



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**Το Διοξείδιο του Άνθρακα (CO₂) στη Ναυτιλία και οι
Τεχνικές Δέσμευσής του**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ελευθέριος Στ. Σταμουλόπουλος
A.M.: 02117085

Επιβλέπουσα: Κορωνάκη Ειρήνη
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα, 2024

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2023-2024 στον Τομέα Θερμότητας της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου. Αντικείμενο της εργασίας αποτέλεσε η Δέσμευση Διοξειδίου του Άνθρακα στη Ναυτιλία. Με την παρούσα διπλωματική εργασία ολοκληρώνεται η φοίτησή μου στη Σχολή των Μηχανολόγων Μηχανικών. Για την υλοποίηση της διπλωματικής εργασίας θέλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την καθηγήτρια Κορωνάκη Ειρήνη, η οποία ήταν υπεύθυνη κατά την εκπόνηση, για την ανάθεση και τη δυνατότητα ενασχόλησης με ένας τόσο ενδιαφέρον και επίκαιρο θέμα. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την άμεση ή έμμεση συμβολή τους στην ολοκλήρωση της διπλωματική εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το ζήτημα των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, λόγω των μεταβολών που διαπιστώνονται στο κλίμα, βρίσκεται στο επίκεντρο των πολιτικών που εφαρμόζονται ανά χώρα τα τελευταία χρόνια. Η συμβολή της ναυτιλίας στην εκπομπή των αερίων είναι πολύ σημαντική, καθώς είναι υπαίτια για το 3% της επιβάρυνσης. Σημαίνον αέριο που εκπέμπεται στη ναυτιλία είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο επιδρά στην υπερθέρμανση του πλανήτη σε ποσοστό 91%, μέγεθος πολύ υψηλό συγκριτικά με την ευθύνη που φέρουν τα υπόλοιπα εκπεμπόμενα αέρια.

Στόχος που ενθαρρύνεται ιδιαίτερος τα τελευταία χρόνια είναι η απανθρακοποίηση της ναυτιλίας. Προς την κατεύθυνση αυτή έχει υπάρξει η θέσπιση νομικών πλαισίων τόσο στην Ελλάδα όσο και παγκοσμίως καθώς και η παρότρυνση χρήσης εναλλακτικών καυσίμων, η αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και ο περιορισμός της κατανάλωσης ενέργειας. Τα τελευταία χρόνια κερδίζει σημαντικό έδαφος η υιοθέτηση μεθόδων δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα, η οποία μπορεί να λειτουργήσει υποστηρικτικά προς την ανάσχεση του φαινομένου της κλιματικής αλλαγής.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η επιστημονική έρευνα των τεχνολογιών που μπορούν να δεσμεύσουν το διοξείδιο του άνθρακα, έτσι ώστε να συλλεχθεί προτού εκλυθεί στο περιβάλλον. Τα κεφάλαια 1, 2 και 3 επικεντρώνονται στη συμβολή του διοξειδίου του άνθρακα στην παγκόσμια κλιματική αλλαγή και τη διόγκωση του φαινομένου του θερμοκηπίου και, επιπλέον, στις διακρατικές συμφωνίες που εφαρμόζονται προς την αντιμετώπιση του ζητήματος. Αναλύονται οι επιπτώσεις που έχουν δημιουργηθεί από την ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου και εξετάζονται τα αέρια που είναι υπεύθυνα. Επιπλέον, διερευνάται το νομοθετικό πλαίσιο που στοχεύει στην επίλυση του προβλήματος, ο επίσημος ρόλος που έχει το διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα και, κυρίως, οι επιπτώσεις, λόγω της ύπαρξής του στον τομέα της ναυτιλίας.

Στο 4 ο και 5 ο κεφάλαιο αναλύονται οι μέθοδοι που αφορούν στη συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα, τη μεταφορά και τη μακροχρόνια αποθήκευσή του. Παρουσιάζονται οι μέθοδοι για τη συλλογή του και το πλήθος των τεχνολογιών που έχουν αναπτυχθεί προς αυτή την κατεύθυνση. Αναλύονται οι τεχνολογίες: α) απορρόφησης, β) προσρόφησης, γ) χρήσης μεμβρανών, δ) χημικού κύκλου βρόγχου,

ε) μικροφυκών και στ) κρυογονικής. Στη συνέχεια, εκθέτονται έρευνες που έχουν υπάρξει σε παγκόσμιο επίπεδο, που επιβεβαιώνουν την εγκυρότητα αυτών των τεχνολογιών. Επίσης, περιγράφεται η διαδικασία μεταφοράς του με πλοία και αγωγούς και η τελική αποθήκευσή του, που περιλαμβάνει: α) τη γεωλογική αποθήκευση, β) την ανθρακοποίηση ορυκτών, γ) την ωκεανική αποθήκευση και δ) τη βιομηχανική χρήση.

Λέξεις κλειδιά:

Διοξείδιο του άνθρακα, Ναυτιλία, Τεχνολογίες δέσμευσης, Αποθήκευση, Μεταφορά, Κλιματική αλλαγή, Αέρια του θερμοκηπίου

ABSTRACT

The issue of greenhouse gas emissions is at the center of the policies implemented by each country in recent years, due to the changes observed in the climate. The contribution of shipping to the gas emissions is very significant, as it is responsible for 3% of the burden. The most important gas emitted by shipping is carbon dioxide, which contributes to global warming at a rate of 91%, a very high percentage compared to the responsibility of other emitted gases.

The decarbonization of shipping is a goal particularly encouraged in recent years. The establishment of legal frameworks both in Greece and worldwide has been in this direction, as well as encouraging the use of alternative fuels, utilizing renewable energy sources and limiting energy consumption. In recent years, the implementation of carbon dioxide capture methods has gained significant ground, which can work in support of curbing the effect on climate change.

The purpose of this dissertation is the scientific research of technologies that can capture carbon dioxide, so that it can be collected before it is released to the environment. Chapters 1, 2, and 3 focus on the contribution of carbon dioxide to global climate change and the constantly growing problem of global warming, and on the international agreements implemented to address the issue, as well. The effects created by the increase of the greenhouse effect are analyzed and the gases responsible are examined. In addition, the legislative framework aimed at solving the problem, the harmful role of carbon dioxide in the atmosphere and, above all, the effects due to its existence in the shipping sector are explored.

In chapters 4 and 5 the methods referring to the concentration, transport and long-term storage of carbon dioxide are analyzed. The methods for its collection and the multitude of technologies that have been developed in this direction are presented. The technologies that are analyzed are: a) absorption, b) adsorption, c) use of membranes, d) chemical loop cycle, e) microalgae and f) cryogenics. Furthermore, researches that have already existed globally are presented, confirming the validity of these technologies. The process of transporting it by ships and pipelines is also described, along with its final storage, which includes: a) geological storage, b) mineral carbonation, c) oceanic storage and d) industrial use.

Keywords:

Carbon dioxide, Shipping, Capture technologies, Storage, Transport, Climate change,
Greenhouse gases

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
ABSTRACT	6
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή	10
Κεφάλαιο 2. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου (Greenhouse Effect)	12
2.1. Ορισμός.....	12
2.2. Αέρια που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου.....	13
2.3. Οι αρνητικές συνέπειες του φαινομένου του θερμοκηπίου.....	15
2.4. Η αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής σε πρακτικό επίπεδο	16
2.4.1 Σύμβαση-Πλαίσιο του ΟΗΕ.....	16
2.4.2 Το Πρωτόκολλο του Κιότο.....	17
2.4.3 Η τροποποίηση της Ντόχα.....	19
2.4.4 Η συμφωνία του Παρισιού.....	20
2.4.5 Ισχύουσα νομοθεσία.....	21
Κεφάλαιο 3. Το αποτύπωμα του άνθρακα CO₂	24
3.1 Ατμοσφαιρική ρύπανση στη ναυτιλία.....	27
3.2 Το CO ₂ στη ναυτιλία.....	29
Κεφάλαιο 4. Δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα στη ναυτιλία	33
4.1 Προσεγγίσεις δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα.....	33
4.1.1 Προσέγγιση δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση.....	34
4.1.2 Προσέγγιση δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα πριν την καύση.....	35
4.1.3 Προσέγγιση δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με καύση οξυγόνου-καυσίμου .	36
4.2 Τεχνολογίες Δέσμευσης Διοξειδίου του Άνθρακα.....	37
4.2.1 Χημική Απορρόφηση	37
4.2.2 Προσρόφηση	44
4.2.3 Μεμβράνες	51
4.2.4 Χημικός Κύκλος Βρόγχου.....	56
4.2.5 Κρυογονική	57
4.2.6 Σύγκριση των τεχνολογιών δέσμευσης CO ₂	65
4.3 Ανακοινωμένα προγράμματα δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα στη ναυτιλία.....	68
4.4 Τεχνικές μελέτες αξιοποίησης δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα στα πλοία.....	69
Κεφάλαιο 5: Μεταφορά και αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα	74

5.1 Μεταφορά Διοξειδίου του Άνθρακα.....	74
5.1.1 Η συμβολή των πλοίων στη μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα.....	75
5.1.2 Η συμβολή των αγωγών στη μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα.....	83
5.2 Αποθήκευση Διοξειδίου του Άνθρακα.....	85
5.2.1 Γεωλογική Αποθήκευση.....	85
5.2.2 Ανθρακοποίηση Ορυκτών.....	87
5.2.3 Ωκεανική Αποθήκευση.....	89
5.2.4 Βιομηχανική Χρήση.....	90
Βιβλιογραφία.....	92

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

Οι προκλήσεις με τις οποίες βρίσκεται αντιμέτωπος ο πλανήτης, έρχονται όλο και πιο συχνά στο προσκήνιο. Τα ακραία καιρικά φαινόμενα, οι δασικές πυρκαγιές, οι κίνδυνοι από το λιώσιμο των πάγων, η αυξημένη θερμοκρασία του πλανήτη και οι συνεπακόλουθες επιπτώσεις που βιώνουν οι ανθρώπινες κοινωνίες, η γλωρίδα και η πανίδα έχουν έρθει στο επίκεντρο της έρευνας των επιστημόνων και των δραστικών μέτρων που εφαρμόζονται ανά χώρα.

Για την αποφυγή των περιβαλλοντικών επιπτώσεων έχει αποδειχθεί ότι η μείωση του διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα αποτελεί βασική προϋπόθεση. Έτσι, έχει τεθεί η ανάγκη ελάττωσης των παγκόσμιων εκπομπών του κατά 50% μέχρι το 2050. Βασικές ενέργειες που υλοποιούνται γι' αυτό το σκοπό είναι η αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων από την αιολική και την ηλιακή ενέργεια. Παρόλα αυτά, οι απαιτήσεις που έχουν τεθεί δεν μπορούν να εκπληρωθούν χωρίς περαιτέρω μέσα, καθώς υπάρχουν τομείς, όπως η τσιμεντοβιομηχανία, που δεν μπορούν να απεμπλακούν τελείως από τον άνθρακα.

Σήμερα κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος η ανάγκη υιοθέτησης έργων δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα. Η τεχνολογία δέσμευσης και αποθήκευσης του δεν είναι καινούρια, αλλά εφαρμόστηκε για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1970. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί στη βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου, σε μονάδες ηλεκτροπαραγωγής και διυλιστήρια, καθώς και στα πλοία. Στην Ανατολική Μεσόγειο αναπτύσσεται το πρώτο έργο δέσμευσης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα. Στόχος του είναι η μεταφορά CO₂ εντός της ελληνικής επικράτειας και άλλων κρατών, σε εξαντλημένα κοιτάσματα του Πρίνου. Για την περίπτωση εγχώριας μεταφοράς η διαδικασία θα πραγματοποιείται μέσω αγωγού, ενώ από άλλες χώρες με πλοία. Η ικανότητα αποθήκευσης στον Πρίνο μπορεί να φτάσει μέχρι τρία εκατομμύρια τόνους διοξειδίου του άνθρακα ετησίως. Παράλληλα, έχουν εντοπιστεί πέντε επιπλέον τοποθεσίες αποθήκευσης.

Για την κάλυψη των αναγκών απανθρακοποίησης πρέπει να εφαρμοστούν αυτές οι τεχνολογίες και στη ναυτιλία, καθώς η χρήση εναλλακτικών καυσίμων σ' αυτή δεν επαρκεί για μηδενικές εκπομπές ρύπων. Ήδη αναπτύσσεται σχετικό σύστημα δέσμευσης από την ERMA FIRST, που θα μπορέσει να εφαρμοστεί σε πλοία. Την

ανάδειξη αυτών των τεχνολογιών, ως μια αναγκαία λύση στην κλιματική αλλαγή, αποβλέπει η παρούσα διπλωματική εργασία.

Κεφάλαιο 2. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου (Greenhouse Effect)

2.1. Ορισμός

Η θεωρία της παγκόσμιας ανόδου της θερμοκρασίας διατυπώθηκε αρχικά από τον Arrhenius στα τέλη του 19^{ου} αιώνα. Ισχυρίστηκε ότι ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα επιφέρει την άνοδο της θερμοκρασίας του πλανήτη κατά 5°-6° C. Οι πιο πρόσφατες θεωρίες παραθέτουν στοιχεία κατά τα οποία οι αυξημένες συγκεντρώσεις των αερίων του θερμοκηπίου μπορούν να αυξήσουν την ταχύτητα μεταβολής του κλίματος. Αναμένεται ότι με το πέρας του 21^{ου} αιώνα, η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της γης θα είναι 1,4°-5,8° C [2].

Ο όρος «φαινόμενο του θερμοκηπίου» εισάχθηκε αρχικά τον 18^ο αιώνα. Τότε αναφερόταν ως ένα φυσικό γεγονός που συνέβαινε στην ατμόσφαιρα εξαιτίας των στοιχείων της. Ο όρος αυτός άρχισε να συνδέεται με την κλιματική αλλαγή και την επίδραση που έχει στο κλίμα, στα μέσα του 20^{ού} αιώνα, δηλαδή το 1950. Παρόλα αυτά, η ζωή στη γη, όπως την ξέρουμε, δε θα ήταν ίδια χωρίς την ύπαρξή του [4].

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι μια φυσική διαδικασία, που εξασφαλίζει τη ρύθμιση της θερμοκρασίας της γης. Συστατικά του περιβάλλοντος, που ονομάζονται «ίχνη αερίων», καθιστούν εφικτή την απορρόφηση της εξερχόμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας και στη συνέχεια εγκλωβίζουν τη θερμική ενέργεια μεταξύ επιφάνειας και ατμόσφαιρας. Τα «ίχνη αερίων», που καλούνται και αέρια του θερμοκηπίου, διασφαλίζουν τη μέση θερμοκρασία της γης. Στο ενδεχόμενο που το φαινόμενο δεν υπήρχε, η επιφάνεια της γης θα είχε θερμοκρασία χαμηλότερη από τη θερμοκρασία ψύχους. Ωστόσο, σε περίπτωση που υπάρξει άνοδος της συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου, η απορροφούμενη θερμική ακτινοβολία θα διογκωθεί και η μέση παγκόσμια θερμοκρασία θα οδηγηθεί σε αύξηση [4].

Τα συστατικά της ατμόσφαιρας που προκαλούν την άνοδο της θερμοκρασίας είναι τα εξής: το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το μεθάνιο (CH₄), τα οξείδια του Αζώτου (NO_x), το όζον (O₃), οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) και οι υδρατμοί. Το ποσοστό των υδρατμών δεν καθορίζεται τόσο από τις ανθρώπινες ενέργειες. Προκαλούνται κυρίως από τους ωκεανούς και την εξάτμιση που λαμβάνει χώρα. Τα υπόλοιπα συστατικά

εμφανίζουν σημαντική αύξηση στο ποσοστό τους ύστερα από τη βιομηχανική επανάσταση διαδικασία που επιτυγχάνεται μέσω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Μεγαλύτερο ρόλο στην εμφάνιση των αρνητικών συνεπειών του φαινομένου του θερμοκηπίου έχει το διοξείδιο του άνθρακα [3].

Από τα μέσα του 19ου αιώνα, και την εμφάνιση των βιομηχανικών κοινωνιών, έχει διαπιστωθεί πως το φαινόμενο του θερμοκηπίου άρχισε να αποκλίνει από τη φυσική του πορεία. Αυτό συμβαίνει γιατί στην ατμόσφαιρα φτάνουν όλα τα υποπροϊόντα που σχηματίζονται από τις αντιδράσεις καύσης των ορυκτών καυσίμων, ως επί το πλείστον το κάρβουνο και το πετρέλαιο, τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως. Στις μέρες μας, πλείστες ανθρώπινες δραστηριότητες συμβάλουν στην αυξημένη συγκέντρωση των αερίων του θερμοκηπίου. Έτσι, αυξάνεται η υπέρυθρη ακτινοβολία, η οποία παγιδεύεται στην ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα να ενισχύεται το φυσικό φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Με βάση αυτά καταλήγουμε πως θα υπάρχει αδιάκοπη αύξηση της θερμοκρασίας, αν δεν αντιμετωπίσουμε τη συνεχή αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Σε αντίθετη περίπτωση, το κλίμα μπορεί να κατευθυνθεί προς ένα ρευστό μέλλον. Η αύξηση αυτή οφείλεται στη ρύπανση της ατμόσφαιρας που προκύπτει από τα μεταφορικά μέσα, τις βιομηχανίες και τις μονάδες παραγωγής ενέργειας. Ακόμα, η αποψίλωση των δασών οδηγεί στην επιδείνωση του προβλήματος, καθώς μειώνεται έτσι η πρόσληψη των αερίων από τα φυτά.

2.2. Αέρια που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου

Οι υδρατμοί (H₂O)

Βασικότερο αέριο του θερμοκηπίου και υπεύθυνο για τα 2/3 της ύπαρξης του φυσικού φαινομένου, είναι οι υδρατμοί. Η λειτουργία τους έγκειται στο γεγονός ότι περιορίζουν τη θερμότητα που εκπέμπεται από τον πλανήτη και ύστερα τη μεταδίδουν σε κάθε κατεύθυνση. Με αυτόν τον τρόπο θερμαίνεται η γη. Οι ενέργειες των ανθρώπων δεν αυξάνουν τους ατμοσφαιρικούς υδρατμούς [1].

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂)

Το διοξείδιο του άνθρακα, ως ο σημαντικότερος παράγοντας του φαινομένου του θερμοκηπίου, λαμβάνοντας υπόψιν την ανθρώπινη παρέμβαση, συνιστά, περίπου, τα 4/5 των συνολικών εκπομπών αερίων, που επηρεάζουν το περιβάλλον, στις χώρες με ισχυρή βιομηχανική δραστηριότητα. Από τη βιομηχανική επανάσταση και μετέπειτα και την εμφάνιση της ενεργειακής κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων, τα ποσοστά εκπομπής CO₂ αυξήθηκαν έντονα. Το αποτέλεσμα ήταν η διαταραχή του παγκόσμιου κύκλου του άνθρακα και η θέρμανση του πλανήτη. Η υπερθέρμανση της γης μπορεί να επιδράσει κατά της υγείας των ζωντανών οργανισμών, να επηρεάσει τα μετεωρολογικά φαινόμενα, που συχνά είναι ακραία, να αυξήσει τη στάθμη της θάλασσας, να κατακερματιστούν δίκτυα υδροδότησης και να εμφανιστούν επιπτώσεις στις αγροτικές καλλιέργειες [1].

Το μεθάνιο (CH₄)

Το μεθάνιο έρχεται μετά το διοξείδιο του άνθρακα, ως προς το αντίκτυπό του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Στις χώρες όπου η παραγωγή βασίζεται στη βιομηχανία, αγγίζει το 15% των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Το μεθάνιο απελευθερώνεται από κτηνοτροφικές μονάδες, μονάδες ρυζοκαλλιέργειών και χώρων ταφής. Επίσης το μεθάνιο εκπέμπεται και μέσω φυσικών διαδικασιών από τους υγροτόπους, τους τερμίτες και τους ωκεανούς [1].

Το υποξείδιο του αζώτου (N₂O)

Για την ύπαρξη του υποξειδίου του αζώτου ευθύνονται τόσο φυσικοί όσο και ανθρώπινοι παράγοντες. Στη φύση εμφανίζεται από τους ωκεανούς, τα δάση και τα βακτήρια του εδάφους, ενώ η ανθρώπινη δραστηριότητα ενισχύει το φαινόμενο αξιοποιώντας αζωτούχα λιπάσματα, με την καύση ορυκτών καυσίμων και μέσω της επεξεργασίας λυμάτων. Το αέριο αυτό είναι υπαίτιο μόνο για το 6% της εμφάνισης του φαινομένου του θερμοκηπίου [1].

Οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs)

Οι χλωροφθοράνθρακες έχουν παραχθεί από τις ανάγκες των ανθρώπων και αξιοποιήθηκαν στην βιομηχανική παραγωγή. Είναι τα μοναδικά αέρια του

θερμοκηπίου που δεν βρίσκονται στη φύση. Το ποσοστό εκπομπής τους σε σχέση με τα υπόλοιπα αέρια φτάνει το 1,5% στις χώρες με βιομηχανική παραγωγή. Τα φθοριούχα αέρια του θερμοκηπίου χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες: α) τους υδροφθοράνθρακες, που αξιοποιούνται σε διεργασίες ψύξης, β) το εξαφθοριούχο θείο, το οποίο χρησιμοποιείται στην ηλεκτρονική βιομηχανία, γ) τους υπερφθοράνθρακες, που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτρονική βιομηχανία και στην κατασκευή αλουμινίου και δ) τους χλωροφθοράνθρακες, οι οποίοι έχουν αρνητικές συνέπειες στο στρώμα του όζοντος. Μετά το ψήφισμα του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ (1987), οι χλωροφθοράνθρακες παύονται να τίθενται προς χρήση [1].

2.3. Οι αρνητικές συνέπειες του φαινομένου του θερμοκηπίου

Το τελευταίο διάστημα έχουν διαπιστωθεί ιδιαίτερες μεταβολές στο κλίμα και στις μετεωρολογικές συνθήκες. Το αποτέλεσμα αυτό έχει αποδειχθεί ότι προέρχεται από τις επεμβάσεις των ανθρώπων και συνδέεται με τις ανοδικές τιμές των συγκεντρώσεων των αερίων του θερμοκηπίου. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται μια «ενίσχυση» του φαινομένου, για το οποίο οι έρευνες πρέπει να αφοσιωθούν, καθώς είναι υψίστης σημασίας ζήτημα και έχει σημαίνοντα ρόλο στη διαμόρφωση του μέλλοντος στη γη.

Οι μεταβολές που διαπιστώνονται στο κλίμα και συνδέονται με το φαινόμενο του θερμοκηπίου, έχουν επιδράσει σε όλες τις περιοχές του κόσμου και οι επιπτώσεις βρίσκονται σε πληθώρα πεδίων. Παραδείγματος χάριν, ο φυσικός κόσμος αντιμετωπίζει το πρόβλημα των υψηλών θερμοκρασιών, των ξηρασιών, των δασικών πυρκαγιών, των πλημμυρών και την ανοδική πορεία του υψομετρικού επιπέδου της θάλασσας. Επίσης, η κλιματική αλλαγή συνιστά απειλή ακόμα και για την υγεία των ανθρώπων, των ζώων και των φυτών [5].

Υψηλές θερμοκρασίες

Συνέπεια της κλιματικής αλλαγής είναι η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη. Συχνά παρατηρούνται πολύ υψηλές θερμοκρασίες, όπως οι καύσωνες. Κάτι τέτοιο μπορεί να επιδράσει αρνητικά, κυρίως σε ευάλωτα μέλη της κοινωνίας όπως οι ηλικιωμένοι, αλλά και στα υπόλοιπα μέλη. Επίσης, μπορούν να προκληθούν ζημιές

στις υποδομές και να επηρεαστούν υπηρεσίες που παράγονται από τη γεωργία και την κτηνοτροφία. Η Διακυβερνητική Επιτροπή για τις κλιματολογικές αλλαγές (International Panel on Climate Change - IPCC) εκτιμά ότι σε 100 χρόνια η άνοδος της θερμοκρασίας της γης θα κυμαίνεται από 3° C έως 6° C [5].

Ξηρασία και δασικές πυρκαγιές

Οι πυρκαγιές και οι ξηρασίες είναι φαινόμενα που παρατηρούνται όλο και συχνότερα τον τελευταίο καιρό και βρίσκονται σε άμεση συνάρτηση με τις αλλαγές που βιώνει το κλίμα. Όταν αντιμετωπίζεται ανεπάρκεια στη διαθεσιμότητα ύδατος, λόγω έλλειψης βροχοπτώσεων και της εξάτμισης των υδάτων, τότε εμφανίζονται ξηρασίες. Κάτι τέτοιο οδηγεί σε αρνητικές συνέπειες τις υποδομές μεταφορών, τη γεωργία, την ανάπτυξη της χλωρίδας και την εμφάνιση δασικών πυρκαγιών. Οι τόποι όπου εμφανίζονται δασικές πυρκαγιές πρόκειται να διευρυνθούν, με αποτέλεσμα όλο και περισσότερες περιοχές να κινδυνεύουν και οι πυρκαγιές να αυξηθούν [5].

Άνοδος τη στάθμης της θάλασσας

Στον 20^ο αιώνα διαπιστώθηκε αύξηση του υψομέτρου της θάλασσας και αυτή η διαδικασία επιταχύνθηκε περισσότερο τις τελευταίες δεκαετίες. Η ανοδική πορεία της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη συνέβαλε στη θερμική επέκταση των ωκεανών, συνεπώς και στην ανάδειξη αυτού του φαινομένου. Σε αυτή την κατεύθυνση βοηθητικά λειτουργούν και οι λιωμένοι πάγοι της Ανταρκτικής. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή, αναμένεται άνοδος της στάθμης της θάλασσας στην Ευρώπη από 60 μέχρι και 80 εκατοστά μέχρι το τέλος του 21^{ου} αιώνα. Το εν λόγω γεγονός συντελεί στον πολλαπλασιασμό πλημμυρών σε διάφορες περιοχές και μπορεί να δημιουργήσει επιπτώσεις για τους ανθρώπους, τη φύση και τις υποδομές μιας πόλης [5].

2.4. Η αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής σε πρακτικό επίπεδο

2.4.1 Σύμβαση-Πλαίσιο του ΟΗΕ

Σήμερα, είναι αποδεδειγμένο από τις επιστημονικές έρευνες ότι η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας, κατά τον 20^ο αιώνα, προέκυψε λόγω ανθρώπινων ενεργειών. Σε αυτό

το πλαίσιο και λόγω του αυξημένου αριθμού των καταστροφών που διαπιστώθηκαν εξαιτίας της υπερθέρμανσης του πλανήτη, έχουν υπάρξει παγκόσμιες δράσεις προς την εξομάλυνση αυτού του φαινομένου. Στην υιοθέτηση αυτών των δράσεων έχει στραφεί και το ενδιαφέρον της ναυτιλιακής κοινότητας.

Το Μάιο 1992 ιδρύθηκε η Σύμβαση-Πλαίσιο του ΟΗΕ για την Κλιματική Αλλαγή (UNFCCC – United Nations Framework Convention on Climate Change), η οποία έχει υπογραφεί από 195 χώρες. Η σύμβαση είναι το πρώτο διεθνές μέτρο που υιοθετήθηκε προκειμένου να επιλυθεί το πρόβλημα και ξεκίνησε να εφαρμόζεται από τον Μάρτιο του 1994 (Σύμβαση – Πλαίσιο των Η.Ε. για την Κλιματική Αλλαγή). Η διάταξη επιτάσσει όλες οι συμβαλλόμενες χώρες να δημιουργήσουν εθνικά προγράμματα που θα στοχεύουν σε πρακτικές που μπορούν να μειώσουν την απελευθέρωση των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα και έτσι να ανατραπούν οι επιπτώσεις, που αναφέρθηκαν και προηγουμένως, της κλιματικής αλλαγής [6].

Η γραμματεία του UNFCCC, ως τμήμα του ΟΗΕ, έχει το ρόλο της ενίσχυσης της διεθνούς υποστήριξης για την αποτροπή του κινδύνου της κλιματικής αλλαγής. Η γραμματεία βρίσκεται στη Βόννη, πόλη της βορειοδυτικής Γερμανίας, και εκεί εργάζονται περίπου 450 υπάλληλοι, από πολλές χώρες του κόσμου. Τα πρώτα χρόνια, η γραμματεία εστίασε στις διακρατικές διαπραγματεύσεις για την κλιματική αλλαγή και την αποτροπή της. Πλέον, στόχος της είναι η εφαρμογή της Σύμβαση-Πλαισίου, του Πρωτοκόλλου του Κιότο και της Συμφωνίας του Παρισιού, που αναλύονται στη συνέχεια, και συνεισφέρει στην αξιολόγηση πληροφοριών για την κλιματική αλλαγή [7].

2.4.2 Το Πρωτόκολλο του Κιότο

Για την αποφυγή των επιβλαβών αλλαγών λόγω της υπερθέρμανσης του πλανήτη, το 1997 υπογράφηκε το Πρωτόκολλο του Κιότο. Στην ουσία πρόκειται για μια διεθνή συμφωνία και σχετίζεται με τη Σύμβαση-Πλαίσιο των Ηνωμένων Εθνών. Το όνομά της προέρχεται από το Κιότο, που ήταν πρωτεύουσα της Ιαπωνίας. Αναγνωρίζοντας την ευθύνη των ανεπτυγμένων χωρών ως προς τη βιομηχανική τους παραγωγή και τις επακόλουθες επιπτώσεις στο κλίμα, το βάρος πέφτει κυρίως σε αυτές. Θα πρέπει υποχρεωτικά να υιοθετήσουν πολιτικές, οι οποίες θα καθιστούν δυνατή τη μείωση των

έξι (6) βασικών ρύπων – “ιχνών αερίων”. Τα αέρια αυτά είναι: 1) το διοξείδιο του άνθρακα, 2) το μεθάνιο, 3) το οξείδιο του αζώτου, 4) οι υδροφθοράνθρακες, 5) οι υπερφθοράνθρακες και 6) το εξαφθοριούχο θείο [8].

Στη διάσκεψη COP7 (Διάσκεψη των Μερών της Σύμβασης-Πλαισίου του ΟΗΕ για την Κλιματική Αλλαγή) που πραγματοποιήθηκε το 2001 τέθηκαν οι κανόνες εφαρμογής του Πρωτοκόλλου. Στόχος ήταν οι εκπομπές να μειωθούν τουλάχιστον κατά 5% τη χρονική περίοδο από το 2008 μέχρι το 2012, συγκριτικά με τα ποσοστά του 1990. Οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής απέρριψαν το Πρωτόκολλο και έτσι προέκυψε μια μεγάλη κρίση, διότι ευθύνονταν για, τουλάχιστον, το 25% των εκπομπών διεθνώς. Τελικά, το Πρωτόκολλο εφαρμόστηκε το 2005 μετά την επικύρωσή του από 177 χώρες για μια περίοδο μέχρι και το 2012. Οι συζητήσεις, για τις δράσεις που θα έπρεπε να υλοποιηθούν μετέπειτα, είχαν ήδη ξεκινήσει.

Η διεθνής ναυτιλία εξαιτίας του διεθνούς της χαρακτήρα δε ενσωματώθηκε στα εθνικά στοιχεία των απογραφών. Υπήρχε το πρόβλημα της κατανομής των εκπομπών του CO₂. Έτσι προτάθηκε αυτή η κατανομή να αποδοθεί στη χώρα πώλησης των καυσίμων αναλόγως της ποσότητας, στη χώρα αναχώρησης/προορισμού, στη χώρα του διαχειριστή, στη χώρα σημαίας και στη χώρα στη θαλάσσια επικράτεια της οποίας τα πράγματα συμβαίνουν. Σύμφωνα με άρθρο του Πρωτοκόλλου του Κιότο οι αναπτυγμένες χώρες οφείλουν να συνεργαστούν με τον IMO (International Maritime Organization), με στόχο οι ναυτιλιακές μεταφορές να μειώσουν τις εκπομπές. Ο IMO είναι ο οργανισμός του ΟΗΕ για τη ναυτιλία [9].

Το 2000 ο IMO παρουσιάζει την πρώτη μελέτη για τα αέρια του θερμοκηπίου και συστάθηκε ομάδα με ρόλο την εργασία επί του θέματος. Το 2003 η IMO συνομίλησε με τη MEPC (Marine Environment Protection Committee) για να καταβληθούν προσπάθειες μείωσης των εκπομπών του CO₂, καθώς θεωρείται το πιο σημαντικό αέριο του θερμοκηπίου που χρησιμοποιείται στη ναυτιλία. Τον Ιανουάριο το 2013, ύστερα από ουσιαστική πρόοδο, τέθηκαν σε ισχύ μέτρα που αφορούσαν όλα τα εμπορικά πλοία ανεξαρτήτως εθνικότητας του πλοιοκτήτη ή της σημαίας. Στόχος ήταν η ενεργειακή ανάπτυξη της ναυτιλίας, η μείωση των καυστικών ουσιών και η ανάπτυξη μεθόδων ελάττωσης του απελευθερωμένου CO₂.

Ο IMO είχε θέσει αρχικά ως στόχο μέχρι το 2030 να μειωθούν οι εκπομπές αερίων κατά 40% και μέχρι το 2050 κατά 70%. Η μείωση αφορούσε τα αντίστοιχα ποσοστά

που είχαν δηλωθεί το 2008. Ο IMO έχει προτείνει να παρθούν κάποιες πρωτοβουλίες για την επιτυχία αυτής της αποστολής:

- 1) Αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στα ωκεανοπόρα πλοία.
- 2) Αντικατάσταση των παραδοσιακών ναυτιλιακών καυσίμων από καθαρότερες εναλλακτικές λύσεις που θα εκπέμπουν λιγότερα αέρια θερμοκηπίου, όπως το υγροποιημένο φυσικό αέριο (LNG).
- 3) Ανάπτυξη σκαφών που θα είναι ενεργειακά αποδοτικότερα.
- 4) Αξιοποίηση του αργού ατμού σε φορτηγά πλοία.
- 5) Αξιοποίηση τεχνολογιών με σκοπό την αναβάθμιση της απόδοσης του καυσίμου.
- 6) Παροχή ενέργειας από την ξηρά, όταν τα πλοία είναι δεμένα στα λιμάνια, έτσι ώστε να σβήνουν τις μηχανές.
- 7) Υποστηρικτικά μέτρα για τη μετάβαση προς πρακτικές φιλικές προς το περιβάλλον.
- 8) Ελαχιστοποίηση των άδειων εμπορευματοκιβωτίων.
- 9) Εκπαίδευση επαγγελματιών της ναυτιλίας σε τεχνολογίες φιλικές προς το περιβάλλον.
- 10) Προώθηση της συνεργασίας μεταξύ κυβερνήσεων και βιομηχανιών [11].

2.4.3 Η τροποποίηση της Ντόχα

Στις 8 Δεκεμβρίου του 2012 πραγματοποιήθηκε στο Κατάρ η τροποποίηση της Ντόχα. Η τροποποίηση περιλάμβανε μια δεύτερη περίοδο δέσμευσης και θα διαρκούσε από το 2013 μέχρι το 2020. Αυτή περιελάμβανε:

- 1) Νέες δεσμεύσεις για τα Μέρη του Παραρτήματος I του Πρωτοκόλλου του Κιότο, τα οποία συμφώνησαν να αναλάβουν δεσμεύσεις για μια δεύτερη περίοδο που οριζόταν από την 1η Ιανουαρίου 2013 έως τις 31 Δεκεμβρίου 2020.
- 2) Στη δεύτερη περίοδο δέσμευσης, τα συμβαλλόμενα κράτη θα έπρεπε να αναθεωρήσουν τον κατάλογο που περιλαμβάνει τα αέρια του θερμοκηπίου (GHG).

- 3) Αλλαγές άρθρων του Πρωτοκόλλου του Κιότο για ζητήματα σχετικά με την πρώτη περίοδο εφαρμογής και ανανέωσή τους στην δεύτερη περίοδο [8].

Κατά την πρώτη περίοδο της δέσμευσης, τριάντα επτά (37) βιομηχανοποιημένα κράτη μαζί με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή εγγυήθηκαν ότι θα μειώσουν τα αέρια του θερμοκηπίου σε ποσοστό 5% σε σχέση με το 1990. Ωστόσο, τη δεύτερη περίοδο τα συμβαλλόμενα μέλη όφειλαν να μεταβάλλουν το ποσοστό αυτό σε 18% σε σχέση με το 1990. Δηλαδή, οι χώρες έθεσαν πιο φιλόδοξους στόχους στη δεύτερη περίοδο και δεσμεύτηκαν για μια εντονότερη προσπάθεια σε αυτό το πλαίσιο. Παρόλα αυτά, η σύνθεση των μελών της δεύτερης περιόδου δεν ήταν ίδια με την πρώτη [8].

2.4.4 Η συμφωνία του Παρισιού

Η συμφωνία του Παρισιού στηρίζεται και αυτή πάνω στη Σύμβαση-Πλαίσιο του ΟΗΕ. Για να εφαρμοστεί η συμφωνία, όρος ήταν η επικύρωση, αρχικά, κατ' ελάχιστον από 55 χώρες, οι οποίες θα έπρεπε να υπαίτιες για την εκπομπή του 55% των εκπομπών για το έτος 1990. Υπογράφηκε το 2015, άρχισε να εφαρμόζεται το 2016 και υιοθετήθηκε από 196 χώρες. Στόχος της συμφωνίας είναι η εφαρμογή μέτρων, έτσι ώστε η άνοδος της θερμοκρασίας να μην υπερβεί τους 2° C συγκριτικά με τη θερμοκρασία πριν τη βιομηχανική επανάσταση. Ωστόσο ενθαρρύνεται τα επίπεδα αύξησης να είναι κάτω των 1,5° C, διότι κάτι τέτοιο μπορεί να ελαττώσει ουσιαστικά τους κινδύνους από την κλιματική αλλαγή. Ο στόχος του ορίου των 1,5° C μπορεί να κατορθωθεί μόνο αν τα επίπεδα των αερίων του θερμοκηπίου κατευναστούν τουλάχιστον κατά 43% έως το 2030.

Η συμφωνία αποτελεί ορόσημο στην ανατροπή της κλιματικής αλλαγής, καθώς για πρώτη φορά όλα τα έθνη έρχονται σε συμφωνία μεταξύ τους για την καταπολέμηση του φαινομένου. Για την υλοποίησή της απαιτείται οικονομικός και κοινωνικός μετασχηματισμός βασισμένος στην επιστημονική έρευνα. Από το 2020 οι χώρες έχουν την υποχρέωση να παρουσιάζουν τα εθνικά σχέδια δράσης τους για το κλίμα, καλούμενα ως Εθνικά Καθορισμένες Συνεισφορές (NDCs) [10].

Στο συγκεκριμένο πλαίσιο είναι απαραίτητο να αναφέρουμε ότι υπάρχει και η συνεργασία μεταξύ των συμβαλλόμενων χωρών. Οι αναπτυγμένες χώρες έχουν αναλάβει το ρόλο παροχής οικονομικής ενίσχυσης σε χώρες λιγότερο ευνοημένες. Επίσης, δίνεται έμφαση στην ενίσχυση ικανοτήτων σχετιζόμενων με το κλίμα προς τις

αναπτυσσόμενες χώρες. Ενώ θα έπρεπε οι δράσεις προστασίας του περιβάλλοντος να εντατικοποιηθούν για την επίτευξη του στόχου, παρόλα αυτά ήδη έχουν υπάρξει λύσεις για τον περιορισμό της εμφάνισης των αερίων του θερμοκηπίου.

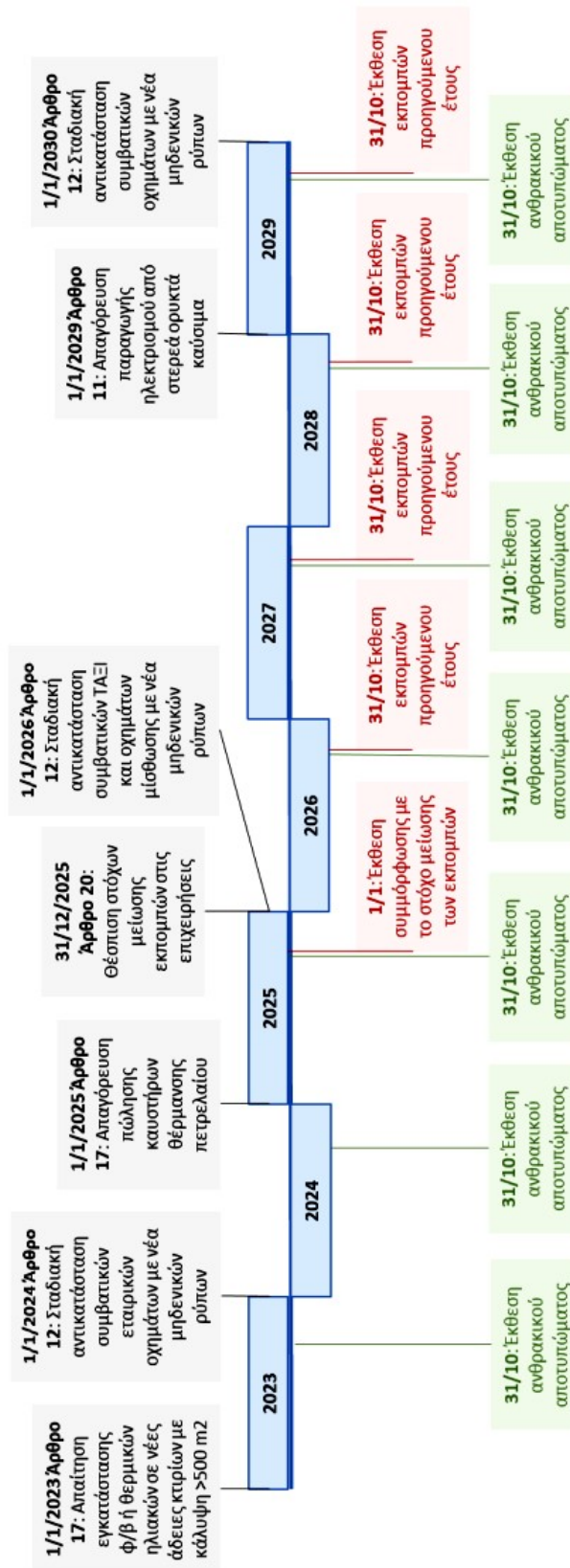
2.4.5 Ισχύουσα νομοθεσία

Η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ), με στόχο την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής, έχει θεσπίσει νομοθεσίες, που μπορούν να εξομαλύνουν τις εκπομπών αερίων, με αποτέλεσμα να αποτελεί πρωτοπορία στην παγκόσμια κλιματική διακυβέρνηση. Καθώς ο περιορισμένος στόχος του 2020 έχει επιτευχθεί, κάτι αντίστοιχο θα έπρεπε να γίνει και τα επόμενα χρόνια. Για το 2030 ο αρχικός στόχος ήταν η μείωση των εκπομπών κατά 40% συγκρίνοντας τις με τις τιμές του 1990. Παρόλα αυτά, το Δεκέμβρη του 2020 ο στόχος αναθεωρήθηκε και το ποσοστό μεταβλήθηκε σε τουλάχιστον 55%. Έτσι, θεσπίζεται ο Ευρωπαϊκός Κλιματικός Νόμος, με στόχο την κλιματική ουδετερότητα, που επιβάλλει την αναμόρφωση της οικονομίας της Ευρώπης. Εκτός από τις μεταβολές που θα πρέπει να υπάρξουν στον οικονομικό τομέα, υπάρχει η θέληση, έτσι ώστε και οι ίδιοι οι πολίτες και οι οργανισμοί να κινητοποιηθούν προς ενέργειες ωφέλιμες για το κλίμα. Ο νόμος περιλαμβάνει, επιπλέον, την αναγκαιότητα διατήρησης και επέκτασης των φυσικών καταβολών των δασών, των εδαφών, των γεωργικών εκτάσεων και των υγροτόπων, καθώς, επίσης, την επέκταση των τεχνολογιών απορρόφησης άνθρακα [21].

Για να υλοποιηθούν οι στόχοι του ευρωπαϊκού νόμου έχει δημιουργηθεί το πακέτο «Fit for 55» που ενσωματώνεται από ένα σύνολο προτάσεων. Αυτές περιλαμβάνουν αυξημένη ενεργειακή αποδοτικότητα, δημιουργία πράσινων κτηρίων, μετάβαση προς αέρια που εκπέμπουν χαμηλά ποσοστά άνθρακα, μετατόπιση προς οικολογικά οχήματα, οικονομική χρηματοδότηση επιχειρήσεων, αναθεώρηση της φορολογίας στον τομέα της ενέργειας, ενθάρρυνση στη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, μείωση του μεθανίου και καθιέρωση μιας μέγιστης ποσότητας αερίων του θερμοκηπίου που μπορούν να απελευθερώνονται από τις βιομηχανίες [23].

Ύστερα από τον Ευρωπαϊκό Κλιματικό Νόμο που κατοχύρωσε η Ε.Ε., πολλά κράτη-μέλη της Ε.Ε. κινήθηκαν προς αυτή την κατεύθυνση. Έτσι, και η Ελλάδα προχώρησε στη θέσπιση νόμου. Η ονομασία του είναι Εθνικός Κλιματικός Νόμος 4936/2022 και στόχο έχει να διασφαλιστεί η κλιματική ουδετερότητα μέχρι το 2050. Σε εθνικό

επίπεδο μέχρι το 2030 θα πρέπει ελαττωθούν οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά 55% σε σχέση με το 1990 και το 2040 το ποσοστό να αυξηθεί σε 80%. Οι πολιτικές που υιοθετεί ο νόμος αφορούν τους τομείς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, τον τομέας των μεταφορών, τις βιομηχανικές εγκαταστάσεις, τα κτήρια, τη γεωργία, τη κτηνοτροφία, τα απόβλητα και τη δασοπονία. Μερικές από τις δράσεις είναι τα στερεά καύσιμα να μη χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, τη μετάβαση σε οχήματα μηδενικών ρύπων, τη χρήση φωτοβολταϊκών και την απαγόρευση καυστήρων πετρελαίου θέρμανσης. Ακόμα οι επιχειρήσεις οφείλουν να αναφέρουν τον ετήσιο ισολογισμό άνθρακα [22]. Στο παρακάτω χρονοδιάγραμμα φαίνονται οι υποχρεώσεις που θα πρέπει να εφαρμοστούν:



Εικόνα 1 – Χρονοδιάγραμμα υποχρεωτικής μείωσης διοξειδίου του άνθρακα στην Ελλάδα [22]

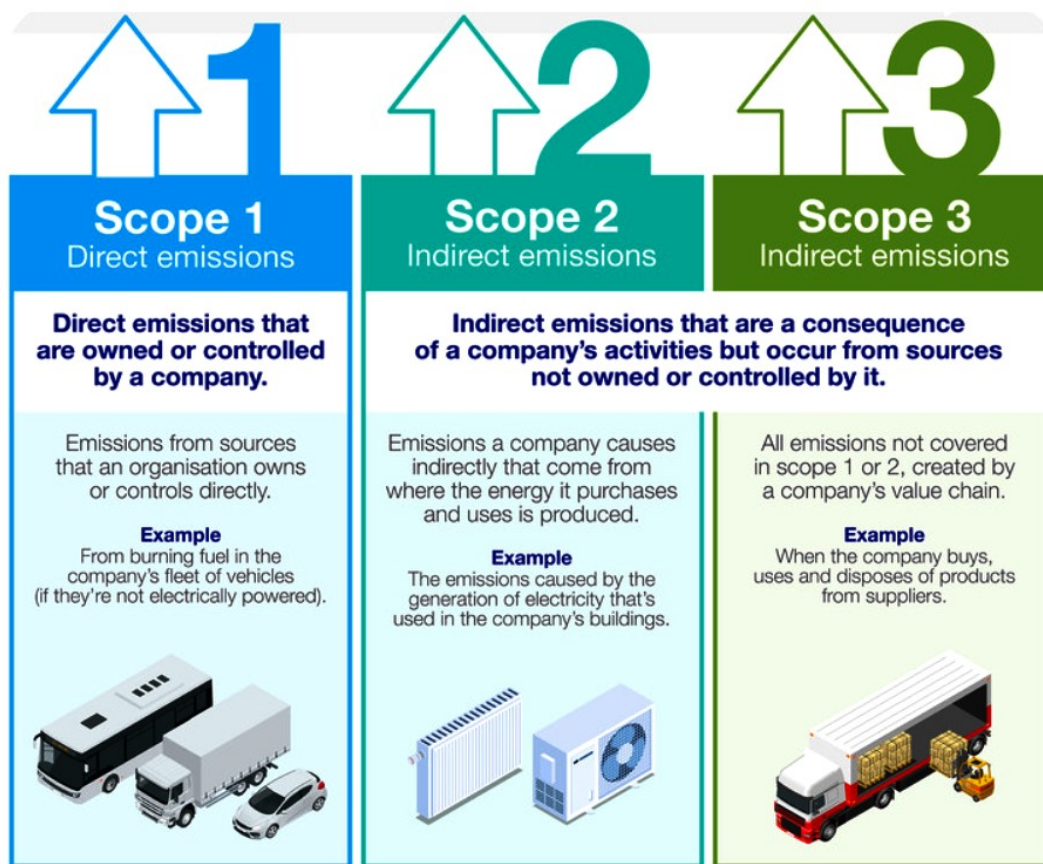
Κεφάλαιο 3. Το αποτύπωμα του άνθρακα CO₂

Κατά τον Π.Ο.Υ., το αποτύπωμα του άνθρακα εκφράζει το αποτέλεσμα που έχουν οι ανθρώπινες ή κρατικές ενέργειες στην ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από την καύση ορυκτών καυσίμων. Η έννοια αποτύπωμα του άνθρακα περιλαμβάνει διάφορους ορισμούς. Ένα μειονέκτημα που φανερόνεται από το ίδιο τον όρο είναι ότι λαμβάνεται υπόψη μόνο η συμβολή του CO₂ στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [14]. Παρόλα αυτά, το CO₂ δεν είναι το μόνο αέριο του θερμοκηπίου. Κάποιοι από τους ορισμούς το ερμηνεύουν ως τη συνολική ποσότητα αερίων του θερμοκηπίου (GHG) που παράγονται και καθορίζουν τον τρόπο ζωής των ανθρώπων. Ένα ανθρακικό αποτύπωμα έχει ως μονάδα μέτρησης τόνους ισοδύναμου του διοξειδίου του άνθρακα (tCO₂e). Έτσι, καθίσταται εφικτή η σύγκριση όλων των αερίων του θερμοκηπίου μεταξύ τους. Προφανώς για να αντιληφθούμε πλήρως και σε βάθος τον αντίκτυπο που έχει μια ενέργεια στο φαινόμενο του θερμοκηπίου οφείλουμε να υπολογίζουμε και τα υπόλοιπα αέρια που περιγράφονται στο Πρωτόκολλο του Κιότο.

Με βάση αυτόν τον ορισμό καταλαβαίνουμε πως το αποτύπωμα του άνθρακα αποτελεί ένα εργαλείο, που απεικονίζει την ευθύνη κάθε ατόμου στην αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Συνεπώς, όποιος έχει ως στόχο, έστω και σε ατομικό επίπεδο, να συμβάλει στην αντιμετώπιση των προβλημάτων που μαστίζουν το κλίμα, θα πρέπει να καταγράφει το προσωπικό του αποτύπωμα άνθρακα.

Για τη διαδικασία μέτρησης έχουν εφευρεθεί διαδικτυακές αριθμομηχανές που υπολογίζουν το αποτύπωμα μέσω της καθημερινής ζωής ενός ατόμου. Αυτό γίνεται μετρώντας τις ώρες που αφιερώνει ένα άτομο σε μεταφορές, τι είδους διατροφή κάνει, αν χρησιμοποιεί μέσα μεταφοράς ή ιδιωτικό όχημα, το μέγεθος του νοικοκυριού ή την κατανάλωση ηλεκτρική ενέργειας.

Επιπλέον, για να προσδιοριστούν οι άμεσες και έμμεσες πηγές εκπομπών, να υπάρχει διαφάνεια και να παρέχεται βοήθεια σε διάφορους οργανισμούς και κλιματικές πολιτικές, έχουν οριστεί κάποια όρια. Αυτά τα όρια είναι στην ουσία τρία διαφορετικά πεδία που διαχωρίζουν τις δραστηριότητες που συμπεριλαμβάνονται στον υπολογισμό του αποτυπώματος και δημιουργήθηκαν μέσω του πρωτοκόλλου του GHG. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζονται τα πεδία:



Εικόνα 2 – Τα πεδία 1,2 και 3 προσδιορισμού των άμεσων και έμμεσων πηγών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα [15]

Το πεδίο 1 αναφέρεται στις άμεσες εκπομπές που προέρχονται από την παραγωγή. Για παράδειγμα, είναι εκπομπές που δημιουργούνται από την καύση σε λέβητες που ανήκουν σε μια εταιρεία. Στο πεδίο 1 δε συμπεριλαμβάνονται οι εκπομπές που προέρχονται από το διοξείδιο του άνθρακα μέσω καύσης βιομάζας αλλά και αέρια επιβλαβή για το περιβάλλον που δεν αναγράφονται στο Πρωτόκολλο του Κιότο όπως τα οξείδια του αζώτου [16].

Το πεδίο 2 αναφέρεται στις έμμεσες εκπομπές από την παραγωγή αγορασμένης ηλεκτρικής ενέργειας. Πρόκειται δηλαδή για την ενέργεια που εισάγεται σε μια εταιρεία και οι εκπομπές δε ζημιώνουν εκείνη αλλά το μέρος στο οποίο παράγεται [16].

Το πεδίο 3 αναφέρεται σε όλες τις υπόλοιπες έμμεσες εκπομπές. Είναι μια κατηγορία που περιλαμβάνει τις δραστηριότητες μια εταιρείας, αλλά οι εκπομπές παράγονται

από πηγές που δε της ανήκουν. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η χρήση υπηρεσιών και οι μεταφορές, όπως τα επαγγελματικά ταξίδια [16].

Συμπερασματικά, κατανοούμε ότι ο ορισμός του αποτυπώματος άνθρακα αναφέρεται στην ποσότητα των έξι αερίων του θερμοκηπίου για τα οποία γίνεται λόγος στο Πρωτόκολλο του Κιότο με μονάδα μέτρησης το ισοδύναμο διοξειδίου του άνθρακα και εκπέμπονται άμεσα ή έμμεσα από μια δραστηριότητα.

Όσον αφορά τη μέτρηση του αποτυπώματος του άνθρακα, έχει δημιουργηθεί και η μέθοδος Life Cycle Assessment (LCA). Η LCA είναι μια μέθοδος περιβαλλοντικής διαχείρισης και προσδιορίζει τον αντίκτυπο που έχει ένα προϊόν στο περιβάλλον. Αναπτύχθηκε τα τελευταία χρόνια εξαιτίας των κινδύνων που αντιμετωπίζει το περιβάλλον. Η αρχή της μεθόδου είναι ότι ένα προϊόν μπορεί να επιδράσει στο κλίμα σε όλο τον κύκλο της ζωής του, δηλαδή, από τη διαδικασία παραγωγής του μέχρι και την αποβολή του. Ωστόσο, κάθε στάδιο επιφέρει μια διαφορετική επίδραση και αλλαγές σε κάποιο στάδιο επιφέρουν μεταβολές και στα υπόλοιπα στάδια. Συνεπώς, μέσω της ανάλυσης του κύκλου ζωής καταγράφονται και αναλύονται οι επιδράσεις που έχει ένα προϊόν σε κάθε στάδιο [17].

Με τη χρήση της μεθόδου μας γίνεται γνωστό ποιες επιδράσεις σε ένα προϊόν αποτελούν πρόβλημα για το περιβάλλον. Ύστερα, αυτά τα προβλήματα μπορούν να καταγραφούν ποσοτικά. Να σημειώσουμε πως, για να είναι έγκυρα τα αποτελέσματα και ολοκληρωμένα, είναι απαραίτητο να υπάρξει διεξοδικός έλεγχος όλων των σταδίων της ζωής.

Ο Διεθνής Οργανισμός Τυποποίησης ορίζει την Ανάλυση του Κύκλου Ζωής ως εξής:

Κατά το πρότυπο ISO 14040 η LCA αποτελεί μία μέθοδος εκτίμησης εισροών και εκροών και των επιπτώσεων ενός προϊόντος και περιλαμβάνει:

- α) Τον προσδιορισμό του σκοπού και το αντικείμενο της έρευνας.
- β) Την καταγραφή δεδομένων.
- γ) Την αποτίμηση των αρνητικών συνεπειών.
- δ) Την ερμηνεία των αποτελεσμάτων [18].

3.1 Ατμοσφαιρική ρύπανση στη ναυτιλία

Ο τομέας των μεταφορών συμβάλλει σε πολύ μεγάλο βαθμό στη ρύπανση και την εμφάνιση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Μέχρι το 2022 η διεθνής ναυτιλία συνεισφέρει στο 3% των παγκόσμιων εκπομπών των αερίων που είναι επιβλαβή για το περιβάλλον [70]. Κατά τη διάρκεια του 2020, λόγω των πολιτικών που εφαρμόστηκαν από την πανδημία COVID-19, οι εκπομπές είχαν μειωθεί σημαντικά. Ωστόσο, ύστερα τα επίπεδα των εκπομπών ανέκαμψαν.

Οι εμπορικές ανάγκες που έχουν οι χώρες δεν καλύπτονται από ένα είδος πλοίου. Λόγω της τεράστιας βιομηχανικής ανάπτυξης και τις ποικιλίες σε εμπορεύματα που μπορούν να μεταφέρουν, δημιουργήθηκαν πολλοί τύποι πλοίων που διεκπεραιώνουν διαφορετικούς στόχους. Οι διαχωρισμοί στα πλοία έγιναν λόγω διαφόρων παραγόντων όπως ο προορισμός του και ο μηχανισμός πρόωσης. Τα προϊόντα που μεταφέρονται στα πλοία κυμαίνονται από υλικά συντήρησης του πλοίου μέχρι προϊόντα που θα διατεθούν στο εμπόριο. Τα εμπορικά πλοία χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες:

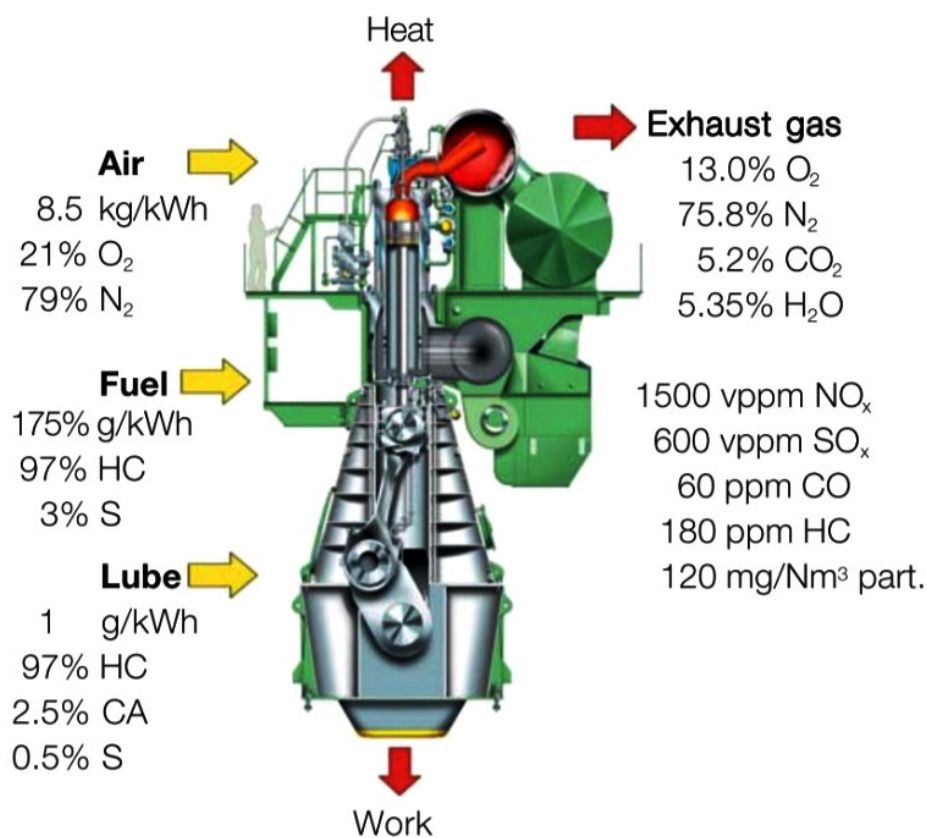
- 1) Φορτηγά πλοία: Στόχος τους η μεταφορά φορτίων.
- 2) Επιβατηγά πλοία: Στόχος τους, κυρίως, η μεταφορά επιβατών, αλλά και οχημάτων ή εμπορευμάτων.
- 3) Ειδικού προορισμού πλοία: Στόχος τους η επικέντρωση σε περισσότερο ειδικούς σκοπούς, όπως οι επιστημονικές έρευνες ή η αναψυχή κ.λπ.
- 4) Πλοία Βοηθητικής Ναυτιλίας: Στόχος τους η εξυπηρέτηση των παραπάνω τύπων πλοίων είτε η αξιοποίησή τους σε συγκεκριμένες περιοχές. Μπορεί να είναι ναυαγοσωστικά, ρυμουλκά κ.λπ.[13].

Εκτός από τα εμπορικά πλοία, υπάρχουν και τα πλοία πολεμικής χρήσης. Τέτοια είναι τα πλοία του πολεμικού ναυτικού ή τα βοηθητικά πλοία του στόλου καθώς και τα πλοία του λιμενικού.

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι που προέρχονται από τα πλοία ποικίλουν και αφορούν τόσο τα ορυκτά καύσιμα όσο και την απελευθέρωση των καυσαερίων που αποβάλλονται στο περιβάλλον. Η ατμοσφαιρική ρύπανση που δημιουργείται από τη ναυτιλία επηρεάζει την υγεία των ανθρώπων και κυρίως αυτών που βρίσκονται σε περιοχές κοντά στα λιμάνια. Παραδείγματος χάριν, η επαφή με ορισμένα αέρια μπορούν να προκαλέσουν αναπνευστικά προβλήματα μέχρι και καρκίνο. Εκτός της ατμοσφαιρικής

ρύπανσης, η συμβολή της ναυτιλίας είναι σημαντική και αυτή στην ανοδική πορεία της θερμοκρασίας του πλανήτη λόγω των πολλαπλών αερίων του θερμοκηπίου που διοχετεύονται στο περιβάλλον.

Οι μηχανές των πλοίων χρησιμοποιούν καύσιμα, τα οποία στη συνέχεια μέσω του οξυγόνου του αέρα καίγονται. Με αυτό τον τρόπο παράγεται η μηχανική ενέργεια που χρειάζεται το πλοίο για να κινηθεί, αποβάλλεται η θερμική ενέργεια και οδηγούνται τα καυσαέρια στο περιβάλλον. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η ροή σε μια μηχανή πλοίου και η σύσταση του αέρα, του καυσίμου, του λιπαντικού και των καυσαερίων:



Εικόνα 3 – Ροή και σύνθεση χημικών ουσιών εντός μηχανής πλοίου [12]

Τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται σε ένα πλοίο αποτελούνται, ως επί το πλείστον, από άνθρακα και υδρογόνο, αλλά και από θείο. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα του πετρελαίου που χρησιμοποιείται στη ναυτιλία βρίσκεται από 84,9% μέχρι 87,4% [9]. Τα καυσαέρια που αποβάλλονται στο περιβάλλον αποτελούνται στην ουσία από άζωτο (N₂), οξυγόνο (O₂), υδρατμούς (H₂O) και διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Ωστόσο, υπάρχουν και άλλα αέρια όπως οξειδία του αζώτου (NO_x), οξειδία του θείου

(SO_x), μονοξείδιο του άνθρακα (CO), άκαυστοι υδρογονάνθρακες και αιωρούμενα σωματίδια, τα οποία βέβαια έχουν πολύ μικρή σύσταση.

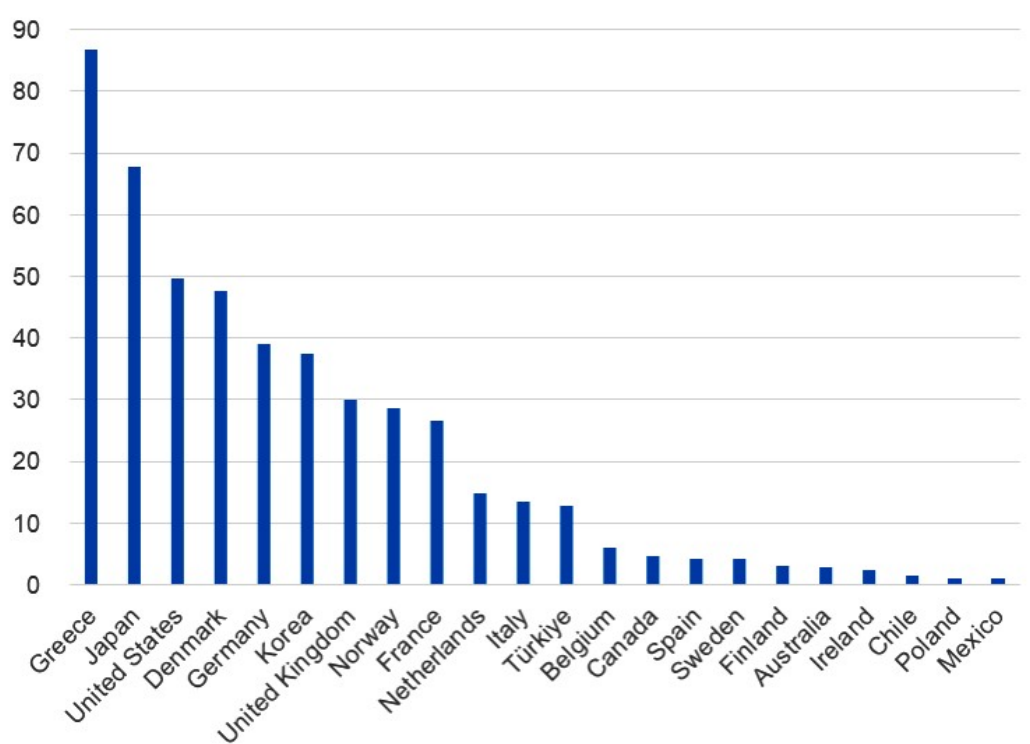
Εξαιτίας της τέλει καύσης του άνθρακα, παράγεται το CO₂. Όταν δεν επικρατούν τέλει συνθήκες καύσης, τότε δημιουργούνται σωματίδιο άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα και άκαυστοι υδρογονάνθρακες.

Το καύσιμο εμπεριέχει υψηλής περιεκτικότητας θείο, με αποτέλεσμα να παράγεται το SO_x. Στα καύσιμα υπάρχει θείο, το οποίο στη διάρκεια της καύσης οξειδώνεται. Έτσι, παράγονται οξείδια του θείου όπως SO₂ και SO₃. Για την ελαχιστοποίηση των οξειδίων του θείου απαιτείται η βελτίωση του καυσίμου.

Τα οξείδια του αζώτου (NO_x) δημιουργούνται καθώς εντός των μηχανών εσωτερικής καύσης πραγματοποιείται η αντίδραση του αζώτου (N₂) του αέρα με το οξυγόνο (O₂). Προϊόντα αυτής της διαδικασίας είναι το μονοξείδιο του αζώτου (NO) και το διοξείδιο του αζώτου (NO₂). Στην περίπτωση αυτή, οι εκπομπές αυτών των αερίων μπορούν να καλυτερεύσουν μέσω αλλαγής στη διαδικασία της καύσης [9].

3.2 Το CO₂ στη ναυτιλία

Η συνεισφορά της ναυτιλιακής βιομηχανίας είναι ιδιαίτερος σημαντική για τις εμπορικές συναλλαγές. Αποτελεί, ωστόσο, μια σημαντική πηγή εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα. Ο ΙΜΟ παρατήρησε πως οι εκπομπές λόγω του CO₂ ευθύνονται για το 91% της υπερθέρμανσης του πλανήτη στον τομέα της ναυτιλίας, γεγονός που αποδεικνύει τη σημασία αυτού του αερίου σε σύγκριση με τα υπόλοιπα στη ναυτιλία [20]. Όπως αναφέρει ο Οργανισμός Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (OECD), υπολογίζεται ότι το 2022 στη ναυτιλιακή βιομηχανία οφείλεται η εκπομπή 858 εκατομμυρίων τόνων διοξειδίου του άνθρακα. Την ίδια περίοδο υπολογίζεται ότι οι αεροπορικές μεταφορές συμβάλλουν αντίστοιχα στο πρόβλημα με 739 εκατομμύρια τόνους διοξειδίου του άνθρακα [19]. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζονται οι παγκόσμιες εκπομπές CO₂ από τη ναυτιλία, ανά χώρα:

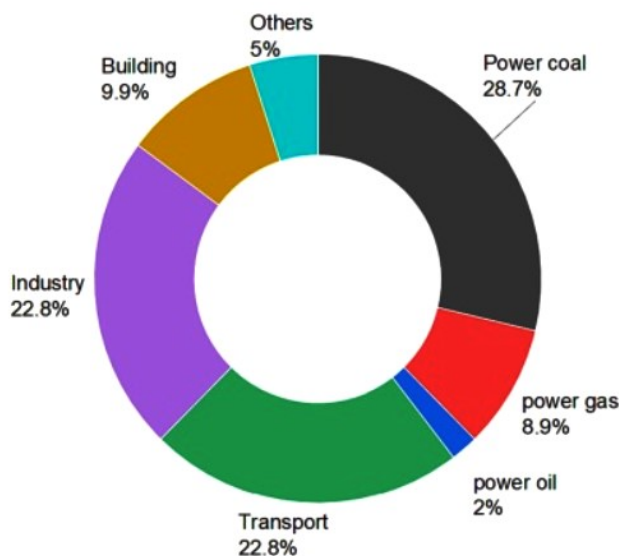


Εικόνα 4 - Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα στην ναυτιλία ανά χώρα κατά τον OECD [19]

Όπως βλέπουμε, η Ελλάδα είναι η πρώτη χώρα παγκοσμίως στον τομέα της ναυτιλίας όσον αφορά τις εκπομπές CO₂, ενώ στη συνέχεια ακολουθούν η Ιαπωνία και η Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής. Επίσης καταλαβαίνουμε ότι οι εκπομπές είναι συγκεντρωμένες σε πολύ λίγες χώρες και οι δέκα πρώτες αντιπροσωπεύουν το 50% του συνόλου των παγκόσμιων εκπομπών.

Βλέποντας τη σύσταση των καυσαερίων, αντιλαμβανόμαστε ότι τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται είναι ιδιαίτερος ζημιόγονο για το περιβάλλον, καθώς εκλύονται σημαντικές ποσότητες των αερίων του θερμοκηπίου. Το CO₂ είναι το αέριο του θερμοκηπίου με τη μεγαλύτερη σπουδαιότητα στη ναυτιλία, αφού βρίσκεται σε μεγάλη ποσότητα και συνεισφέρει στην αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη. Τη δεκαετία του 1970 η συνεισφορά του CO₂ στον τομέα των μεταφορών υπολογίζεται σε 2,84 δισεκατομμύρια τόνοι (GtCO₂). Το πόσο αυτό μεταβάλλεται σε 7,64 GtCO₂ μέχρι το έτος 2021. Αιτία είναι η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και της οικονομίας. Στις μεταφορές εκπέμπεται περίπου το 1/4 του διοξειδίου του άνθρακα που εκπέμπεται συνολικά παγκοσμίως. Συγκεκριμένα, η ναυτιλία κατέχει την

τρίτη θέση στον κλάδο των μεταφορών, όσον αφορά τις εκπομπές CO₂, με ποσοστό 11% . Στην πρώτη θέση βρίσκονται τα επιβατικά οχήματα με ποσοστό 39% και στη δεύτερη τα μεσαία και βαρέα φορτηγά με 23%. Καθώς το παγκόσμιο εμπόριο αυξάνεται μαζί με τις θαλάσσιες μεταφορές εμπορευμάτων, υπολογίζεται πως μέχρι το έτος 2050 η συνεισφορά της ναυτιλίας στο CO₂ θα αυξηθεί κατά 50% έως 250%. Έχοντας αυτά τα στοιχεία, η λήψη αποτρεπτικών μέτρων προς αυτή την κατεύθυνση είναι αναγκαία.



Εικόνα 5 – Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα ανά τομείς [48]

Μπορεί σταδιακά να υπάρχει μετάβαση προς τη χρήση καθαρότερων καυσίμων, ωστόσο οι ναυτιλιακές εταιρίες εξακολουθούν να χρησιμοποιούν το πετρέλαιο εσωτερικής καύσης και το βαρύ μαζούτ. Η καύση του βαρέως μαζούτ (HFO) αποδεδυεί στο περιβάλλον αέρια που είναι ζημιόγωνα για αυτό. Τέτοια είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο και το υποξείδιο του αζώτου. Βέβαια, η ποσότητα απελευθέρωσης αυτών των αερίων δεν είναι πάντα ίδια. Κάτι τέτοιο καθορίζεται από τον τύπο του πλοίου, το μέγεθός του, τον τύπο του καυσίμου και την απόσταση που διανύει. Παραδείγματος χάριν, τα πλοία μεταφοράς εμπορευματοκιβωτίων απελευθερώνουν 140 εκατομμύρια μετρικούς τόνους, ενώ τα πλοία χύδην φορτίου 440 εκατομμύρια μετρικούς τόνους διοξειδίου του άνθρακα ετησίως [11].

Για την υπολογισμό των εκπομπών έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα. Ορισμένα προσεγγίζουν τις εκπομπές των πλοίων βάσει των δραστηριοτήτων τους, ενώ άλλα χρησιμοποιούν ως μέσο υπολογισμού των εκπομπών τις πωλήσεις και την

κατανάλωση των καυσίμων. Στη βιβλιογραφία, η πιο κοινή προσέγγιση είναι αυτή με βάση τη δραστηριότητα. Αυτή υποστηρίζει ότι η εκπομπή ενός πλοίου E δίνεται από την ισχύ του κινητήρα P , του συντελεστή φορτίου LF , του χρόνου λειτουργίας κάθε κινητήρα T και του συντελεστή εκπομπής EF όλων των ρύπων. Στη συνέχεια δίνεται η σχετική εξίσωση:

$$E_{i,j,k,l} = P_j * LF_{j,l} * T_{j,k,l} * EF_{i,j,k}$$

i: όλοι οι ρύποι,

j: τύπος κινητήρα,

k: τύπος καυσίμου,

l: τρόπος λειτουργίας.

Μια πιο ολοκληρωμένη μέθοδος που βασίζεται στην παραπάνω προσέγγιση επεκτείνει το υφιστάμενο μοντέλο προσθέτοντας εξωτερικές μεταβλητές, όπως οι καιρικές συνθήκες και οι συνθήκες ταξιδιού. Το μειονέκτημα που διαθέτουν αυτές οι προσεγγίσεις είναι η πολυπλοκότητά τους. Όσον αφορά τα μοντέλα που υπολογίζουν τις εκπομπές μέσω της κατανάλωσης καυσίμου, αυτά στην ουσία πολλαπλασιάζουν τον όγκο της κατανάλωσης καυσίμου με το συντελεστή εκπομπής του. Η εν λόγω διαδικασία γίνεται για όλους τους ρύπους. Πλεονέκτημα σε αυτή την προσέγγιση είναι η ευκολία εφαρμογής του, παρόλα αυτά πολλές φορές η πραγματική κατανάλωση του καυσίμου δεν είναι πάντα δημόσια διαθέσιμη [19].

Κεφάλαιο 4. Δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα στη ναυτιλία

Όπως είδαμε, έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τρόποι για να υπάρξει η κλιματική ουδετερότητα, που είναι ο στόχος της Ευρωπαϊκής Ένωσης αλλά και της Ελλάδας, μέχρι το 2050. Υπάρχουν μελέτες που αναδεικνύουν ως λύση στην αυξημένη εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα τη χρήση εναλλακτικών καυσίμων, τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και τη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας [24]. Βασικό παράγοντας, που μπορεί να υποσχεθεί τη μείωση του διοξειδίου του άνθρακα είναι η χρήση υδρογόνου, μεθανόλης και αμμωνίας ως καύσιμο, βέβαια η λύση αυτή αντιμετωπίζει προς το παρόν τεχνικές δυσκολίες. Παρόλα αυτά, για την επίτευξη του στόχου είναι σημαντικό να αξιοποιήσουμε και άλλες επιλογές, καθώς οι συγκεκριμένες μπορεί να μην αρκούν. Για την υποστήριξη της δράσης κατά της υπερθέρμανσης του πλανήτη και των επακόλουθων συνεπειών, οι τεχνολογίες δέσμευσης, μεταφοράς, αποθήκευσης και αξιοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα (CCSU) αποτελούν και αυτές μια λύση στο πρόβλημα. Ήδη έχουν εφαρμοστεί σε διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην ξηρά [70]. Οι μέθοδοι δέσμευσης και αποθήκευσης του CO₂, δεσμεύουν το διοξείδιο του άνθρακα ύστερα από τη δημιουργία του στις βιομηχανικές διεργασίες. Στη συνέχεια αυτό οδηγείται προς μια μακροπρόθεσμη αποθήκευση ή τίθεται ξανά προς αξιοποίηση σε χημικές χρήσεις [25]. Ο τρόπος μεταφοράς του στο σημείο αποθήκευσης επιτυγχάνεται μέσω αγωγών φυσικού αερίου ή μέσω πλοίων και αυτό καθορίζεται από τη γεωγραφική θέση του σημείου και το μέγεθος του εκπομπού. Το σύστημα δέσμευσης επιλέγεται, αφότου έχουν ληφθεί υπόψη οι συνθήκες στις οποίες βρίσκεται το διοξείδιο του άνθρακα. Δηλαδή, η συγκέντρωση, η θερμοκρασία και η πίεση, ενώ επίσης θα εξαρτηθεί και από τη διαθεσιμότητα του χώρου και το ποσοστό που θέλουμε να δεσμεύσουμε [26].

4.1 Προσεγγίσεις δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα

Οι τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα που εφαρμόζονται αυτή τη στιγμή, ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες:

- 1) Μεθοδολογία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση (Post-combustion)
- 2) Μεθοδολογία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα πριν την καύση (Pre-combustion)

- 3) Μεθοδολογία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με καύση οξυγόνου-καυσίμου (Oxy-fuel combustion) [27]

Ο όρος καύση χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη μετατροπή της χημικής ενέργειας σε θερμική. Χαρακτηρίζεται από εξώθερμες χημικές αντιδράσεις και τα προϊόντα της διαθέτουν λιγότερη χημική ενέργεια σε σχέση με τα αντιδρώντα. Η καύση έχει πολλές εφαρμογές, όπως η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, οι μεταφορές και η βιομηχανικές διεργασίες [35]. Η γενική μορφή της αντίδρασης για πλήρη καύση είναι:

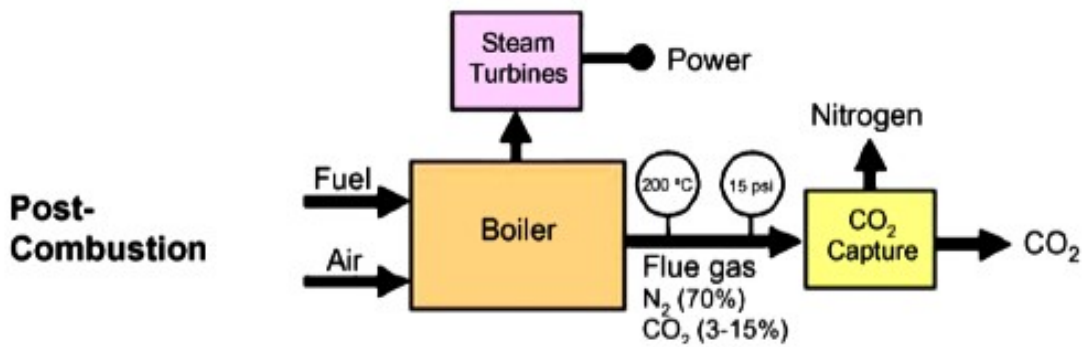


Το διοξείδιο του άνθρακα παράγεται κατά την καύση. Οπότε η μέθοδος δέσμευσής του επιλέγεται με βάση τον τύπο της καύσης.

Στον τομέα της ναυτιλίας, η καταλληλότερη μέθοδος δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα είναι η Post-combustion. Εκεί το διοξείδιο του άνθρακα διαχωρίζεται από τα καυσαέρια και στη συνέχεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί αλλού [28]. Σε μια ναυτική μηχανή το ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα που εντοπίζεται στα καυσαέρια ξεκινάει από 4% και μπορεί να φτάσει 14% κατ' όγκο [29]. Παρακάτω αναλύονται λεπτομερώς οι τρεις μεθοδολογίες που αναφέρθηκαν:

4.1.1 Προσέγγιση δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση

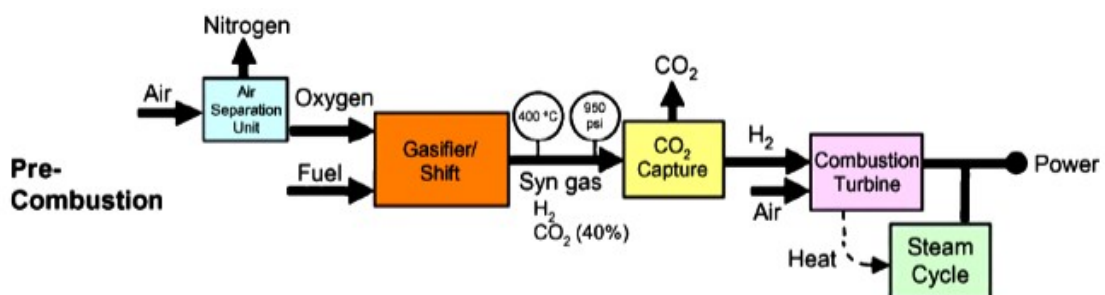
Η μέθοδος δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση έχει ως αρχή το διαχωρισμό του CO₂ από τα καυσαέρια. Δηλαδή, την αφαίρεση του CO₂ από το N₂ πριν εισέλθει στις ατμόσφαιρα. Σε ένα σύστημα που παράγει ενέργεια χρησιμοποιώντας άνθρακα, το καύσιμο έρχεται σε επαφή με τον αέρα και καίγεται σε ένα λέβητα. Με αυτό τον τρόπο παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Η μέθοδος θεωρείται η καλύτερη διαθέσιμη τεχνολογία και η πιο απλή. Στα πλοία η διαδικασία εφαρμογής απαιτεί μικρή ή και καθόλου τροποποίηση του τύπου της μηχανής [30]. Το μόνο που χρειάζεται είναι η εγκατάσταση εξοπλισμού για την επεξεργασία των καυσαερίων. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η μέθοδος δέσμευσης μετά την καύση:



Εικόνα 6 – Μέθοδος δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση [31]

4.1.2 Προσέγγιση δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα πριν την καύση

Η μέθοδος που βασίζεται στην κατακράτηση διοξειδίου του άνθρακα πριν την καύση χρησιμοποιεί το καύσιμο, έτσι ώστε επεξεργάζοντάς το να παραχθούν δύο ξεχωριστά ρεύματα CO₂ και H₂. Σε αυτή τη μέθοδο, το καύσιμο αντιδρά με οξυγόνο (O₂) και με νερό (H₂O) και στη συνέχεια παράγεται διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), υδρογόνο (H₂) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Καθώς το μονοξείδιο του άνθρακα ενώνεται με οξυγόνο, σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα. Έτσι, οι συγκεντρώσεις διοξειδίου του άνθρακα μπορούν να φτάσουν μέχρι 40% και του υδρογόνου μέχρι 55%. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι δυνατό να αφαιρεθεί και να αποθηκευτεί, συνήθως με μια διαδικασία απορρόφησης, και να αξιοποιηθεί αλλού. Ακολούθως, το υδρογόνο χρησιμοποιείται ως καύσιμο. Το πλεονέκτημα από τούτη τη μέθοδο είναι πως αποτελεί μια αποδεδειγμένη τεχνολογία στη βιομηχανία και μπορεί να παράγει διοξείδιο του άνθρακα με υψηλή πίεση, οπότε μπορεί να μην είναι απαραίτητη η τροφοδότηση με πολύ ενέργεια για συμπίεση. Ωστόσο, για την υλοποίησή της χρειάζεται η εγκατάσταση ενός εκτεταμένου μηχανισμού στον στρόβιλο [27]. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η μέθοδος δέσμευσης πριν την καύση:

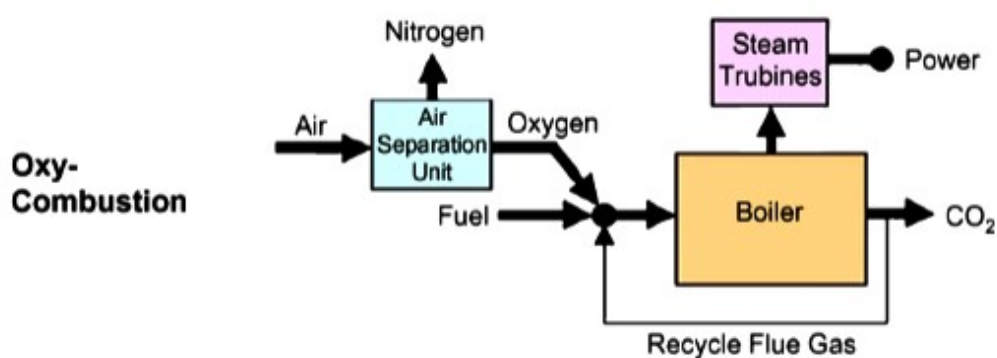


Εικόνα 7 - Μέθοδος δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα πριν την καύση [31]

Η προσέγγιση πριν την καύση έχει, ουσιαστικά, εφαρμογές σε βιομηχανικές διεργασίες που πραγματοποιούνται στην ξηρά. Στη ναυτιλία έχει προταθεί η χρήση της για παραγωγή υδρογόνου μέσω της μεθανόλης. Επίσης, η παραγωγή καυσίμου απελευθερωμένου από άνθρακα μπορεί να προκύψει αν προσφερθεί ως πρώτη ύλη ένας υδρογονάνθρακας. Έτσι, το διοξείδιο του άνθρακα δεσμεύεται και δε μπορεί απελευθερωθεί κατά τη χρήση του καυσίμου [72].

4.1.3 Προσέγγιση δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με καύση οξυγόνου-καυσίμου

Η μέθοδος δέσμευσης, που περιλαμβάνει καύση οξυγόνου-καυσίμου, ακολουθεί ως αρχή το διαχωρισμό οξυγόνου-αζώτου πριν την καύση. Το αποτέλεσμα θα είναι η καύση να πραγματοποιείται μόνο με το οξυγόνο και να ελαχιστοποιούνται τα οξειδία του αζώτου (NO_x), τα οποία επιδρούν αρνητικά στο περιβάλλον. Έτσι, τα καυσαέρια είναι στην ουσία οι υδρατμοί και το διοξείδιο του άνθρακα, πράγμα που καθιστά ευκολότερο το διαχωρισμό τους. Με στόχο τη διασφάλιση της θερμοκρασίας της καύσης και της ανάφλεξης του μίγματος οξυγόνου-καυσίμου, τα καυσαέρια ανακυκλώνονται. Η περιεκτικότητα του διοξειδίου του άνθρακα στα καυσαέρια φτάνει σε ποσοστό μεταξύ 70% και 95% και το υπόλοιπο μέρος είναι κυρίως H_2O . Η απομάκρυνση του νερού μπορεί να γίνει με ψύξη και ύστερα συμπύκνωσή του, ενώ για τον καθαρισμό του CO_2 από ρύπους αξιοποιείται μια αποστακτική στήλη. Τα οφέλη που αποκομίζουμε από τη μέθοδο είναι οι ελάχιστες εκπομπές NO_x σε σύγκριση με τις μεθόδους που απαιτούν καύση με αέρα και το χαμηλό κόστος [27]. Η μέθοδος έχει ερευνηθεί κυρίως για εργοστάσια που παράγουν ενέργεια και δεν έχει, ιδιαίτερος, μελετηθεί στην περίπτωση της ναυτιλίας [72]. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται η μέθοδος δέσμευσης με καύση οξυγόνου-καυσίμου:



*Εικόνα 8 - Μέθοδος δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με καύση οξυγόνου –
καυσίμου [31]*

4.2 Τεχνολογίες Δέσμευσης Διοξειδίου του Άνθρακα

Για τη μετακίνηση των πλοίων είναι απαραίτητη η ύπαρξη κινητήρων για την πρόωση, γεννήτριες που λειτουργούν υποστηρικτικά και ενδεχομένως λέβητες. Μέσω αυτού του μηχανισμού εκπέμπονται καυσαέρια, που περιλαμβάνουν διοξείδιο του άνθρακα, οπότε θα πρέπει να ενσωματωθεί ένας περαιτέρω μηχανισμός που θα το δεσμεύει [71]. Παρακάτω αναπτύσσονται οι βασικές τεχνολογίες που δεσμεύουν διοξείδιο του άνθρακα. Οι συγκεκριμένες τεχνολογίες αξιοποιούν χημικές ουσίες και συγκεκριμένες δομές, έτσι ώστε να πραγματοποιούνται οι απαραίτητες αντιδράσεις και να δεσμεύονται τα επιθυμητά ποσοστά διοξειδίου του άνθρακα.

4.2.1 Χημική Απορρόφηση

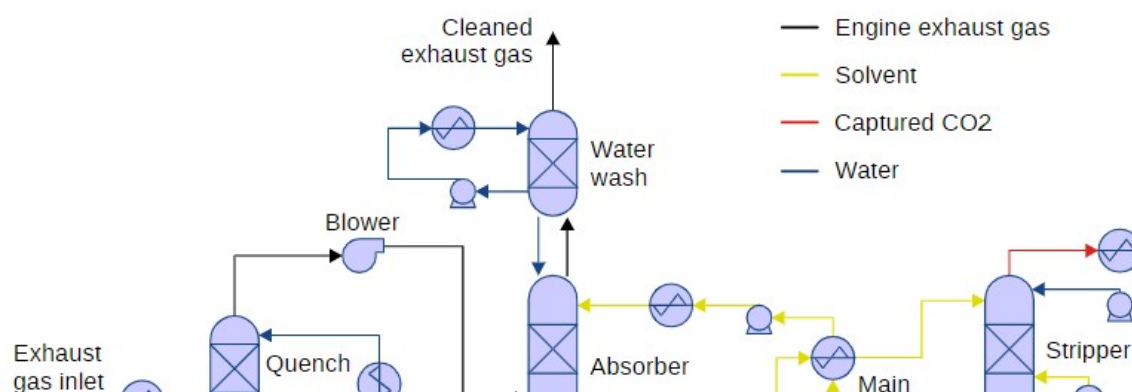
Η απορρόφηση ως μέσο δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να χωριστεί σε χημική και φυσική. Η περίπτωση της χημικής απορρόφησης είναι η περισσότερο μελετημένη μέθοδος για τη δέσμευση του άνθρακα. Σ' αυτή τη διαδικασία χρησιμοποιούνται διαλύτες, οι οποίοι έρχονται σε επαφή με τα καυσαέρια και απορροφούν το διοξείδιο του άνθρακα. Ακολούθως απομακρύνεται από αυτούς. Προκειμένου η διαδικασία να είναι αποτελεσματικότερη, θα πρέπει ο διαλύτης να έχει υψηλή ικανότητα απορρόφησης CO₂. Στην αντίθετη περίπτωση, δε θα δεσμευτούν τα επιθυμητά ποσοστά CO₂. Όσον αφορά τους διαλύτες, αυτοί μπορούν να διαιρεθούν σε δύο κατηγορίες: τους φυσικούς και τους χημικούς διαλύτες. Ορισμένοι από τους φυσικούς διαλύτες είναι: η σελεξόλη (Διμεθυλαιθέρας πολυαιθυλενογλυκόλης), η ρεκτιζόλη (Μεθανόλη) και η γλυκόλη. Για τη χημική απορρόφηση χρησιμοποιούνται κυρίως διαλύτες με βάση τις αμίνες, αμινοξέα, αμμωνία, ιονικό υγρό (IL), υδατική πιπεραζίνη (PZ) [32]. Η μέθοδος της χημικής απορρόφησης έχει μεγαλύτερη απόδοση και μικρότερο κόστος σε σχέση με τη φυσική απορρόφηση [33]. Από την άλλη πλευρά η φυσική απορρόφηση παρουσιάζει μικρότερη διάβρωση του εξοπλισμού και μειωμένη ενεργειακή κατανάλωση [34].

Οι διαλύτες που είναι πιο σημαντικοί και αξιοποιούνται περισσότερο στη διαδικασία της δέσμευσης CO₂ είναι αυτοί με βάση τις αμίνες, καθώς σε τεχνικό επίπεδο είναι

έτοιμοι προς εφαρμογή στα θαλάσσια πλοία. Ωστόσο, παρουσιάζουν κάποιες σοβαρές ελλείψεις. Βασικά τους μειονεκτήματα είναι η διάβρωση του εξοπλισμού, η μείωση της παραγόμενης καθαρής ενέργειας και απόδοσης και το πρόσθετο οικονομικό κόστος που επιβάλλουν [32][71]. Επίσης, βασικός περιορισμός που συναντάται στα πλοία για τη χρήση της μεθόδου απορρόφησης, είναι το ύψος της στήλης απορρόφησης, η χρήση της οποίας εξηγείται παρακάτω, λόγω του περιορισμένου όγκου που διατίθεται στα πλοία [73]. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων διαλυτών είναι η μονοαιθανολαμίνη (MEA), η αμινομεθυλοπροπανόλη (AMP), η διαιθανολαμίνη (DEA) και η μεθυλδιαιθανολαμίνη (MDEA). Η επιλογή τους στη ναυτιλία καθορίζεται από το ενεργειακό κόστος, τη διάβρωση και το ρυθμό αποσύνθεσής τους. Παρατίθενται στη συνέχεια οι βασικοί χημικοί διαλύτες και οι μηχανισμοί απορρόφησης τους.

Μονοαιθανολαμίνη (MEA)

Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος διαλύτης είναι η μονοαιθανολαμίνη, η οποία αντιδρά με ταχύ ρυθμό με το διοξείδιο του άνθρακα και επιτρέπει την απορρόφηση σε μικρούς αντιδραστήρες [33]. Η σχηματικά απεικόνιση της αφαίρεσης διοξειδίου του άνθρακα με MEA σε πλοία έχει ως εξής:



Εικόνα 9 – Διάταξη δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με μονοαιθανολαμίνη [71]

Στήλη Απορρόφησης (Absorber): Στη στήλη απορρόφησης εισέρχονται από το κάτω μέρος τα καυσαέρια, ενώ ο διαλύτης εισέρχεται από το πάνω μέρος. Εντός αυτής της στήλης εκτυλίσσεται η αντίδραση. Μετά την αντίδραση, ο διαλύτης, εμπλουτισμένος με διοξείδιο του άνθρακα, διαφεύγει από το κάτω τμήμα της στήλης απορρόφησης. Το

μέρος των καυσαερίων που έχει απελευθερωθεί από το διοξείδιο του άνθρακα εξέρχεται από το πάνω μέρος της στήλης. Η θερμοκρασία που επικρατεί στη στήλη κυμαίνεται μεταξύ 40°C και 50 °C, ενώ η πίεση είναι περίπου ίση με την ατμοσφαιρική [33].

Στήλη Απομάκρυνσης (Stripper): Καθώς ο διαλύτης, που έχει αποχωρήσει από τη στήλη απορρόφησης εμπλουτισμένος με διοξείδιο του άνθρακα, κατευθύνεται προς τη στήλη απομάκρυνσης και εισέρχεται από το πάνω μέρος της. Εκεί λαμβάνει χώρα η διαδικασία της αναγέννησης του διαλύτη, δηλαδή απομακρύνεται το διοξείδιο του άνθρακα και ο διαλύτης μπορεί πλέον να ξαναχρησιμοποιηθεί. Ωστόσο, για να γίνει αυτό, θα πρέπει ο εμπλουτισμένος διαλύτης να εισέλθει στη στήλη απομάκρυνσης με αυξημένη θερμοκρασία. Κάτι τέτοιο πραγματοποιείται μέσω της εγκατάστασης ενός εναλλάκτη θερμότητας, ο οποίος προσφέρει θερμότητα στο μίγμα διαλύτη-διοξείδιο του άνθρακα. Στην ουσία, η θερμότητα αυτή πηγάει από τον αρχικό διαλύτη, που εξέρχεται από τη στήλη απομάκρυνσης. Στη στήλη απομάκρυνσης το διοξείδιο του άνθρακα αποβάλλεται από το πάνω μέρος και οδηγείται προς αποθήκευση. Η πίεση στη στήλη ισοδυναμεί με την ατμοσφαιρική, ενώ η θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 100° C και 140° C [33].

Εναλλάκτης Θερμότητας (Heat Exchanger): Ο εναλλάκτης θερμότητας αξιοποιείται για να προσφέρει θερμότητα στο διαλύτη που είναι εμπλουτισμένος με διοξείδιο του άνθρακα και να ολοκληρωθεί η διαδικασία της απομάκρυνσης του διοξειδίου του άνθρακα στη στήλη απομάκρυνσης.

Ψυγεία (Coolers): Τα ψυγεία είναι απαραίτητα, έτσι ώστε να ψύχεται ο θερμός διαλύτης και να εισέρχεται στη στήλη απορρόφησης σε μικρότερη θερμοκρασία.

Συμπυκνωτής (Condenser): Ο συμπυκνωτής είναι απαραίτητος στο μηχανισμό, καθώς συμπιέζει το διοξείδιο του άνθρακα που περιέχει νερό, για να τα διαχωρίσει. Το νερό επανέρχεται στη στήλη απομάκρυνσης. Το διοξείδιο του άνθρακα συμπιέζεται σε περίπου 15MPa [33].

Λέβητας Αναβρασμού (Reboiler): Ο λέβητας αναβρασμού αποτελεί μια βοηθητική μονάδα στο σύστημα δέσμευσης. Αυτός παρέχει στη στήλη απομάκρυνσης θερμότητας με ατμό. Στη στήλη απομάκρυνσης συμπυκνώνεται νερό, το οποίο εξέρχεται από το κάτω μέρος της και μετατρέπεται σε ατμό μέσω του λέβητα. Στη

συνέχεια, επανέρχεται στη στήλη. Έπειτα, ο ατμός χρησιμοποιείται για την αναγέννηση του διαλύτη.

Μετά τη στήλη απομάκρυνσης, το αέριο διοξείδιο του άνθρακα οδηγείται προς ένα μηχανισμό όπου αφαιρεί ακαθαρσίες, το υγροποιεί και το διατηρείται σε δεξαμενές με την πίεση εκεί να κυμαίνεται από 16 μέχρι 20 bar. Το ενεργειακό κόστος οφείλεται στην αμίνη που χρησιμοποιείται. Η απορρόφηση με μονοαιθανολαμίνη χρειάζεται περίπου 3,5GJ/t-CO₂ που δεσμεύεται [71].

Υγρή αμμωνία

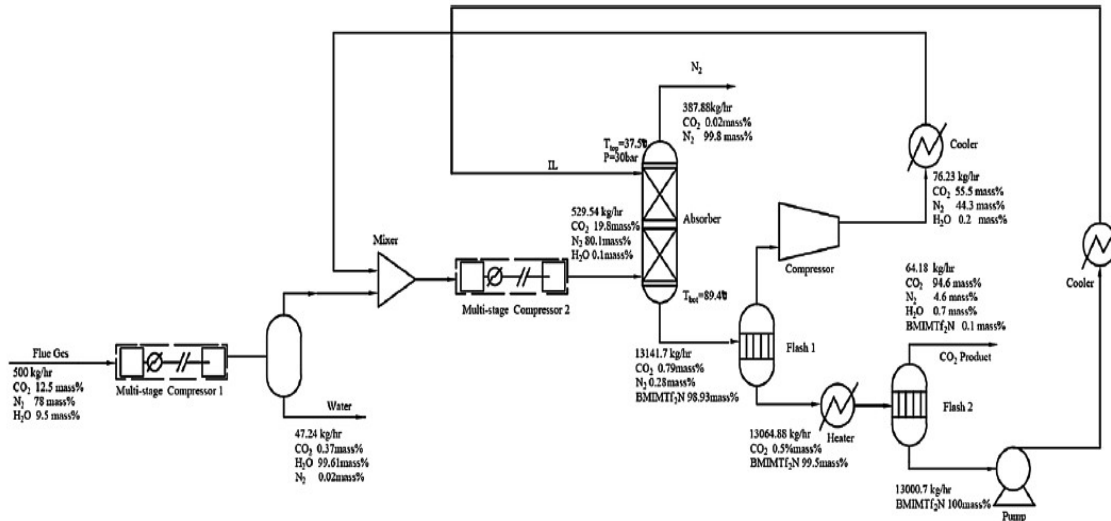
Η δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα με χρήση υγρής αμμωνίας παρουσιάζει πολλά κοινά με τον διαλύτη ΜΕΑ. Η αμμωνία με παρουσία νερού μπορεί να αντιδράσει με το διοξείδιο του άνθρακα και να παραγάγει όξινο ανθρακικό αμμώνιο. Καθώς η αντίδραση έχει μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης σε σχέση με τις αμίνες, το ενεργειακό κόστος είναι μικρότερο στον κύκλο απορρόφησης/απομάκρυνσης. Επίσης, τα πλεονεκτήματα της αμμωνίας είναι η δυνατότητα αναγέννησης σε υψηλή πίεση, η χαμηλή διαβρωτικότητα και η δέσμευση μεγάλης ποσότητας διοξειδίου του άνθρακα. Παρόλα αυτά, λόγω της υψηλής πτητικότητας της αμμωνίας, τα καυσαέρια πρέπει να ψύχονται στους 60-80° F, ενώ, ταυτόχρονα, υπάρχει ο κίνδυνος απωλειών αμμωνίας κατά τη διάρκεια της αναγέννησης, όταν υπάρχουν υψηλές θερμοκρασίες [31]. Επίσης, μπορεί να παρουσιάσει προβλήματα καθίζησης, οπότε στην περίπτωση της ναυτιλίας, το πλήρωμα θα πρέπει να είναι εκπαιδευμένο, έτσι ώστε να αντιμετωπίσει το πρόβλημα και, ταυτόχρονα, θεωρείται επιβλαβές για το περιβάλλον [75].

Ιοντικά Ρευστά (ILs)

Τα ιοντικά υγρά αποτελούν μια ουσιώδη εναλλακτική της μονοαιθανολαμίνης λόγω των ιδιοτήτων τους. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε μέσω φυσικής είτε μέσω χημικής απορρόφησης. Παρουσιάζουν χαμηλή πίεση ατμών, επαρκείς διαλυτικές ικανότητες, χαμηλή πτητικότητα και σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Είναι μια ευρεία κατηγορία αλάτων που περιέχουν ένα κατιόν και ένα ανιόν. Μελέτες υποστηρίζουν πως το ανιόν επηρεάζει περισσότερο τη διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα από το κατιόν [34]. Επίσης, ξεχωρίζει σαν τεχνολογία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα λόγω εξοικονόμησης ενέργειας και οικονομικής αποδοτικότητας. Σε

πειράματα που διεξήχθησαν για το διαχωρισμό του CO₂, το ιοντικό ρευστό bmim(Tf₂N) χαρακτηρίστηκε ως το υγρό με τη χαμηλότερη κατανάλωση σε σχέση με τα υπόλοιπα ιοντικά υγρά. Συγκρίνοντάς το με τον παραδοσιακό διαλύτη μονοαιθανολαμίνης, τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν πως το bmim(Tf₂N) αποτελεί πιο οικονομική επιλογή, καθώς η κατανάλωση ενέργειας και το πρωτογενές κόστος μειώθηκαν κατά 30% [36].

Η διαδικασία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με ιοντικά υγρά πραγματοποιείται σε παρόμοια εξαρτήματα με αυτά στην περίπτωση της μονοαιθανολαμίνης. Η διαφορά που έχουν είναι η παρουσία δύο συστημάτων Flash, τα οποία υποκαθιστούν τη στήλη απομάκρυνσης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, τα καυσαέρια, που περιέχουν ως επί το πλείστον N₂, εξέρχονται από το πάνω μέρος της στήλης απορρόφησης και ο εμπλουτισμένος διαλύτης οδηγείται στο Flash-1. Εκεί υπάρχει αέριο μίγμα που αποτελείται από άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς. Στη συνέχεια, το αέριο μίγμα διαχωρίζεται από το διαλύτη και οδηγείται προς τη στήλη απορρόφησης, ενώ ο διαλύτης θερμαίνεται και κατευθύνεται προς το Flash-2. Στο Flash-2 πραγματοποιείται ο διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα και του ιοντικού υγρού. Το διοξείδιο του άνθρακα απομακρύνεται από το πάνω μέρος του Flash-2 και ύστερα αποθηκεύεται, ενώ ο διαλύτης ψύχεται και οδηγείται στη στήλη απορρόφησης για εκ νέου χρήση. Εκτός από τα εξαρτήματα Flash, υπάρχουν και δυο πολυβάθμιοι συμπιεστές. Η χρήση τους είναι η αύξηση της πίεσης των καυσαερίων που απομακρύνονται από το Flash-1 πριν εισέλθουν στη στήλη απορρόφησης. Μετά το πρώτο στάδιο συμπίεσης, τα καυσαέρια ψύχονται και ύστερα διαχωρίζονται από το νερό με χρήση διαχωριστή υγρού-αερίου [36]. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται η αφαίρεση διοξειδίου του άνθρακα με τη χρήση ιοντικού υγρού:



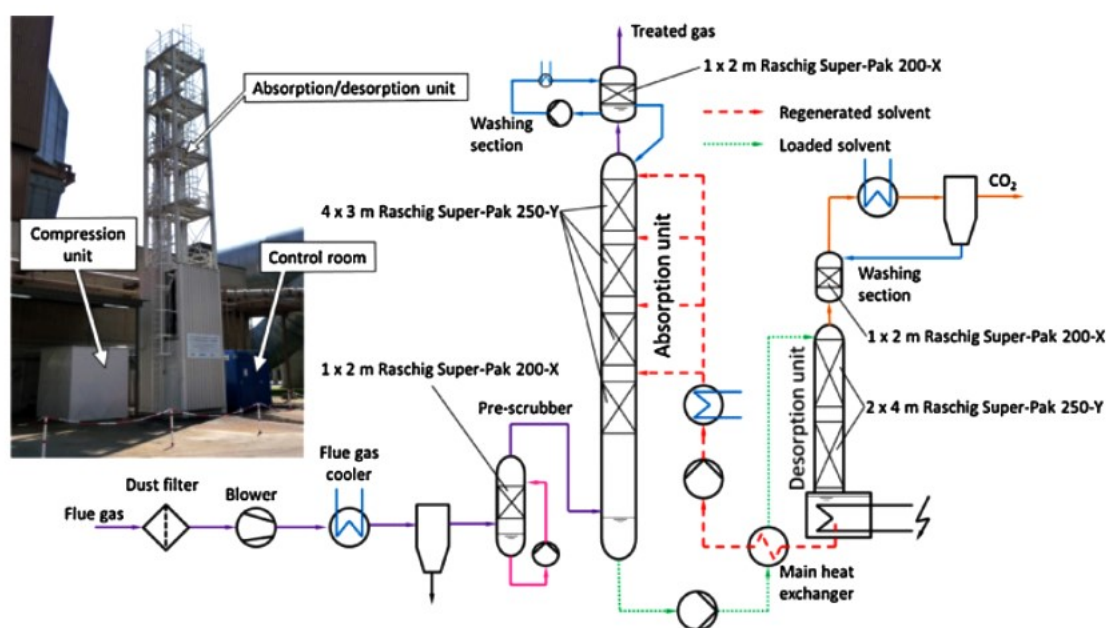
Εικόνα 10 – Διάταξη δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με ιοντικό ρευστό [36]

Παρόλο που τα ιοντικά υγρά είναι εμπορικά διαθέσιμα, εκείνα που είναι καταλληλότερα για δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα υπάρχουν σε μικρές ποσότητες σε ακαδημαϊκά εργαστήρια. Οπότε, αυτή τη στιγμή τα ιοντικά υγρά έχουν υψηλό κόστος. Μόλις διατεθούν προς χρήση σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, θα πρέπει να μειωθεί σε μεγάλο βαθμό το κόστος τους [31]. Τα ιοντικά υγρά δεν έχουν ακόμα τεθεί προς μια θεωρητική ανάλυση για την εφαρμογή τους στο πεδίο της ναυτιλίας [73].

Πιπεραζίνη (PZ)

Η πιπεραζίνη (PZ) είναι μια κυκλική αμίνη που περιέχει δύο άτομα αζώτου (N_2) και μπορεί να συμβάλει ουσιαδώς στην δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα. Τα πλεονεκτήματα που έχουν διαπιστωθεί είναι ο διπλάσιος ρυθμός απορροφητικότητας CO_2 συγκριτικά με την MEA, η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες μέχρι και στους $150^\circ C$ και η λιγότερη ενέργεια που χρειάζεται να καταναλώσουν τα μοντέλα που αξιοποιούνται. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σε μίγμα διαλυτών, παραδείγματος χάριν σε μίγμα MEA-PZ, καθώς αυξάνει τον ρυθμό αντίδρασης, είτε μεμονωμένα [37]. Η αντοχή της πιπεραζίνης σε υψηλότερες πιέσεις και θερμοκρασίες οφείλεται στην έλλειψη ομάδας αλκοόλης [38].

Σε πειράματα που διεξήχθησαν έγινε σύγκριση του διαλύτη πιπεραζίνης και της ΜΕΑ. Όταν χρησιμοποιήθηκε η πιπεραζίνη, αυτή βρισκόταν σε συγκέντρωση 37,6% κατά βάρος, ενώ όταν χρησιμοποιήθηκε η ΜΕΑ, αυτή βρισκόταν σε συγκέντρωση 30% κατά βάρος. Τα πειράματα αφορούσαν τρεις πιλοτικές μονάδες, οι οποίες λειτουργούσαν με παρόμοιο τρόπο και από εκεί τα καυσαέρια μπορούσαν να προκύψουν μέσω καύσης γαιανθράκων ή φυσικού αερίου. Αρχικά, τα καυσαέρια πριν εισέλθουν στη στήλη απορρόφησης, δεχόντουσαν μια επεξεργασία. Η επεξεργασία γινόταν μέσω φυσητήρα, φίλτρου σκόνης ψύκτη καυσαερίων, στήλης διαχωρισμού και συστήματος καθαρισμού. Τα καυσαέρια διέρχονταν από μονάδα καθαρισμού θείου και στη συνέχεια οδηγούνταν στο φίλτρο σκόνης, όπου απομακρύνονταν τα μικροσωματίδια. Έπειτα, η πίεση αυξανόταν μέσω του φυσητήρα και επέτρεπε η ταχύτητα ροής των καυσαερίων να φτάσει μέχρι και 100 κυβικά μέτρα την ώρα. Έτσι, κατέληγε στη στήλη απορρόφησης και ακολουθούσε η ίδια διαδικασία με τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα με διαλύτη ΜΕΑ. Τα πειράματα κατέληξαν στο συμπέρασμα πως η χρήση του διαλύτη πιπεραζίνης μειώνει την κατανάλωση ενέργειας κατά 14% σε σχέση με το διαλύτη ΜΕΑ. Επίσης, η βέλτιστη ταχύτητα ροής της πιπεραζίνης ήταν 20% μικρότερη, με αποτέλεσμα να μην απαιτείται μεγάλη ανάγκη για άντληση και ψύξη [38].



Εικόνα 11 – Διάταξη πιλοτικής μονάδας που δεσμεύει διοξείδιο του άνθρακα με πιπεραζίνη [38]

Στη ναυτιλία έχει διαπιστωθεί έπειτα από πειράματα ότι ο διαλύτης μονοαιθανολαμίνης μπορεί να δεσμεύσει CO₂ σε ποσοστό υψηλότερο από 87%, ωστόσο συνδυάζοντάς το με πιπεραζίνη, το ποσοστό δέσμευσης μπορεί να αυξηθεί ακόμα περισσότερο. Επίσης, οφέλη του μίγματος αποτελούν η μειωμένη θερμική και οξειδωτική αποσύνθεση και το μειωμένο ενεργειακό κόστος που απαιτείται για την αναγέννηση του διαλύτη [74].

4.2.2 Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι μια εναλλακτική τεχνολογία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα. Σε αντίθεση με τη χημική απορρόφηση, που το CO₂ απορροφάται από το διαλύτη και στη συνέχεια χάρη την αύξηση της θερμοκρασίας απελευθερώνεται και δεσμεύεται, σε τούτη τη διαδικασία, τα μόρια του διοξειδίου του άνθρακα, αλλά και τα μόρια άλλων καυσαερίων, σχηματίζουν είτε δεσμό με το προσροφητικό υλικό, είτε προσκολλώνται στην επιφάνεια ενός στερεού προσροφητικού υλικού. Το είδος των δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των καυσαερίων και του προσροφητικού υλικού καθορίζει και το είδος προσρόφησης. Ένα ιδανικό υλικό για αυτή τη χρήση θα πρέπει να έχει αυξημένη ικανότητα προσρόφησης CO₂, υψηλή επιλεκτικότητα, κατά την αναγέννηση να μη παρουσιάζει απώλειες απόδοσης και να έχει μηχανική και θερμική σταθερότητα [39]. Κατά την απορρόφηση, το διοξείδιο του άνθρακα δεσμεύεται σε όλη την ύλη του υλικού, ενώ εδώ μόνο στην επιφάνειά του. Η επιλογή της προσρόφησης για δέσμευση CO₂ είναι ιδιαίτερος ελκυστική λόγω ευκολίας χειρισμού, οικολογικής βιωσιμότητας και χαμηλού κόστους. Ωστόσο, η εφαρμογή της, προς το παρόν, έχει περιοριστεί σε χερσαίες διεργασίες και όχι στη ναυτιλία [72]. Υπάρχουν δύο είδη προσρόφησης, η χημική και η φυσική.

Χημική Προσρόφηση

Πολλές μελέτες έχουν ασχοληθεί με τη διαδικασία της χημικής προσρόφησης. Η διαδικασία περιλαμβάνει την αντίδραση του CO₂ με ένα προσροφητικό υλικό. Στην ουσία, δημιουργείται ένας χημικός δεσμός μεταξύ τους, που πραγματοποιείται με τη μετακίνηση ηλεκτρονίων μεταξύ τους και αλληλεπικαλύπτονται τα τροχιακά τους [41]. Τα βασικά προσροφητικά είναι οξείδια μετάλλων, όπως το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και το οξείδιο του μαγνησίου (MgO), οι ενώσεις αλκαλίων, όπως το

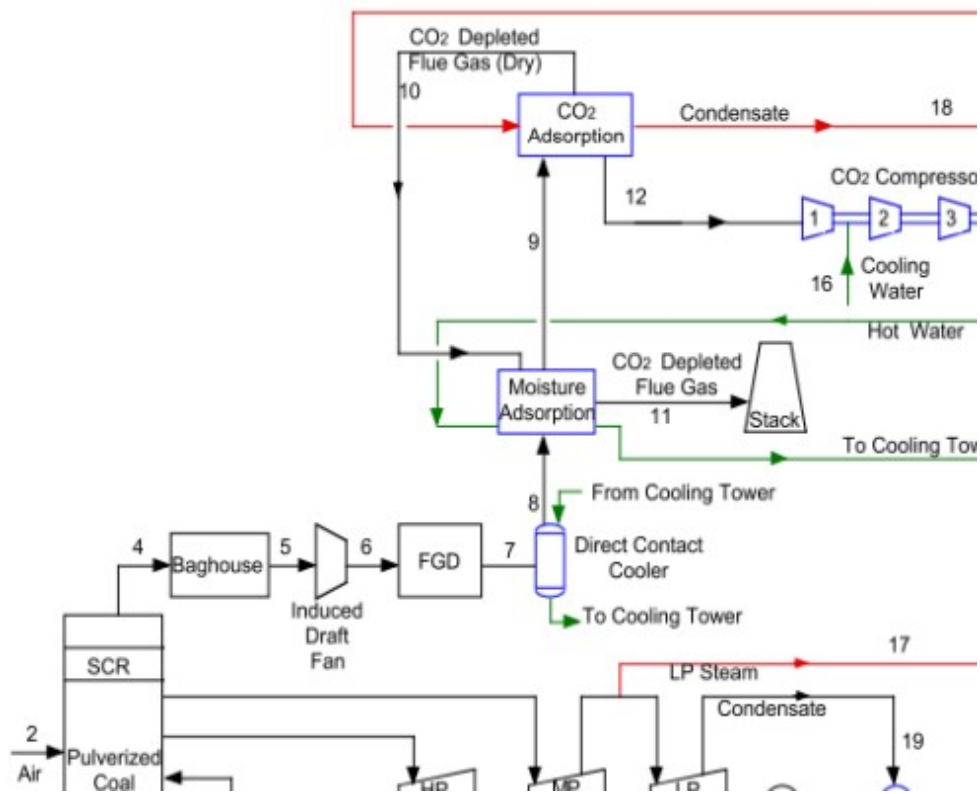
πυριτικό και το ζirkονικό λίθιο και οι υδροταλκίτες. Το οξειδίο του ασβεστίου θεωρείται ιδανικό μέταλλο, εφόσον έχει υψηλή ικανότητα προσρόφησης CO₂ και το κόστος του είναι χαμηλό. Αντίθετα, τα άλατα λιθίου δεν είναι τόσο επιθυμητά λόγω του υψηλού τους κόστους. Για τη βελτίωση της ικανότητας προσρόφησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν νανοϋλικά, τα όποια, ωστόσο, έχουν υψηλό κόστος παραγωγής. Βασικό τους μειονέκτημα αποτελεί η αναγέννησή τους, που απαιτεί υψηλή ενεργειακή ισχύ [32].

Φυσική Προσρόφηση

Η χρήση φυσικών προσροφητών πλεονεκτεί στην κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με τους χημικούς προσροφητές στη διαδικασία της δέσμευσης. Αυτό συμβαίνει, γιατί δημιουργείται δεσμός μεταξύ του προσροφητή και του υλικού που προσροφάται, με αποτέλεσμα και η διαδικασία της αναγέννησης να απαιτεί λιγότερη ενέργεια. Στην ουσία, αναπτύσσονται ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Οι δυνάμεις που υπάρχουν είναι απωστικές και ελκτικές (δυνάμεις τύπου Van der Waals) [41]. Οι πιο σημαντικοί φυσικοί προσροφητές είναι ο ενεργός άνθρακας, τα μοριακά κόσκινα (ζεόλιθοι) και τα μεταλλικά οργανικά πλέγματα (MOFs). Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται ευρέως λόγω της διαθεσιμότητάς του, του κόστους του, της ικανότητας προσρόφησης και της αντοχής του στις υψηλές θερμοκρασίες, παρουσιάζει, όμως, κακή επιλεκτικότητα. Οι ζεόλιθοι ενώ δεν απαιτούν υψηλές συνθήκες πίεσης και η επιλεκτικότητά τους είναι υψηλότερη από τον ενεργό άνθρακα, έχουν μικρότερη ικανότητα προσρόφησης. Τα MOFs έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον των επιστημόνων τα τελευταία χρόνια, καθώς σε υψηλές συνθήκες πίεσης εμφανίζουν αυξημένες ικανότητες προσρόφησης. Παρόλα αυτά, θα πρέπει να υπάρξουν περισσότερες μελέτες που θα αποδεικνύουν την ικανότητά τους σε πρακτικές εφαρμογές [40][34].

Η InnoSeptra διαμόρφωσε ένα σύστημα, που θα δεσμεύει το CO₂ με φυσική προσρόφηση για μια χερσαία υποδομή. Αρχικά, το σύστημα αυξάνει την πίεση των καυσαερίων και μειώνει τη θερμοκρασία τους. Στη συνέχεια, τα καυσαέρια εισέρχονται σε θάλαμο προσρόφησης υγρασίας και οδηγούνται προς δέσμευση του CO₂ και το προσροφητικό αναγεννάται με τα καθαρισμένα καυσαέρια. Για την αναγέννηση του προσροφητικού απαιτείται 1,6GJ/τόνο CO₂ ατμού σε θερμοκρασία

110°C [72]. Στην εικόνα 12 φαίνεται το σύστημα φυσικής προσρόφησης που αναπτύχθηκε από την InnoSeptra.



Εικόνα 12 – Διάταξη φυσικής προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από την InnoSeptra [72]

Κύκλος Αναγέννησης

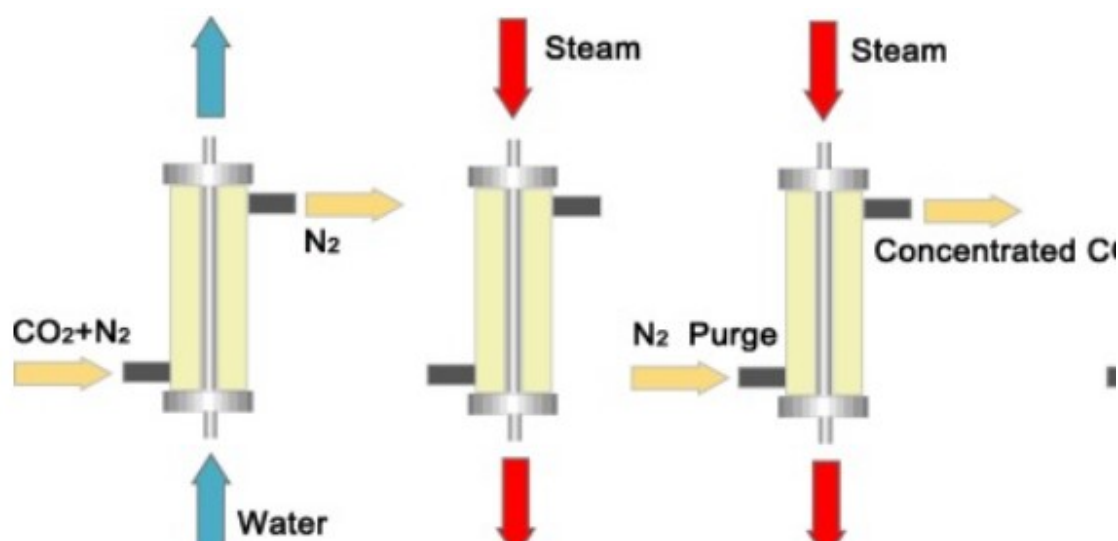
Στις βιομηχανικές εφαρμογές είναι απαραίτητο ο κύκλος αναγέννησης του προσροφητικού μέσου να γίνεται χωρίς να καταναλώνεται πολλή ενέργεια. Η διαδικασία δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα πραγματοποιείται όταν τα καυσαέρια έρχονται σε επαφή με το προσροφητικό υλικό στον αντιδραστήρα. Για να μπορέσει όμως το προσροφητικό μέσο να αναγεννηθεί, έχουν αναπτυχθεί πέντε διαφορετικά μοντέλα που εστιάζουν στη θερμοκρασία, στην πίεση, στην εναλλαγή ηλεκτρικού ρεύματος και στις δυνάμεις του κενού. Η κυρίαρχη μέθοδος που χρησιμοποιείται σήμερα είναι η αναγέννηση μέσω της θερμοκρασίας και πίεσης [34]. Παρακάτω αναλύονται τα εξής πέντε μοντέλα:

- 1) Προσρόφηση Ταλάντευσης Θερμοκρασίας (Temperature Swing Adsorption - TSA).

- 2) Προσρόφηση Ταλάντευσης Πίεσης (Pressure Swing Adsorption - PSA).
- 3) Προσρόφηση Ταλάντευσης στο Κενό (Vacuum Swing Adsorption - VSA).
- 4) Προσρόφηση Ηλεκτρικής Ταλάντευσης (Electric Swing Adsorption - ESA).
- 5) Προσρόφηση Ταλάντευσης στο Κενό / Πίεσης και Θερμοκρασίας (Vacuum / Pressure and Temperature Swing Adsorption – VTSA/PTSA).

Προσρόφηση Ταλάντευσης Θερμοκρασίας (Temperature Swing Adsorption - TSA):

Η προσρόφηση ταλάντευσης θερμοκρασίας είναι από τις πιο συχνές μεθόδους για τη αναγέννηση του προσροφητικού υλικού. Αξιοποιείται, κυρίως, για να διαχωρίσει το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό από τον αέρα. Έχει αποδειχθεί ότι ο ζεόλιθος 13X έχει πολύ καλή απόδοση σε ένα TSA κύκλο και παρουσιάζει υψηλή ποσότητα δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα [42]. Πλεονέκτημα που παρουσιάζει αυτή η μέθοδος αποτελεί η δυνατότητα χρήσης της απορριπτόμενης θερμότητας και, ως εκ τούτου, η μείωση του λειτουργικού κόστους, ενώ, παράλληλα, ο σχεδιασμός της είναι απλός. Βασική της στρατηγική στην αναγέννηση του προσροφητικού υλικού είναι η αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ η πίεση μένει περίπου σταθερή. Ο πιο βολικός τρόπος για την αύξηση της θερμοκρασίας είναι με τη χρήση προθερμασμένου αερίου. Στο άρθρο [43] χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος TSA για τη δέσμευση και έπειτα αποθήκευση του CO₂ χρησιμοποιώντας ενεργό άνθρακα. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται σχηματικά ο κύκλος διεργασίας TSA:



Εικόνα 13 – Διαδικασία κύκλου TSA τεσσάρων βημάτων [43]

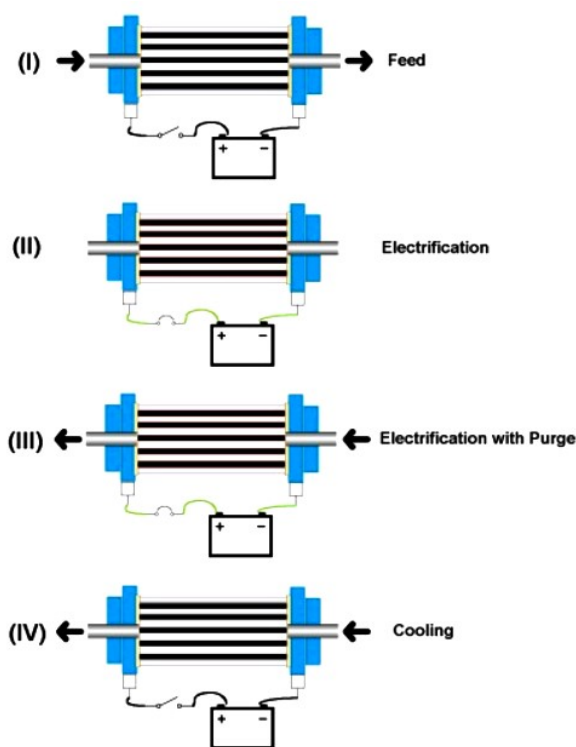
Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την είσοδο του μίγματος διοξειδίου του άνθρακα-άζωτο στην κλίνη προσρόφησης. Εκεί ο ενεργός άνθρακα δεσμεύει το CO₂, ενώ, παράλληλα, στο σωλήνα ρέει νερό ψύξης και απομακρύνει τη θερμότητα προσρόφησης. Στο δεύτερο βήμα, που έχει σταματήσει η διαδικασία της προσρόφησης, εισέρχεται ατμός στην κλίνη. Ταυτόχρονα, χρησιμοποιείται καθαρό διοξείδιο του αζώτου με σκοπό την αποδέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα. Στο βήμα 3, που η θερμοκρασία έχει φτάσει την ιδανική τιμή, το διοξείδιο του άνθρακα αποδεσμεύεται. Στο τελευταίο βήμα, η κλίνη ψύχεται με τη χρήση νερού, για να απομακρυνθεί η θερμότητα και να μπορέσει να υπάρξει ένας νέος κύκλος διεργασίας [43].

Προσρόφηση Ταλάντευσης Πίεσης / Ταλάντευσης Κενού Αέρος (Pressure / Vacuum Swing Adsorption – PSA / VSA):

Η μέθοδος προσρόφησης ταλάντευσης πίεσης, που πρόκειται για μια διαδικασία κυκλικής αναγέννησης, είναι πολλά υποσχόμενη. Σε αυτή τη μέθοδο οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι χαμηλές και οι περισσότερες ενεργειακές απώλειες οφείλονται στη συμπίεση του διοξειδίου του άνθρακα. Από την άλλη μεριά, αποτελεί έναν πιο πολύπλοκο μηχανισμό σε σχέση με την προσρόφηση ταλάντευσης θερμοκρασίας. Βασική αρχή της είναι η συνεχόμενη εναλλαγή της πίεσης, ωστόσο πάντα πάνω από την ατμοσφαιρική. Σε πείραμα, η διαδικασία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα περιλάμβανε έξι στάδια και χρησιμοποιήθηκε ως υλικό προσρόφησης ο ενεργός άνθρακας. Το πρώτο στάδιο αφορούσε τη συμπίεση της στήλης που βρίσκεται το προσροφητικό υλικό. Το δεύτερο στάδιο αφορά την προσρόφηση, όπου εκεί παράγεται υδρογόνο (H₂). Το τρίτο και τέταρτο στάδιο αφορούν δύο στήλες που είναι συνδεδεμένες μεταξύ τους και ονομάζεται στάδιο εξισορρόπησης της πίεσης. Η μία ελαττώνει την πίεση και η άλλη την αυξάνει και ανακυκλώνεται το μίγμα. Στο πέμπτο στάδιο πραγματοποιείται ξανά εκτόνωση για να συλλεχθεί το δεσμευμένο διοξείδιο του άνθρακα και στο τελευταίο στάδιο η στήλη ξεπλένεται [44]. Αντίστοιχα η μέθοδος προσρόφησης ταλάντευσης στο κενό περιλαμβάνει την εναλλαγή της πίεσης, η οποία βέβαια βρίσκεται μεταξύ της ατμοσφαιρικής και της πίεσης στο κενό.

Προσρόφηση Ηλεκτρικής Ταλάντευσης (Electric Swing Adsorption - ESA):

Η μέθοδος προσρόφησης με ηλεκτρική ταλάντευση αποτελεί μια ειδική περίπτωση της μεθόδου με εναλλαγή θερμοκρασίας (TSA), που και σε αυτή την περίπτωση το προσροφητικό υλικό αναγεννιέται μέσω αύξησης της θερμοκρασίας. Με τη μέθοδο TSA, οι διαδικασίες θέρμανση και ψύξη καταναλώνουν πολύ ώρα. Γι' αυτό το λόγο η μέθοδος ESA παράγει θερμική ενέργεια μέσω ηλεκτρικού ρεύματος που περνάει από έναν αγωγό (φαινόμενο Τζάουλ - Joule effect). Ο αγωγός μπορεί να είναι είτε το προσροφητικό υλικό είτε κάποιο άλλο βοηθητικό υλικό. Πλεονεκτήματα που παρουσιάζει αυτή η μέθοδος είναι η άμεση και γρήγορη μεταφορά θερμότητας στο υλικό και η χρήση μικρού εξοπλισμού για τη διάταξη. Σε πείραμα που διεξήχθη χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητικό υλικό ενεργός άνθρακας κυψελοειδούς μονολίθου (ACHM) και παρατηρήθηκε πως, ενώ η αναγέννηση του υλικού ήταν υψηλή, υπήρχε μεγάλη κατανάλωση ενέργειας της τάξης των 7,23GJ/ton. Ωστόσο, σε άλλα πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν συνθετικά υλικά, όπως η σύνδεση ζεόλιθου 13X και γραφίτη, εκεί παρατηρήθηκε πως η κατανάλωση ήταν 1,9GJ/ton. Από αυτό καταλαβαίνουμε πως το προσροφητικό υλικό επιδρά στην κατανάλωση ενέργειας. Επίσης, σημαντική επίδραση στην κατανάλωση ενέργειας έχουν οι ιδιότητες του αγωγού. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται ο κύκλος με τη μέθοδο ESA σε τέσσερα στάδια:

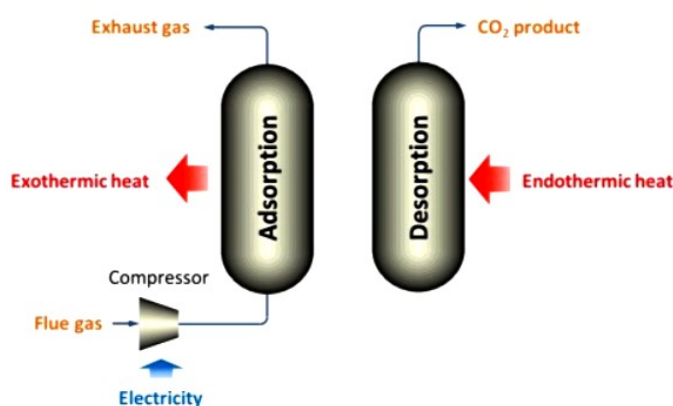


Εικόνα 14 - Διαδικασία κύκλου ESA τεσσάρων βημάτων [45]

Στο πρώτο βήμα τα καυσαέρια, που περιλαμβάνουν άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα, εισέρχονται στο θάλαμο προσρόφησης σε χαμηλή θερμοκρασία, με το διοξείδιο του άνθρακα να προσκολλάται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, ενώ τα υπόλοιπα καυσαέρια να οδηγούνται προς την έξοδο του θαλάμου. Στο στάδιο 2 με χρήση του φαινομένου Joule, η θερμοκρασία του προσροφητικού υλικού αυξάνεται μέχρι να φτάσει τη μέγιστη τιμή. Στο στάδιο 3 εισέρχεται αέριο εκκαθάρισης και αποσυμπιέζεται ο θάλαμος, γεγονός που συμβάλλει στην απομάκρυνση του δεσμευμένου CO₂ και την αποθήκευσή του. Στο τελευταίο στάδιο χρησιμοποιείται εναλλάκτης θερμότητας ή αέριο για να μειώσει τη θερμοκρασία και να μπορέσει το προσροφητικό υλικό να ξαναχρησιμοποιηθεί [45].

Προσρόφηση Ταλάντευσης στο Κενό / Πίεσης και Θερμοκρασίας (Vacuum / Pressure and Temperature Swing Adsorption – VTSA / PTSA):

Οι μέθοδοι προσρόφησης εναλλαγής πίεσης και θερμοκρασίας (PTSA/VTSA) είναι μια διαδικασία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα που συνδυάζει τη μέθοδο PSA και TSA. Δηλαδή, εναλλάσσεται και η θερμοκρασία και η πίεση. Αποτελεί, λοιπόν, μια υβριδική μέθοδο που αξιοποιεί την μεταβολή της πίεσης για το στάδιο της προσρόφησης και την αύξηση της πίεσης για την αναγέννηση του προσροφητικού υλικού και αποδέσμευση του CO₂ για να μπορέσει να αποθηκευτεί στη συνέχεια. Σε σχέση με τη μέθοδο TSA, η PTSA/VTSA μπορεί να λειτουργήσει με μικρότερο κόστος, λόγω της μικρότερης θερμοκρασίας αναγέννησης που απαιτεί. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται μια συμβατική διάταξη που αξιοποιεί αυτή τη μέθοδο:



Εικόνα 15 – Διάταξη δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με VTSA/PTSA [46]

Η διάταξη περιλαμβάνει δύο στήλες σταθερής κλίνης. Το καυσαέριο εισέρχεται στη στήλη προσρόφησης και μόλις συμπιεστεί το μίγμα αερίων, τότε το διοξείδιο του άνθρακα προσροφάται από το προσροφητικό υλικό. Τα υπόλοιπα αέρια απομακρύνονται από την κορυφή αυτής της στήλης. Η προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα είναι μια εξώθερμη αντίδραση, οπότε η θερμοκρασία στη στήλη αυξάνεται. Παράλληλα, χρησιμοποιείται ψυκτικό υγρό για να διατηρήσει τη θερμοκρασία σε επιθυμητά επίπεδα. Για την αναγέννηση του προσροφητικού υλικού απαιτείται αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς είναι μια ενδόθερμη διαδικασία. Για να μειωθούν οι ενεργειακές απαιτήσεις, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας χημικός μετασχηματιστής θερμότητας (Chemical heat transformer – CHT) που περιέχει έναν συμπιεστή και έναν εναλλάκτη θερμότητας. Το ρευστό που κυκλοφορεί σε αυτό το μηχανισμό έχει χαμηλό σημείο βρασμού και θερμαίνεται στη στήλη προσρόφησης και, στη συνέχεια, αυξάνεται η πίεσή του μέσω του συμπιεστή. Ύστερα, το υγρό μεταφέρει θερμότητα στη στήλη αποδέσμευσης και αποσυμπιέζεται μέσω της βαλβίδας. Με χαμηλή πίεση και θερμοκρασία, το υγρό αναγεννιέται και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε επόμενο κύκλο δέσμευσης [46].

4.2.3 Μεμβράνες

Η ανάπτυξη νέων μεθόδων και τεχνολογιών δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα που μπορούν να ανταγωνιστούν τις ήδη υπάρχουσες τεχνολογίες είναι υψίστης σημασίας. Η χρήση μεμβρανών για τη δέσμευση του CO₂ και τον περιορισμό των φαινομένων του θερμοκηπίου έχει αρχίσει να αξιοποιείται τα τελευταία χρόνια. Η μεμβράνη είναι μια λεπτή επιφάνεια υλικού, στην οποία μπορεί να διεισδύσει το διοξείδιο του άνθρακα, ενώ, παράλληλα, παρουσιάζει ομοιότητα και με άλλα ναυτιλιακά συστήματα, όπως τα φίλτρα [72]. Οι κύριες κατηγορίες που χωρίζονται οι μεμβράνες είναι:

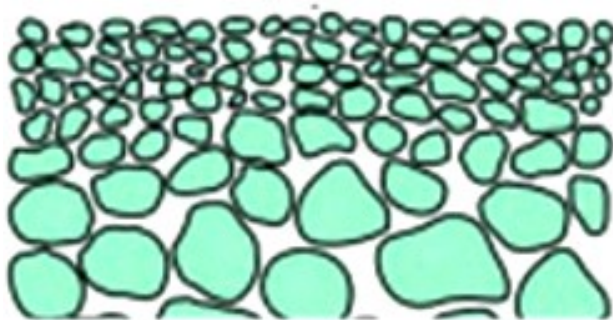
- 1) Χρήση πορωδών μεμβρανών.
- 2) Χρήση μεμβρανών που επιτρέπει τη διείσδυση αερίου.
- 3) Χρήση υγρών μεμβρανών [47].

Οι τεχνολογίες που βασίζονται στη χρήση μεμβρανών παρουσιάζουν πλεονεκτήματα σε σχέση με τις υπόλοιπες τεχνικές και θεωρείται ότι μπορούν να ξεπεραστούν δυσκολίες τόσο στη διαδικασία δέσμευσης CO₂ πριν την καύση όσο και μετά [47]. Ορισμένα από τα πλεονεκτήματα που έχει είναι το χαμηλό κόστος, η απλότητα της διαδικασίας, η χρήση τους άνευ χημικών προσθηκών και πιθανής εκπομπής ρύπων, το

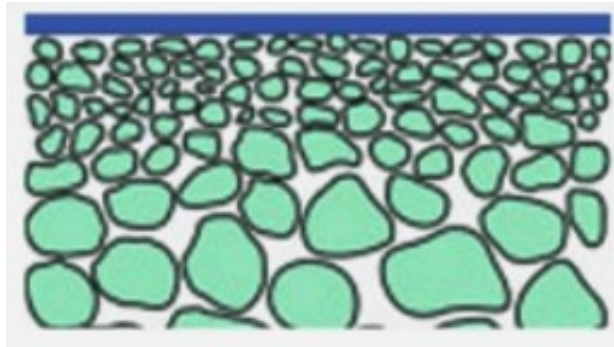
μικρό μέγεθος του μηχανισμού και η αναγέννηση του διαλύτη χωρίς κατανάλωση ενέργειας. Οπότε, αναγνωρίζεται ως μια μέθοδος φιλική προς το περιβάλλον. Παρόλα αυτά, στη βιομηχανία δε χρησιμοποιούνται τόσο και το επίπεδο τεχνολογίας παραμένει χαμηλό [48].

Οι μεμβράνες ως μέσο δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα διαχωρίζουν το μίγμα των καυσαερίων ανάλογα με τις ιδιότητες των συστατικών. Ως ιδιότητες ορίζονται το μέγεθος, το σχήμα, η χημική δομή και άλλες χημικές ή φυσικές ιδιότητες των συστατικών. Ο πιο βασικός παράγοντας στο διαχωρισμό των συστατικών είναι η διαφορά πίεσης που επικρατεί κατά μήκος της μεμβράνης και η αδυναμία διαχωρισμού τους μπορεί να οφείλεται στη διαμόρφωση της μεμβράνης. Συνήθως, οι μεμβράνες είναι πολυμερείς και βασίζονται στο νόμο του Fick, ενώ παράλληλα η απόδοσή τους αξιολογείται με βάση τη διαπερατότητα, η οποία επηρεάζεται από το πάχος της μεμβράνης [48].

Λόγω της ύπαρξης νέων υλικών, όπως τα νανοϋλικά, αλλά και της ανάγκης αξιοποίησης των μεθόδων δέσμευσης, οι έρευνες τα τελευταία χρόνια έχουν εντατικοποιηθεί ιδιαίτερα. Το υλικό της μεμβράνης, η μορφολογία του και οι μηχανισμοί μεταφοράς καθορίζουν το κατά πόσο αυτή η μέθοδος είναι αποτελεσματική. Η μορφολογία μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε ασύμμετρες, συμμετρικές και σύνθετες μεμβράνες. Στις εικόνες παρακάτω απεικονίζονται μεμβράνες αναλόγως της μορφολογίας τους:



Εικόνα 16 - Ασύμμετρη μεμβράνη Πηγή [48]



Εικόνα 17 - Σύνθετη μεμβράνη Πηγή [48]



Εικόνα 18 - Συμμετρική μεμβράνη Πηγή [48]

Οι ασύμμετρες μεμβράνες έχουν ένα πυκνό στρώμα υλικού, έτσι ώστε να διαχωρίζεται το αέριο και ένα πορώδες υπόστρωμα που μειώνει την αντίσταση μεταφοράς. Οι σύνθετες μεμβράνες διαφοροποιούνται από τις ασύμμετρες, καθώς έχει προστεθεί και ένα λεπτό στρώμα επιλεκτικού υλικού. Οι σύνθετες μεμβράνες προτιμώνται για βιομηχανικές εφαρμογές, διότι μπορούν να χρησιμοποιήσουν περισσότερα είδη πολυμερών υποστρωμάτων και μπορούν να ελεγχθούν πιο εύκολα σε σχέση με τις ασύμμετρες μεμβράνες. Οι συμμετρικές μεμβράνες δεν εφαρμόζονται για το διαχωρισμό αερίων, επειδή το πάχος και η πυκνότητά τους καθιστά ιδιαίτερος δύσκολη τη μεταφορά αερίου [48].

Όσον αφορά τα υλικά, αυτά επιλέγονται με βάση την διαπερατότητα του διοξειδίου του άνθρακα. Όσο υψηλότερη διαπερατότητα τόσο καταλληλότερη για χρήση στη βιομηχανία. Οι πολυμερείς μεμβράνες είναι οι πιο κοινές και χρησιμοποιούνται για πάνω από το 90% των εφαρμογών. Έχουν χαμηλό κόστος και μπορούν να επεξεργαστούν εύκολα. Επίσης, σημαντικό κριτήριο στην επιλογή του υλικού, είναι η αντοχή του στις ακαθαρσίες, που προκύπτουν από ρεύματα που περιέχουν οξείδια του θείου (SO_x) και οξείδια του αζώτου (NO_x), αφού μπορούν να επηρεάσουν το

διαχωρισμό διοξειδίου του άνθρακα. Ένα τέτοιο πρόβλημα παρουσιάζεται στις πολυμερείς μεμβράνες. Επιπλέον, πρόβλημα αντιμετωπίζουν όταν έρχονται σε επαφή με διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο σε υψηλές πιέσεις, γεγονός που μειώνει την απόδοσή τους, αλλά και διάρκεια ζωής τους είναι περιορισμένη. Ορισμένα πολυμερή που χρησιμοποιούνται είναι η οξική κυτταρίνη (CA), η πολυσουλφόνη (Psf), η πολυαιθεροσουλφόνη (PES), το πολυιμίδιο (PI) [48].

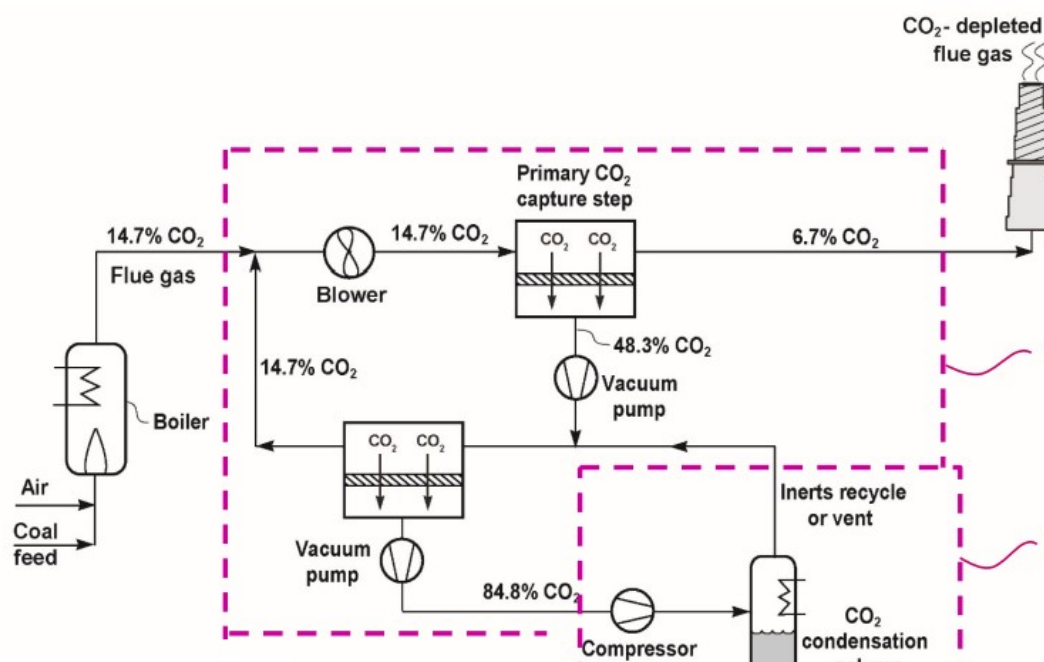
Πέρα από τις πολυμερείς μεμβράνες, έχουν μελετηθεί και αυτές που βασίζονται σε ιοντικά υγρά. Τα ιοντικά υγρά είναι μια κατηγορία αλάτων που βρίσκονται σε υγρή μορφή και χαμηλή θερμοκρασία. Πλεονέκτημα που εμφανίζουν είναι η υψηλή διαλυτότητα σε διοξείδιο του άνθρακα. Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί ότι μακροπρόθεσμα οι μεμβράνες που βασίζονται σε ιοντικά υγρά αποσταθεροποιούνται και οι προσπάθειες επίτευξης μιας μηχανικής σταθερότητας, προκαλεί την μείωση της απόδοσης διαχωρισμού [48].

Στη βιβλιογραφία, επίσης, γίνεται λόγος για τις μεμβράνες μικτής μήτρας (Mixed Matrix Membranes - MMMs) ή αλλιώς υβριδικές ή νανοσύνθετες μεμβράνες. Αυτή η τεχνολογία μπορεί να ενσωματώσει πληρωτικά σε πολυμερικές μήτρες. Η αξιοποίησή τους έχει ως πλεονέκτημα την εφαρμογή διαφορετικών μηχανισμών μεταφοράς, δηλαδή έχουν καλή απόδοση διαχωρισμού διοξειδίου του άνθρακα και την ικανότητα επεξεργασίας του πολυμερούς. Τα πληρωτικά είναι νανοσωματίδια, νανοϊνες, νανόφυλλα και πορώδη υλικά [48].

Κοινό πρόβλημα όλων των υλικών των μεμβρανών είναι η διάρκεια ζωής τους, κατά πόσο, δηλαδή, θα παραμείνει η σταθερότητα και η ανθεκτικότητά τους στο αρχικό στάδιο. Οι μελέτες που διεξάγονται στα εργαστήρια προσφέρουν πληροφορίες που μπορούν να διευκολύνουν την πρόβλεψη του ορίου ζωής των μεμβρανών. Ωστόσο, στην πράξη οι ακαθαρσίες που εμφανίζονται είναι περισσότερο σύνθετες. Έχει διαπιστωθεί πως οι υψηλές διακυμάνσεις πίεσης και θερμοκρασίας οδηγούν σε ταχύτερη μείωση της ζωής των μεμβρανών [48].

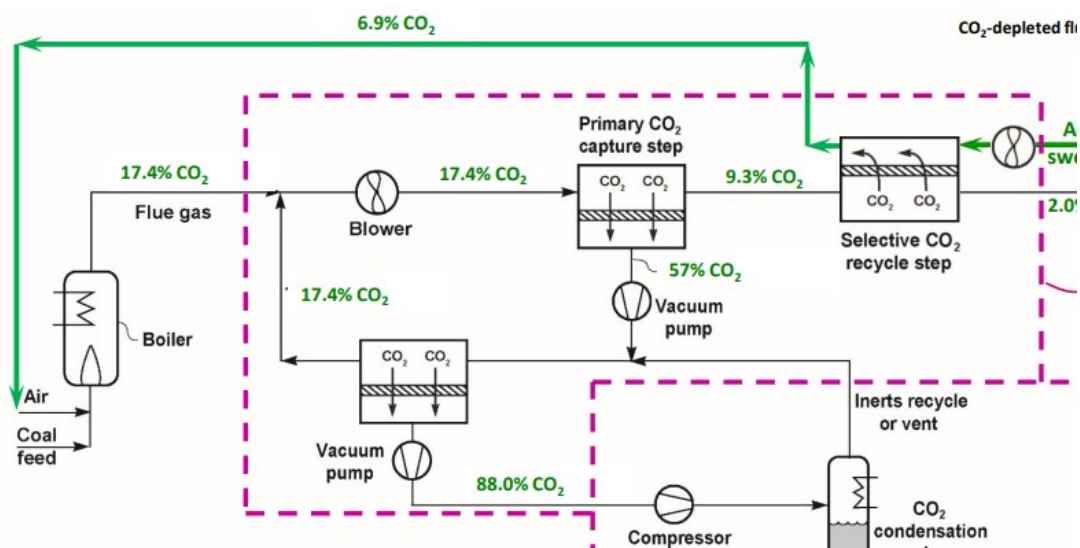
Βέβαια, και ο σχεδιασμός της διάταξης για το διαχωρισμό διοξειδίου του άνθρακα με μεμβράνη πρέπει να ληφθεί υπόψη στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Για τη διαμόρφωση της μονάδας σημαντικό ρόλο παίζουν η απόδοση της μεμβράνης, οι συνθήκες διεργασίας και οι απαιτήσεις που υπάρχουν ως προς την ποσότητα διαχωρισμού. Έτσι, ο σχεδιασμός δύναται να περιλαμβάνει ένα ή και περισσότερα

στάδια διαχωρισμού. Στα πολλαπλά στάδια, συνήθως ένα μέρος της ροής ανακυκλώνεται για να μπορέσει να υπάρξει ο κατάλληλος ρυθμός ανάκτησης, ενώ παράλληλα θα επιτευχθεί καθαρότητα CO₂. Επίσης, στα πολλαπλά στάδια διαχωρισμού είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθούν μεμβράνες που έχουν διαφορετικές επιδόσεις [48]. Στη παρακάτω εικόνα εμφανίζεται μια διάταξη δέσμευσης CO₂ που χρησιμοποιούνται μεμβράνες ενός σταδίου και ένα μέρος ροής της δεύτερης μεμβράνης ανακυκλώνεται και κατευθύνεται προς την πρώτη μεμβράνη. Ο ανεμιστήρας κατευθύνει τα καυσαέρια προς την πρώτη μεμβράνη. Εκεί με τη βοήθεια μιας αντλίας κενού, ένα μέρος του CO₂ τη διαπερνά και οδηγείται στη δεύτερη μεμβράνη. Το ρεύμα αυτό περνάει μέσα από ένα σύστημα καθαρισμού για να απομακρυνθούν αέρια, όπως το άζωτο και στη συνέχεια να αποθηκευτεί. Το υπόλοιπο αέριο ρεύμα ανακυκλώνεται και αναμειγνύεται με το ακατέργαστο καυσαέριο [72].



Εικόνα 19 – Διάταξη δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με μεμβράνη ενός σταδίου [72]

Στην εικόνα 20 έχει προστεθεί στο σύστημα μία μεμβράνη για την επίτευξη καλύτερης απόδοσης. Σε αυτή τη μεμβράνη εισέρχεται αέριο καύσης, το οποίο συμβάλλει στον καθαρισμό, αυξάνοντας τη συγκέντρωση του CO₂ στα καυσαέρια που δεν έχουν υποβληθεί σε επεξεργασία και μειώνοντας τη συγκέντρωση του CO₂ στο επεξεργασμένο καυσαέριο [72].



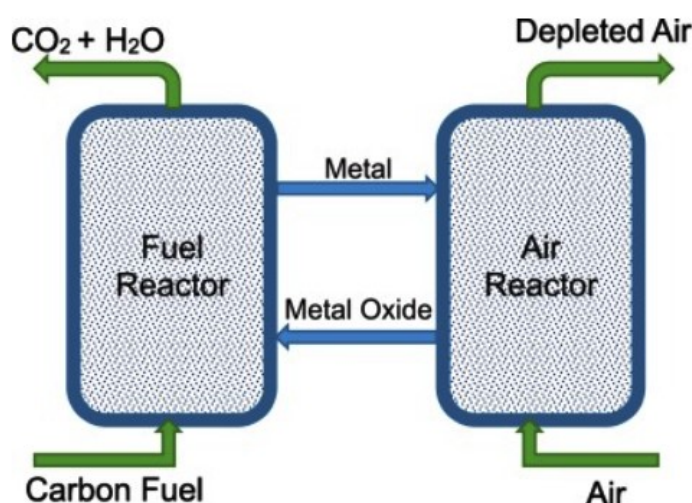
Εικόνα 20 – Διάταξη δέσμησης διοξειδίου του άνθρακα με μεμβράνη δύο σταδίων [72]

Παρά τις έρευνες που ήδη διεξάγονται και τα οφέλη που παρουσιάζουν οι μεμβράνες, συγκριτικά με άλλες μεθόδους δέσμησης, η χρήση τους σε εφαρμογές της ναυτιλίας για ενεργά προγράμματα δεν έχει διαπιστωθεί μέσα από τη βιβλιογραφία.

4.2.4 Χημικός Κύκλος Βρόγχου

Η καύση με χημικό κύκλο βρόγχου (CLC) αποτελεί μια μέθοδο δέσμησης διοξειδίου του άνθρακα με τη χρήση μετάλλων σαν το χαλκό και το νικέλιο, οξειδία μετάλλων που είναι φορείς οξυγόνου. Πολλοί ερευνητές κατατάσσουν αυτή τη μέθοδο στην κατηγορία της δέσμησης πριν την καύση, ενώ άλλοι θεωρούν ότι πρόκειται για μια ξεχωριστή, τέταρτη μέθοδο. Σε αντίθεση με τις τεχνολογίες πριν την καύση που δεσμεύουν CO₂ σε ποσοστό 50%, η μέθοδος CLC μπορεί να δεσμεύσει CO₂ σε ποσοστό μέχρι και 100%. Η μέθοδος περιλαμβάνει δύο στάδια αντίδρασης και χρησιμοποιεί έναν αντιδραστήρα στον οποίο γίνεται η καύση και έναν αντιδραστήρα αέρα. Οι αντιδραστήρες είναι συνδεδεμένοι μεταξύ τους. Επίσης, χρησιμοποιούνται οξειδία μετάλλων και οι αντιδράσεις γίνονται διαδοχικά και κυκλικά. Αρχικά το καύσιμο οξειδώνεται και σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Έτσι διευκολύνεται η δέσμηση του CO₂, συμπυκνώνοντας το νερό. Έπειτα, στον αντιδραστήρα αέρα πραγματοποιείται οξείδωση του φορέα οξυγόνου με στόχο να αναγεννηθεί το οξείδιο του μετάλλου και να ξαναχρησιμοποιηθεί. Η αντίδραση στον αντιδραστήρα αέρα είναι εξώθερμη, ενώ η αντίδραση στον αντιδραστήρα καυσίμου

είναι, συνήθως, ενδόθερμη [50]. Η σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου CLC φαίνεται παρακάτω:



Εικόνα 21 – Αντιδραστήρες και ροή αερίων στη μέθοδο CLC [50]

Για το καλύτερο αποτέλεσμα της διαδικασίας, σημαντική επίδραση έχει και η επιλογή του φορέα οξυγόνου. Οι πιο δημοφιλείς φορείς οξυγόνου, που μπορούν στη συνέχεια να επανοξειδωθούν, είναι ο χαλκός, το κοβάλτιο, το σίδηρο, το μαγγάνιο και το νικέλιο. Η απόδοσή τους κρίνεται στην χωρητικότητα οξυγόνου, στην επανοξείδωση, στην υψηλή μηχανική αντοχή, στο χαμηλό κόστος, στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, στην υψηλή αντιδραστικότητα και, τέλος, στην αντίσταση που προβάλλουν για δημιουργία συσσωματώματος [50].

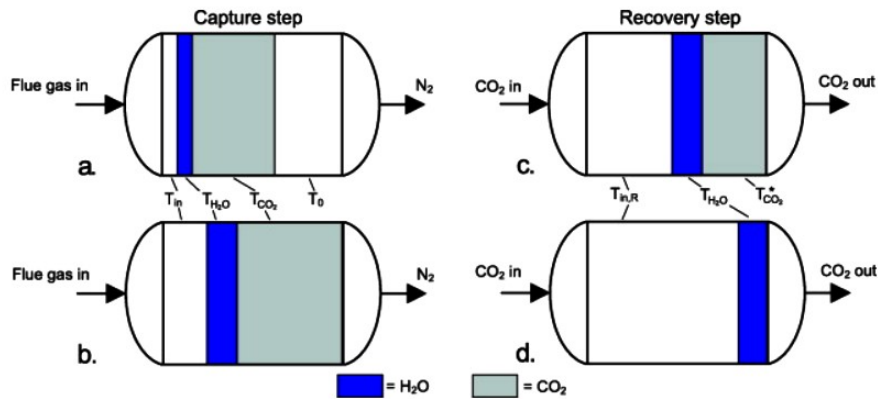
4.2.5 Κρυογονική

Παραδοσιακή μέθοδος που αφορά τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα είναι και η κρυογονική. Τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί η φήμη της, καθώς δε χρησιμοποιούνται χημικοί διαλύτες και διάκειται φιλική προς το περιβάλλον. Παράλληλα, μπορεί να ανακτήσει το διοξείδιο του άνθρακα σε πολύ υψηλό ποσοστό (99,9%), αλλά και σε πολύ υψηλό ποσοστό καθαρότητας (99,9%). Όφελος που προκύπτει από αυτή την τεχνολογία είναι και η μη αξιοποίηση υλικών που επιδρούν αρνητικά στο περιβάλλον. Η κρυογονική συγκαταλέγεται στις τεχνολογίες δέσμευσης σε χαμηλή θερμοκρασία. Ως εργαλείο χρησιμοποιεί την αλλαγή φάσης, δηλαδή με συμπύκνωση και απόθεση κατορθώνεται η δέσμευση του CO₂ είτε σε στερεή είτε σε

υγρή μορφή. Στην περίπτωση που το διοξείδιο του άνθρακα είναι υγρό, η διαδικασία της αποθήκευσης σε πλοίο είναι ευνοϊκότερη, αφού δεν είναι αναγκαία η επεξεργασία του [72]. Παρόλα αυτά, μειονέκτημα της διαδικασίας αποτελεί το γεγονός ότι τα καυσαέρια θα πρέπει πρώτα να απελευθερωθούν από οξείδια του αζώτου, οξείδια του θείου και υδρατμούς για να μην προκληθεί διάβρωση. Επίσης, είναι μια πολύ ακριβή διαδικασία, λόγω των ενεργειακών της απαιτήσεων [52].

Κρυογονική συσκευασμένης κλίνης

Οι συσκευασμένες κλίνες είναι κατασκευασμένες από μονολιθικό χάλυβα, οι οποίες ψύχονται μέσω υγροποιημένου φυσικού αερίου (LNG). Η διεργασία περιλαμβάνει τρία στάδια: α) στάδιο ψύξης, β) το στάδιο σύλληψης και γ) το στάδιο ανάκτησης. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την ψύξη μιας σταθερής κλίνης σε θερμοκρασία κάτω των -120°C . Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την εισροή θερμών καυσαερίων, που περιλαμβάνουν N_2 , CO_2 και H_2O , μέσα στην κλίνη. Εκεί τα καυσαέρια ψύχονται και το H_2O συμπυκνώνεται στην επιφάνεια μέχρι να φτάσει την θερμοκρασία ισορροπίας. Στο τέλος της συμπύκνωσης, το διοξείδιο του άνθρακα θα αρχίσει να τοποθετείται στην επιφάνεια της κλίνης και το ψύχος θα απομακρύνεται εκτός κλίνης μέχρι μια θερμοκρασία ισορροπίας. Ύστερα τα δύο αυτά ρεύματα, συμπύκνωσης H_2O και απόθεσης CO_2 , θα αρχίσουν να κινούνται μέσα στην συσκευασμένη κλίνη. Το συμπυκνωμένο νερό πρόκειται να εξατμιστεί λόγω της θερμοκρασίας του καυσαερίου που θέρμανε την είσοδο της κλίνης. Όταν αρχίσει και διασπάται το διοξείδιο του άνθρακα στην έξοδο της κλίνης, τότε θα έχει αρχίσει το τρίτο στάδιο. Εκεί παρατηρείται μια ανακυκλωμένη ροή CO_2 που προχωρά προς το εσωτερικό της κλίνης. Τότε, λόγω της διαφοράς πίεσης που επικρατεί στο στάδιο δέσμευσης και ανάκτησης, το CO_2 θα ξεκινήσει την απόθεση και θα κατευθύνεται προς την έξοδο της κλίνης, όπου μπορεί και να συλλεχθεί. Η συνεχής λειτουργία της μεθόδου επιτυγχάνεται μόνο αν τα τρία στάδια λειτουργούν ταυτόχρονα σε τρεις κλίνες [53]. Η διαδικασία που περιγράφηκε σχηματοποιείται παρακάτω:

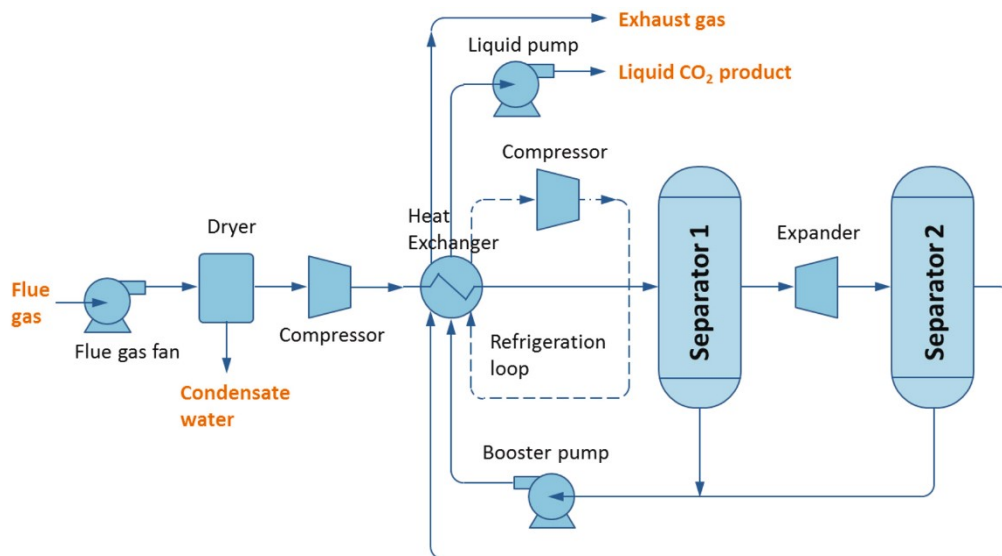


Εικόνα 22 – Δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα με συσκευασμένες κλίνες [53]

Πλεονεκτήματα που έχει αυτή η μέθοδος είναι πως το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα διαχωρίζονται την ίδια στιγμή από τα καυσαέρια και δεν απαιτείται άλλη διεργασία. Επίσης, η απόφραξη και η πτώση της πίεσης δεν αποτελούν προβλήματα. Πέρα όμως από τα οφέλη που παρέχει στον τομέα της δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα, η κρυογονική συσκευασμένη κλίνη μπορεί να συμβάλει και στην αναβάθμιση του βιοαερίου.

Εξωτερικός Ψυκτικός Βρόγχος για Κρυογονική Δέσμευση Άνθρακα

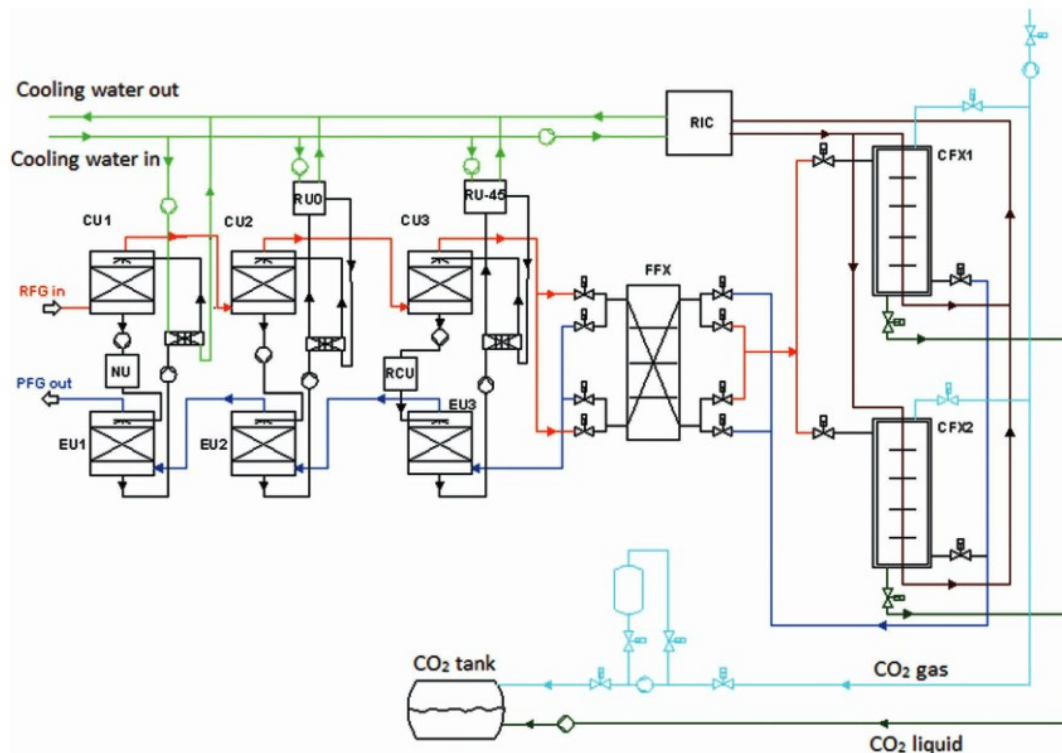
Η μείωση της κατανάλωσης ενέργειας είναι ο πιο ουσιώδης στόχος για τις τεχνολογίες κρυογονικής. Σ' αυτό το πλαίσιο μια προσέγγιση που μπορεί να βοηθήσει είναι η επαναχρησιμοποίηση ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να αξιοποιηθεί ενέργεια από άλλες βιομηχανικές πηγές, για παράδειγμα από συστήματα ψύξης που βρίσκονται στα πλοία. Γι' αυτό το λόγο, η τεχνολογία χρήσης εξωτερικού ψυκτικού βρόγχου προτείνεται ως αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος. Αρχικά τα ήδη υπάρχοντα συστήματα συμβάλλουν στην ψύξη και ξήρανση των καυσαερίων και ύστερα συμπιέζονται και ψύχονται μέχρι να δημιουργηθεί διοξείδιο του άνθρακα σε στερεά φάση (απόθεση). Έπειτα ψύχονται επιπλέον για να μπορέσει να δεσμευθεί το διοξείδιο του άνθρακα και τα καυσαέρια συμπιέζονται για να εισέλθουν σε βρόγχο ψύξης. Στο βρόγχο ψύξης τα καυσαέρια μειώνουν τη θερμοκρασία τους και εξέρχονται, μέσω υγρής αντλίας, σε υγρή μορφή. Το υπόλοιπο μέρος των καυσαερίων, που περιλαμβάνει κυρίως άζωτο, εξέρχεται από το σύστημα [54]. Αυτή η διαδικασία εμφανίζεται στην επόμενη εικόνα:



Εικόνα 23 – Διάταξη δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με εξωτερικό ψυκτικό βρόγχο [54]

Απόθεση

Η διαδικασία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με απόθεση ονομάζεται και AnSU και πραγματοποιείται από πέντε υποσυστήματα. Αρχικά, τα καυσαέρια θα πρέπει να καθαριστούν, δηλαδή να απομακρυνθεί η υγρασία και οι υπόλοιποι ρύποι που περιλαμβάνονται σε αυτά. Τα θερμά καυσαέρια περνούν μέσα από τρεις συμπυκνωτές, όπου ψύχονται. Αντίστοιχα, τα ψυχρά καυσαέρια, όπου είναι φτωχά σε διοξείδιο του άνθρακα, περνούν μέσα από τρεις εξατμιστές και θερμαίνονται. Στη συνέχεια, είναι τοποθετημένοι εναλλάκτες θερμότητας μεταξύ των εξατμιστών και των συμπυκνωτών. Χρησιμοποιούνται έτσι ώστε τα καυσαέρια πριν καταψυχθούν, να ανακτήσουν τη θερμότητά τους. Παράλληλα, είναι τοποθετημένη μια μονάδα, που ονομάζεται ενσωματωμένη αλληλουχία ψύξης (RIC) και είναι ένα σύστημα ψύξης, που κατορθώνει να αγγίζει τις χαμηλές θερμοκρασίες που απαιτεί η κρυογονική διαδικασία. Το επόμενο υποσύστημα είναι οι εναλλάκτες θερμότητας ψύξης CO₂ (CFXs). Λειτουργία τους είναι η εναλλαγή φάσης του CO₂, μετατρέποντάς το από στερεό σε υγρό και αέριο. Η διαδικασία, επιτυγχάνεται μέσω απόψυξης. Τέλος, το διοξείδιο του άνθρακα δεσμεύεται σε ποσοστό καθαρότητας 99,9% [55]. Η εικόνα που εμφανίζεται παρακάτω δείχνει τη διαδικασία δέσμευσης CO₂ με τη μέθοδο AnSU:

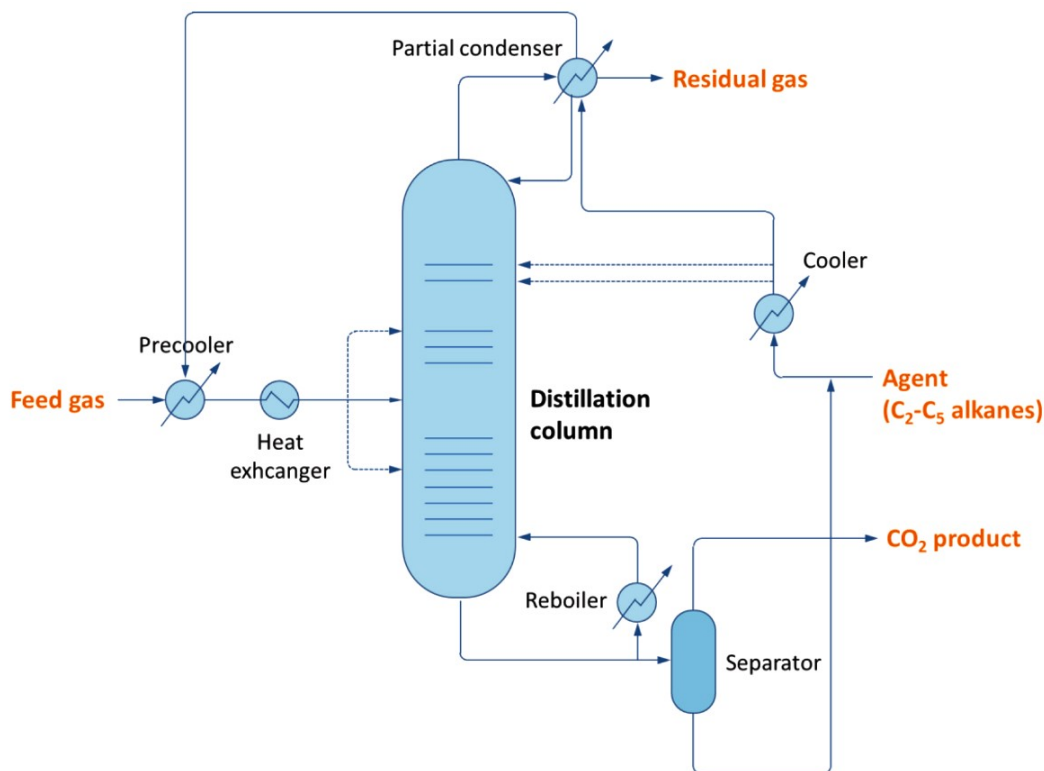


Εικόνα 24 – Διάταξη δέσμμευσης διοξειδίου του άνθρακα με απόθεση [55]

Κρυογονική Απόσταξη

Η κρυογονική απόσταξη είναι μια τεχνολογία διαχωρισμού, που αξιοποιείται στον καθαρισμό του φυσικού αερίου και είναι αρκετά δημοφιλής. Αρχικά, τα καυσαέρια εισέρχονται στο σύστημα και ψύχονται σε έναν προψύκτη (precooler). Η διαδικασία της ψύξης συνεχίζεται με τη διέλευση από έναν εναλλάκτη θερμότητας για να επιτευχθούν οι κρυογονικές θερμοκρασίες. Στη συνέχεια, τα καυσαέρια οδηγούνται στη στήλη απόσταξης. Η στήλη περιέχει δίσκους και υλικά διαχωρισμού. Έπειτα από τη διεργασία που πραγματοποιείται στη στήλη το αέριο χωρίζεται σε δύο ροές. Η μία ροή, που εξέρχεται από το πάνω μέρος, περιέχει μεθάνιο, το οποίο στη συνέχεια απομακρύνεται μέσω ενός μερικού συμπυκνωτή (partial condenser). Η δεύτερη ροή, που εξέρχεται από το κατώτερο τμήμα της στήλης, περιέχει το διοξείδιο του άνθρακα. Μία ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα ανακυκλώνεται στη στήλη απόσταξης με τη χρήση ενός αναβραστήρα, με στόχο την παροχή θερμότητας. Το υπόλοιπο μέρος οδηγείται σε έναν διαχωριστή και στη συνέχεια μπορεί να απομακρυνθεί από το μηχανισμό και να αποθηκευτεί. Η μέθοδος προτιμάται σε βιομηχανικές εφαρμογές,

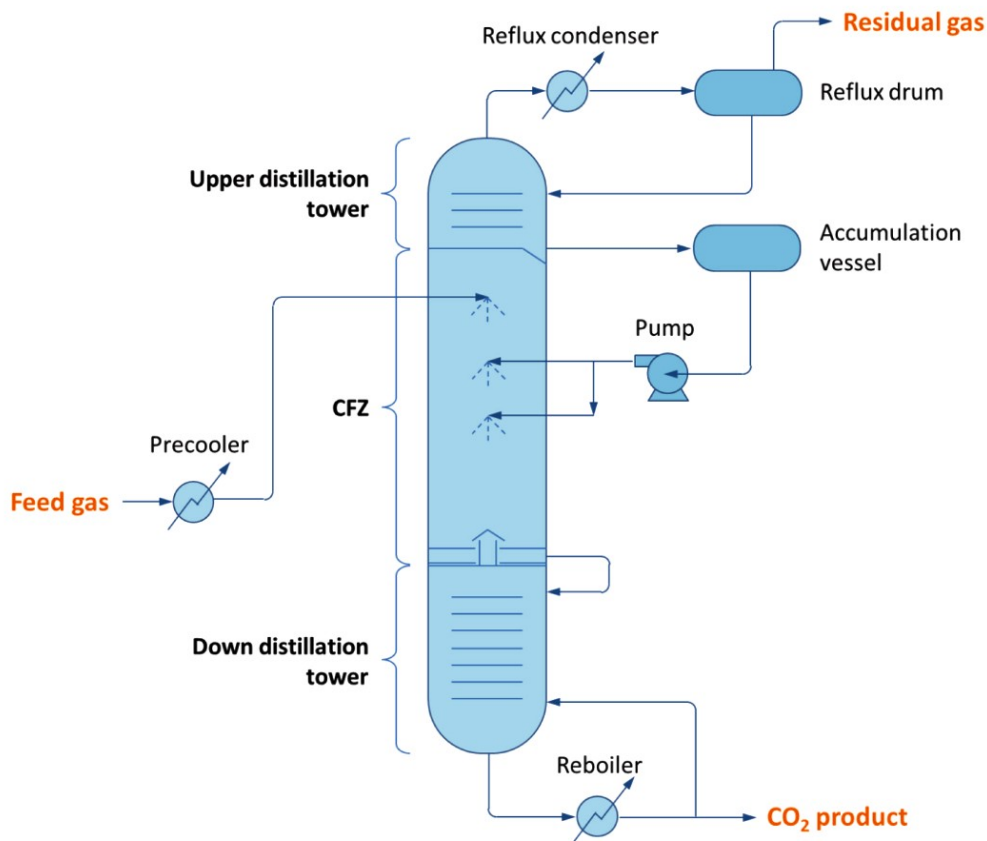
ωστόσο το ενεργειακό της κόστος είναι αρκετά υψηλό [54]. Η διαδικασία που περιγράφηκε σχηματοποιείται παρακάτω:



Εικόνα 25 – Διάταξη δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με κρυογονική απόσταξη [54]

Ελεγχόμενη ζώνη ψύξης

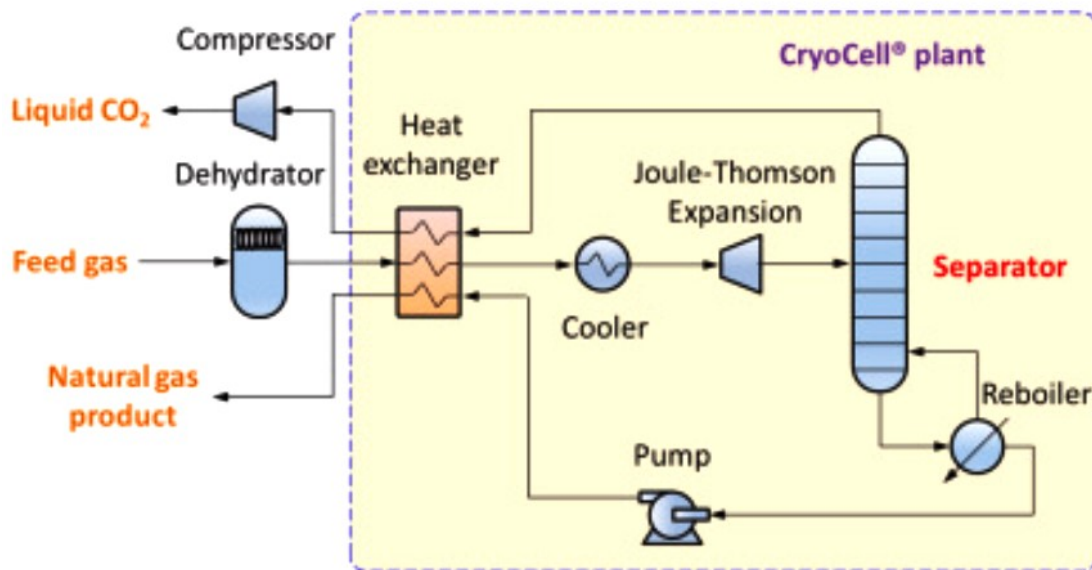
Η ελεγχόμενη ζώνη ψύξης ή αλλιώς CFZ είναι παρόμοια μέθοδος με την κρυογονική απόσταξη. Εδώ τα καυσαέρια εισέρχονται στη στήλη απόσταξης, ενώ προηγουμένως έχουν ψυχθεί στον προψύκτη. Ένα μέρος της στήλης απόσταξης ονομάζεται ελεγχόμενη ζώνη ψύξης και εκεί το υγρό εισέρχεται μέσω ψεκασμού. Η θερμοκρασία που υπάρχει εντός αυτή της ζώνης είναι υψηλότερη από της σταγόνες του αερίου. Έτσι, αέρια όπως το μεθάνιο και το άζωτο εξατμίζονται και το διοξείδιο του άνθρακα αυξάνει τη συγκέντρωσή του και στερεοποιείται. Ύστερα τα στερεά κομμάτια κατευθύνονται στο κάτω τμήμα της στήλης, απομακρύνονται από αυτή σε υγρή μορφή και στη συνέχεια μπορεί να συλλεχθεί [56].



Εικόνα 26 – Διάταξη δέσμευσης CO₂ με ελεγχόμενη ζώνη ψύξης [54]

Διαδικασία CryoCell

Η μέθοδος CryoCell σχεδιάστηκε από την εταιρεία Cool Energy Ltd., συνεργαζόμενη με βιομηχανίες. Αρχικά, η μέθοδος χρησιμοποιεί αποξηρανή για την απομάκρυνση της υγρασίας του εισερχόμενου αερίου. Έπειτα, οδηγείται σε έναν εναλλάκτη θερμότητας και σε ένα ψύκτη, με επιδίωξη τη μείωση της θερμοκρασίας του διοξειδίου του άνθρακα. Επίσης, χρησιμοποιείται μια βαλβίδα διαστολής, που ονομάζεται Joule – Thomson Expansion Valve, η οποία ρίχνοντας την πίεση του υγρού, μειώνει τη θερμοκρασία του. Έτσι, φτάνει στο διαχωριστή το διοξείδιο του άνθρακα, που είναι πλέον στερεοποιημένο. Από το κάτω μέρος του εξέρχεται και μέσω ενός αναβραστήρα μετατρέπεται σε υγρό. Σε αυτή τη φάση αποθηκεύεται [54]. Η εικόνα 27 δείχνει τη διάταξη της μεθόδου:



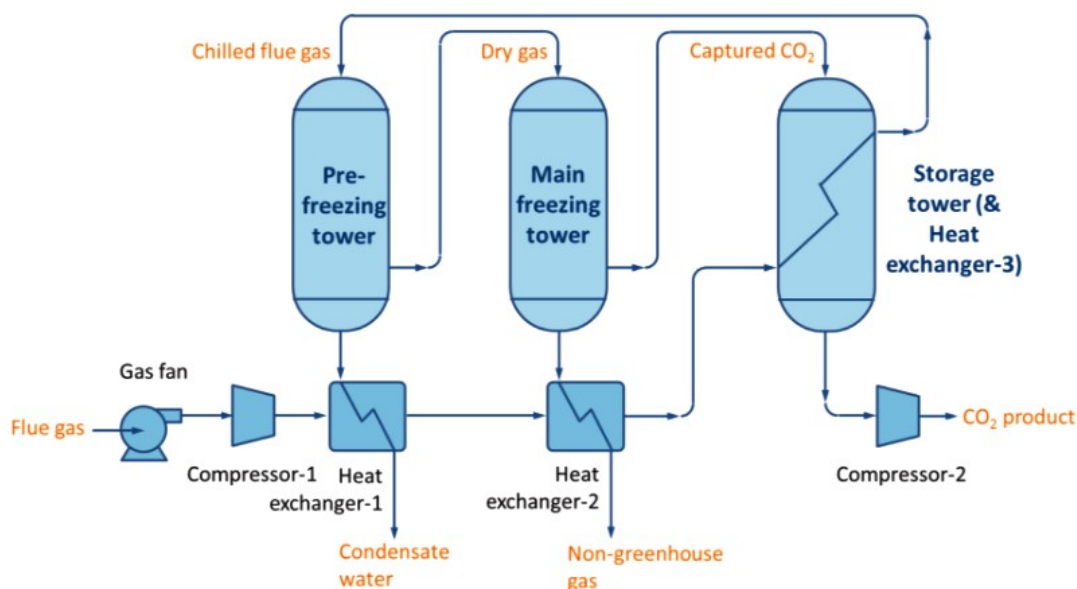
Εικόνα 27 – Διάταξη δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με CryoCell [54]

Σύστημα ψύξης Stirling

Το σύστημα ψύξης Stirling θεωρείται μια αποτελεσματική μέθοδος δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα, η οποία διαχωρίζει τα αέρια αποτελεσματικά, σύμφωνα με τις αρχές της συμπύκνωσης και της απόθεσης. Σε αυτή τη μέθοδο το CO₂ αποθηκεύεται σε στερεά μορφή. Επιπλέον, το ποσοστό δέσμευσης μπορεί να φτάσει το 96%. Άλλα πλεονεκτήματα που εμφανίζει η μέθοδος είναι η αξιοπιστία του, το μικρό μέγεθος του μηχανισμού, η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και η απουσία χημικών διαλυτών που είναι επιζήμιοι για το περιβάλλον [57].

Ο ψύκτης Stirling (SC) περιέχει τέσσερις διεργασίες. Οι δύο επιτρέπουν τη μεταβολή της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία και οι άλλες δύο επιτρέπουν τη μεταβολή της θερμοκρασίας υπό σταθερό όγκο. Ο συγκεκριμένος ψύκτης έχει αρχίσει να χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση του φαινομένου της υπερθέρμανσης του πλανήτη τα τελευταία χρόνια, ωστόσο, προηγουμένως, εφαρμοζόταν σε άλλους τομείς όπως στην εξερεύνηση του διαστήματος. Στην αρχή τα καυσαέρια εισέρχονται στον πύργο προ-ψύξης, στον οποίο συμπυκνώνονται και το νερό απομακρύνεται. Ύστερα τα ξηρά καυσαέρια κινούνται προς τον κύριο πύργο ψύξης. Εκεί η θερμοκρασία τους φτάνει τις κρυογονικές και η πίεσή τους είναι ίση με την ατμοσφαιρική. Χάρη σ' αυτή τη θερμοκρασία το διοξείδιο του άνθρακα στερεοποιείται και στη συνέχεια μεταφέρεται στον πύργο όπου μπορεί να δεσμευθεί. Ο πύργος προ-ψύξης και ο κύριος

πύργος ψύξης είναι συνδεδεμένοι εναλλάκτες θερμότητας, από τους οποίους απομακρύνονται νερό και καυσαέρια που δεν επηρεάζουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Για την απόδοση της μεθόδου ευθύνονται διάφοροι παράμετροι, όπως ο ρυθμός ροής του αερίου και η θερμοκρασία του ψύκτη Stirling [57].



Εικόνα 28 – Διάταξη δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με σύστημα ψύξης Stirling [54]

4.2.6 Σύγκριση των τεχνολογιών δέσμευσης CO₂

Συγκρίνοντας όλες τις τεχνολογίες δέσμευσης θα μπορούσαμε να βγάλουμε τα εξής συμπεράσματα, που παρατίθενται στον πίνακα 1. Ωστόσο, για την ακριβή σύγκριση θα έπρεπε να συγκρίνουμε κάθε τεχνολογία στον ίδιο τύπο πλοίου.

	Χημική Απορρόφηση	Προσρόφηση	Μεμβράνες	Κρυογονική	Διαχωρισμός Οξυγόνου - Καυσίμου
Αφαίρεση SO₂ και NO_x	Ναι	Απαραίτητη αφαίρεση SO ₂	Όχι	Ναι	Κατά τον καθαρισμό του CO ₂
Απαίτηση Προ-ξήρανσης	Κατά την προ-ψύξη	Απαραίτητη αφαίρεση νερού	Όχι	Ναι	Ναι
Απόδοση Δέσμευσης (%)	90+	90+	60-85	90+	90+
Απαίτηση για ξήρανση CO₂	Ναι	Όχι	Κατά τον καθαρισμό	Όχι	Ναι
Απαίτηση για καθαρισμό CO₂	Όχι	Όχι	Ναι	Όχι	Ναι
Θερμική Ενέργεια	Υψηλή	Μέτρια	Καθόλου	Καμία	Καμία
Ηλεκτρική Ισχύς	Χαμηλή	Χαμηλή	Μέτρια	Υψηλή	Υψηλή
Ωριμότητα	Υψηλή	Μέτρια	Μέτρια	Χαμηλή	Χαμηλή
Πλεονεκτήματα	1) Καθαρότητα CO ₂ 2) Έτοιμη προς χρήση	1) Χαμηλή απαίτηση σε ηλεκτρική ισχύ και μέτρια απαίτηση σε θερμική ενέργεια	1) Απλότητα 2) Δεν υπάρχουν κινούμενα μέρη	1) Δεν υπάρχουν υλικά που μπορούν να μολυνθούν	1) Μείωση εκπομπών NO _x
Μειονεκτήματα	1) Οι αμίνες είναι τοξικές και προκαλούν διάβρωση 2) Υψηλή θερμική ενέργεια	1) Πολυπλοκότητα σωληνώσεων και βαλβίδων	1) Απαίτηση μονάδας καθαρισμού	1) Υψηλή ηλεκτρική ισχύς 2) Μεταφορά του CO ₂ σε χαμηλή θερμοκρασία 3) Δυσκολία στην ενσωμάτωση θέρμανσης	1) Παραγωγή και χειρισμός καθαρού οξυγόνου

Πίνακας 1 – Σύγκριση τεχνολογιών δέσμευσης CO₂

Η μέθοδος χημικής απορρόφησης έχει μελετηθεί περισσότερο από κάθε άλλη για τη χρήση της στη δέσμευση CO₂ στη ναυτιλία λόγω της διάδοσής της. Η υλοποίησή της κατορθώνεται μέσα από την απομάκρυνση SO₂ και NO_x, έτσι ώστε να μην επηρεάζεται το διάλυμα. Τα επίπεδα δέσμευσης είναι πολύ υψηλά, ωστόσο είναι αναγκαία η ύπαρξη μεγάλης ποσότητας θερμικής ενέργειας. Η απαίτηση σε ηλεκτρική ισχύ κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα. Για να μπορέσει να είναι μια βέλτιστη τεχνολογία δέσμευσης είναι σημαντικό να μην εκπέμπεται στο περιβάλλον το διάλυμα, λόγω της τοξικότητάς του.

Η χρήση μεμβρανών για να μην απελευθερώνεται το διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα είναι άλλη μία ελκυστική μέθοδος, λόγω της απλότητάς της. Η ανάγκη για θερμική ενέργεια είναι μηδενική και δε χρησιμοποιούνται κινούμενα μέλη. Από την άλλη μεριά, καταναλώνεται μέτρια ποσότητα ηλεκτρικής ισχύος, τα επίπεδα δέσμευσης είναι λιγότερο ικανοποιητικά και πρέπει να προστεθεί ένα σύστημα καθαρισμού για να μπορεί η αποθήκευση του CO₂ να είναι εφικτή.

Στη διαδικασία προσρόφησης το διοξείδιο του άνθρακα που δεσμεύεται βρίσκεται σε ξηρή μορφή, λόγω της αφυδάτωσής που λαμβάνει χώρα. Η αποθήκευση του καθίσταται εύκολη, αφού δεν χρειάζεται να υπάρξει κάποιο στάδιο καθαρισμού. Στη ναυτιλία η χρήση της προσρόφησης μπορεί να υπάρξει, όταν ο μηχανισμός έχει μικρότερο όγκο σε σχέση με τις εφαρμογές στην ξηρά. Οι ανάγκες σε θερμική ενέργεια και ηλεκτρική ισχύ δεν βρίσκονται σε υψηλά επίπεδα, ενώ η διαδικασία της αναγέννησης καθίσταται δύσκολη και αυτό γίνεται εξαιτίας του περίπλοκου μηχανισμού που πρέπει να τοποθετηθεί. Παρόλα αυτά, έχουν υπάρξει εφαρμογές που διευκολύνουν τη διαδικασία αναγέννησης από την εταιρία Munters Corporation.

Ο κρυογονικός διαχωρισμός επιτυγχάνεται μέσω της θερμοδυναμικής ανάλυσης των καυσαερίων. Πλεονεκτήματα που εντοπίζονται είναι η απουσία διαλυτών και απορροφητικών υλικών και το ποσοστό δέσμευσης. Στη ναυτιλία μπορεί να αποτελεί μια ιδιαίτερος καλή λύση, διότι δεν καταλαμβάνει υψηλή χωρητικότητα. Βέβαια, η κατανάλωση για ψύξη είναι αρκετά μεγάλη.

Στην περίπτωση δέσμευσης μέσω διαχωρισμού οξυγόνου-καυσίμου το επίπεδο δέσμευσης είναι και εδώ υψηλό. Παρόλα αυτά, για τη χρήση της στα πλοία πρέπει να ληφθεί υπόψιν η παραγωγή του οξυγόνου. Κάτι τέτοιο προϋποθέτει είτε τη παραγωγή

του στο πλοίο είτε την αποθήκευση του εκεί, αφού πρώτα έχει παραχθεί εκτός πλοίου. Προς το παρόν, δεν αποτελεί μια λύση που θα λειτουργήσει στη ναυτιλία.

4.3 Ανακοινωμένα προγράμματα δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα στη ναυτιλία

Οι περισσότερες έρευνες που ασχολούνται με τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα επικεντρώνονται σε εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που βρίσκονται στην ξηρά. Στις ΗΠΑ γίνεται προσπάθεια η μέθοδος της δέσμευσης να επεκταθεί στην τσιμεντοβιομηχανία και στην παραγωγή αμμωνίας. Η διεύρυνση της μεθόδου στον τομέα της ναυτιλίας προϋποθέτει την επιτυχία τους στην ξηρά. Σε αντίθεση με τις χερσαίες υποδομές, στη ναυτιλία υπάρχουν ορισμένοι παράμετροι, όπως το μέγεθος και το βάρος του συστήματος, που πρέπει να ληφθούν υπόψη, γεγονός που διαφοροποιεί την εφαρμογή της και μπορεί να επηρεάσει την απόδοση του πλοίου και τη δυνατότητα μεταφοράς φορτίων [72].

Για τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα σε χερσαίες μονάδες έχουν υπάρξει μελέτες σε βάθος, που τεκμηριώνουν την απόδοση και την ισχύ που είναι απαραίτητη για αυτά τα συστήματα. Παρόλα αυτά, είναι σημαντικό να υπάρχουν έρευνες που λαμβάνουν υπόψη τους το μηχανικό σχεδιασμό για να μπορεί να ελεγχθεί το κόστος του έργου και η έκτασή του. Στην περίπτωση της ναυτιλίας, ο σχεδιασμός είναι κρίσιμος, λόγω του περιορισμένου χώρου.

Η ύπαρξη ανακοινωμένων προγραμμάτων και μελετών είναι αναγκαίες για τη βεβαίωση ότι οι υφιστάμενες τεχνολογίες μπορούν να συμβάλλουν στη μείωση του CO₂ που διοχετεύεται στην ατμόσφαιρα. Ήδη έχουν υπάρξει αρκετές προσπάθειες προς αυτή τη κατεύθυνση και πολλές που είναι προγραμματισμένες να υλοποιηθούν στον άμεσο μέλλον. Παρακάτω αναφέρονται ενδεικτικά ορισμένα τέτοια εγχειρήματα.

Στη νότια Κορέα έχει αναπτυχθεί, από την εταιρία Samsung, σύστημα δέσμευσης CO₂ που μπορεί να εφαρμοστεί στη ναυτιλία. Η συγκεκριμένη περίπτωση περιλαμβάνει πλοία που καίνε συμβατικά καύσιμα, αλλά και υγροποιημένο φυσικό αέριο. Προς το παρόν το σύστημα εφαρμόζεται σε χερσαίες υποδομές, ωστόσο μέχρι το τέλος του 2024 πρόκειται να επεκταθεί η χρήση του και σε πλοία. Επίσης, η εταιρία ABS μαζί με την Texas A&M Qatar έχουν ανακοινώσει την υλοποίηση

μελέτης τεχνολογιών δέσμευσης, που μπορούν εφαρμοστούν στα πλοία. Αντίστοιχα, η Alfa Laval ύστερα από τη συνεργασία της με την National Maritime Research Institute εγκατέστησε επί του πλοίου σύστημα δέσμευσης, το οποίο αποδείχθηκε ότι λειτουργεί επαρκώς. Το 2021, ανακοινώθηκε το πρόγραμμα CCCShip, στο οποίο συμμετέχουν οκτώ εταιρίες και προσβλέπουν να εργαστούν πάνω στη μείωση αερίων του θερμοκηπίου που παράγονται στη ναυτιλία. Το πρόγραμμα περιλαμβάνει την αξιολόγηση υφιστάμενων τεχνολογιών, αλλά και αναδυόμενων. Ακόμα, θα συνυπολογιστούν παράγοντες όπως ο τύπος του πλοίου, η χωρητικότητα και οι αποστάσεις που διανύει. Η ολοκλήρωση του εκτιμάται το έτος 2025. Επίσης, στην Ευρώπη το Κέντρο Ανάπτυξης της Ναυτιλίας στη Δανία συνεργαζόμενο με εταιρίες εφάρμοσε σε πλοία σύστημα όπου παγώνει το απορριπτόμενο CO₂ και ύστερα το κατευθύνει προς το βυθό της θάλασσας για μόνιμη αποθήκευση [72]. Εμπόδιο για την περαιτέρω διεύρυνση της δέσμευσης στα πλοία, σύμφωνα με το Παγκόσμιο Κέντρο για την απανθρακοποίηση στη Ναυτιλία, είναι η έλλειψη υποδομών στα λιμάνια [76].

4.4 Τεχνικές μελέτες αξιοποίησης δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα στα πλοία

Σε μεταπτυχιακή διατριβή διερευνήθηκε η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα σε πλοίο που χρησιμοποιεί ως καύσιμο υγροποιημένο φυσικό αέριο και η μηχανή του πλοίου έχει ισχύ 3000kW. Η συλλογή του CO₂ έγινε μέσω της μεθόδου απορρόφησης και ο διαλύτης ήταν αμίνη. Σε αυτή την περίπτωση για να μπορέσει να εγκατασταθεί το σύστημα δέσμευσης και οι δεξαμενές προσωρινής αποθήκευσης έπρεπε να υπάρξει τροποποίηση του σχεδιασμού του πλοίου. Αποτέλεσμα της ανάλυσης ήταν ότι το CO₂ μπορεί να αποθηκευτεί είτε σε υγρή είτε σε στερεά φάση, με την περίπτωση της υγρής μορφής να αποτελεί μια περισσότερο βολική επιλογή, καθώς η στερεά φάση παρουσιάζει δυσκολίες στη διαμόρφωση της δεξαμενής. Όταν χρησιμοποιείται LNG δεν απελευθερώνονται οξείδια θείου και τα καυσαέρια έχουν μεγαλύτερη θερμοκρασία, γεγονός που μειώνει τις ανάγκες για περαιτέρω εξοπλισμό και το ενεργειακό κόστος προκύπτει μόνο για τις ανάγκες του συστήματος δέσμευσης. Από αυτή την έρευνα διαπιστώθηκε πως τα καυσαέρια που εκπέμπονται μπορούν να περιέχουν μέχρι και 90% λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα με το κόστος να ανέρχεται σε 74€ για κάθε τόνο CO₂ που δεσμεύεται [72].

Επίσης, σε επιστημονικό άρθρο μελετήθηκε η κατακράτηση του CO₂ και της αφαίρεση SO₂ με τη βοήθεια μονοαιθανολαμίνης. Στη μελέτη χρησιμοποιείται δεξαμενόπλοιο με μέγιστη ισχύ 9960kW και χωρητικότητα 47000dwt, ενώ το καύσιμο είναι υδρογονάνθρακας που περιέχει θείο περιεκτικότητας μέχρι 3,5%. Τα δεδομένα προέκυψαν ύστερα από τρεις διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Η πρώτη ήταν με θερμοκρασία αέρα 10°C, θερμοκρασία νερού 10°C και σχετική υγρασία 60%. Η δεύτερη ήταν με θερμοκρασία αέρα 25°C, θερμοκρασία νερού 25°C και σχετική υγρασία 30%. Η τρίτη ήταν με θερμοκρασία αέρα 45°C, θερμοκρασία νερού 32°C και σχετική υγρασία 60%. Κατά την καύση απελευθερώνονταν υψηλή ποσότητα SO₂, συνεπώς έπρεπε να εγκατασταθεί σύστημα δέσμευσης του θείου από τα καυσαέρια. Σε κάθε περίπτωση το θείο απομακρύνθηκε σε ποσοστό πάνω από 90%. Ωστόσο, το ποσοστό δέσμευσης κυμαινόταν μεταξύ 31,4% μέχρι 56,5% αναλόγως των συνθηκών περιβάλλοντος. Το μεγαλύτερο ποσοστό διαπιστώθηκε στις τροπικές συνθήκες, δηλαδή όταν η θερμοκρασία του αέρα ήταν 45°C. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες απαιτείται λιγότερη ηλεκτρική ενέργεια, ενώ και στις τρεις περιπτώσεις η απαίτηση θερμότητας ανάκτησης διαλύτη δεν παρουσίαζε σημαντικές διαφορές [77].

Η δέσμευση με τη μέθοδο μετά την καύση έχει αναλυθεί και σε πλοία που χρησιμοποιούν υγροποιημένο φυσικό αέριο. Η εφαρμογή αξιολόγησε τρία πλοία και περιλάμβανε δέσμευση με χημική απορρόφηση και αποθήκευση στο πλοίο. Το πρώτο πλοίο είχε ισχύ 1.050 kW και κινούνταν σε παράκτιες περιοχές για εμπορικούς σκοπούς. Το δεύτερο πλοίο περιείχε βυθοκόρο και η ισχύς του ήταν 7.600 kW. Το τρίτο πλοίο ήταν κρουαζιερόπλοιο με ισχύ 36.000 kW. Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα σχεδιασμού και οικονομικής ανάλυσης που προέκυψαν από τη μελέτη:

	Sea River Vessel	Dredger	Cruise Ship
Ποσοστό Δέσμευσης (%)	75	54	69
Κατανάλωση Ενέργειας (kW)	13	95,2	396
Ποσότητα Ψυκτικού Νερού (m³/h)	28,6	460	871
Συνολικό Βάρος (τόνος)	97	371	1176
Διάρκεια Αποθήκευσης (Μέρες)	14	6	7
Όγκος Δεξαμενής (m³)	42	178	548
CO₂ που αποθηκεύτηκε	46	187	585
Αναμενόμενη Ενεργειακή Κατανάλωση (GWh/year)	1,74	N/A	N/A
Απώλεια Εσόδων (κ€/έτος)	25	100	550
Αναμενόμενο CAPEX (Μ€)	2,67	5,85	13,32
Κόστος Δέσμευσης (€/τόνο)	301	115	154

Πίνακας 2 – Οικονομική και Σχεδιαστική Μελέτη τριών πλοίων LNG [72]

Σε μια άλλη μελέτη δοκιμάστηκε μέθοδος δέσμευσης έτσι ώστε να αναγνωριστεί αν μπορεί να αποτελεί λύση στους παγκόσμιους στόχους απανθρακοποίησης. Εκεί εξετάστηκαν τρία πλοία και επιλέχθηκε για τη μελέτη δέσμευσης εκείνο που θα εμφάνιζε τα περισσότερα ελαττώματα. Το δεξαμενόπλοιο που τέθηκε προς χρήση ήταν ένα Suezmax Tanker και είχε ισχύ 15,7MW και για την ηλεκτρική ενέργεια συνέβαλλαν τρεις γεννήτριες με ισχύ 1MW. Επίσης, εγκαταστάθηκε ένας λέβητας όπου μεταφέρει θερμότητα στο σύστημα δέσμευσης και δύο δεξαμενές χωρητικότητας 750m³. Η τεχνολογία που ακολουθήθηκε για τη δέσμευση περιλάμβανε απορρόφηση με αμίνη. Στην παρούσα έρευνα εκτιμήθηκε ότι το σύστημα θα δεσμεύσει CO₂ σε ποσοστό 8% χωρίς προστιθέμενη θερμική ενέργεια, ενώ εκτιμήθηκαν και ποσοστά 50% και 90% στην περίπτωση που υπήρχε επιπλέον θερμική ενέργεια μέσω των τριών γεννητριών και του λέβητα. Για την επίτευξη δέσμευσης 50% το αποτελέσματα της ανάλυσης συμπεράναν πως πρέπει να υπάρξει 22% επιπλέον καύσιμο, ενώ για την περίπτωση του 90% θα έπρεπε να προστεθεί 52,7% καύσιμο. Τη στιγμή όμως που θα εισχωρούσε επιπλέον καύσιμο, θα αυξανόταν και το εκπεμπόμενο διοξείδιο του άνθρακα. Συνεπώς, η καθαρή δέσμευση θα ήταν 40% για την πρώτη περίπτωση και 84% για τη δεύτερη. Επίσης, η προσθήκη καυσίμου ισοδυναμεί και με αύξηση του κόστους. Έτσι, στην περίπτωση δέσμευσης 50% το κόστος κεφαλαίου και δαπανών ανέρχεται, σύμφωνα με εκτιμήσεις, σε 20,1 εκατομμύρια ευρώ και 938,4 χιλιάδες ευρώ αντίστοιχα. Για τη δεύτερη περίπτωση τα αντίστοιχα ποσά θα ήταν 28,2 εκατομμύρια ευρώ και 1808,4 χιλιάδες ευρώ. Παρά τα υψηλά κόστη, θα πρέπει να συμπεριληφθεί ότι η διαδικασία της δέσμευσης θα μπορούσε να έχει ακόμα καλύτερα αποτελέσματα αν αξιοποιούταν άλλος τύπος πλοίου [72].

Στο Ηνωμένο Βασίλειο διεξήχθη έρευνα για να διαπιστωθούν τα αποτελέσματα δέσμευσης με κρυογονική. Στη μελέτη διερευνήθηκαν δύο περιπτώσεις. Η πρώτη αφορούσε ένα φορτηγό πλοίο βάρους 10200 τόνων που έκαιγε υγροποιημένο φυσικό αέριο, ενώ η δεύτερη ένα ηλεκτρικό-ντίζελ πλοίο βάρους 830 τόνων. Η μέθοδος κρυογονικής που επιστρατεύτηκε ονομάζεται Advanced Cryogenic Carbon Capture process και μπορούσε να απομακρύνει CO₂ από τα καυσαέρια όταν βρίσκεται σε ποσοστό από 1,5% μέχρι 40%. Αρχικά, η τεχνική ψύχει τα καυσαέρια αφαιρώντας την υγρασία και ύστερα τα ξανά ψύχει για να σχηματιστεί CO₂ σε στερεά μορφή. Στις αποθήκες οδηγείται έπειτα από την αύξηση της θερμοκρασίας του, σε υγρή φάση. Σε

κάθε περίπτωση τα κόστη διαφέρουν αναλόγως του σχεδιασμού του πλοίου, ωστόσο υπολογίζεται ότι η κρυογονική μπορεί να αποφέρει δέσμευση άνω του 90% με κόστος μέχρι και 70% λιγότερο από την τεχνική της απορρόφησης. Για να μπορέσει να αγγίξει αυτά τα επίπεδα δέσμευσης, ήταν αναγκαία η επιπλέον χρήση καυσίμου. Τελικά υπολογίστηκε πως η δέσμευση και η προσωρινή αποθήκευση κυμαίνεται από 85£ μέχρι 120£ ανά τόνο CO₂ που συγκρατείται [72].

Το 2018 η Ευρωπαϊκή Ένωση υλοποίησε ένα πρόγραμμα δέσμευσης CO₂, με την ονομασία HyMethShip, που εκτελέστηκε μέχρι το 2021 και είχε ως στόχο την κατακράτηση διοξειδίου του άνθρακα μέχρι 97% και τη μετατροπή του σε μεθανόλη και περαιτέρω χρήση στο πλοίο. Στην ουσία, πρόκειται για μια κυκλική διαδικασία που πήρε το CO₂ με μέθοδο δέσμευσης πριν την καύση. Από εκεί παράχθηκε H₂ που λειτούργησε ως καύσιμο για τη μηχανή του πλοίου. Το δεσμευμένο CO₂ τέθηκε υπό χερσαία επεξεργασία με την παρουσία H₂ και μεταβλήθηκε σε μεθανόλη και στη συνέχεια η κυκλική διαδικασία επαναλήφθηκε. Ωστόσο, για να μπορέσει να έχει ευρεία εφαρμογή η μέθοδος, είναι αναγκαίο να αντιμετωπιστούν προβλήματα που εμφανίζονται στις υποδομές των λιμανιών και να παράγεται η μεθανόλη εξ ολοκλήρου από ανανεώσιμη ηλεκτρική ενέργεια [78].

Μέσα από αυτά τα παραδείγματα γίνεται αντιληπτό ότι η δέσμευση CO₂ μπορεί να επεκταθεί, εκτός από τη χρήση της σε χερσαίες υποδομές, και στη ναυτιλία. Από τη μία πλευρά το κόστος είναι υψηλό, από την άλλη είναι μια υποσχόμενη λύση με υψηλά ποσοστά δέσμευσης. Βέβαια, είναι σημαντικό να υπάρξουν βελτιώσεις σε υποδομές και οι έρευνες των τεχνικών δέσμευσης να διευρυνθούν.

Κεφάλαιο 5: Μεταφορά και αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα

Στο παρόν κεφάλαιο, περιγράφεται η διαδικασία της μεταφοράς και αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα που εκπέμπεται στο περιβάλλον. Για τη μεταφορά του εστιάζεται η δυνατότητα που έχουν αναπτύξει τα πλοία και οι αγωγοί προς αυτή την κατεύθυνση. Παρόλα αυτά, υπάρχουν και άλλες μέθοδοι για τη μεταφορά του CO₂ όπως οι σιδηροδρομικές γραμμές [30]. Ο όρος αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα έχει διττή έννοια. Από τη μία πλευρά αφορά τη μακροπρόθεσμη αποθήκευση, που γίνεται παραδείγματος χάριν σε ωκεανούς και κάτω από τη γη. Από τη άλλη πλευρά αφορά και τη βραχυπρόθεσμη αποθήκευση που είναι ταυτόσημη με το χρόνο μεταφοράς του.

5.1 Μεταφορά Διοξειδίου του Άνθρακα

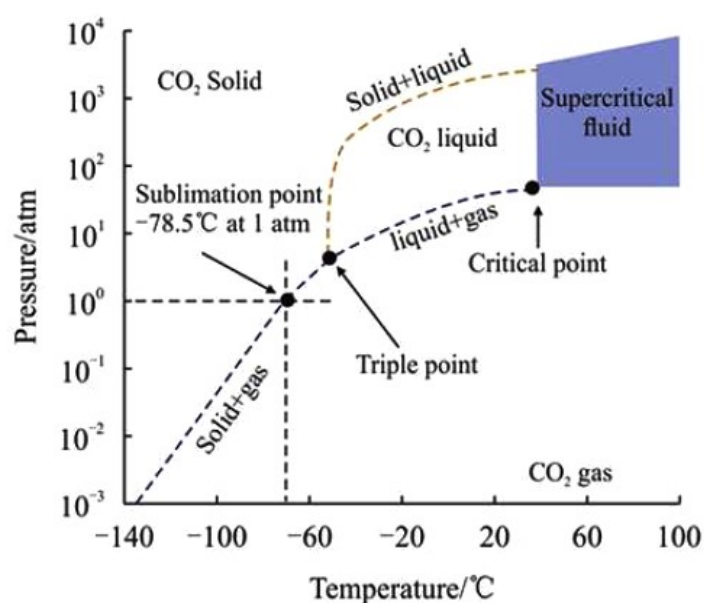
Ως μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα νοείται η διαδικασία της αποθήκευσης που λαμβάνει μέρος για μικρό χρονικό διάστημα, πριν αποθηκευτεί σε μέρος για μεγάλη διάρκεια. Δηλαδή, είναι ο συνδυαστικός κρίκος μεταξύ των πηγών εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα και του χώρου μακροχρόνιας αποθήκευσης. Όταν η μετακίνηση πρόκειται να διαρκέσει για πολύ καιρό και περιλαμβάνει μεγάλη ποσότητα CO₂, τότε ως μέσο μεταφοράς συνιστάται ο αγωγός. Ο αγωγός μπορεί να βρίσκεται είτε στη στεριά είτε στη θάλασσα. Εκτός από τους αγωγούς, για τη μεταφορά χρησιμοποιούνται θαλάσσια τάνκερ, τα οποία βέβαια αξιοποιούνται σε μικρότερο βαθμό [58].

Η φάση στην οποία βρίσκεται το διοξείδιο του άνθρακα επηρεάζει και τη μέθοδο μεταφοράς του. Μπορεί να μεταφερθεί ως στερεό, υγρό, αέριο. Η μεταφορά του σε πλοία και αγωγούς μπορεί να γίνει όταν βρίσκεται σε αέρια ή υγρή φάση. Καθώς το αέριο πριν συμπιεστεί έχει μεγάλο όγκο, επιλέγεται να συμπιέζεται και στη συνέχεια να μεταφέρεται με αγωγούς. Επίσης, ο όγκος είναι δυνατό να ελαττωθεί δια της υγροποίησης του CO₂. Τα πλοία μεταφέρουν κυρίως CO₂ σε υγρή μορφή. Από την άλλη μεριά, η στερεοποίηση δε συνιστάται για τη μεταφορά του για λόγους κόστους [58].

5.1.1 Η συμβολή των πλοίων στη μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα

Η χρήση του πλοίου για τέτοιο σκοπό δεν είναι ακόμα τόσο διαδεδομένη. Όταν εκπέμπεται CO₂ και δεν υπάρχει άμεση δυνατότητα σύνδεσής του με αγωγό ή όταν ο αγωγός δεν είναι μια οικονομικά συμφέρουσα επιλογή μεταφοράς του, τότε μπορεί να μεταφερθεί μέσω πλοίου [30]. Για τη μεταφορά του CO₂ με πλοίο θα πρέπει να ληφθεί αρχικά υπόψη η ταχύτητα δέσμευσής του. Γνωρίζοντας την ταχύτητα, θα μπορέσει να οργανωθεί ένα πλάνο σχετικά με τον αριθμό των πλοίων που θα χρησιμοποιηθούν, την απόσταση που θα διανύσουν, τη χωρητικότητα που θα έχει το κάθε πλοίο, αλλά και τους περιορισμούς που υπάρχουν σε τεχνικό επίπεδο. Για τη μεταφορά υγροποιημένου διοξειδίου του άνθρακα υπάρχουν τρεις τύποι δεξαμενών πλοίων και είναι οι: τύπος πίεσης, τύπος θερμοκρασίας, τύπος ημι-ψυγείου. Οι τύποι, στην ουσία, προσδιορίζουν τις συνθήκες που επικρατούν εντός δεξαμενής για να μπορέσει να μεταφερθεί το CO₂ [58].

Ο τύπος πίεσης αξιοποιείται με την παρεμπόδιση να βρεθεί το αέριο σε κατάσταση βρασμού στις συνθήκες περιβάλλοντος. Ο τύπος θερμοκρασίας επιτρέπει την ύπαρξη υγροποιημένου αερίου σε χαμηλή θερμοκρασία και χαμηλή πίεση, κάτω της ατμοσφαιρικής. Ο τύπος ημι-ψυγείου συνδυάζει τη θερμοκρασία και την πίεση για να διατηρηθεί το αέριο σε υγρή μορφή. Για τη μεταφορά του CO₂ αξιοποιούνται οι τύποι ημι-ψυγείου. Οι δεξαμενές των πλοίων, δηλαδή, είναι σχεδιασμένες λαμβάνοντας υπόψη το διάγραμμα φάσης διοξειδίου του άνθρακα που φαίνεται και παρακάτω:



Εικόνα 29 – Διάγραμμα φάσης διοξειδίου του άνθρακα [59]

Βλέποντας το διάγραμμα φάσης διοξειδίου του άνθρακα διαπιστώνουμε ότι στην ατμοσφαιρική πίεση το CO₂ μπορεί να βρίσκεται είτε σε στερεά είτε σε αέρια κατάσταση. Οπότε για να υγροποιηθεί θα χρειαστεί να αυξηθεί η πίεση. Παρόλα αυτά, για να υλοποιηθεί κάτι τέτοιο θα πρέπει και η θερμοκρασία να είναι χαμηλή. Αυτές οι συνθήκες επικρατούν εντός δεξαμενών πλοίων τύπου ημι-ψυγείου. Οι σχεδιαστές αυτών των πλοίων θεωρούν ως ιδανική περίπτωση την πίεση να βρίσκεται μεταξύ 6 έως 7 atm και τη θερμοκρασία μεταξύ -54 έως -50° C [58].

Η διαδικασία της μεταφοράς διοξειδίου του άνθρακα ξεκινάει αρχικά από τη φόρτωσή του εντός της δεξαμενής του πλοίου. Δηλαδή, θα πρέπει να μεταφερθεί από το σημείο που είχε αρχικά συλλεχθεί, σύμφωνα με τις μεθόδους δέσμευσης που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, στη δεξαμενή. Η διαδικασία αυτή ολοκληρώνεται μέσω κατάλληλων αντλιών. Στη συνέχεια, ακολουθεί η μεταφορά του στο σημείο βραχυπρόθεσμης αποθήκευσης. Όπως είναι αναμενόμενο, η μηχανή του πλοίου παράγει διοξείδιο του άνθρακα το οποίο εκλύεται στο περιβάλλον, αλλά και το διοξείδιο του άνθρακα που υπάρχει στη δεξαμενή μπορεί να εξατμιστεί εξαιτίας της μεταφοράς θερμότητας από το περιβάλλον. Συνεπώς, για να μην υπάρχουν εκπομπές CO₂ κατά τη μεταφορά του θα πρέπει να προστεθεί μονάδα ψύξης για να υγροποιεί το αέριο που πρόκειται να διαφύγει. Μόλις το υγροποιημένο CO₂ αποθηκευτεί, θα πρέπει να προστεθεί διοξείδιο του άνθρακα σε αέρια μορφή για να προστατευτούν οι δεξαμενές του από τον υγρό αέρα. Προκειμένου να γίνει δυνατή ύστερα η αποθήκευσή του, θα πρέπει να υγροποιηθεί με τον κατάλληλο τρόπο και να ακολουθηθεί η ίδια διαδικασία [58]. Η μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα με πλοίο έχει ως πλεονέκτημα το χαμηλό αρχικό κεφάλαιο που απαιτείται, ενώ, παράλληλα, αποτελεί μια αξιόλογη επιλογή για μεταφορά χαμηλού όγκου αερίου σε μεγάλες αποστάσεις. Επίσης, μπορεί να αποτελεί λύση για περιοχές όπου η χρήση αγωγών δεν συνιστάται. Τέτοιες περιοχές μπορεί να είναι η Ιαπωνία, που πλήττεται από φυσικές καταστροφές. Επιπροσθέτως, τα πλοία έχουν υψηλό λειτουργικό κόστος και κατά τη μεταφορά εκπέμπουν περισσότερο διοξείδιο του άνθρακα από τους αγωγούς [30].

Το υψηλό λειτουργικό κόστος προκύπτει από πολλούς παράγοντες. Σε αυτούς συμπεριλαμβάνονται, παραδείγματος χάριν, η εργασία που απαιτείται εντός του πλοίου, τα καύσιμα που καταναλώνει η μηχανή, η ηλεκτρική ενέργεια και η συντήρησή του.

Στην περίπτωση που το πλοίο δεσμεύει διοξείδιο του άνθρακα και την ίδια στιγμή το αποθηκεύει, η αποθήκευση θα επηρεάσει τον τρόπο που θα δεσμευτεί το CO₂. Το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να αποθηκευτεί ως: 1) συμπιεσμένο υγρό χαμηλής θερμοκρασίας, 2) συμπιεσμένο αέριο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, 3) συμπιεσμένο υγρό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, 4) στερεό σε ατμοσφαιρική πίεση και 5) υγρό με χρήση προσροφητικού ή ανθρακοποίησης ορυκτού. Από αυτές περισσότερες υποσχόμενες μέθοδοι είναι όταν το CO₂ βρίσκεται σε υγρή μορφή και είτε βρίσκεται σε χαμηλή θερμοκρασία είτε στη θερμοκρασία περιβάλλοντος [72].

Όταν το διοξείδιο του άνθρακα αποθηκεύεται ως συμπιεσμένο υγρό χαμηλής θερμοκρασία, τότε τα επίπεδα της θερμοκρασίας του κυμαίνονται, περίπου, από -23,3 μέχρι -34,4 °C και η πίεσή του από 11,9 μέχρι 23,88 bar. Εκεί η πυκνότητά του είναι 1.073 kg/m³. Υποθέτοντας ότι η θερμοκρασία είναι -28,9 °C και η πίεση 20,4 bar, τότε είναι απαραίτητο η δεξαμενή να ψυχθεί για να μην υπάρχουν απώλειες και να διατηρηθεί η υγρή φάση του CO₂. Σε αυτή τη φάση η αποθήκευση του CO₂ μπορεί να υλοποιηθεί.

Επίσης, το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να βρίσκεται σε υψηλές πιέσεις και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τυπικά, η πίεση μπορεί να είναι 54,4 bar και η θερμοκρασία 43,4 °C σε συνθήκες καλοκαιριού. Τότε η πυκνότητα είναι 128kg/m³. Σε αυτές τις συνθήκες το διοξείδιο του άνθρακα είναι αέριο. Ωστόσο, αν η θερμοκρασία φτάσει λιγότερο από 18,4 °C, τότε γίνεται υγρό. Σε θερμοκρασία 4,4 °C η πυκνότητα είναι 916 kg/m³, ενώ για θερμοκρασία -23,3 °C η πυκνότητα είναι 1.062 kg/m³. Η μέθοδος αυτή δεν είναι πρακτική.

Στην περίπτωση που το CO₂ βρίσκεται σε μορφή συμπιεσμένου υγρού υπό θερμοκρασία περιβάλλοντος, τότε μια τυπική πίεση μπορεί να είναι τα 204 bar και η θερμοκρασία 43,3 °C σε καλοκαιρινές συνθήκες. Εκεί η πυκνότητα είναι 828 kg/m³. Για χειμερινές εσωτερικές συνθήκες η θερμοκρασία μπορεί να είναι 4,4 °C και τότε η πυκνότητα ισούται με 1.006 kg/m³, ενώ για χειμερινές εξωτερικές συνθήκες, δηλαδή η θερμοκρασία να βρίσκεται στους -23,3 °C, η πυκνότητα είναι 1.108 kg/m³. Οι συνθήκες αυτές είναι σχετικά πρακτικές.

Στην ατμοσφαιρική πίεση, το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να έχει στερεά μορφή σε θερμοκρασία -78,9 °C. Ωστόσο, η θερμοκρασία θα πρέπει να μειωθεί σε -84,4 °C για να αποθηκευτεί. Ο χώρος θα πρέπει να είναι πλήρως μονωμένος και να υπάρξει

θερμική υποστήριξη από ψυκτικό μέσο. Σε αυτές τις συνθήκες, τα υλικά που διατίθενται για τη διατήρηση αυτών των συνθηκών είναι περιορισμένα και η μεταφορά που θα πρέπει να υπάρξει μετά την αποθήκευση του αποτελεί πρόκληση. Για αυτό το λόγο η μέθοδος δεν αποτελεί μια καλή λύση.

Τέλος, το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να αποθηκευτεί αν υπάρχει ένα προσροφητικό υλικό. Ωστόσο, αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον για τη δέσμευση του και όχι για την αποθήκευση κατά τη διάρκεια της μεταφοράς.

	Θερμοκρασία	Πίεση	Πυκνότητα
Συμπιεσμένο υγρό χαμηλής θερμοκρασίας	20 °F (-28.9 °C)	300 psi (20.4 bar)	67 lb/ft ³ (1,073 kg/m ³)
Συμπιεσμένο αέριο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος	110 °F (43.3 °C)	800 psi (54.4 bar)	7.91 lb/ft ³ (128 kg/m ³)
	40 °F (4.4 °C)	800 psi (54.4 bar)	57.2 lb/ft ³ (916 kg/m ³)
	-10 °F (-23.3 °C)	800 psi (54.4 bar)	66.3 lb/ft ³ (1,062 kg/m ³)
Συμπιεσμένο υγρό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος	110 °F (43.3 °C)	3000 psi (204 bar)	51.7 lb/ft ³ (828 kg/m ³)
	40 °F (4.4 °C)	3000 psi (204 bar)	62.8 lb/ft ³ 1,006 kg/m ³)
	-10 °F (-23.3 °C)	3000 psi (204 bar)	69.2 lb/ft ³ (1,108 kg/m ³)
Στερεό σε ατμοσφαιρική πίεση	120 °F(-84.4 °C)	14.7 psia (1 bar absolute)	97.5 lb/ft ³ (1,562 kg/m ³)

Πίνακας 3 – Ιδιότητες διοξειδίου του άνθρακα σε διάφορες συνθήκες αποθήκευσης [72]

Από τη χημική αντίδραση που πραγματοποιείται κατά την καύση καταλαβαίνουμε ότι μια ποσότητα μάζας καυσίμου που καταναλώνεται, δημιουργεί τριπλάσια ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα. Έρευνα που έχουν μελετήσει τρία σενάρια πλοίων διαπιστώνει ότι αναλόγως τον τύπο πλοίου, όπως ένα εμπορικό ή ένα λιμενικό σκάφος, την ισχύ που χρησιμοποιούν, των αναγκών καυσίμου, την απόδοση

δέσμευσης και το ρυθμό εκφόρτωσης του δεσμευμένου CO₂, απαιτούν διαφορετικό σχεδιασμό, καθώς η ποσότητα του CO₂ μπορεί να φτάσει σε πολύ υψηλά επίπεδα. Η έρευνα περιλαμβάνει ένα ρυμουλκό που περιφέρεται κοντά στο λιμάνι, έχει ισχύ 1000 hp και η ο κινητήρας λειτουργεί στο 50% της απόδοσης του για 12 ώρες. Το δεύτερο πλοίο είναι ένα μεγαλύτερο ρυμουλκό, το οποίο δεν βρίσκεται κοντά στο λιμάνι. Έχει ισχύ 4000 hp και ο κινητήρας λειτουργεί στο 80% της απόδοσής του για 24 ώρες. Το τελευταίο πλοίο κινείται στον ωκεανό συμβάλλοντας στο παγκόσμιο εμπόριο. Η ισχύ του είναι 20000 hp και ο κινητήρας του λειτουργεί στο 80% της απόδοσής του για 24 ώρες [72]. Στον πίνακα φαίνεται η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα σε κάθε περίπτωση:

	Απαιτούμενες ημέρες για αποθήκευση	Κατανάλωση καυσίμου (lbs)	Παραγωγή CO₂ (lbs)
Μικρό ρυμουλκό	7	15.805	48.995
Μεγάλο ρυμουλκό	14	364.160	1.128.900
Ωκεανόπλοιο	28	2.865.620	8.883.420

Πίνακας 4 – Παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα για τρία σενάρια πλοίων [72]

Για την αξιολόγηση της μεθόδου είναι απαραίτητο να συνυπολογιστούν η επιφάνεια του καταστρώματος και το βάρος του πλοίου. Στο βάρος έχει προστεθεί το διοξείδιο του άνθρακα και οι δεξαμενές που πρέπει να ενσωματωθούν, ενώ παράλληλα οι δεξαμενές καθορίζουν την επιφάνεια του καταστρώματος. Έτσι, ανάλογα με τον τρόπο αποθήκευσης προκύπτουν τα ακόλουθα βάρη και οι απαιτήσεις επιφάνειας:

	Μέθοδος αποθήκευσης	Βάρος (Long Ton)	Επιφάνεια καταστρώματος (ft²)
Μικρό ρυμουλκό	Συμπιεσμένο υγρό χαμηλής θερμοκρασίας	82,7	780
	Συμπιεσμένο αέριο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος	404,4	2.754
	Συμπιεσμένο υγρό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος	85,6	612
Μεγάλο ρυμουλκό	Συμπιεσμένο υγρό χαμηλής θερμοκρασίας	1.700	15.340
	Συμπιεσμένο αέριο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος	9.025	61.500
	Συμπιεσμένο υγρό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος	1.821,5	9.486
Ωκεανόπλοιο	Συμπιεσμένο υγρό χαμηλής θερμοκρασίας	13.286	119.340
	Συμπιεσμένο αέριο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος	71.009	482,868
	Συμπιεσμένο υγρό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος	14.251	74.052

Πίνακας 5 – Απαιτήσεις αποθήκευσης αναλόγως μεθόδου αποθήκευσης [72]

Ύστερα της δέσμευσης και πριν τη μεταφορά του CO₂ σε δεξαμενή αποθήκευσης που περιλαμβάνει το πλοίο, θα πρέπει το συλλεγμένο CO₂ να τεθεί υπό επεξεργασία για λόγους καθαρότητας. Αέρια που δεσμεύονται μαζί με το διοξείδιο του άνθρακα μπορούν να είναι ζημιογόνα για τη δεξαμενή, να επιδράσουν στο βάρος του αποθηκευμένου CO₂ και να μεταβάλουν τη θερμοκρασία και την πίεση. Συνεπώς, θα πρέπει να απομακρυνθούν. Βέβαια, η ανάγκη υψηλής ποιότητας διοξειδίου του άνθρακα προκύπτει και από την ενδεχόμενη επαναχρησιμοποίησή του. Για την απομάκρυνση εγκαθίσταται εξοπλισμός που αποτελείται από αφυγραντήρα, συμπιεστή, σύστημα ψύξης και καθαριστή αερίου και καθορίζεται από τη μέθοδο δέσμευσης που έχει επιλεγθεί. Στον πίνακα 6 αναγράφεται ο εξοπλισμός που είναι απαραίτητος αναλόγως της μεθόδου δέσμευσης.

Μέθοδος Δέσμευσης	Ποσοστό Δέσμευσης (%)	Ποσοστό καθαρότητας πριν την επεξεργασία (%)	Εξοπλισμός επεξεργασίας CO ₂
Χημική Απορρόφηση	90+	95	Αφυγραντήρας, Συμπιεστής, Υγροποιητής
Μεμβράνες	60-85	85-90	Καθαριστής CO ₂ , Συμπιεστής, Υγροποιητής
Προσρόφηση	90+	99	Συμπιεστής, Υγροποιητής
Κρυογονική	90+	99	Συμπιεστής, Υγροποιητής
Διαχωρισμός Οξυγόνου-Καυσίμου	90+	94	Αφυγραντήρας, Καθαριστής CO ₂ , Συμπιεστής, Υγροποιητής

Πίνακας 6 – Απαίτηση εξοπλισμού για την καθαρότητα του CO₂ [72]

Ο αφυγραντήρας συμβάλει στην απομάκρυνση των υδρατμών. Ο συμπιεστής αξιοποιείται όταν το CO₂ πρέπει να υγροποιηθεί. Το σύστημα ψύξης εφαρμόζεται σε περιπτώσεις που υπάρχει η ανάγκη ψύξης για να διατηρείται η δεξαμενή σε χαμηλή θερμοκρασία. Τέλος, ο καθαρισμός αερίου επιτυγχάνεται με τη βοήθεια στήλης απόσταξης, που αφαιρεί συστατικά, όπως το διοξείδιο του θείου [72].

Η ιδανικότερη συνθήκη αποθήκευσης του CO₂ είναι όταν βρίσκεται σε υγρή φάση και πίεση 300 psig, καθώς δεν καταναλώνει την λιγότερη έκταση και προσθέτει το λιγότερο επιπλέον βάρος. Το σύστημα ψύξης, που τοποθετείται πρέπει να διατηρεί τη θερμοκρασία στους -20 °F. Για τα τρία σενάρια πλοίων που αναφέρθηκαν προηγουμένως, το ενεργειακό κόστος λόγω συμπίεσης, υγροποίησης και αποθήκευσης φαίνεται παρακάτω:

	Μικρό ρυμουλκό	Μεγάλο ρυμουλκό	Ωκεανόπλοιο
Συμπίεση CO₂	55 kW	200 kW	600 kW
Υγροποίηση CO₂	35 kW	128 kW	475 kW
Αποθήκευση CO₂	0,75 kW	4,5 kW	102 kW
Σύνολο	91 kW	333 kW	1.177 kW

Πίνακας 7 – Ενεργειακά κόστη τριών τύπων πλοίου

Καθώς τα πλοία, κατά το ταξίδι τους, δεσμεύουν CO₂, θα πρέπει να το εκφορτώσουν, έτσι ώστε να δημιουργηθεί επιπλέον χώρος αποθήκευσης. Κάτι τέτοιο υλοποιείται με βάση τη συχνότητα επίσκεψής τους στο λιμάνι. Τα πλοία που κινούνται κοντά στα λιμάνια έχουν τη δυνατότητα να τα επισκέπτονται συχνά, οπότε οι δεξαμενές να σχεδιαστούν για τακτικές εκφορτώσεις. Η εκφόρτωση υγροποιημένου και αέριου CO₂ είναι μια σχετικά απλή διαδικασία και είναι απαραίτητη η ύπαρξη σωλήνων. Στην περίπτωση που το διοξείδιο του άνθρακα βρίσκεται σε στερεά μορφή, η διαδικασία δεν είναι τόσο απλή. Σε κάθε περίπτωση πρέπει να υπάρχει εκπαίδευση του προσωπικού για να προκληθούν ατυχήματα. Τελικά, η διαδικασία μεταφοράς του διοξειδίου του άνθρακα με πλοίο, τη στιγμή που εκείνο εκτελεί τη διαδικασία δέσμευσης, περιλαμβάνει το στάδιο επεξεργασίας, ύστερα της προσωρινής αποθήκευσης σε δεξαμενή και τέλος την εκφόρτωσή του [72].

5.1.2 Η συμβολή των αγωγών στη μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα

Ο πρώτος αγωγός μεταφοράς διοξειδίου του άνθρακα ολοκληρώθηκε το 1970 στις ΗΠΑ και είχε τη δυνατότητα να μεταφέρει 12.000 τόνους εκπεμπόμενου διοξειδίου του άνθρακα καθημερινά [58]. Έκτοτε έχουν κατασκευαστεί πολλοί αγωγοί, ενώ, παράλληλα, είναι ο πιο δημοφιλής τρόπος για τη διαδικασία της μεταφοράς. Σήμερα υπάρχουν περισσότερο από 8.000 χιλιόμετρα αγωγών που μεταφέρουν CO₂ και οι περισσότεροι βρίσκονται στις ΗΠΑ. Παρόλα αυτά, για την επίτευξη των στόχων που έχουν τεθεί από τις υφιστάμενες νομοθεσίες, θα πρέπει να κατασκευαστούν ακόμα περισσότεροι αγωγοί [61]. Για την αποτελεσματική μεταφορά του συνιστάται να βρίσκεται στην υπερκρίσιμη φάση εντός αγωγού. Πλεονεκτήματα που οδήγησαν στην εφαρμογή τους είναι το χαμηλό λειτουργικό κόστος, η ικανότητα συνεχούς ροής και η μεταφορά μεγάλης ποσότητας CO₂ [60].

Η υπερκρίσιμη φάση του διοξειδίου του άνθρακα προτιμάται, καθώς σ' αυτή τη φάση η πυκνότητά του είναι υψηλότερη, ενώ, παράλληλα, έχει ιξώδες ισοδύναμο με ένα αέριο. Αν βρισκόταν σε αέρια μορφή, τότε το οικονομικό κόστος θα ήταν υψηλότερο, λόγω μεγαλύτερου όγκου. Επιπλέον, σε αυτή τη φάση μπορούν να εξοικονομηθούν περισσότερα χρήματα. Για να βρεθεί, λοιπόν, σε αυτή τη φάση θα πρέπει να υπάρξει συμπίεση του αερίου πάνω από το κρίσιμο σημείο. Αυτό γίνεται για να βρίσκεται το διοξείδιο του άνθρακα σε μία μόνο φάση. Σε έρευνες παρατηρήθηκε ότι η πίεσή του κατά τη μεταφορά είναι από 50 μέχρι 100 bar [60].

Υπάρχουν δύο είδη αγωγών ως προς την τοποθεσία που βρίσκονται. Ο πρώτος είναι ο αγωγός ξηράς και ο δεύτερος ο υποθαλάσσιος αγωγός. Ο τρόπος κατασκευής τους είναι παρόμοιος με εκείνον του αγωγού υδρογονανθράκων. Για το σχεδιασμό ενός αγωγού πρέπει να ληφθούν υπόψη τόσο τα χημικά/φυσικά χαρακτηριστικά του μίγματος που θα μεταφερθεί, όπως το ιξώδες και η θερμική αγωγιμότητα, όσο και οι ιδιαιτερότητες που μπορεί να παρουσιάζει η περιοχή στην οποία θα τοποθετηθεί. Παραδείγματος χάριν, πρέπει να εξεταστεί αν η περιοχή περιλαμβάνει βουνά και ερήμους. Ενώ, για την περίπτωση των υποθαλάσσιων αγωγών πρέπει να συμπεριληφθεί το βάθος που έχει η θάλασσα. Επίσης, η θερμοκρασία του περιβάλλοντος επηρεάζει σημαντικά το σχεδιασμό του αγωγού [58].

Το οικονομικό κόστος που προκύπτει από τη χρήση αγωγών μπορεί να ταξινομηθεί σε τρεις κατηγορίες. Αυτές είναι το κόστος κατασκευής, το κόστος λειτουργίας-

συντήρησης και το κόστος άλλων δραστηριοτήτων (π.χ. ο σχεδιασμός). Το κόστος είναι άμεσα συνυφασμένο με την έκταση του αγωγού, την ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που θα μπορεί να μεταφέρει, την ταχύτητα ροής και τη διάμετρό του. Το απαιτούμενο κεφάλαιο για την υλοποίηση του έργου είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το κόστος των πλοίων. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι σε πυκνοκατοικημένες περιοχές ή σε περιοχές που υπάρχουν φυσικά και τεχνητά εμπόδια, όπως ένα βουνό και ένας αυτοκινητόδρομος, το αρχικό κόστος αυξάνεται περαιτέρω. Σπανίως η διαδρομή ενός αγωγού είναι ευθεία, λόγω των παραπάνω εμποδίων. Συνήθως, η κατασκευή ενός υποθαλάσσιου αγωγού είναι περισσότερο οικονομικά επιζήμια συγκριτικά με τους χερσαίους αγωγούς [58].

Προσοχή, επίσης, πρέπει να δοθεί στις ακαθαρσίες που εμπεριέχονται εντός του δεσμευμένου CO₂. Αναλόγως της μεθόδου δέσμευσης, το συλλεγόμενο διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να περιέχει και άλλα αέρια, τα οποία μπορούν να μεταβάλουν τις φυσικές-χημικές ιδιότητες. Το ελεύθερο νερό είναι μια ακαθαρσία που πρέπει να αποφεύγεται, διότι έτσι μπορούν να σχηματιστούν υδρίτες και στη συνέχεια να υπάρξουν προβλήματα διάβρωσης του αγωγού. Επίσης, οι ακαθαρσίες μπορούν επηρεάσουν τη φάση στην οποία βρίσκεται το CO₂. Λόγω αυτής της συνθήκης θα πρέπει να ελέγχονται αυστηρά οι ποσότητες ακαθαρσιών και να τίθενται περιορισμοί [60]. Στον παρατιθέμενο πίνακα φαίνονται τα όρια περιεκτικότητας των χημικών ουσιών που πρέπει να μεταφέρονται στους αγωγούς:

Ουσία	Συγκέντρωση
Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)	> 95.5%
Νερό (H ₂ O)	≤ 500 ppm
Υδρόθειο (H ₂ S)	≤ 200 ppm
Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)	≤ 2000 ppm
Μεθάνιο (CH ₄), Άζωτο (N ₂), Αργό (Ar), Υδρογόνο (H ₂), Οξυγόνο (O ₂)	< 4 %
Οξειδία του θείου (SO _x), Οξειδία του αζώτου (NO _x)	≤ 100 ppm

Πίνακας 8 – Όρια σύστασης αερίων εντός αγωγών [62]

5.2 Αποθήκευση Διοξειδίου του Άνθρακα

Ύστερα από τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα με τις μεθόδους που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 4 και τις τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί για τη μεταφορά του, ακολουθεί η αποθήκευσή του. Σκοπός της αποθήκευσης είναι η μείωση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα για την αποφυγή της υπερθέρμανσης του πλανήτη και εφαρμόζεται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η διαδικασία της αποθήκευσης χωρίζεται στους εξής τομείς:

1. Γεωλογική Αποθήκευση
2. Ανθρακοποίηση Ορυκτών
3. Ωκεανική Αποθήκευση
4. Βιομηχανική Χρήση

5.2.1 Γεωλογική Αποθήκευση

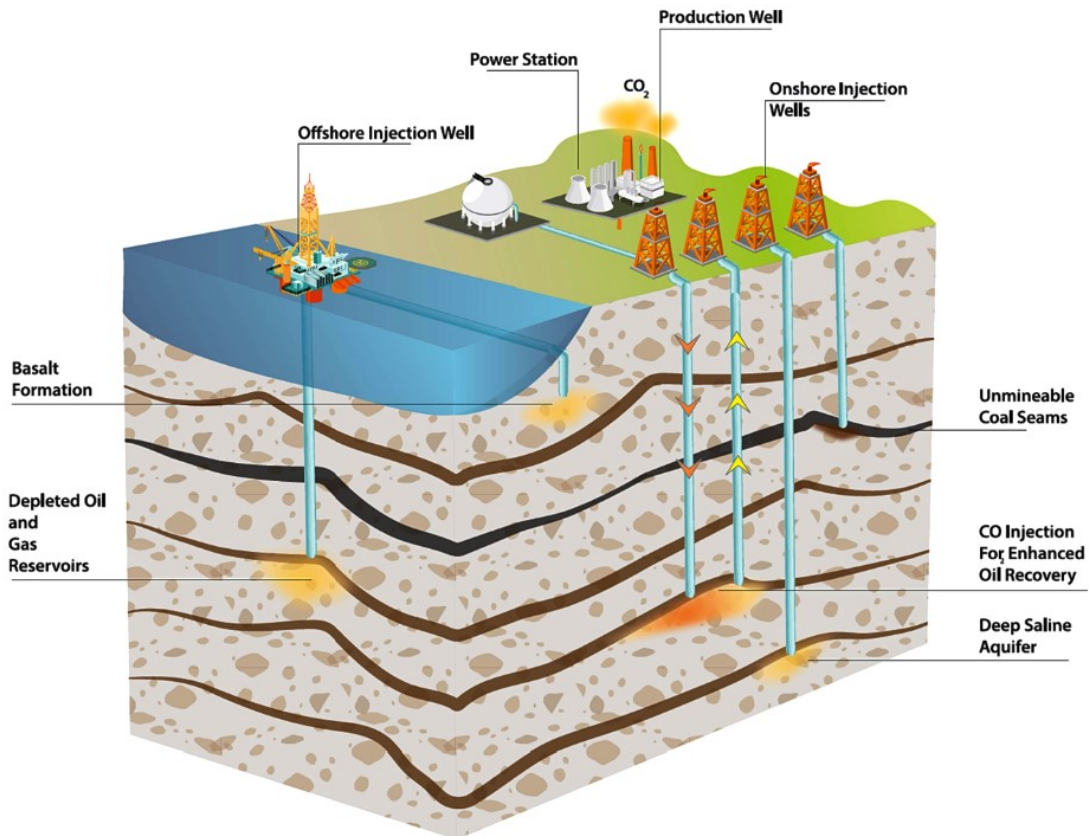
Η διαδικασία της γεωλογικής αποθήκευσης περιλαμβάνει τη διοχέτευση διοξειδίου του άνθρακα σε κλειστούς γεωλογικούς σχηματισμούς, συνήθως μέσω αγωγών [64]. Κάτι τέτοιο πραγματοποιείται έπειτα από τη μετατροπή του CO₂ σε υγρή μορφή. Ύστερα μπορεί να αποθηκευτεί σε αλατούχους υδροφορείς, σε κοιτάσματα πετρελαίου ή φυσικού αερίου και σε κοιτάσματα άνθρακα. Παρόλα αυτά, θα πρέπει να εξετάζεται με ακρίβεια ποια τοποθεσία είναι κατάλληλη προς αυτή τη χρήση, για να αποφευχθεί η διατάραξη του εδάφους και να γνωστοποιηθεί η χρονική διάρκεια αποθήκευσης [63]. Το έδαφος ανέκαθεν αποτελούσε τόπο συσσώρευσης διοξειδίου του άνθρακα που εκπέμπεται από βιολογικές δραστηριότητες και φυσικά φαινόμενα, όπως οι ηφαιστειακές δραστηριότητες. Η πρώτη φορά που ερευνήθηκε το έδαφος για αυτό το λόγο ήταν τη δεκαετία του 1970, ενώ από το 1990 και έπειτα αυξήθηκαν οι σχετικές έρευνες [64].

Οι αλατούχοι υδροφορείς είναι η πρώτη επιλογή αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα, καθώς οι γεωλογικές τους αρχές είναι κατανοητές και ενδεχόμενοι κίνδυνοι μπορούν να αντιμετωπιστούν. Εντάσσεται στην κατηγορία των ιζηματογενών πετρωμάτων και διαθέτουν πόρους γεμισμένους με αλατούχο υγρό. Το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να απορροφηθεί μέσω αυτού του υγρού. Τέτοια πετρώματα μπορούν να βρεθούν σε μεγάλα βάθη μεταξύ 800 και 3000 μέτρων κάτω από την επιφάνεια της γης. Έτσι, το διοξείδιο του άνθρακα που διοχετεύεται εκεί βρίσκεται σε υπερκρίσιμη

κατάσταση, δηλαδή είναι ταυτόχρονα πυκνό και ελαφρύ, γεγονός που αναδεικνύει την αποθηκευτική του ικανότητα. Έχει παρατηρηθεί ότι το εκπεμπόμενο διοξείδιο του άνθρακα μέχρι το 2050 μπορεί να αποθηκευτεί στους αλατούχους υδροφορείς σε ποσοστό από 20-50%. Επίσης, το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το υγρό και τα πετρώματα και ορυκτοποιείται, γεγονός που μειώνει τη διαρροή του [63].

Τα κοιτάσματα πετρελαίου ή φυσικού αερίου μπορούν και αυτά να αξιοποιηθούν για την αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα. Τα χαρακτηριστικά των κοιτασμάτων είναι γνωστά, όπως για παράδειγμα η έκταση που έχουν ή τα πετρώματα που βρίσκονται εντός τους, λόγω των προηγούμενων ερευνών που λαμβάνουν χώρα για την εξόρυξη υδρογονανθράκων. Οπότε εκεί μπορεί να αποθηκευτεί το CO₂ είτε μετά την απομάκρυνση του πετρελαίου ή του αερίου, είτε και όσο πραγματοποιούνται οι επιχειρήσεις EOR (Ενισχυμένη Ανάκτηση Πετρελαίου). Κάτι που επιβεβαιώνει την ικανότητα αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα είναι η αποθήκευση των προηγούμενων ουσιών που περιείχαν για πολλά χρόνια [63].

Για την αποθήκευση χρησιμοποιούνται και οι μη εξορύξιμες ανθρακοφόρες ραφές (Unmineable coal seams). Στην ουσία είναι κοιτάσματα, τα οποία δε μπορούν να εξορυχθούν είτε επειδή βρίσκονται πολύ βαθιά, είτε λόγω χαμηλής ποιότητας. Πλεονέκτημα αποτελεί η δυνατότητά τους να αποθηκεύουν μεγάλο όγκο διοξειδίου του άνθρακα. Σε αυτή την περίπτωση, το CO₂ δεν εισέρχεται στους πόρους του πετρώματος, αλλά προσροφάται στην επιφάνεια του κοιτάσματος. Η ικανότητα αποθήκευσης του κοιτάσματος υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη την επιφάνεια και το πάχος του κοιτάσματος, το βάθος και την πίεση που επικρατεί εντός του. Εκτός αυτών, στα κοιτάσματα έχει προσροφηθεί και μεθάνιο, το οποίο απομακρύνεται και συλλέγεται μόλις εισέλθει το διοξείδιο του άνθρακα. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ενισχυμένη ανάκτηση μεθανίου με CO₂ (CO₂-ECBM) και συμβάλλει σημαντικά στην αντιμετώπιση των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής αλλά και στην αξιοποίηση ενός ενεργειακού πόρου. Η μέθοδος παρουσιάζει το μειονέκτημα της αδυναμίας παρακολούθησης της συμπεριφοράς του διοξειδίου του άνθρακα εντός κοιτάσματος [63]. Παρακάτω απεικονίζονται οι γεωλογικοί χώροι αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα:



Εικόνα 30 – Γεωλογική αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα [63]

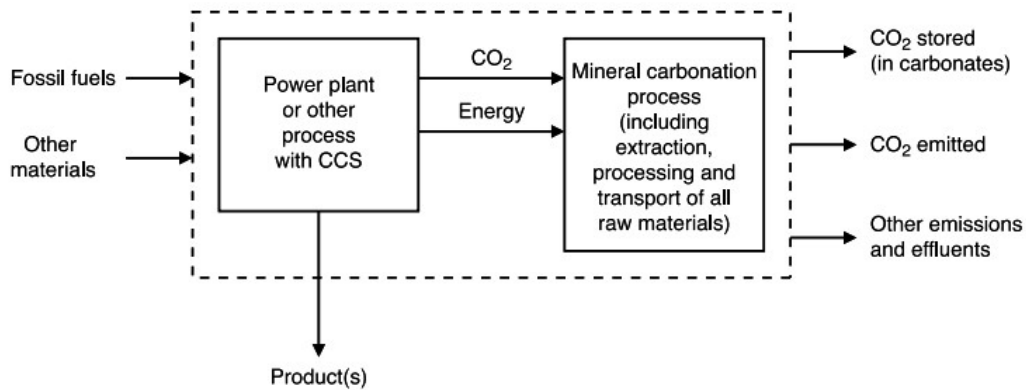
5.2.2 Ανθρακοποίηση Ορυκτών

Ο κύκλος του άνθρακα είναι η διαδικασία μεταφοράς άνθρακα από μία δεξαμενή σε μία άλλη. Τέτοιες δεξαμενές είναι η ατμόσφαιρα, η βλάστηση, το έδαφος, οι ωκεανοί και τα πετρώματα [66]. Στα πετρώματα η διάρκεια παραμονής του άνθρακα είναι η μεγαλύτερη και δείχνει ότι αποτελεί μια σταθερή λύση για την αντιμετώπιση του προβλήματος της αποθήκευσης. Ωστόσο, δεν αρκεί η φυσική διαδικασία του κύκλου του άνθρακα, οπότε θα πρέπει να υπάρξουν τεχνικές που θα καθιστούν γρηγορότερη αυτή τη διαδικασία. Η επιτάχυνση της διαδικασίας προκύπτει μέσα από την ανθρακοποίηση των ορυκτών. Αρχή της ανθρακοποίησης είναι η αντίδραση του CO₂ με υλικά, που έχουν μεταλλικά οξείδια και περιέχουν αλκαλικές γαίες και η αντίδραση αυτή ονομάζεται αποσάθρωση [68]. Για να επιτευχθεί η ορυκτή ανθρακοποίηση αξιοποιούνται βασαλτικά και υπερμαφικά πετρώματα. Πλεονέκτημα αυτών αποτελεί η υψηλή περιεκτικότητα σε δισθενή κατιόντα μετάλλων. Συγκεκριμένα, τα βασαλτικά πετρώματα βρίσκονται σε πολύ υψηλό ποσοστό στο βυθό του ωκεανού και συμβάλλουν ιδιαίτερος στη φυσική απομάκρυνση διοξειδίου του άνθρακα από την

ατμόσφαιρα. Στην ίδια κατεύθυνση κινούνται και τα υπερμαφικά πετρώματα, που σύμφωνα με επιστημονικές μελέτες, απομακρύνουν με ταχείς ρυθμούς το διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα [67]. Το πλήθος των υλικών που βρίσκονται στη φύση και έχουν μεταλλικά οξείδια καθώς και η διάρκεια αποθήκευσής τους καθιστούν μοναδική αυτή τη μέθοδο αποθήκευσης. Μειονέκτημά της είναι οι επιπτώσεις που δεν έχουν επαρκώς διερευνηθεί [68].

Η διαδικασία της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα σε στερεά μορφή επιτυγχάνεται μέσω της αντίδρασής του, όταν βρίσκεται στο νερό, με τα υπερμαφικά πετρώματα. Το νερό που περιέχει διοξείδιο του άνθρακα είναι όξινο, δηλαδή έχει pH μεταξύ 3 έως 5. Η αντίδραση επιτυγχάνει την κατανάλωση πρωτονίων, με αποτέλεσμα να εξουδετερώνεται το νερό και να παρέχει κατιόντα που μπορούν να αντιδράσουν με το CO₂ και να σχηματίσουν ανθρακικά ορυκτά. Η διαδικασία παραγωγής ορυκτών ανθρακικών καθορίζεται από τη θερμοκρασία, το pH, το στοιχείο με το οποίο αντιδρά και το σχηματισμό του πετρώματος [67].

Ο βασάλτης, ο οποίος σχηματίζεται από λιωμένη λάβα, διαθέτει και αυτός σημαντικές ικανότητες αποθήκευσης. Όταν το διοξείδιο του άνθρακα έρχεται σε επαφή με το πέτρωμα, τότε αντιδρά με το ασβέστιο, το μαγνήσιο και το σίδηρο. Ως αποτέλεσμα παράγεται ασβεστίτης, μαγνησίτης και σιδηρίτης. Δηλαδή, πρόκειται για μια διαδικασία που μετατρέπει το CO₂ από αέρια σε στερεή μορφή και γι' αυτό το λόγο έχει στραφεί το βλέμμα της επιστημονικής κοινότητας προς την εν λόγω μέθοδο αποθήκευσης. Τα οφέλη της είναι η μακροχρόνια αποθήκευση χωρίς να ενέχει κάποιο περιβαλλοντικό κίνδυνο. Από την άλλη μεριά, η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται είναι πολύ αργή, γεγονός που συντελεί είτε στη χρήση καταλυτών είτε στην επεξεργασία των ουσιών του πετρώματος ή στην αύξηση της θερμοκρασίας για να επιταχυνθεί η αντίδραση. Συνεπώς, το ενεργειακό και οικονομικό κόστος είναι υψηλότερο συγκριτικά με άλλες τεχνολογίες [63]. Η σχηματοποίηση της μεθόδου αποθήκευσης μέσω ανθρακοποίησης ορυκτών σε ένα σταθμό ηλεκτρικής παραγωγής φαίνεται παρακάτω:



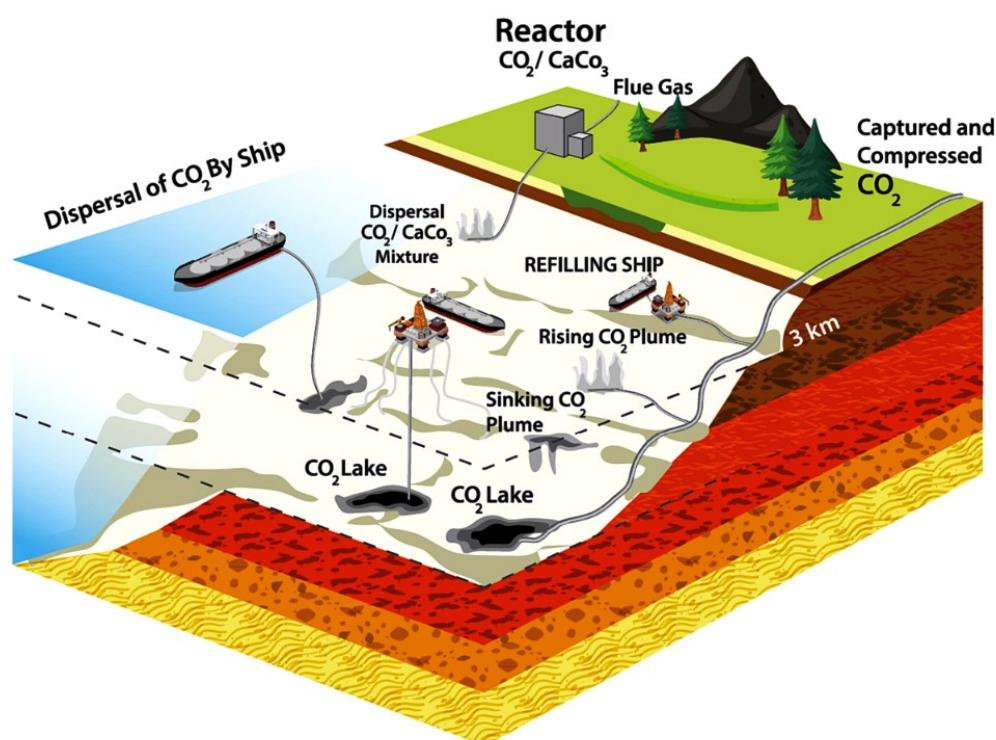
Εικόνα 31 – Αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα με ανθρακοποίηση ορυκτών σε εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας [68]

5.2.3 Ωκεανική Αποθήκευση

Για την αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα εφαρμόζεται και η διαδικασία έγχυσης του στον ωκεανό. Για να μπορέσει να μην απελευθερωθεί από αυτόν θα πρέπει να εγχέεται σε μεγάλο βάθος. Κρίνοντας από την έκταση των ωκεανών, που καλύπτουν το 70% της επιφάνειας της γης, μπορεί να αποθηκευτεί πολύ μεγάλη ποσότητα CO₂, και για μεγάλο διάστημα. Από έρευνες που διεξήχθησαν, προέκυψε ως συμπέρασμα ότι το διοξείδιο του άνθρακα είναι δυνατόν να αποθηκευτεί στους ωκεανούς για εκατοντάδες χρόνια [65]. Για τον ακριβή προσδιορισμό της επιτυχίας της μεθόδου θα πρέπει να ληφθεί υπόψη πού θα εγχυθεί το CO₂, ο χρόνος που θα παραμείνει αποθηκευμένο και η κατανομή της συγκέντρωσής του [63].

Η διαδικασία ωκεανικής αποθήκευσης περιλαμβάνει τη συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα και έπειτα την απευθείας απελευθέρωσή του στη θάλασσα και πραγματοποιείται είτε με πλοία είτε με αγωγούς. Μετά την απελευθέρωσή του, θα διασκορπιστεί και θα ακολουθήσει τον κύκλο του άνθρακα εντός ωκεανού. Η ροή που θα έχει θα καθορίσει αν θα διαλυθεί στον ωκεανό ή αν θα δημιουργήσει μια λίμνη. Γι' αυτό το λόγο, υπάρχει και μια δεύτερη διαδικασία, η οποία υλοποιείται μέσω αγωγών και δημιουργεί τις λίμνες CO₂. Αν η λίμνη βρίσκεται σε βάθος μεγαλύτερο των 3000 μέτρων, τότε το υγροποιημένο διοξείδιο του άνθρακα θα βυθιστεί, λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας που θα έχει συγκριτικά με το θαλασσινό νερό. Η δεύτερη διαδικασία είναι περισσότερο υποσχόμενη σε σχέση με την πρώτη [65].

Παρόλα αυτά, η ωκεανική αποθήκευση ενέχει πολλούς περιβαλλοντικούς κινδύνους και υπάρχουν ενστάσεις για την εφαρμογή της. Μελέτες έχουν δείξει ότι αποθηκεύοντας διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να προκληθεί οξίνιση του νερού (μείωση του pH) και στη συνέχεια το οξινισμένο νερό να βλάψει το οικοσύστημα του ωκεανού. Επίσης, μπορεί να επηρεαστεί το επίπεδο του οξυγόνου εντός των ωκεανών. Δηλαδή, ενώ είναι μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική στην αποθήκευση του CO₂, εντούτοις μπορεί να οδηγήσει σε οικολογική καταστροφή. Συνεπώς, κρίνεται αναγκαίο να πραγματοποιηθούν περισσότερες έρευνες προς αυτήν την κατεύθυνση προτού αποτελέσει κυρίαρχο τρόπο αποθήκευσης [63]. Παρακάτω φαίνονται οι τρόποι έγχυσης διοξειδίου του άνθρακα στον ωκεανό:



Εικόνα 32 – Ωκεανική αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα [63]

5.2.4 Βιομηχανική Χρήση

Η τελευταία λύση για την αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα είναι η βιομηχανική του χρήση. Η προκειμένη διαδικασία περιλαμβάνει την χρήση του εκπεμπόμενου διοξειδίου του άνθρακα ύστερα από μια διεργασία για βιομηχανικές διεργασίες ή την αξιοποίησή του ως πρώτη ύλη για τη δημιουργία ενώσεων που περιλαμβάνουν άνθρακα, έτσι ώστε να μην απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα. Τέτοιες

διεργασίες μπορεί να περιλαμβάνουν τη δημιουργία ψυκτικών υγρών, τον τομέα των τροφίμων, την επεξεργασία του νερού και άλλους τομείς. Επίσης, στις ΗΠΑ το αποθηκευμένο διοξείδιο του άνθρακα ευνοεί στην ανάκτηση πετρελαίου. Η αξιοποίησή του για την παραγωγή ενώσεων αφορά κυρίως την παραγωγή ουρίας και μεθανόλης. Η αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα, στη συγκεκριμένη μέθοδο, ορίζεται από τον κύκλο ζωής του προϊόντος που παράγεται. Ο κύκλος ζωής ενός προϊόντος αποτελείται από τρία στάδια: την κατασκευή, τη χρήση και τέλος την απόρριψή του ή την περαιτέρω χρήση του. Συνεπώς, όταν ολοκληρώνεται ο κύκλος ζωής του προϊόντος, ολοκληρώνεται και η αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα. Ένεκα τούτου σκοπός της διαδικασίας είναι η ανακύκλωση του προϊόντος αντί της αποσύνθεσής του [69].

Κάποιες από τις βιομηχανικές εφαρμογές του διοξειδίου του άνθρακα είναι η παραγωγή οργανικών χημικών ουσιών, πολυμερών και καυσίμων. Η χρήση του ως πρώτη ύλη μπορεί να ενσωματωθεί στη βιομηχανία πλαστικών και να υποκαταστήσει άλλες ουσίες όπως το μονοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο. Ταυτόχρονα, είναι εκμεταλλεύσιμο στην αντίδραση πολυμερισμού. Στην παραγωγή πολυμερών θεωρείται ένα ιδανικό συστατικό, καθώς δεν έχει υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις και προκρίνεται σε σχέση με άλλες ουσίες, οι οποίες είναι τοξικές. Στον τομέα της παραγωγής υγρών καυσίμων, όπως η μεθανόλη, το διοξείδιο του άνθρακα είναι μια ιδανική ουσία, ενώ, συγχρόνως, σε συνδυασμό με το νερό αξιοποιείται στην παραγωγή βιομάζας για καύσιμα. Πλεονέκτημα των καυσίμων που προέρχονται από τη βιομάζα, είναι η ανεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα [69].

Παρόλο που με την αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα προκύπτουν οφέλη, δε θεωρείται μια μέθοδος που μπορεί να κατευνάσει τα επίπεδα του στην ατμόσφαιρα σε σημαντικό βαθμό. Οπότε, για την επίτευξη των στόχων μείωσής του, τις οποίες έχουν θέσει διάφορες χώρες, θα πρέπει να λειτουργήσουν παράλληλα με τις προηγούμενες τεχνολογίες αποθήκευσης, για να αποτραπεί η κλιματική αλλαγή. Εξάλλου πρόκειται για μέθοδο που αποθηκεύει το διοξείδιο του άνθρακα για περιορισμένο χρονικό διάστημα [69].

Βιβλιογραφία

- 1) Σακαλίδης Νικόλαος, «Προδιαγραφές αερίων θερμοκηπίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση από ελαφρά οχήματα, και τρόποι επίτευξής τους», Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Παραγωγή και Διαχείριση Ενέργειας», Αθήνα, 2018.
- 2) Κωνσταντίνος Γ. Τσακαλάκης, «Το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η επίδραση της καύσης των ορυκτών καυσίμων και των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων στην εξέλιξή του», Μεταλλειολογικά - Μεταλλουργικά Χρονικά, Τόμος 13, Τεύχος 1/2, Ιανουάριος-Δεκέμβριος, 2003.
- 3) John F. B. Mitchell (1989), «The "Greenhouse" Effect And Climate Change», Reviews of Geophysics, τόμ 27, 1989.
- 4) Κατσαφάδος, Π., & Μαυροματίδης, Η.. «Φαινόμενο του Θερμοκηπίου», στο Κατσαφάδος, Π., & Μαυροματίδης, Η., «Εισαγωγή στη φυσική της ατμόσφαιρας και την κλιματική αλλαγή», Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις, 2015.
- 5) Ευρωπαϊκή επιτροπή, «Συνέπειες της κλιματικής αλλαγής», https://climate.ec.europa.eu/climate-change/consequences-climate-change_el [Ανάκτηση 20-05-2024].
- 6) Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, «Σύμβαση – Πλαίσιο των Η.Ε. για την Κλιματική Αλλαγή», <https://ypen.gov.gr/perivallon/klimatiki-allagi/diethneis-diapragmatefseis/symvasi-plaisio-ton-ie-gia-tin-klimati/> [Ανάκτηση 20-05-24].
- 7) UNFCCC, «About the Secretariat», 2018, <https://unfccc.int/about-us/about-the-secretariat> [Ανάκτηση 20-05-2024].
- 8) UNFCCC, «What is the Kyoto Protocol?», https://unfccc.int/kyoto_protocol [Ανάκτηση 20-05-2024].
- 9) Κοτρίκλα, Α., «Ναυτιλία και περιβάλλον», Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις, 2015.
- 10) UNFCCC, «The Paris Agreement», <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement> [Ανάκτηση 21-05-2024].

- 11) SINAY, «*How much does the shipping industry contribute to global CO₂ emissions?*», 2023 <https://sinay.ai/en/how-much-does-the-shipping-industry-contribute-to-global-co2-emissions/> [Ανάκτηση 21-05-2024].
- 12) MAN B&W Diesel, «*Emission Control: Two-Stroke Diesel Engines*», Copenhagen, 2004.
- 13) ΚΡΙΣΤΙΝ ΤΣΑΚΜΑΤΖΙΑΝ, «*Μελέτη της Συνεισφοράς της Ναυτιλίας - Ναυσιπλοΐας στην Ατμοσφαιρική Ρύπανση σε Τοπική και Παγκόσμια Κλίμακα*», Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής, Σχολή Μηχανικών Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Διπλωματική Εργασία, Οκτώβριος 2021.
- 14) Thomas Wiedmann & Jan Christoph Minx, «*A Definition of Carbon Footprint*», Ecological Economics Research Trends, 2008.
- 15) National Grid, «*What are scope 1, 2 and 3 carbon emissions?*», <https://www.nationalgrid.com/stories/energy-explained/what-are-scope-1-2-3-carbon-emissions> [Ανάκτηση 22-05-2024].
- 16) India GHG Program, «*Explaining Scope 1, 2 & 3*», <https://indiaghgp.org/explaining-scope-1-2-3> [Ανάκτηση 22-05-2024].
- 17) Αγγελική Μητροπούλου, «*Ανάλυση του Κύκλου Ζωής για την παραγωγή σκόνης μίγματος άνθου αραβοσίτου*», Αθήνα, 2016.
- 18) Κωνσταντίνος Γιώργος, «*Εισαγωγή στην Ανάλυση Κύκλου Ζωής*», Πρόχειρες Σημειώσεις Μαθήματος, , 2021.
- 19) Daniel Clarke, Philip Chan, Matthew Dequeljoe, Yuri Kim & Sarah Barahona, «*CO₂ emissions from global shipping: A new experimental database*», OECD Statistics Working Papers, τόμ. 118, 2023.
- 20) IMO , «*Fourth IMO GHG Study*», 2020 <https://www.imo.org/en/ourwork/Environment/Pages/Fourth-IMO-Greenhouse-Gas-Study2020.aspx> [Ανάκτηση 23-05-2024].
- 21) The Green Tank, «*Ο Ευρωπαϊκός Κλιματικός Νόμος*», Φεβρουάριος, 2021 https://thegreentank.gr/wp-content/uploads/2021/02/202102_GreenTank_PolicyBrief_ClimateLaw.pdf [Ανάκτηση 24-05-2024].

- 22) Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, «Ο κλιματικός νόμος 4936/2022», https://ypen.gov.gr/wp-content/uploads/2023/10/%CE%9A%CE%BB%CE%B9%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CE%BA%CF%8C%CF%82-%CE%BD%CF%8C%CE%BC%CE%BF%CF%82-%CE%AC%CF%81%CE%B8%CF%81%CE%BF-20-ed.-5_10_2023-2.pdf [Ανάκτηση 24-05-2024].
- 23) European Council, «Fit for 55», <https://www.consilium.europa.eu/en/policies/green-deal/fit-for-55/> [Ανάκτηση 24-05-2024].
- 24) P. H. Hashim, «Optimization Model for Energy Planning with CO₂ Emission Considerations», Industrial & Engineering Chemistry Research, τόμ. 4, 2005.
- 25) Lei Li, Ning Zhao, Wei Wei & Yuhan Sun, «A review of research progress on CO₂ capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences», Fuel, τόμ. 108, 2013.
- 26) R. Porter, Michael Fairweather, M. Pourkashanian & R.M. Woolley, «The range and level of impurities in CO₂ streams from different carbon capture sources», International Journal of Greenhouse Gas Control, τόμ. 36, 2015.
- 27) Eliane Blomena, Chris Hendriksa, Filip Neele, «Capture technologies: improvements and promising developments», Energy Procedia, τόμ. 1, 2009.
- 28) Max Buirma, Jaap Vleugel, Jeroen Pruyn, Vincent Doedée, & Dingena Schott, «Ship-Based Carbon Capture and Storage: A Supply Chain Feasibility Study», Energies, τόμ. 15, 2022.
- 29) Άγγελος Α. Κανάκης, «Συστήματα Δέσμευσης και Αποθήκευσης Διοξειδίου του Άνθρακα στα Πλοία», Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής, Σχολή Μηχανικών Τμήμα Ναυπηγών Μηχανικών, 2023.
- 30) Hisham Al Baroudi, Adeola Awoyomi, Kumar Patchigolla, Kranthi Jonnalagadda & E.J. Anthony, «A review of large-scale CO₂ shipping and marine emissions management for carbon capture, utilisation and storage», Applied Energy, τόμ. 287, 2021.
- 31) José D. Figueroa, Timothy Fout, Sean Plasynski, Howard McIlvried & Rameshwar D. Srivastava, «Advances in CO₂ capture technology—The U.S.

- Department of Energy's Carbon Sequestration Program*», International Journal of Greenhouse Gas Control, τόμ. 2, 2008.
- 32) Mohammad Songolzadeh, Mansooreh Soleimani, Maryam Takht Ravanchi & Reza Songolzadeh, «*Carbon Dioxide Separation from Flue Gases: A Technological Review Emphasizing Reduction in Greenhouse Gas Emissions*», Scientific World Journal, τόμ. 1, 2014.
- 33) Xiaomei Wu, Yunsong Yu, Zhen Qin & Z. X. Zhang, «*The Advances of Post-combustion CO₂ Capture with Chemical Solvents: Review and Guidelines*», Energy Procedia, τόμ. 63, 2014.
- 34) Cheng-Hsiu Yu, Chih-Hung Huang & Chung-Sung Tan, «*A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption*», Aerosol and Air Quality Research, τόμ. 12, 2012.
- 35) Διονύσιος Ι. Κολαΐτης & Μαρία Α. Φούντη, «*Θεωρία Καύσης*», Fountas, 2014.
- 36) Yixin Ma, Jun Gao, Yinglong Wang, Jiajing Hu & Peizhe Cui, «*Ionic liquid-based CO₂ capture in power plants for low carbon emissions*», International Journal of Greenhouse Gas Control, τόμ. 75, 2018.
- 37) Stephanie A. Freeman, Ross Dugas, David Van Wagener, Thu Nguyen & Gary Rochelle, «*Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine*», Energy Procedia, τόμ. 1, 2010.
- 38) Markus Rabensteiner, Gerald Kinger, Martin Koller, Günter Gronald & Christoph Hochenauer, «*Investigation of carbon dioxide capture with aqueous piperazine on a post combustion pilot plant—Part I: Energetic review of the process*», International Journal of Greenhouse Gas Control, τόμ. 39, 2015.
- 39) Olajumobi Akeeb, Lei Wang, Weiguo Xie, Richard Davis, Malek Alkasrawi & Sam Toan, «*Post-combustion CO₂ capture via a variety of temperature ranges and material adsorption process: A review*», Journal of Environmental Management, τόμ. 313, 2022.
- 40) R. Ben-Mansour, M.A. Habib, O.E. Bamidele, M. Basha, N.A.A. Qasem, A. Peedikakkal, T. Laoui & M. Ali, «*Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations – A review*», Applied Energy, τόμ. 161, 2016.

- 41) Ειρήνης Σ. Διαμαντοπούλου, «Απομάκρυνση Υδραργύρου από Απαέρια Καύσης με χρήση Ενεργών Ανθράκων», Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Τομέας Τεχνολογιών, Θεσσαλονίκη, 2009.
- 42) Kailong Wu, Shuai Deng, Shuangjun Li, Ruikai Zhao, Xiangzhou Yuan & Li Zhao, «*Preliminary experimental study on the performance of CO₂ capture prototype based on temperature swing adsorption (TSA)*», Carbon Capture Science & Technology, τόμ. 2, 2022.
- 43) Ruikai Zhao, Shuai Deng, Li Zhao, Shuangjun Li, Yue Zhang & Bowen Liu, «*Performance analysis of temperature swing adsorption for CO₂ capture using thermodynamic properties of adsorbed phase*», Applied Thermal Engineering, τόμ. 123, 2017.
- 44) Nathalie Casas, Johanna Schell, Lisa Joss & Marco Mazzotti, «*A parametric study of a PSA process for pre-combustion CO₂ capture*», Separation and Purification Technology, τόμ. 104, 2013.
- 45) Ruikai Zhao, Longcheng Liu, Li Zhao, Shuai Deng & Hailong Li, «*Thermodynamic analysis on carbon dioxide capture by Electric Swing Adsorption (ESA) technology*», Journal of CO₂ Utilization, τόμ. 26, 2018.
- 46) Chunfeng Song, Yasuki Kansha, Qian Fu, Masanori Ishizuka & Atsushi Tsutsumi, «*Reducing energy consumption of advanced PTSA CO₂ capture process—Experimental and numerical study*», Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, τόμ. 64, 2016.
- 47) Patricia Luis, Tom Van Gerven & Bart Van der Bruggen, «*Recent developments in membrane-based technologies for CO₂ capture*», Progress in Energy and Combustion Science, τόμ. 38, 2012.
- 48) Zhongde Dai & Liyuan Deng, «*Membranes for CO₂ capture and separation: Progress in research and development for industrial applications*», Separation and Purification Technology, τόμ. 335, 2024.
- 49) Jiayou Xu, Hongyu Wu, Zhi Wang, Zhihua Qiao, Song Zhao & Jixiao Wang, «*Recent advances on the membrane processes for CO₂ separation*», Chinese Journal of Chemical Engineering, τόμ. 26, 2018.

- 50) Hayder A. Alalwan & Alaa H. Alminshid, «*CO₂ capturing methods: Chemical looping combustion (CLC) as a promising technique*», Science of The Total Environment, τόμ. 788, 2021.
- 51) Xianhai Zeng, Michael K. Danquah, Xiao Dong Chen & Yinghua Lu, «*Microalgae bioengineering: From CO₂ fixation to biofuel production*», Renewable and Sustainable Energy Reviews, τόμ. 15, 2011.
- 52) Κουμανάκος, Αντώνιος, «*Θερμικά κυκλώματα με διατάξεις δέσμευσης του CO₂ για θερμοηλεκτρικούς σταθμούς που χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα*», Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Τομέας Θερμότητας, Αθήνα, 2009.
- 53) M.J. Tuinier, H.P. Hamers & M. van Sint Annaland, «*Techno-economic evaluation of cryogenic CO₂ capture—A comparison with absorption and membrane technology*», International Journal of Greenhouse Gas Control, τόμ. 5, 2011.
- 54) Chunfeng Song, Qingling Liu, Shuai Deng, Hailong Li & Yutaka Kitamura, «*Cryogenic-based CO₂ capture technologies: State-of-the-art developments and current challenges*», Renewable and Sustainable Energy Reviews, τόμ. 101, 2019.
- 55) Xueqin Pan, Denis Clodic & Joseph Toubassy, «*CO₂ capture by antisublimation process and its technical economic analysis*», Greenhouse Gases: Science and Technology, τόμ. 3, 2013.
- 56) P.E. Michael E. Parker, Scott Northrop, Jaime A. Valencia, Robert E. Foglesong & William T. Duncan, «*CO₂ management at ExxonMobil's LaBarge field, Wyoming, USA*», Energy Procedia, τόμ. 4, 2011.
- 57) Chun-Feng Song, Yutaka Kitamura, Shu-Hong Li & Kenji Ogasawara, «*Design of a cryogenic CO₂ capture system based on Stirling coolers*», International Journal of Greenhouse Gas Control, τόμ. 7, 2012.
- 58) Richard Doctor, Andrew Palmer, David Coleman, John Davison, Chris Hendriks, Olav Kaarstad & Masahiko Ozaki, «*Transport of CO₂*», IPCC, 2005.

- 59) Arshad Raza, Raouf Gholami, Reza Rezaee, Vamegh Rasouli & M. Rabiei, «*Significant Aspects of Carbon Capture and Storage – A Review*», Petroleum, τόμ. 5, 2018.
- 60) V.E. Onyebuchi, A. Kolios, D.P. Hanak, C. Biliyok & V. Manovic, «*A systematic review of key challenges of CO₂ transport via pipelines*», Renewable and Sustainable Energy Reviews, τόμ. 81, 2018.
- 61) Suoton P. Peletiri, Nejat Rahmanian & Iqbal M. Mujtaba, «*CO₂ Pipeline Design: A Review*», Energies, τόμ. 11, 2018.
- 62) Dr Peter A Brownsort, «*Briefing on carbon dioxide specifications for transport, 1st Report of the Thematic Working Group on: CO₂ transport, storage and networks*», CCUS Projects Network, 2019.
- 63) Ahmed Bashir, Muhammad Ali, Shirish Patil, Murtada Saleh Aljawad, Mohamed Mahmoud, Dhafer Al-Shehri, Hussein Hoteit & Muhammad Shahzad Kamal, «*Comprehensive review of CO₂ geological storage: Exploring principles, mechanisms, and prospects*», Earth-Science Reviews, τόμ. 249, 2024.
- 64) Sally Benson, Peter Cook, Jason Anderson, Stefan Bachu, Hassan Bashir Nimir, Biswajit Basu, ... Steve Whittaker, «*Underground geological storage*», IPCC, 2005.
- 65) Dennis Y.C. Leung, Giorgio Caramanna & M. Mercedes Maroto-Valer, «*An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies*», Renewable and Sustainable Energy Reviews, τόμ. 39, 2014.
- 66) National Geographic Society, «*The Carbon Cycle*», 2019, <https://education.nationalgeographic.org/resource/carbon-cycle/> [Ανάκτηση 08-06-2024].
- 67) Sandra Ó. Snæbjörnsdóttir, Bergur Sigfússon, Chiara Marieni, David Goldberg, Sigurður R. Gislason & Eric H. Oelkers, «*Carbon dioxide storage through mineral carbonation*», Nature Reviews Earth & Environment, τόμ. 1, 2020.
- 68) Juan Carlos Abanades, Rodney Allam, Klaus S. Lackner, Francis Meunier, Edward Rubin, Juan Carlos Sanchez, Katsunori Yogo & Ron Zevenhoven, «*Mineral carbonation and industrial uses of carbon dioxide*», IPCC, 2005.

- 69) Neeraj & Shashikant Yadav, «*Carbon storage by mineral carbonation and industrial applications of CO₂*», *Materials Science for Energy Technologies*, τόμ. 3, 2020.
- 70) Marine & Offshore Bureau Veritas, «*CCUS: The Overlooked Technology Behind the Marine Energy Transition*», <https://marine-offshore.bureauveritas.com/ccus-overlooked-technology-behind-marine-energy-transition> [Ανάκτηση 20-06-2024].
- 71) Hannu Jääskeläinen, «*Carbon Capture and Storage for Marine Vessels*», DieselNet, 2023.
- 72) Life Cycle Engineering, «*Marine Carbon Capture Technology Review*», MARAD Cooperative Agreement #693JF72150005 Document # DOC-G0036-0006, 2022.
- 73) Riccardo Risso, Lucia Cardona, Maurizio Archetti, Filippo Lossani, Barbara Bosio & Dario Bove, «*A Review of On-Board Carbon Capture and Storage Techniques: Solutions to the 2030 IMO Regulations*», *Energies*, τόμ. 16, 2023.
- 74) Nguyen Van Duc Long, Dong Young Lee, Choongyong Kwag, Young Mok Lee, Sung Won Lee, Volker Hessel & Moonyong Lee, «*Improvement of marine carbon capture onboard diesel fueled ships*», *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, τόμ 168, 2021.
- 75) Jasper A. Ros, Eirini Skylogianni, Vincent Doedée, Joan T. van den Akker, Alex W. Vredeveldt, Marco J.G. Linders, Earl L.V. Goetheer & Juliana G M-S Monteiro, «*Advancements in ship-based carbon capture technology on board of LNG-fuelled ships*», *International Journal of Greenhouse Gas Control*, τόμ 114, 2022.
- 76) Αντώνης Τσιμπλάκης, «*Τα λιμάνια υστερούν στη διαχείριση του CO₂*», *Ναυτεμπορική*, 2024.
- 77) Marcin Stec, Adam Tatarczuk, Tomasz Iluk, Mateusz Szul, «*Reducing the energy efficiency design index for ships through a post-combustion carbon capture process*», *International Journal of Greenhouse Gas Control*, τόμ. 108, 2021.

- 78) Dr. Nicole Wermuth, DI Marcel Lackner, DI Dieter Barnstedt, Dr. Jan Zelenka, Dr. Andreas Wimmer, «*The HyMethShip Project: Innovative Emission Free Propulsion for Maritime Applications*», 2020.