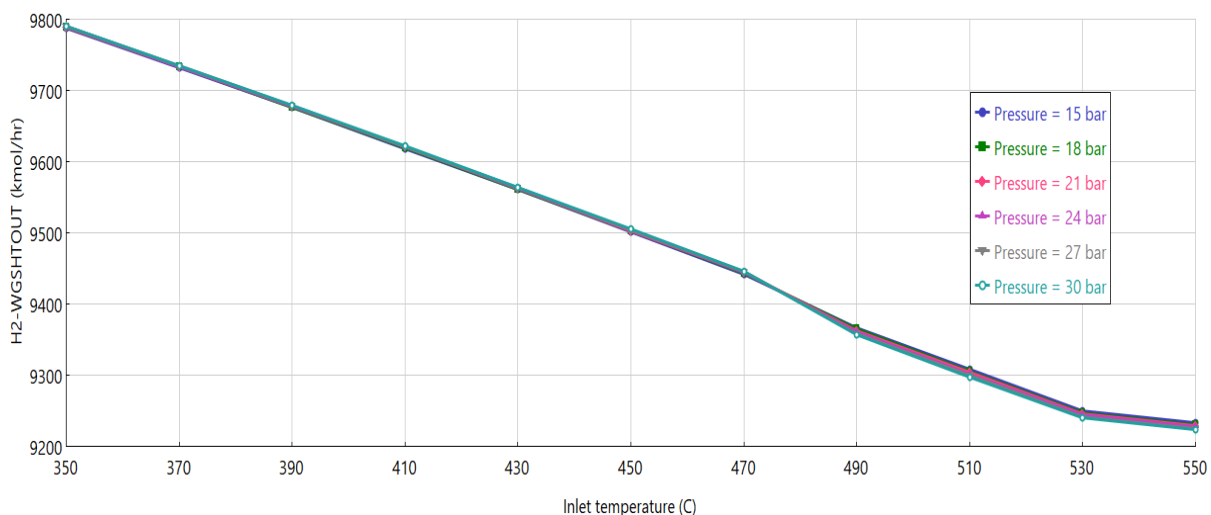


Σχήμα 3-2. Μεταβολή παραγόμενης ποσότητας H<sub>2</sub> από τον αντιδραστήρα SMR (ρεύμα SMROUT) συναρτήσει της θερμοκρασίας και πίεσης λειτουργίας του.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα, αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα SMR οδηγεί σε αύξηση της παραγόμενης ποσότητας  $H_2$ . Αντιθέτως, αύξηση της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα οδηγεί σε μείωση του παραγόμενου  $H_2$ , ωστόσο φαίνεται ότι η επίδραση της θερμοκρασίας είναι πιο ισχυρή από εκείνη της πίεσης. Τα αποτελέσματα αυτά για τον αντιδραστήρα SMR συμφωνούν με τη βιβλιογραφία [9,22], όπου αναφέρεται ότι υψηλές μετατροπές ευνοούνται θερμοδυναμικά από χαμηλές πιέσεις, υψηλή αναλογία S/C και υψηλές θερμοκρασίες.

### 3.5.2 Ανάλυση ευαισθησίας για τον αντιδραστήρα WGS-HT

Πραγματοποιείται ανάλυση ευαισθησίας ως προς την πίεση λειτουργίας και τη θερμοκρασία εισόδου στον αντιδραστήρα WGS υψηλής θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία εισόδου μεταβάλλεται στο εύρος 350-550 °C, ενώ για την πίεση λειτουργίας δεν αναφέρεται κάποιος περιορισμός στη βιβλιογραφία. Έτσι, για την πληρέστερη μελέτη του συστήματος διερευνάται ένα μεγαλύτερο εύρος πιέσεων σε σχέση με τον αντιδραστήρα SMR, δηλαδή 15-30 bar. Παρακάτω απεικονίζεται η μεταβολή της παραγόμενης ποσότητας  $H_2$  στο ρεύμα εξόδου «WGSHTOUT» συναρτήσει της θερμοκρασίας εισόδου και της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα WGS-HT.

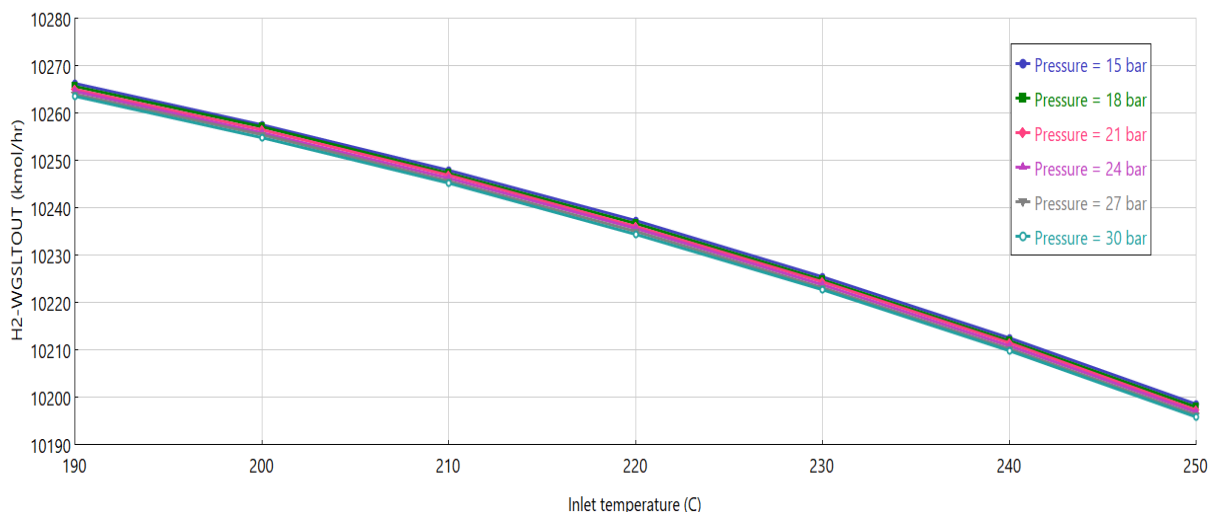


Σχήμα 3-3. Μεταβολή παραγόμενης ποσότητας  $H_2$  από τον αντιδραστήρα WGS-HT (ρεύμα WGSHTOUT) συναρτήσει της θερμοκρασίας εισόδου και της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-3, μείωση της θερμοκρασίας εισόδου στον αντιδραστήρα WGS-HT οδηγεί σε αύξηση της παραγόμενης ποσότητας  $H_2$ . Ακόμη, είναι εμφανές ότι η επίδραση της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι αμελητέα, καθώς οι καμπύλες σταθερής πίεσης σχεδόν ταυτίζονται, ειδικότερα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες εισόδου που αποτελούν τις θερμοκρασίες ενδιαφέροντος.

### 3.5.3 Ανάλυση ευαισθησίας για τον αντιδραστήρα WGS-LT

Ομοίως, πραγματοποιείται ανάλυση ευαισθησίας ως προς την πίεση λειτουργίας και τη θερμοκρασία εισόδου στον αντιδραστήρα WGS χαμηλής θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία εισόδου μεταβάλλεται στο εύρος 190-250 °C, η πίεση λειτουργίας στο εύρος 15-30 bar, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση. Στο ακόλουθο διάγραμμα παριστάνεται η μεταβολή της παραγόμενης ποσότητας  $H_2$  στο ρεύμα εξόδου «WGSHTOUT» συναρτήσει της θερμοκρασίας εισόδου και της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα WGS-LT.



Σχήμα 3-4. Μεταβολή παραγόμενης ποσότητας  $H_2$  από τον αντιδραστήρα WGS-LT (ρεύμα WGSLTOUT) συναρτήσει της θερμοκρασίας εισόδου και της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Αντίστοιχα με τον αντιδραστήρα WGS υψηλής θερμοκρασίας, έτσι και σε αυτήν την περίπτωση, υψηλές μετατροπές  $H_2$  παρατηρούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες εισόδου. Επιπλέον, η πίεση επιδρά ελάχιστα στην ποσότητα του υδρογόνου που παράγεται, καθώς σε όλο το εύρος μελέτης και σε σταθερή θερμοκρασία εισόδου, με αλλαγή της πίεσης λειτουργίας η διαφορά στην παραγόμενη ποσότητα υδρογόνου είναι μικρότερη από 5 kmol/hr.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα από τους δύο αντιδραστήρες WGS, επιβεβαιώνεται η θέση που αναφέρεται στη βιβλιογραφία [9,17,22], πως η ισορροπία για την αντίδραση WGS ευνοεί τα προϊόντα σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, ωστόσο απαιτείται υψηλή θερμοκρασία για να επιτευχθεί ένας πρακτικός ρυθμός αντίδρασης. Αυτό φαίνεται από το γεγονός ότι η μέγιστη παραγωγή υδρογόνου που μπορεί να επιτευχθεί στον αντιδραστήρα WGS-HT είναι μεγαλύτερη από 1000 kmol/hr, ενώ στον αντιδραστήρα WGS-LT της τάξης των 500 kmol/hr. Οι τιμές αυτές προκύπτουν από τη διαφορά της ροής υδρογόνου στα ρεύματα WGSHTOUT, SMROUT και WGSLTOUT, WGSHTOUT, αντίστοιχα. Συνεπώς, είναι απαραίτητη η χρήση και των δύο αντιδραστήρων WGS, υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας.

### 3.6 Βελτιστοποίηση διεργασίας SMR

Στην ενότητα αυτή πραγματοποιείται βελτιστοποίηση της διεργασίας SMR και επιλέγονται οι τελικές συνθήκες λειτουργίας των αντιδραστήρων. Συγκεκριμένα, η βελτιστοποίηση αφορά τη μεγιστοποίηση της συνολικής παραγωγής υδρογόνου ελαχιστοποιώντας τις απαιτήσεις σε θερμά και ψυχρά φορτία. Τα αποτελέσματα κάθε περίπτωσης αναλύονται στις ακόλουθες υποενότητες. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Aspen Plus στην καρτέλα Model Analysis Tools | Optimization.

#### 3.6.1 Μεγιστοποίηση συνολικής παραγωγής $H_2$

Τίθεται ως στόχος η μεγιστοποίηση της συνολικής παραγωγής  $H_2$  στο ρεύμα εξόδου από τον αντιδραστήρα WGS χαμηλής θερμοκρασίας (ρεύμα WGSLTOUT) μεταβάλλοντας ταυτόχρονα όλες τις παραμέτρους που φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 3-9. Παράμετροι που μεταβάλλονται για τη μεγιστοποίηση της συνολικής παραγωγής H<sub>2</sub> και τα όρια αυτών.

Παράμετροι που μεταβάλλονται	Κάτω όριο	Άνω όριο	Μονάδες
Θερμοκρασία λειτουργίας αντιδραστήρα SMR	500	900	°C
Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα SMR	20	30	bar
Θερμοκρασία εξόδου από εναλλάκτη HX2	350	550	°C
Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα WGS-HT	15	30	bar
Θερμοκρασία εξόδου από εναλλάκτη HX3	190	250	°C
Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα WGS-LT	15	30	bar

Σημειώνεται ότι οι εναλλάκτες HX2 και HX3 προηγούνται των αντιδραστήρων WGS-HT και WGS-LT, αντίστοιχα. Συνεπώς, με αυτόν τον τρόπο ρυθμίζεται η θερμοκρασία εισόδου στους αντιδραστήρες.

Τα αποτελέσματα της βελτιστοποίησης φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 3-10. Τελικές τιμές μεταβαλλόμενων παραμέτρων για τη μεγιστοποίηση της συνολικής παραγωγής H<sub>2</sub>.

Παράμετροι που μεταβάλλονται	Αρχική τιμή	Τελική τιμή	Μονάδες
Θερμοκρασία λειτουργίας αντιδραστήρα SMR	900	900	°C
Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα SMR	24	20	bar
Θερμοκρασία εξόδου από εναλλάκτη HX2	350	350	°C
Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα WGS-HT	24	24.1279	bar
Θερμοκρασία εξόδου από εναλλάκτη HX3	190	190	°C
Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα WGS-LT	24	24.003	bar

Η συνολική παραγωγή υδρογόνου μεταβάλλεται από 10264.5 kmol/hr σε 10522.1 kmol/hr.

Όπως είναι εμφανές, οι περισσότερες μεταβαλλόμενες παράμετροι λαμβάνουν την τιμή του ανώτερου ή κατώτερου ορίου τους. Αυτό δικαιολογείται με βάση τις αναλύσεις ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκαν στην Ενότητα 3.5.

Όσον αφορά τις τελικές τιμές των πιέσεων για τους αντιδραστήρες WGS-HT και WGS-LT διαπιστώθηκε ότι εξαρτώνται κατά πολύ από τις αρχικές τιμές που θα δοθούν. Για παράδειγμα, με αρχικές τιμές πιέσεων λειτουργίας 20 bar για τους δύο αντιδραστήρες, οι τελικές τιμές που προκύπτουν είναι 20.0022 bar και 20.0029 bar αντίστοιχως. Στην περίπτωση αυτή, οι υπόλοιπες παράμετροι συγκλίνουν στην ίδια τιμή, ενώ η τελική παραγόμενη ποσότητα υδρογόνου είναι σχεδόν ίδια (10522.8 kmol/hr). Το φαινόμενο αυτό είναι λογικό, διότι όπως διαπιστώθηκε από τις αναλύσεις ευαισθησίας, η επίδραση των πιέσεων λειτουργίας των δύο αντιδραστήρων στην παραγόμενη ποσότητα υδρογόνου είναι αμελητέα.

### 3.6.2 Ελαχιστοποίηση θερμών φορτίων

Αρχικά, ελαχιστοποιείται το άθροισμα των θερμών φορτίων, δηλαδή το φορτίο του εναλλάκτη HX1 συν εκείνο που απαιτείται για τη διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα SMR. Η βελτιστοποίηση πραγματοποιείται μεταβάλλοντας τις ακόλουθες παραμέτρους:

Πίνακας 3-11. Παράμετροι που μεταβάλλονται για την ελαχιστοποίηση των θερμών φορτίων και τα όρια αυτών.

Παράμετροι που μεταβάλλονται	Κάτω όριο	Άνω όριο	Μονάδες
Θερμοκρασία εξόδου από εναλλάκτη HX1	500	900	°C
Θερμοκρασία λειτουργίας αντιδραστήρα SMR	500	900	°C



Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα SMR	20	30	bar
Θερμοκρασία εξόδου από εναλλάκτη HX2	350	550	°C
Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα WGS-HT	15	30	bar
Θερμοκρασία εξόδου από εναλλάκτη HX3	190	250	°C
Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα WGS-LT	15	30	bar

Από προηγούμενη ανάλυση έχει βρεθεί ότι η μέγιστη παραγωγή υδρογόνου που μπορεί να επιτευχθεί είναι 10522 kmol/hr. Τόσο κατά την ελαχιστοποίηση των θερμών όσο και των ψυχρών φορτίων εξετάστηκαν δύο περιπτώσεις. Συγκεκριμένα, οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν θέτοντας ως περιορισμό η συνολική παραγωγή υδρογόνου να είναι μεγαλύτερη ή ίση από 10000 kmol/hr και 10500 kmol/hr.

### Περίπτωση 1

Στην περίπτωση αυτή πραγματοποιείται ελαχιστοποίηση των θερμών φορτίων θέτοντας ως περιορισμό η συνολική παραγωγή υδρογόνου στο ρεύμα WGSLOUT να είναι μεγαλύτερη ή ίση από 10000 kmol/hr. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 3-12. Αποτελέσματα για την ελαχιστοποίηση των θερμών φορτίων με περιορισμό η συνολική παραγωγή υδρογόνου να είναι μεγαλύτερη ή ίση από 10000 kmol/hr.

Παράμετροι που μεταβάλλονται	Αρχική τιμή	Τελική τιμή	Μονάδες
Θερμοκρασία εξόδου από εναλλάκτη HX1	700	713.04	°C
Θερμοκρασία λειτουργίας αντιδραστήρα SMR	900	865.95	°C
Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα SMR	24	20	bar
Θερμοκρασία εξόδου από εναλλάκτη HX2	350	350	°C
Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα WGS-HT	24	24.27	bar
Θερμοκρασία εξόδου από εναλλάκτη HX3	190	190	°C
Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα WGS-LT	24	24.01	bar

Πίνακας 3-13. Αποτελέσματα θερμών φορτίων και συνολικής παραγωγής H<sub>2</sub> για την Περίπτωση 1.

Μεταβλητές	Αρχική τιμή	Τελική τιμή	Μονάδες
QH <sub>X1</sub>	50.68	52.51	Gcal/hr
Q <sub>SMR</sub>	158.55	147.56	Gcal/hr
H <sub>2</sub> PROD	10264.46	10000.09	kmol/hr

### Περίπτωση 2

Στην περίπτωση αυτή η ελαχιστοποίηση των θερμών φορτίων πραγματοποιείται θέτοντας ως περιορισμό η συνολική παραγωγή υδρογόνου στο ρεύμα WGSLOUT να είναι μεγαλύτερη ή ίση από 10500 kmol/hr. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης.

Πίνακας 3-14. Αποτελέσματα για την ελαχιστοποίηση των θερμών φορτίων με περιορισμό η συνολική παραγωγή υδρογόνου να είναι μεγαλύτερη ή ίση από 10500 kmol/hr.

Παράμετροι που μεταβάλλονται	Αρχική τιμή	Τελική τιμή	Μονάδες
Θερμοκρασία εξόδου από εναλλάκτη HX1	700	719.84	°C
Θερμοκρασία λειτουργίας αντιδραστήρα SMR	900	898.27	°C
Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα SMR	24	20	bar
Θερμοκρασία εξόδου από εναλλάκτη HX2	350	350	°C
Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα WGS-HT	24	24.29	bar

Θερμοκρασία εξόδου από εναλλάκτη HX3	190	190	°C
Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα WGS-LT	24	24.02	bar

Πίνακας 3-15. Αποτελέσματα θερμών φορτίων και συνολικής παραγωγής H<sub>2</sub> για την Περίπτωση 2.

Μεταβλητές	Αρχική τιμή	Τελική τιμή	Μονάδες
QHX1	50.68	53.46	Gcal/hr
QSMR	158.55	158.75	Gcal/hr
H2PROD	10264.46	10500.19	kmol/hr

### 3.6.3 Ελαχιστοποίηση ψυχρών φορτίων

Στην ενότητα αυτή ελαχιστοποιείται το άθροισμα των ψυχρών φορτίων κατ' απόλυτη τιμή, δηλαδή το φορτίο των εναλλακτών HX2 και HX3. Οι απόλυτες τιμές χρησιμοποιούνται, διότι τα ψυχρά φορτία δίνονται στο Aspen Plus με αρνητικό πρόσημο. Στη βελτιστοποίηση αυτή μεταβάλλονται οι παράμετροι που φαίνονται στον Πίνακα 3-11, εκτός από τη θερμοκρασία εξόδου από τον εναλλάκτη HX1. Αυτό γίνεται, καθώς η μεταβλητή αυτή δεν επηρεάζει τα ψυχρά φορτία ούτε την παραγωγή υδρογόνου.

#### Περίπτωση 1

Ομοίως, στην περίπτωση αυτή η ελαχιστοποίηση των ψυχρών φορτίων πραγματοποιείται θέτοντας ως περιορισμό η συνολική παραγωγή υδρογόνου στο ρεύμα WGSLOUT να είναι μεγαλύτερη ή ίση από 10000 kmol/hr. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης φαίνονται ακολούθως:

Πίνακας 3-16. Αποτελέσματα για την ελαχιστοποίηση των ψυχρών φορτίων με περιορισμό η συνολική παραγωγή υδρογόνου να είναι μεγαλύτερη ή ίση από 10000 kmol/hr.

Μεταβλητές που μεταβάλλονται	Αρχική τιμή	Τελική τιμή	Μονάδες
Θερμοκρασία λειτουργίας αντιδραστήρα SMR	900	873.48	°C
Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα SMR	24	20	bar
Θερμοκρασία εξόδου από εναλλάκτη HX2	350	550	°C
Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα WGS-HT	24	24.48	bar
Θερμοκρασία εξόδου από εναλλάκτη HX3	190	250	°C
Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα WGS-LT	24	24.02	bar

Πίνακας 3-17. Αποτελέσματα ψυχρών φορτίων και συνολικής παραγωγής H<sub>2</sub> για την Περίπτωση 1.

Μεταβλητές	Αρχική τιμή	Τελική τιμή	Μονάδες
QHX2	-78.52	-46.98	Gcal/hr
QHX3	-33.47	-47.15	Gcal/hr
H2PROD	10264.46	10008.45	kmol/hr

#### Περίπτωση 2

Ομοίως, στην περίπτωση αυτή η ελαχιστοποίηση των ψυχρών φορτίων πραγματοποιείται θέτοντας ως περιορισμό η συνολική παραγωγή υδρογόνου στο ρεύμα WGSLOUT να είναι μεγαλύτερη ή ίση από 10500 kmol/hr. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 3-18. Αποτελέσματα βελτιστοποίησης για την ελαχιστοποίηση των ψυχρών φορτίων με περιορισμό η συνολική παραγωγή υδρογόνου να είναι μεγαλύτερη ή ίση από 10500 kmol/hr.

Μεταβλητές που μεταβάλλονται	Αρχική τιμή	Τελική τιμή	Μονάδες
------------------------------	-------------	-------------	---------

Θερμοκρασία λειτουργίας αντιδραστήρα SMR	900	900	°C
Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα SMR	24	20	bar
Θερμοκρασία εξόδου από εναλλάκτη HX2	350	351.61	°C
Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα WGS-HT	24	25.56	bar
Θερμοκρασία εξόδου από εναλλάκτη HX3	190	211.40	°C
Πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα WGS-LT	24	24.16	bar

Πίνακας 3-19. Αποτελέσματα ψυχρών φορτίων και συνολικής παραγωγής H<sub>2</sub> για την Περίπτωση 2.

Μεταβλητές	Αρχική τιμή	Τελική τιμή	Μονάδες
QH <sub>X2</sub>	-78.52	-78.44	Gcal/hr
QH <sub>X3</sub>	-33.47	-31.03	Gcal/hr
H <sub>2</sub> PROD	10264.46	10499.97	kmol/hr

### 3.6.4 Συμπεράσματα βελτιστοποίησης

Από τις παραπάνω αναλύσεις προκύπτει ότι το φορτίο που απαιτείται για την ισοθερμοκρασιακή λειτουργία του αντιδραστήρα SMR (QSMR) είναι κατά πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με τα υπόλοιπα φορτία. Επιπλέον, για τα ψυχρά φορτία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν βοηθητική παροχή νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το οποίο έχει πολύ μικρότερο κόστος σε σχέση με τις θερμές βοηθητικές παροχές. Έτσι, μεγαλύτερη βάση δίνεται στην ελαχιστοποίηση των θερμών φορτίων.

Το φορτίο του εναλλάκτη HX1 μπορεί να μειωθεί με μείωση της θερμοκρασίας εξόδου του, δηλαδή της θερμοκρασίας εισόδου στον αντιδραστήρα SMR. Ωστόσο, με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται το φορτίο που απαιτείται για τη θέρμανση του αντιδραστήρα. Έτσι, η θερμοκρασία εξόδου από τον HX1 καθορίζεται από τη θερμοκρασία της θερμής βοηθητικής παροχής που θα χρησιμοποιηθεί και το αντίστοιχο κόστος.

Σε κάθε περίπτωση που εξετάστηκε, η θερμοκρασία του αντιδραστήρα SMR είναι μεγαλύτερη από 860 °C. Έτσι, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να λειτουργεί στο εύρος 860-900 °C. Για την ελαχιστοποίηση, όσο είναι δυνατόν, της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα SMR, θα πρέπει στους αντιδραστήρες WGS να πραγματοποιείται η μέγιστη παραγωγή H<sub>2</sub>. Δηλαδή, οι θερμοκρασίες εισόδου στους αντιδραστήρες θα πρέπει να είναι κοντά στο κάτω όριο (350 °C και 190 °C αντίστοιχα).

Οι πιέσεις λειτουργίας των αντιδραστήρων WGS έχουν αμελητέα επίδραση στην παραγωγή H<sub>2</sub>. Έτσι, οι παράμετροι αυτές καθορίζονται από την πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα SMR που προηγείται. Σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν, η πίεση λειτουργίας για τον αντιδραστήρα SMR λαμβάνει την κατώτερη επιτρεπτή τιμή (20 bar). Ωστόσο, μείωση της πίεσης λειτουργίας συνεπάγεται μεγαλύτερη μετατροπή του CH<sub>4</sub> και μείωση της ποσότητας αυτού στο ρεύμα εξόδου από τη μονάδα PSA (tail gas). Έτσι, μειώνοντας την πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα αυξάνεται η κατανάλωση φυσικού αερίου ως καύσιμο στον κλίβανο. Επιπλέον, μικρότερες πιέσεις λειτουργίας οδηγούν σε μεγαλύτερο μέγεθος του εξοπλισμού [22]. Συνεπώς, για τους παραπάνω δύο οικονομικούς λόγους επιλέγεται η πίεση λειτουργίας να είναι μεγαλύτερη από 20 bar.

Τελικά, μετά την παραπάνω ανάλυση, οι συνθήκες που επιλέχθηκαν για τους αντιδραστήρες SMR και WGS είναι:

Πίνακας 3-20. Τελικές συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρων SMR και WGS.

Αντιδραστήρας SMR	Αντιδραστήρας WGS-HT	Αντιδραστήρας WGS-LT
T <sub>εισόδου</sub> = 700 °C	T <sub>εισόδου</sub> = 350 °C	T <sub>εισόδου</sub> = 190 °C

$T_{\text{λειτουργίας}} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$P_{\text{λειτουργίας}} = 24 \text{ bar}$	$P_{\text{λειτουργίας}} = 24 \text{ bar}$
$P_{\text{λειτουργίας}} = 24 \text{ bar}$	$Q = 0$	$Q = 0$
$S/C = 3 \text{ mole H}_2\text{O/mole C}$		

### 3.7 Ανάλυση αποτελεσμάτων

Στον Πίνακα 3-21 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι ιδιότητες και η σύσταση των κύριων ρευμάτων κατά την προσομοίωση της διεργασίας SMR.

Πίνακας 3-21. Συγκεντρωτικός πίνακας ρευμάτων διεργασίας SMR.

Ρεύμα	NG	PRREF2	PROUT	SMRFEED	SMROUT	WGSHTIN	WGSHTOUT	WGLTIN	WGLTOUT
Θερμοκρασία (°C)	50	475	450	700	900	350	431	190	222
Πίεση (bar)	50	24	24	24	24	24	24	24	24
Κλάσμα mole ατμών φάσης	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Μολαρική ροή (kmol/hr)	2728	3456	3647	11838	16896	16896	16896	16896	16896
Μαζική ροή (ton/hr)	46.55	59.66	59.66	207.22	207.22	207.22	207.22	207.22	207.22
Σύσταση κατά mole									
CH <sub>4</sub>	0.9456	0.7465	0.7709	0.2375	0.0167	0.0167	0.0167	0.0167	0.0167
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.0389	0.0307	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0083	0.0066	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
I-C <sub>4</sub>	0.0015	0.0012	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-C <sub>4</sub>	0.0017	0.0013	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
I-C <sub>5</sub>	0.0004	0.0003	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-C <sub>5</sub>	0.0003	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
HEXANE	0.0002	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N <sub>2</sub>	0.0019	0.0015	0.0014	0.0004	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
CO <sub>2</sub>	0.0011	0.0009	0.0259	0.0080	0.0511	0.0511	0.1246	0.1246	0.1528
H <sub>2</sub>	0.0000	0.0000	0.0522	0.0161	0.5058	0.5058	0.5793	0.5793	0.6075
CO	0.0000	0.0000	0.0012	0.0004	0.1044	0.1044	0.0309	0.0309	0.0027
H <sub>2</sub> O	0.0000	0.2106	0.1483	0.7376	0.3216	0.3216	0.2481	0.2481	0.2199
O <sub>2</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
NEO-C <sub>5</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα, οι συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα προ-αναμόρφωσης επαρκούν για τη μετατροπή των βαρύτερων υδρογονανθράκων. Στην έξοδο του αντιδραστήρα παραμένει μικρή ποσότητα αιθανίου, ωστόσο αυτό αντιδρά και στον κύριο αντιδραστήρα αναμόρφωσης και έτσι τελικά η ροή του είναι πρακτικά μηδενική.

Επιπλέον, η θερμοκρασία στην έξοδο των αντιδραστήρων WGS παρουσιάζει αύξηση, καθώς οι αντιδραστήρες λειτουργούν αδιαβατικά και λόγω της εξώθερμης φύσης της αντίδρασης.

Συνολικά από τη μονάδα SMR εξέρχονται 16,896 kmol/hr (207.22 ton/hr) αερίου σύνθεσης με σύσταση κατά mole 60.75% σε H<sub>2</sub> και 15.28% σε CO<sub>2</sub>. Στη συνέχεια, το ρεύμα αυτό τροφοδοτείται στη μονάδα απορρόφησης για τη δέσμευση του μεγαλύτερου ποσοστού του διοξειδίου του άνθρακα.

## Κεφάλαιο 4: Προσομοίωση διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> στο Aspen Plus

Το κεφάλαιο αυτό πραγματεύεται την προσομοίωση της διεργασίας χημικής απορρόφησης CO<sub>2</sub> στο Aspen Plus V11. Αρχικά, η προσομοίωση επιλύθηκε με διαλύτη υδατικό διάλυμα MEA και στη συνέχεια εξετάστηκε η περίπτωση χρήσης μίγματος MEA-MDEA. Η μοντελοποίηση της διεργασίας για τις δύο αυτές περιπτώσεις διαλυτών παρουσιάζεται αναλυτικά στις επόμενες ενότητες.

### 4.1 Προσομοίωση διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με διαλύτη MEA

#### 4.1.1 Συστατικά του συστήματος

Αρχικά, γίνεται η επιλογή των χημικών ειδών στο Aspen Plus. Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται όλα τα συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη προσομοίωση με τη μορφή που εμφανίζονται στο πρόγραμμα.

Πίνακας 4-1. Συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν στην προσομοίωση δέσμευσης CO<sub>2</sub> με MEA στο Aspen Plus.

Component ID	Type	Component name	Alias
CH4	Conventional	METHANE	CH4
C2H6	Conventional	ETHANE	C2H6
C3H8	Conventional	PROPANE	C3H8
I-C4	Conventional	ISOBUTANE	C4H10-2
N-C4	Conventional	N-BUTANE	C4H10-1
I-C5	Conventional	2-METHYL-BUTANE	C5H12-2
N-C5	Conventional	N-PENTANE	C5H12-1
HEXANE	Conventional	N-HEXANE	C6H14-1
N2	Conventional	NITROGEN	N2
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
H2	Conventional	HYDROGEN	H2
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
H2O	Conventional	WATER	H2O
O2	Conventional	OXYGEN	O2
NEO-C5	Conventional	2,2-DIMETHYL-PROPANE	C5H12-3
H3O+	Conventional	H3O+	H3O+
OH-	Conventional	OH-	OH-
HCO3-	Conventional	HCO3-	HCO3-
CO3--	Conventional	CO3--	CO3-2
MEA	Conventional	MONOETHANOLAMINE	C2H7NO
MEA+	Conventional	MEA+	C2H8NO+
MEACOO-	Conventional	MEACOO-	C3H6NO3-

Τα συστατικά έως και το νέο-πεντάνιο (NEO-C5) αφορούν το ρεύμα τροφοδοσίας, ενώ τα υπόλοιπα το υδατικό διάλυμα της αμίνης.

#### 4.1.2 Επιλογή θερμοδυναμικού πακέτου

Ακολουθεί η επιλογή του κατάλληλου θερμοδυναμικού πακέτου στο Aspen για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων του συστήματος. Για την περιγραφή της διεργασίας χημικής απορρόφησης CO<sub>2</sub> επιλέχθηκε το μοντέλο ELECNRTL. Αυτό χρησιμοποιεί το μοντέλο τοπικής σύστασης Electrolyte-NRTL για την υγρή

φάση και την καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong για την ατμώδη φάση. Για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων των μη συμπεκνωσίμων συστατικών (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) εφαρμόζεται ο νόμος του Henry. Ο ορισμός των παραπάνω συστατικών Henry γίνεται στην καρτέλα Components|Henry Comps. Η κατάσταση αναφοράς για τον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας για τα συστατικά Henry και τα ιόντα ορίζεται στις φόρμες Setup|Calculation Options|Reactions και Chemistry|Specifications, αντιστοίχως. Στην εργασία αυτή για τα συστατικά Henry ορίζεται ως Mixed-Solvent και για τα ιόντα ως Unsymmetric, όπως προαναφέρθηκε και στην Ενότητα 2.4.3.

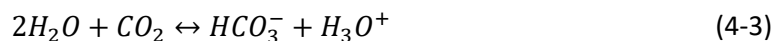
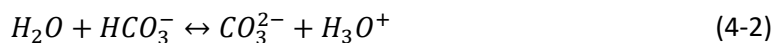
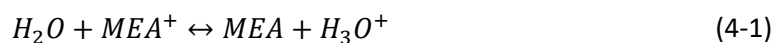
#### 4.1.3 Χημική ισορροπία και ισορροπία φάσεων

Για τη σωστή περιγραφή της διεργασίας απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα είναι αναγκαίος ο ακριβής προσδιορισμός της σύστασης των δύο φάσεων που έρχονται σε επαφή στην ισορροπία. Στην ενότητα αυτή αναλύονται οι αντιδράσεις ισορροπίας που διέπουν το σύστημα και παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που χρησιμοποιήθηκαν στο λογισμικό.

##### 4.1.3.1 Αντιδράσεις και σταθερές ισορροπίας αντιδράσεων

Κατά τη διεργασία απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα σε υδατικό διάλυμα αμίνης λαμβάνουν χώρα ορισμένες ηλεκτρολυτικές αντιδράσεις στην υγρή φάση. Στο Aspen όταν οριστούν ηλεκτρολύτες είναι απαραίτητο να οριστούν και οι αντιδράσεις που διέπουν αυτό το σύστημα. Οι αντιδράσεις αυτές είναι ταχύτατες και επομένως γίνεται η υπόθεση ότι φτάνουν σε συνθήκες χημικής ισορροπίας. Ο υπολογισμός της σύστασης του διαλύματος γίνεται με την εισαγωγή των κατάλληλων σταθερών ισορροπίας.

Για τον ορισμό του συνόλου των ηλεκτρολυτικών αντιδράσεων δημιουργείται στο Properties|Chemistry ένα νέο Chemistry ID. Έτσι, ορίζονται όλες οι ηλεκτρολυτικές αντιδράσεις που διέπουν το σύστημα, καθώς επίσης και οι αντίστοιχες θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας. Στη συγκεκριμένη εργασία ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών σταθερών γίνεται με βάση τα κλάσματα mole (Mole-Frac) των χημικών ειδών. Κατά την απορρόφηση του CO<sub>2</sub> σε υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες [23]:



Κάθε αντίδραση ισορροπίας χαρακτηρίζεται από την αντίστοιχη σταθερά ισορροπίας, η οποία συσχετίζει τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων:

$$K_j^{eq} = \frac{\prod_{i=1}^{prod} (\gamma_i x_i)^{v_i}}{\prod_{i=1}^{react} (\gamma_i x_i)^{v_i}} \quad (4-6)$$

όπου  $\gamma_i$  ο συντελεστής ενεργότητας,  $x_i$  το μολαρικό κλάσμα και  $v_i$  ο στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού  $i$  στην  $j$  αντίδραση.

Στο Aspen Plus οι θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας προσεγγίζονται με τη μορφή πολυωνυμικών εξισώσεων και με την εισαγωγή κατάλληλων παραμέτρων. Η συσχέτιση που χρησιμοποιείται είναι η ακόλουθη:

$$\ln K_{eq} = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T \quad (4-7)$$

όπου  $K_{eq}$  σε μονάδες μολαρικού κλάσματος και  $T$  σε Kelvin.

Οι τιμές των σταθερών ισορροπίας που ορίστηκαν για κάθε αντίδραση φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4-2. Παράμετροι θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας αντιδράσεων απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA [23].

Αντίδραση	A	B	C	D
(4-1)	-3.038325	-7008.3569	0.0	-0.003135
(4-2)	216.050446	-12431.7	-35.481899	0.0
(4-3)	231.465439	-12092.10	-36.781601	0.0
(4-4)	-0.52135	-2545.53	0.0	0.0
(4-5)	132.89888	-13445.9	-22.477301	0.0

Έπειτα, το Chemistry ID που έχει δημιουργηθεί επιλέγεται στο πεδίο Methods|Global|Electrolyte calculation options και έτσι αποτελεί το γενικό μοντέλο με βάση το οποίο γίνονται οι υπολογισμοί με ηλεκτρολύτες. Σημειώνεται ότι η εισαγωγή των άνωθεν ηλεκτρολυτικών αντιδράσεων είναι ιδιαίτερα σημαντική, διότι αυτές επηρεάζουν την ισορροπία φάσεων, τις φυσικές ιδιότητες και τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά του συστήματος.

#### 4.1.3.2 Παράμετροι αλληλεπίδρασης του μοντέλου Electrolyte-NRTL

Για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων με την προσέγγιση γ-φ είναι αναγκαίος ο υπολογισμός του συντελεστή ενεργότητας για κάθε συστατικό που περνά στην ατμώδη φάση στο σημείο ισορροπίας και κατ' επέκταση η χρήση των κατάλληλων παραμέτρων αλληλεπίδρασης. Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι προεπιλεγμένες παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-μορίου του μοντέλου Electrolyte-NRTL. Οι παράμετροι αυτές αφορούν την αλληλεπίδραση μορίων H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O-MEA και παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα όπως λαμβάνονται από το λογισμικό.

Πίνακας 4-3. Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-μορίου του μοντέλου ELECNRTL.

Συστατικό i	Συστατικό j	A <sub>ij</sub>	A <sub>ji</sub>	B <sub>ij</sub>	B <sub>ji</sub>	C <sub>ij</sub>
H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	10.064	10.064	-3268.135	-3268.135	0.2
H <sub>2</sub> O	MEA	1.438498	-1.046602	99.02104	-337.5456	0.2

Για τις αλληλεπιδράσεις μορίου-ζεύγους ιόντων και ζεύγους ιόντων-μορίου χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι, οι οποίες προέκυψαν από διαδικασία παλινδρόμησης του Freguia [58]. Οι παράμετροι αυτές θεωρούνται υψηλής ακρίβειας, καθώς δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα και για υψηλότερους λόγους ανθράκωσης [23] και για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν και στη συγκεκριμένη εργασία. Οι παράμετροι αυτές εισήχθησαν στις αντίστοιχες καρτέλες στο Methods|Parameters|Electrolyte Pair και συνοψίζονται στον Πίνακα 4-4.



Πίνακας 4-4. Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-ζεύγους ιόντων που εισήχθησαν στο Aspen Plus [58].

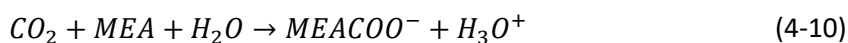
	GMELCC-1	GMELCD-1
$H_2O - (MEA^+MEACOO^-)$	10.4	-119.92
$(MEA^+MEACOO^-) - H_2O$	-5.963	336.45
$H_2O - (MEA^+HCO_3^-)$	6.88	969.63
$(MEA^+HCO_3^-) - H_2O$	-3.89	-91.35

Για όλες τις υπόλοιπες αλληλεπιδράσεις χρησιμοποιήθηκαν οι προεπιλεγμένες παράμετροι από τη βιβλιοθήκη του Aspen Plus.

#### 4.1.4 Κινητικές αντιδράσεων

Στις συνθήκες λειτουργίας του πύργου απορρόφησης, ορισμένες αντιδράσεις δεν είναι αρκετά γρήγορες με αποτέλεσμα να πρέπει να μοντελοποιηθούν με τη μορφή πεπερασμένων ρυθμών. Για το λόγο αυτό, δημιουργείται ένα επιπλέον σετ αντιδράσεων, το οποίο όμως επιλέγεται να ισχύει μόνο στη στήλη απορρόφησης (Absorber). Συγκεκριμένα, για την εισαγωγή αντιδράσεων με πεπερασμένο ρυθμό, οι οποίες μπορούν να αναγνωριστούν από το μοντέλο Radfrac, ορίζεται ένα καινούριο Reaction ID στη φόρμα Blocks|ABSORBER|Specifications|Reactions. Έτσι, μπορούν να οριστούν αντιδράσεις που βρίσκονται σε ισορροπία και αντιδράσεις με πεπερασμένο ρυθμό.

Είναι σημαντικό να χαρακτηριστεί η κινητική των αντιδράσεων στο σύστημα με εκφράσεις ρυθμών που να παρουσιάζουν εξάρτηση από τη θερμοκρασία και τις συγκεντρώσεις. Δύο από τις πέντε ταχύτερες αντιδράσεις που περιγράφηκαν στην Ενότητα 4.1.3.1 χρειάζεται να αντικατασταθούν από άλλες πιο αργές με πεπερασμένο ρυθμό. Συγκεκριμένα, η αντίδραση (4-3) αντικαθίσταται από τις αντιδράσεις (4-8) και (4-9) και η (4-4) από τις αντιδράσεις (4-10) και (4-11). Συμπερασματικά, οι αντιδράσεις που χαρακτηρίζονται από ρυθμό είναι οι δύο τρόποι με τους οποίους το CO<sub>2</sub> μπορεί να αντιδράσει απευθείας στο μίγμα [58]:



Από τις παραπάνω αντιδράσεις, μόνο η αντίδραση του CO<sub>2</sub> με τη MEA συνεισφέρει σημαντικά στην απορρόφηση του διοξειδίου, διότι η συγκέντρωση των υδροξειδίων είναι χαμηλή. Ωστόσο, η αντίδραση με τα υδροξείδια δεν είναι αμελητέα σε υψηλούς λόγους ανθράκωσης, όταν η αντίδραση του CO<sub>2</sub> με τη MEA είναι αργή και έτσι λαμβάνονται υπόψιν και οι δύο [23].

Το Aspen υπολογίζει τους ρυθμούς των αντιδράσεων με κινητικές εκφράσεις τύπου Power Law, δηλαδή της μορφής  $r = k \cdot C$ , όπου το k υπολογίζεται από την εξίσωση Arrhenius. Η πλήρης μορφή του ρυθμού είναι:

$$r = k \left( \frac{T}{T_0} \right)^n \exp \left[ \left( -\frac{E}{R} \right) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \prod_{i=1}^{react} C_i^{v_i} \quad (4-12)$$

Στην περίπτωση που δεν οριστεί  $T_0$  και  $n=0$ , η εξίσωση του ρυθμού παίρνει τη μορφή:

$$r = k \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \prod_{i=1}^{reac.} C_i^{\nu_i} \quad (4-13)$$

Η παραπάνω έκφραση του ρυθμού χρησιμοποιείται και στη συγκεκριμένη εργασία. Ως βάση υπολογισμών ορίζεται η μολαρική συγκέντρωση (Molarity). Σημειώνεται ότι στην αντίδραση (4-10) που το νερό είναι αντιδρών δε λαμβάνεται υπόψιν στην έκφραση του ρυθμού, δηλαδή ορίζεται  $\nu_{H_2O} = 0$ .

Οι κινητικές παράμετροι των αντιδράσεων (4-8) και (4-9) έχουν παρθεί από τη δουλειά των Pinsent et al. [59], ενώ εκείνες των αντιδράσεων (4-10) και (4-11) από τη δουλειά των Hikita et al. [60]. Στον Πίνακα 4-5 συνοψίζονται ο προεκθετικός παράγοντας και η ενέργεια ενεργοποίησης της κάθε αντίδρασης.

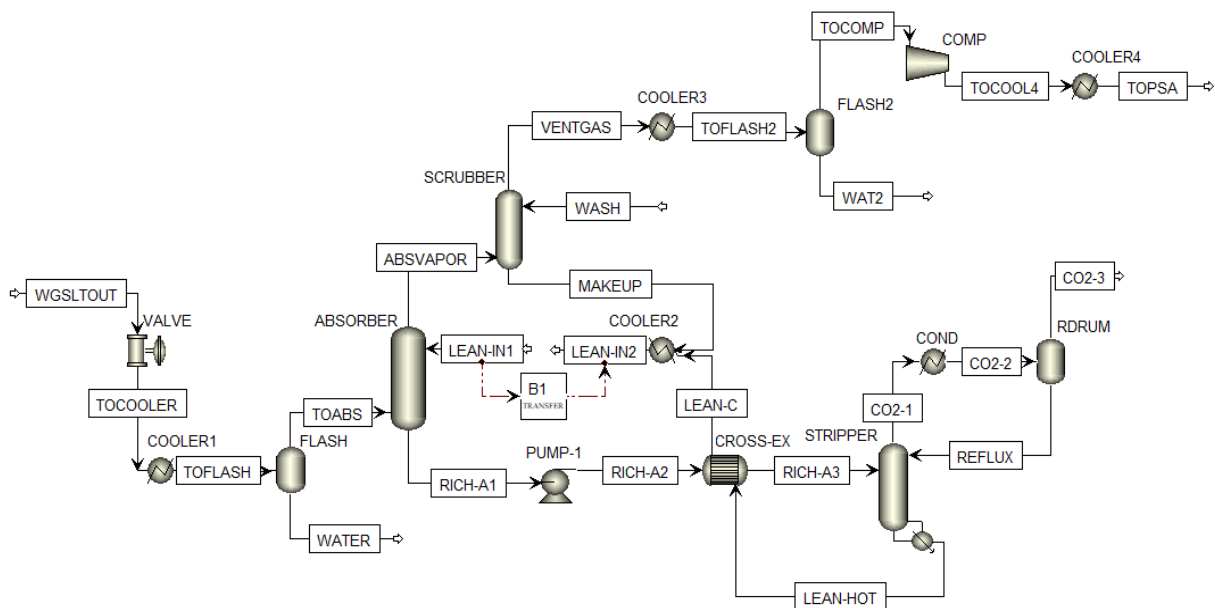
Πίνακας 4-5. Δεδομένα κινητικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη στήλη απορρόφησης στην περίπτωση της MEA ως διαλύτη [59,60].

Αντίδραση	k	E (cal/mol)
(4-8)	4.23E+13	13249
(4-9)	2.38E+17	29451
(4-10)	9.77E+10	9855.8
(4-11)	3.23E+19	15655

Συνολικά, οι αντιδράσεις που συμπεριλαμβάνονται στη στήλη απορρόφησης είναι οι αντιδράσεις ισορροπίας (4-1), (4-2), (4-5) και οι αντιδράσεις με πεπερασμένο ρυθμό (4-8), (4-9), (4-10), (4-11). Οι τιμές των παραμέτρων των αντιδράσεων λαμβάνονται από τους Πίνακες 4-2 και 4-5 και εισάγονται στις αντίστοιχες φόρμες Equilibrium και Kinetic στο Aspen Plus.

#### 4.1.5 Προσομοίωση της διεργασίας

Παρακάτω απεικονίζεται το τελικό διάγραμμα ροής της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> σε μόνιμες συνθήκες λειτουργίας όπως προσομοιώθηκε στο Aspen Plus V11.



Σχήμα 4-1. Διάγραμμα ροής διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> στο Aspen Plus.

Οι βασικές παραδοχές που γίνονται στην προσομοίωση για το σύστημα απορρόφησης είναι:

- Το ρεύμα εισόδου (WGSLOUT) προέρχεται από τη μονάδα παραγωγής H<sub>2</sub> από φυσικό αέριο με τη διεργασία SMR.
- Το ρεύμα εισόδου θεωρείται απαλλαγμένο από οξείδια του θείου, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση με την αμίνη.
- Στόχος είναι η αφαίρεση του CO<sub>2</sub> κατά 90%.
- Στην προσομοίωση δεν συμπεριλαμβάνεται η διεργασία της αφυδάτωσης και συμπίεσης του διοξειδίου του άνθρακα.
- Στη μονάδα συμπεριλαμβάνεται και η προετοιμασία (αφυδάτωση, συμπίεση, ψύξη) του ρεύματος τροφοδοσίας για τη μονάδα PSA.

Στον Πίνακα 4-6 συνοψίζονται τα blocks που χρησιμοποιήθηκαν στο Aspen Plus και η λειτουργία τους.

Πίνακας 4-6. Τα blocks που χρησιμοποιήθηκαν στο Aspen Plus για την προσομοίωση της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> και η λειτουργία τους.

Όνομα	Μοντέλο Aspen Plus	Λειτουργία
VALVE	Valve	Βαλβίδα εκτόνωσης
COOLER1	Heater	Ψυκτήρας
FLASH	Flash2	Δοχείο εκτόνωσης
ABSORBER	Radfrac	Στήλη απορρόφησης
PUMP-1	Pump	Αντλία
CROSS-EX	HeatX	Εναλλάκτης θερμότητας
STRIPPER	Radfrac	Στήλη απογύμνωσης
COND	Heater	Συμπυκνωτήρας
RDRUM	Flash2	Δοχείο αναρροής
COOLER2	Heater	Ψυκτήρας
SCRUBBER	Radfrac	Στήλη έκπλυσης
COOLER3	Heater	Ψυκτήρας

<b>FLASH2</b>	Flash2	Δοχείο εκτόνωσης
<b>COMP</b>	Compr	Συμπιεστής
<b>COOLER4</b>	Heater	Ψυκτήρας

Τα ρεύματα εισόδου της διεργασίας συνοψίζονται στους ακόλουθους πίνακες.

Πίνακας 4-7. Χαρακτηριστικά ρεύματος εξόδου από τον αντιδραστήρα WGS χαμηλής θερμοκρασίας (είσοδος στη μονάδα δέσμευσης CO<sub>2</sub>).

<b>Ρεύμα WGSLOUT</b>	
<b>Θερμοκρασία (°C)</b>	222.32
<b>Πίεση (atm)</b>	23.69
<b>Κλάσμα mole ατμών φάσης</b>	1
<b>Παροχή (kmol/hr)</b>	16896
<b>Σύσταση (mol%)</b>	
<b>CH4</b>	1.67
<b>C2H6</b>	0.00
<b>C3H8</b>	0.00
<b>I-C4</b>	0.00
<b>N-C4</b>	0.00
<b>I-C5</b>	0.00
<b>N-C5</b>	0.00
<b>HEXANE</b>	0.00
<b>N2</b>	0.03
<b>CO2</b>	15.28
<b>H2</b>	60.75
<b>CO</b>	0.27
<b>H2O</b>	21.99
<b>O2</b>	0.00
<b>NEO-C5</b>	0.00

Πίνακας 4-8. Χαρακτηριστικά χρησιμοποιούμενου διαλύτη (MEA).

<b>Διαλύτης MEA 30% wt.</b>	
<b>Θερμοκρασία (°C)</b>	40
<b>Πίεση (atm)</b>	1
<b>Σύσταση καθαρού διαλύτη (mol%)</b>	
<b>H2O</b>	88.78
<b>MEA</b>	11.22

Ως διαλύτης χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα MEA 30% wt., καθώς σε αυτή τη συγκέντρωση αμίνης έχουν βρεθεί αναστολείς που εμποδίζουν τη διάβρωση του εξοπλισμού [24]. Επιπλέον, ο λόγος ανθράκωσης του διαλύτη αποτελεί σχεδιαστική παράμετρο και επιδρά στην κατανάλωση ενέργειας στη μονάδα απορρόφησης. Στη συγκεκριμένη εργασία, για διαλύτη MEA ο λόγος ανθράκωσης εισόδου τίθεται ίσος με 0.2, καθώς σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [23,24,61] αποτελεί την πιο συνήθη επιλογή που οδηγεί σε χαμηλό λειτουργικό κόστος. Το κλάσμα mole του διοξειδίου υπολογίζεται

πολλαπλασιάζοντας το κλάσμα mole της MEA με το λόγο ανθράκωσης. Στη συνέχεια, γίνεται κανονικοποίηση στις τιμές των μολαρικών κλασμάτων ώστε να αθροίζονται στη μονάδα. Έτσι, το ρεύμα του διαλύτη που τροφοδοτείται τελικά στη στήλη απορρόφησης έχει την ακόλουθη σύσταση.

Πίνακας 4-9. Σύσταση ρεύματος διαλύτη που τροφοδοτείται στη διεργασία (ρεύμα LEAN-IN1) για την περίπτωση διαλύτη MEA.

<b>Διαλύτης MEA 30% wt. – <math>\alpha = 0.2</math></b>	
<b>Θερμοκρασία (°C)</b>	40
<b>Πίεση (atm)</b>	1
<b>Σύσταση (mol%)</b>	
<b>H<sub>2</sub>O</b>	86.829
<b>MEA</b>	10.976
<b>CO<sub>2</sub></b>	2.195

Η παροχή του διαλύτη εξαρτάται από το ποσοστό δέσμευσης CO<sub>2</sub>, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της στήλης απορρόφησης και τον λόγο ανθράκωσης του διαλύτη στην είσοδο της. Στην προσομοίωση επιλέγεται η απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα κατά 90% και με αυτόν τον τρόπο ρυθμίζεται και η παροχή του διαλύτη.

Στον Πίνακα 4-10 αναλύονται τα χαρακτηριστικά προσομοίωσης όλων των επιμέρους διεργασιών.

Πίνακας 4-10. Χαρακτηριστικά προσομοίωσης όλου του εξοπλισμού για τη διεργασία απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA.

<b>VALVE</b>	Πίεση εξόδου	1.13 atm
<b>COOLER1</b>	Θερμοκρασία εξόδου	40 °C
	Πίεση λειτουργίας	1.13 atm
<b>FLASH</b>	Θερμοκρασία λειτουργίας	40 °C
	Πίεση λειτουργίας	1.13 atm
<b>ABSORBER</b>	Αριθμός θεωρητικών βαθμίδων	8
	Πίεση λειτουργίας	1 atm
	Πληρωτικό υλικό	IMTP NORTON 25 mm
	HETP	1.88 m
	Κλασματική προσέγγιση στην πλημμύριση	0.7
<b>PUMP-1</b>	Απόδοση αντλίας	0.75
	Πίεση κατάθλιψης	3.7 atm (ίση με την πίεση κορεσμού του διαλύματος στη θερμοκρασία εισόδου στη στήλη απογύμνωσης)
<b>CROSS-EX</b>	$\Delta T_{min}$ (Hot in – Cold out)	10 °C
	Λειτουργία	Κατ' αντιρροή
<b>STRIPPER</b>	Αριθμός θεωρητικών βαθμίδων	8
	Πίεση λειτουργίας	1.7 atm
	Πληρωτικό υλικό	IMTP NORTON 25 mm
	HETP	1.5 m
	Κλασματική προσέγγιση στην πλημμύριση	0.7
	Τύπος αναβραστήρα	Kettle
<b>COND</b>	Θερμοκρασία εξόδου	40 °C

	Πίεση λειτουργίας	1.7 atm
<b>RDRUM</b>	Θερμοκρασία λειτουργίας	40 °C
	Πίεση λειτουργίας	1.7 atm
<b>COOLER2</b>	Θερμοκρασία εξόδου	40 °C
	Πίεση λειτουργίας	1 atm
<b>SCRUBBER</b>	Πίεση λειτουργίας	1 atm
	Αριθμός βαθμίδων	2
	Θερμοκρασία νερού	20 °C
<b>COOLER3</b>	Θερμοκρασία εξόδου	25 °C
	Πίεση λειτουργίας	1 atm
<b>FLASH2</b>	Θερμοκρασία λειτουργίας	25 °C
	Πίεση λειτουργίας	1 atm
<b>COMP</b>	Πίεση κατάθλιψης	20 bar
	Ισεντροπική απόδοση	0.75
<b>COOLER3</b>	Θερμοκρασία εξόδου	25 °C
	Πίεση λειτουργίας	20 bar

Το δοχείο flash (FLASH) προστίθεται για την απομάκρυνση του μεγαλύτερου ποσοστού του νερού από το ρεύμα εισόδου στον Absorber. Με αυτόν τον τρόπο, η θερμοκρασία του ρεύματος TOABS μπορεί να μειωθεί στους 40 °C, με το ρεύμα να παραμένει εξ' ολοκλήρου στην αέρια φάση. Έτσι, μειώνεται η απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη και το φορτίο του αναβραστήρα στον STRIPPER. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [23], το ρεύμα καυσαερίων εισάγεται στον πυθμένα της στήλης απορρόφησης σε θερμοκρασία 40-50 °C και στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε η θερμοκρασία των 40 °C.

Οι στήλες απορρόφησης και απογύμνωσης προσομοιώνονται σύμφωνα με το μοντέλο βαθμίδων ισορροπίας (equilibrium stage model). Στο μοντέλο αυτό, η στήλη χωρίζεται σε ένα αριθμό θεωρητικών βαθμίδων και γίνεται η υπόθεση ότι η ατμώδης και η υγρή φάση που αφήνουν την κάθε βαθμίδα βρίσκονται μεταξύ τους σε θερμοδυναμική ισορροπία. Έτσι, στη στήλη απορρόφησης, στο πεδίο Blocks|ABSORBER|Specifications|Setup και στο αντίστοιχο πεδίο του STRIPPER ως «Calculation Type» επιλέγεται «Equilibrium». Ακόμη, για τη σύγκλιση (Convergence) και των δύο στηλών τίθεται η επιλογή «Strongly non-ideal liquid» που δίνει το Aspen.

Στη στήλη απορρόφησης, το ρεύμα του διαλύτη (LEAN-IN1) εισάγεται στην πρώτη βαθμίδα της στήλης, ενώ το ρεύμα πλούσιο σε CO<sub>2</sub> (TOABS) στην τελευταία βαθμίδα της στήλης (on-stage). Αντίστοιχα, στη στήλη απογύμνωσης το ρεύμα αναρροής (REFLUX) εισάγεται πάνω από την πρώτη βαθμίδα της στήλης (Above-Stage) και το ρεύμα της αμίνης πλούσιας σε CO<sub>2</sub> (RICH-A3) στη δεύτερη βαθμίδα της στήλης (On-stage). Σημειώνεται ότι στον STRIPPER ορίζονται στο «Configuration» της στήλης 8 θεωρητικές βαθμίδες, ωστόσο η τελευταία αντιστοιχεί στον αναβραστήρα της στήλης.

Η υπόθεση του μοντέλου βαθμίδων ισορροπίας είναι αρκετά απλουστευτική και για τη διόρθωση της ανακρίβειας του μοντέλου χρησιμοποιούνται συντελεστές όπως το HETP και μέθοδοι εκτίμησης απόδοσης δίσκου (tray efficiency). Στη συγκεκριμένη εργασία, για τις στήλες με πληρωτικό υλικό (ABSORBER, STRIPPER) χρησιμοποιείται ο παράγοντας HETP (Height Equivalent to Theoretical Plate) για την μετατροπή των θεωρητικών βαθμίδων σε ύψος πληρωτικού. Οι τιμές για τον παράγοντα HETP λήφθηκαν από τη βιβλιογραφία [23] και εισάγονται στο πεδίο Column Internals|Sections|Geometry για τις στήλες απορρόφησης και απογύμνωσης.

Στις στήλες με πληρωτικό υλικό, για συγκεκριμένη ροή υγρού χρησιμοποιείται πολύ συχνά η ταχύτητα του αερίου στο σημείο φόρτωσης (συνήθως αντιστοιχεί στο 70% της ταχύτητας πλημμύρισης) για τον υπολογισμό της εσωτερικής διαμέτρου της στήλης [23]. Έτσι, στις στήλες απορρόφησης και απογύμνωσης ορίζεται η ποσοστιαία προσέγγιση στην πλημμύριση (% Approach to maximum capacity, L/V) στο πεδίο Column Internals|Sections|Design Parameters ίση με 70%. Έτσι, το Aspen υπολογίζει την ελάχιστη διάμετρο ώστε να ικανοποιείται το κριτήριο πλημμύρισης.

Στον Absorber λαμβάνουν χώρα ορισμένες αντιδράσεις ελεγχόμενες από ρυθμό. Έτσι, είναι απαραίτητο να οριστεί η υγρή κατακράτηση σε κάθε βαθμίδα (liquid holdup) στη φόρμα Blocks|ABSORBER|Specifications|Reactions|Holdups. Για να δοθεί τιμή στο holdup χρησιμοποιήθηκε η επιλογή Column Internals του μοντέλου Radfrac. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό οι μονάδες του holdup να οριστούν σωστά, καθώς αυτές καθορίζουν και τις μονάδες του προεκθετικού παράγοντα των αντιδράσεων. Στην εργασία αυτή το holdup υπολογίζεται σε m<sup>3</sup>.

Στη στήλη απογύμνωσης, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν, γίνεται η θεώρηση πως όλες οι αντιδράσεις είναι πολύ γρήγορες και φτάνουν σε ισορροπία. Έτσι, δεν χρειάζεται να οριστεί το holdup για την εκτέλεση των υπολογισμών. Επιπλέον, στο STRIPPER δε χρειάζεται να οριστούν ξανά αντιδράσεις όπως έγινε στον Absorber, καθώς έχει οριστεί ήδη το Chemistry ID στην καρτέλα Methods.

#### 4.1.6 Επίλυση της προσομοίωσης

Αρχικά, η προσομοίωση επιλύθηκε σε ανοιχτό βρόχο (open loop), ώστε να επιτυγχάνεται ευκολότερη σύγκλιση και μικρότερος υπολογιστικός χρόνος. Στη συνέχεια, αφού η προσομοίωση είχε συγκλίνει και είχαν επιτευχθεί όλες οι προδιαγραφές σχεδιασμού, η προσομοίωση επιλύθηκε με τη βοήθεια ενός Transfer Block σε κλειστό βρόχο.

Αναλυτικότερα, στην προσομοίωση χρησιμοποιούνται τρεις προδιαγραφές σχεδιασμού (design specifications) για την λήψη των επιθυμητών αποτελεσμάτων. Τα Design Specs που χρησιμοποιήθηκαν στην προσομοίωση είναι:

1. **CAPTURE:** Ρυθμίζεται το ποσοστό δέσμευσης CO<sub>2</sub> στην υγρή φάση. Συγκεκριμένα, ορίζεται ο λόγος της παροχής του CO<sub>2</sub> στο αέριο ρεύμα εξόδου από τον Absorber προς την παροχή του CO<sub>2</sub> στην είσοδο του Absorber. Συγκεκριμένα, τίθεται  $\frac{CO_2 \text{ mole flow}|_{ABSVAPOR}}{CO_2 \text{ mole flow}|_{TOABS}} = 0.1$ , δηλαδή ποσοστό δέσμευσης CO<sub>2</sub> 90%. Αυτό επιτυγχάνεται μεταβάλλοντας τη ροή του διαλύτη στην κορυφή της στήλης (ρεύμα LEAN-IN1).
2. **LOADING:** Μεταβάλλεται το έργο του αναβραστήρα στον STRIPPER, ώστε ο λόγος ανθράκωσης του ρεύματος LEAN-IN2 να ταυτίζεται με εκείνον στο ρεύμα LEAN-IN1, δηλαδή στην περίπτωση μας ίσος με 0.2. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η ταύτιση της σύστασης των δύο ρευμάτων.
3. **BALANCE:** Ρυθμίζεται η παροχή του ρεύματος WASH στη στήλη έκπλυσης (SCRUBBER), ώστε να διατηρείται το ισοζύγιο μάζας για το νερό σε όλη τη διεργασία και να εξασφαλίζεται η σύγκλιση. Συγκεκριμένα, η ποσότητα του νερού στο ρεύμα WASH συν εκείνη που υπάρχει στο ρεύμα εισόδου στη διεργασία (ρεύμα WGSLOUT), τίθεται ίση με το άθροισμα της ποσότητας του νερού στα ρεύματα VENTGAS, CO2-3 και WATER.

Ωστόσο, η χρήση των προδιαγραφών σχεδιασμού συνδυαστικά με την ύπαρξη ανακυκλώσεων καταστούν δύσκολη τη συνολική σύγκλιση της προσομοίωσης. Συγκεκριμένα, απαιτείται η χρήση περισσότερων επιλυτών (solvers) από το πρόγραμμα, μέσω των οποίων θα πρέπει να επιλυθεί ένας



μεγάλος επαναληπτικός βρόχος, που περιλαμβάνει μία σειρά από ένθετους βρόχους. Έτσι, για τη σύγκλιση της προσομοίωσης ακολουθούνται τα εξής βήματα:

Αρχικά, η προσομοίωση επιλύθηκε χωρίς να είναι τα Design specs σε λειτουργία, με το ρεύμα REFLUX να μην συνδέεται με τον Stripper. Στον Stripper ορίστηκε ένα διαφορετικό ρεύμα αναρροής, στο οποίο δόθηκε μία αρχική σύσταση και παροχή. Επιπλέον, το ρεύμα LEAN-HOT ορίστηκε ως ρεύμα αποκοπής (tear stream), για το οποίο το Aspen κάνει μία αρχική εκτίμηση της σύστασης. Σημειώνεται ότι και στο ρεύμα αυτό πρέπει να οριστούν αρχικές συνθήκες, διαφορετικά, λόγω της επιλογής του ως tear stream, το Aspen θεωρεί μηδενική παροχή και προκύπτουν σφάλματα.

Έτσι, λήφθηκαν αποτελέσματα για τα ρεύματα REFLUX και LEAN-HOT, τα οποία ορίστηκαν ως εισοδοί για τις επόμενες προσομοιώσεις, δηλαδή έγινε Reconcile αυτών των δύο. Έπειτα, το ρεύμα της αναρροής συνδέθηκε με τον Stripper και ορίστηκε ως ρεύμα αποκοπής. Έτσι, προέκυψε η σειρά επίλυσης του κάθε block και κατ' επέκταση όλης της προσομοίωσης. Τέλος, ενεργοποιήθηκαν όλα τα Design specs για τη λήψη των επιθυμητών αποτελεσμάτων. Σημειώνεται ότι μετά την εκτέλεση των παραπάνω βημάτων τα ρεύματα LEAN-IN1 και LEAN-IN2, που είναι ουσιαστικά το ίδιο ρεύμα, σχεδόν ταυτίζονται ως προς όλες τις ιδιότητες τους. Σε αυτό το σημείο η προσομοίωση δύναται πρακτικά να επιλυθεί σε closed loop με τη χρήση ενός Transfer block. Έτσι, μέσω του block αυτού γίνεται η αντιγραφή του ρεύματος LEAN-IN1 στο ρεύμα LEAN-IN2 σε κάθε επανάληψη. Σημειώνεται ότι αυτό μπορεί να επιτευχθεί μόνο εφόσον έχει ακολουθηθεί η παραπάνω πορεία, ώστε να ικανοποιούνται τα ισοζύγια μάζας.

#### 4.1.7 Ανάλυση αποτελεσμάτων

Μετά την επίλυση της προσομοίωσης προκύπτει ότι για την δέσμευση του 90% του διοξειδίου του άνθρακα από το ρεύμα τροφοδοσίας στη στήλη απορρόφησης (ρεύμα TOABS), δηλαδή για τη δέσμευση 102239 kg/hr CO<sub>2</sub>, απαιτούνται:

- 71546 kmol/hr διαλύτη MEA 30% wt. με λόγο ανθράκωσης εισόδου ίσο με 0.2 στη στήλη απορρόφησης
- 132 MW στον αναβραστήρα της στήλης απογύμνωσης
- 3158 kmol/hr καθαρού νερού στη στήλη έκπλυσης (SCRUBBER)

Για λόγους σύγκρισης στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με και χωρίς την προσθήκη του δοχείου FLASH.

Πίνακας 4-11. Αποτελέσματα προσομοίωσης απορρόφησης CO<sub>2</sub> με και χωρίς την προσθήκη του δοχείου FLASH.

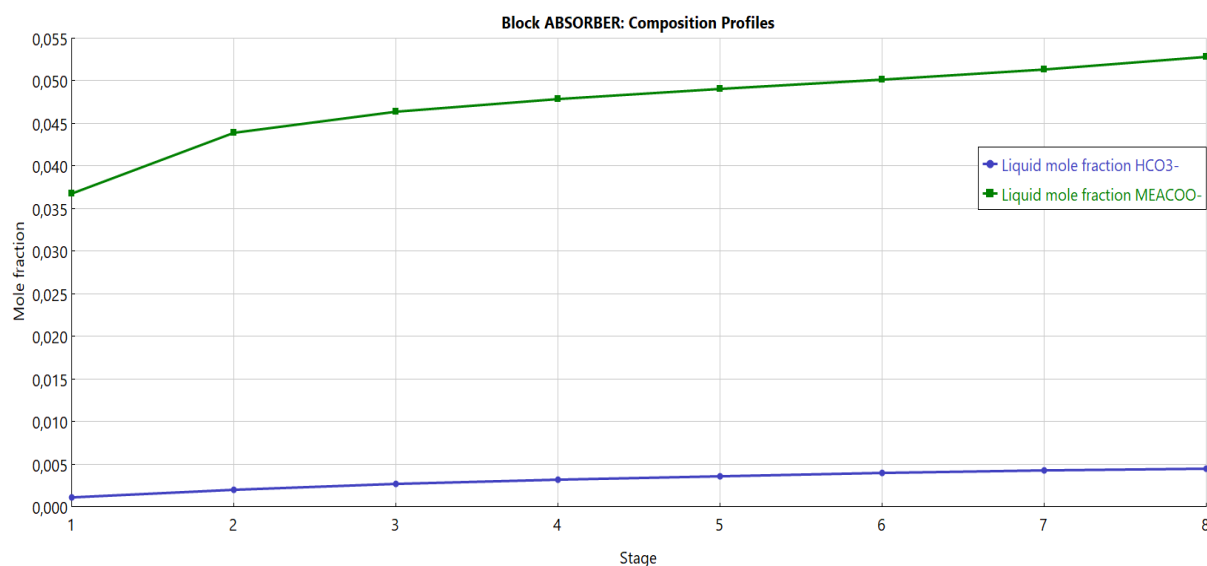
	WITH FLASH	WITHOUT FLASH
<b>Θερμοκρασία ρεύματος TOABS (°C)</b>	40	66
<b>LEAN-IN1 (kmol/hr)</b>	71546	78765
<b>Qreboiler (MW)</b>	132	144
<b>WASH (kmol/hr)</b>	3158	1185

Σημειώνεται ότι η θερμοκρασία των 66 °C είναι η ελάχιστη θερμοκρασία που το ρεύμα TOABS παραμένει στην αέρια φάση παρουσία όλης της ποσότητας νερού.

Συγκρίνοντας τις δύο περιπτώσεις, παρουσία του δοχείου FLASH η απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη μειώνεται κατά 7220 kmol/hr, το φορτίο του αναβραστήρα μειώνεται κατά 12 MW, ενώ η

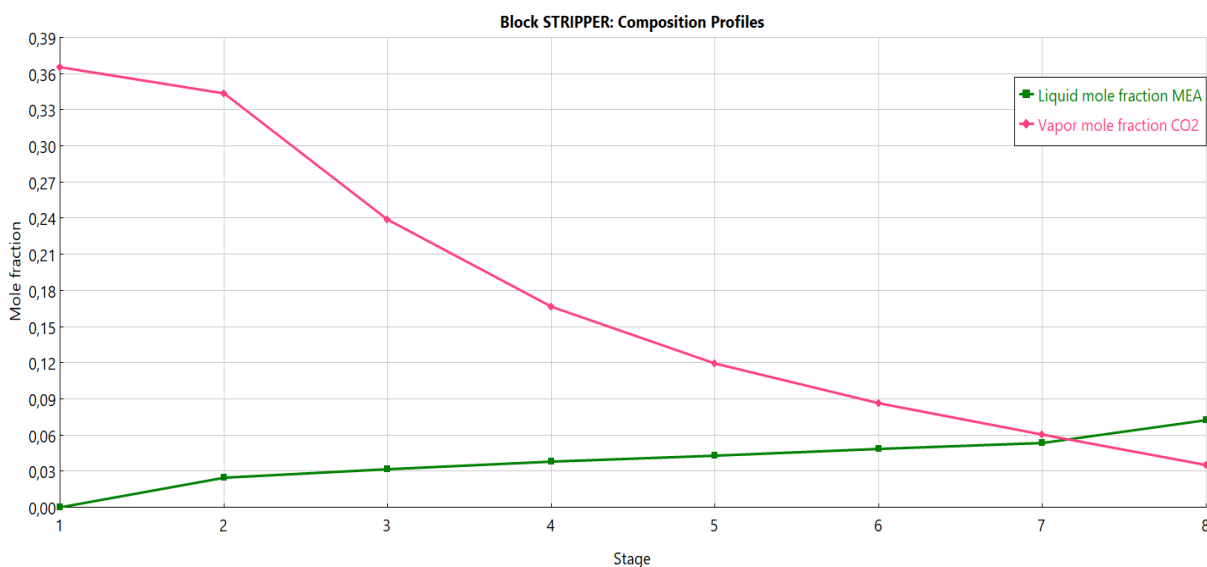
απαιτούμενη ποσότητα νερού στο δοχείο έκπλυσης αυξάνεται κατά 1974 kmol/hr. Ωστόσο, η τελευταία μεταβολή θεωρείται μικρότερης σημασίας από οικονομικής άποψης.

Ακόμη, διερευνήθηκε η μεταβολή των μοριακών κλασμάτων των ουσιών ενδιαφέροντος με τον αριθμό των θεωρητικών βαθμίδων κάθε στήλης. Συγκεκριμένα, στον Absorber μελετήθηκε η μεταβολή των κλασμάτων mole των  $\text{HCO}_3^-$  και  $\text{MEACOO}^-$  στην υγρή φάση (φάση του διαλύτη) με τον αριθμό των θεωρητικών βαθμίδων. Τα ιόντα αυτά αποτελούν τα κύρια ιόντα, στα οποία έχει μετατραπεί το  $\text{CO}_2$  μέσω των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη στήλη απορρόφησης. Αντίστοιχα, στον Stripper μελετήθηκε η μεταβολή των κλασμάτων mole της MEA στην υγρή φάση και του  $\text{CO}_2$  στην αέρια φάση με το ύψος της στήλης απογύμνωσης.



Σχήμα 4-2. Μεταβολή των κλασμάτων mole των ιόντων  $\text{HCO}_3^-$  και  $\text{MEACOO}^-$  στην υγρή φάση με τον αριθμό των θεωρητικών βαθμίδων του Absorber.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4-2, τα κλάσματα mole των προαναφερθέντων ιόντων στην υγρή φάση αυξάνονται καθ' όλο το ύψος της στήλης, επομένως γίνεται χρήση όλων των θεωρητικών βαθμίδων.



Σχήμα 4-3. Μεταβολή κλασμάτων mole της MEA στην υγρή φάση και του  $\text{CO}_2$  στην αέρια φάση με τον αριθμό των θεωρητικών βαθμίδων της στήλης απογύμνωσης.

Από το παραπάνω διάγραμμα είναι εμφανές πως το κλάσμα mole της MEA αυξάνεται στην υγρή φάση (από την κορυφή προς τον πυθμένα), ενώ εκείνο του CO<sub>2</sub> αυξάνεται στην ατμώδη φάση με τον αριθμό βαθμίδων της στήλης (από τον πυθμένα προς την κορυφή). Επομένως, χρησιμοποιείται όλο το ύψος της στήλης για την αναγέννηση του διαλύτη και τον διαχωρισμό του CO<sub>2</sub>.

Επιπλέον, εξετάστηκε η επίπτωση της πίεσης λειτουργίας του ABSORBER στις τρεις βασικές παραμέτρους κόστους. Γενικά, η στήλη απορρόφησης με χρήση MEA ως διαλύτη λειτουργεί σε χαμηλές σχετικά πιέσεις (κάτω από 7 bar) για την αποφυγή προβλημάτων διάβρωσης [24]. Έτσι, οι πιέσεις που εξετάστηκαν ήταν κοντά στην ατμοσφαιρική.

Πίνακας 4-12. Σύγκριση αποτελεσμάτων για διαφορετικές πιέσεις λειτουργίας της στήλης απορρόφησης.

Πίεση λειτουργίας ABSORBER (atm)	1	1.5	2
LEAN-IN1 (kmol/hr)	71546	71122	70827
Qreboiler (MW)	132	132	132
WASH (kmol/hr)	3158	2377	1825

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι με αύξηση της πίεσης λειτουργίας της στήλης απορρόφησης προκύπτει μείωση της απαιτούμενης ποσότητας διαλύτη και νερού στη στήλη έκπλυσης, ενώ το φορτίο του αναβραστήρα στη στήλη απογύμνωσης πρακτικά παραμένει αμετάβλητο. Συνεπώς, κρίνεται περισσότερο συμφέρουσα η λειτουργία του Absorber σε πιέσεις μεγαλύτερες της ατμοσφαιρικής.

Τα αποτελέσματα για πιέσεις υψηλότερες της ατμοσφαιρικής εξήχθησαν ορίζοντας την ίδια πίεση στο ρεύμα LEAN-IN1 με την πίεση λειτουργίας του ABSORBER, ενώ η πίεση λειτουργίας της στήλης έκπλυσης παρέμεινε σταθερή και ίση με την ατμοσφαιρική.

Τέλος, στον Πίνακα 4-13 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι ιδιότητες και η σύσταση των κύριων ρευμάτων κατά την προσομοίωση της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA.

Πίνακας 4-13. Συγκεντρωτικός πίνακας ρευμάτων διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA.

Ρεύμα	TOABS	ABSVAPOR	VENTGAS	TOPSA	RICH-A1	RICH-A3	LEAN-HOT	LEAN-C	CO2-3
Θερμοκρασία (°C)	40.0	70.7	66.7	25.0	51.8	109.1	119.1	62.8	40.0
Πίεση (bar)	1.14	1.01	1.01	20.00	1.01	3.75	1.72	1.72	1.72
Κλάσμα mole ατμώδους φάσης	1	1	1	1	0	2.75E-05	0	0	1
Μολαρική ροή (kmol/hr)	14094	15043	14821	11206	68276	68353	68169	68167	2433
Μαζική ροή (ton/hr)	156.74	113.58	109.40	44.28	1748.53	1748.53	1644.21	1644.21	104.32
Σύσταση κατά mole									
CH <sub>4</sub>	0.0201	0.0188	0.0191	0.0252	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
I-C <sub>4</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-C <sub>4</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
I-C <sub>5</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-C <sub>5</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
HEXANE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N <sub>2</sub>	0.0004	0.0003	0.0004	0.0005	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

<b>CO2</b>	0.1831	0.0172	0.0173	0.0229	0.0000	0.0012	0.0000	0.0000	0.9563
<b>H2</b>	0.7283	0.6823	0.6925	0.9159	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001
<b>CO</b>	0.0033	0.0031	0.0031	0.0041	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>H2O</b>	0.0649	0.2781	0.2676	0.0314	0.8777	0.8701	0.8809	0.8815	0.0436
<b>O2</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>NEO-C5</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>H3O+</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>OH-</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>HCO3-</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0045	0.0112	0.0013	0.0005	0.0000
<b>CO3--</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0001	0.0001	0.0003	0.0000
<b>MEA</b>	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	0.0070	0.0160	0.0721	0.0712	0.0000
<b>MEA+</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0577	0.0564	0.0235	0.0238	0.0000
<b>MEACO-</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0528	0.0450	0.0221	0.0227	0.0000

## 4.2 Προσομοίωση διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA

Η απαίτηση από μία αμίνη να έχει ταυτόχρονα τη μέγιστη ικανότητα απορρόφησης, το μέγιστο ρυθμό αντίδρασης και την ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας κατά την αναγέννηση μπορεί να χαρακτηριστεί ανέφικτη. Έτσι, τα τελευταία χρόνια μελετάται η προσθήκη μικρών ποσοτήτων πρωτοταγών ή δευτεροταγών αμινών σε διαλύματα τριτοταγών αμινών για το συνδυασμό των πλεονεκτημάτων της εκάστοτε κατηγορίας. Ένας τέτοιος διαλύτης που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι το μίγμα MEA-MDEA.

Η MDEA ως διαλύτης απαιτεί χαμηλά ποσά ενέργειας στον αναβραστήρα της στήλης απογύμνωσης, καθώς δεν αντιδρά άμεσα με το CO<sub>2</sub> και έτσι δεν δημιουργούνται καρβαμδικά άλατα. Ωστόσο, ως τριτοταγής αμίνη, παρουσιάζει χαμηλό ρυθμό αντίδρασης με το CO<sub>2</sub> και απαιτεί υψηλές αναρροές στη διεργασία απορρόφησης. Εξαιτίας αυτού, η MDEA δε χρησιμοποιείται από μόνη της ως διαλύτης για δέσμευση CO<sub>2</sub>, καθώς οι υψηλές αναρροές οδηγούν σε πολύ μεγάλα μεγέθη εξοπλισμού, γεγονός που αυξάνει το πάγιο κόστος. Για το λόγο αυτό, επιχειρείται ο συνδυασμός της MEA με την MDEA σε συγκεκριμένη αναλογία.

Η ύπαρξη MEA στο μίγμα μειώνει το λόγο αναρροής στη στήλη απορρόφησης, όμως λόγω της δημιουργίας καρβαμδικών αλάτων αυξάνεται το απαιτούμενο έργο του αναβραστήρα ανά μονάδα διαλύτη. Συνεπώς, επειδή αυτά τα δύο φαινόμενα έχουν αντίθετη επίδραση στο κόστος της μονάδας, θα πρέπει να εξεταστεί, εάν η μείωση της αναρροής μειώνει περισσότερο το κόστος δέσμευσης ανά τόνο διοξειδίου, απ' ό,τι το αυξάνει η μεγαλύτερη ενεργειακή κατανάλωση ανά μονάδα διαλύτη. Έτσι, θα διαπιστωθεί αν υπάρχει οικονομικό όφελος από τη χρήση μίγματος MEA-MDEA ως διαλύτη.

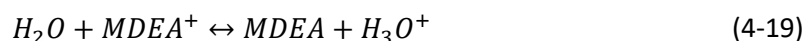
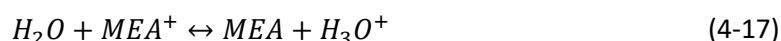
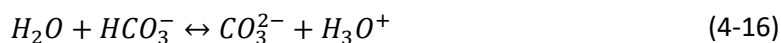
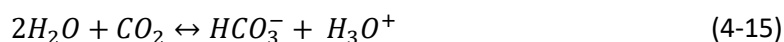
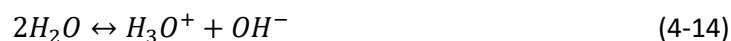
### 4.2.1 Χημική ισορροπία και ισορροπία φάσεων

Αρχικά, στην ενότητα αυτή αναλύονται οι αντιδράσεις ισορροπίας που διέπουν το σύστημα και παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που χρησιμοποιήθηκαν στο λογισμικό.

#### 4.2.1.1 Αντιδράσεις και σταθερές ισορροπίας αντιδράσεων

Για τον ορισμό των ηλεκτρολυτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην υγρή φάση δημιουργείται στο Properties | Chemistry ένα νέο Chemistry ID. Έτσι, ορίζονται όλες οι ηλεκτρολυτικές αντιδράσεις που διέπουν το σύστημα, καθώς επίσης και οι αντίστοιχες θερμοδυναμικές σταθερές

ισορροπίας. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται όταν το CO<sub>2</sub> απορροφάται σε υδατικό διάλυμα MEA-MDEA είναι οι ακόλουθες [23]:



Κάθε αντίδραση χαρακτηρίζεται από μία θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας,  $K_{eq}$ , η οποία συνδέει τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων. Όπως και στην περίπτωση χρήσης MEA, έτσι και εδώ οι σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων προσεγγίζονται στο Aspen με τη χρήση πολυωνυμικών εξισώσεων. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για την εξίσωση κάθε αντίδρασης συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4-14. Παράμετροι θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας αντιδράσεων για την περίπτωση δέσμευσης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA [23].

Αντίδραση	A	B	C	D
(4-14)	132.89888	-13445.9	-22.477301	0.0
(4-15)	231.465439	-12092.10	-36.781601	0.0
(4-16)	216.050446	-12431.7	-35.481899	0.0
(4-17)	-3.038325	-7008.3569	0.0	-0.003135
(4-18)	1.86999355	-3340.7888	0.0	0.0
(4-19)	-9.4165	-4234.98	0.0	0.0

Στη συνέχεια, το Chemistry ID που έχει κατασκευαστεί επιλέγεται στο πεδίο Methods|Global|Electrolyte calculation options και έτσι αποτελεί το γενικό μοντέλο με βάση το οποίο γίνονται οι υπολογισμοί με ηλεκτρολύτες.

#### 4.2.1.2 Παράμετροι αλληλεπίδρασης του μοντέλου Electrolyte-NRTL

Για τη σωστή πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων είναι αναγκαία η χρήση των κατάλληλων παραμέτρων αλληλεπίδρασης. Στη συγκεκριμένη εργασία, για τις αλληλεπιδράσεις μορίων H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O-MEA χρησιμοποιήθηκαν οι προεπιλεγμένες παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-μορίου του μοντέλου Electrolyte-NRTL. Ωστόσο, το μοντέλο δεν παρέχει παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα H<sub>2</sub>O-MDEA. Έτσι, για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων αυτών εισήχθησαν δεδομένα από τη βιβλιογραφία [23]. Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίων H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O-MEA, H<sub>2</sub>O-MDEA που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 4-15. Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-μορίου που χρησιμοποιήθηκαν στην προσομοίωση δέσμευσης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA.

Component i	Component j	AIJ	AJI	BIJ	BJI	CIJ
H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	10.0640	10.0640	-3268.14	-3268.14	0.2
H <sub>2</sub> O	MEA	1.43849	-1.04660	99.0210	-337.546	0.2
H <sub>2</sub> O	MDEA	2.1591	-4.0344	-959.666	1661.39	0.3

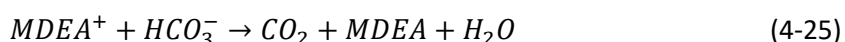
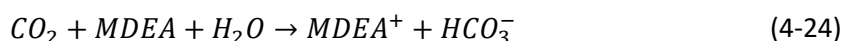
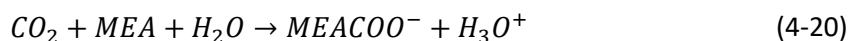
Στον Πίνακα 4-16 συνοψίζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-ζεύγους ιόντων που χρησιμοποιήθηκαν από τη βιβλιογραφία [23]. Για όλες τις υπόλοιπες παραμέτρους αλληλεπίδρασης GMELCC-1, GMELCD-1, GMELCE-1, GMELCN-1 χρησιμοποιήθηκαν οι προεπιλεγμένες παράμετροι από τη βιβλιοθήκη του Aspen Plus.

Πίνακας 4-16. Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-ζεύγους ιόντων που εισήχθησαν στο Aspen Plus για την προσομοίωση της δέσμευσης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA [23].

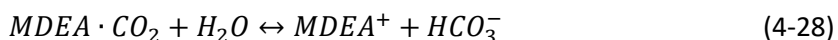
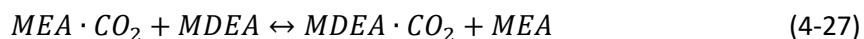
	GMELCC-1	GMELCD-1	GMELCE-1
H <sub>2</sub> O - (MEA <sup>+</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	24.8633	-5410.5646	71.7399
(MEA <sup>+</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) - H <sub>2</sub> O	-12.7201	2883.0291	-31.8795
H <sub>2</sub> O - (MEA <sup>+</sup> MEACOO <sup>-</sup> )	7.5758	671.6718	0.0
(MEA <sup>+</sup> MEACOO <sup>-</sup> ) - H <sub>2</sub> O	-4.6867	0.0	0.0
H <sub>2</sub> O - (MDEA <sup>+</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	26.1932	-5969.6659	0.0
(MDEA <sup>+</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) - H <sub>2</sub> O	-12.7199	2870.6781	0.0
MDEA - (MDEA <sup>+</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	12.1223	0.0	0.0
(MDEA <sup>+</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) - MDEA	-6.3247	0.0	0.0

#### 4.2.2 Κινητικές αντιδράσεων

Όπως και στην περίπτωση της MEA, έτσι και εδώ, για την εισαγωγή των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στη στήλη απορρόφησης ορίζεται ένα καινούριο Reaction ID στη φόρμα Blocks|ABSORBER|Specifications|Reactions. Στην περίπτωση μίγματος MEA-MDEA, οι αντιδράσεις που εμφανίζουν πεπερασμένο ρυθμό και πραγματοποιούνται στο πύργο απορρόφησης είναι οι αντιδράσεις που περιγράφηκαν στην Ενότητα 4.1.4 για τη MEA καθώς επίσης και η συνολική αντίδραση του CO<sub>2</sub> με την MDEA. Συνεπώς, οι αντιδράσεις που χαρακτηρίζονται από πεπερασμένο ρυθμό είναι [23]:



Σύμφωνα με τους Ramachandran et al. [62] οι κινητικές του μίγματος MEA-MDEA δεν μπορούν να ερμηνευτούν με βάση τον μηχανισμό αντίδρασης της κάθε μεμονωμένης αμίνης. Έτσι, γίνεται η υπόθεση ότι η ελεύθερη MEA μπορεί να μεταφέρει CO<sub>2</sub> στην MDEA και στη συνέχεια να αναγεννήσει τον εαυτό της σύμφωνα με τις αντιδράσεις (4-26) έως (4-28) [23].



Συνδυάζοντας τις αντιδράσεις (4-26) έως (4-28) προκύπτουν οι αντιδράσεις (4-24) και (4-25) που παρουσιάστηκαν παραπάνω.

Οι κινητικές εκφράσεις των ρυθμών των αντιδράσεων είναι τύπου Power Law, όπως και στην περίπτωση της MEA. Για την εισαγωγή της καταλυτικής επίδρασης της MEA, στις αντιδράσεις (4-24) και (4-25) ορίζεται ο στοιχειομετρικός της συντελεστής (Coefficient) ίσος με 0 και ο εκθέτης της συγκέντρωσης της (Exponent) ίσος με 1.

Οι κινητικές παράμετροι των αντιδράσεων (4-20) και (4-21) έχουν παρθεί από τη δουλειά των Hikita et al. [60], των αντιδράσεων (4-22) και (4-23) από τη δουλειά των Pinsent et al. [59] και των αντιδράσεων (4-24) και (4-25) από τους Ramachandran et al. [62]. Στον Πίνακα 4-17 συνοψίζονται ο προεκθετικός παράγοντας και η ενέργεια ενεργοποίησης της κάθε αντίδρασης.

Πίνακας 4-17. Δεδομένα κινητικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη στήλη απορρόφησης στην περίπτωση μίγματος MEA-MDEA ως διαλύτη [59,60,62].

Αντίδραση	k	E (cal/mol)
(4-20)	9.77E+10	9855.8
(4-21)	2.80E+20	17230
(4-22)	4.23E+13	13249
(4-23)	2.38E+17	29451
(4-24)	2.21E+8	7432
(4-25)	8.89E+11	15334

Συνολικά, οι αντιδράσεις που συμπεριλαμβάνονται στη στήλη απορρόφησης είναι οι αντιδράσεις ισορροπίας (4-14) έως (4-19) και οι αντιδράσεις με πεπερασμένο ρυθμό (4-20) έως (4-25). Οι τιμές των παραμέτρων των αντιδράσεων λαμβάνονται από τους Πίνακες 4-14 και 4-17, και εισάγονται στις αντίστοιχες φόρμες Equilibrium και Kinetic στο Aspen Plus.

#### 4.2.3 Προσομοίωση της διεργασίας

Τα συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν στην προσομοίωση δέσμησης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA είναι αυτά που φαίνονται στον Πίνακα 4-1 για την περίπτωση της MEA και επίσης προστίθενται η MDEA (C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>) και το κατιόν της, MDEA<sup>+</sup> (C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup>). Το θερμοδυναμικό πακέτο που επιλέχθηκε στο Aspen Plus είναι και σε αυτή την περίπτωση το ELECNRTL.

Το διάγραμμα ροής της διεργασίας είναι ίδιο με εκείνο στην περίπτωση της MEA, όπως επίσης και τα ρεύματα εισόδου στη διεργασία εκτός από του διαλύτη. Επιπλέον, έχουν χρησιμοποιηθεί τα ίδια



blocks στο Aspen, οι ίδιες προδιαγραφές σχεδιασμού (Design specs) και έχει ακολουθηθεί η ίδια πορεία για τη σύγκλιση της προσομοίωσης. Συνεπώς, δεν αναφέρονται ξανά στη συγκεκριμένη περίπτωση.

Πίνακας 4-18. Χαρακτηριστικά χρησιμοποιούμενου διαλύτη (μίγμα MEA-MDEA).

<b>Διαλύτης MEA 15% wt.-MDEA 15% wt.</b>	
<b>Θερμοκρασία (°C)</b>	40
<b>Πίεση (atm)</b>	1
<b>Σύσταση καθαρού διαλύτη (mol%)</b>	
<b>H<sub>2</sub>O</b>	91.27
<b>MEA</b>	5.77
<b>MDEA</b>	2.96

Ο λόγος ανθράκωσης εισόδου του διαλύτη αποτελεί σχεδιαστική παράμετρο και επιδρά στην κατανάλωση ενέργειας της μονάδας απορρόφησης. Στη συγκεκριμένη εργασία ο λόγος ανθράκωσης εισόδου για το μίγμα MEA-MDEA πάρθηκε ίσος με 0.16, καθώς έχει βρεθεί ότι αυτή η τιμή είναι κοντά στη βέλτιστη για την ελαχιστοποίηση του κόστους [23]. Το κλάσμα mole του διοξειδίου υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας το άθροισμα των κλασμάτων mole της MEA και της MDEA με το λόγο ανθράκωσης. Στη συνέχεια γίνεται κανονικοποίηση στις τιμές των μοριακών κλασμάτων ώστε να αθροίζονται στη μονάδα. Έτσι, το ρεύμα του διαλύτη που τροφοδοτείται τελικά στη στήλη απορρόφησης έχει την ακόλουθη σύσταση.

Πίνακας 4-19. Σύσταση ρεύματος διαλύτη που τροφοδοτείται στη διεργασία (ρεύμα LEAN-IN1) για την περίπτωση διαλύτη MEA-MDEA.

<b>Διαλύτης MEA 15% wt.-MDEA 15% wt. – <math>\alpha = 0.16</math></b>	
<b>Θερμοκρασία (°C)</b>	40
<b>Πίεση (atm)</b>	1
<b>Σύσταση (mol%)</b>	
<b>H<sub>2</sub>O</b>	90.018
<b>MEA</b>	5.689
<b>MDEA</b>	2.916
<b>CO<sub>2</sub></b>	1.377

Η προσομοίωση του εξοπλισμού πραγματοποιείται με τα ίδια ακριβώς χαρακτηριστικά με την περίπτωση της MEA, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 4-10. Η μόνη διαφορά σε αυτή την περίπτωση είναι στην πίεση κατάθλιψης της αντλίας PUMP-1. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση αυτή ορίζεται ίση με 2.7 atm, που αντιστοιχεί στην πίεση κορεσμού του ρεύματος RICH-A3 στη θερμοκρασία εισόδου στη στήλη απογύμνωσης.

#### 4.2.4 Ανάλυση αποτελεσμάτων

Μετά την εκτέλεση της προσομοίωσης προκύπτει ότι για την δέσμευση του 90% του διοξειδίου του άνθρακα από το ρεύμα τροφοδοσίας στη στήλη απορρόφησης (ρεύμα TOABS), δηλαδή για τη δέσμευση 102239 kg/hr CO<sub>2</sub>, απαιτούνται:

- 109875 kmol/hr διαλύτη MEA 15% wt.-MDEA 15% wt. με λόγο ανθράκωσης εισόδου ίσο με 0.16 στη στήλη απορρόφησης

- 123 MW στον αναβραστήρα της στήλης απογύμνωσης
- 1505 kmol/hr καθαρού νερού στη στήλη έκπλυσης (SCRUBBER)

Τέλος, στον Πίνακα 4-20 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι ιδιότητες και η σύσταση των κύριων ρευμάτων κατά την προσομοίωση της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA.

Πίνακας 4-20. Συγκεντρωτικός πίνακας ρευμάτων διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA.

Ρεύμα	TOABS	ABSVAPOR	VENTGAS	TOPSA	RICH-A1	RICH-A3	LEAN-HOT	LEAN-C	CO2-3
Θερμοκρασία (°C)	40.0	60.0	57.5	25.0	53.2	106.6	116.6	63.0	40.0
Πίεση (bar)	1.14	1.01	1.01	20.00	1.01	2.74	1.72	1.72	1.72
Κλάσμα mole ατμών φάσης	1	1	1	1	0	1.57E-05	0	0	1
Μολαρική ροή (kmol/hr)	14094	13249	13172	11210	108405	108438	108297	108293	2428
Μαζική ροή (ton/hr)	156.74	81.21	79.80	44.46	2724.08	2724.08	2620.02	2620.02	104.06
Σύσταση κατά mole									
CH <sub>4</sub>	0.0201	0.0213	0.0215	0.0252	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
I-C <sub>4</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-C <sub>4</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
I-C <sub>5</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-C <sub>5</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
HEXANE	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N <sub>2</sub>	0.0004	0.0004	0.0004	0.0005	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
CO <sub>2</sub>	0.1831	0.0197	0.0198	0.0232	0.0000	0.0004	0.0000	0.0000	0.9561
H <sub>2</sub>	0.7283	0.7747	0.7792	0.9156	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002
CO	0.0033	0.0035	0.0035	0.0041	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H <sub>2</sub> O	0.0649	0.1804	0.1756	0.0314	0.9079	0.9050	0.9106	0.9109	0.0436
O <sub>2</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
NEO-C <sub>5</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
OH <sup>-</sup>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0036	0.0061	0.0008	0.0004	0.0000
CO <sub>3</sub> <sup>--</sup>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000	0.0001	0.0000
MEA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0019	0.0080	0.0339	0.0322	0.0000
MEA <sup>+</sup>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0247	0.0215	0.0114	0.0127	0.0000
MEACOO <sup>-</sup>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0319	0.0289	0.0133	0.0136	0.0000
MDEA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0191	0.0161	0.0272	0.0284	0.0000
MDEA <sup>+</sup>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0109	0.0139	0.0028	0.0016	0.0000

#### 4.2.5 Ανάλυση ευαισθησίας ως προς το λόγο ανθράκωσης εισόδου και το ποσοστό MEA στο μίγμα

Για δεδομένο λόγο ανθράκωσης εισόδου διερευνήθηκε η επίδραση της σύστασης του διαλύτη στις λειτουργικές παραμέτρους κόστους. Ακόμη, μελετήθηκε η επίδραση του λόγου ανθράκωσης εισόδου για δεδομένη σύσταση καθαρού διαλύτη. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 4-21 και

4-22. Σε όλες τις περιπτώσεις στόχος ήταν η δέσμευση του CO<sub>2</sub> κατά 90% και ο εξοπλισμός προσομοιώθηκε με τον ίδιο τρόπο, όπως αναλύθηκε παραπάνω.

Πίνακας 4-21. Επίδραση σύστασης διαλύτη MEA-MDEA στις παραμέτρους κόστους για σταθερό λόγο ανθράκωσης εισόδου.

<b>Λόγος ανθράκωσης εισόδου = 0.16</b>				
	<b>MEA 10% wt.- MDEA 20% wt.</b>	<b>MEA 12% wt.- MDEA 18% wt.</b>	<b>MEA 15% wt.- MDEA 15% wt.</b>	<b>MEA 20% wt.- MDEA 10% wt.</b>
<b>LEAN-IN1 (kmol/hr)</b>	151190	131861	109875	85581
<b>Qreboiler (MW)</b>	128	126	123	123
<b>WASH (kmol/hr)</b>	655	936	1505	2561

Πίνακας 4-22. Επίδραση λόγου ανθράκωσης εισόδου στις παραμέτρους κόστους για ορισμένη σύσταση καθαρού διαλύτη.

<b>MEA 15% wt.-MDEA 15% wt.</b>			
	<b>Λόγος ανθράκωσης = 0.1</b>	<b>Λόγος ανθράκωσης = 0.15</b>	<b>Λόγος ανθράκωσης = 0.2</b>
<b>LEAN-IN1 (kmol/hr)</b>	87315	105478	131416
<b>Qreboiler (MW)</b>	137	124	124
<b>WASH (kmol/hr)</b>	2302	1642	1010

Στον Πίνακα 4-21 φαίνεται ότι με αύξηση της συγκέντρωσης MEA στο μίγμα διαλύτη παρατηρείται μείωση της απαιτούμενης ποσότητας διαλύτη αλλά και του φορτίου του αναβραστήρα στον Stripper, ενώ αυξάνεται η απαιτούμενη ποσότητα νερού στη στήλη έκπλυσης.

Ακόμη, από τον Πίνακα 4-22 είναι εμφανές ότι η αύξηση του λόγου ανθράκωσης εισόδου οδηγεί σε αύξηση της απαιτούμενης ποσότητας διαλύτη, διότι όσο πιο ανθρακωμένο είναι το διάλυμα τόσο μειώνεται η δυνατότητα του να δεσμεύσει CO<sub>2</sub> και έτσι αυξάνεται ο λόγος αναρροής της στήλης απορρόφησης.

Παράλληλα, για την επίτευξη μικρών λόγων ανθράκωσης εισόδου απαιτείται υψηλή κατανάλωση ενέργειας στον αναβραστήρα. Αυτό είναι λογικό, καθώς μικρές τιμές λόγων ανθράκωσης συνεπάγονται μικρές συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub>, επομένως μεγάλη μερική πίεση διοξειδίου στην ατμώδη φάση. Αντίθετα, αύξηση του λόγου ανθράκωσης εισόδου πάνω από ένα σημείο συνεπάγεται υψηλή ανακυκλοφορία στη διεργασία με αποτέλεσμα να απαιτούνται μεγάλες ποσότητες αισθητής θερμότητας. Για το λόγο αυτό παρατηρείται μία μικρή αύξηση στο φορτίο του αναβραστήρα για λόγο ανθράκωσης 0.2 στα 124 MW. Από τους παραπάνω πίνακες φαίνεται η ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας είναι περίπου 123 MW. Τελικά, επιλέχθηκε η χρήση υδατικού διαλύματος MEA 15% wt.-MDEA 15% wt. με λόγο ανθράκωσης εισόδου 0.16.

### 4.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων με τα δύο διαφορετικά διαλύματα αμινών

Τέλος, στον ακόλουθο πίνακα συγκρίνονται τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με τη χρήση των δύο διαφορετικών διαλυτών.

Πίνακας 4-23. Σύγκριση αποτελεσμάτων για τη δέσμευση του CO<sub>2</sub> κατά 90% με τα δύο διαφορετικά διαλύματα αμινών.

<b>90% δέσμευση CO<sub>2</sub> - ABSORBER 8 βαθμίδες - STRIPPER 8 βαθμίδες</b>		
	<b>MEA 30% wt.</b>	<b>MEA 15% wt.-MDEA 15% wt.</b>
<b>Λόγος ανθράκωσης εισόδου</b>	0.2	0.16

<b>LEAN-IN1 (kmol/hr)</b>	71546	109875
<b>Λόγος αναρροής στον ABSORBER</b>	4.86	8.37
<b>Q<sub>reboiler</sub> (MW)</b>	132	123
<b>WASH (kmol/hr)</b>	3158	1505

Όπως ήταν αναμενόμενο, στο μίγμα MEA-MDEA το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα είναι μικρότερο, όμως λόγω των υψηλών αναρροών που παρουσιάζει η MDEA, παρατηρείται μεγάλη αύξηση στην απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη. Στην περίπτωση μίγματος MEA-MDEA το ρεύμα του διαλύτη αυξάνεται κατά 38329 kmol/hr, ενώ παρατηρείται μείωση του φορτίου του αναβραστήρα κατά 9 MW. Εκ πρώτης όψευς δεν είναι εμφανές αν η μείωση του λειτουργικού κόστους του αναβραστήρα αντισταθμίζει την αύξηση του πάγιου κόστους λόγω της μεγαλύτερης αναρροής διαλύτη. Έτσι, αυτό θα πρέπει να εξεταστεί με ακριβείς υπολογισμούς κατά την οικονομική ανάλυση της διεργασίας.

## Κεφάλαιο 5: Προσομοίωση διεργασίας PSA στο Aspen Adsorption

Σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι η προσομοίωση της διεργασίας PSA στο Aspen Adsorption V11 και η εξαγωγή των τελικών αποτελεσμάτων. Η πίεση της διεργασίας, η χρονική διάρκεια διεξαγωγής κάθε σταδίου και οι συντελεστές των βαλβίδων μεταβάλλονται με σκοπό την εύρεση των βέλτιστων τιμών καθαρότητας και ανάκτησης του τελικού προϊόντος. Στη συνέχεια, για αυτές τις λειτουργικές παραμέτρους πραγματοποιείται κλιμάκωση μεγέθους και η διεργασία προσομοιώνεται σε βιομηχανική κλίμακα.

### 5.1 Τροφοδοσία διεργασίας PSA

Το ρεύμα εξόδου από τη διεργασία δέσμευσης CO<sub>2</sub> (ρεύμα VENTGAS) υπόκειται σε ψύξη, αφυδάτωση και συμπίεση για την είσοδο στη διεργασία PSA (Σχήμα 4-1). Ωστόσο, στο τελικό ρεύμα TOPSA υπάρχει ακόμα μικρή ποσότητα νερού. Το μόριο του νερού είναι αρκετά μεγαλύτερο σε σχέση με τα αέρια που περιέχονται στο ρεύμα αυτό (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>) και έτσι γίνεται η θεώρηση ότι η εναπομείνασα ποσότητα νερού συγκρατείται σε μοριακά κόσκινα που προηγούνται της διεργασίας. Συνεπώς, θεωρείται ότι η τροφοδοσία στη διεργασία PSA είναι πλήρως αφυδατωμένη. Έτσι, έγινε κανονικοποίηση των συστάσεων των παραπάνω αερίων από το ρεύμα TOPSA, ώστε να αθροίζονται στη μονάδα και η ολική μολαρική ροή του ρεύματος τροφοδοσίας θεωρήθηκε ίση με τη ροή του ρεύματος TOPSA αφαιρώντας τη ροή του νερού. Το ρεύμα TOPSA λήφθηκε από την προσομοίωση κατά την απορρόφηση CO<sub>2</sub> με διαλύτη MEA που αποτελεί τη βασική περίπτωση μελέτης, ενώ η σύσταση του ρεύματος αυτού είναι παρόμοια και στην περίπτωση διαλύτη MEA-MDEA.

Τελικά, το ρεύμα τροφοδοσίας στη μονάδα PSA έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

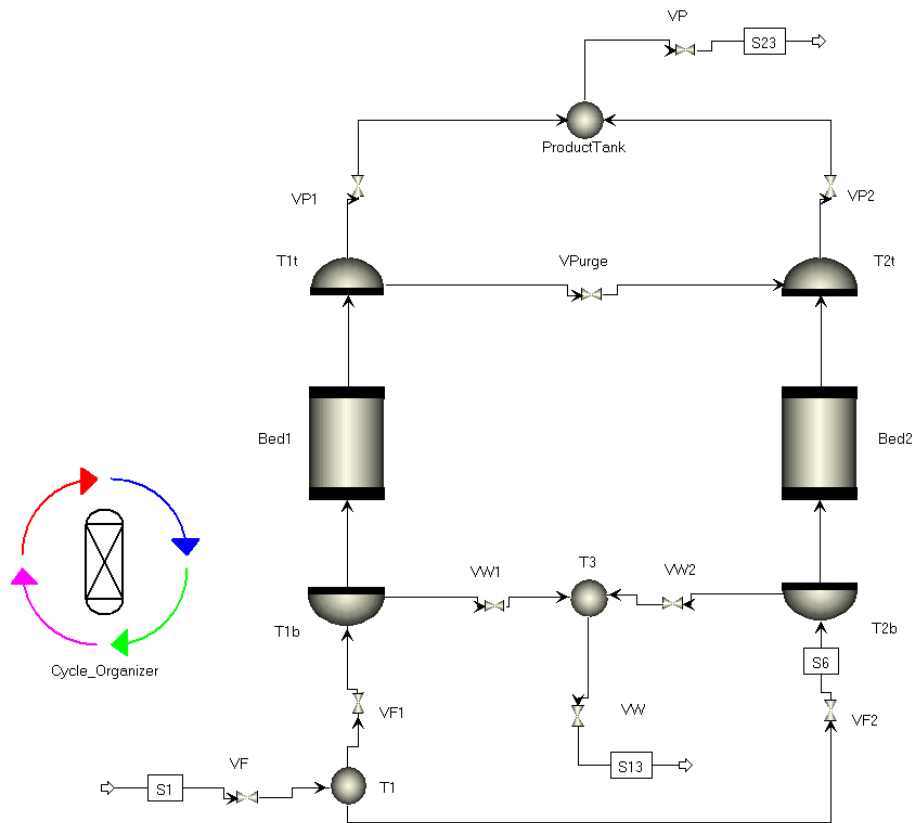
Πίνακας 5-1. Τροφοδοσία διεργασίας PSA.

<b>Μολαρική ροή (kmol/hr)</b>	<b>10854</b>
<b>Μαζική ροή (ton/hr)</b>	<b>37.922</b>
<b>Σύσταση κατά mole</b>	
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.0261
<b>N<sub>2</sub></b>	0.0005
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.0236
<b>H<sub>2</sub></b>	0.9456
<b>CO</b>	0.0043

Η θερμοκρασία του ρεύματος τροφοδοσίας είναι 25 °C, ενώ η πίεση της τροφοδοσίας είναι ίση με την πίεση προσρόφησης της διεργασίας PSA. Η πίεση προσρόφησης επιλέγεται μετά από ανάλυση ευαισθησίας όπως περιγράφεται στην Ενότητα 5.3.2.

### 5.2 Προσομοίωση διεργασίας PSA

Το διάγραμμα ροής της διεργασίας όπως προσομοιώθηκε στο Aspen Adsorption V11 φαίνεται ακολούθως:



Σχήμα 5-1. Διάγραμμα ροής διεργασίας PSA όπως προσομοιώθηκε στο Aspen Adsorption.

Το διάγραμμα ροής αποτελείται από δύο πανομοιότυπες κλίνες προσρόφησης (Bed1, Bed2), η κάθε μία με δύο καπάκια (T1t, T1b, T2t, T2b), τέσσερις κύριες βαλβίδες (VF, VP, VW, VPurge), έξι ενδιάμεσες βαλβίδες (VF1, VF2, VP1, VP2, VW1, VW2) και τρεις δεξαμενές αποθήκευσης για την ένωση και τον διαχωρισμό των ρευμάτων (T1, T2, T3). Το ρεύμα S1 είναι το ρεύμα της τροφοδοσίας, το ρεύμα S23 το ρεύμα υδρογόνου υψηλής καθαρότητας (τελικό προϊόν) και το ρεύμα S13 το ρεύμα υδρογόνου χαμηλής καθαρότητας (tail gas).

Οι βαλβίδες χαρακτηρίζονται από τον συντελεστή τους (CV), ο οποίος τυπικά αντιπροσωπεύει τον λόγο μεταξύ της ροής και της πτώσης πίεσης διαμέσου της βαλβίδας. Στα συνήθη προβλήματα στο Aspen Adsorption, οι βαλβίδες ορίζονται ως γραμμικές και η ροή είναι ανάλογη της πτώσης πίεσης. Ωστόσο, στα στάδια που η πτώση πίεσης διαμέσου των βαλβίδων δεν είναι σταθερή, ο συντελεστής CV μπορεί να εξαχθεί από την εξίσωση των ιδανικών αερίων χρησιμοποιώντας τις συνθήκες της κλίνης και τη διάρκεια του σταδίου. Οι βαλβίδες μπορούν να έχουν τέσσερις διαφορετικές συνθήκες: εντελώς κλειστές (0), εντελώς ανοιχτές (1), με σταθερό CV (2) ή με σταθερή ροή (3). Στον Cycle Organizer ορίζεται η χρονική διάρκεια κάθε σταδίου και οι προδιαγραφές των βαλβίδων σε καθένα από αυτά. Η διεργασία PSA προσομοιώνεται με τη χρήση έξι σταδίων σε κάθε κύκλο, όπως ακριβώς περιγράφηκε στην Ενότητα 1.6.1.

Για την περιγραφή της διεργασίας PSA χρησιμοποιήθηκε το θερμοδυναμικό μοντέλο Peng-Robinson. Το μοντέλο αυτό είναι κατάλληλο, καθώς όλα τα συστατικά που λαμβάνουν μέρος είναι μη πολικά και στις συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας PSA βρίσκονται στην αέρια φάση.

Η προσομοίωση της διεργασίας PSA έγινε με το μοντέλο gCSS (gas Cyclic Steady State) του Aspen Adsorption και σε δυναμική λειτουργία. Για τις κλίνες προσρόφησης χρησιμοποιήθηκε το block gCSS\_Adsorber, για τα καπάκια των κλινών και για τις δεξαμενές αποθήκευσης το block gCSS\_TankVoid και για τις βαλβίδες το block gCSS\_Valve.

Στις κλίνες Bed1 και Bed2 χρησιμοποιήθηκαν δύο προσροφητικά μέσα για την προσρόφηση των συστατικών CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα, θεωρήθηκε ότι οι κλίνες πληρώνονται με ένα στρώμα ενεργού άνθρακα και ένα ζεόλιθου 5A.

Οι παραδοχές που έγιναν για την προσομοίωση της διεργασίας PSA είναι:

- Η αέρια φάση θεωρείται ότι συμπεριφέρεται ως ένα μίγμα ιδανικών αερίων.
- Στην ακτινική διεύθυνση οι βαθμίδες της συγκέντρωσης και της θερμοκρασίας θεωρούνται αμελητέες (1D).
- Το μοντέλο ροής περιγράφεται από το μοντέλο ροής στην αξονική διεύθυνση (axially dispersed plug-flow model).
- Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας περιγράφεται από ένα μοντέλο με γραμμική εξάρτηση από την κινούσα δύναμη (Linear Driving Force, LDF) με ένα ενιαίο συντελεστή μεταφοράς μάζας.
- Για τον υπολογισμό της πτώσης πίεσης κατά μήκος της κλίνης χρησιμοποιείται η εξίσωση Ergun.
- Θεωρείται μη ισοθερμοκρασιακή και μη αδιαβατική λειτουργία και δεν πραγματοποιείται μεταφορά θερμότητας με αγωγή.
- Η ισορροπία κατά την προσρόφηση προβλέπεται από το εκτεταμένο μοντέλο Langmuir-Freundlich με εξάρτηση από τη θερμοκρασία και την πίεση.

Για την προσομοίωση της διεργασίας χρησιμοποιήθηκε σαν πρότυπο το παράδειγμα που δίνεται από το Aspen Adsorption για την περίπτωση της διεργασίας PSA με πέντε συστατικά (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO), με το μοντέλο gCSS και σε δυναμική λειτουργία (H2PSA5Dyn). Το παράδειγμα αυτό βασίζεται στις εργασίες των Yang et al. και Jee et al. [28,63]. Έτσι, όλες οι προδιαγραφές για τις κλίνες προσρόφησης, την πίεση της διεργασίας, τη χρονική διάρκεια διεξαγωγής κάθε σταδίου και τις παραμέτρους των βαλβίδων λήφθηκαν αρχικά ίδιες με εκείνες που δίνονται στο παράδειγμα. Στο Παράρτημα III παρατίθενται όλα τα χαρακτηριστικά της διεργασίας όπως προσομοιώθηκε αρχικά με βάση το παράδειγμα του Aspen Adsorption.

Η επίλυση της διεργασίας έγινε σε δυναμική λειτουργία και για δέκα κύκλους. Θεωρείται ότι μετά τους δέκα πρώτους κύκλους το σύστημα φτάνει σε κυκλική μόνιμη κατάσταση και η απόδοση της διεργασίας είναι περίπου σταθερή με το χρόνο.

### 5.3 Βελτιστοποίηση διεργασίας PSA

Αρχικά, η προσομοίωση επιλύθηκε με τη σύσταση που δίνεται στον Πίνακα 5-1 και με τις προδιαγραφές του παραδείγματος του λογισμικού (Παράρτημα Ι). Ωστόσο, με τον τρόπο ορισμού του Cycle Organizer στο παράδειγμα του Aspen Adsorption (χρονική διάρκεια σταδίων, παράμετροι βαλβίδων) η καθαρότητα του τελικού H<sub>2</sub> ήταν πολύ ικανοποιητική (99.88%), ενώ η ανάκτηση μόνο 1.57%. Συνεπώς, για τη βελτίωση της ανάκτησης του H<sub>2</sub> στο ρεύμα υψηλής καθαρότητας πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες αλλαγές: αύξηση ροής του τελικού προϊόντος (προδιαγραφή 3 στις βαλβίδες VP1, VP2), μεταβολή συντελεστή CV στις βαλβίδες VF, VPurge, VW και αύξηση του χρόνου διεξαγωγής των σταδίων προσρόφησης. Στις περισσότερες περιπτώσεις προκύπταν σφάλματα για την πίεση (εξαιρετικά χαμηλή πίεση -10<sup>6</sup> Pa) και η ανάκτηση ήταν πάντα μικρότερη από 20%. Έτσι, διαπιστώθηκε ότι έπρεπε να μεταβληθεί η προδιαγραφή στη βαλβίδα της τροφοδοσίας VF, διότι με σταθερό CV για τα στάδια 1, 2, 4, 5 η ανάκτηση παρέμενε πάντα χαμηλή. Για το λόγο αυτό ακολουθήθηκε ο τρόπος για τη διαχείριση των ροών που περιγράφεται στη δουλειά της Verdade [3]. Συγκεκριμένα, για τα στάδια της συμπίεσης ορίστηκε σταθερή ροή τροφοδοσίας, ενώ για την προσρόφηση, η βαλβίδα VF ορίστηκε να είναι τελείως ανοικτή. Με αυτόν τον τρόπο, το λογισμικό



μπορεί να εισάγει την απαιτούμενη ροή για τη διατήρηση της πίεσης προσρόφησης αλλά και τις επιθυμητές ροές στο ρεύμα καθαρισμού (purge) και προϊόντος που δίνουν υψηλή καθαρότητα.

Έτσι, ως αρχικές τιμές για τις προδιαγραφές των βαλβίδων λήφθηκαν εκείνες που χρησιμοποιήθηκαν στην προσομοίωση της Verdade [3], οι οποίες αναπαράγουν τα πειραματικά αποτελέσματα των Yang et al. [63]. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση για τη λήψη των μέγιστων δυνατών τιμών ως προς την καθαρότητα και την ανάκτηση του H<sub>2</sub> στο ρεύμα υψηλής καθαρότητας στη δική μας περίπτωση. Οι προδιαγραφές των βαλβίδων που χρησιμοποιήθηκαν ως αρχικές τιμές για τις αναλύσεις ευαισθησίας φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 5-2. Αρχικές τιμές προδιαγραφών βαλβίδων που χρησιμοποιήθηκαν για τις αναλύσεις ευαισθησίας [3].

	Στάδιο 1	Στάδιο 2	Στάδιο 3	Στάδιο 4	Στάδιο 5	Στάδιο 6
Περιγραφή	Συμπίεση κλίνης 1, Αποσυμπίεση κλίνης 2	Προσρόφηση κλίνης 1, Καθαριθμός κλίνης 2	Εξισορρόπηση των πιέσεων	Αποσυμπίεση κλίνης 1, Συμπίεση κλίνης 2	Καθαρισμός κλίνης 1, Προσρόφηση κλίνης 2	Εξισορρόπηση των πιέσεων
<b>Διάρκεια (s)</b>	30	40	140	30	40	140
<b>VF</b>	3 (F = const.)	1	1	3 (F = const.)	1	1
<b>VF1</b>	1	1	0	0	0	0
<b>VF2</b>	0	0	0	1	1	0
<b>VPurge</b>	0	2 (CV = 1.8e-7 kmol/s/bar)	2 (CV = 1.8e-7 kmol/s/bar)	0	2 (CV = 1.8e-7 kmol/s/bar)	2 (CV = 1.8e-7 kmol/s/bar)
<b>VP</b>	2 (CV = 2.7e-7 kmol/s/bar)	2 (CV = 2.7e-7 kmol/s/bar)	2 (CV = 2.7e-7 kmol/s/bar)	2 (CV = 2.7e-7 kmol/s/bar)	2 (CV = 2.7e-7 kmol/s/bar)	2 (CV = 2.7e-7 kmol/s/bar)
<b>VP1</b>	0	1	0	0	0	0
<b>VP2</b>	0	0	0	0	1	0
<b>VW</b>	2 (CV = 1.0e-5 kmol/s/bar)	2 (CV = 1.0e-5 kmol/s/bar)	2 (CV = 1.0e-5 kmol/s/bar)	2 (CV = 1.0e-5 kmol/s/bar)	2 (CV = 1.0e-5 kmol/s/bar)	2 (CV = 1.0e-5 kmol/s/bar)
<b>VW1</b>	0	0	0	1	1	0
<b>VW2</b>	1	1	0	0	0	0

Οι βαλβίδες VW, VPurge, VP ορίζονται ως βαλβίδες ελέγχου (control valves), ενώ οι βαλβίδες VF1, VF2, VP1, VP2, VW1, VW2 ορίζονται είτε τελείως κλειστές είτε τελείως ανοιχτές.

Η σταθερή ροή της τροφοδοσίας για τα στάδια 1, 4 βρίσκεται κάθε φορά για τη δεδομένη πίεση προσρόφησης, το συντελεστή CV της βαλβίδας καθαρισμού (VPurge) και τη χρονική διάρκεια των σταδίων με σκοπό τη συμπίεση της κλίνης στην επιθυμητή πίεση προσρόφησης. Η ροή αυτή βρίσκεται κάθε φορά μετά από δοκιμές στο λογισμικό και παρακολούθηση της πίεσης στο εσωτερικό των κλινών με το χρόνο.

Στη συγκεκριμένη εργασία πραγματοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές αναλύσεις ευαισθησίας ως προς: 1. Τη χρονική διάρκεια των σταδίων προσρόφησης και εξισορρόπησης της πίεσης, 2. Την πίεση προσρόφησης, 3. Τους συντελεστές των βαλβίδων VW, VPurge και VP. Σκοπός ήταν η λήψη της μέγιστης δυνατής καθαρότητας και ανάκτησης στο ρεύμα υδρογόνου υψηλής καθαρότητας (S23).

### 5.3.1 Ανάλυση ευαισθησίας 1: Χρονική διάρκεια σταδίων προσρόφησης και εξισορρόπησης της πίεσης

Στην ενότητα αυτή πραγματοποιείται ανάλυση ευαισθησίας ως προς τη χρονική διάρκεια των σταδίων προσρόφησης και εξισορρόπησης της πίεσης. Στο παράδειγμα του Aspen Adsorption η χρονική διάρκεια των σταδίων συμπίεσης, προσρόφησης και εξισορρόπησης της πίεσης ήταν 30s, 40s και 140s, αντίστοιχα. Αντίθετα, στην προσομοίωση της Verdade [3] η χρονική διάρκεια των αντίστοιχων σταδίων ήταν 30s, 180s και 40s. Για τον λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμη η μελέτη της επίδρασης της χρονικής διάρκειας των σταδίων 2 και 3 (και συνεπώς 5 και 6) στις βασικές παραμέτρους ενδιαφέροντος. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα για τις δύο περιπτώσεις.

Πίνακας 5-3. Αποτελέσματα μελέτης ευαισθησίας ως προς τη χρονική διάρκεια των σταδίων προσρόφησης και εξισορρόπησης της πίεσης.

	Περίπτωση α	Περίπτωση β
<b>t (s)</b>	30/180/40	30/40/140
<b>P<sub>ads</sub> (bar)</b>	10	10
<b>Καθαρότητα (%)</b>	97.83	99.51
<b>Ανάκτηση (%)</b>	73.66	49.24
<b>F<sub>press</sub> (kmol/s)</b>	3.90E-06	3.20E-06
<b>ΔP<sub>equal</sub> (bar)</b>	0.7	2.2

Ως F<sub>press</sub> ορίζεται η σταθερή ροή της τροφοδοσίας μέσω της βαλβίδας VF για τα στάδια της συμπίεσης, ενώ ως ΔP<sub>equal</sub> ορίζεται η διαφορά της πίεσης στο εσωτερικό κάθε κλίνης κατά το στάδιο της εξισορρόπησης.

Η πίεση προσρόφησης (P<sub>ads</sub>) ήταν 10 bar, ίδια και στις δύο περιπτώσεις. Η καθαρότητα και η ανάκτηση για το υδρογόνο υπολογίζονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$Pur_{H_2} = \frac{\int_0^{t_{ads}} y_{H_2} F_{product} dt}{\sum_{i=1}^N \int_0^{t_{ads}} y_i F_{product} dt} \quad (5-1)$$

$$Rec_{H_2} = \frac{\int_0^{t_{ads}} y_{H_2} F_{product} dt}{\int_0^{t_{press}} y_{H_2} F_{feed} dt + \int_0^{t_{ads}} y_{H_2} F_{feed} dt} \quad (5-2)$$

Σημειώνεται ότι για όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν, η ανάκτηση βρέθηκε μέσω του Aspen Adsorption από την καρτέλα Tools|Report|Stream Report|Recovery Report κατά τη διάρκεια του τελευταίου (δέκατου κύκλου).

Είναι εμφανές ότι με αύξηση της χρονικής διάρκειας του σταδίου προσρόφησης παρατηρείται μείωση της καθαρότητας και αύξηση της ανάκτησης H<sub>2</sub>. Αυτό είναι λογικό, διότι μετά από ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα τα προσροφητικά μέσα φτάνουν σε κορεσμό με αποτέλεσμα να παρασύρονται ακαθαρσίες στο ρεύμα υψηλής καθαρότητας. Επιπλέον, ο μεγαλύτερος χρόνος προσρόφησης οδηγεί σε μεγαλύτερη ποσότητα H<sub>2</sub> στο ρεύμα προϊόντος με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ανάκτηση.

Επιπρόσθετα, αύξηση του χρόνου για την εξισορρόπηση των πιέσεων οδηγεί σε μεγαλύτερη διαφορά πίεσης εντός των κλινών κατά τη διάρκεια του σταδίου αυτού (ΔP<sub>equal</sub>). Αυτό οδηγεί σε χαμηλότερη

κατανάλωση ενέργειας για τη συμπίεση του αέριου τροφοδοσίας. Με άλλα λόγια απαιτείται μικρότερη παροχή τροφοδοσίας για την αύξηση της πίεσης έως την πίεση προσρόφησης, διότι η κλίση στην αρχή του σταδίου συμπίεσης βρίσκεται σε πίεση μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής, καθώς προηγείται το στάδιο της εξισορρόπησης. Για τον λόγο αυτό παρατηρείται η μείωση της απαιτούμενης σταθερής ροής τροφοδοσίας για το στάδιο της συμπίεσης ( $F_{press}$ ).

Με βάση την παραπάνω ανάλυση επιλέγεται η χρονική διάρκεια των σταδίων να είναι 30s/80s/140s. Η χρονική διάρκεια των 80s επιλέχθηκε με σκοπό τη διατήρηση υψηλής καθαρότητας αυξάνοντας ταυτόχρονα την ανάκτηση. Σημειώνεται ότι ο βέλτιστος χρόνος προσρόφησης για τη λήψη της μέγιστης καθαρότητας μπορεί να βρεθεί με πείραμα break-through για το συγκεκριμένο σύστημα συστατικών και προσροφητικών μέσων.

### 5.3.2 Ανάλυση ευαισθησίας 2: Μεταβολή πίεσης προσρόφησης

Είναι γνωστό ότι αύξηση της πίεσης προσρόφησης οδηγεί σε μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης και αύξηση του χρόνου προσρόφησης (break-through time). Στις μελέτες σε εργαστηριακή κλίμακα που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία [28,63] η πίεση προσρόφησης ήταν σχετικά χαμηλή (10-15 bar). Επίσης, πιέσεις κοντά στα 10 bar χρησιμοποιούνται στη δουλειά της Verdade [3] και στο παράδειγμα του Aspen Adsorption. Για τον λόγο αυτό οι αναλύσεις ευαισθησίας ξεκίνησαν από τα 10 bar. Ωστόσο, στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι σε μονάδες SMR παραγωγής υδρογόνου στις οποίες εφαρμόζεται προηγουμένως δέσμευση  $CO_2$  η πίεση προσρόφησης είναι κοντά στα 20 bar (22 bar) [30]. Για το λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμη η μελέτη της επίδρασης της πίεσης στις βασικές παραμέτρους στο εύρος 10-20 bar. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 5-4. Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας ως προς την πίεση προσρόφησης της διεργασίας.

	Περίπτωση α	Περίπτωση β	Περίπτωση γ	Περίπτωση δ
<b>t (s)</b>	30/80/140	30/80/140	30/80/140	30/80/140
<b><math>P_{ads}</math> (bar)</b>	10	12	15	20
<b>Καθαρότητα (%)</b>	99.04	99.27	99.43	99.47
<b>Ανάκτηση (%)</b>	63.46	63.67	63.98	64.51
<b><math>F_{press}</math> (kmol/s)</b>	3.20E-06	3.90E-06	5.00E-06	6.60E-6
<b><math>\Delta P_{equal}</math> (bar)</b>	2.11	2.64	3.47	4.93

Όπως ήταν αναμενόμενο, αύξηση της πίεσης προσρόφησης οδηγεί σε αύξηση της καθαρότητας του τελικού προϊόντος. Επιπλέον, αυξάνεται η παροχή της τροφοδοσίας στο στάδιο της συμπίεσης, καθώς απαιτείται συμπίεση της εκάστοτε κλίσης σε υψηλότερη πίεση. Παρ' όλα αυτά, παρατηρείται και αύξηση της ανάκτησης  $H_2$ . Παρατηρείται ότι για αύξηση της πίεσης από τα 15 στα 20 bar, το ποσοστό αύξησης της καθαρότητας μειώνεται αλλά εκείνο της ανάκτησης αυξάνεται. Τέλος, στο στάδιο της εξισορρόπησης παρατηρείται αύξηση της διαφοράς πίεσης, διότι αυξάνεται η κινούσα δύναμη ( $\Delta P$ ) μεταξύ των δύο κλινών.

Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε η πίεση των 20 bar με σκοπό την αύξηση της καθαρότητας αλλά και της ανάκτησης του τελικού προϊόντος.

### 5.3.3 Ανάλυση ευαισθησίας 3: Προσαρμογή συντελεστών CV βαλβίδων

Διατηρώντας τη χρονική διάρκεια των σταδίων στα 30s/80s/140s και την πίεση προσρόφησης στα 20 bar με βάση τις παραπάνω αναλύσεις ευαισθησίας, οι συντελεστές των βαλβίδων προσαρμόστηκαν

για τη λήψη των βέλτιστων αποτελεσμάτων. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν μικρές μεταβολές στους συντελεστές CV για τις βαλβίδες VW, VPurge, VP σε σχέση με εκείνους που χρησιμοποιήθηκαν από την Verdade [3] και παρουσιάζονται στον Πίνακα 5-2. Οι συντελεστές που δίνονται από τη Verdade χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά ως αρχική περίπτωση.

#### Μεταβολή συντελεστή CV βαλβίδας VW

Η αρχική τιμή του συντελεστή CV της βαλβίδας VW που δίνεται από τη Verdade είναι  $1E-5$  kmol/s/bar. Πραγματοποιήθηκαν μικρές μεταβολές στην ίδια τάξη μεγέθους και τα αποτελέσματα παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα. Για τις υπόλοιπες βαλβίδες οι τιμές ήταν αυτές της αρχικής περίπτωσης (Πίνακας 5-2).

Πίνακας 5-5. Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας ως προς το συντελεστή CV της βαλβίδας VW.

	Αρχική περίπτωση	Περίπτωση α	Περίπτωση β	Περίπτωση γ
<b>t (s)</b>	30/80/140	30/80/140	30/80/140	30/80/140
<b>P<sub>ads</sub> (bar)</b>	20	20	20	20
<b>CV.VW (kmol/s/bar)</b>	1.00E-5	1.50E-5	5.00E-5	8.00E-5
<b>Καθαρότητα (%)</b>	99.47	99.49	99.50	99.51
<b>Ανάκτηση (%)</b>	64.51	64.48	64.43	64.42
<b>F<sub>press</sub> (kmol/s)</b>	6.60E-6	6.60E-6	6.60E-6	6.60E-6
<b>ΔP<sub>equal</sub> (bar)</b>	4.93	4.94	4.94	4.95

Διάμεσου της βαλβίδας VW υπάρχει ροή μόνο στα στάδια της συμπίεσης και προσρόφησης (1, 2, 4, 5), διότι τότε είναι ανοιχτές μία από τις βαλβίδες VW1 ή VW2. Επιλέγεται η χρήση της ίδιας τιμής του συντελεστή της βαλβίδας για όλα τα στάδια, όπως πραγματοποιεί και η Verdade [3].

Με αύξηση του συντελεστή της βαλβίδας VW παρατηρείται αύξηση της καθαρότητας και μείωση της ανάκτησης του τελικού προϊόντος. Οι μεταβολές αυτές είναι μικρές ως προς και τις δύο παραμέτρους. Αυτό δικαιολογείται, διότι αύξηση του συντελεστή συνεπάγεται αύξηση της ροής διαμέσου της βαλβίδας του παραπροϊόντος για τη δεδομένη πίεση σε κάθε στάδιο (μεταβλητή στα στάδια 1, 4 και σταθερή στα στάδια 2, 5). Ακόμη, η διαφορά πίεσης στα στάδια της εξισορρόπησης δε μεταβάλλεται αισθητά και συνεπώς χρησιμοποιείται η ίδια παροχή τροφοδοσίας για τη συμπίεση κάθε κλίνης.

#### Μεταβολή συντελεστή CV βαλβίδας VPurge

Η αρχική τιμή του συντελεστή CV της βαλβίδας VPurge που δίνεται από τη Verdade είναι  $3.00E-8$  kmol/s/bar. Πραγματοποιήθηκαν μικρές μεταβολές στην ίδια τάξη μεγέθους και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5-6. Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας ως προς το συντελεστή της βαλβίδας VPurge.

	Αρχική περίπτωση	Περίπτωση α	Περίπτωση β	Περίπτωση γ
<b>t (s)</b>	30/80/140	30/80/140	30/80/140	30/80/140
<b>P<sub>ads</sub> (bar)</b>	20	20	20	20
<b>CV.VPurge (kmol/s/bar)</b>	3.00E-8	5.00E-8	8.00E-8	9.00E-8
<b>Καθαρότητα (%)</b>	99.47	99.84	99.92	99.92
<b>Ανάκτηση (%)</b>	64.51	63.73	61.45	60.54
<b>F<sub>press</sub> (kmol/s)</b>	6.60E-6	5.90E-6	5.25E-6	5.10E-6

$\Delta P_{\text{equal}}$ (bar)	4.93	6.65	8.18	8.51
---------------------------------	------	------	------	------

Η βαλβίδα VPurge είναι ανοιχτή κατά τα στάδια 2, 5 για τον καθαρισμό της κλίνης που βρίσκεται σε χαμηλή πίεση και στα στάδια 3, 6 που πραγματοποιείται η εξισορρόπηση των πιέσεων. Επιλέγεται η χρήση της ίδιας τιμής του συντελεστή της βαλβίδας για όλα τα στάδια, όπως πραγματοποιεί και η Verdade [3].

Παρατηρείται ότι με αύξηση του συντελεστή της βαλβίδας προκύπτει αισθητή αύξηση στην καθαρότητα του προϊόντος και μείωση της ανάκτησης. Αυτό δικαιολογείται, καθώς αυξάνοντας το συντελεστή αυξάνεται και η ροή από τη μία στήλη στην άλλη διαμέσου της βαλβίδας και έτσι μειώνεται η ροή του τελικού προϊόντος κατά τα στάδια της προσρόφησης. Επιπλέον, η διαφορά πίεσης κατά τη διάρκεια του σταδίου της εξισορρόπησης αυξάνεται με αποτέλεσμα να μειώνεται η απαιτούμενη ροή τροφοδοσίας για τη συμπίεση των κλινών στα στάδια 1, 4.

#### Μεταβολή συντελεστή CV βαλβίδας VP

Η αρχική τιμή του συντελεστή CV της βαλβίδας VP που δίνεται από τη Verdade είναι  $2.70E-7$  kmol/s/bar. Πραγματοποιήθηκαν μικρές μεταβολές στην ίδια τάξη μεγέθους και τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 5-7.

Πίνακας 5-7. Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας ως προς το συντελεστή της βαλβίδας VP.

	Αρχική περίπτωση	Περίπτωση α	Περίπτωση β	Περίπτωση γ
<b>t (s)</b>	30/80/140	30/80/140	30/80/140	30/80/140
<b>P<sub>ads</sub> (bar)</b>	20	20	20	20
<b>CV.VP (kmol/s/bar)</b>	2.70E-7	2.90E-7	3.00E-7	3.20E-7
<b>Καθαρότητα (%)</b>	99.47	99.30	99.21	99.01
<b>Ανάκτηση (%)</b>	64.51	66.15	66.91	68.33
<b>F<sub>press</sub> (kmol/s)</b>	6.60E-6	6.60E-6	6.60E-6	6.60E-6
<b><math>\Delta P_{\text{equal}}</math> (bar)</b>	4.93	4.94	4.94	4.95

Μέσω της βαλβίδας VP υπάρχει ροή προϊόντος μόνο κατά τα στάδια 2, 5 της προσρόφησης, όποτε και είναι ανοιχτές οι βαλβίδες VP1 ή VP2 αντιστοίχως. Συνεπώς ροή προϊόντος υπάρχει μόνο σε αυτά τα στάδια.

Με αύξηση του συντελεστή της βαλβίδας του προϊόντος παρατηρείται αύξηση της ροής διαμέσου της βαλβίδας, διότι η διαφορά πίεσης διαμέσου της βαλβίδας είναι σταθερή στα στάδια της προσρόφησης. Συνεπώς προκύπτει αύξηση της ανάκτησης και μείωση της καθαρότητας του τελικού προϊόντος. Η διαφορά πίεσης στα στάδια της εξισορρόπησης πρακτικά δεν επηρεάζεται και έτσι η απαιτούμενη τροφοδοσία για τη συμπίεση κάθε κλίνης παρέμεινε σταθερή.

Συμπερασματικά, με βάση τις παραπάνω αναλύσεις ευαισθησίας οι συντελεστές για τις βαλβίδες VW, VPurge και VP που επιλέχθηκαν είναι  $5E-5$  kmol/s/bar,  $8E-8$  kmol/s/bar και  $2.90E-7$  kmol/s/bar, αντίστοιχα. Η επιλογή αυτή έγινε με σκοπό τη λήψη όσο το δυνατόν υψηλότερης καθαρότητας και ανάκτησης τελικού προϊόντος. Επιπλέον, ο συνδυασμός αυτός για τους συντελεστές εκτελείται από το Aspen Adsorption χωρίς κανένα σφάλμα. Σημειώνεται ότι δεν είναι εφικτοί όλοι οι συνδυασμοί για τους συντελεστές, διότι αυτοί σχετίζονται με τα ισοζύγια (μάζας, ορμής, ενέργειας) που επιλύει το λογισμικό κάθε χρονική στιγμή.

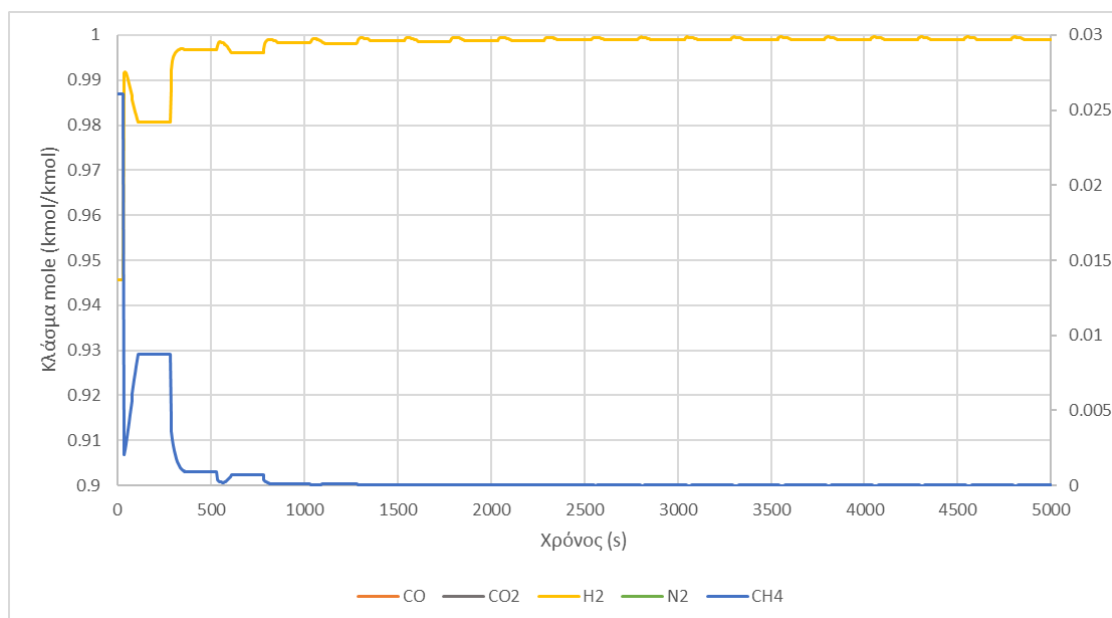
#### 5.4 Ανάλυση αποτελεσμάτων σε εργαστηριακή κλίμακα

Οι βέλτιστες συνθήκες που επιλέχθηκαν μετά την παραπάνω ανάλυση συνοψίζονται στον Πίνακα 5-8.

Πίνακας 5-8. Βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας διεργασίας PSA.

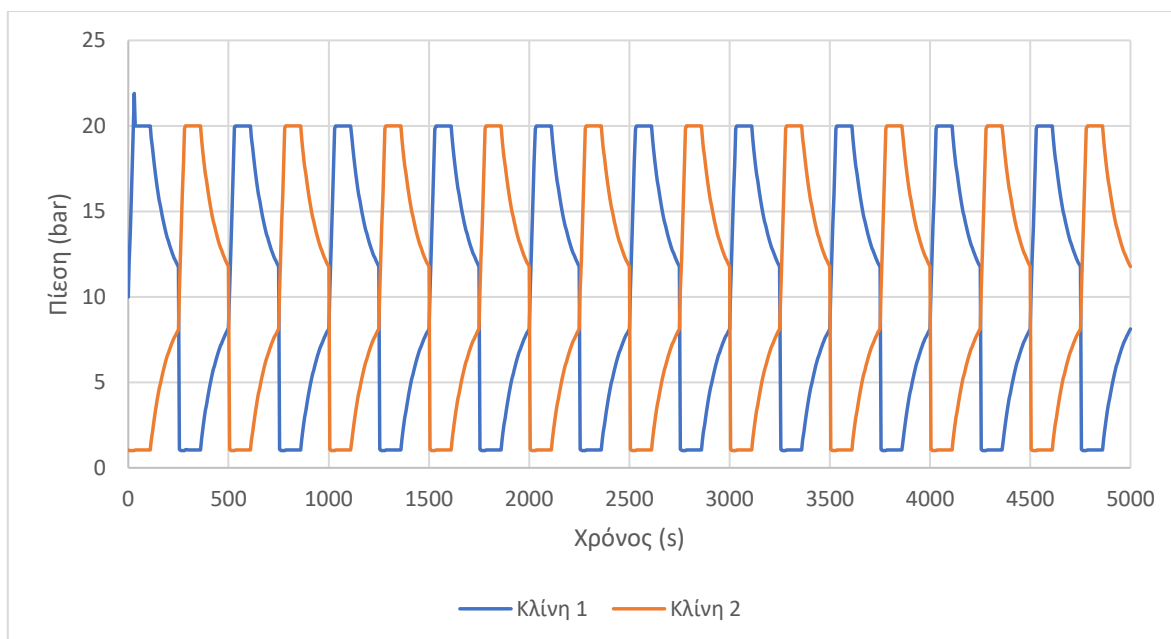
<b>t (s)</b>	30/80/140
<b>P<sub>ads</sub> (bar)</b>	20
<b>CV.VW (kmol/s/bar)</b>	5.00E-5
<b>CV.VPurge (kmol/s/bar)</b>	8.00E-8
<b>CV.VP (kmol/s/bar)</b>	2.90E-7

Με βάση αυτές τις επιλογές η μέση καθαρότητα του τελικού προϊόντος είναι 99.9% και η ανάκτηση 63%. Τα αποτελέσματα αυτά πάρθηκαν κατά τον τελευταίο (δέκατο) κύκλο. Στα ακόλουθα διαγράμματα παρουσιάζεται η μεταβολή της σύστασης του τελικού προϊόντος και της πίεσης μέσα στις δύο κλίνες κατά τη διάρκεια των δέκα πρώτων κύκλων.



Σχήμα 5-2. Κλάσματα mole όλων των συστατικών στη δεξαμενή προϊόντος κατά τη διάρκεια των 10 πρώτων κύκλων.

Στο Σχήμα 5-2, ο αριστερός γ-άξονας αφορά το υδρογόνο, ενώ ο δεξιός όλα τα υπόλοιπα αέρια. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, η σύσταση του τελικού προϊόντος είναι σταθερή μετά τον τρίτο κύκλο (1500 s).



Σχήμα 5-3. Πίεση εντός των κλινών 1 και 2 κατά τη διάρκεια των δέκα πρώτων κύκλων.

Στην αρχή του πρώτου κύκλου παρατηρείται μία μεγαλύτερη αύξηση της πίεσης μέσα στην κλίνη 1. Αυτό είναι λογικό διότι κατά τη διάρκεια της κυκλικής διεργασίας πριν από το στάδιο 1 της συμπίεσης προηγείται το στάδιο της εξισορρόπησης των πιέσεων. Γι' αυτό και στους επόμενους κύκλους εξαλείφεται αυτός ο «θόρυβος» στο διάγραμμα. Οι καμπύλες είναι συμμετρικές αφού πάντα οι δύο κλίνες έχουν διαφορά δύο σταδίων. Για τη συμπίεση των κλινών κοντά στα 20 bar η παροχή τροφοδοσίας ήταν  $5.25 \cdot 10^{-6}$  kmol/s. Κατά τη διάρκεια των σταδίων 2, 5 η πίεση παραμένει σταθερή μέσα στις κλίνες, ενώ κατά τη διάρκεια των σταδίων εξισορρόπησης η διαφορά πίεσης μέσα στις κλίνες είναι περίπου 8 bar.

### 5.5 Προσομοίωση μονάδας PSA σε βιομηχανική κλίμακα

Η παραπάνω ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακή κλίμακα, καθώς τέτοιες διαστάσεις χρησιμοποιούνται για τον εξοπλισμό στο παράδειγμα του Aspen Adsorption που πάρθηκε ως πρότυπο, όπως επίσης και στη δουλειά της Verdade [3] από την οποία πάρθηκαν αρχικά οι συντελεστές για τις βαλβίδες. Επομένως, είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθεί αύξηση της τάξης μεγέθους (scale-up) σε βιομηχανική κλίμακα προκειμένου να γίνει σύνδεση της μονάδας PSA με την προηγούμενη διεργασία που είναι αυτή της δέσμησης CO<sub>2</sub>.

Οι κλίνες προσρόφησης στην εργαστηριακή κλίμακα είχαν ύψος 0.5 m για κάθε στρώμα προσροφητικού μέσου, δηλαδή 1m ύψος συνολικά και διάμετρο 0.01855 m. Το πορώδες της κλίνης για το στρώμα ενεργού άνθρακα ήταν 0.43 και για το στρώμα ζεόλιθου 5A ήταν 0.36. Έτσι, ο ενεργός όγκος κάθε κλίνης ήταν  $1.07 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>. Η παροχή της τροφοδοσίας κατά το στάδιο της συμπίεσης ήταν  $5.25 \cdot 10^{-6}$  kmol/s και κατά το στάδιο της προσρόφησης ήταν  $7.43 \cdot 10^{-6}$  kmol/s. Επιπλέον, ο ρυθμός ροής του τελικού προϊόντος κατά τα στάδια της προσρόφησης ήταν  $5.51 \cdot 10^{-6}$  kmol/s με καθαρότητα σε H<sub>2</sub> ίση με 99.9%.

Θεωρήθηκε ότι οι διαστάσεις των κλινών σε βιομηχανική κλίμακα είναι 10 m ύψος (5 m για κάθε στρώμα) και διαμέτρου 4 m [3]. Οι κλίνες έχουν το ίδιο πορώδες όπως και στην αρχική περίπτωση, οδηγώντας σε ένα ενεργό όγκο 49.6 m<sup>3</sup>. Η αύξηση του ενεργού όγκου στις δύο περιπτώσεις ήταν περίπου 465 χιλ. φορές. Συνεπώς, για την αύξηση της τάξης μεγέθους, ο όγκος για τα καπάκια των



κλινών, τις δεξαμενές αποθήκευσης και την τροφοδοσία στα στάδια της συμπίεσης αυξάνεται κατά την ίδια αναλογία. Ακόμη, κατά το ίδιο ποσοστό αυξάνονται και οι συντελεστές CV για τις βαλβίδες, έτσι ώστε ο χώρος χρόνου, που ορίζεται ως ο λόγος μεταξύ του όγκου της κλίνης και της παροχής τροφοδοσίας, να παραμείνει στην ίδια τάξη μεγέθους.

Οι χρόνοι διεξαγωγής κάθε σταδίου και η πίεση προσρόφησης παρέμειναν αμετάβλητοι. Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται οι προδιαγραφές στις δύο περιπτώσεις και τα τελικά αποτελέσματα για την περίπτωση της βιομηχανικής κλίμακας.

Πίνακας 5-9. Παρουσίαση προδιαγραφών προσομοίωσης σε εργαστηριακή και βιομηχανική κλίμακα.

	Εργαστηριακή κλίμακα	Βιομηχανική κλίμακα
<b>Δεξαμενές αποθήκευσης (m<sup>3</sup>)</b>	1.00E-05	4.65
<b>Καπάκια κλινών (m<sup>3</sup>)</b>	1.00E-05	4.65
<b>F<sub>press</sub> (kmol/s)</b>	5.25E-06	2.44
<b>CV.VW (kmol/s/bar)</b>	5.00E-05	23.25
<b>CV.VPurge (kmol/s/bar)</b>	8.00E-08	0.037
<b>CV.VP (kmol/s/bar)</b>	2.90E-07	0.135

Πίνακας 5-10. Τελικά αποτελέσματα διεργασίας PSA.

<b>Καθαρότητα H<sub>2</sub> (%)</b>	99.92
<b>Ανάκτηση H<sub>2</sub> (%)</b>	64.34
<b>Σύσταση H<sub>2</sub> % κ. mole στο ρεύμα παραπροϊόντος (S13)</b>	86.06
<b>F<sub>συμπ.</sub> (kmol/s)</b>	2.44
<b>F<sub>προσρ.</sub> (kmol/s)</b>	3.33
<b>F<sub>προϊόντος</sub> (kmol/s)</b>	2.53
<b>F<sub>προϊόντος</sub> (ton/day)</b>	145.28

Οι παροχές που παρουσιάζονται (σε kmol/s) πάρθηκαν από το Aspen Adsorption ως μέσες τιμές στα αντίστοιχα στάδια κατά τη διάρκεια του δέκατου κύκλου, δηλαδή για την τροφοδοσία κατά τα στάδια της συμπίεσης και προσρόφησης και για το προϊόν κατά το στάδιο της προσρόφησης. Η παροχή του τελικού προϊόντος σε ton/day προκύπτει ανάγοντας τη μέση παροχή κατά τη διάρκεια ενός κύκλου σε μία ημέρα. Οι τιμές της μέσης καθαρότητας και ανάκτησης είναι σχεδόν ίδιες με εκείνες στην εργαστηριακή κλίμακα και μικρές διαφορές πιθανώς οφείλονται στον αριθμό των σημαντικών ψηφίων που χρησιμοποιούνται για τους συντελεστές των βαλβίδων. Οι καμπύλες των μοριακών κλασμάτων και της πίεσης με το χρόνο έχουν την ίδια μορφή όπως στα προηγούμενα διαγράμματα.

Η διαθέσιμη παροχή τροφοδοσίας στη μονάδα PSA που εξέρχεται από τη διεργασία δέσμωσης CO<sub>2</sub> είναι 3.015 kmol/s (ή 37922 kg/hr). Η παροχή αυτή είναι συνεχής. Αντίθετως, η διεργασία PSA είναι μία ημι-συνεχής διεργασία. Μετά την κλιμάκωση μεγέθους, η απαιτούμενη παροχή τροφοδοσίας για το στάδιο της συμπίεσης είναι 2.44 kmol/s, για το στάδιο της προσρόφησης 3.33 kmol/s, ενώ στο στάδιο εξισορρόπησης των πιέσεων η παροχή τροφοδοσίας είναι μηδενική (κλειστές βαλβίδες τροφοδοσίας). Αυτό επαναλαμβάνεται και για τα επόμενα τρία στάδια. Συνεπώς, η παροχή που λαμβάνεται από τη διεργασία απορρόφησης CO<sub>2</sub> επαρκεί για την απευθείας σύνδεση των δύο διεργασιών. Συγκεκριμένα, μετά το πρώτο στάδιο υπάρχουν διαθέσιμα 0.57 kmol/s (3.015-2.44 kmol/s) τα οποία αποθηκεύονται στη δεξαμενή τροφοδοσίας και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο

επόμενο στάδιο. Έτσι, για το δεύτερο στάδιο υπάρχουν διαθέσιμα 3.59 kmol/s (>3.33 kmol/s) και επομένως η διεργασία μπορεί να λειτουργήσει χωρίς διακοπή.

Ωστόσο, με αυτόν τον τρόπο δεν επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή παραγωγή προϊόντος. Συνήθως, το scale-up τέτοιων μονάδων ξεκινά με τον ορισμό μίας ροής-στόχο για το τελικό προϊόν. Θα πρέπει, επίσης, να αποθηκευτεί ορισμένη ποσότητα τροφοδοσίας για το ξεκίνημα της μονάδας PSA και να κατασκευαστεί ένα χρονοδιάγραμμα για τη διαθέσιμη και τις απαιτούμενες ροές τροφοδοσίας κατά τη διάρκεια κάθε σταδίου. Επιπλέον, θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν και η χωρητικότητα της δεξαμενής αποθήκευσης της τροφοδοσίας. Σημειώνεται ότι στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι διαστάσεις 10m x 4m για τις κλίνες, καθώς αυτές θεωρούνται τυπικές διαστάσεις για τέτοιες διεργασίες [3] και ελέγχθηκε πρωτίστως ότι η τροφοδοσία από τη διεργασία απορρόφησης CO<sub>2</sub> είναι επαρκής.

Τέλος, στον Πίνακα 5-11 παρατίθεται τα χαρακτηριστικά των τελικών ρευμάτων, δηλαδή του ρεύματος τελικού προϊόντος (S23) και του ρεύματος παραπροϊόντος (S13).

Πίνακας 5-11. Χαρακτηριστικά τελικών ρευμάτων διεργασίας PSA.

Ρεύμα	S23	S13
T (K)	298.15	298.15
P (bar)	1.013	1.013
Μέση ροή σε ένα κύκλο (kmol/s)	0.8216	0.5311
Μαζική ροή (ton/day)	145.28	266.15
Σύσταση κατά mole		
CH <sub>4</sub>	3.17E-05	0.0669
CO	1.01E-04	0.0113
CO <sub>2</sub>	6.51E-04	0.0600
H <sub>2</sub>	0.9992	0.8606
N <sub>2</sub>	4.75E-06	0.0012

Το ρεύμα υδρογόνου υψηλής καθαρότητας που εξέρχεται από κάθε κλίνη κατά το στάδιο της προσρόφησης βρίσκεται κοντά στα 20 bar, όση είναι και η πίεση προσρόφησης, καθώς η πτώση πίεση διαμέσου των κλινών είναι πολύ μικρή (< 0.3 bar). Έτσι, αυτή την πίεση έχει και το τελικό προϊόν που αποθηκεύεται στη δεξαμενή «Product Tank». Στη συνέχεια, μέσω της βαλβίδας VP πραγματοποιείται η αποσυμπίεση του προϊόντος σε ατμοσφαιρική πίεση.

## 5.6 Συμπεράσματα

Από την παραπάνω ανάλυση διαπιστώθηκε ότι το Aspen Adsorption είναι ένα κατάλληλο λογισμικό για τον σχεδιασμό, την προσομοίωση και τη βελτιστοποίηση διεργασιών προσρόφησης. Ωστόσο, οι βιομηχανικές μονάδες PSA είναι πολύ πιο σύνθετες από αυτή που προσομοιώθηκε στην παρούσα εργασία και περιλαμβάνουν πολλαπλές κλίνες και πιο περίπλοκους κύκλους με περισσότερα στάδια. Στον παρακάτω πίνακα συγκρίνονται τα αποτελέσματα που πάρθηκαν από την παρούσα ανάλυση με αυτά που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για την παραγωγή υδρογόνου από μονάδες SMR, εξοπλισμένες με διεργασία δέσμευσης CO<sub>2</sub> πριν από την καύση, που αφορούν ακριβώς τη δική μας περίπτωση.

Πίνακας 5-12. Σύγκριση αποτελεσμάτων μονάδας PSA με δημοσιευμένα αποτελέσματα στη βιβλιογραφία [30] για την περίπτωση παραγωγής υδρογόνου από μονάδα SMR, αφού έχει προηγηθεί διεργασία δέσμευσης CO<sub>2</sub> πριν από την καύση.

	<b>Παρούσα εργασία</b>	<b>Βιβλιογραφία</b>
<b>Αριθμός κλινών</b>	2	6
<b>Αριθμός σταδίων</b>	6	15
<b>Προσροφητικά μέσα</b>	Ενεργός άνθρακας/ζεόλιθος 5A	Ενεργός άνθρακας/ζεόλιθος 5A
<b>Μονάδα H<sub>2</sub></b>	SMR	SMR
<b>Σύσταση τροφοδοσίας σε H<sub>2</sub> (mol%)</b>	94.56	94.36
<b>P<sub>προσρόφησης</sub> (bar)</b>	20	22
<b>P<sub>εκρόφησης</sub> (bar)</b>	1	1
<b>Καθαρότητα H<sub>2</sub> (%)</b>	99.92	99.99+
<b>Ανάκτηση H<sub>2</sub> (%)</b>	64.34	74.1

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι τόσο στη δική μας περίπτωση όσο και στα δημοσιευμένα αποτελέσματα η ανάκτηση του H<sub>2</sub> είναι χαμηλή. Επιπλέον, από την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε κρίνεται ανέφικτη η παραγωγή υδρογόνου υψηλής καθαρότητας (>99.9%) διατηρώντας σε υψηλά επίπεδα την ανάκτηση και χρησιμοποιώντας μόνο δύο κλίνες και 6 στάδια. Τόσο η καθαρότητα όσο και η ανάκτηση μπορούν να αυξηθούν με αύξηση του αριθμού των κλινών. Ωστόσο, η αύξηση του αριθμού των κλινών οδηγεί σε μεγαλύτερο πάγιο κόστος. Επιπλέον, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, σημαντική βελτίωση της ανάκτησης μπορεί να επιτευχθεί με αύξηση του αριθμού των σταδίων εξισορρόπησης της πίεσης. Με αυτό τον τρόπο μειώνεται η αρχική πίεση κατά το στάδιο της αποσυμπίεσης και έτσι ελαχιστοποιούνται οι απώλειες σε υδρογόνο. Επιπλέον, μειώνεται η ποσότητα του H<sub>2</sub> που καταναλώνεται για τη συμπίεση της κλίνης, καθώς η κλίνη προσρόφησης είναι ήδη μερικώς συμπίεσμένη στην αρχή του σταδίου συμπίεσης [30,63].

Συμπερασματικά, η διεργασία PSA δίνει H<sub>2</sub> υψηλής καθαρότητας αλλά χαμηλής ανάκτησης όταν συνδυάζεται προηγουμένως με διεργασία δέσμευσης CO<sub>2</sub>. Καλύτερα αποτελέσματα ανάκτησης προκύπτουν κατά τη χρήση της διεργασίας PSA σε αέριο σύνθεσης από την αναμόρφωση μεθανίου με ατμό, ενώ έχει μελετηθεί και η συμπαραγωγή H<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> από μονάδα PSA [30]. Κλείνοντας, η διεργασία PSA λόγω της ημι-συνεχούς και σύνθετης λειτουργίας της χρήζει ξεχωριστής μελέτης για την περαιτέρω βελτιστοποίηση της.

## Κεφάλαιο 6: Οικονομική ανάλυση μονάδας

Στο κεφάλαιο αυτό πραγματοποιείται η οικονομική ανάλυση της συνολικής διεργασίας παραγωγής μπλε υδρογόνου, που περιλαμβάνει τη μονάδα SMR, τη μονάδα απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA ή με μίγμα MEA-MDEA και τη μονάδα PSA. Κατ' αρχάς, υπολογίζεται το πάγιο κόστος κάθε διεργασίας, στο οποίο περιλαμβάνεται το κόστος εγκατάστασης του εξοπλισμού, το κόστος για την αγορά των καταλυτών της διεργασίας SMR, το κόστος αγοράς του διαλύτη για τη διεργασία απορρόφησης CO<sub>2</sub> και το κόστος των προσροφητικών μέσων για τη διεργασία PSA. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται ο υπολογισμός του λειτουργικού κόστους της μονάδας, στο οποίο υπεισέρχεται το κόστος των βοηθητικών παροχών και το λειτουργικό κόστος για τα ρεύματα τροφοδοσίας. Τέλος, υπολογίζεται το κόστος του παραγόμενου μπλε υδρογόνου.

### 6.1 Μεθοδολογία υπολογισμού πάγιου κόστους

Ο υπολογισμός του κόστους κεφαλαίου για τις εγκαταστάσεις χημικών διεργασιών βασίζεται συχνά σε μια εκτίμηση του κόστους αγοράς των βασικών ειδών εξοπλισμού της διεργασίας, ενώ τα άλλα κόστη εκτιμώνται ως παράγοντες του κόστους εξοπλισμού. Για τον ακριβή προσδιορισμό του κόστους του εξοπλισμού της μονάδας απαιτείται η λήψη τιμών από κάποιο προμηθευτή. Στο πλαίσιο της εργασίας, πραγματοποιείται μια προκαταρκτική οικονομική αξιολόγηση, η οποία βασίζεται σε συσχετίσεις κόστους που έχουν ληφθεί από τη βιβλιογραφία σε σχέση με τις συνθήκες λειτουργίας και τη διαστασιολόγηση της μονάδας. Αν και υπάρχουν πολυάριθμες μέθοδοι υπολογισμού κόστους στη βιβλιογραφία, στην παρούσα εργασία ακολουθείται η μεθοδολογία «Detailed Factorial Method», η οποία περιγράφεται από τους Towler & Sinnott [64].

Η παραγοντική μέθοδος εκτίμησης κόστους (Detailed Factorial Method) βασίζεται στο κόστος αγοράς του απαραίτητου εξοπλισμού και με κατάλληλους συντελεστές εκτιμάται το πάγιο κόστος κεφαλαίου που απαιτείται για το έργο. Η καλύτερη μέθοδος για την εκτίμηση του κόστους αγορασμένου εξοπλισμού, στηρίζεται σε δεδομένα πραγματικών τιμών για παρόμοιο εξοπλισμό. Ωστόσο, επειδή η πρόσβαση σε τέτοια δεδομένα είναι περιορισμένη, αναπτύσσονται συσχετίσεις για την εξαγωγή του κόστους αγοράς του εξοπλισμού, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τους σκοπούς μίας προκαταρκτικής εκτίμησης.

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο υπολογισμός του πάγιου κόστους του εξοπλισμού, πρώτα καταστρώνονται τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας, δηλαδή πραγματοποιείται η κατάστρωση του διαγράμματος ροής στο λογισμικό, ώστε να γίνει η διαστασιολόγηση του εξοπλισμού της μονάδας. Η διαστασιολόγηση του εξοπλισμού για τις διεργασίες SMR και απορρόφησης CO<sub>2</sub>, διενεργείται μέσω του εργαλείου Aspen Process Economic Analyzer (APEA) του υπολογιστικού πακέτου Aspen Plus V11, και με βάση αυτές τις διαστάσεις πραγματοποιείται ο υπολογισμός του κόστους. Σημειώνεται πως απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή για το σωστό καθορισμό του εξοπλισμού στο APEA, και τη σωστή επιλογή της κατηγορίας όπου εντάσσεται ο εν λόγω εξοπλισμός. Για τη διεργασία PSA έχουν επιλεγεί ήδη οι διαστάσεις του εξοπλισμού σε βιομηχανική κλίμακα, όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο 5.5. Έπειτα, επιλέγονται τα κατάλληλα υλικά κατασκευής του εξοπλισμού, τα οποία είναι ικανά να αντέξουν στις συνθήκες της διεργασίας, χωρίς να υπάρχει κίνδυνος φθοράς, ή και πρόκλησης ατυχήματος. Αφού διαστασιολογηθεί ο εξοπλισμός και επιλεγούν τα υλικά κατασκευής υπολογίζεται το κόστος αγοράς του εξοπλισμού και τέλος το κόστος εγκατάστασης του εξοπλισμού σύμφωνα με τη μεθοδολογία «Detailed Factorial» κατά Towler & Sinnott [64].

### 6.1.1 Κόστος αγοράς εξοπλισμού

Οι συσχετίσεις για τον υπολογισμό του κόστους αγοράς του εξοπλισμού παρουσιάζονται στον Πίνακα 6-1, για κάθε κομμάτι του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται στη διεργασία. Όλες οι σχέσεις είναι της μορφής [64]:

$$C_e = a + bS^n \quad (6-1)$$

Όπου:

$C_e$ : το κόστος αγοράς του εξοπλισμού με χρόνο αναφοράς τον Ιανουάριο του 2010 σε USD

$a, b$ : σταθερές του κόστους

$S$ : παράμετρος μεγέθους του εξοπλισμού

$n$ : εκθέτης του εξοπλισμού

Για κάθε είδος του εξοπλισμού της μονάδας ορίζονται διαφορετικές σταθερές  $a, b$  και  $n$ . Επιπλέον, οι μονάδες του μεγέθους  $S$ , είναι διαφορετικές και συγκεκριμένες για κάθε εξοπλισμό. Οι σχέσεις αυτές ισχύουν μόνο μεταξύ του εύρους του μεγέθους  $S$  που υποδεικνύονται. Όλες οι τιμές δίνονται για εξοπλισμό κατασκευασμένο από κοινό χάλυβα. Για εξοπλισμό κατασκευασμένο από άλλο υλικό, απαιτείται ένας συντελεστής διόρθωσης,  $f_m$ , όπως περιγράφεται στην επόμενη ενότητα.

Πίνακας 6-1. Συντελεστές εξισώσεων κόστους αγοράς εξοπλισμού για τα κομμάτια του εξοπλισμού που χρησιμοποιούνται στη διεργασία [64].

Εξοπλισμός	Μονάδες S	Ελάχιστο S	Μέγιστο S	a	b	n
Κατακόρυφα δοχεία πίεσης	Μάζα κελύφους, kg	160	250000	11600	34	0.85
Οριζόντια δοχεία πίεσης	Μάζα κελύφους, kg	160	50000	10200	31	0.85
Φυγοκεντρικός συμπιεστής	Ισχύς, kW	75	30000	580000	20000	0.6
Εναλλάκτες θερμότητας κελύφους και σωλήνων τύπου U	Επιφάνεια, m <sup>2</sup>	10	1000	28000	54	1.2
Μονοβάθμια φυγοκεντρική αντλία	Ροή, L/sec	0.2	126	8000	240	0.9
	Ισχύς, kW	1	2500	-1100	2100	0.6
U-tube Kettle Reboiler	Επιφάνεια, m <sup>2</sup>	10	500	29000	400	0.9
Διάτρητοι δίσκοι στήλης	Διάμετρος, m	0.5	5	130	440	1.8
Packings, 304 ss Rasching rings	Όγκος, m <sup>3</sup>	-	-	0	8000	1.0
Furnace, box	MW	30	120	43000	110000	0.8
Furnace, cylindrical	MW	0.2	60	80000	109000	0.80

Σημειώνεται ότι οι αντλίες στη διεργασία λαμβάνονται ως μονοβάθμιες φυγοκεντρικές αντλίες, των οποίων το μοτέρ λειτουργεί με ηλεκτρισμό (explosion proof motor) για την κίνηση της πτερωτής τους. Συνεπώς, το κόστος για τις αντλίες στη διεργασία λαμβάνεται ως το άθροισμα του κόστους για το κομμάτι της πτερωτής και το κομμάτι του μοτέρ της.

Καθώς στην παρούσα εργασία έχουν προσομοιωθεί τρεις διαφορετικές μονάδες (SMR, απορρόφηση CO<sub>2</sub>, PSA) η αντιστοιχία του εξοπλισμού με την κατάλληλη εξίσωση υπολογισμού κόστους θα παρουσιαστεί αναλυτικά παρακάτω για κάθε μονάδα.

### 6.1.2 Κόστος εγκατάστασης εξοπλισμού

Το κόστος εγκατάστασης του εξοπλισμού υπολογίζεται σύμφωνα με τη μεθοδολογία «Detailed factorial» όπως περιγράφεται από τους Towler & Sinnott [64]. Εκτιμάται πρώτα το κόστος αγοράς του

βασικού εξοπλισμού της διεργασίας και στη συνέχεια υπολογίζεται το συνολικό κόστος εγκατάστασης.

Σύμφωνα με τη μεθοδολογία «Detailed factorial», τα υπόλοιπα άμεσα κόστη, πέρα από το κόστος αγοράς του εξοπλισμού, που προκύπτουν κατά την κατασκευή μίας μονάδας, είναι τα ακόλουθα:

- Ανέγερση εξοπλισμού, συμπεριλαμβανομένου των θεμελίων και μικρών δομικών εργασιών
- Σωληνώσεις, μόνωση και βαφή
- Ηλεκτρική ενέργεια και φωτισμός
- Όργανα και συστήματα αυτόματου ελέγχου
- Βοηθητικά κτίρια, γραφεία, εργαστήρια
- Αποθηκευτικοί χώροι πρώτων υλών και τελικών προϊόντων
- Παροχές ατμού, νερού, αέρα, υπηρεσίες πυρόσβεσης
- Προετοιμασία τοποθεσίας

Η συνεισφορά καθενός από τα παραπάνω στο συνολικό κόστος εγκατάστασης υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας το κόστος αγοράς του εξοπλισμού με έναν κατάλληλο συντελεστή. Οι συντελεστές αυτοί προέρχονται από ιστορικά δεδομένα κόστους παρόμοιων εγκαταστάσεων και για κάθε τμήμα του εξοπλισμού της διεργασίας δίνονται στον Πίνακα 6-2.

Πίνακας 6-2. Συντελεστές για τον υπολογισμό του κόστους εγκατάστασης [64].

Συντελεστής	Τιμή
Εγκατάσταση εξοπλισμού, $f_{er}$	0.3
Σωληνώσεις, $f_p$	0.8
Όργανα και έλεγχος, $f_i$	0.3
Ηλεκτρισμός, $f_{el}$	0.2
Εργασία πολιτικού μηχανικού, $f_c$	0.3
Κτίρια, $f_s$	0.2
Μόνωση και βαφή, $f_l$	0.1

Έτσι, σύμφωνα με τη μέθοδο detailed factorial το συνολικό κόστος εγκατάστασης του εξοπλισμού (C) δίνεται από τη σχέση:

$$C = \sum_{i=1}^{i=M} C_{e,i,CS} [(1 + f_p)f_m + (f_{er} + f_{el} + f_i + f_c + f_s + f_l)] \quad (6-2)$$

Όπου M: ο ολικός αριθμός των στοιχείων του εξοπλισμού.

Όπως προαναφέρθηκε, όλα τα κόστη που υπολογίζονται με τις συσχετίσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6-1, εκτιμώνται για εξοπλισμό κατασκευασμένο από κοινό χάλυβα. Για διαφορετικό υλικό κατασκευής, απαιτείται η διόρθωση με το συντελεστή υλικού,  $f_m$ . Τυπικές τιμές του συντελεστή αυτού, για συνήθη υλικά, δίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 6-3. Συντελεστές κόστους υλικών,  $f_m$ , σε σχέση με τον κοινό χάλυβα (carbon steel) [64].

Υλικό	$f_m$
Carbon steel	1.0
Aluminum and bronze	1.07
Cast steel	1.1
304 stainless steel	1.3
316 stainless steel	1.3

321 stainless steel	1.5
Hastelloy C	1.55
Monel	1.65
Nickel and Inconel	1.7

### 6.1.3 Αναγωγή του κόστους στο παρόν

Σύμφωνα με τη μεθοδολογία Detailed Factorial, το κόστος εγκατάστασης υπολογίζεται με βάση το έτος 2010. Έτσι, απαιτείται η διόρθωση του ποσού που υπολογίζεται και η αναγωγή του στο έτος που μελετάται. Η διόρθωση αυτή πραγματοποιείται με χρήση δεικτών κόστους, οι οποίοι μεταβάλλονται με τα χρόνια και εκφράζουν τις αλλαγές στις οικονομικές συνθήκες. Οι σημαντικότεροι από αυτούς είναι οι CEPCI (Chemical Engineering Plant Cost Index) και οι MS (Marshall & Swift). Ο δείκτης CEPCI χρησιμοποιείται και στην παρούσα εργασία, του οποίου οι τιμές για τα έτη 2010–2023 δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6-4. Τιμές του δείκτη CEPCI για τα έτη 2010 έως 2023 [65].

Έτος	CEPCI
2023	800.8
2022	816.0
2021	708.8
2020	596.2
2019	607.5
2018	603.1
2017	567.5
2016	541.7
2015	556.8
2014	576.1
2013	567.3
2012	584.6
2011	585.7
2010	532.9

Για το έτος 2023, ο δείκτης CEPCI λαμβάνεται ίσος με τη μέση τιμή του δείκτη για τους μήνες Ιανουάριο μέχρι Απρίλιο για τους οποίους υπάρχουν αυτή τη στιγμή δημοσιευμένες τιμές.

Για την αναγωγή του κόστους του εξοπλισμού στο παρόν χρησιμοποιείται η ακόλουθη σχέση:

$$\text{Κόστος στο χρόνο } A = \text{Κόστος στο χρόνο } B \times \frac{\text{Τιμή δείκτη στο χρόνο } A}{\text{Τιμή δείκτη στο χρόνο } B} \quad (6-3)$$

### 6.1.4 Επιλογή υλικών κατασκευής εξοπλισμού

Κατά την επιλογή του υλικού κατασκευής των στοιχείων του εξοπλισμού μίας βιομηχανικής μονάδας θα πρέπει να ληφθούν υπόψιν διάφοροι παράγοντες. Ειδικότερα, για τις μονάδες χημικών διεργασιών, οι κύριες συνιστώσες που εξετάζονται είναι η αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία και η ικανότητα αντίστασης στη διάβρωση. Το υλικό που θα επιλεγεί πρέπει να πληροί τις απαιτήσεις της διεργασίας, να διαθέτει μηχανική αντοχή, να επεξεργάζεται σχετικά εύκολα, ενώ ταυτόχρονα δεν θα πρέπει να επιμολύνει το προϊόν. Εκτός από αυτό, ύψιστης σημασίας είναι το οικονομικό κομμάτι, καθώς πρέπει να επιλεγεί ένα υλικό, το οποίο ταυτόχρονα να ικανοποιεί τις ζητούμενες απαιτήσεις,



στο χαμηλότερο δυνατό κόστος, επιτρέποντας τη συντήρηση και την αντικατάστασή του, στον χρόνο ζωής της μονάδας.

Συνοπτικά, μερικά από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά, τα οποία πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την επιλογή του υλικού κατασκευής είναι τα εξής:

- Μηχανικές ιδιότητες
  - Αντοχή σε εφελκυσμό
  - Αντοχή σε θραύση
  - Σκληρότητα και αντοχή σε φθορά
  - Αντοχή σε κόπωση
  - Αντοχή σε ερπυσμό
- Αντοχή στις επιδράσεις της θερμοκρασίας
- Αντοχή σε διάβρωση
- Ευκολία στην κατασκευή
- Διαθεσιμότητα
- Κόστος

Αρχικά, κατά την επιλογή υλικού κατασκευής, εξετάζονται δύο βασικές παράμετροι: το κόστος και η μέγιστη επιτρεπτή τάση του υλικού. Αυτά τα δεδομένα δίνονται στον Πίνακα 6-5 για τις συνηθέστερες επιλογές υλικών κατασκευής.

Πίνακας 6-5. Σχετικά κόστη (Νοέμβριος 2010) και μέγιστη επιτρεπτή τάση συνηθέστερων υλικών κατασκευής [64].

Μέταλλο	Τύπος	Τιμή (\$/lb)	Μέγιστη επιτρεπτή τάση (bar)
<b>Carbon steel</b>	A285	0.37	889.4
<b>Austenitic stainless steel</b>	304	1.156	1379.0
	316	1.721	1379.0
<b>Copper</b>	C10400	3.83	461.9
<b>Nickel</b>	99% Ni	9.861	689.5
<b>Incoloy</b>	NO8800	3.733	1379.0
<b>Monel</b>	NO4400	7.76	1289.2
<b>Titanium</b>	R50250	3.35	689.5

Από τον Πίνακα 6-5 φαίνεται ότι, τα δύο φθηνότερα μέταλλα είναι ο κοινός χάλυβας (carbon steel) και ο ανοξείδωτος χάλυβας 304 και 316. Δεδομένου ότι σε όλες τις διεργασίες οι πιέσεις είναι χαμηλές (έως 25 bar περίπου) και τα δύο αυτά μέταλλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή του εξοπλισμού, αφού η πίεση είναι κατά πολύ χαμηλότερη από την μέγιστη επιτρεπτή τους τάση. Τόσο ο κοινός χάλυβας όσο και ο ανοξείδωτος χάλυβας 304 είναι υλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως στην χημική βιομηχανία, λόγω του χαμηλού τους κόστους, της ευκολίας στην κατεργασία τους, και της διαθεσιμότητάς τους σε ένα ευρύ φάσμα τυποποιημένων μορφών και μεγεθών. Έτσι, η επιλογή ανάμεσα σε αυτά τα δύο είδη μετάλλων κρίνεται από την αντοχή που έχουν στη διάβρωση.

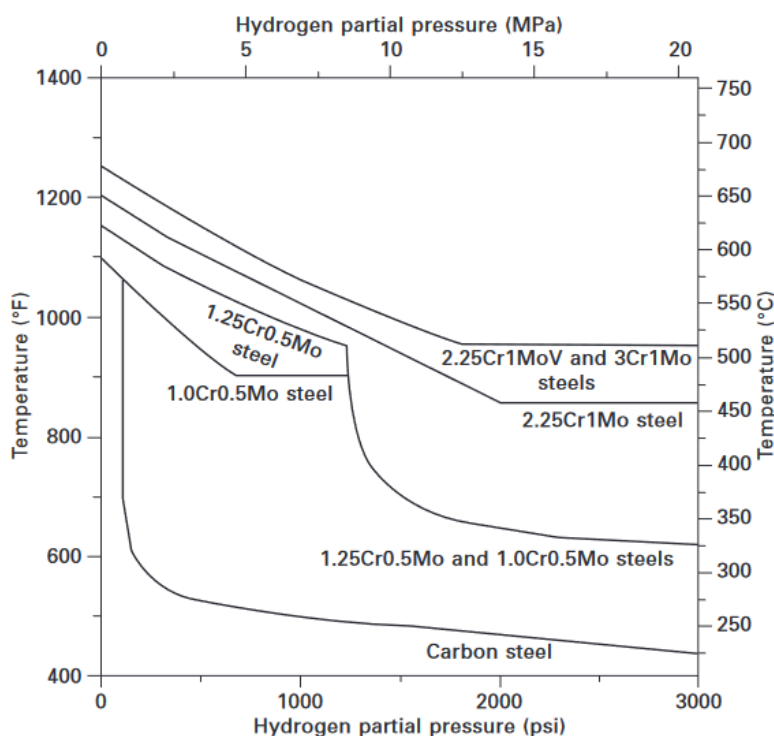
#### Φαινόμενο «High Temperature Hydrogen Attack»

Όταν στη μονάδα υπάρχει υδρογόνο, ελλοχεύει ο κίνδυνος εμφάνισης του φαινομένου High Temperature Hydrogen Attack (HTHA), το οποίο ονομάζεται και «αντίδραση του μεθανίου». Το φαινόμενο λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (τυπικά πάνω από 400 °C) και πραγματοποιείται μεταξύ του αερίου μοριακού υδρογόνου, το οποίο περιέχεται στον αντιδραστήρα, και των ατόμων

άνθρακα της χαλύβδινης μήτρας του αντιδραστήρα, παράγοντας μόρια μεθανίου. Συνεπώς, οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού του κελύφους του αντιδραστήρα υποβαθμίζονται, λόγω της επιφανειακής απώλειας των μορίων του άνθρακα και της πρόκλησης φυσαλίδων μεθανίου. Η αντίδραση υδρογόνου συμβαίνει πρώτα με τον άνθρακα στην επιφάνεια του μετάλλου, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις ισορροπίας [66]:



Προκειμένου να αποφευχθεί ο κίνδυνος σχηματισμού του φαινομένου ΗΤΗΑ σε χάλυβες, προτείνεται η αντικατάσταση των καρβιδίων σιδήρου από καρβίδια πιο σταθερά με το υδρογόνο, όπως είναι τα καρβίδια χρωμίου, μολυβδαινίου, τιτανίου, βαναδίου ή νιοβίου, στις περιοχές θερμοκρασίας και πίεσης, όπου υπάρχει κίνδυνος εμφάνισης του φαινομένου. Για την πρόβλεψη του φαινομένου χρησιμοποιούνται οι καμπύλες Nelson (Nelson Curves), οι οποίες προκύπτουν από δεδομένα βιομηχανικών μονάδων και ενημερώνονται τακτικά. Με τη βοήθεια του διαγράμματος αυτού μπορεί να εντοπιστεί το είδος του υλικού προκειμένου να αποφευχθεί το φαινόμενο ΗΤΗΑ. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 6-1, οι περιοχές εφαρμογής για χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε κράματα, εξαρτώνται από την μερική πίεση του υδρογόνου και τη θερμοκρασία.



Σχήμα 6-1. Λειτουργικά όρια για χάλυβες σε μονάδες με  $H_2$  (Nelson curves) [66].

#### Φαινόμενο «Hydrogen Embrittlement»

Ένα άλλο φαινόμενο που μπορεί να προκληθεί εξαιτίας της παρουσίας υδρογόνου είναι το φαινόμενο πρόκλησης ρωγμής (Hydrogen Embrittlement). Μέσω του φαινομένου αυτού προκαλείται απώλεια της ολκιμότητας του μετάλλου εξαιτίας της απορρόφησης ή και της αντίδρασης του μετάλλου με το υδρογόνο. Οι χάλυβες κράματων παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντίσταση στο φαινόμενο από τους

απλούς χάλυβες άνθρακα, ωστόσο σε θερμοκρασίες μικρότερες των 500 °C η χρήση του απλού και ανοξειδωτού χάλυβα θεωρείται ασφαλής [64].

Συμπερασματικά, στη διεργασία SMR, για την αποφυγή των παραπάνω φαινομένων διάβρωσης εξαιτίας της παρουσίας H<sub>2</sub> επιλέγεται η χρήση ανοξειδωτού χάλυβα σε όλο τον εξοπλισμό εκτός από τις αντλίες και τους εναλλάκτες στους οποίους γίνεται μόνο η επεξεργασία του νερού (ατμού). Σημειώνεται ότι ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα SMR είναι περισσότερο περίπλοκος στην πράξη και είναι γνωστό ότι χρησιμοποιούνται και άλλα υλικά, όπως πυρότουβλα, για την αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας του. Ωστόσο, στην παρούσα εργασία διενεργείται μία προκαταρκτική σχεδιαστική μελέτη και γι' αυτό επιλέγεται αρχικά σαν υλικό κατασκευής ο ανοξειδωτός χάλυβας.

Επιπλέον, η μονάδα δέσμευσης CO<sub>2</sub> λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις και έτσι αποφεύγονται τα φαινόμενα υποβάθμισης εξαιτίας της παρουσίας υδρογόνου που περιεγράφηκαν παραπάνω. Ωστόσο, τα προϊόντα της αμίνης MEA είναι διαβρωτικά και γι' αυτό απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά την επιλογή του υλικού του εξοπλισμού. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [67], για τη διεργασία απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA τα περισσότερα υλικά, συμπεριλαμβανομένου του ανοξειδωτού χάλυβα κρίνονται κατάλληλα, εκτός από τον κοινό χάλυβα CS235. Συνεπώς, στη διεργασία αυτή, στον εξοπλισμό που κυκλοφορεί MEA επιλέγεται ανοξειδωτός χάλυβας, ενώ για τον υπόλοιπο εξοπλισμό (flash, ορισμένοι εναλλάκτες) επιλέγεται κοινός χάλυβας.

Τέλος, για όλο τον εξοπλισμό της διεργασίας PSA χρησιμοποιείται κοινός χάλυβας (Carbon steel), διότι η μονάδα λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες (25 °C) και πιέσεις έως 20 bar. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη βιβλιογραφία [68], καθώς αναφέρεται ότι ο κοινός χάλυβας είναι το τυπικό υλικό κατασκευής του συνολικού συστήματος PSA. Σημειώνεται ότι το επιλεγμένο υλικό κατασκευής για κάθε εξοπλισμό φαίνεται και από το συντελεστή  $f_m$  που δίνεται στους πίνακες των επόμενων ενότητων.

## 6.2 Υπολογισμός πάγιου κόστους διεργασιών

Στην ενότητα αυτή υπολογίζεται το πάγιο κόστος των διεργασιών SMR, απορρόφησης CO<sub>2</sub> και της διεργασίας PSA. Στο κόστος αυτό περιλαμβάνεται το κόστος εγκατάστασης του εξοπλισμού κάθε διεργασίας, το κόστος για την αγορά των καταλυτών της διεργασίας SMR, το κόστος αγοράς του διαλύτη για τη διεργασία απορρόφησης CO<sub>2</sub> και το κόστος των προσροφητικών μέσων για τη διεργασία PSA.

### 6.2.1 Πάγιο κόστος διεργασίας SMR

#### *Κόστος εγκατάστασης εξοπλισμού*

Αρχικά, στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζεται η αντιστοιχία του εξοπλισμού της διεργασίας με την κατάλληλη εξίσωση υπολογισμού του κόστους αγοράς με τη μεθοδολογία Detailed Factorial, από τον Πίνακα 6-1.

*Πίνακας 6-6. Αντιστοιχία εξοπλισμού της διεργασίας SMR με το είδος του εξοπλισμού για την εξίσωση υπολογισμού του κόστους αγοράς.*

Εξοπλισμός	Αντιστοιχία εξίσωσης κόστους
Αντλίες PUMP, PUMP2	Μονοβάθμια φυγοκεντρική αντλία
Αντιδραστήρες PREREF, WGSHT, WGSLT	Κατακόρυφο δοχείο πίεσης

Αντιδραστήρας SMR	Furnace, box
Εναλλάκτες θερμότητας HXWATER, HXWATER2, HX2, HX3	Εναλλάκτες θερμότητας κελύφους και σωλήνων τύπου U
Εναλλάκτες θερμότητας HXPREREF, HX1	Furnace, cylindrical

Οι αντιδραστήρες PREREF, WGSHT, WGSHT λόγω των χαμηλότερων θερμοκρασιών λειτουργίας τους αντιστοιχήθηκαν με κατακόρυφα δοχεία πίεσης. Αντίθετα, ο αντιδραστήρας SMR αποτελείται από πολλούς σωλήνες που περιέχουν καταλύτη και διατηρείται εντός ενός φούρνου που παρέχει την απαιτούμενη θερμότητα για την πραγματοποίηση της αντίδρασης [9]. Έτσι, λαμβάνοντας υπόψιν και την ιδιαίτερα υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας του (900 °C) κρίθηκε σωστότερη η αντιστοίχιση του αντιδραστήρα αυτού με φούρνο (furnace, box).

Ακόμη, οι εναλλάκτες HXPREREF και HX1 προηγούνται των αντιδραστήρων προ-αναμόρφωσης και SMR, αντιστοίχως. Η θερμοκρασία εξόδου από τον εναλλάκτη HXPREREF είναι 474 °C και από τον εναλλάκτη HX1 700 °C. Έτσι, κατά την επιλογή τους ως απλούς εναλλάκτες U-typer το λογισμικό αδυνατούσε να υπολογίσει την επιφάνεια εναλλαγής, καθώς με τις καθορισμένες βοηθητικές παροχές δεν μπορούσε να επιτευχθεί η μεταφορά θερμότητας. Αυτό είναι λογικό, διότι στο λογισμικό για τη θέρμανση χρησιμοποιείται ατμός στα 400 psi (27.6 bar), του οποίου η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη από την επιθυμητή θερμοκρασία εξόδου των εναλλακτών. Για το λόγο αυτό, οι δύο αυτοί εναλλάκτες θεωρήθηκαν σαν μικρότεροι φούρνοι (furnace, cylindrical) στους οποίους τροφοδοτείται καύσιμο (φυσικό αέριο).

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι διαστάσεις του εξοπλισμού όπως προέκυψαν από το λογισμικό.

Πίνακας 6-7. Διαστάσεις του εξοπλισμού της διεργασίας SMR όπως προκύπτουν από το Aspen Plus και τα όρια εφαρμογής των εξισώσεων κόστους κατά Towler και Sinnott [64].

Περιγραφή	Μονάδες S	Ελάχιστο S	Μέγιστο S	Εξοπλισμός	S
<b>Μονοβάθμια φυγοκεντρική αντλία</b>	L/s	0.2	126	PUMP	4.82
				PUMP2	54.25
	kW	1	2500	PUMP	15.25
				PUMP2	166.26
<b>Εναλλάκτες θερμότητας κελύφους και σωλήνων τύπου U</b>	m <sup>2</sup>	10	1000	HXWATER	212.81
				HXWATER2	2397.54
				HX2	154.34
				HX3	338.03
<b>Furnace, cylindrical</b>	MW	0.2	60	HXPREREF	19.09
				HX1	58.95
<b>Κατακόρυφα δοχεία πίεσης</b>	kg	160	250000	PREREF	9570.80
				WGSHT	58967.01
				WGSHT	21545.64
<b>Furnace, box</b>	MW	30	120	SMR	184.39

Σημειώνεται ότι η διαστασιολόγηση του εξοπλισμού έγινε με τη βοήθεια του υπολογιστικού εργαλείου APEA του λογισμικού, ενώ οι τιμές των απαιτούμενων ποσών θερμότητας για τον εξοπλισμό SMR, HXPREREF και HX1 λήφθηκαν απευθείας από τα αποτελέσματα του κάθε block.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 6-7, ο εναλλάκτης HXWATER είναι εκτός των ορίων εφαρμογής της εξίσωσης. Σε αυτήν την περίπτωση ακολουθήθηκε η εξής πρακτική: Ο εξοπλισμός που βρίσκεται εκτός ορίων χωρίζεται σε N επιμέρους εξοπλισμούς, έτσι ώστε το μέγεθος S για τον κάθε ένα εξοπλισμό να βρίσκεται εντός των ορίων εφαρμογής της εξίσωσης. Συγκεκριμένα για τον εναλλάκτη HXWATER2 θεωρείται ότι χρησιμοποιούνται N=3 επιμέρους εναλλάκτες με επιφάνεια  $S_N = 799 \text{ m}^2$  ο καθένας. Στη συνέχεια, για την εύρεση του κόστους αγοράς που παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα χρησιμοποιείται η εξίσωση:

$$C_{e,i} = N \cdot (a + b \cdot S_N^n) \quad (6-6)$$

Αυτή η πρακτική εφαρμόστηκε και στις επόμενες διεργασίες για τον εξοπλισμό εκτός ορίων. Εξαίρεση αποτελεί ο αντιδραστήρας SMR, ο οποίος παρόλο που βρίσκεται εκτός των ορίων εφαρμογής της εξίσωσης δεν κρίθηκε σκόπιμος ο διαχωρισμός του σε δύο επιμέρους αντιδραστήρες και η εξίσωση εφαρμόστηκε ως έχει.

Παρακάτω παρουσιάζεται το κόστος αγοράς και εγκατάστασης του κάθε εξοπλισμού όπως προκύπτει από τη μεθοδολογία Detailed Factorial των Towler και Sinnott σε \$, το έτος 2010. Στη συνέχεια, γίνεται αναγωγή του κόστους εγκατάστασης στο παρόν έτος και μετατροπή του κόστους από δολάρια σε ευρώ. Η συναλλαγματική ισοτιμία μεταξύ EUR/USD θεωρείται ίση με 0.91 για το έτος 2023.

Πίνακας 6-8. Κόστος αγοράς και εγκατάστασης εξοπλισμού διεργασίας SMR σύμφωνα με τη μεθοδολογία Detailed Factorial των Towler και Sinnott [64].

Εξοπλισμός	$C_{e,i}$ (\$,2010)	$f_m$	$C_i$ (\$, 2010)	$C_i$ (€, 2023)
PUMP	18,658	1.0	59,706	81,645
PUMP2	60,787	1.0	194,518	265,991
HXWATER	61,573	1.0	197,033	269,430
HXWATER2	576,821	1.0	1,845,827	2,524,046
HX2	50,833	1.3	190,114	259,968
HX3	86,498	1.3	323,503	442,368
HXPREREF	1,233,679	1.3	4,613,960	6,309,283
HX1	2,923,087	1.3	10,932,347	14,949,256
PREREF	93,878	1.3	351,105	480,112
WGSHT	397,519	1.3	1,486,723	2,032,994
WGSLT	175,596	1.3	656,731	898,035
SMR	7,187,714	1.3	26,882,051	36,759,414
			<b>Σύνολο</b>	<b>65,272,542</b>

Όπως έχει προαναφερθεί, το κόστος αγοράς για τις αντλίες υπολογίζεται σαν άθροισμα του κόστους αγοράς για το κομμάτι της πτερωτής και του μοτέρ της.

Συνολικά, το πάγιο κόστος εγκατάστασης του εξοπλισμού της διεργασίας SMR προκύπτει ίσο με 65.3 εκατ. €.

Φαίνεται ότι στη διεργασία SMR, το μεγαλύτερο πάγιο κόστος προκύπτει για τον αντιδραστήρα SMR, τον εναλλάκτη HXWATER2 για τη θέρμανση του ατμού πριν από τον αντιδραστήρα SMR και τους εναλλάκτες HXPREREF και HX1 που προηγούνται των αντιδραστήρων προ-αναμόρφωσης και αναμόρφωσης, αντίστοιχα.

### Κόστος αγοράς καταλυτών διεργασίας SMR

Όλοι οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται στη διεργασία SMR είναι καταλυτικοί. Αναλυτικότερα, στους αντιδραστήρες προ-αναμόρφωσης και αναμόρφωσης χρησιμοποιούνται καταλύτες με βάση το νικέλιο [9,11]. Επιπλέον, στους αντιδραστήρες WGS υψηλής θερμοκρασίας χρησιμοποιείται συνήθως καταλύτης σιδήρου (Fe-Cr), ενώ στους αντιδραστήρες χαμηλής θερμοκρασίας ένας καταλύτης χαλκού (Cu-Zn) [8,11]. Στον Πίνακα 6-9 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά και το κόστος των καταλυτών με βάση τη βιβλιογραφία.

Πίνακας 6-9. Χαρακτηριστικά και τιμή καταλυτών που χρησιμοποιούνται στους αντιδραστήρες της διεργασίας SMR.

Αντιδραστήρες	Είδος καταλύτη	Πυκνότητα καταλύτη (kg/m <sup>3</sup> ) [69–71]	Τιμή (\$/ton) [72–74]	Τιμή (EUR/ton)
Προ-αναμόρφωσης, SMR	Ni/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1790	30000	27300
WGS-HT	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CuO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1820	18000	16380
WGS-LT	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1775	8000	7280

Οι αντιδραστήρες προ-αναμόρφωσης, WGS-HT, WGS-LT έχουν θεωρηθεί για την κοστολόγηση της μονάδας ως κατακόρυφα δοχεία πίεσης. Από το Aspen Plus λαμβάνεται το ύψος και η διάμετρος κάθε αντιδραστήρα και έτσι υπολογίζεται ο όγκος τους ( $V_{κλίνης}$ ). Στη συνέχεια, η πυκνότητα των καταλυτικών κλινών υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\rho_{κλίνης} = \rho_{καταλύτη} (1 - \varepsilon_{κλίνης}) \quad (6-7)$$

Για όλους τους αντιδραστήρες θεωρήθηκε ένα τυπικό πορώδες,  $\varepsilon_{κλίνης} = 0.4$ .

Η συνολική ποσότητα καταλύτη στους αντιδραστήρες βρίσκεται ως εξής:

$$m_{καταλύτη} = \rho_{κλίνης} V_{κλίνης} \quad (6-8)$$

Έτσι, βρίσκεται στη συνέχεια το πάγιο κόστος των καταλυτών πολλαπλασιάζοντας τη μάζα του καταλύτη με το κόστος που έχει βρεθεί από τη βιβλιογραφία. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται τον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 6-10. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά αντιδραστήρων και κόστος καταλυτών.

	H (m)	D (m)	$V_{κλίνης}$ (m <sup>3</sup> )	$\rho_{κλίνης}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$m_{κατ.}$ (kg)	Κόστος καταλύτη (EUR)
PREREF	3.66	1.83	9.61	1074	10,319	281,699
WGSHT	3.66	3.66	38.43	1092	41,966	687,409
WGSHT	3.66	3.35	32.29	1065	34,391	250,370

Όπως προαναφέρθηκε, ο αντιδραστήρας SMR είναι ένας αντιδραστήρας εμβολικής ροής που αποτελείται από πολλούς σωλήνες με καταλύτη. Λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας λειτουργίας του (900 °C) και της ανάγκης πρόσδοσης σε αυτόν θερμότητας ώστε να λειτουργεί ισοθερμοκρασιακά, για την κοστολόγηση της μονάδας θεωρήθηκε ως φούρνος. Συνεπώς, από το λογισμικό δεν δίνονται πληροφορίες για τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα. Έτσι, θεωρήθηκε προσεγγιστικά ότι το κόστος του καταλύτη για τον αντιδραστήρα SMR είναι διπλάσιο από το αντίστοιχο κόστος για τον αντιδραστήρα προ-αναμόρφωσης και ίσο με 563,398 €.

Τελικά, το συνολικό πάγιο κόστος για την αγορά των καταλυτών και για τους τέσσερις αντιδραστήρες ισούται με 1,782,876 €.

Το συνολικό πάγιο κόστος της διεργασίας SMR, συμπεριλαμβανομένου του κόστους εγκατάστασης του εξοπλισμού και του κόστους αγοράς των καταλυτών ισούται με 67,055,419 €.

## 6.2.2 Πάγιο κόστος διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA

### Κόστος εγκατάστασης εξοπλισμού

Αρχικά, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η αντιστοιχία του εξοπλισμού της διεργασίας με την κατάλληλη εξίσωση υπολογισμού του κόστους αγοράς με τη μεθοδολογία Detailed Factorial.

Πίνακας 6-11. Αντιστοιχία εξοπλισμού της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA με το είδος του εξοπλισμού για την εξίσωση υπολογισμού του κόστους αγοράς.

Εξοπλισμός	Αντιστοιχία εξίσωσης κόστους
Συμπιεστής COMP	Φυγοκεντρικός συμπιεστής
Δοχεία εκτόνωσης FLASH, FLASH2	Κατακόρυφα δοχεία πίεσης
Αντλία PUMP-1	Μονοβάθμια φυγοκεντρική αντλία
Εναλλάκτες θερμότητας COOLER1, COOLER2, COOLER3, COOLER4, CROSS-EX	Εναλλάκτες θερμότητας κελύφους και σωλήνων τύπου U
Συμπυκνωτήρας στήλης απογύμνωσης COND	Εναλλάκτης θερμότητας κελύφους και σωλήνων τύπου U
Στήλες ABSORBER, SCRUBBER, STRIPPER	Κατακόρυφα δοχεία πίεσης
Δοχείο αναρρόης στήλης απογύμνωσης RDRUM	Οριζόντιο δοχείο πίεσης
Αναβραστήρας STRIPPER	U-tube Kettle Reboiler
Δίσκοι SCRUBBER	Διάτρητοι δίσκοι
Πληρωτικό υλικό ABSORBER και STRIPPER	304 ss Rasching rings

Σημειώνεται ότι κατά την προσομοίωση της διεργασίας απορρόφησης στο Aspen Plus, στις στήλες απορρόφησης και απογύμνωσης χρησιμοποιήθηκε ως πληρωτικό υλικό IMTP NORTON 25 mm. Ωστόσο, για το υλικό αυτό δε δίνεται κάποια συσχέτιση κόστους στο βιβλίο των Towler και Sinnott και έτσι για την οικονομική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε ως πληρωτικό 304 ss Rasching rings, θεωρώντας ότι το κόστος των δύο υλικών είναι παρόμοιο.

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι διαστάσεις του εξοπλισμού όπως προέκυψαν από το υπολογιστικό εργαλείο APEA του Aspen Plus.

Πίνακας 6-12. Διαστάσεις του εξοπλισμού της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA όπως προκύπτουν από το Aspen Plus και τα όρια εφαρμογής των εξισώσεων κόστους κατά Towler και Sinnott [64].

Περιγραφή	Μονάδες S	Ελάχιστο S	Μέγιστο S	Εξοπλισμός	S
Φυγοκεντρικός συμπιεστής	kW	75	30,000	COMP	47,933.60
Κατακόρυφα δοχεία πίεσης	kg	160	250,000	FLASH	21,545.64
				FLASH2	4,581.28
				ABSORBER	106,548.85



				SCRUBBER	42,728.40
				STRIPPER	148,642.22
Μονοβάθμια φυγοκεντρική αντλία	L/s	0.2	126	PUMP-1	569.03
	kW	1	2,500		188.07
Εναλλάκτες θερμότητας κελύφους και σωλήνων τύπου U	m <sup>2</sup>	10	1,000	COOLER1	841.78
				COOLER2	1,845.58
				COOLER3	14,111.74
				COOLER4	653.20
				CROSS-EX	10,383.79
				COND	1,295.10
Οριζόντιο δοχείο πίεσης	kg	160	50,000	RDRUM	2,177.24
U-tube Kettle Reboiler	m <sup>2</sup>	10	500	Αναβραστήρας STRIPPER	2,621.34
Sieve trays	m	0.5	5	SCRUBBER trays	6.55
304 ss Rasching rings	m <sup>3</sup>	-	-	ABSORBER packing	894.19
				STRIPPER packing	460.56

Για τον εξοπλισμό που βρίσκεται εκτός των ορίων της εξίσωσης κόστους εφαρμόζεται η πρακτική που χρησιμοποιήθηκε και στη διεργασία SMR. Έτσι, στον παρακάτω πίνακα φαίνεται ο αριθμός N στον οποίο χωρίζεται ο κάθε εξοπλισμός και το μέγεθος S για καθένα από αυτούς.

Πίνακας 6-13. Αριθμός διαχωρισμού εξοπλισμών εκτός ορίων εφαρμογής εξίσωσης κόστους και επιμέρους μεγέθη  $S_N$ .

Εξοπλισμός	Μονάδες S	$S_{αρχ.}$	N	$S_N$
COMP	kW	47,933.60	2	23,966.80
PUMP-1	L/s	569.03	5	113.81
COOLER2	m <sup>2</sup>	1,845.58	2	922.79
COOLER3	m <sup>2</sup>	14,111.74	15	940.78
CROSS-EX	m <sup>2</sup>	10,383.79	11	943.98
COND	m <sup>2</sup>	1,295.10	2	647.55
Αναβραστήρας STRIPPER	m <sup>2</sup>	2,621.34	6	436.89

Στη συνέχεια, για τον υπολογισμό του κόστους αγοράς εφαρμόζεται η Εξίσωση (6-6). Σημειώνεται ότι για τους διάτρητους δίσκους του SCRUBBER, παρόλο που βρίσκονται εκτός των ορίων εφαρμογής της εξίσωσης, δεν μπορεί να ακολουθηθεί η ίδια πρακτική και η εξίσωση κόστους εφαρμόζεται καταχρηστικά. Στην πράξη θα πρέπει να επιλεγούν άλλου είδους δίσκοι σύμφωνα και με τους προμηθευτές.

Στον Πίνακα 6-14 φαίνεται το κόστος αγοράς και εγκατάστασης όλου του εξοπλισμού της διεργασίας δέσμησης CO<sub>2</sub> με MEA σύμφωνα με τη μεθοδολογία Detailed Factorial των Towler και Sinnott.

Πίνακας 6-14. Κόστος αγοράς και εγκατάστασης εξοπλισμού διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA σύμφωνα με τη μεθοδολογία Detailed Factorial των Towler και Sinnott [64].

Εξοπλισμός	C <sub>e,i</sub> (\$ ,2010)	f <sub>m</sub>	C <sub>i</sub> (\$ , 2010)	C <sub>i</sub> (€ , 2023)
COMP	18,135,634	1.0	58,034,028	79,357,667
FLASH	175,596	1.0	561,909	768,372
FLASH2	55,586	1.0	177,876	243,234
ABSORBER	649,710	1.3	2,429,914	3,322,746
SCRUBBER	305,086	1.3	1,141,023	1,560,273
STRIPPER	858,437	1.3	3,210,554	4,390,219
PUMP-1	172,580	1.3	645,448	882,607
COOLER1	202,836	1.0	649,076	887,569
COOLER2	446,433	1.3	1,669,661	2,283,150
COOLER3	3,416,900	1.0	10,934,079	14,951,624
COOLER4	156,959	1.0	502,269	686,819
CROSS-EX	2,514,694	1.3	9,404,954	12,860,648
COND	311,241	1.3	1,164,040	1,591,747
RDRUM	31,510	1.3	117,847	161,148
Αναβραστήρας STRIPPER	744,881	1.3	2,785,856	3,809,472
SCRUBBER trays	13,104	-	13,104	17,919
ABSORBER packing	7,153,518	-	7,153,518	9,781,959
STRIPPER packing	3,684,478	-	3,684,478	5,038,279
			<b>Σύνολο</b>	<b>142,595,454</b>

Για το πληρωτικό υλικό του πύργου απορρόφησης (ABSORBER) και απογύμνωσης (STRIPPER), καθώς και για τους δίσκους της στήλης έκπλυσης (SCRUBBER) θεωρείται ότι το κόστος εγκατάστασης τους συμπεριλαμβάνεται στο κόστος εγκατάστασης για κάθε στήλη. Συνεπώς, στις τρεις τελευταίες σειρές του Πίνακα 6-14 το κόστος εγκατάστασης λήφθηκε ίσο με το κόστος αγοράς.

Συνολικά, το πάγιο κόστος εγκατάστασης του εξοπλισμού της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA ισούται με 142.6 εκατ. €.

Φαίνεται ότι το μεγαλύτερο πάγιο κόστος αποτελεί με διαφορά το κόστος του συμπιεστή COMP, στον οποίο συμπίεζεται το ρεύμα εξόδου πλούσιο σε H<sub>2</sub> στα 20 bar για να τροφοδοτηθεί στη διεργασία PSA. Επιπλέον, αρκετά υψηλό είναι το κόστος του εναλλάκτη COOLER3 για την ψύξη προηγουμένως του ίδιου ρεύματος στους 25 °C, καθώς εναλλάσσει θερμότητα σημαντικός όγκος αερίων. Ακόμη, υψηλό είναι και το κόστος του εναλλάκτη CROSS-EX στον οποίο ανταλλάσσεται θερμότητα μεταξύ της αμίνης πλούσιας σε CO<sub>2</sub> και της καθαρής αμίνης, καθώς επίσης και το κόστος των πληρωτικών υλικών στη στήλη απορρόφησης και απογύμνωσης.

#### Πάγιο κόστος αγοράς διαλύτη

Για τη διεργασία απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα θεωρείται ένα πάγιο κόστος για την αγορά μίας ποσότητας διαλύτη για την αρχική λειτουργία της μονάδας, ενώ στη συνέχεια υπολογίζεται και

ένα λειτουργικό κόστος για την αντικατάσταση ορισμένης ποσότητας αμίνης που έχει καταστραφεί. Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζεται το κόστος των διαλυτών που χρησιμοποιούνται στη διεργασία.

Πίνακας 6-15. Κόστος διαλυτών που χρησιμοποιούνται στη διεργασία απορρόφησης CO<sub>2</sub> [75,76].

Κόστος MEA (\$/ton)	1740
Κόστος MEA (€/ton)	1583
Κόστος MDEA (\$/ton)	2660
Κόστος MDEA (€/ton)	2421
Κόστος νερού από ΕΥΔΑΠ (€/ton)	0.05
Κόστος διαλύματος MEA 30% wt. (€/ton)	475
Κόστος διαλύματος MEA 15% wt.-MDEA 15% wt. (€/ton)	660

Όσον αφορά στο πάγιο κόστος για τους διαλύτες, αυτό υπολογίζεται από την ποσότητα του διαλύματος της αμίνης που απαιτείται για την κάλυψη της στήλης απορρόφησης (Absorber) κατά ένα ποσοστό 70%. Συγκεκριμένα, από το λογισμικό βρίσκονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της στήλης απορρόφησης και έτσι υπολογίζεται ο όγκος της στήλης. Στη συνέχεια, υπολογίζεται ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρωση της στήλης κατά 70% με το ρεύμα του διαλύτη που εισάγεται στον Absorber (ρεύμα LEAN-IN1). Έτσι, γνωρίζοντας την παροχή του διαλύτη και τον απαιτούμενο χρόνο υπολογίζεται η ποσότητα του διαλύτη και τελικά το πάγιο κόστος για την αγορά του. Στον Πίνακα 6-16 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την περίπτωση απορρόφησης CO<sub>2</sub> με διαλύτη MEA.

Πίνακας 6-16. Πάγιο κόστος αγοράς διαλύτη για τη διεργασία απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA.

<b>MEA 30% wt.</b>	
H <sub>Absorber</sub> (m)	18.98
D <sub>Absorber</sub> (m)	8.67
V <sub>Absorber</sub> (m <sup>3</sup> )	1125
Παροχή LEAN-IN1 (m <sup>3</sup> /hr)	1753
Χρόνος για κάλυψη 70% Absorber (hr)	0.44
Ροή διαλύτη στο ρεύμα LEAN-IN1 (ton/hr)	1,599
Απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη (ton)	718.04
Πάγιο κόστος αγοράς διαλύτη (€)	341,111

Σημειώνεται ότι η ροή διαλύτη στο ρεύμα LEAN-IN1 του παραπάνω πίνακα αφορά μόνο τη ροή του διαλύματος αμίνης και όχι του συνολικού ρεύματος LEAN-IN1, καθώς στο ρεύμα αυτό περιέχεται και CO<sub>2</sub> με βάση το λόγο ανθράκωσης που έχει επιλεγεί.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω αποτελέσματα, το πάγιο κόστος για την αγορά του διαλύτη είναι αμελητέο συγκριτικά με το πάγιο κόστος εγκατάστασης του εξοπλισμού της μονάδας.

Συνολικά, το πάγιο κόστος της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA, συμπεριλαμβανομένου του κόστους εγκατάστασης του εξοπλισμού και του κόστους αγοράς του διαλύτη ισούται με 142,936,564€.

### 6.2.3 Πάγιο κόστος διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA

#### Κόστος εγκατάστασης εξοπλισμού

Με όμοιο τρόπο υπολογίζεται το πάγιο κόστος εγκατάστασης της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με διαλύτη μίγμα 15% wt. MEA-15% wt. MDEA. Η ονοματολογία του εξοπλισμού και η αντιστοιχία αυτού

με τις εξισώσεις υπολογισμού του κόστους αγοράς είναι ίδια όπως και στην περίπτωση χρήσης MEA. Έτσι, ο αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει στον Πίνακα 6-11.

Στον ακόλουθο πίνακα συνοψίζονται οι διαστάσεις του εξοπλισμού όπως προέκυψαν από το υπολογιστικό εργαλείο APEA του Aspen Plus.

Πίνακας 6-17. Διαστάσεις του εξοπλισμού της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA όπως προκύπτουν από το Aspen Plus και τα όρια εφαρμογής των εξισώσεων κόστους κατά Towler και Sinnott [64].

Περιγραφή	Μονάδες S	Ελάχιστο S	Μέγιστο S	Εξοπλισμός	S
Φυγοκεντρικός συμπιεστής	kW	75	30,000	COMP	47,947.09
Κατακόρυφα δοχεία πίεσης	kg	160	250,000	FLASH	21,545.64
				FLASH2	9,207.93
				ABSORBER	108,907.53
				SCRUBBER	32,794.73
				STRIPPER	143,516.63
Μονοβάθμια φυγοκεντρική αντλία	L/s	0.2	126	PUMP-1	846.27
	kW	1	2,500		175.76
Εναλλάκτες θερμότητας κελύφους και σωλήνων τύπου U	m <sup>2</sup>	10	1,000	COOLER1	841.78
				COOLER2	2,919.94
				COOLER3	11,873.56
				COOLER4	653.53
				CROSS-EX	16,955.88
				COND	1,077.42
Οριζόντιο δοχείο πίεσης	kg	160	50,000	RDRUM	1,814.37
U-tube Kettle Reboiler	m <sup>2</sup>	10	500	Αναβραστήρας STRIPPER	2,293.13
Sieve trays	m	0.5	5	SCRUBBER trays	5.79
304 ss Rasching rings	m <sup>3</sup>	-	-	ABSORBER packing	925.84
				STRIPPER packing	479.55

Για τον εξοπλισμό που βρίσκεται εκτός των ορίων εφαρμογής της εξίσωσης κόστους εφαρμόζεται η ίδια πρακτική, όπως και στις προηγούμενες ενότητες. Έτσι, στον παρακάτω πίνακα φαίνεται ο αριθμός N στον οποίο χωρίζεται ο κάθε εξοπλισμός και το μέγεθος S για καθένα από αυτούς.

Πίνακας 6-18. Αριθμός διαχωρισμού εξοπλισμών εκτός ορίων εφαρμογής εξίσωσης κόστους και επιμέρους μεγέθη S<sub>N</sub>.

Εξοπλισμός	Μονάδες S	S <sub>αρχ.</sub>	N	S <sub>N</sub>
COMP	kW	47,947.09	2	23,973.55
PUMP-1	L/s	846.27	7	120.90
COOLER2	m <sup>2</sup>	2,919.94	3	973.31

<b>COOLER3</b>	m <sup>2</sup>	11,873.56	12	989.46
<b>CROSS-EX</b>	m <sup>2</sup>	16,955.88	17	997.40
<b>COND</b>	m <sup>2</sup>	1,077.42	2	538.71
<b>Αναβραστήρας STRIPPER</b>	m <sup>2</sup>	2,293.13	5	458.63

Έπειτα, για τον υπολογισμό του κόστους αγοράς εφαρμόζεται η Εξίσωση (6-6).

Στον Πίνακα 6-19 φαίνεται το κόστος αγοράς και εγκατάστασης όλου του εξοπλισμού της διεργασίας δέσμησης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA σύμφωνα με τη μεθοδολογία Detailed Factorial των Towler και Sinnott.

Πίνακας 6-19. Κόστος αγοράς και εγκατάστασης εξοπλισμού διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA σύμφωνα με τη μεθοδολογία Detailed Factorial των Towler και Sinnott [64].

Εξοπλισμός	C <sub>e,i</sub> (\$,2010)	f <sub>m</sub>	C <sub>i</sub> (\$, 2010)	C <sub>i</sub> (€, 2023)
<b>COMP</b>	18,138,501	1.0	58,043,205	79,370,216
<b>FLASH</b>	175,596	1.0	561,909	768,372
<b>FLASH2</b>	91,219	1.0	291,901	399,155
<b>ABSORBER</b>	661,697	1.3	2,474,747	3,384,051
<b>SCRUBBER</b>	245,976	1.3	919,949	1,257,968
<b>STRIPPER</b>	833,551	1.3	3,117,480	4,262,946
<b>PUMP-1</b>	227,326	1.3	850,198	1,162,589
<b>COOLER1</b>	202,836	1.0	758,608	1,037,346
<b>COOLER2</b>	708,335	1.3	2,266,673	3,099,524
<b>COOLER3</b>	2,883,150	1.0	9,226,080	12,616,050
<b>COOLER4</b>	157,037	1.0	502,518	687,161
<b>CROSS-EX</b>	4,119,244	1.3	15,405,974	21,066,643
<b>COND</b>	260,669	1.3	974,901	1,333,112
<b>RDRUM</b>	28,451	1.3	106,405	145,502
<b>Αναβραστήρας STRIPPER</b>	641,984	1.3	2,401,019	3,283,234
<b>SCRUBBER trays</b>	10,516	-	10,516	14,380
<b>ABSORBER packing</b>	7,406,720	-	7,406,720	10,128,197
<b>STRIPPER packing</b>	3,836,400	-	3,836,400	5,246,021
			<b>Σύνολο</b>	<b>149,262,467</b>

Συνολικά, το πάγιο κόστος εγκατάστασης του εξοπλισμού της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με μίγμα 15% wt. MEA-15% wt. MDEA ισούται με 149.3 εκατ. €.

#### Πάγιο κόστος αγοράς διαλύτη

Για το πάγιο κόστος αγοράς του διαλύτη MEA-MDEA, ακολουθείται η ίδια μεθοδολογία όπως και στην περίπτωση της MEA. Τα αποτελέσματα σε αυτήν την περίπτωση φαίνονται στον Πίνακα 6-20.

Πίνακας 6-20. Πάγιο κόστος αγοράς διαλύτη για τη διεργασία απορρόφησης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA.

<b>MEA 15% wt.-MDEA 15% wt.</b>	
H <sub>Absorber</sub> (m)	19.35
D <sub>Absorber</sub> (m)	8.84
V <sub>Absorber</sub> (m <sup>3</sup> )	1188
Παροχή LEAN-IN1 (m <sup>3</sup> /hr)	2680
Χρόνος για κάλυψη 70% Absorber (hr)	0.31
Ροή διαλύτη στο ρεύμα LEAN-IN1 (ton/hr)	2,545
Απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη (ton)	789.65
Πάγιο κόστος αγοράς διαλύτη (€)	474,292

Συνολικά, το πάγιο κόστος της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA, συμπεριλαμβανομένου του κόστους εγκατάστασης του εξοπλισμού και του κόστους αγοράς του διαλύτη ισούται με 149,736,759 €.

#### 6.2.4 Πάγιο κόστος διεργασίας PSA

##### Κόστος εγκατάστασης εξοπλισμού

Αρχικά, στον Πίνακα 6-21 παρουσιάζεται η αντιστοιχία του εξοπλισμού της διεργασίας με την αντίστοιχη εξίσωση υπολογισμού του κόστους αγοράς με τη μεθοδολογία Detailed Factorial.

Πίνακας 6-21. Αντιστοιχία εξοπλισμού της διεργασίας PSA με το είδος του εξοπλισμού για την εξίσωση υπολογισμού του κόστους αγοράς.

<b>Εξοπλισμός</b>	<b>Αντιστοιχία εξίσωσης κόστους</b>
Κλίνες Bed1, Bed2	Κατακόρυφα δοχεία πίεσης
Δοχεία αποθήκευσης T1, Product Tank, T3	Οριζόντια δοχεία πίεσης

Η διεργασία PSA προσομοιώθηκε με το υπολογιστικό εργαλείο Aspen Adsorption V11. Στο λογισμικό αυτό δεν διατίθεται το εργαλείο Aspen Process Economic Analyzer (APEA). Συνεπώς, η διαστασιολόγηση του εξοπλισμού πραγματοποιείται με τη χρήση κατάλληλων εξισώσεων σύμφωνα με τους Towler και Sinnott [64]. Συγκεκριμένα, για τον υπολογισμό της μάζας του κελύφους για τα δοχεία πίεσης (κατακόρυφα και οριζόντια) ακολουθείται η εξής μεθοδολογία:

Η μάζα του κελύφους υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση (6-9):

$$Shell\ mass = \pi \cdot D \cdot H \cdot t \cdot \rho_{CS} \quad (6-9)$$

Ενώ το πάχος του κελύφους υπολογίζεται από την σχέση (6-10):

$$t = \frac{P_i D}{2S_{CS} \cdot E - 1.2P_i} \quad (6-10)$$

Όπου:

t: το πάχος του κελύφους σε m

P<sub>i</sub>: η μέγιστη επιτρεπτή εσωτερική πίεση σε bar

D: η εσωτερική διάμετρος του δοχείου σε m

S: η μέγιστη επιτρεπτή τάση λειτουργίας σε bar

E: η απόδοση των συνδέσμων εκφρασμένη σε κλάσμα

H: το ύψος του δοχείου σε m

Για λόγους ασφαλείας, η πίεση σχεδιασμού των δοχείων επιλέγεται να είναι κατά 10% μεγαλύτερη από την πίεση λειτουργίας του εκάστοτε δοχείου ( $P_i=1.1P$ ). Επιπλέον, για κοινό χάλυβα ως υλικό κατασκευής, η αντοχή ισούται με  $S = 889.4$  bar και η πυκνότητα είναι ίση με  $7840 \text{ kg/m}^3$ . Η απόδοση των συνδέσμων λαμβάνεται ίση με 1.

Μετά το scale-up της μονάδας PSA, οι κλίνες έχουν ύψος 10 m και διάμετρο 4 m. Ωστόσο, το ύψος αυτό είναι το ύψος στο οποίο περιέχονται τα προσροφητικά μέσα. Έτσι, θα πρέπει να προστεθεί και το ύψος από τα καπάκια (tank voids) κάθε κλίνης. Κάθε καπάκι έχει όγκο  $4.65 \text{ m}^3$  και θεωρώντας την ίδια διάμετρο με αυτή της κλίνης (4 m) το ύψος για καθένα από αυτά ισούται με 0.37 m. Συνεπώς, το ολικό ύψος κάθε κλίνης (tangent to tangent height) ισούται με 10.74 m.

Πίνακας 6-22. Διαστάσεις του εξοπλισμού της διεργασίας PSA και τα όρια εφαρμογής των εξισώσεων κόστους κατά Towler και Sinnott [64].

Περιγραφή	Μονάδες S	Ελάχιστο S	Μέγιστο S	Εξοπλισμός	t (m)	S
Κατακόρυφα δοχεία πίεσης	kg	160	250000	Bed1	0.0502	53135
				Bed2	0.0502	53135
Οριζόντια δοχεία πίεσης	kg	160	50000	T1	0.0188	1831
				Product Tank	0.0188	1831
				T3	0.0188	1831

Η πίεση σχεδιασμού λήφθηκε ίση με  $P_i = 22$  bar. Σημειώνεται πως μόνο για το δοχείο αποθήκευσης του παραπροϊόντος, T3, η πίεση στο εσωτερικό του είναι 1 bar και έτσι θα έπρεπε  $P_i = 1.1$  bar. Ωστόσο, με αυτόν τον τρόπο, το πάχος του δοχείου ήταν εξαιρετικά μικρό ( $9 \cdot 10^{-4}$  m) και η μάζα του κελύφους προέκυπε 90 kg (<160 kg). Για το λόγο αυτό, το πάχος του δοχείου T3 λήφθηκε ίσο με εκείνο των υπόλοιπων δοχείων.

Το κόστος αγοράς και εγκατάστασης του εξοπλισμού της διεργασίας PSA παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 6-23. Κόστος αγοράς και εγκατάστασης εξοπλισμού διεργασίας PSA σύμφωνα με τη μεθοδολογία Detailed Factorial των Towler και Sinnott [64].

Εξοπλισμός	$C_{e,i}$ (\$, 2010)	$f_m$	$C_i$ (\$, 2010)	$C_i$ (€, 2023)
Bed1	364827	1.0	1,167,447	1,596,406
Bed2	364827	1.0	1,167,447	1,596,406
T1	28590	1.0	91,489	125,105
Product Tank	28590	1.0	91,489	125,105
T3	28590	1.0	91,489	125,105
			<b>Σύνολο</b>	<b>3,568,126</b>

Συνολικά, το πάγιο κόστος εγκατάστασης του εξοπλισμού της διεργασίας PSA ισούται με 3.6 εκατ. €.



### Κόστος αγοράς προσροφητικών μέσων

Στο πάγιο κόστος της διεργασίας PSA θα πρέπει να προστεθεί και το κόστος για την αγορά των προσροφητικών μέσων σε κάθε κλίνη. Συγκεκριμένα, στη διεργασία PSA χρησιμοποιείται ενεργός άνθρακας και ζεόλιθος 5A με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

Πίνακας 6-24. Χαρακτηριστικά προσροφητικών μέσων που χρησιμοποιούνται στη διεργασία PSA [28].

Προσροφητικό μέσο	Ενεργός άνθρακας	Ζεόλιθος 5A
Τύπος	Κοκκώδης	Σφαιρικός
Κανονικό μέγεθος σφαιριδίων (mesh)	6-16	4-8
Μέσο μέγεθος σφαιριδίων, $R_p$ (cm)	0.115	0.157
Πυκνότητα σφαιριδίων, $\rho_p$ (kg/m <sup>3</sup> )	850	1160
Θερμοχωρητικότητα, $C_{ps}$ (cal/g/K)	0.25	0.22
Πορώδες σωματιδίων, $\alpha$ (-)	0.61	0.65

Στον Πίνακα 6-25 συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά κάθε κλίνης και το κόστος των προσροφητικών μέσων.

Πίνακας 6-25. Χαρακτηριστικά κλινών και κόστος προσροφητικών μέσων για τη διεργασία PSA.

Προσροφητικό μέσο	Ενεργός άνθρακας	Ζεόλιθος 5A
Ύψος κλίνης, H (m)	5	5
Διάμετρος κλίνης, D (m)	4	4
Όγκος κλίνης, V (m <sup>3</sup> )	62.83	62.83
Πυκνότητα κλίνης (kg/m <sup>3</sup> ) [28]	482	746
Μάζα προσροφητικού σε κάθε κλίνη (ton)	30.28	46.87
Κόστος προσροφητικού (\$/ton) [77,78]	1385	1080
Κόστος προσροφητικού για κάθε κλίνη (€)	38,169.64	46,066.35
Συνολικό κόστος προσροφητικού (€)	76,339.28	92,132.71
Συνολικό κόστος προσροφητικών (€)	168,471.99	

Στον παραπάνω πίνακα, η μάζα κάθε προσροφητικού μέσου βρίσκεται πολλαπλασιάζοντας τον όγκο της κλίνης με την πυκνότητα της κλίνης.

Συνολικά, το κόστος των προσροφητικών μέσων της διεργασίας PSA είναι 168.5 χιλ. €. Έτσι, το ολικό πάγιο κόστος της διεργασίας PSA ανέρχεται στα 3,736,598 €.

### 6.2.5 Σύγκριση πάγιου κόστους διεργασίας SMR με τη βιβλιογραφία

Στην παρούσα ενότητα πραγματοποιείται σύγκριση του πάγιου κόστους για την παραγωγή H<sub>2</sub> με τη διεργασία αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό με δημοσιευμένα δεδομένα κόστους για τη διεργασία αυτή που δίνονται στο βιβλίο των Towler και Sinnott [64]. Συγκεκριμένα, το πάγιο κόστος υπολογίζεται προσεγγιστικά από την παρακάτω σχέση με βάση τη δυναμικότητα της μονάδας:

$$C_2 = aS_2^n \quad (6-11)$$

Όπου:

$C_2$ : το πάγιο κόστος της μονάδας σε εκατ. \$ (M\$) το έτος 2010

$a, n$ : συντελεστές για τη συγκεκριμένη διεργασία

$S_2$ : η δυναμικότητα της μονάδας (τελική ποσότητα παραγωγής υδρογόνου από τη διεργασία PSA)

Στον Πίνακα 6-26 φαίνονται τα όρια εφαρμογής της εξίσωσης και οι συντελεστές για τη συσχέτιση του κόστους της διεργασίας όπως δίνονται στο βιβλίο των Towler και Sinnott [64].

Πίνακας 6-26. Δεδομένα για τη συσχέτιση του κόστους της διεργασίας όπως δίνονται στο βιβλίο των Towler και Sinnott [64].

Διεργασία	Δικαιοπάροχος	Μονάδες δυναμικότητας	S <sub>ελάχιστο</sub>	S <sub>μέγιστο</sub>	α	η
Παραγωγή υδρογόνου με αναμόρφωση μεθανίου με ατμό	Foster Wheeler	MMscf/day	10	50	1.759	0.79

Από τη διεργασία PSA εξέρχονται 145.3 ton H<sub>2</sub>/day με καθαρότητα 99.92%. Η παραγωγή αυτή αντιστοιχεί σε 61.4 MMcf/day. Το ρεύμα υδρογόνου εξέρχεται σε θερμοκρασία 25 °C και πίεση 1.013 bar. Ωστόσο, για την εφαρμογή της συσχέτισης του κόστους απαιτείται η μετατροπή της ογκομετρικής παροχής σε standard συνθήκες (15 °C, 1.013 bar). Εφόσον η πίεση είναι ήδη ατμοσφαιρική, χρησιμοποιείται η ακόλουθη σχέση με βάση την εξίσωση των ιδανικών αερίων για τη μετατροπή στην επιθυμητή θερμοκρασία:

$$V_{STP} = \frac{T_{STP}}{T} V = \frac{288.15 \text{ K}}{298.15 \text{ K}} 61.4 \frac{\text{MMcf}}{\text{day}} = 59.3 \frac{\text{MMscf}}{\text{day}}$$

Όπως φαίνεται, η ογκομετρική παραγωγή υδρογόνου είναι εκτός των ορίων εφαρμογής της εξίσωσης, ωστόσο εφαρμόζεται καταχρηστικά για τη λήψη μίας εκτίμησης του κόστους και τη σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Έτσι, με εφαρμογή της συσχέτισης (6-11) το πάγιο κόστος της μονάδας προκύπτει ίσο με 44.3 Μ\$ με βάση το έτος 2010, που αντιστοιχεί σε **60.5 MEUR το έτος 2023**.

Το κόστος αυτό αντιστοιχεί στο πάγιο κόστος παραγωγής υδρογόνου χωρίς τη διεργασία απορρόφησης CO<sub>2</sub>, δηλαδή για την παραγωγή γκρι υδρογόνου. Έτσι, για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων προστίθεται το πάγιο κόστος της διεργασίας SMR με αυτό της διεργασίας PSA, με αποτέλεσμα το αντίστοιχο πάγιο κόστος παραγωγής υδρογόνου να ισούται με **70.8 MEUR το έτος 2023**. Η διαφορά του πάγιου κόστους είναι 10.3 MEUR. Καθώς η μέθοδος Detailed Factorial που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό του πάγιου κόστους εγκατάστασης του εξοπλισμού είναι μία μέθοδος υπολογισμού του πάγιου κόστους για ένα προκαταρκτικό σχεδιασμό και η ακρίβεια της μεθόδου είναι ±30% [64], θεωρείται ότι τα δύο αποτελέσματα βρίσκονται σε καλή συμφωνία.

#### 6.2.6 Πάγιο κόστος συνολικής διεργασίας

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται το συνολικό πάγιο κόστος και για τις τρεις διεργασίες που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία:

Πίνακας 6-27. Συνολικό πάγιο κόστος διεργασιών.

	Διεργασία SMR	Διεργασία απορρόφησης CO <sub>2</sub> με MEA	Διεργασία απορρόφησης CO <sub>2</sub> με MEA-MDEA	Διεργασία PSA
<b>Πάγιο κόστος εγκατάστασης εξοπλισμού</b>	65,272,542 €	142,595,454 €	149,262,467 €	3,568,126 €

<b>Κόστος καταλυτών</b>	1,782,876 €	-	-	-
<b>Κόστος αγοράς διαλύτη</b>	-	341,111 €	474,292 €	-
<b>Κόστος αγοράς προσροφητικών μέσων</b>	-	-	-	168,472 €
<b>Συνολικό πάγιο κόστος</b>	67,055,419 €	142,936,564 €	149,736,759 €	3,736,598 €

Συμπερασματικά, το πάγιο κόστος όλης της μονάδας παραγωγής μπλε υδρογόνου για την περίπτωση απορρόφησης CO<sub>2</sub> με ΜΕΑ είναι 213,728,581 €, ενώ για την περίπτωση απορρόφησης CO<sub>2</sub> με μίγμα ΜΕΑ-ΜΔΕΑ είναι 220,528,775 €. Η διαφορά του πάγιου κόστους για την απορρόφηση του CO<sub>2</sub> με τους δύο διαλύτες είναι 6.67 εκατ. €. Πάνω από το μισό πάγιο κόστος της διεργασίας SMR προέρχεται από τον αντιδραστήρα SMR, ενώ στο υψηλό κόστος των μονάδων απορρόφησης συμβάλει το κόστος του συμπιεστή για την αύξηση της πίεσης της τροφοδοσίας για τη μονάδα PSA.

### 6.3 Μεθοδολογία υπολογισμού κόστους βοηθητικών παροχών

Για τη λειτουργία της μονάδας οι βοηθητικές παροχές που χρησιμοποιήθηκαν είναι ηλεκτρική ενέργεια, νερό ψύξης, ατμός υψηλής & χαμηλής πίεσης και φυσικό αέριο. Τα χαρακτηριστικά των ψυχρών και θερμών βοηθητικών παροχών συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 6-28. Χαρακτηριστικά βοηθητικών παροχών που χρησιμοποιούνται στη μονάδα.

<b>Βοηθητική παροχή</b>	<b>Θερμοκρασία εισόδου (°C)</b>	<b>Πίεση (bar)</b>
Νερό ψύξης	20	1
Ατμός χαμηλής πίεσης	125	2.3
Ατμός υψηλής πίεσης	250	39.4

Για την παραγωγή του ατμού χαμηλής και υψηλής πίεσης χρησιμοποιείται φυσικό αέριο ως καύσιμο σε ατμολέβητα. Έτσι, το κόστος του ατμού αντιστοιχεί στο κόστος του καυσίμου για την παραγωγή του. Στον Πίνακα 6-29 συνοψίζεται το κόστος των βοηθητικών παροχών για τον υπολογισμό του λειτουργικού κόστους της μονάδας.

Πίνακας 6-29. Κόστη βοηθητικών παροχών που χρησιμοποιούνται στη διεργασία.

<b>Βοηθητική παροχή</b>	<b>Τιμή</b>
Κόστος νερού βιομηχανικής χρήσης ΕΥΔΑΠ, 2023	0.05 €/ton
Μέσο κόστος ηλεκτρισμού Ιαν.-Αύγ. 2023 με κρατική επιδότηση ΤΕΜ από ΔΕΗ [79]	0.165 €/kWh
Κόστος φυσικού αερίου για βιομηχανική χρήση Ελλάδα, 2021 [80]	0.03485 €/kWh

Καθώς μέχρι στιγμής δεν υπάρχουν δημοσιευμένες τιμές από τη Eurostat για το κόστος του φυσικού αερίου για το έτος 2023 και το έτος 2022 στιγματίστηκε από έντονες γεωπολιτικές διαμάχες με μεγάλο οικονομικό και κοινωνικό αντίκτυπο, η τιμή του Φ.Α. κατά το έτος 2022 δεν θεωρείται αντιπροσωπευτική για την πρόβλεψη του κόστους. Συνεπώς, για το κόστος του Φ.Α. λήφθηκε η μέση τιμή κατά το έτος 2021.

Ο υπολογισμός του κόστους των βοηθητικών παροχών πραγματοποιείται ως εξής:

- Για τον υπολογισμό του κόστους της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται ως βοηθητική παροχή, η ισχύς για τα στοιχεία του εξοπλισμού βρίσκεται από το λογισμικό και πολλαπλασιάζεται με την τιμή της ηλεκτρικής ενέργειας από τον Πίνακα 6-29.
- Για τον υπολογισμό του κόστους των ψυχρών βοηθητικών παροχών, η απαιτούμενη παροχή του νερού ψύξης υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$Q_{cooler} = \dot{m}C_p\Delta T \quad (6-12)$$

Όπου:

$Q_{cooler}$ : το φορτίο του εναλλάκτη σε kW όπου χρησιμοποιείται νερό ψύξης ως βοηθητική παροχή

$\dot{m}$ : η μαζική ροή του νερού ψύξης σε kg/s

$C_p$ : η θερμοχωρητικότητα του νερού ίση με 4.2 kJ/kg/K

$\Delta T$ : η διαφορά της θερμοκρασίας εξόδου-εισόδου του νερού από τον εναλλάκτη

- Για τον υπολογισμό του κόστους των θερμών βοηθητικών παροχών ακολουθείται η εξής μεθοδολογία:

Η ενέργεια που πρέπει να αποδώσει το καύσιμο για την παραγωγή ατμού υπολογίζεται από τη σχέση:

$$Q_{καυσίμου} = \frac{Q_{heater}}{n_b} \quad (6-13)$$

Όπου:  $n_b$  η απόδοση του ατμολέβητα, η οποία λαμβάνεται ίση με 80%.

Η απαιτούμενη ποσότητα του ατμού θέρμανσης υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$Q_{καυσίμου} = m_s\Delta H_s \quad (6-14)$$

Όπου:

$\Delta H_s$ : η λανθάνουσα θερμότητα συμπύκνωσης του ατμού (kJ/kg)

$m_s$ : η μάζα του ατμού (kg/s)

Ο υπολογισμός της λανθάνουσας θερμότητας συμπύκνωσης του ατμού γίνεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$\Delta H_s = h_v - C_{p,water}\Delta T \quad (6-15)$$

Όπου:  $\Delta T = (100 - 20)^\circ\text{C}$  και  $C_{p,water} = \frac{4.2\text{kJ}}{\text{kgK}}$

Η ενθαλπία του ατμού χαμηλής πίεσης ισούται με  $h_v = 13,242\text{kJ/kg}$ , ενώ για τον ατμό υψηλής πίεσης  $h_v = 13,098\text{kJ/kg}$ .

Τελικά, το κόστος του ατμού προκύπτει από το κόστος του καυσίμου για την παραγωγή του:

$$\text{Κόστος καυσίμου} = \text{Τιμή } \Phi. A. \times \frac{Q_{heater}}{n_b} \quad (6-16)$$

- Για τον υπολογισμό του κόστους του καυσίμου ( $\Phi.A.$ ) που καίγεται για την παροχή θερμότητας στους φούρνους HXPREF, HX1 και στον αντιδραστήρα SMR χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες σχέσεις:

$$m_{\Phi.A.} = \frac{Q_{furnace}}{A\theta\Delta} \quad (6-17)$$

$$\text{Κόστος καυσίμου} = \text{Τιμή } \Phi. A. \times Q_{furnace} \quad (6-18)$$

Το φορτίο για τους φούρνους ( $Q_{furnace}$ ) λαμβάνεται από το λογισμικό. Η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (ΑΘΔ) του Φ.Α. λαμβάνεται από τον ΔΕΣΦΑ ίση με 11.604 kWh/Nm<sup>3</sup>.

#### 6.4 Υπολογισμός λειτουργικού κόστους μονάδας

Υπό την έννοια του λειτουργικού κόστους λαμβάνονται υπόψιν όλα τα έξοδα που σχετίζονται με τη λειτουργία της μονάδας. Έτσι, για την παρούσα μελέτη στο λειτουργικό κόστος περιλαμβάνονται οι βοηθητικές παροχές: ηλεκτρική ενέργεια, νερό ψύξης, ατμός θέρμανσης, φυσικό αέριο, καθώς και το κόστος των πρώτων υλών και αναλώσιμων. Οι απαιτήσεις για τις βοηθητικές παροχές υπολογίζονται μέσω των εξισώσεων που αναλύθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Σημειώνεται ότι στη διεργασία PSA δε χρησιμοποιείται κάποια πρώτη ύλη ούτε κάποια βοηθητική παροχή για τη λειτουργία της, καθώς η συμπίεση και ψύξη του ρεύματος τροφοδοσίας έχει συμπεριληφθεί στην προηγούμενη διεργασία. Έτσι, ο υπολογισμός του λειτουργικού κόστους γίνεται μόνο για τις διεργασίες SMR και απορρόφησης CO<sub>2</sub>.

Για τον υπολογισμό του λειτουργικού κόστους θεωρήθηκε ότι η μονάδα λειτουργεί 8000 hr/year.

##### 6.4.1 Λειτουργικό κόστος διεργασίας SMR

Αρχικά υπολογίζεται το λειτουργικό κόστος της διεργασίας SMR. Σε αυτό περιλαμβάνεται το κόστος των βοηθητικών παροχών και το κόστος των ρευμάτων τροφοδοσίας φυσικού αερίου και νερού.

##### *Κόστος βοηθητικών παροχών διεργασίας SMR*

Στον Πίνακα 6-30 συνοψίζεται η θερμοκρασία εξόδου και το φορτίο των εναλλακτών όπως λαμβάνονται από το Aspen Plus.

Πίνακας 6-30. Δεδομένα εναλλακτών θερμότητας για τη διεργασία SMR.

	T <sub>εξόδου</sub> (°C)	Q (kW)
<b>HXWATER</b>	225	10,119
<b>HXWATER2</b>	225	114,004
<b>HXPREREF</b>	474	19,091
<b>HX1</b>	700	58,946
<b>SMR</b>	900	184,391
<b>HX2</b>	350	-91,322
<b>HX3</b>	190	-38,928

Το φορτίο των εναλλακτών στους οποίους πραγματοποιείται θέρμανση είναι θετικό, ενώ σε αυτούς που πραγματοποιείται ψύξη αρνητικό.

Για την παροχή θερμότητας στον αντιδραστήρα SMR καίγεται φυσικό αέριο μαζί με το ρεύμα παραπροϊόντος υδρογόνου που εξέρχεται από τη διεργασία PSA (tail gas). Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται η απαίτηση του φυσικού αερίου ως βοηθητική παροχή.

Συγκεκριμένα, το ρεύμα παραπροϊόντος από τη διεργασία PSA έχει παροχή 3.08 kg/s (μέση κατά τη διάρκεια ενός κύκλου) με σύσταση σε υδρογόνο 86.05% mol. Από το Aspen Plus λαμβάνεται ότι η ΑΘΔ του ρεύματος αυτού ισούται με 53,230 kJ/kg. Συνεπώς, η θερμότητα που μπορεί να αποδώσει το ρεύμα αυτό κατά την καύση ισούται με 163,974 kW.

Έτσι, χρησιμοποιείται φυσικό αέριο ως καύσιμο για το εναπομένον φορτίο του αντιδραστήρα SMR, το οποίο ισούται με  $184,391 \text{ kW} - 163,974 \text{ kW} = 20,418 \text{ kW}$ .

Στον ακόλουθο πίνακα συνοψίζονται όλες οι απαιτήσεις και τα κόστη των βοηθητικών παροχών για τη λειτουργία της μονάδας.

Πίνακας 6-31. Κόστη βοηθητικών παροχών διεργασίας SMR.

Στοιχείο εξοπλισμού	Βοηθητική παροχή	Μονάδες μέτρησης	Απαιτήσεις βοηθητικών παροχών	Υπολογισμένο κόστος (EUR/hr)	Υπολογισμένο κόστος (EUR/year)
<b>PUMP</b>	Ηλεκτρική ενέργεια	kW	15	2,52	20,133
<b>PUMP2</b>	Ηλεκτρική ενέργεια	kW	166	27,43	219,469
<b>HXWATER</b>	Ατμός υψηλής πίεσης	kg/hr	3568	441	3,526,415
<b>HXWATER2</b>	Ατμός υψηλής πίεσης	kg/hr	40199	4966	39,730,387
<b>HXPREREF</b>	Φυσικό αέριο	Nm <sup>3</sup> /hr	1645	665	5,322,504
<b>HX1</b>	Φυσικό αέριο	Nm <sup>3</sup> /hr	5080	2054	16,434,157
<b>SMR</b>	Φυσικό αέριο	Nm <sup>3</sup> /hr	1760	712	5,692,454
<b>HX2</b>	Νερό ψύξης	ton/hr	2609	130	1,043,684
<b>HX3</b>	Νερό ψύξης	ton/hr	1112	56	444,887
				<b>Σύνολο</b>	<b>72,434,088</b>

Συμπερασματικά, το ετήσιο κόστος των βοηθητικών παροχών της διεργασίας SMR ισούται με 72.4 MEUR.

#### Κόστος πρώτων υλών διεργασίας SMR

Στο λειτουργικό κόστος της διεργασίας SMR απαιτείται ο συνυπολογισμός των ρευμάτων τροφοδοσίας φυσικού αερίου και νερού, το οποίο μετατρέπεται σε ατμό για τις αντιδράσεις προ-αναμόρφωσης και αναμόρφωσης.

Το ρεύμα φυσικού αερίου (ρεύμα NG) λαμβάνεται σε θερμοκρασία 50 °C και πίεση 50 bar και η ογκομετρική παροχή του ισούται με 1387 m<sup>3</sup>/hr. Η ΑΘΔ του φυσικού αερίου ισούται με 11.60 kWh/Nm<sup>3</sup> και το κόστος του είναι 0.03485 EUR/kWh. Έτσι, για τον υπολογισμό του κόστους του ρεύματος τροφοδοσίας απαιτείται η μετατροπή της ογκομετρικής παροχής σε Nm<sup>3</sup>/hr. Οι κανονικές συνθήκες ορίζονται ως 0 °C και 1.013 bar. Η μετατροπή της ογκομετρικής παροχής γίνεται σύμφωνα με την εξίσωση των ιδανικών αερίων:

$$V_{normal} = V \frac{T_{normal}}{T} \frac{P}{P_{normal}} = 1387 \frac{m^3}{hr} \frac{273.15 \text{ K}}{323.15 \text{ K}} \frac{50 \text{ bar}}{1.013 \text{ bar}} = 57,851 \frac{Nm^3}{hr}$$

Η ενέργεια που μπορεί να αποδώσει το ρεύμα αυτό είναι:

$$Q_{NG} = V_{normal} \times A\theta\Delta = 57,851 \frac{Nm^3}{hr} \times 11.60 \frac{kWhr}{Nm^3} = 671,306 \text{ kWh}$$

Επομένως, το κόστος του ρεύματος Φ.Α. είναι:

$$Cost_{NG} = Q_{NG} \times Τιμή_{NG} = 23,395 \frac{EUR}{hr} = 187,160,233 \frac{EUR}{year}$$

Για το κόστος των ρευμάτων νερού βρίσκεται από το λογισμικό η μαζική παροχή των ρευμάτων και πολλαπλασιάζεται με την τιμή του νερού, η οποία είναι 0.05 EUR/ton. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 6-32:

Πίνακας 6-32. Λειτουργικό κόστος ρευμάτων νερού διεργασίας SMR.

Ρεύμα	Παροχή (ton/hr)	Κόστος (EUR/hr)	Κόστος (EUR/year)
WATER	13	0.65	5,244
WATER2	148	7.38	59,026

Είναι εμφανές ότι το κόστος των ρευμάτων νερού είναι αμελητέο συγκριτικά με το κόστος του ρεύματος φυσικού αερίου.

Συμπερασματικά, το συνολικό ετήσιο λειτουργικό κόστος της διεργασίας SMR (κόστος βοηθητικών παροχών και ρευμάτων τροφοδοσίας) ισούται με 259,658,591 €.

#### 6.4.2 Λειτουργικό κόστος διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA

Στο λειτουργικό κόστος της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> περιλαμβάνεται το κόστος των βοηθητικών παροχών, καθώς και το κόστος για την αναπλήρωση ποσότητας διαλύτη αλλά και για το ρεύμα νερού που τροφοδοτείται στον πύργο έκπλυσης.

##### Κόστος βοηθητικών παροχών διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA

Στον Πίνακα 6-33 συνοψίζεται η θερμοκρασία εξόδου και το φορτίο των εναλλακτών της συγκεκριμένης διεργασίας.

Πίνακας 6-33. Δεδομένα εναλλακτών θερμότητας διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA.

	T <sub>εξόδου</sub> (°C)	Q (kW)
<b>COOLER1</b>	40	-61,080
<b>Stripper reboiler</b>	119	132,007
<b>COND</b>	40	-51,285
<b>COOLER2</b>	40	-38,171
<b>COOLER3</b>	25	-49,395
<b>COOLER4</b>	25	-51,972

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται όλες οι απαιτήσεις και τα κόστη των βοηθητικών παροχών για τη λειτουργία της μονάδας.

Πίνακας 6-34. Κόστος βοηθητικών παροχών διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA.

Στοιχείο εξοπλισμού	Βοηθητική παροχή	Μονάδες μέτρησης	Απαιτήσεις βοηθητικών παροχών	Υπολογισμένο κόστος (EUR/hr)	Υπολογισμένο κόστος (EUR/year)
<b>COOLER1</b>	Νερό ψύξης	ton/hr	10,471	524	4,188,369
<b>PUMP-1</b>	Ηλεκτρική ενέργεια	kW	188	31	248,249
<b>Stripper reboiler</b>	Ατμός χαμηλής πίεσης	kg/hr	46,029	5,751	46,004,510
<b>COND</b>	Νερό ψύξης	ton/hr	8,792	440	3,516,684
<b>COOLER2</b>	Νερό ψύξης	ton/hr	6,544	327	2,617,461
<b>COOLER3</b>	Νερό ψύξης	ton/hr	8,468	423	3,387,104



<b>COMP</b>	Ηλεκτρική ενέργεια	kW	47,934	7,909	63,272,346
<b>COOLER4</b>	Νερό ψύξης	ton/hr	8,910	445	3,563,803
				<b>Σύνολο</b>	<b>126,798,526</b>

Συμπερασματικά, το ετήσιο κόστος των βοηθητικών παροχών της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA ισούται με 126.8 MEUR.

#### *Κόστος πρώτων υλών διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA*

Στο κόστος των πρώτων υλών για τη διεργασία απορρόφησης συγκαταλέγεται το κόστος για την αναπλήρωση του διαλύματος αμίνης αλλά και το κόστος του ρεύματος νερού στον πύργο έκπλυσης.

Στη διεργασία αναπληρώνεται ποσότητα διαλύτη, καθώς μετά από ορισμένο χρόνο χρήσης στο διάλυμα της αμίνης δημιουργούνται συσσωματώματα και απαιτείται αντικατάσταση. Επιπλέον, μικρή ποσότητα αμίνης χάνεται με τους εξερχόμενους ατμούς από τη στήλη απορρόφησης. Τυπικά στις διεργασίες απορρόφησης με αμίνες αναπληρώνονται περίπου 1.5 m<sup>3</sup>/μήνα για κάθε 200 m<sup>3</sup>/hr συνολικής τροφοδοσίας διαλύτη στη στήλη απορρόφησης. Στην περίπτωση μας, τροφοδοτούνται 1753 m<sup>3</sup>/hr ρεύματος αμίνης (ρεύμα LEAN-IN1), συνεπώς απαιτείται η αναπλήρωση 157.8 m<sup>3</sup>/year διαλύτη. Λαμβάνοντας από το Aspen ότι η πυκνότητα του ρεύματος διαλύτη είναι 1003 kg/m<sup>3</sup>, η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί σε 158.2 ton/year. Το κόστος διαλύτη MEA 30% wt. είναι 475 EUR/ton (Πίνακας 6-15). Συνεπώς, το κόστος για την αναπλήρωση διαλύτη ισούται με 75,175 EUR/year.

Επιπλέον, στη στήλη έκπλυσης (SCRUBBER) απαιτείται η τροφοδοσία 57 ton/hr νερού (ρεύμα WASH). Θεωρώντας ότι το κόστος του νερού ισούται με 0.05 EUR/ton, το λειτουργικό κόστος για το ρεύμα WASH ισούται με 22,759 EUR/year.

Όπως είναι εμφανές, το κόστος των πρώτων υλών στη διεργασία απορρόφησης είναι αμελητέο συγκριτικά με το κόστος των βοηθητικών παροχών. Συνολικά, το ετήσιο λειτουργικό κόστος της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA (κόστος βοηθητικών παροχών και ρευμάτων τροφοδοσίας) ισούται με 126,896,460 €.

#### 6.4.3 Λειτουργικό κόστος διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA

Ομοίως με την προηγούμενη περίπτωση, υπολογίζεται το λειτουργικό κόστος για τη διεργασία απορρόφησης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA 15% wt.-MDEA 15% wt.

#### *Κόστος βοηθητικών παροχών διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA*

Στον Πίνακα 6-35 συνοψίζονται η θερμοκρασία εξόδου και το φορτίο των εναλλακτών της συγκεκριμένης διεργασίας.

Πίνακας 6-35. Δεδομένα εναλλακτών θερμότητας διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA.

	T <sub>εξόδου</sub> (°C)	Q (kW)
<b>COOLER1</b>	40	-61,080
<b>Stripper reboiler</b>	117	123,008
<b>COND</b>	40	-41,903
<b>COOLER2</b>	40	-60,623
<b>COOLER3</b>	25	-27,534

<b>COOLER4</b>	25	-51,987
----------------	----	---------

Ακόμη, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται όλες οι απαιτήσεις και τα κόστη των βοηθητικών παροχών για τη λειτουργία της μονάδας.

Πίνακας 6-36. Κόστος βοηθητικών παροχών διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA.

Στοιχείο εξοπλισμού	Βοηθητική παροχή	Μονάδες μέτρησης	Απαιτήσεις βοηθητικών παροχών	Υπολογισμένο κόστος (EUR/hr)	Υπολογισμένο κόστος (EUR/year)
<b>COOLER1</b>	Νερό ψύξης	ton/hr	10,471	524	4,188,371
<b>PUMP-1</b>	Ηλεκτρική ενέργεια	kW	176	29	231,998
<b>Stripper reboiler</b>	Ατμός χαμηλής πίεσης	kg/hr	42,891	5,359	42,868,231
<b>COND</b>	Νερό ψύξης	ton/hr	7,183	359	2,873,359
<b>COOLER2</b>	Νερό ψύξης	ton/hr	10,392	520	4,156,972
<b>COOLER3</b>	Νερό ψύξης	ton/hr	4,720	236	1,888,053
<b>COMP</b>	Ηλεκτρική ενέργεια	kW	47,947	7,911	63,290,172
<b>COOLER4</b>	Νερό ψύξης	ton/hr	8,912	446	3,564,840
<b>Σύνολο</b>				<b>123,061,996</b>	

Συμπερασματικά, το ετήσιο κόστος των βοηθητικών παροχών της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA ισούται με 123.1 MEUR.

#### Κόστος πρώτων υλών διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA

Στο κόστος των πρώτων υλών για τη διεργασία απορρόφησης συγκαταλέγεται το κόστος για την αναπλήρωση του διαλύματος αμίνης αλλά και το κόστος του ρεύματος νερού στον πύργο έκπλυσης.

Ακολουθώντας το ίδιο σκεπτικό όπως και στην περίπτωση χρήσης MEA, στη στήλη απορρόφησης τροφοδοτούνται 2680 m<sup>3</sup>/hr ρεύματος αμίνης (ρεύμα LEAN-IN1), και συνεπώς απαιτείται η αναπλήρωση 241.2 m<sup>3</sup>/year διαλύτη. Λαμβάνοντας από το Aspen ότι η πυκνότητα του ρεύματος διαλύτη είναι 1004 kg/m<sup>3</sup>, η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί σε 242.2 ton/year. Το κόστος διαλύτη MEA 15% wt.-MDEA 15% wt. είναι 601 EUR/ton (Πίνακας 6-15). Συνεπώς, το κόστος για την αναπλήρωση διαλύτη ισούται με 145,482 EUR/year.

Επιπλέον, στη στήλη έκπλυσης (SCRUBBER) απαιτείται η τροφοδοσία 27 ton/hr νερού (ρεύμα WASH). Θεωρώντας ότι το κόστος του νερού ισούται με 0.05 EUR/ton, το λειτουργικό κόστος για το ρεύμα WASH ισούται με 10,844 EUR/year.

Το κόστος των πρώτων υλών στη διεργασία απορρόφησης είναι αμελητέο συγκριτικά με το κόστος των βοηθητικών παροχών και στην περίπτωση αυτή. Συνολικά, το ετήσιο λειτουργικό κόστος της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA (κόστος βοηθητικών παροχών και ρευμάτων τροφοδοσίας) ισούται με 123,218,322 €.

#### 6.4.4 Λειτουργικό κόστος συνολικής διεργασίας

Στο παρακάτω πίνακα συνοψίζεται το συνολικό λειτουργικό κόστος των διεργασιών SMR και απορρόφησης CO<sub>2</sub>.

Πίνακας 6-37. Συνολικό λειτουργικό κόστος διεργασιών SMR και απορρόφησης CO<sub>2</sub>.

	Διεργασία SMR	Διεργασία απορρόφησης CO <sub>2</sub> με MEA	Διεργασία απορρόφησης CO <sub>2</sub> με MEA-MDEA
<b>Κόστος βοηθητικών παροχών</b>	72,434,088 €	126,798,526 €	123,061,996 €
<b>Κόστος πρώτων υλών</b>	187,224,503 €	97,934 €	156,326€
<b>Σύνολο</b>	259,658,591 €	126,896,460 €	123,218,322€

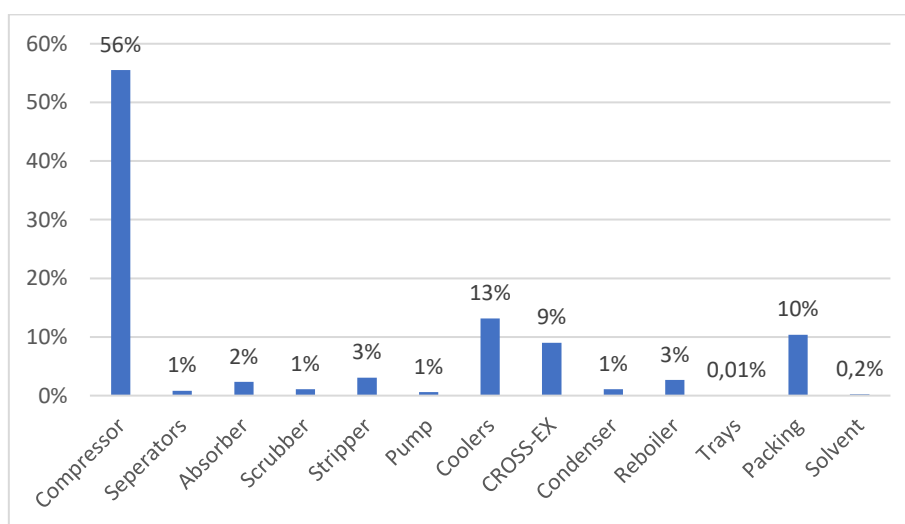
Συμπερασματικά, το συνολικό λειτουργικό κόστος της μονάδας παραγωγής μπλε υδρογόνου για την περίπτωση απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA είναι 386,555,051 €, ενώ για την περίπτωση απορρόφησης CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA είναι 382,876,913 €.

Παρατηρείται ότι το ετήσιο λειτουργικό κόστος προκύπτει σχεδόν διπλάσιο από το πάγιο κόστος της διεργασίας. Ως εκ τούτου, το κόστος των βοηθητικών παροχών, ιδίως των καυσίμων και της ηλεκτρικής ενέργειας, συνεισφέρουν σημαντικά στην αξιολόγηση της μονάδας και στην επιλογή για μια επενδυτική απόφαση.

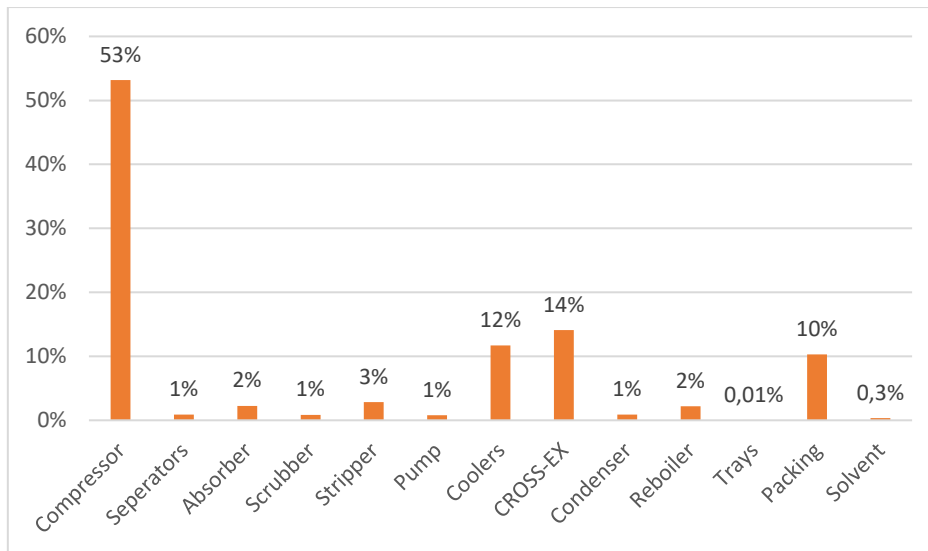
### 6.5 Ανάλυση αποτελεσμάτων κόστους διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub>

Στην ενότητα αυτή αναλύονται τα αποτελέσματα για το πάγιο κόστος εγκατάστασης (CAPEX) και το λειτουργικό κόστος (OPEX) της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> και γίνεται σύγκριση με διαθέσιμα αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία.

Το συνολικό πάγιο κόστος (CAPEX) στην περίπτωση της MEA είναι 142.9 MEUR, ενώ στην περίπτωση χρήσης MEA-MDEA είναι 149.7 MEUR. Στα ακόλουθα διαγράμματα παρουσιάζεται το ποσοστό του πάγιου κόστους εγκατάστασης κάθε εξοπλισμού και του κόστους του διαλύτη στο συνολικό πάγιο κόστος της διεργασίας για τις δύο περιπτώσεις διαλυτών που εξετάστηκαν.



Σχήμα 6-2. Ποσοστό πάγιου κόστους εγκατάστασης εξοπλισμού και κόστους διαλύτη στο συνολικό πάγιο κόστος (CAPEX) της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA 30% wt.

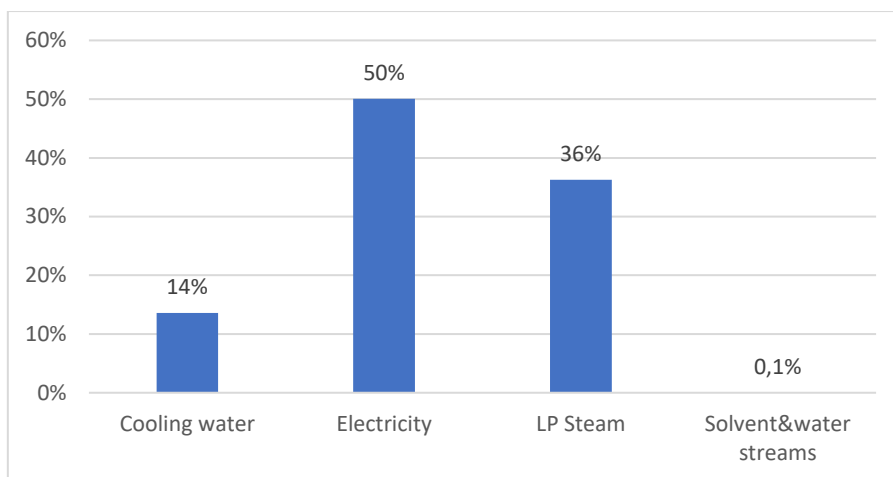


Σχήμα 6-3. Ποσοστό πάγιου κόστους εγκατάστασης εξοπλισμού και κόστους διαλύτη στο συνολικό πάγιο κόστος (CAPEX) της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA 15% wt.-MDEA 15% wt.

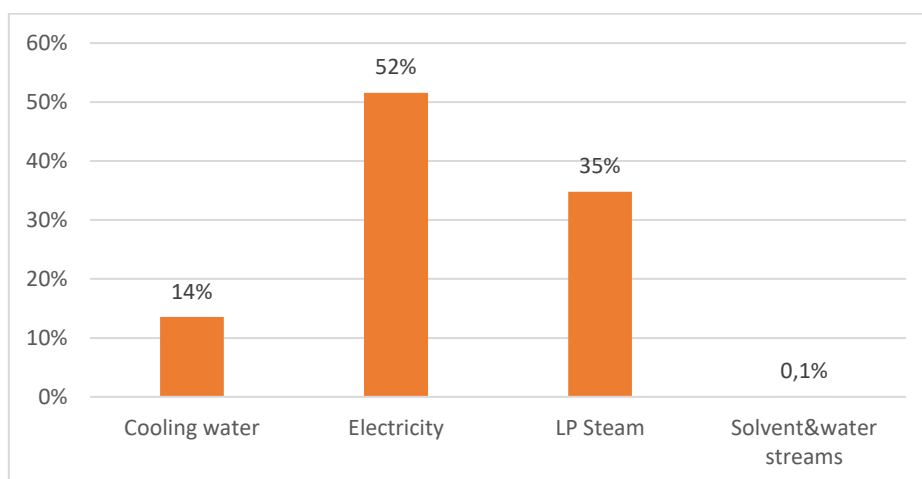
Μία πρόσφατη τεchnο-οικονομική μελέτη της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA, με έμφαση στο κόστος του εναλλάκτη CROSS-EX, έχει πραγματοποιηθεί από τους Aramada et al. [81]. Η μελέτη αυτή αφορά στη δέσμευση CO<sub>2</sub> από ρεύμα απαερίων και αφυδάτωση και συμπίεση του ρεύματος αυτού. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η απορρόφηση από ρεύμα αερίου σύνθεσης και δεν μελετήθηκε η συμπίεση του CO<sub>2</sub> αλλά η συμπίεση του ρεύματος H<sub>2</sub> για την τροφοδοσία στη διεργασία PSA. Συνεπώς, γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων με αυτά της βιβλιογραφίας μόνο για τον εναλλάκτη CROSS-EX (ανταλλαγή θερμότητας rich και lean αμίνης), καθώς οι ροές των ρευμάτων είναι στην ίδια τάξη μεγέθους.

Ο εναλλάκτης CROSS-EX έχει επιλεγεί ως κελύφους και σωλήνων τύπου U. Στην περίπτωση της MEA, το κόστος του αποτελεί το 9% του συνολικού πάγιου κόστους, ήτοι 12.9 MEUR. Στη βιβλιογραφία [81] αναφέρεται ότι το κόστος εγκατάστασης ίδιου τύπου εναλλάκτη είναι 40.5 MEUR (έτος αναφοράς 2020, μεθοδολογία «Enhanced Detailed Factor», EFD) και προτείνεται η επιλογή εναλλάκτη με πλάκες (gasketed-plate heat exchanger) για τη μείωση του πάγιου κόστους στα 7.8 MEUR. Το πάγιο κόστος για εναλλάκτη τύπου U που αναφέρεται στη βιβλιογραφία διαφέρει κατά πολύ ακόμα και στην περίπτωση χρήσης MEA-MDEA που η ροή διαλύτη είναι μεγαλύτερη (κόστος εγκατάστασης 21.1 MEUR). Στο βιβλίο των Towler και Sinnott δεν δίνονται δεδομένα για gasketed-plate εναλλάκτη. Έτσι, στην παρούσα εργασία διατηρείται ο εναλλάκτης τύπου U αν και σε πραγματικές συνθήκες θα πρέπει να ληφθούν δεδομένα από προμηθευτές για ειδικού τύπου εναλλάκτες ώστε να προσδιοριστεί με ακρίβεια το πάγιο κόστος.

Επιπρόσθετα, το λειτουργικό κόστος στην περίπτωση της MEA υπολογίστηκε ίσο με 126.9 MEUR/year, ενώ στην περίπτωση χρήσης MEA-MDEA είναι 123.2 MEUR/year. Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται το ποσοστό των βοηθητικών παροχών και των ρευμάτων διαλύτη και νερού στο συνολικό λειτουργικό κόστος (OPEX) για τις δύο περιπτώσεις διαλυτών που μελετήθηκαν.



Σχήμα 6-4. Ποσοστό βοηθητικών παροχών και ρευμάτων διαλύτη και νερού στο λειτουργικό κόστος (OPEX) της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA 30% wt.



Σχήμα 6-5. Ποσοστό βοηθητικών παροχών και ρευμάτων διαλύτη και νερού στο λειτουργικό κόστος (OPEX) της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA 15% wt.-MDEA 15% wt.

Συνολικά, το μεγαλύτερο μέρος τόσο του πάγιου κόστους όσο και του λειτουργικού κόστους (σχεδόν συνολικό ποσοστό ηλεκτρικής ενέργειας) αποτελεί το κόστος του συμπιεστή για τη συμπίεση του ρεύματος τροφοδοσίας στη μονάδα PSA.

## 6.6 Υπολογισμός ετήσιου ισοδύναμου πάγιου κόστους κεφαλαίου

Για τον υπολογισμό του ετήσιου ισοδύναμου πάγιου κόστους κεφαλαίου χρησιμοποιείται ο συντελεστής επιβάρυνσης κεφαλαίου (Annual Capital Charge Ratio, ACCR). Ο ετήσιος συντελεστής επιβάρυνσης κεφαλαίου ορίζεται ως το κλάσμα του κεφαλαίου που πρέπει να καταβάλλεται κάθε χρόνο για την αποπληρωμή του κεφαλαίου και όλων των συσσωρευμένων τόκων, κατά τη διάρκεια της επένδυσης. Ο συντελεστής ACCR υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$ACCR = \frac{\text{Amount invested each year}}{\text{Total amount invested}} = \frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \quad (6-19)$$

Όπου:

i: το επιτόκιο, το οποίο λαμβάνεται ίσο με 15%

n: ο χρόνος ζωής της μονάδας, που θεωρείται ίσος με 20 χρόνια

Σημειώνεται ότι το επιτόκιο σχετίζεται με το ποσοστό του κεφαλαίου που λαμβάνεται ως δάνειο, το επιτόκιο του δανείου, το ποσοστό χρηματοδότησης από ίδια κεφάλαια και το ποσοστό των ιδίων κεφαλαίων που προσδοκείται να επιστραφεί. Μία τιμή επιτοκίου  $i=0.15$  θεωρείται αντιπροσωπευτική. Έτσι, ο συντελεστής επιβάρυνσης κεφαλαίου υπολογίζεται ίσος με  $ACCR = 0.1598$ .

Ο ετήσιος δείκτης επιβάρυνσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μετατροπή του αρχικού κόστους κεφαλαίου σε ετήσια επιβάρυνση κεφαλαίου. Έπειτα, με την προσθήκη του λειτουργικού κόστους προκύπτει το συνολικό ετήσιο κόστος (Total Annualized Cost, TAC) σύμφωνα με τη σχέση:

$$Total\ Annualized\ Cost\ (TAC) = OPEX + ACCR \times Total\ Capital\ Cost \quad (6-20)$$

### 6.7 Φόρος εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα

Η μονάδα παραγωγής μπλε υδρογόνου, εφόσον δεσμεύει τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, λαμβάνει ως κέρδος το φόρο εκπομπών που θα είχε, στην περίπτωση που το CO<sub>2</sub> εκλυόταν στην ατμόσφαιρα. Έτσι, για την ποσότητα του διοξειδίου που δεσμεύεται ετησίως, προσθέτει στα κέρδη της το φόρο εκπομπών διοξειδίου που θα της επιβαλλόταν.

Για την Ελλάδα δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα κόστους για το φόρο διοξειδίου που εφαρμόζει. Στον ακόλουθο πίνακα δίνονται οι τιμές του φόρου εκπομπών και το έτος εφαρμογής στις χώρες της Ευρώπης, με ισχύ από 1<sup>η</sup> Απριλίου του 2022.

Πίνακας 6-38. Φόρος εκπομπών άνθρακα και έτος εφαρμογής στις χώρες της Ευρώπης (με ισχύ από 1<sup>η</sup> Απριλίου 2022) [82].

Χώρα	Carbon Tax Rate (EUR/ton CO <sub>2</sub> e)	Έτος εφαρμογής
Αυστρία	30.00	2022
Δανία	24.04	1992
Εσθονία	2.00	2000
Φινλανδία	76.00	1990
Γαλλία	45.00	2014
Ισλανδία	30.93	2010
Ιρλανδία	41.00	2010
Λιθουανία	15.00	2004
Λιχτενστάιν	117.27	2008
Λουξεμβούργο	39.15	2021
Ολλανδία	42.00	2021
Νορβηγία	79.12	1991
Πολωνία	0.07	1990
Πορτογαλία	23.88	2015
Σλοβενία	17.27	1996
Ισπανία	15.00	2014
Σουηδία	117.30	1991
Ελβετία	117.27	2008
Ουκρανία	0.93	2011
Ηνωμένο Βασίλειο	21.36	2013

<b>Μέσος όρος φόρου εκπομπών στην Ευρώπη</b>	42.77
--	-------

Ο μέσος όρος του φόρου εκπομπών άνθρακα στην Ευρώπη αυξήθηκε από 35.71 EUR/ton το έτος 2021 [83] σε 42.77 EUR/ton το έτος 2022. Καθώς η μονάδα παραγωγής μπλε υδρογόνου μελετάται σε βάθος εικοσαετίας και ο φόρος εκπομπών άνθρακα αναμένεται να αυξηθεί ακόμα περισσότερο τα επόμενα χρόνια [84], για την οικονομική μελέτη της συγκεκριμένης εργασίας ο φόρος εκπομπών λαμβάνεται ίσος με 50 EUR/ton CO<sub>2</sub>.

### 6.8 Κόστος παραγωγής μπλε υδρογόνου

Η μονάδα παραγωγής μπλε υδρογόνου μέσω της αναμόρφωση μεθανίου με ατμό, αξιοποιεί ετησίως 408 χιλ. τόνους φυσικού αερίου, δεσμεύοντας 818 χιλ. τόνους CO<sub>2</sub>/χρόνο, ενώ παράγει 48.4 χιλ. τόνους H<sub>2</sub>/χρόνο καθαρότητας 99.92%. Σημειώνεται ότι η παραγωγή αυτή υδρογόνου απέχει κατά πολύ από τη μέγιστη δυνατή και ο σχεδιασμός έγινε αρχικά για τη σύνδεση των συνεχών διεργασιών SMR και απορρόφησης CO<sub>2</sub> με την ημι-συνεχή διεργασία PSA. Η οικονομική ανάλυση της μονάδας πραγματοποιήθηκε θεωρώντας τα ακόλουθα:

- Τα πάγια κόστη εγκατάστασης του εξοπλισμού κατά Towler και Sinnott έχουν αναχθεί στο έτος 2023.
- Τα κόστη των βοηθητικών παροχών αφορούν το έτος 2023. Εξαιρείται το κόστος του φυσικού αερίου για το οποίο η τιμή λήφθηκε με βάση το έτος 2021.
- Η μονάδα λειτουργεί 8000 ώρες ετησίως.
- Χρησιμοποιείται το ευρώ σαν βασικό νόμισμα με συναλλαγματική ισοτιμία 1 USD = 0.91 EUR
- Ο φόρος εκπομπής CO<sub>2</sub> λαμβάνεται ίσος με 50 EUR/ton CO<sub>2</sub>.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται αναλυτικά τα κόστη ανά τόνο διοξειδίου του άνθρακα που δεσμεύει η μονάδα και ανά τόνο παραγόμενου υδρογόνου για τις δύο περιπτώσεις δέσμευσης CO<sub>2</sub> που εξετάστηκαν (απορρόφηση με MEA και μίγμα MEA-MDEA).

Πίνακας 6-39. Κόστη ανά τόνο CO<sub>2</sub> που δεσμεύεται και ανά τόνο παραγόμενου H<sub>2</sub> με τροφοδοσία 408χιλ. τόνους Φ.Α./χρόνο και δέσμευση CO<sub>2</sub> με διαλύτη MEA.

	<b>Διοξείδιο του άνθρακα</b>	<b>Υδρογόνο</b>
Δέσμευση/ παραγωγή (ton/yr)	817,912	48,425
Συνολικό πάγιο κόστος μονάδας (MEUR)	213.7	
Λειτουργικό κόστος μονάδας (MEUR/year)	386.6	
Συνολικό ετήσιο κόστος μονάδας, TAC (MEUR/year)	420.7	
Κέρδος φόρου εκπομπών CO <sub>2</sub> (MEUR/year)	40.9	
Κόστος ανά τόνο (EUR/ton)	464	7843
Κόστος ανά κιλό (EUR/kg)	0.46	7.84

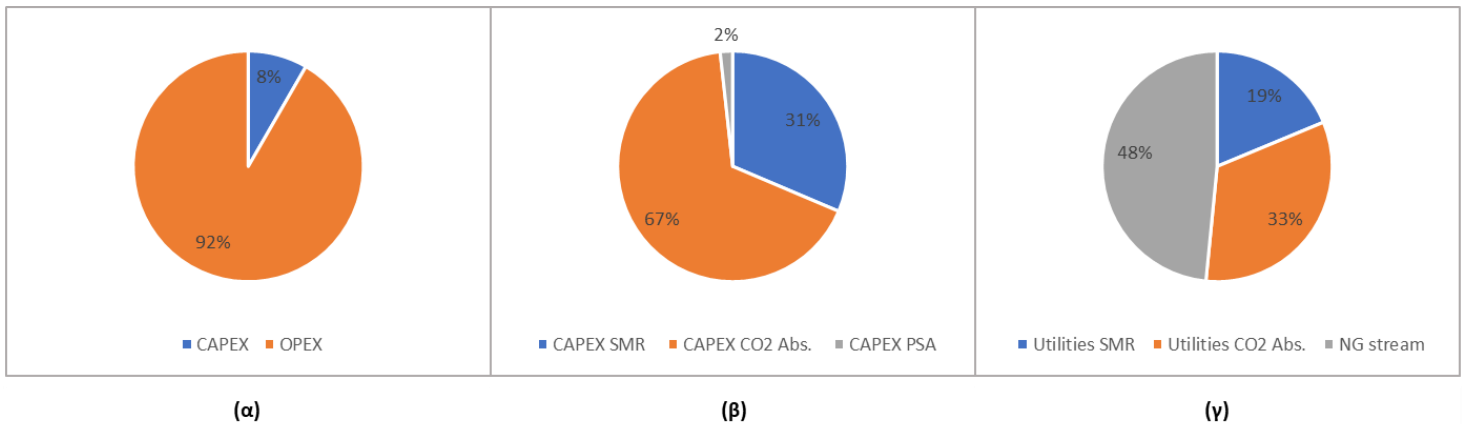
Πίνακας 6-40. Κόστη ανά τόνο CO<sub>2</sub> που δεσμεύεται και ανά τόνο παραγόμενου H<sub>2</sub> με τροφοδοσία 408χιλ. τόνους/χρόνο Φ.Α. και δέσμευση CO<sub>2</sub> με μίγμα MEA-MDEA.

	<b>Διοξείδιο του άνθρακα</b>	<b>Υδρογόνο</b>
Δέσμευση/ παραγωγή (ton/yr)	817,912	48,425



Συνολικό πάγιο κόστος μονάδας (MEUR)	220.5	
Λειτουργικό κόστος μονάδας (MEUR/year)	382.9	
Συνολικό ετήσιο κόστος μονάδας, TAC (MEUR/year)	418.1	
Κέρδος φόρου εκπομπών CO <sub>2</sub> (MEUR/year)	40.9	
Κόστος ανά τόνο (EUR/ton)	461	7790
Κόστος ανά κιλό (EUR/kg)	0.46	7.79

Επιπλέον, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ακόλουθα διαγράμματα που αφορούν στο πάγιο και λειτουργικό κόστος της μονάδας. Τα διαγράμματα αφορούν την περίπτωση απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA, ενώ παρόμοια είναι τα αποτελέσματα και για μίγμα MEA-MDEA.



Σχήμα 6-6. (α) Ποσοστό ετήσιου πάγιου και λειτουργικού κόστους στο συνολικό ετήσιο κόστος (TAC) της μονάδας. (β) Ποσοστό πάγιου κόστους επιμέρους διεργασιών στο συνολικό πάγιο κόστος της μονάδας. (γ) Ποσοστό βοηθητικών παροχών διεργασίας SMR, βοηθητικών παροχών διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> και κόστους ρεύματος τροφοδοσίας φυσικού αερίου στο συνολικό λειτουργικό κόστος της μονάδας.

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι το 92% του συνολικού ετήσιου κόστους της μονάδας αποτελεί το λειτουργικό κόστος. Ακόμη, το μεγαλύτερο ποσοστό του πάγιου κόστους αποτελεί το κόστος της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub>, ενώ το ετήσιο ισοδύναμο πάγιο κόστος τη διεργασίας PSA καταλαμβάνει μόνο το 2% του συνολικού πάγιου κόστους. Τέλος, σχεδόν το μισό του λειτουργικού κόστους αποτελεί το κόστος του ρεύματος τροφοδοσίας φυσικού αερίου, ενώ το ένα τρίτο προέρχεται από τις βοηθητικές παροχές που απαιτούνται στη διεργασία απορρόφησης CO<sub>2</sub>.

Εν κατακλείδι, από την οικονομική ανάλυση της μονάδας προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Το κόστος ανά τόνο παραγόμενου υδρογόνου διαφέρει ελάχιστα για τις δύο περιπτώσεις διαλύτη για την απορρόφηση CO<sub>2</sub> που εξετάστηκαν. Συγκεκριμένα, το κόστος του παραγόμενου υδρογόνου είναι κατά 0.05 EUR/kg χαμηλότερο στην περίπτωση χρήσης διαλύτη MEA-MDEA. Αυτό προκύπτει καθώς το χαμηλότερο λειτουργικό κόστος κατέχει μεγαλύτερο ρόλο στο συνολικό ετήσιο κόστος από το αυξημένο πάγιο κόστος της διεργασίας. Η μείωση του λειτουργικού κόστους στην περίπτωση διαλύτη MEA-MDEA προέρχεται από τη μείωση του λειτουργικού κόστους στον αναβραστήρα της στήλης απογύμνωσης.
- Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [7], το κόστος παραγωγής μπλε υδρογόνου μέσω της διεργασίας SMR και δέσμευση του 52% των εκπομπών CO<sub>2</sub> δίνεται 1.69 \$/kg H<sub>2</sub>. Το κόστος αυτό διαφέρει κατά πολύ από την τιμή των 7.8 EUR/kg που υπολογίστηκε στην παρούσα εργασία. Ωστόσο, αν γίνει αναγωγή στις ίδιες τιμές προμήθειας ηλεκτρικής ενέργειας και φυσικού αερίου, τα κόστη είναι συγκρίσιμα. Έτσι, μία ανάλυση ευαισθησίας ως προς το

κόστος των βοηθητικών παροχών θα μπορούσε να οδηγήσει σε βιώσιμη ή μη οικονομικά πρόταση. Επιπλέον, όπως έχει αναφερθεί, στη μονάδα που μελετήθηκε δεν παράγεται η μέγιστη δυνατή ποσότητα υδρογόνου. Αναλυτικότερα, με βάση την τροφοδοσία από τη μονάδα απορρόφησης CO<sub>2</sub>, μέσω της διεργασίας PSA δύναται να παραχθεί υπερδιπλάσια ποσότητα υδρογόνου στη μονάδα του χρόνου. Επιπλέον, κατά αντίστοιχη αναλογία αυξάνεται και το ρεύμα παραπροϊόντος στη μονάδα του χρόνου οδηγώντας σε χαμηλότερο λειτουργικό κόστος στη διεργασία PSA, καθώς έτσι απαιτείται μικρότερη ποσότητα φυσικού αερίου ως καύσιμο. Η αύξηση του πάγιου κόστους της μονάδας PSA για την παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας H<sub>2</sub> διαδραματίζει ένα πολύ μικρό ρόλο στο συνολικό ετήσιο κόστος της μονάδας όπως γίνεται αντιληπτό από το Σχήμα 6-6.

- Τέλος, βάσει της πολιτικής της Ε.Ε. για το κλίμα αναμένεται να υπάρξει σημαντική αύξηση του φόρου εκπομπών CO<sub>2</sub>, ενώ αναμένεται σταθεροποίηση της τιμής του φυσικού αερίου, γεγονός που θα βελτιώσει τους οικονομικούς δείκτες της μονάδας.

## Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η παραγωγή υδρογόνου από αναμόρφωση φυσικού αερίου με την ταυτόχρονη δέσμευση του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα (παραγωγή μπλε υδρογόνου). Η προσομοίωση της διεργασίας πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των υπολογιστικών εργαλείων Aspen Plus V11 και Aspen Adsorption V11. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις ευαισθησίας για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας της διεργασίας και έγινε προκαταρκτική οικονομική ανάλυση της μονάδας.

Η μονάδα παραγωγής μπλε υδρογόνου χωρίζεται στις διεργασίες αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό (SMR), χημικής απορρόφησης CO<sub>2</sub> και προσρόφησης με μεταβολή της πίεσης (PSA). Για την επιλογή του κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου για τη διεργασία SMR έγινε σύγκριση διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων ισορροπίας ατμού-υγρού για τα συστατικά του συστήματος με τα αποτελέσματα των μοντέλων PSRK, RKSMHV2 και Peng-Robinson στο Aspen Plus. Το μοντέλο PSRK προβλέπει με τον καλύτερο τρόπο την ισορροπία φάσεων όλων των μιγμάτων που εξετάστηκαν, με το συνολικό σφάλμα ως προς την πίεση να είναι 10.5% και αυτό ως προς το κλάσμα mole της ατμώδους φάσης 6.0%. Αντιθέτως, τα μοντέλα RKSMHV2 και Peng-Robinson οδηγούν σε υποεκτίμηση και υπερεκτίμηση της πίεσης ισορροπίας, αντίστοιχα, και τα σφάλματα ήταν αισθητά μεγαλύτερα σε σχέση με το μοντέλο PSRK. Έτσι, στην παρούσα εργασία για την περιγραφή της διεργασίας SMR επιλέχθηκε το θερμοδυναμικό μοντέλο PSRK. Όσον αφορά στη διεργασία χημικής απορρόφησης CO<sub>2</sub> με υδατικό διάλυμα αμίνης, ένα αξιόπιστο θερμοδυναμικό μοντέλο θα πρέπει να περιγράφει με ακρίβεια την ισορροπία φάσεων, τη χημική ισορροπία, να προσδιορίζει με ακρίβεια τη σύσταση της υγρής φάσης, να μπορεί να υπολογίζει τη θερμότητα που απαιτείται στην εκρόφιση, καθώς και τους όγκους της υγρής και της αέριας φάσης. Το μοντέλο Electrolyte-NRTL έχει μελετηθεί στο παρελθόν για ορισμένα συστήματα αμινών και κρίνεται κατάλληλο για την περιγραφή τέτοιων συστημάτων. Έτσι, και στη συγκεκριμένη εργασία επιλέχθηκε στο Aspen Plus το θερμοδυναμικό μοντέλο Electrolyte-NRTL (ELECNRTL). Τέλος, για την περιγραφή της διεργασίας PSA χρησιμοποιήθηκε το θερμοδυναμικό μοντέλο Peng-Robinson, καθώς όλα τα συστατικά που λαμβάνουν μέρος είναι μη πολικά και στις συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας PSA βρίσκονται στην αέρια φάση.

Στην παρούσα εργασία, δεν χρησιμοποιούνται λεπτομερή μοντέλα για την προσομοίωση των αντιδραστήρων της μονάδας SMR, αντ' αυτού επιλέγονται αντιδραστήρες ισορροπίας. Η θερμοδυναμική ακεραιότητα των απλοποιημένων μοντέλων διασφαλίζεται με τη ρύθμιση των κατάλληλων θερμοκρασιών στους αντιδραστήρες και στα ρεύματα της διεργασίας με βάση τη βιβλιογραφία. Για το λόγο αυτό, έγινε σύγκριση των πρότυπων ενεργειών σχηματισμού των ενώσεων που συμμετέχουν στις αντιδράσεις της διεργασίας, οι οποίες απαιτούνται για τον υπολογισμό των σταθερών ισορροπίας των αντιδράσεων. Έγινε σύγκριση των  $\Delta H^{\circ}_{\text{formation}}$ ,  $\Delta G^{\circ}_{\text{formation}}$  από τρεις διαφορετικές πηγές. Συγκεκριμένα, συγκρίθηκαν οι πρότυπες ενέργειες των ενώσεων από το Aspen Plus, από την ηλεκτρονική σελίδα του NIST και από το βιβλίο «Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής» του Δ. Τασιού. Το συμπέρασμα που εξήχθη είναι ότι υπάρχει συμφωνία των δεδομένων από όλες τις πηγές και έτσι οι τιμές των πρότυπων ενεργειών σχηματισμού των ενώσεων από το Aspen Plus κρίνονται αξιόπιστες και οι σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων υπολογίζονται ορθά.

Για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της διεργασίας SMR πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις ευαισθησίας ως προς τις συνθήκες λειτουργίας των αντιδραστήρων SMR και WGS. Διαπιστώθηκε ότι η παραγόμενη ποσότητα υδρογόνου από τον αντιδραστήρα SMR αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και μείωση της πίεσης λειτουργίας του, με την επίδραση της θερμοκρασίας να είναι πιο ισχυρή από εκείνη της πίεσης. Ακόμη, για τους αντιδραστήρες WGS υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας, υψηλές μετατροπές H<sub>2</sub> παρατηρούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες εισόδου στους αντιδραστήρες, ενώ η πίεση λειτουργίας επιδρά ελάχιστα στην ποσότητα του υδρογόνου που

παράγεται. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση της διεργασίας SMR με σκοπό τη μεγιστοποίηση της συνολικής παραγωγής υδρογόνου ελαχιστοποιώντας παράλληλα τις απαιτήσεις σε θερμά και ψυχρά φορτία. Προέκυψε ότι το φορτίο που απαιτείται για την ισοθερμοκρασιακή λειτουργία του αντιδραστήρα SMR είναι κατά πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με τα υπόλοιπα φορτία. Επιπλέον, σε κάθε περίπτωση που εξετάστηκε, για τη μεγιστοποίηση της παραγόμενης ποσότητας υδρογόνου, ο αντιδραστήρας SMR πρέπει να λειτουργεί κοντά στους 900 °C, ενώ οι θερμοκρασίες εισόδου στους αντιδραστήρες WGS πρέπει να είναι κοντά στο κάτω όριο με βάση τη βιβλιογραφία (350 °C και 190 °C αντίστοιχα). Έτσι, με βάση την ανάλυση αυτή επιλέχθηκαν οι τελικές συνθήκες λειτουργίας των αντιδραστήρων SMR και WGS.

Για τη διεργασία χημικής απορρόφησης CO<sub>2</sub> πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με δύο διαφορετικούς διαλύτες, υδατικό διάλυμα MEA και υδατικό διάλυμα μίγματος MEA-MDEA. Σκοπός σε κάθε περίπτωση ήταν η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα κατά 90% από το ρεύμα τροφοδοσίας στη στήλη απορρόφησης, δηλαδή η δέσμευση 102.2 ton/hr CO<sub>2</sub>. Στην πρώτη περίπτωση, επιλέχθηκε υδατικό διάλυμα MEA 30% wt. με λόγο ανθράκωσης εισόδου 0.2, καθώς αυτή η συγκέντρωση αμίνης ενδείκνυται για περιορισμό της διάβρωσης του εξοπλισμού και χαμηλό λειτουργικό κόστος. Μετά την επίλυση της προσομοίωσης προέκυψε ότι για τη δέσμευση της παραπάνω ποσότητας CO<sub>2</sub> απαιτούνται: 71546 kmol/hr διαλύτη στη στήλη απορρόφησης και θερμικό φορτίο 132 MW στον αναβραστήρα της στήλης απογύμνωσης. Στην περίπτωση μίγματος MEA-MDEA ως διαλύτη, πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας ως προς το ποσοστό MEA στο μίγμα και το λόγο ανθράκωσης εισόδου. Με αύξηση της συγκέντρωσης MEA στο μίγμα, παρατηρείται μείωση της απαιτούμενης ποσότητας διαλύτη αλλά και του φορτίου του αναβραστήρα στη στήλη απογύμνωσης. Ακόμη, η αύξηση του λόγου ανθράκωσης εισόδου οδηγεί σε αύξηση της απαιτούμενης ποσότητας διαλύτη και μείωση του φορτίου του αναβραστήρα, εμφανίζοντας ελάχιστο περίπου στα 123 MW. Έτσι, επιλέχθηκε η χρήση υδατικού διαλύματος MEA 15% wt.-MDEA 15% wt. με λόγο ανθράκωσης εισόδου ίσο με 0.16. Προέκυψε ότι για τη δέσμευση της ίδια ποσότητας CO<sub>2</sub>, απαιτούνται 109875 kmol/hr διαλύτη και 123 MW στον αναβραστήρα της στήλης απογύμνωσης. Συνεπώς, στην περίπτωση μίγματος MEA-MDEA το ρεύμα του διαλύτη αυξάνεται κατά 38329 kmol/hr, ενώ παρατηρείται μείωση του φορτίου του αναβραστήρα κατά 9 MW.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η προσομοίωση της διεργασίας PSA στο Aspen Adsorption V11 με το μοντέλο gCSS σε δυναμική λειτουργία. Η προσομοίωση επιλύθηκε με τη χρήση δύο κλιών προσρόφησης και έξι σταδίων σε κάθε κύκλο. Αρχικά, η διεργασία προσομοιώθηκε σε εργαστηριακή κλίμακα και πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση με σκοπό την εύρεση των βέλτιστων τιμών καθαρότητας και ανάκτησης του τελικού προϊόντος. Συγκεκριμένα, έγιναν αναλύσεις ευαισθησίας ως προς τη χρονική διάρκεια των σταδίων προσρόφησης και εξισορρόπησης της πίεσης, την πίεση προσρόφησης και τους συντελεστές ροής των βαλβίδων (CV) της διεργασίας. Μετά την παραπάνω βελτιστοποίηση επιλέχθηκε η χρονική διάρκεια των σταδίων συμπίεσης, προσρόφησης και εξισορρόπησης της πίεσης να είναι 30s/80s/140s, αντίστοιχα, και η πίεση προσρόφησης ίση με 20 bar. Επιπλέον, οι συντελεστές για τις βαλβίδες VW, VPurge και VP που επιλέχθηκαν είναι 5E-5 kmol/s/bar, 8E-8 kmol/s/bar και 2.90E-7 kmol/s/bar, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, με βάση αυτές τις λειτουργικές παραμέτρους πραγματοποιήθηκε κλιμάκωση μεγέθους και η διεργασία προσομοιώθηκε σε βιομηχανική κλίμακα προκειμένου να γίνει σύνδεση της μονάδας PSA με την προηγούμενη διεργασία της δέσμευσης CO<sub>2</sub>. Κατά την κλιμάκωση μεγέθους οι χρόνοι διεξαγωγής κάθε σταδίου και η πίεση προσρόφησης παρέμειναν αμετάβλητοι, ενώ οι συντελεστές των βαλβίδων αυξήθηκαν κατά την ίδια αναλογία όπως και ο εξοπλισμός. Τελικά, η μέση καθαρότητα του παραγόμενου υδρογόνου προέκυψε ίση με 99.92% κ. mole και η ανάκτηση 64.3% κ. mole. Συνολικά, με τροφοδοσία στη διεργασία SMR 408.1 χιλ. τόνους Φ.Α./χρόνο, από τη διεργασία PSA παράγονται 48.4 χιλ. τόνοι H<sub>2</sub>/χρόνο και δεσμεύονται 817.9 χιλ. τόνοι CO<sub>2</sub>/χρόνο.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε προκαταρκτική οικονομική ανάλυση της συνολικής διεργασίας παραγωγής μπλε υδρογόνου. Κατ' αρχάς, υπολογίστηκε το πάγιο κόστος κάθε διεργασίας, στο οποίο περιλαμβάνεται το κόστος εγκατάστασης του εξοπλισμού (μεθοδολογία «Detailed Factorial»), το κόστος για την αγορά των καταλυτών της διεργασίας SMR, το κόστος αγοράς του διαλύτη για τη διεργασία απορρόφησης CO<sub>2</sub> και το κόστος των προσροφητικών μέσων για τη διεργασία PSA. Το πάγιο κόστος όλης της μονάδας παραγωγής μπλε υδρογόνου για την περίπτωση απορρόφησης CO<sub>2</sub> με διαλύτη MEA είναι 213.7 εκατ. €, ενώ για την περίπτωση μίγματος MEA-MDEA είναι 220.5 εκατ. €. Το μεγαλύτερο ποσοστό του συνολικού πάγιου κόστους αποτελεί το κόστος της διεργασίας απορρόφησης CO<sub>2</sub> (67%), ενώ το πάγιο κόστος της διεργασίας PSA καταλαμβάνει μόνο το 2% του συνολικού πάγιου κόστους της μονάδας. Επιπλέον, πάνω από το 50% του πάγιου κόστους της διεργασίας SMR προέρχεται από τον αντιδραστήρα SMR, ενώ στο υψηλό πάγιο κόστος των μονάδων απορρόφησης συμβάλει το κόστος του συμπιεστή για τη συμπίεση της τροφοδοσίας στη μονάδα PSA, των εναλλακτών θερμότητας και του πληρωτικού υλικού στις δύο στήλες.

Όσον αφορά στο λειτουργικό κόστος της μονάδας, σε αυτό υπεισέρχεται το κόστος των βοηθητικών παροχών και το λειτουργικό κόστος για τα ρεύματα τροφοδοσίας. Το συνολικό ετήσιο λειτουργικό κόστος της μονάδας παραγωγής μπλε υδρογόνου για την περίπτωση απορρόφησης CO<sub>2</sub> με διαλύτη MEA είναι 386.6 εκατ. €, ενώ για την περίπτωση μίγματος MEA-MDEA είναι 382.9 εκατ. €. Σχεδόν το μισό λειτουργικό κόστος της μονάδας αποτελεί το κόστος του ρεύματος τροφοδοσίας φυσικού αερίου, ενώ το ένα τρίτο προέρχεται από τις βοηθητικές παροχές που απαιτούνται στη διεργασία απορρόφησης CO<sub>2</sub>. Με βάση το ετήσιο ισοδύναμο πάγιο κόστος κεφαλαίου προέκυψε ότι το 92% του συνολικού ετήσιου κόστους της μονάδας αποτελεί το λειτουργικό κόστος. Το κόστος του παραγόμενου υδρογόνου στην περίπτωση απορρόφησης CO<sub>2</sub> με MEA είναι 7.84 €/kg, ενώ για την περίπτωση διαλύτη MEA-MDEA ισούται με 7.79 €/kg, με το κόστος αυτό να διαφέρει ελάχιστα στις δύο περιπτώσεις διαλυτών που εξετάστηκαν. Το υπολογιζόμενο κόστος μπλε υδρογόνου είναι ενδεικτικό, καθώς στη μονάδα που μελετήθηκε δεν παράγεται η μέγιστη δυνατή ποσότητα υδρογόνου με βάση τη διαθέσιμη τροφοδοσία από τη μονάδα απορρόφησης CO<sub>2</sub>. Επιπλέον, το κόστος αυτό απέχει αρκετά από το αντίστοιχο κόστος που αναφέρεται στη βιβλιογραφία, ωστόσο, αν γίνει αναγωγή στις ίδιες τιμές προμήθειας ηλεκτρικής ενέργειας και φυσικού αερίου, τα κόστη είναι συγκρίσιμα. Σημειώνεται ότι η οικονομική αξιολόγηση της μονάδας εξαρτάται πάρα πολύ από την τιμή του φυσικού αερίου, η οποία έχει αυξηθεί εκθετικά για την Ευρώπη λόγω του πολέμου στην Ουκρανία, όσο και από το κόστος εκπομπών CO<sub>2</sub>. Βάσει της πολιτικής της Ε.Ε. για το κλίμα αναμένεται να υπάρξει σημαντική αύξηση του φόρου εκπομπών CO<sub>2</sub>, ενώ αναμένεται σταθεροποίηση ή και μείωση της τιμής του φυσικού αερίου, γεγονός που θα ενισχύσει τη βιωσιμότητα της διεργασίας τα επόμενα χρόνια.

## Κεφάλαιο 8: Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, κατά την προσομοίωση της διεργασίας SMR στο Aspen Plus, οι αντιδραστήρες μοντελοποιήθηκαν ως αντιδραστήρες ισορροπίας (RGibbs, REquil). Συνεπώς, προτείνεται η αντικατάσταση των αντιδραστήρων αυτών με πιο αναλυτικούς αντιδραστήρες RPLUG και η εισαγωγή των κινητικών εκφράσεων όλων των αντιδράσεων με σκοπό τη σύγκριση των αποτελεσμάτων στις δύο περιπτώσεις.

Συνολικά, το μεγαλύτερο μέρος τόσο του πάγιου όσο και του λειτουργικού κόστους της μονάδας οφείλεται στο κόστος του συμπιεστή για τη συμπίεση του ρεύματος τροφοδοσίας στη διεργασία PSA. Αυτό προκύπτει καθώς η στήλη απορρόφησης λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση και στη συνέχεια η συμπίεση του ρεύματος υδρογόνου γίνεται στα 20 bar για την λειτουργία της διεργασίας PSA. Συνεπώς, υπάρχει μεγάλη απώλεια ενέργειας, διότι το ρεύμα εξόδου από τη διεργασία SMR βρίσκεται στα 24 bar, αποσυμπιέζεται σε ατμοσφαιρική πίεση για τη διεργασία απορρόφησης CO<sub>2</sub>, και στη συνέχεια συμπιέζεται ξανά στα 20 bar για τη διεργασία PSA. Για τον λόγο αυτό, για τη δέσμευση CO<sub>2</sub> από το ρεύμα εξόδου από τη διεργασία SMR ενδιαφέρον θα είχε η μελέτη διαλυτών σε υψηλότερες πιέσεις, όπως MDEA/PZ. Επιπρόσθετα, ο διαλύτης MEA θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τη δέσμευση του CO<sub>2</sub> από τον φούρνο του αντιδραστήρα αναμόρφωσης, όπου τα απαέρια είναι ήδη σε χαμηλές πιέσεις με σκοπό την προσομοίωση της διεργασίας παραγωγής μπλε υδρογόνου 85%.

Στην ενεργειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, οι εναλλάκτες θερμότητας αναπαρίστανται από θερμαντήρες και ψυκτήρες (Heaters). Στα πλαίσια, λοιπόν, των προτάσεων για μελλοντική εργασία, θα μπορούσε να γίνει αναλυτική αναπαράσταση των εναλλακτών θερμότητας (HeatX), με σκοπό τον ακριβή υπολογισμό της επιτυγχανόμενης μεταφοράς θερμότητας σε αυτούς. Με αυτόν τον τρόπο, πραγματοποιείται ολοκληρωμένη μελέτη της διεργασίας, ενώ παράλληλα προκύπτει μία ακριβέστερη εικόνα των ενεργειακών της καταναλώσεων. Παράλληλα, προτείνεται και η ταυτόχρονη ενεργειακή ολοκλήρωση της συνολικής διεργασίας (διεργασίας SMR και απορρόφησης CO<sub>2</sub>) για την αριστοποίηση των ενεργειακών καταναλώσεων.

Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι το Aspen Adsorption είναι ένα κατάλληλο λογισμικό για τον σχεδιασμό, την προσομοίωση και τη βελτιστοποίηση διεργασιών προσρόφησης. Ωστόσο, η διεργασία PSA λόγω της ημι-συνεχούς και σύνθετης λειτουργίας της χρήζει ξεχωριστής μελέτης για την περαιτέρω βελτιστοποίηση της. Επιπλέον, οι βιομηχανικές μονάδες PSA είναι πολύ πιο σύνθετες από αυτή που προσομοιώθηκε στην παρούσα εργασία. Επομένως, θα είχε ενδιαφέρον η προσομοίωση της διεργασίας PSA με πολλαπλές κλίνες και πιο περίπλοκους κύκλους με περισσότερα στάδια.

Τέλος, όσον αφορά στην οικονομική μελέτη της μονάδας θα είχε ενδιαφέρον η μελέτη της επίπτωσης της κλιμάκωσης του μεγέθους της μονάδας στο τελικό κόστος του παραγόμενου υδρογόνου.

## Παραρτήματα

---



## Παράρτημα I: Παραγωγή υδρογόνου από άλλες πηγές

Στο παράρτημα αυτό γίνεται μία σύντομη περιγραφή των μεθόδων παραγωγής υδρογόνου από άλλα καύσιμα, βιομάζα και νερό.

### Μέθοδοι επεξεργασίας καυσίμων

Πέρα από την αναμόρφωση του μεθανίου, άλλες μέθοδοι επεξεργασίας καυσίμων για την παραγωγή υδρογόνου είναι η αεριοποίηση άνθρακα, η πυρόλυση, η αναμόρφωση πλάσματος (Plasma reforming), η αναμόρφωση υδατικής φάσης (Aqueous phase reforming) και η αναμόρφωση της αμμωνίας [8]. Από τις τεχνολογίες αυτές αναλύονται η αεριοποίηση του άνθρακα και η πυρόλυση, οι οποίες είναι εμπορικές διεργασίες. Οι υπόλοιπες διεργασίες βρίσκονται ακόμα υπό ανάπτυξη και δεν χρησιμοποιούνται εμπορικά [8].

- *Αεριοποίηση γαιάνθρακα*

Η αεριοποίηση γαιάνθρακα (Coal Gasification) είναι μία καθιερωμένη τεχνολογία για τη μερική ή πλήρη μετατροπή του άνθρακα σε αέριο σύνθεσης, το οποίο γενικά αποτελείται από CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> και ακαθαρσίες όπως H<sub>2</sub>S και NH<sub>3</sub>. Στους αεριοποιητές άνθρακα χρησιμοποιείται O<sub>2</sub> ή αέρας για την καύση μέρους του άνθρακα και την απελευθέρωση θερμότητας. Επιπλέον, για τις αντιδράσεις αεριοποίησης χρησιμοποιείται ατμός ή CO<sub>2</sub>. Μετά τον καθαρισμό του αερίου σύνθεσης, αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τρεις τρόπους: (α) σε αεριοστρόβιλο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, (β) για την παραγωγή υδρογόνου και πρώτων υλών, όπως αμμωνίας, υγρών καυσίμων και μεθανόλης, (γ) για την παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου μέσω μεθανίωσης (methanation). Σε ορισμένες διεργασίες αεριοποίησης, χρησιμοποιείται νερό για τη σύνθεση ενός πολτού άνθρακα-νερού (coal-water slurry, CWS) που αντλείται σε έναν αεριοποιητή υψηλής πίεσης. Σε αυτήν την περίπτωση, το νερό στον πολτό δρα ως παράγοντας αεριοποίησης [25].

Ο όρος αεριοποίηση δεν περιλαμβάνει την καύση άνθρακα, καθώς τα προϊόντα καύσης (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) δεν έχουν υπολειμματική θερμαντική αξία. Η αεριοποίηση περιλαμβάνει τις τεχνολογίες της πυρόλυσης, της μερικής οξειδωσης και της υδρογόνωσης. Αρχικά, η πυρόλυση ήταν η κύρια τεχνολογία, ωστόσο τα τελευταία χρόνια κυριαρχεί η τεχνολογία της αεριοποίησης. Η σύσταση του αερίου σύνθεσης που παράγεται μέσω διάφορων μεθόδων αεριοποίησης μπορεί να είναι εντελώς διαφορετική. Επίσης, τα αέρια προϊόντα εξαρτώνται από το είδος του άνθρακα που χρησιμοποιείται, την καθαρότητα του οξυγόνου και τις συνθήκες αεριοποίησης (θερμοκρασία, πίεση, αντιδρώντα και αναλογία άνθρακα/οξυγόνου). Ακόμη, για την επίτευξη του επιθυμητού λόγου H<sub>2</sub>/CO συνήθως απαιτείται και η αντίδραση WGS [25].

Η αεριοποίηση άνθρακα είναι μία πολύπλοκη χημική διεργασία. Κατά την αεριοποίηση συμβαίνουν τόσο ομοιογενείς όσο και ετερογενείς αντιδράσεις. Οι ομοιογενείς αντιδράσεις στην αέρια φάση μπορούν να περιγραφούν με σχετικά απλές εξισώσεις. Πολλές από τις αντιδράσεις αέριας φάσης επιτυγχάνουν χημική ισορροπία στη θερμοκρασία και πίεση που χρησιμοποιούνται στους σύγχρονους αεριοποιητές. Ωστόσο, οι ετερογενείς αντιδράσεις μεταξύ αέριας και στερεής φάσης είναι πιο πολύπλοκες, λόγω των φαινομένων μεταφοράς θερμότητας και μάζας [25].

- *Πυρόλυση*

Η πυρόλυση (Pyrolysis) είναι η διεργασία χημικής αποσύνθεσης οργανικών υλικών με θέρμανση σε κατάλληλη θερμοκρασία, απουσία οξυγόνου. Η πυρόλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί με οποιοδήποτε οργανικό υλικό και χρησιμοποιείται για την παραγωγή υδρογόνου, υδρογονανθράκων, καθώς και νανοσωλήνων και σφαιριδίων άνθρακα. Δεδομένου ότι η αντίδραση λαμβάνει χώρα

απουσία νερού ή αέρα, δεν σχηματίζονται οξείδια του άνθρακα (CO ή CO<sub>2</sub>), εξαλείφοντας έτσι την ανάγκη για δευτερεύοντες αντιδραστήρες (WGS, PrOX). Κατά συνέπεια, αυτή η διεργασία προσφέρει σημαντική μείωση των εκπομπών. Ωστόσο, εάν υπάρχει αέρας ή νερό, για παράδειγμα εάν τα υλικά περιέχουν υγρασία, τότε θα παραχθούν σημαντικές εκπομπές CO<sub>2</sub> και CO. Μεταξύ των πλεονεκτημάτων αυτής της διεργασίας είναι η ευελιξία του καυσίμου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί, η σχετική απλότητα της διεργασίας και ότι το παραπροϊόν είναι απαλλαγμένο από άνθρακα. Οι αντιδράσεις μπορούν να γραφούν με την ακόλουθη μορφή [8]:



Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις πυρόλυσης, εξαρτάται σημαντικά από τον ρυθμό θέρμανσης. Συγκεκριμένα, καθώς αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης, αυξάνεται η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνουν οι αντιδράσεις. Σε ρυθμούς θέρμανσης σωματιδίων που είναι τυπικοί της αεριοποίησης (10<sup>6</sup> K/s), η κύρια απελευθέρωση πτητικών συμβαίνει στους 700 °C περίπου [25]. Μία από τις προκλήσεις αυτής της τεχνολογίας είναι η πιθανότητα ρύπανσης από τον σχηματιζόμενο άνθρακα, αλλά αυτό μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με κατάλληλο σχεδιασμό. Δεδομένου ότι έχει τη δυνατότητα για χαμηλότερες εκπομπές και μπορεί να λειτουργήσει με τέτοιο τρόπο, ώστε να ανακτήσει σημαντική ποσότητα στερεού άνθρακα, η πυρόλυση μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στο μέλλον [8].

#### Υδρογόνο από Βιομάζα

Βραχυπρόθεσμα, η βιομάζα είναι το πιο πιθανό ανανεώσιμο οργανικό υποκατάστατο του πετρελαίου. Η βιομάζα είναι διαθέσιμη από μεγάλο εύρος πηγών, όπως ζωικά απόβλητα, αστικά στερεά απόβλητα, υπολείμματα καλλιεργειών, γεωργικά απόβλητα, πριονίδι, υδρόβια φυτά και πολλά ακόμη. Οι τρέχουσες τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα περιλαμβάνουν: αεριοποίηση, πυρόλυση, μετατροπή σε υγρά καύσιμα με υπερκρίσιμη εκχύλιση, υγροποίηση (liquefaction), υδρόλυση, κ.α. ακολουθούμενη σε ορισμένες περιπτώσεις από αναμόρφωση και βιολογική παραγωγή υδρογόνου [8]. Μία σύντομη περιγραφή της αεριοποίησης και της βιολογικής παραγωγής υδρογόνου θα δοθεί εδώ.

- Αεριοποίηση Βιομάζας

Η τεχνολογία της αεριοποίησης χρησιμοποιείται συνήθως για την επεξεργασία βιομάζας (biomass gasification) και άνθρακα, είναι μία ώριμη τεχνολογία και χρησιμοποιείται εμπορικά σε πολλές διεργασίες. Όπως προαναφέρθηκε, είναι μία παραλλαγή της πυρόλυσης και, ως εκ τούτου, βασίζεται στη μερική οξείδωση των υλικών προς ένα μίγμα υδρογόνου, μεθανίου, μονοξειδίου του άνθρακα, διοξειδίου του άνθρακα και αζώτου γνωστό ως αέριο παραγωγής (producer gas) [8].

Η διεργασία της αεριοποίησης έχει τυπικά χαμηλή θερμική απόδοση, καθώς η υγρασία που περιέχεται στη βιομάζα πρέπει επίσης να εξατμιστεί. Μπορεί να πραγματοποιηθεί με ή χωρίς καταλύτη και σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης ή ρευστοποιημένης κλίνης, με τον δεύτερο να έχει συνήθως καλύτερη απόδοση. Η προσθήκη ατμού και/ή οξυγόνου στη διεργασία της αεριοποίησης οδηγεί στην αναμόρφωση με ατμό και παράγει αέριο σύνθεσης σε αναλογία H<sub>2</sub> προς CO 2:1. Το αέριο σύνθεσης αυτό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία σε έναν αντιδραστήρα Fischer-Tropsch για την παραγωγή μεγαλύτερων υδρογονανθράκων ή έναν αντιδραστήρα WGS για την παραγωγή υδρογόνου [8].

Για την παραγωγή υδρογόνου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μία διεργασία WGS για την αύξηση της συγκέντρωσης του και στη συνέχεια μία διεργασία διαχωρισμού για την παραγωγή καθαρού υδρογόνου. Οι αντιδραστήρες αεριοποίησης κατασκευάζονται συνήθως σε μεγάλη κλίμακα και απαιτούν τεράστιες ποσότητες πρώτης ύλης να τροφοδοτούνται συνεχώς σε αυτούς. Μπορούν να επιτύχουν αποδόσεις 35-50% με βάση την κατώτερη θερμογόνο δύναμη. Ένα από τα προβλήματα αυτής της τεχνολογίας είναι ότι πρέπει να χρησιμοποιηθεί τεράστιος αριθμός πόρων για τη συγκέντρωση μεγάλων ποσοτήτων βιομάζας στη κεντρική μονάδα επεξεργασίας. Επί του παρόντος, το υψηλό κόστος εφοδιασμού συνήθως αποτελεί εμπόδιο στην εγκατάσταση νέων μονάδων αεριοποίησης. Η ανάπτυξη μικρότερων, αποδοτικών μονάδων αεριοποίησης πιθανόν οδηγεί στην οικονομικότερη παραγωγή υδρογόνου με αυτή την τεχνολογία [8].

- *Βιολογικό Υδρογόνο*

Λόγω του αυξημένου ενδιαφέροντος για τη βιώσιμη ανάπτυξη και την ελαχιστοποίηση των αποβλήτων, η έρευνα για το βιο-υδρογόνο (Biological Hydrogen) έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια. Οι κύριες βιο-διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιο-υδρογόνου περιλαμβάνουν: τη φωτολυτική παραγωγή υδρογόνου με νερό από φύκια ή κυανοβακτήρια (επίσης γνωστή ως άμεση φωτόλυση), την παραγωγή υδρογόνου σκοτεινής ζύμωσης (dark-fermentative hydrogen production) κατά την οξεογόνο φάση της αναερόβιας χώνευσης οργανικών υλικών, φωτοζυμωτικές διεργασίες και παραγωγή υδρογόνου μέσω της αντίδρασης WGS. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι μόνο ένα μικρό κλάσμα των φυσικών μικροοργανισμών που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις αντιδράσεις έχει ανακαλυφθεί και χαρακτηριστεί λειτουργικά. Επιπλέον, γίνεται τροποποίηση των γνωστών μικροοργανισμών για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών τους. Η τροφοδοσία για το βιολογικό υδρογόνο είναι το νερό για τις διεργασίες φωτόλυσης και η βιομάζα για τις διεργασίες ζύμωσης. Η αναλυτική περιγραφή των παραπάνω μεθόδων είναι πέρα από το σκοπό της παρούσας διπλωματικής. Περισσότερες πληροφορίες για τις μεθόδους αυτές μπορούν να βρεθούν στις πηγές [8,85,86].

#### Υδρογόνο από νερό

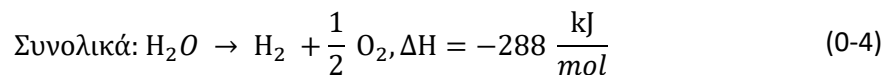
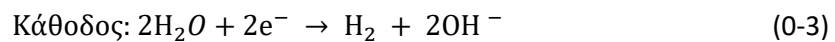
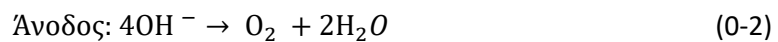
Έχει γίνει μεγάλη έρευνα για τη διάσπαση του νερού για την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου. Η διάσπαση του νερού μπορεί να χωριστεί σε τρεις κατηγορίες: ηλεκτρόλυση, θερμόλυση και φωτοηλεκτρόλυση [8]. Στη θερμοχημική διάσπαση του νερού, που ονομάζεται και θερμόλυση, χρησιμοποιείται μόνο θερμότητα για τη διάσπαση του σε υδρογόνο και οξυγόνο. Είναι γνωστό ότι το νερό αποσυντίθεται στους 2500 °C ή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και υψηλότερες πιέσεις. Ωστόσο, δεν υπάρχουν εύκολα διαθέσιμα υλικά που να είναι σταθερά σε αυτές τις θερμοκρασίες αλλά ούτε και βιώσιμες πηγές θερμότητας. Από την άλλη, στη φωτοηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται η ηλιακή ακτινοβολία για την απευθείας διάσπαση του νερού στα συστατικά του. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται υλικά ημιαγωγών παρόμοια με αυτά των φωτοβολταϊκών. Το υδρογόνο και το οξυγόνο διαχωρίζονται με τη χρήση μίας ημιπερατής μεμβράνης, για περαιτέρω επεξεργασία και αποθήκευση. Ωστόσο, και οι δύο παραπάνω μέθοδοι δεν είναι ανταγωνιστικές με άλλες τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου όσον αφορά το κόστος και την αποτελεσματικότητα και βρίσκονται ακόμα σε πρώιμο στάδιο τεχνολογικά [8]. Παρακάτω παρουσιάζεται εκτενέστερα η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης του νερού για παραγωγή υδρογόνου, η οποία έχει εμπορικές χρήσεις.

- *Ηλεκτρόλυση*

Για τη διάσπαση του νερού στα επιμέρους στοιχεία του απαιτείται ηλεκτρική ενέργεια, η οποία διέρχεται από δύο ηλεκτρόδια. Οι εμπορικοί ηλεκτρολύτες χαμηλής θερμοκρασίας έχουν απόδοση συστήματος 56-73% (70.1–53.4 kWh/kg H<sub>2</sub> σε 1 atm και 25 °C) [8]. Σήμερα υπάρχουν τέσσερις κύριες τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης: αλκαλικοί ηλεκτρολύτες, ηλεκτρολύτες μεμβράνης ανταλλαγής

πρωτονίων (Proton Exchange Membrane, PEM), κελιά ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου (Solid Oxide Electrolysis Cells, SOECs) και ηλεκτρολύτες με μεμβράνες ανταλλαγής ανιόντων (Anion Exchange Membranes, AEMs). Κυριαρχούν οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες με το 61% της εγκατεστημένης ισχύος το 2020, ενώ οι PEM αντιπροσωπεύουν το 31%. Οι SOEC βρίσκονται ακόμα στη φάση επίδειξης για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, ενώ η τεχνολογία AEM βρίσκεται σε πρώιμα στάδια ανάπτυξης [5].

Οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες είναι η πιο ανεπτυγμένη και ώριμη τεχνολογία. Επιπλέον, έχουν το χαμηλότερο πάγιο κόστος, καθώς δε χρησιμοποιούνται σε αυτούς πολύτιμα υλικά [5,8]. Ωστόσο, έχουν τη χαμηλότερη απόδοση και επομένως το υψηλότερο κόστος σε ηλεκτρική ενέργεια. Τα συστήματα αλκαλικής ηλεκτρόλυσης συνήθως αποτελούνται από ηλεκτρόδια, έναν μικροπορώδη διαχωριστή και έναν υδατικό αλκαλικό ηλεκτρολύτη συγκέντρωσης 30% κατά βάρος σε KOH ή NaOH. Το πιο κοινό υλικό καθόδου είναι το νικέλιο με καταλυτική επίστρωση, συνήθως πλατίνας. Για την άνοδο χρησιμοποιείται νικέλιο ή χαλκός, επικαλυμμένα με οξείδια μετάλλων, όπως μαγγάνιο, βολφράμιο ή ρουθίνιο. Σε ένα αλκαλικό κελί το νερό εισάγεται στην κάθοδο όπου διασπάται σε υδρογόνο και OH<sup>-</sup>. Το OH<sup>-</sup> ταξιδεύει μέσω του ηλεκτρολύτη στην άνοδο όπου σχηματίζεται O<sub>2</sub>, ενώ το υδρογόνο αφήνεται στο αλκαλικό διάλυμα. Έπειτα, το υδρογόνο διαχωρίζεται από το νερό σε μία μονάδα διαχωρισμού αερίου-υγρού έξω από το σύστημα ηλεκτρόλυσης. Οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες συνήθως επιτυγχάνουν απόδοση 50-60% με βάση την κατώτερη θερμογόνο δύναμη του υδρογόνου (LHV). Οι συνολικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην άνοδο και στην κάθοδο είναι [8]:



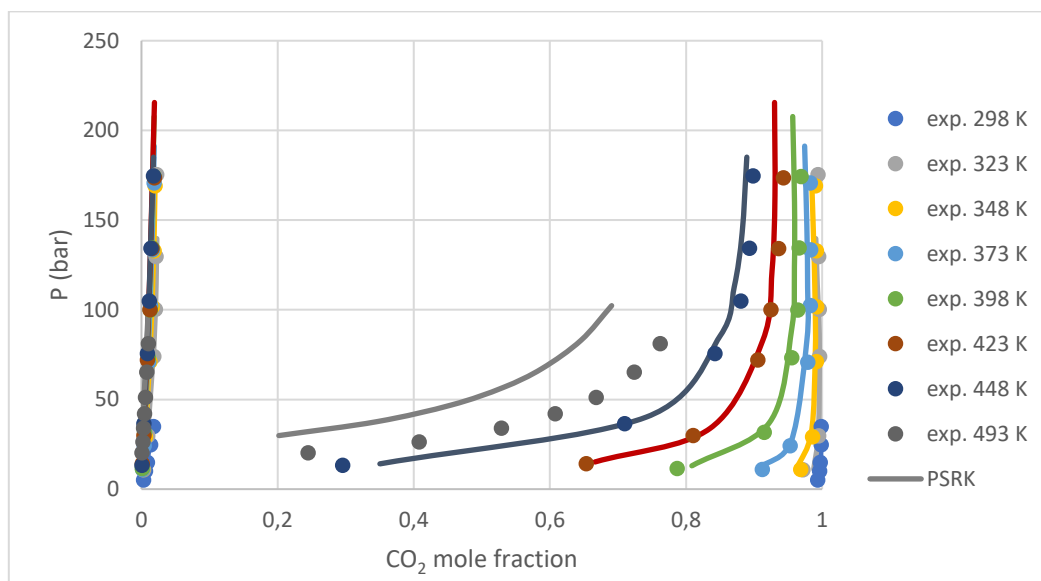
Οι ηλεκτρολύτες PEM είναι πιο αποδοτικοί από τους αλκαλικούς, δεν διαβρώνονται όπως οι SOEC, αλλά κοστίζουν περισσότερο από τα αλκαλικά συστήματα [8]. Χρησιμοποιούν καθαρό νερό ως διάλυμα ηλεκτρολύτη και έτσι αποφεύγεται η ανάκτηση και η ανακύκλωση του ηλεκτρολύτη που είναι απαραίτητη στα αλκαλικά συστήματα [2]. Τα συστήματα ηλεκτρόλυσης PEM έχουν σχετικά μικρές απαιτήσεις σε χώρο, γεγονός που τα καθιστά πιο ελκυστικά από τα αλκαλικά συστήματα σε πυκνές αστικές ή βιομηχανικές περιοχές. Ωστόσο, απαιτούν ακριβά υλικά και γι' αυτό το συνολικό κόστος για τους PEM είναι υψηλότερο σε σχέση με τους αλκαλικούς ηλεκτρολύτες. Τέλος, τα συστήματα PEM έχουν επί του παρόντος μικρότερη διάρκεια ζωής [5].

## Παράρτημα II: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων ισορροπίας A-Y με αποτελέσματα μοντέλων για τα μίγματα της διεργασίας SMR

Στο Παράρτημα αυτό παρουσιάζονται τα διαγράμματα με τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού και οι προβλέψεις των μοντέλων για τα μίγματα της διεργασίας SMR. Εξετάστηκαν τα μίγματα  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  και  $\text{CO-H}_2\text{O}$ , και τα θερμοδυναμικά μοντέλα PSRK, RKSMHV2 και Peng-Robinson.

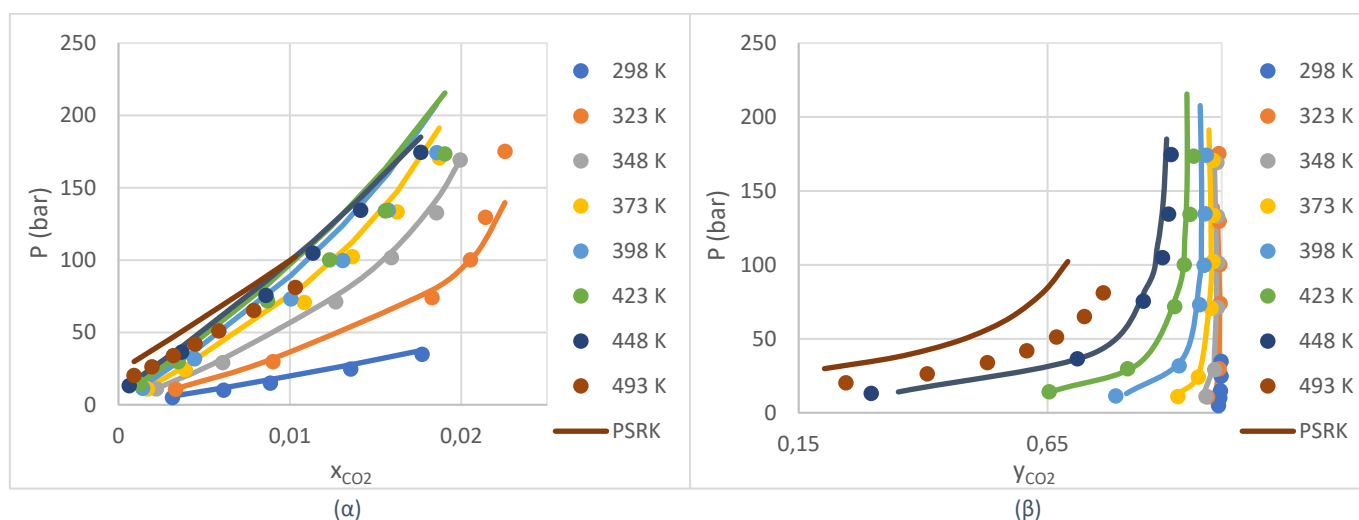
### • Μίγμα $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού για το μίγμα  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  και η πρόβλεψη του μοντέλου PSRK σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



Σχήμα II-1. Πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού και πρόβλεψη του μοντέλου PSRK σε διάφορες θερμοκρασίες για το μίγμα  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

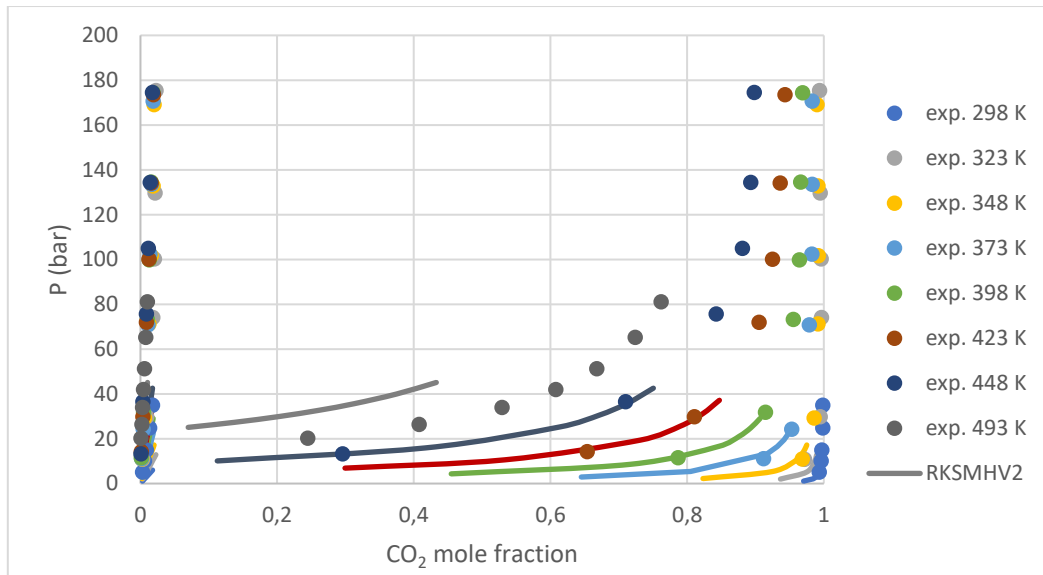
Για την καλύτερη παρουσίαση των αποτελεσμάτων κατασκευάστηκαν ξεχωριστά διαγράμματα της πίεσης συναρτήσει του κλάσματος mole του  $\text{CO}_2$  στην υγρή και την ατμώδη φάση.



Σχήμα II-2. Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμένα αποτελέσματα με το μοντέλο PSRK για την πίεση συναρτήσει του κλάσματος mole του  $\text{CO}_2$  (α) στην υγρή και (β) στην ατμώδη φάση.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, το μοντέλο PSRK περιγράφει με ικανοποιητικό τρόπο τα πειραματικά δεδομένα για το μίγμα CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Το σφάλμα στην πίεση και στο μοριακό κλάσμα του CO<sub>2</sub> στην ατμώδη φάση αυξάνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

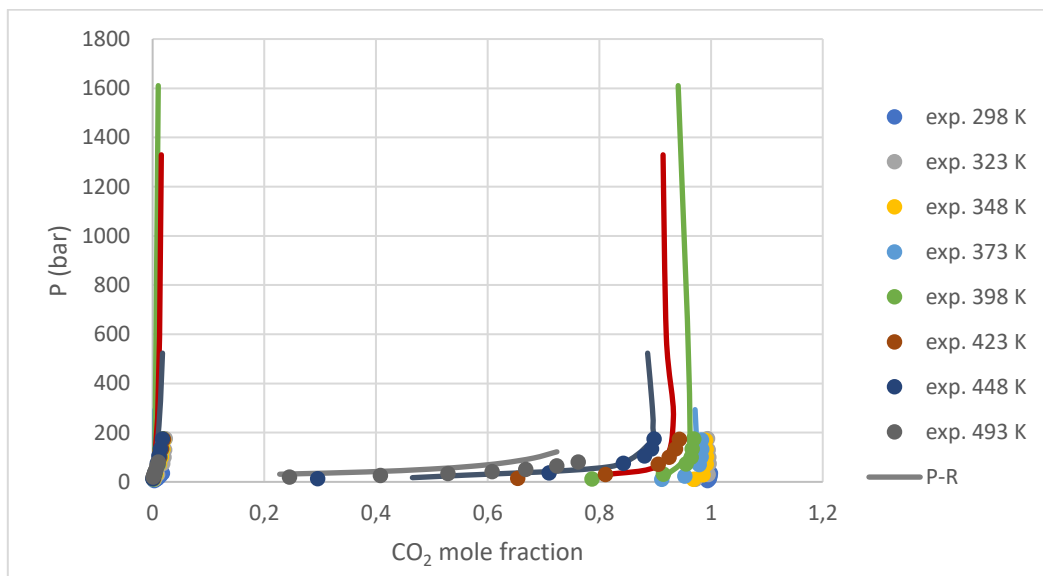
Ακόμη, στο Σχήμα II-3 φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού για το μίγμα CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O και η πρόβλεψη του μοντέλου RKSMHV2 σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



Σχήμα II-3. Πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού και πρόβλεψη του μοντέλου RKSMHV2 σε διάφορες θερμοκρασίες για το μίγμα CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Είναι εμφανές ότι το μοντέλο RKSMHV2 αδυνατεί να προβλέψει την πίεση ισορροπίας για το μίγμα CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O σε κάθε θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, με το μοντέλο γίνεται υποεκτίμηση της πίεσης ισορροπίας και σε ορισμένες θερμοκρασίες το σφάλμα είναι μεγαλύτερο από 80%.

Τέλος, στο Σχήμα II-4 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού για το μίγμα CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O και η πρόβλεψη με το μοντέλο Peng-Robinson σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

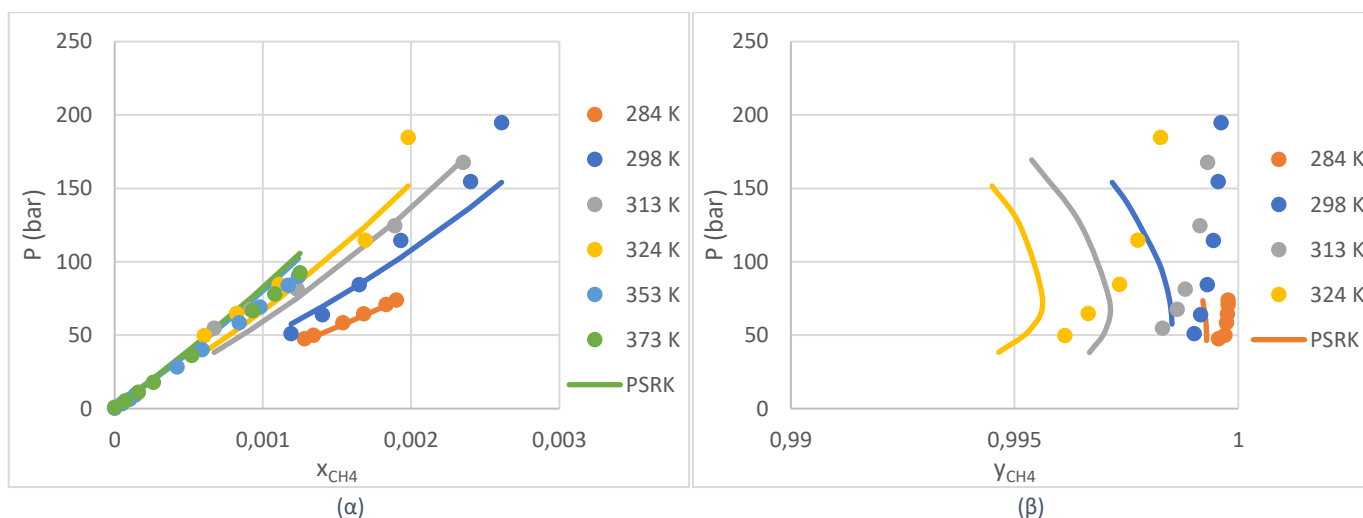


Σχήμα II-4. Πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού και πρόβλεψη του μοντέλου Peng-Robinson σε διάφορες θερμοκρασίες για το μίγμα CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Είναι εμφανές ότι το μοντέλο δίνει εσφαλμένα αποτελέσματα για την ισορροπία ατμού-υγρού του μίγματος CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Στις χαμηλές θερμοκρασίες το μοντέλο δεν δίνει καθόλου αποτελέσματα, ενώ στις υψηλότερες προκύπτει τεράστια υπερεκτίμηση της πίεσης ισορροπίας.

- *Μίγμα CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O*

Τα πειραματικά δεδομένα που αφορούν τη διαλυτότητα του μεθανίου στην υγρή φάση είναι πολύ κοντά στο μηδέν, ενώ τα αντίστοιχα για στην ατμώδη φάση είναι πολύ κοντά στην μονάδα. Έτσι, για την καλύτερη παρουσίαση των αποτελεσμάτων παρατίθενται απευθείας τα ξεχωριστά διαγράμματα της πίεσης συναρτήσει του κλάσματος mole του CH<sub>4</sub> στις δύο φάσεις και η πρόβλεψη του μοντέλου PSRK σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



Σχήμα II-5. Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμένα αποτελέσματα με το μοντέλο PSRK για την πίεση συναρτήσει του κλάσματος mole του CH<sub>4</sub> (α) στην υγρή και (β) στην ατμώδη φάση.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, το μοντέλο PSRK περιγράφει με ικανοποιητικό τρόπο τα πειραματικά δεδομένα για το μίγμα CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. Το σφάλμα στην πίεση είναι μεγαλύτερο με αύξηση της θερμοκρασίας.

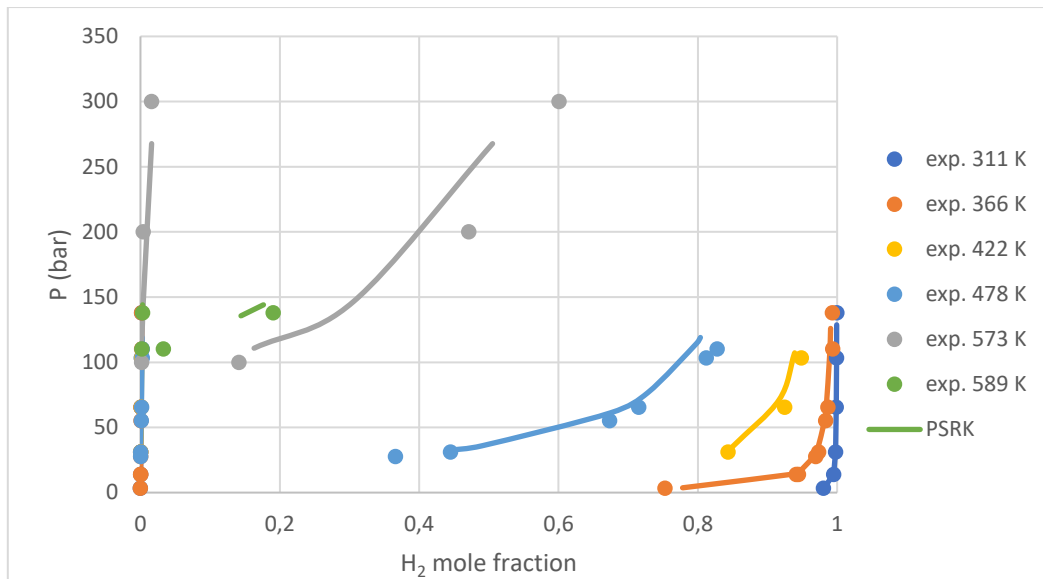
Όπως και για το μίγμα CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, έτσι και για το μίγμα CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O με χρήση του μοντέλου RKSMHV2 προκύπτει υποεκτίμηση της πίεσης και το σφάλμα για όλες τις θερμοκρασίες είναι μεγαλύτερο από 70%.

Ακόμη, με το μοντέλο Peng-Robinson δεν ήταν εφικτή η εξαγωγή αποτελεσμάτων, ειδικά για τις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες το σφάλμα στην πίεση ισορροπίας ήταν εξαιρετικά υψηλό. Αυτό ήταν αναμενόμενο, καθώς δεν υπάρχουν δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης του μοντέλου για το μίγμα CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. Συνεπώς, δεν παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα με τα μοντέλα RKSMHV2 και P-R.

- *Μίγμα H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O*

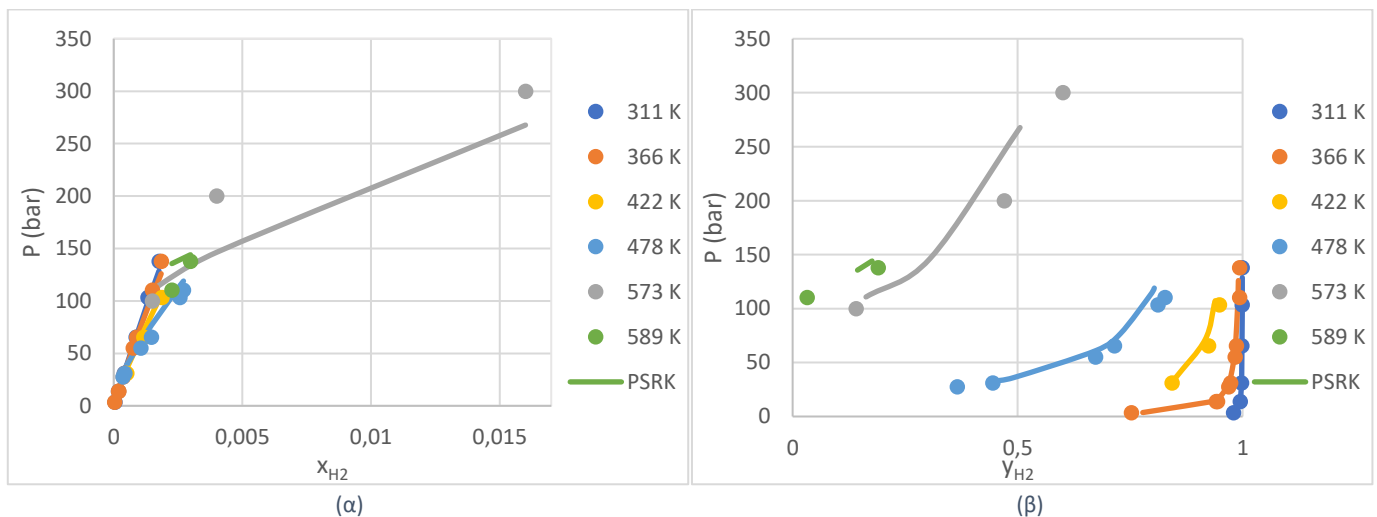
Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού για το μίγμα H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O και η πρόβλεψη του μοντέλου PSRK σε διαφορετικές θερμοκρασίες.





Σχήμα II-6. Πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού και πρόβλεψη του μοντέλου PSRK σε διάφορες θερμοκρασίες για το μίγμα  $H_2-H_2O$ .

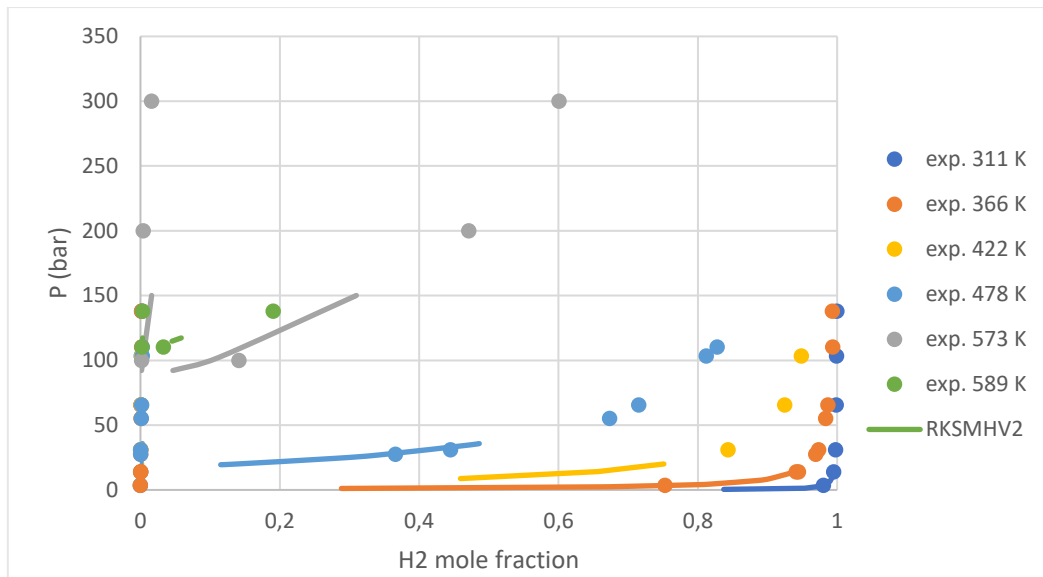
Για την καλύτερη παρουσίαση των αποτελεσμάτων παρατίθενται ξεχωριστά τα διαγράμματα της πίεσης συναρτήσει του κλάσματος mole του  $H_2$  στην υγρή και την ατμώδη φάση.



Σχήμα II-7. Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμένα αποτελέσματα με το μοντέλο PSRK για την πίεση συναρτήσει του κλάσματος mole του  $H_2$  (α) στην υγρή και (β) στην ατμώδη φάση.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, το μοντέλο PSRK περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα για το μίγμα  $H_2-H_2O$ . Το σφάλμα τόσο στην πίεση όσο και στο κλάσμα mole του  $H_2$  στην ατμώδη φάση είναι μεγαλύτερο με αύξηση της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα II-8 φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού για το μίγμα  $H_2-H_2O$  και η πρόβλεψη του μοντέλου RKSMHV2 σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



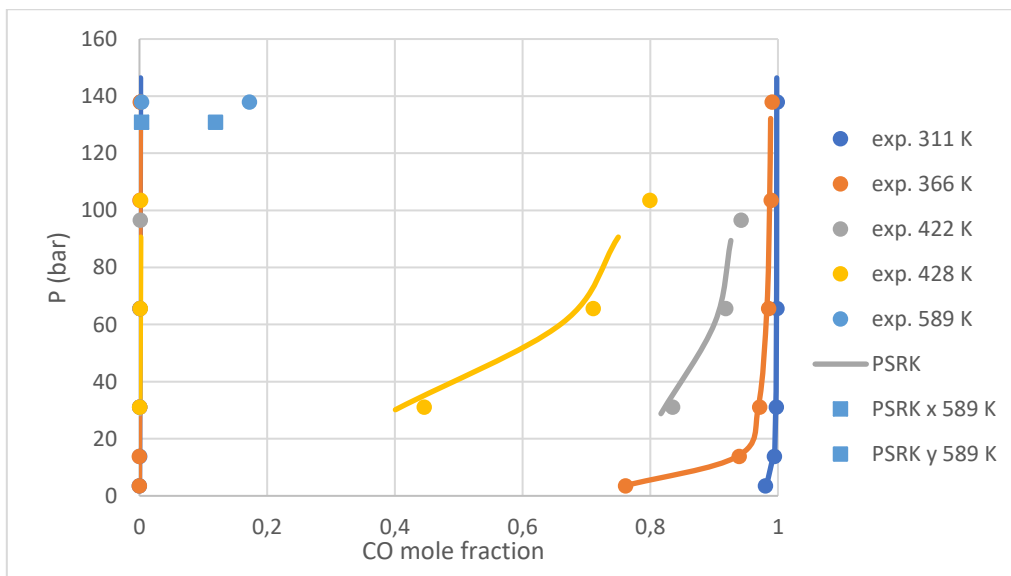
Σχήμα II-8. Πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού και πρόβλεψη του μοντέλου RKSMHV2 σε διάφορες θερμοκρασίες για το μίγμα  $H_2-H_2O$ .

Με χρήση του μοντέλου RKSMHV2 για το μίγμα  $H_2-H_2O$  το σφάλμα στην πίεση ισορροπίας είναι εξαιρετικά υψηλό και μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίθετα, το σφάλμα στο μοριακό κλάσμα του  $H_2$  στην ατμώδη φάση αυξάνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Ακόμη, με το μοντέλο Peng-Robinson τα αποτελέσματα δεν είναι αξιόπιστα, καθώς το σφάλμα στην πίεση είναι υπερβολικά υψηλό, όπως και για τα υπόλοιπα μίγματα. Συνεπώς, δεν κρίθηκε σκόπιμη η γραφική παρουσίαση των αποτελεσμάτων με το μοντέλο P-R.

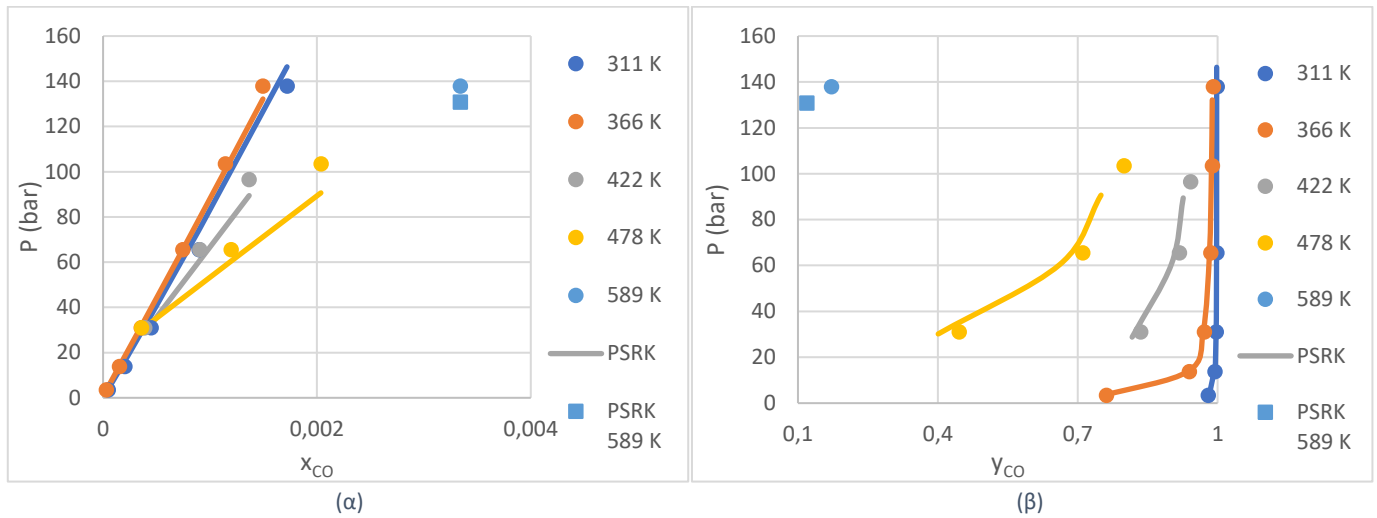
- Μίγμα  $CO-H_2O$

Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού για το μίγμα  $CO-H_2O$  και η πρόβλεψη του μοντέλου PSRK σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



Σχήμα II-9. Πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού και πρόβλεψη του μοντέλου PSRK σε διάφορες θερμοκρασίες για το μίγμα  $CO-H_2O$ .

Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, παρουσιάζονται τα ξεχωριστά διαγράμματα της πίεσης συναρτήσει του κλάσματος mole του CO στην υγρή και την ατμώδη φάση για το μοντέλο PSRK.



Σχήμα II-10. Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμένα αποτελέσματα με το μοντέλο PSRK για την πίεση συναρτήσει του κλάσματος mole του CO (α) στην υγρή και (β) στην ατμώδη φάση.

Όπως και για τα υπόλοιπα μίγματα, έτσι και για το μίγμα CO-H<sub>2</sub>O το μοντέλο PSRK περιγράφει ικανοποιητικά την ισορροπία ατμού-υγρού σε όλες τις θερμοκρασίες. Αντιθέτως, τα μοντέλα RKSMHV2 και Peng-Robinson οδηγούν σε υποεκτίμηση και υπερεκτίμηση της πίεσης ισορροπίας, αντίστοιχα. Για το λόγο αυτό δεν παρουσιάζονται τα διαγράμματα με τα μοντέλα αυτά.

## Παράρτημα III: Προδιαγραφές για την αρχική προσομοίωση της μονάδας PSA

Στο παράρτημα αυτό παρατίθενται όλα τα χαρακτηριστικά για την αρχική προσομοίωση της διεργασίας PSA με βάση το παράδειγμα του Aspen Adsorption H2PSA5Dyn.

Αρχικά, στον Πίνακα III-1 συνοψίζονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των κλινών προσρόφησης και τα χαρακτηριστικά των προσροφητικών μέσων.

Πίνακας III-1. Χαρακτηριστικά κλινών προσρόφησης και προσροφητικών μέσων [28].

	Ενεργός άνθρακας	Ζεόλιθος 5A
Ύψος στρώματος κλίνης, H (m)	0.5	0.5
Εσωτερική διάμετρος κλίνης, d <sub>bi</sub> (m)	0.01855	0.01855
Ακτίνα σωματιδίων, r <sub>p</sub> (m)	0.00115	0.00157
Πυκνότητα πληρωτικού κλίνης, ρ <sub>b</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	482	746
Πυκνότητα σωματιδίων, ρ <sub>p</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	850	1160
Πορώδες κλίνης, ε <sub>b</sub>	0.43	0.36
Ενδοσωματιδιακό πορώδες, ε <sub>p</sub>	0.61	0.65

Όπως περιγράφηκε στην Ενότητα 5.2, για τον υπολογισμό της ποσότητας κάθε συστατικού που προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού σε θερμοδυναμική ισορροπία χρησιμοποιείται το εκτεταμένο μοντέλο Langmuir-Freundlich. Το μοντέλο ισορροπίας αυτό παρέχεται από το Aspen Adsorption και για gCSS λειτουργία με το όνομα Loading Ratio Correlation 3. Οι ισόθερμες καμπύλες για κάθε συστατικό με βάση το μοντέλο αυτό δίνονται από την εξίσωση:

$$Q_i = \frac{(IP_{1i} + IP_{2i}T_s) \left( IP_{3i} \exp \left[ \frac{IP_{4i}}{T_s} \right] \right) (Py_i)^{IP_{5i} + IP_{6i}T_s}}{1 + \sum_k \left\{ \left( IP_{3k} \exp \left[ \frac{IP_{4k}}{T_s} \right] \right) (Py_k)^{IP_{5k} + IP_{6k}T_s} \right\}} \quad (\text{III-1})$$

Όπου:

Q<sub>i</sub>: η ποσότητα του συστατικού i που προσροφάται στη στερεή φάση (Solid phase loading, kmol/kg)

IP<sub>1i</sub> έως IP<sub>6i</sub>: ισόθερμες παράμετροι (Isothermal Parameters) του μοντέλου για το συστατικό i

T<sub>s</sub>: η θερμοκρασία του προσροφητικού μέσου σε K

P: η πίεση προσρόφησης

y<sub>i</sub>: το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i

Οι ισόθερμες παράμετροι που χρησιμοποιούνται για τα συστατικά του συστήματος και για τα δύο προσροφητικά μέσα φαίνονται στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας III-2. Ισόθερμες παράμετροι του μοντέλου ισορροπίας για το στρώμα ενεργού άνθρακα [28].

Στρώμα ενεργού άνθρακα	IP <sub>1</sub> (kmol/kg)	IP <sub>2</sub> (kmol/kg/K)	IP <sub>3</sub> (1/bar)	IP <sub>4</sub> (K)	IP <sub>5</sub> (-)	IP <sub>6</sub> (-)
CH <sub>4</sub>	0.02386	-5.621E-05	0.003478	1159	1.618	-248.9
CO	0.03385	-9.072E-05	2.311E-04	1751	3.053	-654.4
H <sub>2</sub>	0.016943	-2.100E-05	6.250E-05	1229	0.98	43.03
CO <sub>2</sub>	0.028797	-7.000E-05	0.01	1030	0.999	-37.04
N <sub>2</sub>	0.001644	-7.300E-07	0.0545	326	0.908	0.991

Πίνακας III-3. Ισόθερμες παράμετροι του μοντέλου ισορροπίας για το στρώμα ζεόλιθου 5A [28].

Στρώμα ζεόλιθου 5A	IP <sub>1</sub> (kmol/kg)	IP <sub>2</sub> (kmol/kg/K)	IP <sub>3</sub> (1/bar)	IP <sub>4</sub> (K)	IP <sub>5</sub> (-)	IP <sub>6</sub> (-)
CH <sub>4</sub>	0.005833	-1.192E-05	6.507E-04	1731	0.82	53.15
CO	0.011845	-3.130E-05	0.0202	763	3.823	-931.3
H <sub>2</sub>	0.004314	-1.060E-05	0.002515	458	0.986	43.03
CO <sub>2</sub>	0.01003	-1.858E-05	1.578E-04	207	-5.648	2098
N <sub>2</sub>	0.004813	-6.680E-06	5.695E-04	1531	0.842	-7.467

Επιπλέον, ο ρυθμός μεταφοράς μάζας περιγράφεται από ένα μοντέλο με γραμμική εξάρτηση από την κινούσα δύναμη (Linear Driving Force, LDF) με ένα ενιαίο συντελεστή μεταφοράς μάζας. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η κινούσα δύναμη είναι συνάρτηση της ποσότητας κάθε συστατικού *i* που δεσμεύεται στη στερεή φάση ( $Q_i$ ). Έτσι, στο Aspen Adsorption επιλέγεται το κινητικό μοντέλο «Lumped Linear Driving Force». Η εξίσωση του μοντέλου μεταφοράς μάζας είναι:

$$\frac{dQ_i}{dt} = k_{si}(Q_i - Q_i^*) \quad (\text{III-2})$$

Όπου:

$Q_i^*$ : η ποσότητα του συστατικού *i* που προσροφάται στη στερεή φάση στην ισορροπία (Equilibrium solid loading, kmol/kg)

$k_{si}$ : ο συντελεστής μεταφοράς μάζας στη στερεή φάση για το συστατικό *i* (1/s)

Οι συντελεστές μεταφοράς μάζας του μοντέλου για κάθε συστατικό και προσροφητικό μέσο δίνονται στον Πίνακα III-4.

Πίνακας III-4. Συντελεστές μεταφοράς μάζας κινητικού μοντέλου [28].

Συντελεστής μεταφοράς μάζας, $k_s$ (1/s)		
	Στρώμα ενεργού άνθρακα	Στρώμα ζεόλιθου 5A
CH <sub>4</sub>	0.195	0.147
CO	0.15	0.063
H <sub>2</sub>	0.7	0.7
CO <sub>2</sub>	0.036	0.014
N <sub>2</sub>	0.261	0.099

Ακόμη, οι τιμές για τις θερμότητες προσρόφησης των συστατικών που υπεισέρχονται στο ισοζύγιο ενέργειας για τη στερεή φάση δίνονται στον Πίνακα III-5.

Πίνακας III-5. Θερμότητες προσρόφησης συστατικών στην στερεή φάση [63].

	Θερμότητα προσρόφησης, $\Delta H$ (MJ/kmol)
CH <sub>4</sub>	-22.175
CO	-20.92
H <sub>2</sub>	-20
CO <sub>2</sub>	-11.715

<b>N<sub>2</sub></b>	<b>-20</b>
----------------------	------------

Τέλος, στον Πίνακα III-6 παρουσιάζονται οι συντελεστές των βαλβίδων και η χρονική διάρκεια κάθε σταδίου με βάση το παράδειγμα του Aspen Adsorption.

Πίνακας III-6. Αρχικές τιμές συντελεστών βαθμίδων με βάση το παράδειγμα του Aspen Adsorption.

	Στάδιο 1	Στάδιο 2	Στάδιο 3	Στάδιο 4	Στάδιο 5	Στάδιο 6
Περιγραφή	Συμπίεση κλίνης 1, Αποσυμπίεση κλίνης 2	Προσρόφηση κλίνης 1, Καθαρισμός κλίνης 2	Εξισορρόπηση των πιέσεων	Αποσυμπίεση κλίνης 1, Συμπίεση κλίνης 2	Καθαρισμός κλίνης 1, Προσρόφηση κλίνης 2	Εξισορρόπηση των πιέσεων
Διάρκεια (s)	30	40	140	30	40	140
VF	1	1	1	1	1	1
VF1	2 (2e-5 kmol/s/bar)	2 (2e-5 kmol/s/bar)	0	0	0	0
VF2	0	0	0	2 (2e-5 kmol/s/bar)	2 (2e-5 kmol/s/bar)	0
VPurge	0	2 (1.8 e-7 kmol/s/bar)	2 (1.8 e-7 kmol/s/bar)	0	2 (1.8 e-7 kmol/s/bar)	2 (1.8 e-7 kmol/s/bar)
VP	1	1	1	1	1	1
VP1	0	3 (5e-8 kmol/s)	0	0	0	0
VP2	0	0	0	0	3 (5e-8 kmol/s)	0
VW	1	1	1	1	1	1
VW1	0	0	0	2 (1e-5 kmol/s/bar)	2 (1e-5 kmol/s/bar)	0
VW2	2 (1e-5 kmol/s/bar)	2 (1e-5 kmol/s/bar)	0	0	0	0

## Βιβλιογραφία

- [1] Climate Change: Vital Signs of the Planet, Climate Change: Vital Signs of the Planet. (n.d.). <https://climate.nasa.gov/> (accessed August 24, 2023).
- [2] The Future of Hydrogen for G20. Seizing today's opportunities, Report Prepared by the IEA for the G20, Japan. (2019) 203.
- [3] A.G.A. Verdade, THE POTENTIAL OF ASPEN ADSORPTION™ SOFTWARE PACKAGE TO SIMULATE PRESSURE SWING ADSORPTION UNITS, (n.d.).
- [4] A. Zapantis, Blue Hydrogen, Global CCS Institute. (2021) 26.
- [5] International Energy Agency, Global Hydrogen Review 2021, OECD, 2021. <https://doi.org/10.1787/39351842-en>.
- [6] F. Dawood, M. Anda, G.M. Shafiullah, Hydrogen production for energy: An overview, *International Journal of Hydrogen Energy*. 45 (2020) 3847–3869. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>.
- [7] A.O. Oni, K. Anaya, T. Giwa, G. Di Lullo, A. Kumar, Comparative assessment of blue hydrogen from steam methane reforming, autothermal reforming, and natural gas decomposition technologies for natural gas-producing regions, *Energy Conversion and Management*. 254 (2022) 115245. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115245>.
- [8] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, *Catalysis Today*. 139 (2009) 244–260. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>.
- [9] D. Jakobsen, V. Åtland, Concepts for Large Scale Hydrogen Production, (n.d.) 145.
- [10] M. Ashrafi, C. Pfeifer, T. Pröll, H. Hofbauer, Experimental Study of Model Biogas Catalytic Steam Reforming: 2. Impact of Sulfur on the Deactivation and Regeneration of Ni-Based Catalysts, *Energy Fuels*. 22 (2008) 4190–4195. <https://doi.org/10.1021/ef8000828>.
- [11] C. Antonini, K. Treyer, A. Streb, M. van der Spek, C. Bauer, M. Mazzotti, Hydrogen production from natural gas and biomethane with carbon capture and storage – A techno-environmental analysis, *Sustainable Energy Fuels*. 4 (2020) 2967–2986. <https://doi.org/10.1039/D0SE00222D>.
- [12] Low-temperature steam conversion of flare gases for various applications | Elsevier Enhanced Reader, (n.d.). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.189>.
- [13] Three-step macrokinetic model of butane and propane steam conversion to methane-rich gas - Uskov - 2019 - *International Journal of Chemical Kinetics* - Wiley Online Library, (n.d.). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/kin.21304> (accessed August 29, 2022).
- [14] V.B. Ilyin, R.E. Yakovenko, D.M. Belashov, N.D. Zemlyakov, A.P. Savost'yanov, Thermodynamic Study of Associated Petroleum Gas Reforming to Methane, *Pet. Chem*. 59 (2019) 641–649. <https://doi.org/10.1134/S0965544119060100>.
- [15] S. Natesakhawat, Investigation of active sites and reaction networks in catalytic hydrogen production: steam reforming of lower alkanes and the water-gas shift reaction, The Ohio State University, 2005.
- [16] S.I. Uskov, D.I. Potemkin, L.V. Enikeeva, P.V. Snytnikov, I.M. Gubaydullin, V.A. Sobyanin, Propane Pre-Reforming into Methane-Rich Gas over Ni Catalyst: Experiment and Kinetics Elucidation via Genetic Algorithm, *Energies*. 13 (2020) 3393. <https://doi.org/10.3390/en13133393>.
- [17] U.I. Amran, A. Ahmad, M.R. Othman, Life Cycle Assessment of Simulated Hydrogen Production by Methane Steam Reforming, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*. (2017) 9.
- [18] J. Xu, G.F. Froment, Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics, *AIChE J*. 35 (1989) 88–96. <https://doi.org/10.1002/aic.690350109>.
- [19] A.R. Smith, J. Klosek, A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes, *Fuel Processing Technology*. 70 (2001) 115–134. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00131-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00131-X).
- [20] M. Zahedi nezhad, S. Rowshanzamir, M.H. Eikani, Autothermal reforming of methane to synthesis gas: Modeling and simulation, *International Journal of Hydrogen Energy*. 34 (2009) 1292–1300. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.091>.



- [21] Y. Yan, D. Thanganadar, P.T. Clough, S. Mukherjee, K. Patchigolla, V. Manovic, E.J. Anthony, Process simulations of blue hydrogen production by upgraded sorption enhanced steam methane reforming (SE-SMR) processes, *Energy Conversion and Management*. 222 (2020) 113144. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113144>.
- [22] J.C. Molburg, R.D. Doctor, *Hydrogen from Steam-Methane Reforming with CO<sub>2</sub> Capture*, (n.d.) 22.
- [23] Η. Νικολαΐδης, Προσομοίωση της διεργασίας απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από απαέρια ηλεκτροπαραγωγικών μονάδων, (2013).
- [24] Δ. Πλακιάς, Προσομοίωση της διεργασίας απομάκρυνσης όξινων αερίων από φυσικό αέριο και απαέρια καύσης, (2019).
- [25] K. Liu, C. Song, V. Subramani, *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies* | Wiley, Wiley.Com. (n.d.). <https://www.wiley.com/en-us/Hydrogen+and+Syngas+Production+and+Purification+Technologies-p-9780471719755> (accessed August 2, 2022).
- [26] M. Voldsund, K. Jordal, R. Anantharaman, Hydrogen production with CO<sub>2</sub> capture, *International Journal of Hydrogen Energy*. 41 (2016) 4969–4992. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.009>.
- [27] V.D. Pratiwi, J. Juwari, R. Handogo, Simulation of Hydrogen Purification using Two Bed System Pressure Swing Adsorption, *IJPS*. 0 (2017) 14. <https://doi.org/10.12962/j23546026.y2017i2.2272>.
- [28] J.-G. Jee, M.-B. Kim, C.-H. Lee, Adsorption Characteristics of Hydrogen Mixtures in a Layered Bed: Binary, Ternary, and Five-Component Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 868–878. <https://doi.org/10.1021/ie0005046>.
- [29] J. Xiao, Y. Peng, P. Bénard, R. Chahine, Thermal effects on breakthrough curves of pressure swing adsorption for hydrogen purification, *International Journal of Hydrogen Energy*. 41 (2016) 8236–8245. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.126>.
- [30] M. Luberti, H. Ahn, Review of Polybed pressure swing adsorption for hydrogen purification, *International Journal of Hydrogen Energy*. 47 (2022) 10911–10933. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.147>.
- [31] T. Holderbaum, J. Gmehling, PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UIVIFAC, (n.d.).
- [32] S. Horstmann, A. Jabłoniec, J. Krafczyk, K. Fischer, J. Gmehling, PSRK group contribution equation of state: comprehensive revision and extension IV, including critical constants and  $\alpha$ -function parameters for 1000 components, *Fluid Phase Equilibria*. 227 (2005) 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.11.002>.
- [33] H.K. Hansen, P. Rasmussen, A. Fredenslund, M. Schiller, J. Gmehling, Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension, ACS Publications. (2002). <https://doi.org/10.1021/ie00058a017>.
- [34] Aspen Physical Property System - Physical Property Models, (n.d.). <https://www.yumpu.com/en/document/read/6669382/aspen-physical-property-system-physical-property-models> (accessed October 11, 2022).
- [35] B.D. Djordjevi, M.L. Kijevanin, J.P. Orlovi, Mixing rules for excess free energy models, (n.d.).
- [36] Α.Θ. ΠΑΠΑΙΩΑΝΝΟΥ, ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ, ΘΕΩΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ, ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ, ΤΟΜΟΣ ΙΙΙ, n.d.
- [37] Α.Θ. ΠΑΠΑΙΩΑΝΝΟΥ, ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ, ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΚΑΙ ΝΟΜΟΙ-ΚΑΘΑΡΕΣ ΟΥΣΙΕΣ, ΤΟΜΟΣ Ι, n.d.
- [38] A. Valtz, A. Chapoy, C. Coquelet, P. Paricaud, D. Richon, Vapour-liquid equilibria in the carbon dioxide-water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2K, *Fluid Phase Equilibria*. 226 (2004) 333–344. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.10.013>.
- [39] S.-X. Hou, G.C. Maitland, J.P.M. Trusler, Measurement and modeling of the phase behavior of the (carbon dioxide+water) mixture at temperatures from 298.15K to 448.15K, *The Journal of Supercritical Fluids*. 73 (2013) 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.11.011>.

- [40] G. Müller, E. Bender, G. Maurer, Das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht des ternären Systems Ammoniak-Kohlendioxid-Wasser bei hohen Wassergehalten im Bereich zwischen 373 und 473 Kelvin, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*. 92 (1988) 148–160. <https://doi.org/10.1002/bbpc.198800036>.
- [41] P.C. Gillespie, G.M. Wilson, Vapor-liquid equilibrium data on water-substitute gas components: N/sub 2/-H/sub 2/O, H/sub 2/-H/sub 2/O, CO-H/sub 2/O, H/sub 2/-CO-H/sub 2/O, and H/sub 2/S-H/sub 2/O, Wilco Research Co., Provo, UT (USA), 1980. <https://doi.org/10.2172/6782591>.
- [42] DeVaney, W.; Berryman, J.M.; Kao, P.L.; Eakin, B., High temperature V-L-E measurements for substitute gas components No. RR-30 High Temperature V-L-E Measurements for Substitute Gas Components, Gas Processors Association. (1978).
- [43] R. Dohrn, G. Brunner, Phase equilibria in ternary and quaternary systems of hydrogen, water and hydrocarbons at elevated temperatures and pressures., *Fluid Phase Equilibria*. 29 (1986) 535–544. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(86\)85052-X](https://doi.org/10.1016/0378-3812(86)85052-X).
- [44] M.G. Frost, E. Karakatsani, N. von Solms, D. Richon, G. Kontogeorgis, Vapor-Liquid Equilibrium of Methane with Water and Methanol. Measurements and Modeling, *Journal of Chemical & Engineering Data*. 59 (2014) 961–967. <https://doi.org/10.1021/je400684k>.
- [45] Kiepe J., Horstmann S., Fischer K., Gmehling J., Experimental Determination and Prediction of Gas Solubility Data for Methane + Water Solutions Containing Different Monovalent Electrolytes, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 42, 21, 5392–5398. (2003).
- [46] Chemical Formula Search, (n.d.). <https://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/> (accessed September 1, 2023).
- [47] D.P. TASSIOS, ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π, n.d.
- [48] Α. Βραχνός, ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΟΞΙΝΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΑΛΚΑΝΟΛΑΜΙΝΩΝ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ, (2007).
- [49] C.-C. Chen, H.I. Britt, J.F. Boston, L.B. Evans, Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems, *AIChE Journal*. 28 (1982) 588–596. <https://doi.org/10.1002/aic.690280410>.
- [50] C.-C. Chen, L.B. Evans, A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems, *AIChE Journal*. 32 (1986) 444–454. <https://doi.org/10.1002/aic.690320311>.
- [51] B. Mock, L.B. Evans, C.-C. Chen, Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems, *AIChE Journal*. 32 (1986) 1655–1664. <https://doi.org/10.1002/aic.690321009>.
- [52] J. Austgen, A model of vapor-liquid equilibria for acid gas-alkanolamine-water systems, Austin, TX (US); Univ. of Texas, 1989. <https://www.osti.gov/biblio/6346766> (accessed April 5, 2023).
- [53] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE Journal*. 14 (1968) 135–144. <https://doi.org/10.1002/aic.690140124>.
- [54] Redlich-Kwong EOS (1949), (n.d.). [https://www.e-education.psu.edu/png520/m10\\_p4.html](https://www.e-education.psu.edu/png520/m10_p4.html) (accessed September 14, 2023).
- [55] H.H. Faheem, H.U. Tanveer, Syed.Z. Abbas, F. Maqbool, Comparative study of conventional steam-methane-reforming (SMR) and auto-thermal-reforming (ATR) with their hybrid sorption enhanced (SE-SMR & SE-ATR) and environmentally benign process models for the hydrogen production, *Fuel*. 297 (2021) 120769. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120769>.
- [56] Comparative exergy analysis of chemical looping combustion thermally coupled and conventional steam methane reforming for hydrogen production | Elsevier Enhanced Reader, (n.d.). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.040>.
- [57] Water, (n.d.). <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Mask=4&Type=ANTOINE&Plot=on> (accessed September 3, 2023).
- [58] S. Freguia, Modeling of CO<sub>2</sub> Removal from Flue Gases with Monoethanolamine, The University of Texas, 2002.

- [59] B.R.W. Pinsent, L. Pearson, F.J.W. Roughton, The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions, *Trans. Faraday Soc.* 52 (1956) 1512–1520. <https://doi.org/10.1039/TF9565201512>.
- [60] H. Hikita, S. Asai, H. Ishikawa, M. Honda, The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method, *The Chemical Engineering Journal*. 13 (1977) 7–12. [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(77\)80002-6](https://doi.org/10.1016/0300-9467(77)80002-6).
- [61] J. Lee, H. Park, S. Yun, J.-K. Kim, Energetic and economic analysis of absorption-based CO<sub>2</sub> capture integrated hydrogen production processes – Retrofit perspective, *Journal of Cleaner Production*. 405 (2023) 136955. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136955>.
- [62] N. Ramachandran, A. Aboudheir, R. Idem, P. Tontiwachwuthikul, Kinetics of the Absorption of CO<sub>2</sub> into Mixed Aqueous Loaded Solutions of Monoethanolamine and Methyldiethanolamine, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 2608–2616. <https://doi.org/10.1021/ie0505716>.
- [63] J. Yang, C.-H. Lee, J.-W. Chang, Separation of Hydrogen Mixtures by a Two-Bed Pressure Swing Adsorption Process Using Zeolite 5A, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 2789–2798. <https://doi.org/10.1021/ie960728h>.
- [64] G.P. Towler, R.K. Sinnott, *Chemical engineering design: principles, practice and economics of plant and process design*, Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2019.
- [65] Cost Indices – Towering Skills, (n.d.). <https://toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices/> (accessed August 3, 2023).
- [66] S. Pillot, L. Coudreuse, Hydrogen-induced disbonding and embrittlement of steels used in petrochemical refining, in: *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies*, Elsevier, 2012: pp. 51–93. <https://doi.org/10.1533/9780857093899.1.51>.
- [67] N.E. Flø, L. Faramarzi, F. Iversen, E.R. Kleppe, B. Graver, H.N. Bryntesen, K. Johnsen, Assessment of material selection for the CO<sub>2</sub> absorption process with aqueous MEA solution based on results from corrosion monitoring at Technology Centre Mongstad, *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 84 (2019) 91–110. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.02.004>.
- [68] Hydrogen Pressure Swing Adsorber (PSA) Mechanical Integrity Requirements, Asia Industrial Gases Association. AIGA 100/18 (n.d.).
- [69] K. Hou, R. Hughes, The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Chemical Engineering Journal*. 82 (2001) 311–328. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00367-3](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00367-3).
- [70] C.P.P. Singh, D.N. Saraf, Simulation of High-Temperature Water-Gas Shift Reactors, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 16 (1977) 313–319. <https://doi.org/10.1021/i260063a012>.
- [71] E. Simoes Van-Dal, C. Bouallou, Design and simulation of a methanol production plant from CO<sub>2</sub> hydrogenation, *Journal of Cleaner Production*. 57 (2013) 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.06.008>.
- [72] Natural Gas Primary Steam Reforming Tubular Reforming Catalyst - Buy Tubular Catalyst, Steam Reforming Catalyst, Heavy Natural Gas Steam Reforming Catalyst Product on Alibaba.com, (n.d.). [https://www.alibaba.com/product-detail/Natural-Gas-Primary-Steam-Reforming-Tubular\\_1600849262907.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_image.573711c0uKhU](https://www.alibaba.com/product-detail/Natural-Gas-Primary-Steam-Reforming-Tubular_1600849262907.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_image.573711c0uKhU) Ly (accessed August 16, 2023).
- [73] Medium/high Temperature Gas Water Shift Catalyst, Medium High Temperature Wgs Catalyst Supplier, Manufacture - Buy Water Gas Shift Catalyst, Price Catalyst, Zeolite Product on Alibaba.com, (n.d.). [https://www.alibaba.com/product-detail/Medium-high-temperature-gas-water-shift\\_1600895549135.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_image.1ffe7e5bkKMMwU](https://www.alibaba.com/product-detail/Medium-high-temperature-gas-water-shift_1600895549135.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_image.1ffe7e5bkKMMwU) (accessed August 16, 2023).
- [74] Low Temperature Shift Catalyst - Buy Shift Catalyst, Low Temperature Catalyst, Catalyst Product on Alibaba.com, (n.d.). [https://www.alibaba.com/product-detail/Low-temperature-shift-catalyst\\_1727945766.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_image.7e4a5f37ZIZEPn](https://www.alibaba.com/product-detail/Low-temperature-shift-catalyst_1727945766.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_image.7e4a5f37ZIZEPn) (accessed August 16, 2023).

- [75] Mike, Monoethanolamine price index, Businessanalytiq. (2020).  
<https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/monoethanolamine-price-index/>  
(accessed August 10, 2023).
- [76] Customs Ruling HQ H064679 - Methyl Diethanolamine, (n.d.).  
[https://www.customsmobile.com/rulings/docview?doc\\_id=H064679](https://www.customsmobile.com/rulings/docview?doc_id=H064679) (accessed August 10, 2023).
- [77] Coal Based Granular Activated Carbon for Pressure-Swing Adsorption, Made-in-China.Com. (n.d.). <https://tipurun.en.made-in-china.com/product/XopmlCrThdGc/China-Coal-Based-Granular-Activated-Carbon-for-Pressure-Swing-Adsorption.html> (accessed August 8, 2023).
- [78] Zeolite Molecular Sieve 5A for Pressure Swing Adsorption, Made-in-China.Com. (n.d.).  
<https://ksource.en.made-in-china.com/product/mQVpaloUBGht/China-Zeolite-Molecular-Sieve-5A-for-Pressure-Swing-Adsorption.html> (accessed August 8, 2023).
- [79] Γ22 Επαγγελματικό | ΔΕΗ, (n.d.). <https://www.dei.gr/el/gia-tin-epixeirisi/revma/epaggelmaties-epixeiriseis/g22/> (accessed August 18, 2023).
- [80] Statistics | Eurostat, (n.d.).  
[https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/NRG\\_PC\\_203\\_\\_custom\\_7131798/default/table?lang=en](https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/NRG_PC_203__custom_7131798/default/table?lang=en) (accessed August 10, 2023).
- [81] S.A. Aromada, N.H. Eldrup, F. Normann, L.E. Øi, Techno-Economic Assessment of Different Heat Exchangers for CO<sub>2</sub> Capture, *Energies*. 13 (2020) 6315. <https://doi.org/10.3390/en13236315>.
- [82] S. Bray, Carbon Taxes in Europe, Tax Foundation. (2022).  
<https://taxfoundation.org/data/all/eu/carbon-taxes-in-europe-2022/> (accessed August 17, 2023).
- [83] E. Asen, Carbon Taxes in Europe, Tax Foundation. (2021).  
<https://taxfoundation.org/data/all/eu/carbon-taxes-in-europe-2021/> (accessed August 20, 2023).
- [84] Carbon Tax, (n.d.). <https://www.nccs.gov.sg/singapores-climate-action/Mitigation-Efforts/carbontax/> (accessed August 20, 2023).
- [85] D.B. Levin, L. Pitt, M. Love, Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application, *International Journal of Hydrogen Energy*. 29 (2004) 173–185.  
[https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(03\)00094-6](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(03)00094-6).
- [86] I.K. Kapdan, F. Kargi, Bio-hydrogen production from waste materials, *Enzyme and Microbial Technology*. 38 (2006) 569–582. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.09.015>.