



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΑΠΟ
ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

ΔΕΛΛΑΤΟΛΑΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΣΚΟΔΡΑΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΚΟΖΑΝΗ 10/3/18



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΑΠΟ
ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

ΔΕΛΛΑΤΟΛΑΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΣΚΟΔΡΑΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΚΟΖΑΝΗ 10/3/18

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο παρόν έργο γίνεται κατάστρωση και προσομοίωση μιας διάταξης μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα σε υγρούς υδρογονάνθρακες και αέριες ολεφίνες με τη βοήθεια του λογισμικού Aspen Plus. Η προτεινόμενη διάταξη αποτελείται από τις μονάδες αναμόρφωσης, Fischer-Tropsch Synthesis και διαχωρισμού προϊόντων. Το πρώτο στάδιο των διεργασιών είναι η παραγωγή αερίου σύνθεσης στον αναμορφωτή, το οποίο αναμιγνύεται με διοξείδιο του άνθρακα και μαζί αντιδρούν για τη παραγωγή υδρογονανθράκων, υπό τη δράση καταλύτη σιδήρου στον αντιδραστήρα της Fischer-Tropsch Synthesis. Προκειμένου να επιλεγεί ο κατάλληλος καταλυτικός μετατροπέας για τις αντιδράσεις αυτές, γίνεται λεπτομερής μελέτη σχετικά με τη φύση και την απόδοση διαφόρων μετάλλων, καθώς και για την αναλογία που πρέπει να έχουν αυτά εντός του καταλύτη. Τα αποτελέσματα μετατροπής του μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα σε υδρογονάνθρακες είναι πολύ υψηλά κατά τη Fischer-Tropsch Synthesis, ενώ η εκλεκτικότητα της διεργασίας παρουσιάζεται πολύ υψηλή ως προς τους υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους, οι οποίοι είναι και οι πλέον πολύτιμοι μεταξύ των προϊόντων. Το παρόν έργο αποτελεί ουσιαστικά μια έρευνα πάνω στην εκμετάλλευση των αέριων εκπομπών του θερμοκηπίου, προκειμένου να βρεθεί προσωρινά μια βιώσιμη ισορροπία μεταξύ της διασφάλισης του περιβάλλοντος και της παραγωγής καυσίμων, έως ότου τουλάχιστον τα τελευταία δεν θα είναι απαραίτητα στη ζωή μας.

ABSTRACT

In the present work, a process model for converting carbon dioxide into liquid hydrocarbons and gaseous olefin products was developed and simulated using the Aspen Plus software. The proposed process model consists of a reforming unit, a Fischer-Tropsch Synthesis unit and a product separation unit. The first stage of the process is the production of synthesis gas in the reformer, which is mixed with carbon dioxide and together they react for the production of hydrocarbons on the iron based catalyst of the Fischer-Tropsch Synthesis reactor. In order to select the appropriate catalyst for these reactions, a detailed study is carried out on the nature and the performance of various metals, as well as the ratios that they should set in the catalyst mix. The conversion of carbon monoxide and carbon dioxide to hydrocarbons during Fischer-Tropsch Synthesis is very promising, while the process selectivity is very high for liquid hydrocarbons, which are the most valuable among products. The present project is basically a study on the exploitation of greenhouse gas emissions in order to temporarily find a sustainable balance between environmental protection and fuel production, at least until fuels are not of big importance in our lives.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Μάριο και Μαρία, που είναι το στήριγμα μου σε κάθε στιγμή της ζωής μου και θυσίασαν τόσα πολλά ώστε να με βοηθήσουν να ολοκληρώσω την εκπαίδευση μου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τους φίλους μου, με τους οποίους μοιράζομαι τις εμπειρίες μου καθημερινά και είναι για μένα μια δεύτερη οικογένεια. Επιπλέον, τον κάθε εκπαιδευτικό που είχα μέχρι σήμερα, για τον χρόνο που μου αφιέρωσε και τις γνώσεις που μου μετέδωσε και κυρίως τον επιβλέποντα αυτού του έργου, κύριο Σκόδρα Γεώργιο, ο οποίος στον ένα αυτό χρόνο υπήρξε για μένα μέντορας προσφέροντας μου όμως πολλά περισσότερα από συμβουλές. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την αδερφή μου Ρόζα, που είναι στο πλευρό μου σε ό τι τη χρειαστώ και με βοήθησε εξ αρχής να αγαπήσω τη μελέτη, ενώ θα ήθελα να αφιερώσω το έργο αυτό στα δυο ανίψια που μου χάρισε.

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Ετήσια και μηνιαία συγκέντρωση CO ₂ στην ατμόσφαιρα	2
Σχήμα 2. Στόχος μείωσης ή περιορισμού των εκπομπών για επίτευξη εντός της πρώτης περιόδου εμπορίας του συστήματος (2008-2012), βάσει τα ποσοστά του 1990, όπως ορίστηκε από το πρωτόκολλο του Κιότο	3
Σχήμα 3. Κράτη που συμμετέχουν στη συμφωνία του Παρισιού	4
Σχήμα 4. Ο κύκλος χρήσης του CO ₂	7
Σχήμα 5. Παράδειγμα μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα σε μεθανόλη	9
Σχήμα 6. Η ενεργειακή πρόκληση μετατροπής του CO ₂	10
Σχήμα 7. Τα τέσσερα μοντέλα αντιδραστήρων της Fischer Tropsch Synthesis	13
Σχήμα 8. (a) Σύστημα Fischer-Tropsch σύνθεσης πειραματικής κλίμακας με αντιδραστήρα σταθερής κλίνης και (b) αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με χιτώνιο ψυκτικού μέσου, όπου το TC αντιπροσωπεύει τον αισθητήρα ανίχνευσης θερμοκρασίας	14
Σχήμα 9. Προτεινόμενοι οδοί υδρογόνωσης του CO ₂ , με και χωρίς εφαρμογή μαγνητικού πεδίου	18
Σχήμα 10. Σχηματική απεικόνιση του καταλύτη Fe-Co(0.17)/Al ₂ O ₃ , με K/Fe=1:1 (mol) για τις καταστάσεις προσρόφησης υδρογόνου	19
Σχήμα 11. Στάδια μετατροπής υλικών τροφοδοσίας σε προϊόντα HCs	22
Σχήμα 12. Διάγραμμα ροής της προτεινόμενης GTL διάταξης	23
Σχήμα 13. Περιγραφή διάταξης προαναμορφωτή	24
Σχήμα 14. Περιγραφή τυπικής διάταξης στήλης διαχωρισμού υγρής-αέριας φάσης α) εξωτερικά και β) εσωτερικά	32
Σχήμα 15. Συλλογή σταγονιδίων νερού κατά την ηλεκτροστατική συγχώνευση	33
Σχήμα 16. Πλευρική επικάλυψη δυο λοβών από τα π ατομικά τροχιακά των δυο ατόμων προς σχηματισμό του συμπλέγματος-π	34
Σχήμα 17. Περιγραφή εναλλαγών κατάστασης στις τέσσερεις στήλες του PSA κύκλου	36
Σχήμα 18. Περιβάλλον προσομοίωσης διεργασιών Aspen Plus	39
Σχήμα 19. Προσδιορισμός χημικών ενώσεων που συμμετέχουν στις διάφορες διεργασίες	40

Σχήμα 20. Προσδιορισμός μεθόδου φυσικών ιδιοτήτων	41
Σχήμα 21. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του ρεύματος φυσικού αερίου	42
Σχήμα 22. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του μίκτη	43
Σχήμα 23. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του εναλλάκτη E-103	44
Σχήμα 24. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του εναλλάκτη E-110	44
Σχήμα 25. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του αντιδραστήρα PRE-REF	45
Σχήμα 26. Παράθυρο καθορισμού πιθανών συστατικών στο ρεύμα εξόδου του PRE-REF	45
Σχήμα 27. Παράθυρο καθορισμού χημικών αντιδράσεων του αντιδραστήρα REF	46
Σχήμα 28. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του διαχωριστή υγρής-αέριας φάσης V-101 .	47
Σχήμα 29. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του συμπιεστή C-101	47
Σχήμα 30. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του αντιδραστήρα FTS	48
Σχήμα 31. Παράθυρο καθορισμού κλασματικών μετατροπών αντιδρώντων στον FTS	49
Σχήμα 32. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του εναλλάκτη θερμότητας E-109.....	49
Σχήμα 33. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του δοχείου διαχωρισμού DECANTER.....	50
Σχήμα 34. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων της βαλβίδας στραγγαλισμού VALVE.....	51
Σχήμα 35. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του διαχωριστή PSA.....	51
Σχήμα 36. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων ροής ολεφινών στην έξοδο του PSA	52
Σχήμα 37. Προσδιορισμός παραμέτρων ρεύματος ανακύκλωσης στην έξοδο του PSA.....	52
Σχήμα 38. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του διαμοιραστή ροής SPLIT1	53
Σχήμα 39. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του διαμοιραστή ροής SPLIT2.....	53
Σχήμα 40. Ολοκληρωμένο διάγραμμα ροής της διάταξης στο περιβάλλον του Aspen Plus.....	54
Σχήμα 41. Ακολουθία επίλυσης των μπλοκ της διάταξης, εντός της ρουτίνας \$SOLVER01	58
Σχήμα 42. Μήνυμα σύγκλισης της ρουτίνας \$SOLVER01	59
Σχήμα 43. Φυσικά/ενεργειακά χαρακτηριστικά ρευμάτων μονάδων αναμόρφωσης και FTS ..	60
Σχήμα 44. Γραμμομοριακές ροές συστατικών των ρευμάτων αναμόρφωσης και FTS.....	61
Σχήμα 45. Φυσικά/ενεργειακά χαρακτηριστικά ρευμάτων μονάδας διαχωρισμού	61
Σχήμα 46. Γραμμομοριακές ροές συστατικών των ρευμάτων της μονάδας διαχωρισμού	62

Σχήμα 47. Φυσικά/ενεργειακά χαρακτηριστικά ρευμάτων ανακύκλωσης και παραπροϊόντων	62
Σχήμα 48. Γραμμομοριακές ροές συστατικών των ρευμάτων ανακύκλωσης και των παραπροϊόντων.....	63
Σχήμα 49. Μαζικά κλάσματα συστατικών των ρευμάτων των προϊόντων.....	63
Σχήμα 50. Διαδικασία μετατροπής του CO ₂ σε χρήσιμα προϊόντα	65

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Αποτελέσματα υδρογόνωσης CO ₂ υπό την επίδραση διαφόρων καταλυτών της βιβλιογραφίας.....	19
Πίνακας 2. Αποτελέσματα μετατροπής και εκλεκτικότητας της FTS	26
Πίνακας 3. Κλασματικές μετατροπές των CO και CO ₂ στις αντιδράσεις της FTS	31
Πίνακας 4. Σύνθεση φυσικού αερίου	42
Πίνακας 5. Μπλοκ του Aspen Plus για τη προσομοίωση των διεργασιών	55
Πίνακας 6. Τα ρεύματα ροής υλικών της διεργασίας	56

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1. Αντιμετώπιση του Διοξειδίου του Άνθρακα ως Αέριο του Θερμοκηπίου.....	1
1.1. Εισαγωγικά	2
1.2. Συνάντηση Κορυφής στο Ρίο Ντε Τζανέιρο	3
1.3. Το Πρωτόκολλο του Κιότο.....	3
1.4. Η Συμφωνία του Παρισιού	4
1.5. Πολιτικές Αντιμετώπισης του Προβλήματος	5
2. Αξιοποίηση του Διοξειδίου του Άνθρακα ως Πρώτη Ύλη	6
2.1. Εφαρμογές του CO ₂ στις Βιομηχανίες.....	7
2.2. Η Σημασία των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας	7
2.3. Τεχνολογίες Μετατροπής CO ₂ σε Καύσιμα	8
2.3.1. Μεθανοποίηση	8
2.3.2. Ξηρή Αναμόρφωση.....	9
2.3.3. Ημιαγωγός P-N Σύνδεσης	9
2.3.4. Fischer-Tropsch Synthesis	10
2.4. Αποτελεσματικότητα των Διεργασιών	11
3. Εφαρμογές Καταλυτικών Μετατροπέων	12
3.1. Καταλυτική Κλίνη	13
3.2. Καταλύτες στη Fischer-Tropsch Synthesis	15
3.2.1. Καταλύτες με Βάση το Κοβάλτιο	15
3.2.2. Καταλύτες με Βάση το Σίδηρο	16
3.2.3. Διμεταλλικοί Καταλύτες.....	18
3.3. Ανασκόπηση	20
4. Σχεδιασμός Διάταξης Παραγωγής Υδρογονανθράκων.....	21
4.1. Περιγραφή της GTL Διάταξης	22
4.2. Μονάδα Αναμόρφωσης	24

4.2.1. Προαναμορφωτής	24
4.2.2. Αναμορφωτής	25
4.3. Μονάδα Fischer-Tropsch Synthesis	26
4.3.1. Αντιδραστήρας και Συνθήκες Λειτουργίας	26
4.3.2. Αντιδράσεις Υδρογόνωσης και Σχετικοί Υπολογισμοί	27
4.4. Μονάδα Διαχωρισμού των Προϊόντων	32
4.4.1. Διαχωρισμός Υγρών Προϊόντων	33
4.4.2. Διαχωρισμός Αέριων Προϊόντων	34
4.4.2.1. Περιγραφή Μεθόδου PSA	34
4.4.2.2. Περιγραφή Βημάτων του Κύκλου Διαχωρισμού PSA	35
4.5. Ανακύκλωση.....	36
4.5.1. Επίδραση του Λόγου Ανακύκλωσης στην Απόδοση της GTL Διάταξης	37
4.5.2. Επίδραση του Λόγου Διαμοιρασμού της Ανακύκλωσης στην Απόδοση της GTL Διάταξης	37
5. Προσομοίωση Διάταξης Μέσω Aspen Plus.....	38
5.1. Εργαλείο Προσομοίωσης Aspen Plus	39
5.2. Περιβάλλον Προσομοίωσης	39
5.3. Προσδιορισμός Παραμέτρων εισόδου.....	40
5.4. Καθορισμός Ρευμάτων Τροφοδοσίας.....	41
5.5. Προσομοίωση Μονάδας Αναμόρφωσης	43
5.5.1. Προαναμορφωτής	43
5.5.2. Αναμορφωτής	46
5.6. Προσομοίωση Μονάδας Fischer-Tropsch Synthesis.....	48
5.7. Προσομοίωση Μονάδας Διαχωρισμού Προϊόντων.....	50
5.8. Επισκόπηση Προσομοιωμένης Διάταξης	54
6. Αποτελέσματα Επίλυσης Προσομοίωσης GTL Διάταξης	57
6.1. Περιγραφή Μεθόδου Επίλυσης	58
6.2. Αποτελέσματα	59

7.Συμπεράσματα	64
8. Βιβλιογραφία.....	66

ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΟ

UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change - Σύμβαση πλαίσιο των Ηνωμένων Εθνών για τη κλιματική αλλαγή
CCS	Carbon Capture and Storage - Αιχμαλώτιση και αποθήκευση εκπομπών άνθρακα
CCU	Carbon Capture and Utilization - Αιχμαλώτιση και αξιοποίηση εκπομπών άνθρακα
P-N	Positive Negative - Θετικό Αρνητικό
PH	Potential of Hydrogen - Ενεργός Οξύτητα
GTL	Gas To Liquid - Μετατροπή αέριων ρύπων σε υγρά καύσιμα
FTS	Fischer Tropsch Synthesis
WGS	Water Gas Shift - Αναγωγή μονοξειδίου του άνθρακα με νερό
RWGS	Reverse Water Gas Shift- Αναγωγή διοξειδίου με υδρογόνο
SMR	Steam Reforming of Methane - Υγρή αναμόρφωση μεθανίου
CDR	Carbon dioxide Reforming of Methane - Ξηρή αναμόρφωση μεθανίου
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Φασματοσκοπία Υπερύθρων Μετασχηματισμού Fourier
N-S	North South - Βόρειος Νότιος
HDS	Hydrodesulfurization - Αποθείωση με αναγωγή σε ρεύμα υδρογόνου
HCS	Hydrocarbons - Υδρογονάνθρακες
PSA	Pressure Swing Adsorption - Προσρόφηση με μεταβαλλόμενη πίεση
NG	Natural Gas - Φυσικό αέριο
C ₁	Μόριο που εμπεριέχει ένα άτομο άνθρακα

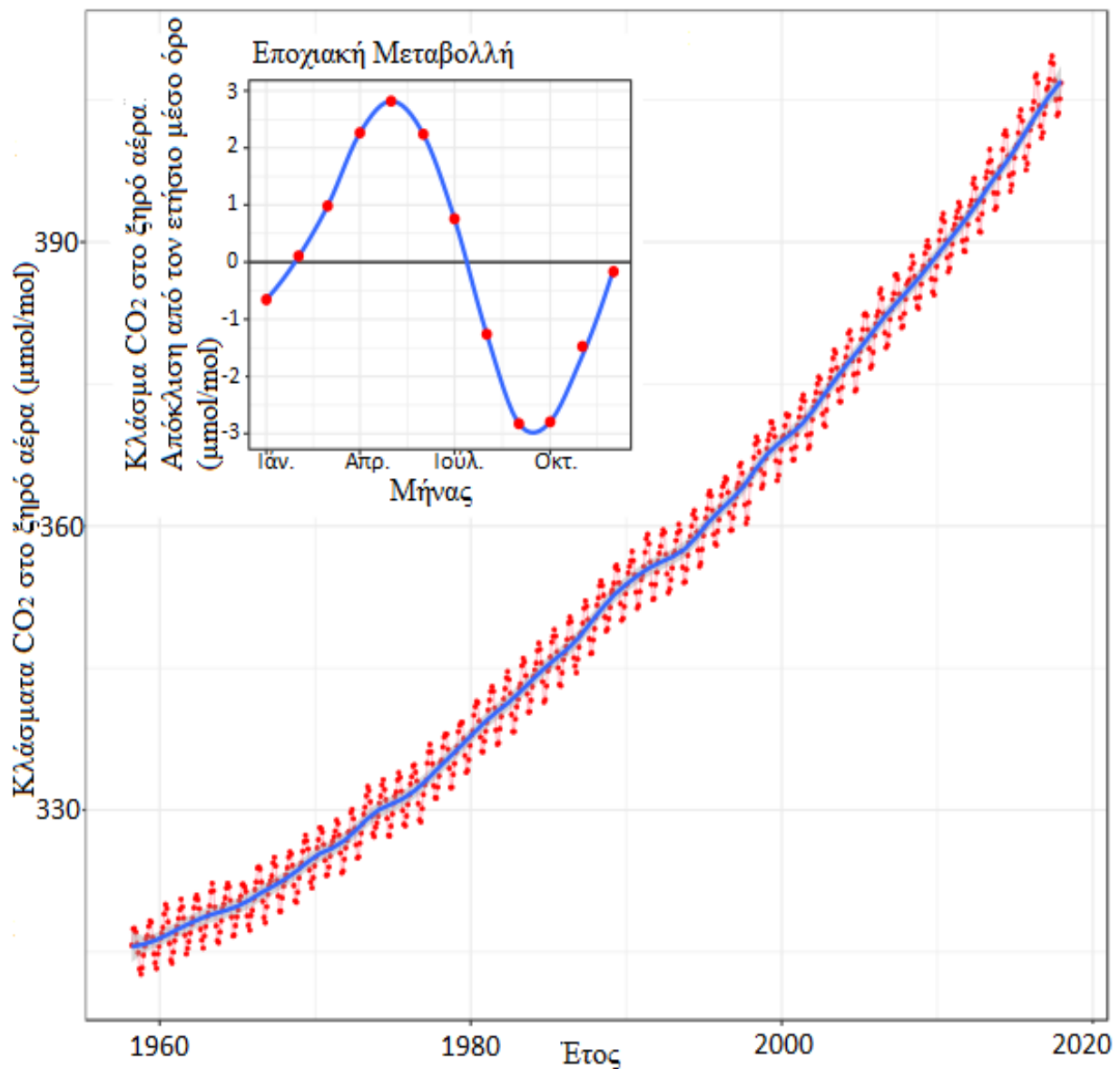
C_2	Μόριο που εμπεριέχει δυο άτομα άνθρακα
C_3	Μόριο που εμπεριέχει τρία άτομα άνθρακα
C_4	Μόριο που εμπεριέχει τέσσερα άτομα άνθρακα
C_2^+	Μόριο που εμπεριέχει δυο ή περισσότερα άτομα άνθρακα
C_4^+	Μόριο που εμπεριέχει τέσσερα ή περισσότερα άτομα άνθρακα
C_5^+	Μόριο που εμπεριέχει πέντε ή περισσότερα άτομα άνθρακα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 1

ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΩΣ ΑΕΡΙΟ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ

Τις τελευταίες δεκαετίες, η υπερθέρμανση του πλανήτη αποτέλεσε ίσως το μεγαλύτερο και πιο περίπλοκο πρόβλημα που κλήθηκε να αντιμετωπίσει ο άνθρωπος. Η αύξηση του βιοτικού επιπέδου και οι τεχνολογικές εξελίξεις οδήγησαν στην ανάπτυξη ρυπογόνων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, που επέτρεψαν τη συσσώρευση των αερίων ρύπων στην ατμόσφαιρα, κλιμακώνοντας έτσι το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Μετεωρολογικές μετρήσεις που έλαβαν χώρα τις δεκαετίες του 1960 και 1970, παρουσίασαν μια συνεχώς αυξανόμενη χρονικά συμπεριφορά στη συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα (Σχήμα 1), γεγονός που οδήγησε τους επιστήμονες στο να πιέσουν την διεθνή κοινότητα προς δράση. Αποτέλεσμα αυτού, ήταν η δημιουργία της Σύμβασης-Πλαισίου των Ηνωμένων Εθνών (UNFCCC) [1].



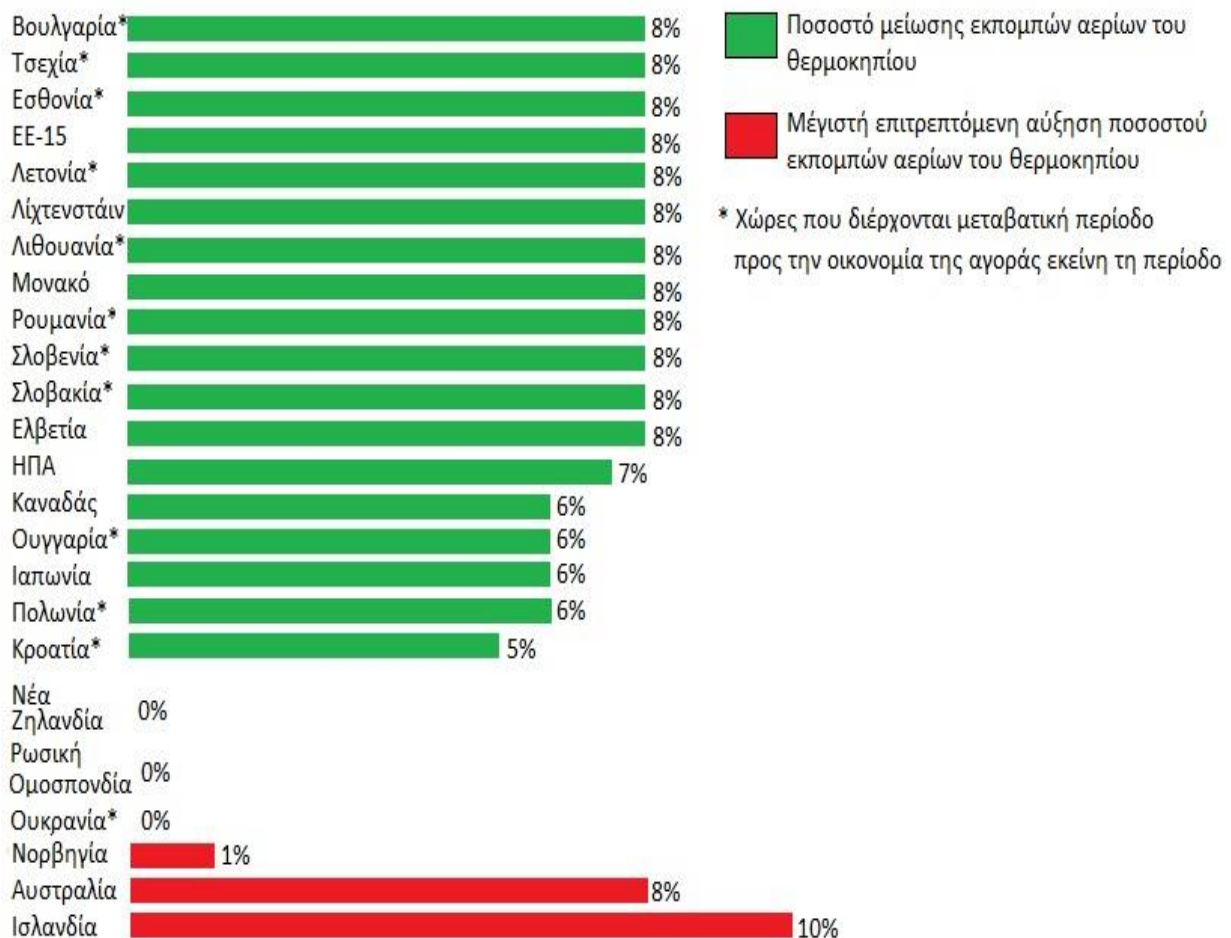
Σχήμα 1. Ετήσια και μηνιαία συγκέντρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα [2]

1.2. ΣΥΝΑΝΤΗΣΗ ΚΟΡΥΦΗΣ ΣΤΟ ΡΙΟ ΝΤΕ ΤΖΑΝΕΙΡΟ

Η πρώτη διεθνής διάσκεψη για το περιβάλλον, έγινε στο Ρίο Ντε Τζανέιρο το 1992, όπου και τέθηκε ο στόχος της σταθεροποίησης των συγκεντρώσεων των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα, σε επίπεδα τέτοια ώστε να μην επηρεάζεται το κλίμα. Σύμφωνα με αυτή ενισχύθηκε ο ρόλος κυβερνητικών οργανώσεων και τοπικών αρχών, κατοχυρώθηκαν οικονομικοί πόροι, θεσπίστηκαν νόμιμα όργανα και διεθνή ιδρύματα προς τη προστασία του περιβάλλοντος και αναπτύχθηκε η δημόσια ευαισθητοποίηση προκειμένου να εφαρμοστούν τα 27 άρθρα που ψηφίστηκαν [3].

1.3. ΤΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΤΟΥ ΚΙΟΤΟ

Η συνολική αυτή προσπάθεια συνεχίστηκε στο Κιότο της Ιαπωνίας το 1997, όπου με τη συμμετοχή 150 χωρών συντέθηκε το πρώτο διεθνές νομικά δεσμευτικό έγγραφο, που χρησιμοποιεί μηχανισμούς της αγοράς με σκοπό την επίλυση παγκοσμίων περιβαλλοντικών

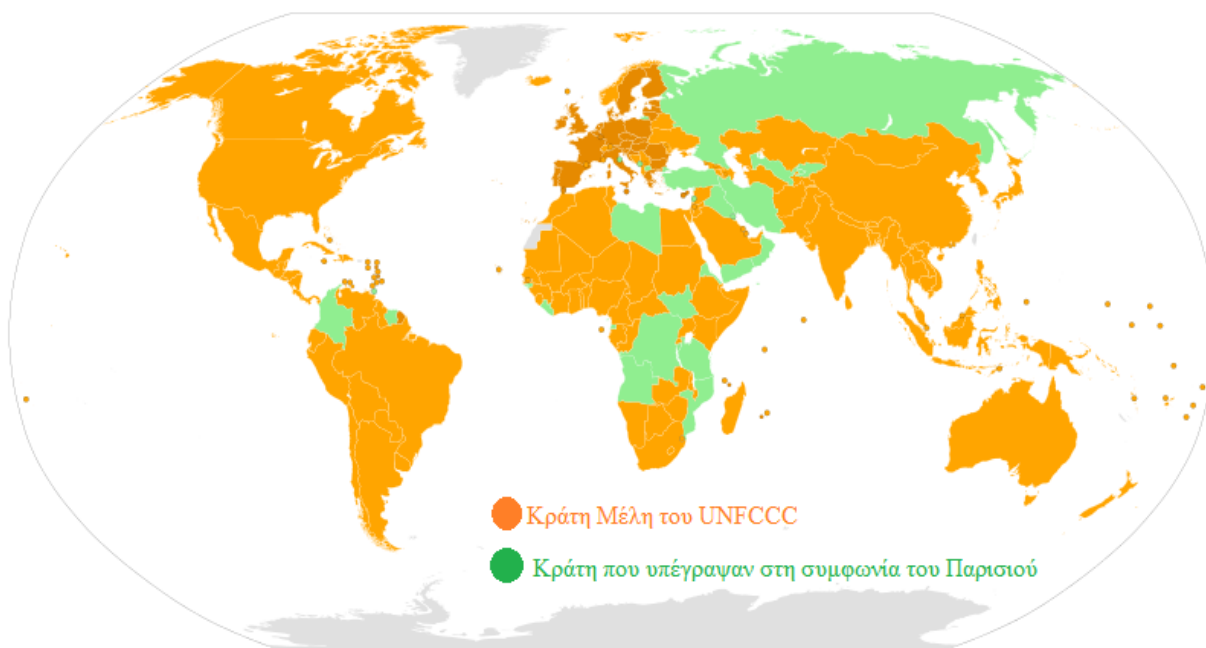


Σχήμα 2. Στόχος μείωσης ή περιορισμού των εκπομπών για επίτευξη εντός της πρώτης περιόδου εμπορίας του συστήματος (2008-2012), βάσει τα ποσοστά του 1990, όπως ορίστηκε από το πρωτόκολλο του Κιότο

προβλημάτων. Το Πρωτόκολλο του Κιότο αναφέρεται στα είδη και τις πηγές των αερίων του θερμοκηπίου, με το CO₂ να ξεχωρίζει αρνητικά αποτελώντας τα δύο τρίτα των παγκοσμίων εκπομπών από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Προβλέπει επιπλέον τους στόχους των συμβαλλόμενων μελών ως προς τη μείωση του ποσοστού των επιπέδων εκπομπών, οι οποίοι φαίνονται στο Σχήμα 2. Όπως βλέπουμε, τα δεκαπέντε τότε κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, όπως και αυτά που διένυαν μεταβατική περίοδο ως προς την οικονομία, είχαν στόχο τη μείωση κατά 8% σχετικά με το 1990, ενώ για τα υπόλοιπα κράτη ήταν διαφορετικός βάσει της συμφωνίας «κατανομής των βαρών» [4].

1.4. Η ΣΥΜΦΩΝΙΑ ΤΟΥ ΠΑΡΙΣΙΟΥ

Ολοκληρώνοντας την διαδικασία που ξεκίνησε το 1992 στο Ρίο, το Δεκέμβρη του 2015 γίνεται η Συμφωνία του Παρισιού μεταξύ 195 χωρών, η οποία στοχεύει στην ενίσχυση της παγκόσμιας αντίδρασης κατά της αλλαγής του κλίματος, στο πλαίσιο βιώσιμης ανάπτυξης και προσπάθειας εξάλειψης της φτώχειας. Με αυτή επιδιώκεται (α) η διατήρηση της θερμοκρασίας στους 2 με 1.5°C άνωθεν των επιπέδων της προ-βιομηχανικής επανάστασης περιόδου, (β) η ανάπτυξη της ικανότητας προσαρμογής στις δυσμενείς επιπτώσεις των κλιματικών αλλαγών, (γ) τα χαμηλά επίπεδα εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, με τρόπο που δεν απειλεί την παραγωγή τροφίμων· και (δ) η καθοδήγηση των ροών χρηματοδότησης ώστε να είναι συνεπείς προς τη πολιτική μείωσης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου [5].



Σχήμα 3. Κράτη που συμμετέχουν στη συμφωνία του Παρισιού [6]

1.5. ΠΟΛΙΤΙΚΕΣ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Το κείμενο της συμφωνίας του Παρισιού τίθεται σε ισχύ το 2020, γεγονός που οδηγεί στην άμεση ανάγκη καταστολής των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου, και κυρίως του CO₂. Η πολιτική γνωστή ως συλλογή και αποθήκευση εκπομπών άνθρακα (CCS), η οποία προτείνει την αιχμαλώτιση αέριων ρύπων από μεγάλες πηγές, όπως οι βιομηχανίες, και την μεταφορά τους σε χώρους ταφής για αποθήκευση, φαντάζει πλέον ασύμφορη λόγω των περιορισμένων γεωλογικών τοποθεσιών που προτείνονται για ταφή [7]. Προκειμένου να αντιμετωπιστεί η κατάσταση που περιγράφηκε άνωθεν, αναπτύχθηκε μια διαφορετική πολιτική γνωστή ως συλλογή και εκμετάλλευση εκπομπών άνθρακα (CCU), που προτείνει την αιχμαλώτιση και αξιοποίηση των ρύπων. Στη συνέχεια του παρόντος έργου, παρουσιάζονται οι τεχνολογίες μετατροπής του CO₂ σε χρήσιμα χημικά και καύσιμα, με ιδιαίτερη έμφαση να δίνεται στη πολλά υποσχόμενη Fischer-Tropsch Synthesis.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 2

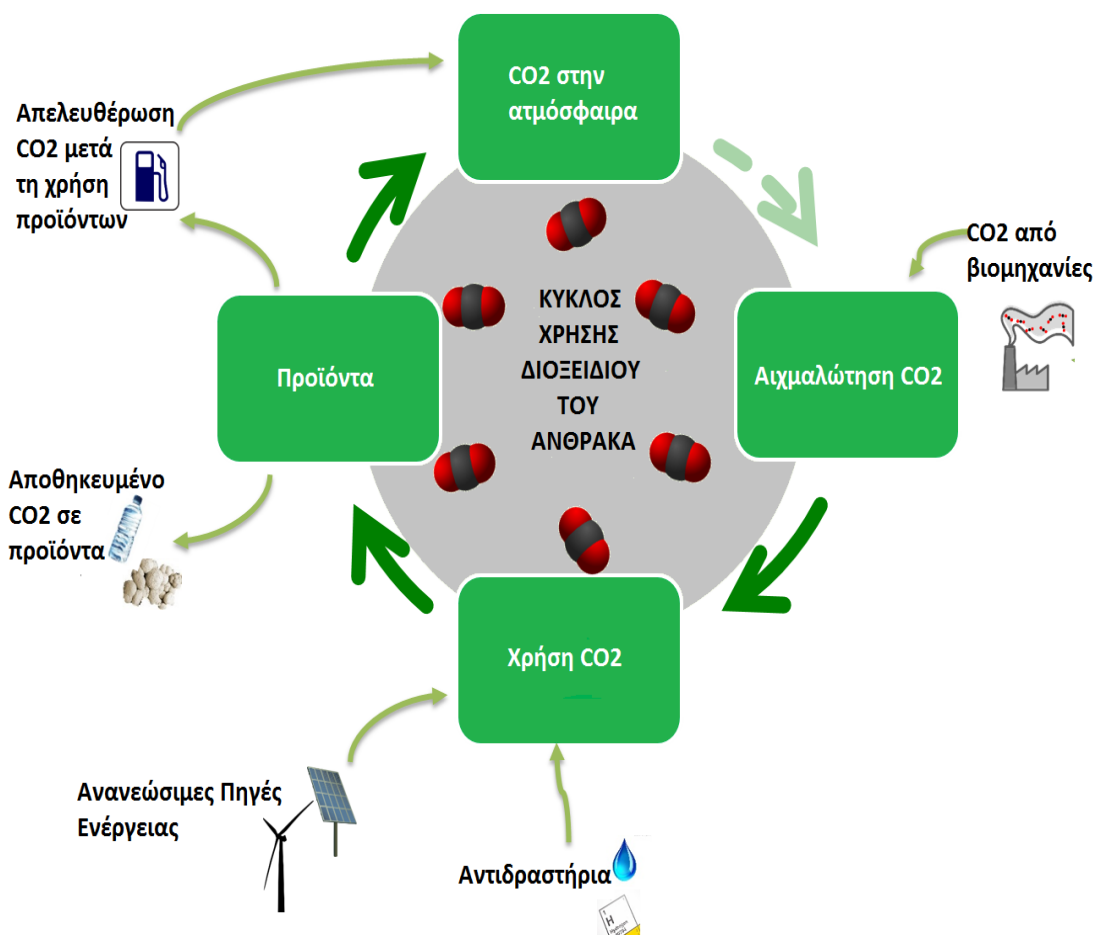
ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΩΣ ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ

2.1. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ CO₂ ΣΤΙΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ

Η ανάκτηση του CO₂ από τους αέριους ρύπους και χρήση του ως πρώτη ύλη είναι ευρέως διαδεδομένη τα τελευταία χρόνια στη χημική βιομηχανία. Αρκετά από τα προϊόντα που προέρχονται από διαδικασίες επεξεργασίας του έχουν άμεση εφαρμογή στη καθημερινή ζωή, όπως για παράδειγμα κάποια δομικά υλικά, οι φακοί επαφής, το ανθρακικό οξύ στα αναψυκτικά κ.ο.κ.

2.2. Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Η χρήση όμως του δεσμευμένου CO₂ δεν αποβαίνει πάντα θετική για το περιβάλλον. Για παράδειγμα, στο βιομηχανικό κλάδο της παραγωγής λιπάσματος ουρίας, όπου απαιτείται αντίδραση του CO₂ με την NH₃, ενώ χρησιμοποιείται το συλλεγόμενο από τους αέριους ρύπους CO₂, η παραγωγή της NH₃ γίνεται με H₂ που δεσμεύεται ως επί το πλείστον μέσω της χρήσης ορυκτών καυσίμων [8]. Επομένως η προσπάθεια να χρησιμοποιήσουμε τις εκπομπές του CO₂ προς όφελος δικό μας και του περιβάλλοντος, χάνει την ουσία της αν η απαιτούμενη



Σχήμα 4. Ο κύκλος ζωής του CO₂ [9]

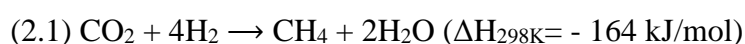
από τη διεργασία ενέργεια προέρχεται από ορυκτά καύσιμα και όχι από ανανεώσιμες πηγές. Η χρήση τέτοιων πηγών, όπως η ηλιακή και η αιολική, μπορούν να παρέχουν την απαιτούμενη για τις διεργασίες ενέργεια με ανταγωνιστικό κόστος, χωρίς την επιβολή χρηματικών προστίμων λόγω έκλυσης ρύπων, αλλά κυρίως η μακροχρόνια χρήση τους μπορεί να επιφέρει βαθμιαία τη μείωση των συγκεντρώσεων CO₂ στην ατμόσφαιρα [10]. Εκτιμάται ότι αν οι επί του παρόντος γνωστές διεργασίες χρησιμοποιηθούν με τον πλέον αποτελεσματικό τρόπο και στη μεγαλύτερη δυνατή κλίμακα, θα υπήρχε δυνατότητα άμεσης κατανάλωσης περίπου 300 εκατομμυρίων τόνων CO₂ ετησίως, ενώ παράλληλα οι εκπομπές θα επιδέχονταν έμμεσα μείωση κατά περίπου ένα γιγατόνο ετησίως (περίπου το 5% των συνολικών καθαρών εκπομπών) [11]. Και στο λογισμό αυτό δεν συνυπολογίζονται και τα πρόσθετα οφέλη από τη παύση χρήσης ορυκτών καυσίμων ως πηγής άνθρακα για τη παραγωγή υλικών και χημικών [11]. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει πως υπάρχουν περιθώρια για μεγάλη ανάπτυξη και επέκταση αυτού του κλάδου της προστασίας του περιβάλλοντος. Προκειμένου όμως να δημιουργηθεί μια μεγαλύτερη αγορά για το CO₂, η οποία θα επιφέρει μεγαλύτερη μείωση της συγκέντρωσης του στην ατμόσφαιρα, πρέπει να υπάρχουν και τα αντίστοιχα οικονομικά κίνητρα για τους επενδυτές. Αυτά μπορεί να τα προσφέρει η παραγωγή υδρογονανθράκων, οι οποίοι πλην των πολλών άλλων χρήσεων τους είναι πάντοτε παρόν στη βενζίνη, το πετρέλαιο, τα καύσιμα αεροσκαφών και σχεδόν κάθε άλλη πηγή υγρής ενέργειας, συντελώντας σε μια αγορά περίπου 14 φορές μεγαλύτερη από αυτή των μη καυσίμων χημικών [12].

2.3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ CO₂ ΣΕ ΚΑΥΣΙΜΑ

Τεχνολογίες παραγωγής καυσίμων μέσω της εκμετάλλευσης του CO₂ αναπτύσσονται σε καθημερινή βάση από επιστήμονες σε παγκόσμια κλίμακα, με αρκετές από αυτές να συγκεντρώνουν αρκετή προσοχή ώστε να εφαρμόζονται σε βιομηχανικές μονάδες μεγάλης κλίμακας.

2.3.1. ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗ

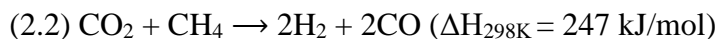
Η πιο διαδεδομένη από αυτές είναι η επονομαζόμενη μεθανοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα, κατά την οποία αυτό αντιδράει με το υδρογόνο για τη παραγωγή μεθανίου, σύμφωνα με την εξώθερμη αντίδραση 2.1.



Η παραγωγή του CH₄ καθ' αυτό το τρόπο αποτελεί σημαντικό βήμα στη διαδικασία παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου, το οποίο έχει ιδιαίτερη βαρύτητα στην αγορά των καυσίμων [13].

2.3.2. ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ

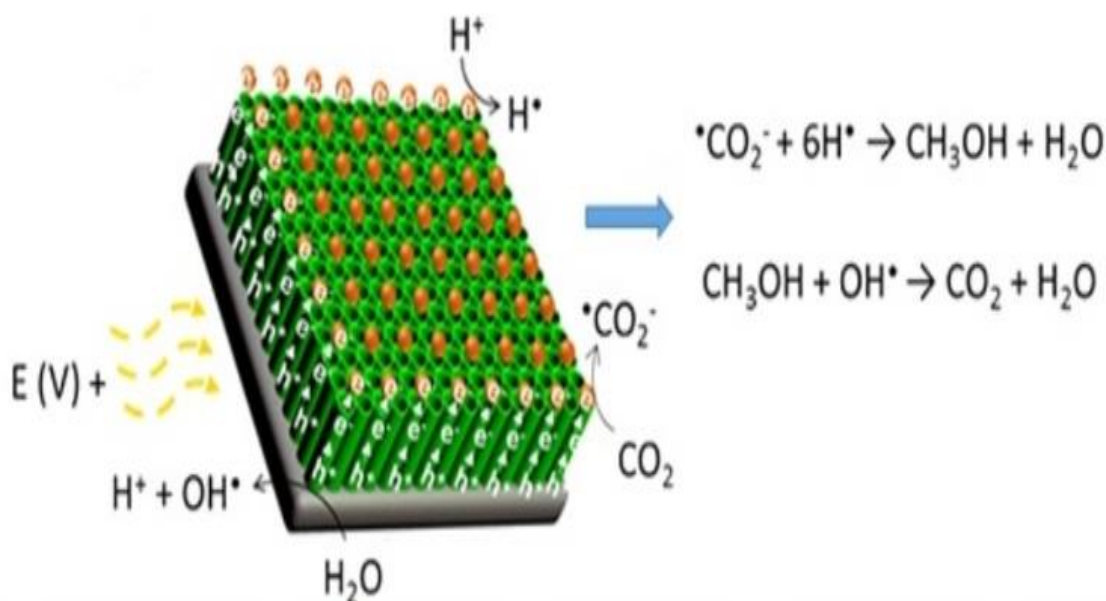
Κατά τη ξηρή αναμόρφωση, μεθάνιο αντιδράει με διοξείδιο του άνθρακα για τη παραγωγή αερίου σύνθεσης (εξίσωση 2.2), ενός καυσίμου που αποτελείται κυρίως από μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο [14].



Κατά τη παραπάνω αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης, δύο αέρια του θερμοκηπίου καταναλώνονται για τη παραγωγή αερίου σύνθεσης· ενός αγαθού που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη παραγωγή αμμωνίας, μεθανόλης, ηλεκτρικής ενέργειας, ή ακόμα και να καεί σε μια μηχανή εσωτερικής καύσης για τη παραγωγή έργου [15].

2.3.3. ΗΜΙΑΓΩΓΟΣ P-N ΣΥΝΔΕΣΗΣ

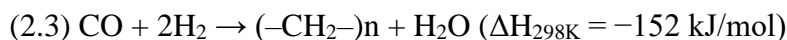
Στοχεύοντας στην επιλεκτική μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθανόλη, έχουν κατασκευαστεί ημιαγωγοί p-n σύνδεσης με βάση νανοσφαίρες CuO που έχουν εναποτεθεί σε νανοσωλήνες TiO₂. Η εκλεκτική αναγωγή του CO₂ σε μεθανόλη προωθείται με συνδυασμό εφαρμογής κάποιου δυναμικού και ορατής υπεριώδους ακτινοβολίας πάνω σε ηλεκτρολύτη με χαρακτηριστική τιμή pH. Τα ζεύγη ηλεκτρονίων/οπών που παράγονται με τη βοήθεια της ηλιακής ενέργειας, διαχωρίζονται χωρικά στα ηλεκτρόδια σύνδεσης p-n, στα οποία επιτυγχάνουν μακράς διάρκειας ζωή, επηρεάζοντας τα προϊόντα που σχηματίζονται στην αντίδραση [16].



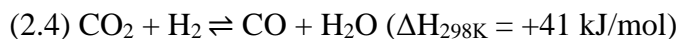
Σχήμα 5. Παράδειγμα μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα σε μεθανόλη [16]

2.3.4. FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS

Η Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) είναι μια σειρά χημικών αντιδράσεων που χρησιμοποιείται για την παραγωγή υγρών και αέριων καυσίμων από μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Η πολλά υποσχόμενη αυτή μέθοδος, δίνει τη δυνατότητα παραγωγής συνθετικών καυσίμων, λιπαντικών, ιδιαιτέρως καθαρού από προσμίξεις θείου καυσίμου Diesel, αλλά και πολλών άλλων χημικών προϊόντων [17].



Η γενική μορφή των αντιδράσεων της εξίσωσης 2.3, υποδεικνύει την κατανάλωση μονοξειδίου του άνθρακα για τη παραγωγή υδρογονανθράκων, με ποικίλο αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο τους. Προκειμένου όμως να υποβάλλουμε το διοξείδιο του άνθρακα σε αυτή τη διαδικασία, πρέπει πρώτα αυτό να αντιδράσει με κάποιο ρεύμα υδρογόνου ώστε να μετατραπεί σε μονοξείδιο του άνθρακα, το οποίο στη συνέχεια θα εισάγουμε για επεξεργασία, όπως ακριβώς περιγράφηκε από την εξίσωση 2.3. Η αντίδραση αυτή που περιγράφεται είναι γνωστή ως Reverse Water Gas Shift (RWGS) και εκφράζεται με την εξίσωση 2.4 [18].



Η ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ
ΠΡΟΚΛΙΣΗ
ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ CO₂

Για την μετατροπή του CO₂ σε πιο χρήσιμα χημικά, απαιτείται ενέργεια για τη διάσπαση των ισχυρών δεσμών του. Κάθε μόριο άνθρακα στην ακολουθία έχει μεγαλύτερη χημική ενέργεια από το προηγούμενο του.

Ισχυροί δεσμοί C με O κάνουν το μόριο πολύ σταθερό



CO₂

Δεσμοί C με στοιχεία όπως το H είναι πιο αδύναμοι. Υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο μορίου που το κάνει πιο ασταθές

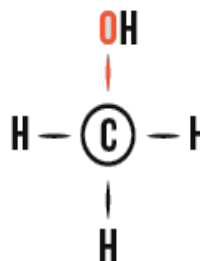


HCOOH

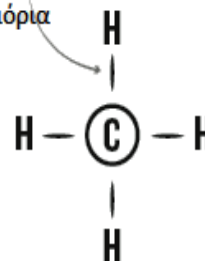


CH₂O

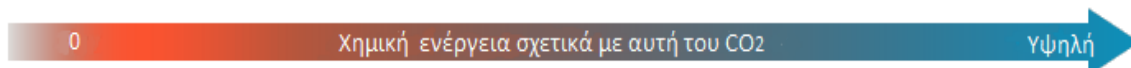
Λιγότεροι ισχυροί δεσμοί επιτρέπουν στον C να αντιδράει ευκολότερα με άλλα μόρια



CH₃OH



CH₄



Σχήμα 6. Η ενεργειακή πρόκληση μετατροπής του CO₂ [8]

Τα προϊόντα της FTS αποτελούνται από μεθάνιο (C_1), ελαφριά αέρια κλάσματα παραφινών και ολεφινών ($C_2 - C_4$), καθώς και από υγρούς υδρογονάνθρακες μεγαλύτερου μοριακού βάρους (C_5^+) [19]. Αυτό που επιδιώκεται είναι η αποφυγή σχηματισμού μεθανίου, με παράλληλη παραγωγή ικανοποιητικού ποσοστού προϊόντων μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας ($n=5^+$), καθώς μέσω επεξεργασίας αυτών προκύπτουν τα πολύτιμα υγρά καύσιμα. Πάντοτε επιδιώκεται υψηλός λόγος ολεφινών προς παραφινών στα προϊόντα, καθώς αυτές είναι που χρησιμεύουν στη σύνθεση λιπαντικών, πρόσθετων καυσίμων και πολλών άλλων μη καυσίμων χημικών μεγάλης αξίας.

2.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

Παρουσιάστηκαν ορισμένες από τις πλέον δημοφιλείς τεχνολογίες εκμετάλλευσης δεσμευμένου CO_2 από αέριους ρύπους, ενώ εξετάστηκε και ο τρόπος με τον οποίο αυτές επεξεργάζονται το ενεργειακό και υλικό περιεχόμενό του. Όμως η δομή του μορίου αυτού, στην οποία όλα τα εξωτερικά ηλεκτρόνια του ατόμου άνθρακα είναι συζευγμένα με αυτά του οξυγόνου, χαρακτηρίζεται από μια ιδιαίτερη σταθερότητα [8]. Μια σταθερότητα η οποία πρέπει να μεταβληθεί με τον πλέον αποτελεσματικό τρόπο, προκειμένου να επέλθει ένας οικονομικά επωφελής μηχανισμός, ο οποίος θα κεντρίσει την προσοχή επενδυτών, όπως αναφέραμε σε προηγούμενη παράγραφο. Η αποτελεσματικότητα αυτή, αυξάνεται κατακόρυφα με τη χρήση του κατάλληλου καταλύτη για την εκάστοτε διεργασία. Στην επόμενη παράγραφο θα εστιάσουμε τη προσοχή μας σε διάφορους τύπους καταλυτών που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς για την αύξηση της εκλεκτικότητας της Fischer-Tropsch Synthesis με χρήση ρευμάτων διοξειδίου του άνθρακα στα αντιδρώντα, ως προς τα επιθυμητά προϊόντα.

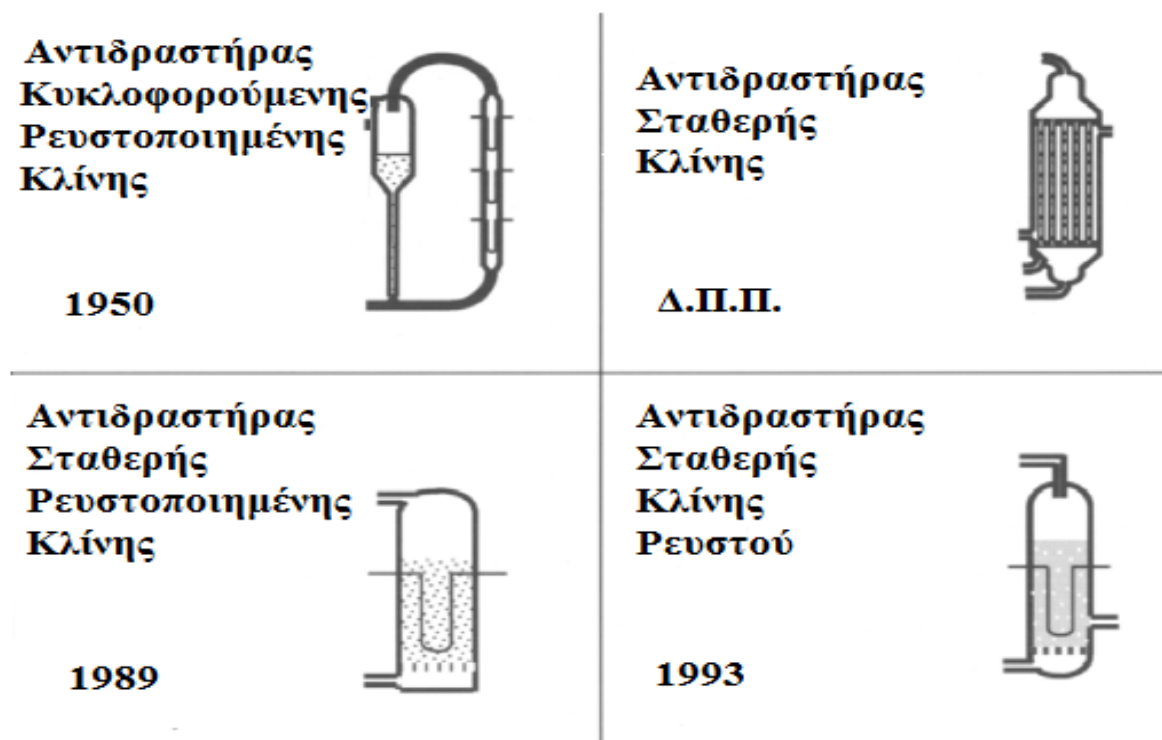
ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 3

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΩΝ

Καταλύτης ονομάζεται μία χημική ουσία, η οποία επηρεάζει τη ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης, ευνοώντας την επιθυμητή κάθε φορά "κατεύθυνσή" της. Είναι όμως σημαντικό η αλληλεπίδραση του καταλύτη με τα αντιδρώντα, κατά τις διάφορες αντιδράσεις, να γίνεται με τον πλέον αποτελεσματικό τρόπο, γεγονός που επιτυγχάνεται με την δημιουργία ενός κατάλληλου για αυτούς περιβάλλοντος. Τίθεται λοιπόν το ζήτημα επιλογής, του βέλτιστου για τη διεργασία, αντιδραστήρα.

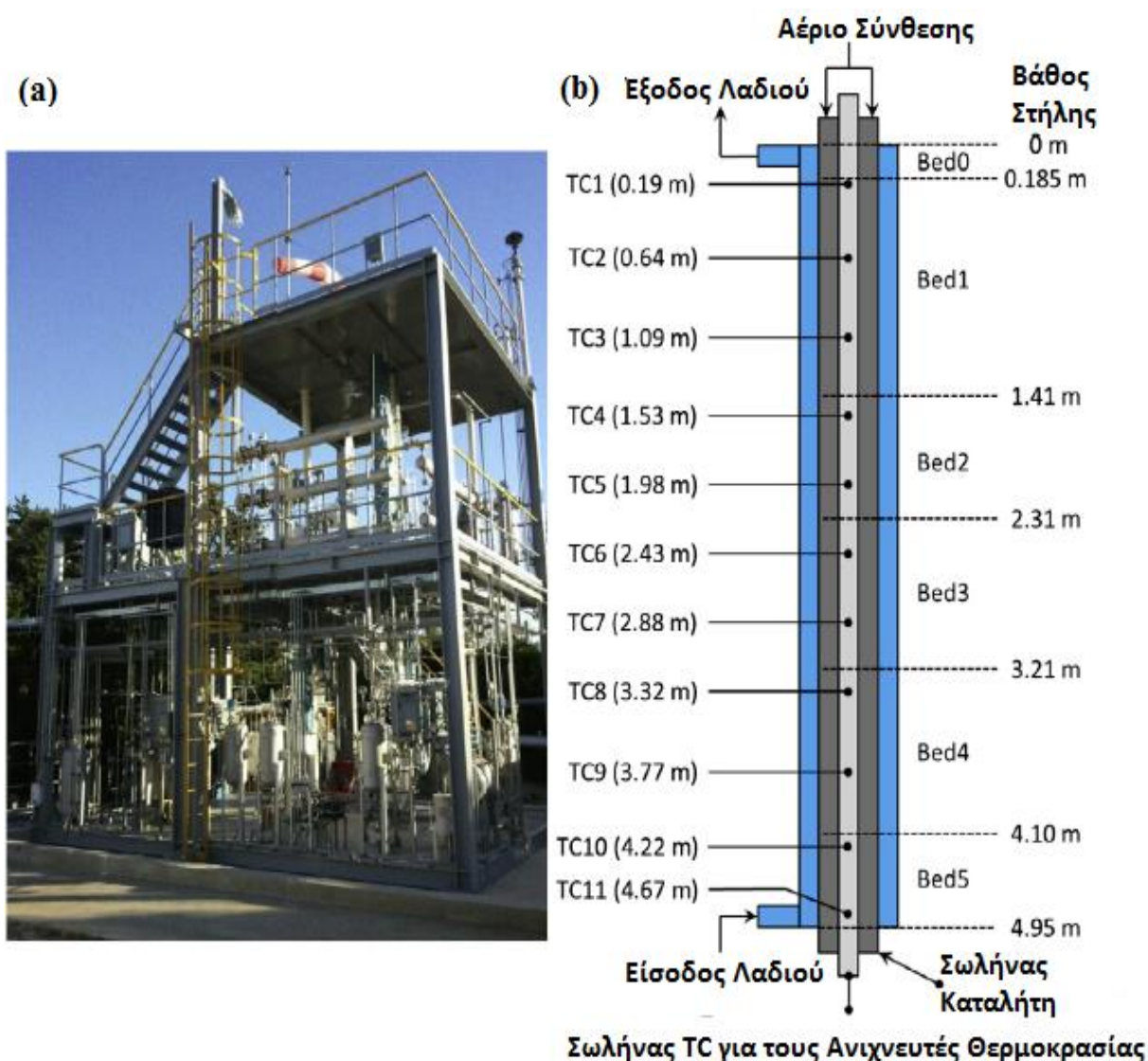
3.1. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΚΛΙΝΗ

Οι πιο διαδεδομένοι αντιδραστήρες Fischer Tropsch Synthesis στη βιομηχανία καυσίμων και χημικών, [20,21,22,23] περιλαμβάνουν πολυ-σωληνοειδείς αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, σταθερής ρευστοποιημένης κλίνης, κυκλοφορούμενης ρευστοποιημένης κλίνης ή και σταθερής κλίνης ρευστού (Σχήμα 7). Στους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, η καταλυτική φάση τοποθετείται εντός των σωληνώσεων, όπου και πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις, ενώ το ψυκτικό μέσο διέρχεται διαμέσω των πλευρών του κελύφους. Από την άλλη, οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης ανακυκλώνουν μέρος των προϊόντων από την αντίδραση μέσω εξωτερικών σωληνώσεων, ώστε να υποβοηθείται το εσωτερικό σύστημα ψύξης, ενώ τέλος στους αντιδραστήρες κλίνης ρευστού, ο καταλύτης αιωρείται σε ένα υγρό κέρινο μέσο [24]. Οι αντιδραστήρες της Fischer Tropsch Synthesis ταξινομούνται αναλόγως τη θερμοκρασία



Σχήμα 7. Τα τέσσερα μοντέλα αντιδραστήρων της Fischer Tropsch Synthesis [24]

λειτουργίας τους κατά την αντίδραση, ως αντιδραστήρες διεργασιών χαμηλής θερμοκρασίας (200-240°C) ή ως αντιδραστήρες διεργασιών υψηλής θερμοκρασίας (300-350°C). Οι περισσότερες από τις διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας γίνονται απουσία υγρής φάσης στα αντιδρώντα και τα προϊόντα [25]. Όταν εξετάζεται η εκλεκτικότητα ως προς τα επιθυμητά προϊόντα και ο χρόνος ζωής του καταλύτη σε αντιδραστήρες βιομηχανικής κλίμακας, οι πιο σημαντικοί παράγοντες σχεδιασμού είναι ο έλεγχος της θερμοκρασίας και η απομάκρυνση της περιττής θερμότητας [25]. Είναι δηλαδή μεγάλης σημασίας η πρόβλεψη των επιδράσεων των συνθηκών λειτουργίας στη θερμική συμπεριφορά του αντιδραστήρα, καθώς οι αντιδράσεις της Fischer-Tropsch Synthesis είναι ιδιαίτερα εξώθερμες [26]. Και αυτό καθώς, εκτός από την περιοχή ασταθούς λειτουργίας, εξαιτίας της αρχικής αύξησης της θερμοκρασίας, είναι πιθανή η κυριαρχία της αντίδρασης σχηματισμού ανεπιθύμητου μεθανίου ή ακόμα και η



Σχήμα 8. (a) Σύστημα Fischer-Tropsch σύνθεσης πειραματικής κλίμακας με αντιδραστήρα σταθερής κλίνης και (b) αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με χιτώνιο ψυκτικού μέσου, όπου το TC αντιπροσωπεύει τον αισθητήρα ανίχνευσης θερμοκρασίας [28]

απενεργοποίηση του καταλύτη από εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια και τους πόρους του [27]. Από τους διάφορους τύπους αντιδραστήρων που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και των υπολοίπων παραμέτρων της αντίδρασης, ο αντιδραστήρας σταθερής κλίνης (Σχήμα 8) φαίνεται να είναι ο πιο ελκυστικός, λόγω πλεονεκτημάτων όπως η μη απαίτηση διαχωρισμού του καταλύτη από το προϊόν και η ευκολία του να μεταφέρεται σε μεγαλύτερη κλίμακα [28].

3.2. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΣΤΗ FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS

Στοιχεία της βιβλιογραφίας δείχνουν ότι τόσο το μονοξείδιο όσο και το διοξείδιο του άνθρακα μπορούν να υδρογονωθούν με χρήση τόσο καταλυτών κοβαλτίου [23,24,26-33] όσο και σιδήρου [26,27,37-47], ωστόσο οι περισσότεροι συγγραφείς διαπιστώνουν αρκετά διαφορετική κατανομή προϊόντων για τις δύο αυτές κατηγορίες αντιδράσεων. Και πράγματι, η υδρογόνωση του CO₂ οδηγεί κυρίως σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες χαμηλότερου μοριακού βάρους και μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας συγκριτικά με την υδρογόνωση του CO.

3.2.1 ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΚΟΒΑΛΤΙΟ

Λόγω της πολύ καλής ενεργότητας και εκλεκτικότητας τους, οι καταλύτες με βάση το κοβάλτιο επιλέγονται συχνά για την υδρογόνωση του CO στα πλαίσια της FTS. Κατά την υδρογόνωση όμως του CO₂, χαρακτηριστική είναι αδράνεια τους στην RWGS αντίδραση [29], η οποία όπως αναφέρθηκε στη προηγούμενη ενότητα αποτελεί το πρώτο βήμα της FTS. Τα αίτια αυτής της αδρανοποίησης ακόμα και σήμερα δεν έχουν ξεκαθαρίσει πλήρως, με τη μελέτη τους να γίνεται καθαρά βάσει πειραματικών αποτελεσμάτων. Ο Riedel et al. [30] διαπίστωσαν πως το διοξείδιο του άνθρακα δεν προσροφάται αρκούντως ισχυρά στην επιφάνεια των καταλυτών κοβαλτίου, και επομένως δεν αντιδρά με το υδρογόνο, παίζοντας τελικά το ρόλο ενός αερίου αραίωσης. Μόνο με τη προσθήκη κάποιας πρόσμιξης ενεργής στη RWGS αντίδραση (όπως το MnO) επιτεύχθηκε μετατροπή, η οποία όμως επέφερε πολύ μεγάλη εκλεκτικότητα ως προς το μεθάνιο και πολύ μικρή ως προς υδρογονάνθρακες μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας. Καταλήγοντας στα ίδια αποτελέσματα εκλεκτικότητας, ο Visconti et al., απέδωσαν τη συμπεριφορά αυτή του καταλύτη στη ποσότητα H₂ που απαιτεί η υδρογόνωση του CO₂ υπό την επίδρασή του, η οποία είναι 3 φορές μεγαλύτερη από αυτή που απαιτείται στη περίπτωση του CO [31]. Η διαφορά αυτή, όπως εξηγούν, παρατηρείται εξαιτίας του αυξημένου λόγου H/C στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία είναι αποτέλεσμα της αδύναμης προσρόφησης του CO₂ σε αυτή. Προσθέτοντας στον ίδιο λογισμό, ο Gordon et al. [32] ισχυρίστηκαν πως το CO₂ διασπάται σε άτομα CO και O που προσροφώνται στην

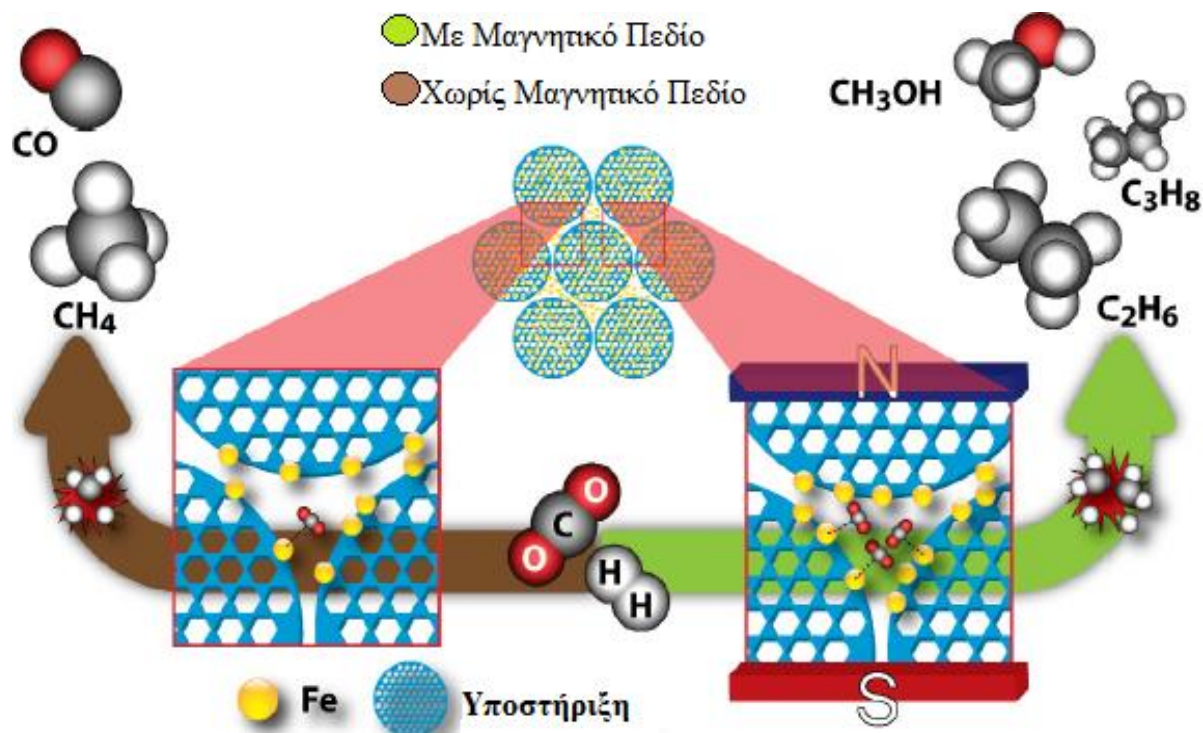
επιφάνεια του καταλύτη, με τα άτομα του CO να διασπώνται περαιτέρω σε άτομα C και O, ενώ σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν και ο Falconer et al. [33]. Ο προσροφημένος άνθρακας τότε αντιδράει με το υδρογόνο παράγοντας κυρίως μεθάνιο, ενώ το οξυγόνο αντιδράει και παράγεται νερό [32]. Για την ακρίβεια, έχει παρατηρηθεί σχηματισμός CO πάνω σε ενεργά κέντρα καταλύτη κοβαλτίου, μέσω τεχνικών όπως πειραμάτων φασματοσκοπίας υπερύθρων-μετασχηματισμού Fourier (FT-IR), κατά την αντίδραση ρευμάτων CO₂ με H₂, όμως η ποσότητα αυτού στα προϊόντα της RWGS είναι πρακτικά αμελητέα [31]. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη πολύ γρήγορη διάσπαση του ενδιάμεσου ατόμου CO σε άτομα O και C [32]. Παρόλο που οι καταλύτες κοβαλτίου είναι τόσο αδρανείς στην RWGS αντίδραση, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, με τη προσθήκη των κατάλληλων προσμίξεων, είναι δυνατή η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε υδρογονάνθρακες. Ο Rhodri et al. [34], προετοίμασαν καταλύτες με βάση κοβαλτίου - νατρίου - μολυβδαινίου (Co-Na-Mo), τους οποίους ντόπαραν με διάφορα ενισχυτικά υλικά, όπως τα SiO₂, CeO₂, ZrO₂, g-Al₂O₃, TiO₂, ZSM-5 και MgO για την υδρογόνωση CO₂ στους 200°C και 1 atm, καταλήγοντας σε τιμές α ίσες με 0.6 στις περιπτώσεις των TiO₂ και CeO₂, γεγονός που αποδίδεται στο μέγεθος των σωματιδίων Co στον καταλύτη και στις αλληλεπιδράσεις αυτών με την υποστηρικτική φάση [34,49]. Αυτό ουσιαστικά σημαίνει πως η πιθανότητα τα μόρια των προϊόντων να αντιδρούν επαναληπτικά και να σχηματίζουν μεγαλύτερες ανθρακικές αλυσίδες ισούται με 60% [22], γεγονός που βελτιώνει κατά πολύ την εκλεκτικότητα της διεργασίας ως προς τα επιθυμητά προϊόντα. Σε μια διαφορετική προσέγγιση του προβλήματος, ο Keogh et al. [35], μελέτησαν την επίδραση των συνθηκών προετοιμασίας του καταλύτη στην ενεργότητα και την εκλεκτικότητα του, για υδρογόνωση CO₂ στους 220°C και 1.89 MPa, με χρήση (1%Na)/(20%)Co-SiO₂. Συγκεκριμένα, η προεπεξεργασία του καταλύτη σε ροή αερίου σύνθεσης στους 250°C για 15 ώρες, απέφερε μείωση εκλεκτικότητας μεθανίου από 72.9% σε 55.4%, ενώ η προεπεξεργασία στις ίδιες συνθήκες με καθαρό ρεύμα CO επέφερε εκλεκτικότητα μεθανίου στο 15.3% και αλκοολών στο 73.2%.

3.2.2 ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ ΣΙΔΗΡΟ

Οι καταλύτες με βάση τον σίδηρο, σε αντίθεση με αυτούς που αποτελούνται από κοβάλτιο, είναι ιδιαίτερα ενεργοί στην RWGS αντίδραση και για το λόγο αυτό προτιμώνται για τη μετατροπή του CO₂ σε υδρογονάνθρακες μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας [36]. Οι ερευνητές συμφωνούν στο γεγονός ότι οι διάφορες τιμές του λόγου H₂/CO που σχηματίζεται μέσα στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων υδρογόνωσης, είναι ο κύριος λόγος για τον οποίο η FTS έχει διαφορετικά αποτελέσματα εκλεκτικότητας στις περιπτώσεις αντίδρασης του

CO και του CO₂ [37,38]. Και πράγματι, έχει αποδειχθεί πειραματικά πως ο λόγος H₂/CO επηρεάζει τόσο τη κινητική των αντιδράσεων, όσο και την συμπεριφορά των ενεργών κέντρων του καταλύτη [37,38]. Τα αποτελέσματα της FTS επηρεάζονται επίσης, όπως δείξαμε και παραπάνω, από τις συνθήκες κάτω από της οποίες αυτή τελείται, τη προετοιμασία του καταλύτη και τις ενισχυτικές σε αυτόν προσμίξεις, επιδιώκοντας πάντα τον καλύτερο συμβιβασμό μεταξύ δραστηριότητας και εκλεκτικότητας, συναρτήσει των επιθυμητών προϊόντων. Η Martinelli et al [39] κατέγραψαν τα αποτελέσματα των αντιδράσεων υδρογόνωσης ρευμάτων CO, CO₂ και μίγματος αυτών, παρουσία καταλύτη ντοπαρισμένου με κάλιο, στους 220°C, 30bar και με υποκρίσιμη ποσότητα υδρογόνου στο μίγμα των αντιδρώντων. Συγκεκριμένα, για περιεχόμενο K/Fe=0.04 (mol), κατά την υδρογόνωση των CO και CO/CO₂ το κάλιο μειώνει τη δραστηριότητα χωρίς καμία επίδραση στην εκλεκτικότητα των προϊόντων, ενώ στην υδρογόνωση καθαρού CO₂ το κάλιο δεν επηρεάζει τα ποσοστά μετατροπής, αλλά την εκλεκτικότητα της διεργασίας, αυξάνοντας την αναλογία ολεφινών προς παραφίνες και το μέσο μοριακό βάρος των προϊόντων. Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν ο Wang et al. [40], οι οποίοι υποστήριξαν πως η προσθήκη ενός ιόντος αλκαλικού μετάλλου στον καταλύτη, εκτός του Li⁺, κατέστειλε σημαντικά το σχηματισμό των CH₄ και C₂-C₄ παραφινών, ενώ προήγαγε το σχηματισμό των C₂-C₄ ολεφινών και C₅⁺ υδρογονανθράκων. Χαρακτηριστικά, με χρήση του καταλύτη Fe/ZrO₂ με κατάλληλη περιεκτικότητα K⁺ (0,5-1% κ.β.), το κλάσμα των C₂-C₄ των ολεφινών μπορεί να φτάσει περίπου το 45% [40]. Αυτό κυρίως αποδίδεται στην ιδιότητα του K⁺ να επιταχύνει το σχηματισμό του καρβιδίου χ-Fe₅C₂ στην επιφάνεια του καταλύτη, καθώς πρόσφατες μελέτες παρέχουν αποδείξεις ότι τα είδη καρβιδίου του σιδήρου, και ιδιαίτερα το συγκεκριμένο, αποτελούν μια ενεργό φάση για την παραγωγή C₂-C₄ ολεφινών και C₅⁺ υδρογονανθράκων κατά την FTS [41-45]. Για παράδειγμα, ο Pan et al. [44] έδειξαν ότι ένα υψηλό κλάσμα της φάσης καρβιδίου του σιδήρου στο καταλύτη, οδηγεί σε μια υψηλή εκλεκτικότητα ως προς C₅⁺ και χαμηλή ως προς CH₄. Σύμφωνα με τους Matthias et al. [45], ο καταλύτης Fe₂O₃ που παράγεται από τη πρόδρομο ένωση Fe(NO₃)₃, μέσω της μεθόδου Cellulose - Templated, συντέλεσε στη παραγωγή υψηλοτέρων αλκανίων και ολεφινών κατά την υδρογόνωση του CO₂, με εκλεκτικότητα παραπλήσια εκείνης των υλικών τελευταίας τεχνολογίας με βάση τον Fe. Ο μοναδικός ρόλος του πρόδρομου του καταλύτη, απέδειξαν ότι επιφέρει την εύκολη αναγωγή και επί τόπου παραγωγή των καρβιδίων σιδήρου στον καταλύτη [45], τα οποία επισημαίνουν πως επηρεάζουν την κινητική των επιθυμητών ή μη αντιδράσεων. Με μια εναλλακτική μέθοδο ασχολήθηκαν ο Sirapassorn et al. [46], η οποία προτείνει την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου σε προσανατολισμό βορρά προς νότο (N-S), η μετατροπή του

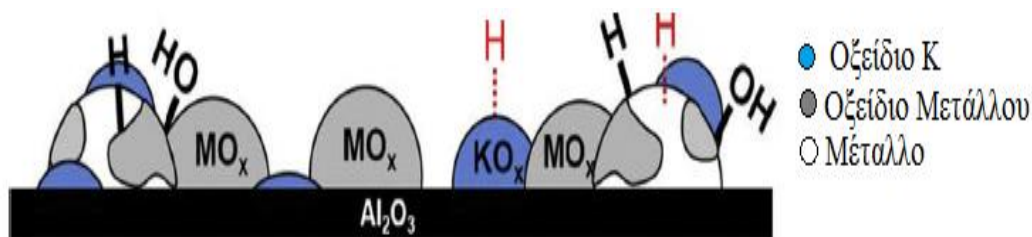
CO₂ παρουσιάστηκε 1.5 φορές υψηλότερη από αυτή χωρίς την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου, ενώ προωθήθηκε και η πιθανότητα ανάπτυξης ανθρακικών αλυσίδων (Σχήμα 9), γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην ενίσχυση της ενεργής επιφάνειας του καταλύτη εντός του μαγνητικού πεδίου, η οποία επιτρέπει την αυξημένη προσρόφηση CO₂ [46].



Σχήμα 9. Προτεινόμενοι οδοί υδρογόνωσης του CO₂, με και χωρίς εφαρμογή μαγνητικού πεδίου [46]

3.2.3 ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Συχνό φαινόμενο είναι ο συνδυασμός δύο ή περισσότερων μετάλλων στο καταλύτη, με σκοπό την εκμετάλλευση των διαφορετικών πλεονεκτημάτων της κάθε φάσης. Ο Ratchprapa et al. [47] χρησιμοποίησαν καταλύτες Fe-Co για την υδρογόνωση CO₂, καταλήγοντας πως είναι αποτελεσματικοί για τη σύνθεση ελαφρών ολεφινών, εφόσον είναι αρκετά αλκαλισμένοι. Και αυτό γιατί η προσθήκη K μειώνει το ασθενώς προσροφημένο H₂ επί της μεταλλικής επιφάνειας, υποδεικνύοντας την μερική κάλυψη της με είδη οξειδίων του K, τα οποία καταστέλλουν την υδρογόνωση των παραγόμενων ολεφινών προς παραφίνες και αυξάνουν τη προσρόφηση CO₂ (Σχήμα 10) [47]. Πειραματιζόμενοι με τον ίδιο συνδυασμό μεταλλικών φάσεων, ο Thongthai et al. [48] παρατήρησαν τις επιδράσεις της θερμοκρασίας πύρωσης κατά τη προετοιμασία καταλυτών Fe-Co/K-Al₂O₃, στις φυσικοχημικές ιδιότητες και καταλυτικές επιδόσεις τους, κατά την υδρογόνωση CO₂. Συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης άνω των 400°C οδηγεί στην ανάπτυξη της διάπλασης των σωματιδίων του καταλύτη.



Σχήμα 10. Σχηματική απεικόνιση του καταλύτη Fe-Co(0.17)/Al₂O₃, με K/Fe=1:1 (mol) για τις καταστάσεις προσρόφησης υδρογόνου [47]

Προσθέτοντας στη μελέτη αυτή, ο Dorner et al. [49], όπως και ο Baranski et al. [50], απέδειξαν πως σε θερμοκρασίες πύρωσης άνω των 500°C, σχηματίζεται KAlO₂, το οποίο δεσμεύει υδρογόνο στη δομή του για να σχηματίσει KAlH₄, συντελώντας στη μείωση της συνολικής επιφάνειας προσροφημένου H₂ και καταστέλλοντας έτσι την υδρογόνωση των ολεφινών σε παραφίνες. Ερευνώντας καταλύτες Ni/CeO₂, η Elaine et al. [51], παρατήρησαν βελτιωμένα αποτελέσματα εκλεκτικότητας με τη κατάλληλη προσθήκη Fe, σχετικά με αυτά των μη ντοπαρισμένων καταλυτών, κατά την υδρογόνωση του CO₂, αλλά και την μειωμένη συγκριτικά δραστηριότητα τους. Χαρακτηριστικά, στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι το Ni συμβάλει στη αναγωγή των οξειδίων του Fe, διευκολύνοντας την πρόσβαση του υδρογόνου σε αυτά, καθώς η παρουσία τους εξασθενεί την ισχύ απορροφητικότητας των επιφανειών του καταλύτη, επιτρέποντας τη πιο εύκολη εκρόφιση του CO (ενδιαμέσου της μετατροπής του CO₂) και αποτρέποντας την υδρογόνωση του [48, 52, 54].

Πίνακας 1. Αποτελέσματα υδρογόνωσης CO₂ υπό την επίδραση διαφόρων καταλυτών της βιβλιογραφίας

Καταλύτης	Συνθήκες Λειτουργίας			Μετατροπή CO ₂ (%)	Εκλεκτικότητα Προϊόντων (%)			Ολεφίνες/ Παραφίνες	Αναφ. Βιβλ.
	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (bar)	H ₂ /CO ₂		CO	C ₁	C ₂ ⁺		
0.05MnFe	340	20	3	30.0	7.7	27.1	65.2	0.40	[54]
Fe/OCNT	360	25	3	26.3	38.8	37.5	19.9	0.10	[55]
Fe/NCNT	360	25	3	25.2	35.6	39.9	23.1	0.10	[55]
Fe/SiO ₂	360	25	3	14.5	56.6	32.7	7.1	0.03	[55]
5K/Fe	340	20	3	38.0	7.3	16.4	76.3	2.40	[44]
0.5B/5K/Fe	340	20	3	43.0	6.4	17.8	75.8	1.90	[44]
F-700	320	20	3	37.6	24.5	13.8	61.7	7.60	[49]

3.3. ΑΝΑΣΚΟΠΙΣΗ

Κάνοντας μια ανασκόπηση, καταλήγουμε στο γεγονός ότι η εκμετάλλευση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να αποβεί αρκετά περίπλοκη, όντας μια διαδικασία πολλών και απαιτητικών βημάτων, αλλά και να επιφέρει όλα τα θετικά, για το περιβάλλον και τον άνθρωπο, αποτελέσματα που συζητήθηκαν στις ενότητες 1 και 2. Στον Πίνακα 1, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα υπό την δράση διαφόρων καταλυτών της βιβλιογραφίας, προκειμένου ο αναγνώστης να σχηματίσει μια εικόνα του τρόπου με τον οποίο διαμοιράζονται τα ποσοστά εκλεκτικότητας μεταξύ των πιθανών προϊόντων. Εφόσον αναλύθηκαν λεπτομερώς η φύση και οι μηχανισμοί της Fischer Tropsch Synthesis, καθώς και οι τεχνικές που στοχεύουν στον "προγραμματισμό" της, βάσει των επιθυμητών αποτελεσμάτων, ακολουθεί ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη μιας διάταξης επεξεργασίας διοξειδίου του άνθρακα, για την παραγωγή C₂-C₄ ολεφινών, καθώς και υγρών υδρογονανθράκων C₅⁺.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 4

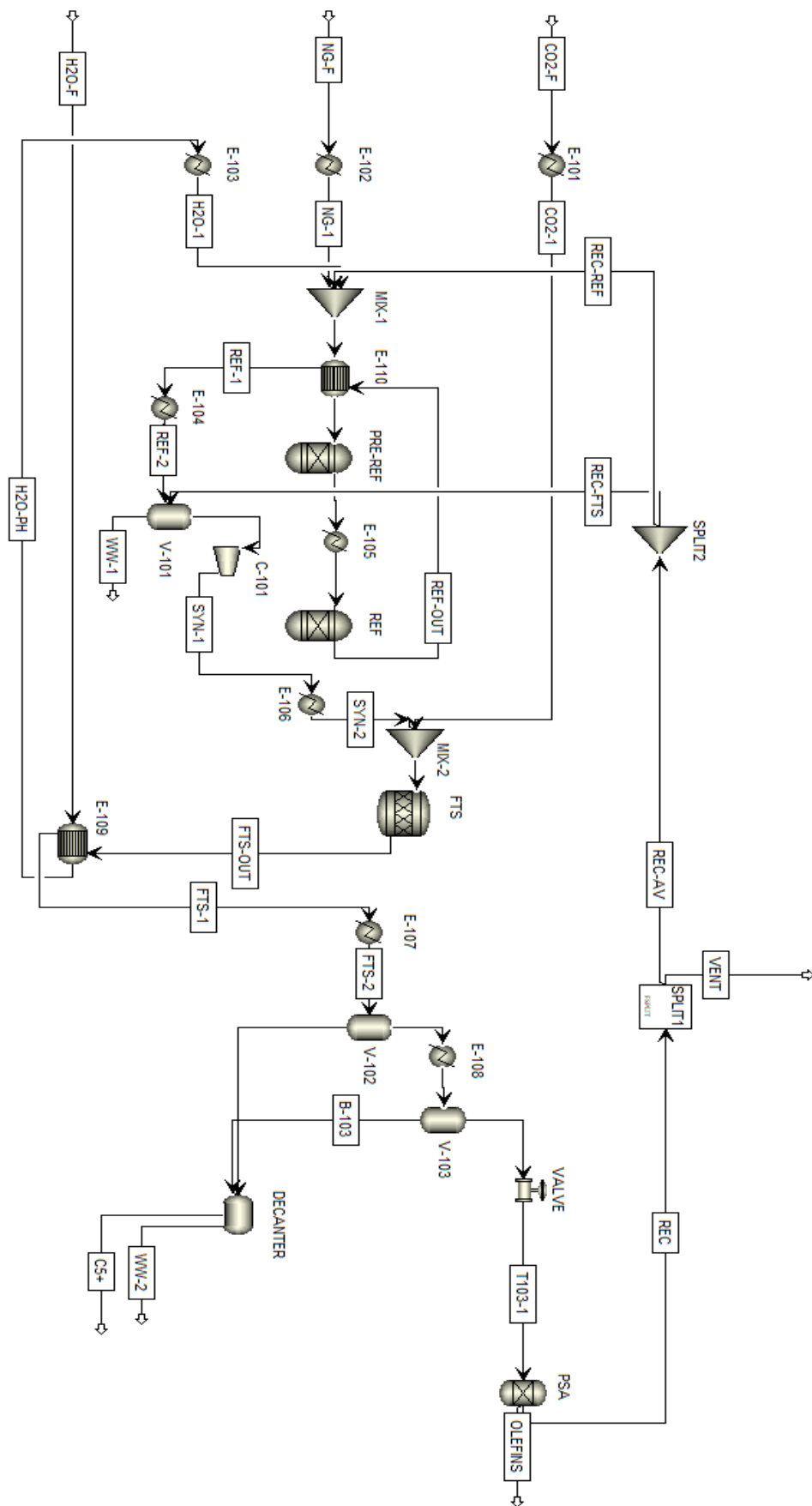
ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

4.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ GTL ΔΙΑΤΑΞΗΣ

Η διαδικασία μετατροπής των αερίων ρύπων σε υγρά καύσιμα (GTL), αποτελείται από τρία κυρίως στάδια: την παραγωγή αερίου σύνθεσης, την Fischer-Tropsch Synthesis, το διαχωρισμό των προϊόντων και τέλος την αναβάθμιση των μορίων υδρογονανθράκων μεγάλου μοριακού βάρους σε diesel, υγραέριο κ.ο.κ [55]. Στο παρόν έργο παραλείπεται το στάδιο της αναβάθμισης των προϊόντων, καθώς επί του παρόντος είναι σαφώς εδραιωμένο στη πετροχημική βιομηχανία, ενώ ο αντίκτυπος που έχει στην συνολική απόδοση της διαδικασίας είναι σχετικά μικρός. Η παραγωγή του αερίου σύνθεσης, γίνεται μέσω της αναμόρφωσης φυσικού αερίου και της μετατροπής του διοξειδίου σε μονοξείδιο του άνθρακα από την RWGS αντίδραση. Κύριο χαρακτηριστικό της προτεινόμενης διάταξης, είναι η απευθείας είσοδος του ρεύματος διοξειδίου του άνθρακα στη μονάδα της FTS, αντί να εισέλθει μαζί με τα υπόλοιπα τροφοδοτούμενα υλικά στην μονάδα αναμόρφωσης. Αυτό γίνεται καθώς στον αντιδραστήρα της FTS χρησιμοποιείται καταλύτης σιδήρου, επομένως υπάρχει δυνατότητα αντίδρασης του διοξειδίου του άνθρακα με το υδρογόνο για παραγωγή υδρογονανθράκων. Άλλη μια αιτία της επιλογής αυτής είναι το γεγονός ότι η αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης που λαμβάνει χώρα στον αναμορφωτή ($\Delta H_{298K} = 247 \text{ kJ/mol}$) είναι κατά πέντε περίπου φορές πιο ενδόθερμη από ότι η RWGS ($\Delta H_{298K} = 41.2 \text{ kJ/mol}$) αντίδραση που λαμβάνει χώρα στη μονάδα FTS. Επομένως η επιλογή αυτή γίνεται με σκοπό την αποφυγή ενεργειακής σπατάλης, αλλά και για τη βελτίωση της απόδοσης της διεργασίας. Στη παρούσα ενότητα, γίνεται αναλυτική περιγραφή των μονάδων της διάταξης, του εξοπλισμού που τις απαρτίζει, καθώς και των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε αυτές. Στο Σχήμα 12. παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της προτεινόμενης διάταξης.



Σχήμα 11. Στάδια μετατροπής υλικών τροφοδοσίας σε προϊόντα HCs



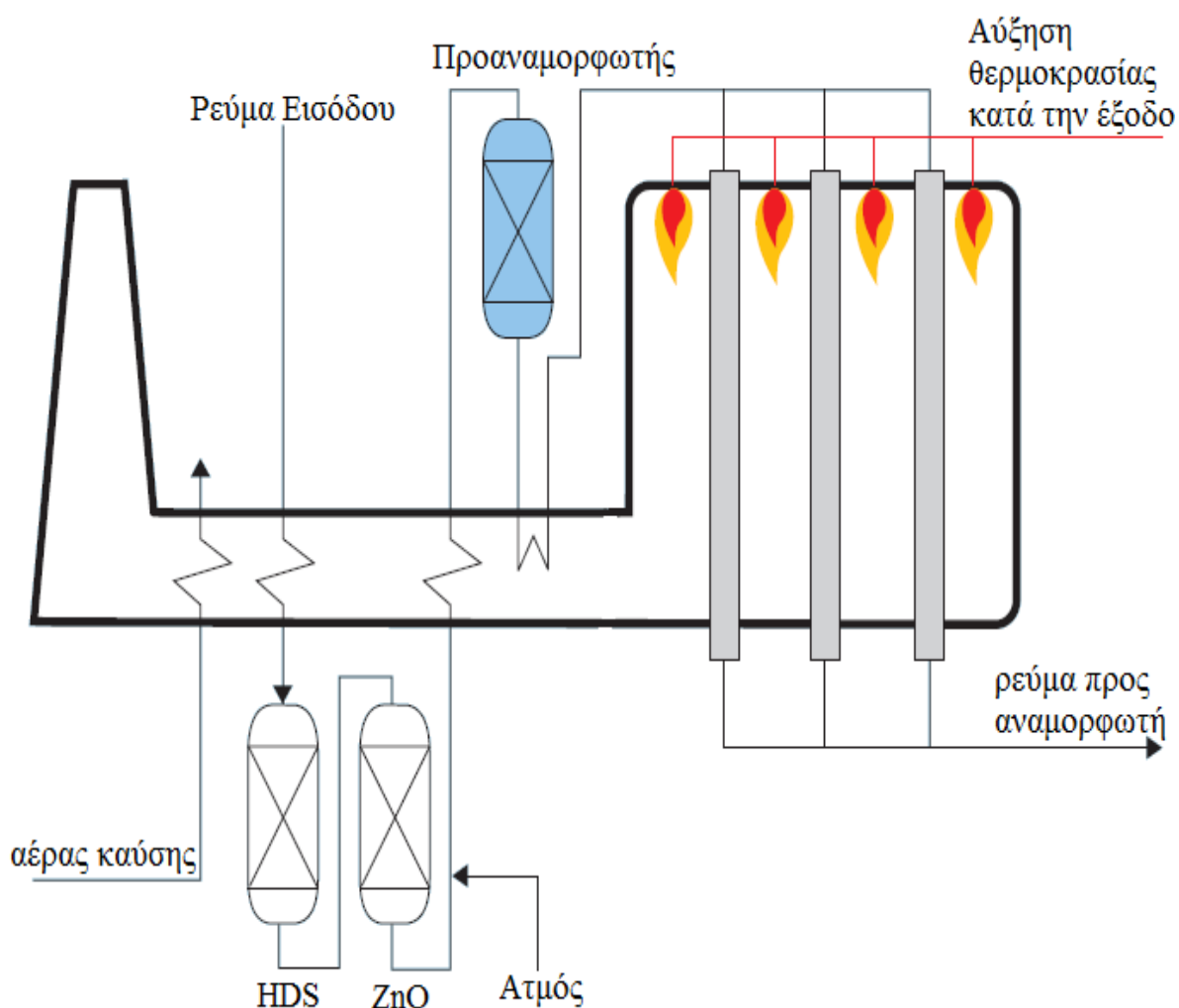
Σχήμα 12. Διάγραμμα ροής της προτεινόμενης GTL διάταξης.

4.2. ΜΟΝΑΔΑ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ

Η μονάδα αναμόρφωσης αποτελείται από τον προαναμορφωτή και τον αναμορφωτή.

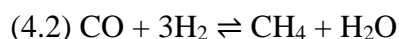
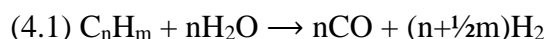
4.2.1. ΠΡΟΑΝΑΜΟΡΦΩΤΗΣ

Στο προαναμορφωτή εισέρχονται αναμιγμένα τα ρεύματα του φυσικού αερίου και νερού τροφοδοσίας, όπως και του πρώτου κλάδου της ανακύκλωσης, το οποίο αποτελείται κυρίως από αέριο σύνθεσης που δεν αντέδρασε κατά την FTS και παραφίνες, οι οποίες προκύπτουν ως παραπροϊόν. Σχεδόν όλοι οι υδρογονάνθρακες που εμπεριέχονται στο ρεύμα αυτό, με περισσότερα του ενός άτομα άνθρακα στο μόριο τους, μετατρέπονται σε μεθάνιο. Ουσιαστικά τα προαναφερθέντα μόρια υφίστανται αρχικά αναμόρφωση σε ατμό για τη παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα (εξίσωση 4.1), το οποίο στη συνέχεια αντιδράει με ρεύμα υδρογόνου για τη παραγωγή μεθανίου (εξίσωση 4.2) [56]. Μεγάλης σημασίας είναι το υδρογόνο αυτό να έχει παραχθεί χρησιμοποιώντας μόνο ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, για τους ίδιους λόγους



Σχήμα 13. Περιγραφή διάταξης προαναμορφωτή [56]

που προτάθηκαν στο δεύτερο κεφάλαιο του παρόντος έργου.

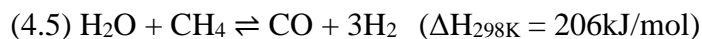
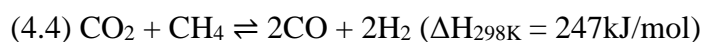


Το μονοξείδιο του άνθρακα και το νερό που παράγονται, αντιδρούν και αυτά με τη σειρά τους στα πλαίσια της WGS αντίδρασης (εξίσωση 4.3) για τη παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου. Το ρεύμα λοιπόν στην έξοδο του προαναμορφωτή, εκτός από το μεθάνιο, περιέχει μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο, ατμό και άζωτο, το οποίο έχει το ρόλο αδρανούς αερίου. Καθώς το ρεύμα εισόδου περιέχει μόνο μικρά ποσοστά συγκέντρωσης υδρογονανθράκων μεγάλου μοριακού βάρους, το σύνολο των παραπάνω αντιδράσεων αναμένεται να χαρακτηρίζεται ως ενδόθερμο [56]. Για τον λόγο αυτό, η θερμότητα που απαιτείται για την διεργασία, ανανεώνεται μέσω εναλλαγής θερμότητας του ρεύματος εισόδου του προαναμορφωτή και του ρεύματος εξόδου του αναμορφωτή. Οι αντιδράσεις αυτές γίνονται υπό πίεση 5 barg, θερμοκρασία 550°C και υπό την δράση καταλύτη νικελίου [57]. Το γεγονός πως η ροή στην έξοδο δεν περιέχει άλλους υδρογονάνθρακες πλην από το μεθάνιο, είναι σπουδαίο πλεονέκτημα για την επόμενη μονάδα, καθώς αυτό είναι λιγότερο επιρρεπές στη παρουσίαση εναπόθεσης άνθρακα στις σωληνώσεις και τα διάφορα άλλα μέρη του αναμορφωτή, συγκριτικά με υδρογονάνθρακες μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Έτσι, μια ροή που έχει υποστεί προαναμόρφωση, μπορεί να θερμανθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες κατά την είσοδο της στον κυρίως αναμορφωτή, από ότι είναι δυνατόν παραλείποντας αυτό το βήμα [56]. Τέλος, υπάρχουν κάποια χημικά είδη που μπορεί να περιέχονται στο φυσικό αέριο, όπως το θείο, τα αλκαλικά μέταλλα και τα αλογονίδια, τα οποία τείνουν να δηλητηριάσουν τον καταλύτη νικελίου, μειώνοντας την ενεργότητα και τη διάρκεια ζωής του, καθώς και να επηρεάσουν αρνητικά τα υπόλοιπα μέρη της διάταξης. Για την αντιμετώπιση αυτού του κινδύνου, γίνεται υδρογονοαποθείωση (HDS) του ρεύματος εισόδου, ακολουθούμενη από απομάκρυνση των οξειδίων του ψευδαργύρου (ZnO) με αναγωγή σε ρεύμα υδρογόνου [56].

4.2.2. ANAMORΦΩΤΗΣ

Μετά την έξοδο του από τον προαναμορφωτή, το μίγμα θερμαίνεται διερχόμενο από καυστήρα και εισέρχεται στον αναμορφωτή, όπου συμβαίνουν οι αντιδράσεις ξηρής (CDR) και υγρής αναμόρφωσης (SMR) (εξισώσεις 4.4 και 4.5 αντίστοιχα), υπό πίεση 5 barg, θερμοκρασία 850°C και δράση καταλύτη NiO(13.6 wt.)/MgO(5.1 wt.)/SA-5205 [57, 58, 60]. Γενικά κατά την ξηρή αναμόρφωση, υπάρχει εναπόθεση ατόμων άνθρακα στον καταλύτη με πολύ γρήγορο ρυθμό [59], φαινόμενο που μπορεί να αποφευχθεί με την ταυτόχρονη τέλεση και της υγρής αναμόρφωσης [60]. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, καθώς ο ρυθμός της εναπόθεσης

μπορεί να είναι τόσο υψηλός, ώστε να επιφέρει ραγδαία πτώση πίεσης κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης, σε χρονικό διάστημα μικρότερο των πέντε ωρών, επηρεάζοντας αρνητικά την αποτελεσματικότητα της διεργασίας [60].



Οι δύο αυτές αντιδράσεις μπορούμε να θεωρήσουμε πως βρίσκονται σε χημική ισορροπία, λόγω του ότι οι ρυθμοί τους είναι πολύ γρήγοροι σε τόσο υψηλή θερμοκρασία. Κατά την έξοδο του από τον αναμορφωτή, το ρεύμα αφού δώσει μέρος της θερμότητας του στο ρεύμα εισόδου του προαναμορφωτή στον εναλλάκτη θερμότητας, ψύχεται υπό σταθερή πίεση σε συμπυκνωτή στους 15°C, ώστε να υγροποιηθούν τα κλάσματα νερού που εμπεριέχει και εισέρχεται σε διαχωριστή υγρής-αέριας φάσης, μαζί με το ρεύμα του δεύτερου κλάδου της ανακύκλωσης, για την απομάκρυνση του νερού από αυτά. Το νερό που απομακρύνεται, αφού υποστεί κάποια διενέργεια καθαρισμού, είναι σε θέση να επαναχρησιμοποιηθεί στη τροφοδοσία της διάταξης. Τέλος, το ξηρό πλέον ρεύμα αερίου σύνθεσης, διέρχεται μέσω συμπιεστή, ώστε η πίεση του να αυξηθεί στα 10barg προκειμένου να εισαχθεί στην μονάδα της Fischer-Tropsch Synthesis για αντίδραση και παραγωγή των επιθυμητών προϊόντων υδρογονανθράκων.

4.3. ΜΟΝΑΔΑ FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS

Η μονάδα της FTS, αποτελείται από τον αντιδραστήρα, μέσα στον οποίο εμπεριέχεται η καταλυτική φάση και γίνεται η παραγωγή των επιθυμητών προϊόντων.

4.3.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΚΑΙ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Το ξηρό αέριο σύνθεσης που παράγεται στην μονάδα αναμόρφωσης και το ρεύμα τροφοδοσίας του διοξειδίου του άνθρακα, αφού θερμανθούν, αναμιγνύονται και εισέρχονται για αντίδραση

Πίνακας 2. Αποτελέσματα μετατροπής και εκλεκτικότητας της FTS [61]

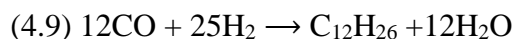
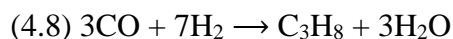
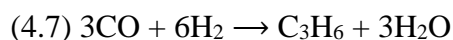
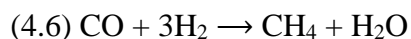
Αποτελέσματα Μετατροπής (%)		Αποτελέσματα εκλεκτικότητας (%)	
CO to HCs	92.50	CH ₄	11.00
CO ₂ to HCs	17.00	C ₃ H ₆	08.12
		C ₃ H ₈	20.88
		C ₁₂ H ₂₆	60.00

στον FTS αντιδραστήρα, χωρίς να γίνεται απομάκρυνση του CO₂. Ο αντιδραστήρας επιλέχθηκε βάσει των κριτηρίων του τρίτου κεφαλαίου και είναι σταθερής κλίνης. Ο καταλύτης που επιλέχθηκε για την επίτευξη των επιθυμητών αποτελεσμάτων εκλεκτικότητας των αντιδράσεων είναι ο 4K/100Fe-6Cu-16Al. Ο Seok et. al [61] πραγματοποίησαν πειράματα Fischer Tropsch Synthesis με αυτόν το καταλύτη σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, υπό πίεση 10 barg και θερμοκρασία 300°C. Σε αυτά τα πειράματα, το ρεύμα των αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκε είχε σταθερή αναλογία $H_2/(2CO + 3CO_2)=1$, ενώ μελετήθηκε η συμπεριφορά της διεργασίας για διάφορες αναλογίες $CO_2/(CO + CO_2)$. Τα αποτελέσματά τους φανερώνουν πολύ υψηλά ποσοστά μετατροπής του CO σε υδρογονάνθρακες για αναλογίες $CO_2/(CO + CO_2)$ παραπλήσιες του 0.5, ενώ αυτή μειώνεται με αναλογίες 0.75 ή μεγαλύτερες. Το CO₂ από την άλλη παρουσιάζει σημαντικά ποσοστά μετατροπής μόνο για αναλογίες $CO_2/(CO + CO_2)$ μεγαλύτερες του 0.5, επομένως επιλέγεται η τιμή 0.6. Τα πειραματικά αποτελέσματα μετατροπής και εκλεκτικότητας της διεργασίας υπό τις συνθήκες αντίδρασης που περιγράφηκαν ($CO_2/(CO + CO_2)=0.6$, $H_2/(2CO + 3CO_2)=1$, 300°C, 10barg), παρουσιάζονται στον Πίνακα 2 [61]. Όπως φαίνεται, ο επιλεγμένος καταλύτης κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες, επιφέρει ποσοστό εκλεκτικότητας 60% ως προς τα C₅⁺ προϊόντα, έναντι ποσοστού 11% ως προς το μεθάνιο, γεγονός που καθιστά την προτεινόμενη διεργασία FTS ιδιαίτερα αποτελεσματική, σε σύγκριση με άλλα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας [43, 48, 53, 54]. Επιδιώκοντας λοιπόν παρόμοια αποτελέσματα, εισάγουμε το μίγμα ξηρού αερίου σύνθεσης, μεθανίου, αζώτου και διοξειδίου του άνθρακα στον αντιδραστήρα, στον οποίο εφαρμόζεται πίεση 10 barg και θερμοκρασία 300°C. Προκειμένου η προσομοίωση μας να συμβαδίζει όσο το δυνατόν περισσότερο με τα πειραματικά αποτελέσματα της βιβλιογραφίας [57,61], θα προσπαθήσουμε να παρουσιάσουμε στην είσοδο του αντιδραστήρα, αναλογία αντιδρώντων $H_2/(2CO + 3CO_2)$ με τιμή πολύ κοντά στη μονάδα και λόγο $CO_2/(CO + CO_2)$ πολύ κοντά στο 0.6.

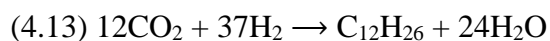
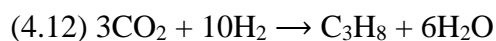
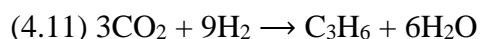
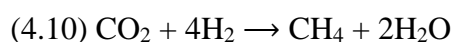
4.3.2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΔΡΟΓΩΝΩΣΗΣ ΚΑΙ ΣΧΕΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Για να αντιπροσωπευθεί ικανοποιητικά το σύνολο των αντιδράσεων υδρογόνωσης του διοξειδίου και μονοξειδίου του άνθρακα κατά τη Fischer Tropsch Synthesis, χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις αντιδράσεις για το κάθε αντιδρών αντίστοιχα. Τα προϊόντα με πέντε ή περισσότερα άτομα άνθρακα στο μόριο τους αντιπροσωπεύονται από το μόριο C₁₂H₂₆, οι ολεφίνες C₂-C₄ από το μόριο C₃H₆ και οι παραφίνες C₂-C₄ από το μόριο C₃H₈. Οι αντιδράσεις αυτές δεν τελούνται υπό αρκετά υψηλή θερμοκρασία ώστε να βρίσκονται σε χημική ισορροπία, επομένως η ορθή προσομοίωση τους προϋποθέτει τον υπολογισμό της

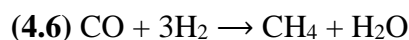
κλασματικής μετατροπής του κυρίου αντιδρώντος της κάθε μιας εξ' αυτών. Οι αντιδράσεις υδρογόνωσης του μονοξειδίου του άνθρακα είναι οι εξής:



Οι αντιδράσεις υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα, ακολουθούν δύο βήματα· το πρώτο είναι η παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα μέσω της RWGS αντίδρασης και το δεύτερο είναι η υδρογόνωση του μονοξειδίου του άνθρακα μέσω των εξισώσεων 4.6 - 4.9. [61]. Οι σύνθετες αυτές αντιδράσεις γράφονται ως εξής:



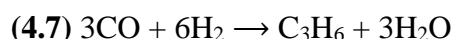
Έχοντας τα αποτελέσματα του πίνακα 2 ως δεδομένα, θα προσπαθήσουμε να εξάγουμε τις κλασματικές μετατροπές του διοξειδίου και του μονοξειδίου του άνθρακα για κάθε αντίδραση ξεχωριστά. Η βάση των υπολογισμών μας θα είναι το 1mol συνολικού παραγόμενου υδρογονάνθρακα από όλες τις αντιδράσεις. Σύμφωνα με την υπόθεση αυτή, παράγονται συνολικά 0.11mol CH₄, 0.0812mol C₃H₆, 0.2088mol C₃H₈ και 0.6mol C₁₂H₂₆. Εξετάζουμε λοιπόν τη κάθε αντίδραση ξεχωριστά προς υπολογισμό των mol CO ή CO₂ που αντιδρούν. Όπως προαναφέρθηκε, οι αντιδράσεις του CO₂ γίνονται με μετατροπή του σε CO και στη συνέχεια με υδρογόνωση μέσω των εξισώσεων 4.6-4.9, συνεπώς αρκεί να μελετήσουμε μονάχα αυτές.



Για κάθε 1mol CH₄ που παράγεται, αντιδρά 1mol CO.

Για 0.11mol CH₄ που παράγονται, x₁ mol CO αντιδρούν.

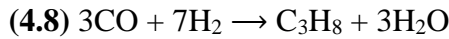
Άρα x₁ = **0.11** mol CO αντιδρούν συνολικά για τη παραγωγή 0.11mol CH₄.



Για κάθε 1mol C₃H₆ που παράγεται, αντιδρούν 3mol CO.

Για 0.2088mol C₃H₆ που παράγονται, x₂ mol CO αντιδρούν.

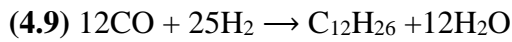
Άρα x₂ = **0.6264** mol CO αντιδρούν συνολικά για τη παραγωγή 0.2088mol C₃H₆.



Για κάθε 1mol C₃H₈ που παράγεται, αντιδρούν 3mol CO

Για 0.0812mol C₃H₈ που παράγονται, x₃ mol CO αντιδρούν.

Άρα **x₃ = 0.2436** mol CO αντιδρούν συνολικά για τη παραγωγή 0.0812mol C₃H₈.



Για κάθε 1mol C₁₂H₂₆ που παράγεται, αντιδρούν 12mol CO.

Για 0.6mol C₁₂H₂₆ που παράγονται, x₄ mol CO αντιδρούν.

Άρα **x₄ = 7.2** mol CO αντιδρούν συνολικά για τη παραγωγή 0.6mol C₁₂H₂₆.

Βλέπουμε λοιπόν πως για τη συνολική παραγωγή ενός mol επιθυμητών υδρογονανθράκων, αντιδρούν:

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 8.18\text{mol CO.}$$

Το γεγονός αυτό, μαζί με τα πειραματικά αποτελέσματα μετατροπής, μας οδηγούν στην εξίσωση 4.14, όπου N_{CO,in} και N_{CO₂,in} εκφράζουν τα mol των CO και CO₂ που εισέρχονται στον αντιδραστήρα αντίστοιχα. Από τη σχέση αυτή παίρνουμε το σύνολο των mol των CO και CO₂ που αντιδρούν μέσα στον αντιδραστήρα.

$$(4.14) 0.925N_{\text{CO},in} + 0.17N_{\text{CO}_2,in} = 8.18\text{mol CO και CO}_2 \text{ αντιδρούν.}$$

Όμως για το ρεύμα των αντιδρώντων ισχύει η εξίσωση 4.15.

$$(4.15) N_{\text{CO}_2,in} / (N_{\text{CO},in} + N_{\text{CO}_2,in}) = 0.6$$

Ορίζουμε λοιπόν τα κλάσματα μετατροπής των CO και CO₂ με τις εξισώσεις 4.16 και 4.17 αντίστοιχα, όπου τα N_{CO,r(i)} και N_{CO₂,r(j)} εκφράζουν τα mol των CO και CO₂ που αντέδρασαν στις εξισώσεις i και j αντίστοιχα.

$$(4.16) F(i) = N_{\text{CO},r(i)} / N_{\text{CO},in} \quad \text{με } i = 1,2,3,4.$$

$$(4.17) F(j) = N_{\text{CO}_2,r(j)} / N_{\text{CO}_2,in} \quad \text{με } j = 5,6,7,8.$$

Επιλύοντας την εξίσωση 4.15 έχουμε:

$$N_{\text{CO}_2,in} / (N_{\text{CO},in} + N_{\text{CO}_2,in}) = 0.6 \Rightarrow 0.4N_{\text{CO}_2,in} = 0.6N_{\text{CO},in} \Rightarrow N_{\text{CO}_2,in} = 1.5N_{\text{CO},in}$$

Εισάγοντας το αποτέλεσμα αυτό στην εξίσωση 4.14 παίρνουμε:

$$0.925N_{\text{CO},\text{in}} + (0.17 \cdot 1.5)N_{\text{CO},\text{in}} = 8.18 \Rightarrow 0.925N_{\text{CO},\text{in}} + 0.255N_{\text{CO},\text{in}} = 8.18 \Rightarrow$$

$$1.18N_{\text{CO},\text{in}} = 8.18 \Rightarrow N_{\text{CO},\text{in}} = 6.93220339 \text{ mol CO}$$

Και εισάγοντας το αποτέλεσμα αυτό στην εξίσωση 4.15, έχουμε:

$$N_{\text{CO}_2,\text{in}} = 1.5 \cdot 6.93220339 \Rightarrow N_{\text{CO}_2,\text{in}} = 10.39830509 \text{ mol CO}_2$$

Εφόσον πλέον γνωρίζουμε τα mol των CO και CO₂ που εισέρχονται στον αντιδραστήρα, καθώς και τα ποσοστά με τα οποία αυτά μετατρέπονται (Πίνακας 2), μπορούμε να υπολογίσουμε το σύνολο των αντίστοιχων mol που αντιδρούν, ως εξής:

$$\Sigma\{N_{\text{CO},\text{r}}(i)\}_{i=1,2,3,4} = 0.925N_{\text{CO},\text{in}} = 6.412288136 \text{ mol CO, και}$$

$$\Sigma\{N_{\text{CO}_2,\text{r}}(j)\}_{j=5,6,7,8} = 0.170N_{\text{CO}_2,\text{in}} = 1.767711865 \text{ mol CO}_2.$$

Παρατηρούμε λοιπόν, πως για κάθε 1 mol CO₂ που αντιδράει για παραγωγή υδρογονανθράκων, αντιδρούν επίσης:

$$6.412288136 / 1.767711865 = 3.627450979 \text{ mol CO.}$$

Αυτό σημαίνει, πως για το σχηματισμό κάποιου από τους τέσσερεις κύριους παραγόμενους υδρογονάνθρακες (αντιδράσεις *i* και *j=i+4*), αντιδρούν συνολικά:

$$N_{\text{CO},\text{r}}(i) + N_{\text{CO}_2,\text{r}}(i+4) = 3.627450979N_{\text{CO}_2,\text{r}}(i+4) + N_{\text{CO}_2,\text{r}}(i+4) = 4.627450979N_{\text{CO}_2,\text{r}}(i+4).$$

Υπολογίζουμε λοιπόν τα ποσοστά μετατροπής των CO₂ και CO:

1. 0.11 mol CO αντιδρούν συνολικά για τη παραγωγή 0.11 mol CH₄, άρα:

$$\mathbf{j=5:} 4.627450979N_{\text{CO}_2,\text{r}}(5) = 0.11 \Rightarrow N_{\text{CO}_2,\text{r}}(5) = 0.023771186 \text{ mol CO}_2, \text{ δηλαδή}$$

$$F(5) = N_{\text{CO}_2,\text{r}}(5) / N_{\text{CO}_2,\text{in}} = 0.023771186 / 10.39830509 \Rightarrow \mathbf{F(5) = 0.002286063}$$

$$\mathbf{i=1:} N_{\text{CO},\text{r}}(1) = 0.11 - 0.023771186 = 0.086228814 \text{ mol CO, δηλαδή}$$

$$F(1) = N_{\text{CO},\text{r}}(1) / N_{\text{CO},\text{in}} = 0.086228814 / 6.93220339 \Rightarrow \mathbf{F(1) = 0.012438875}$$

2. 0.6264 mol CO αντιδρούν συνολικά για τη παραγωγή 0.2088 mol C₃H₆, άρα:

$$\mathbf{j=6:} 4.627450979N_{\text{CO}_2,\text{r}}(6) = 0.6264 \Rightarrow N_{\text{CO}_2,\text{r}}(6) = 0.135366101 \text{ mol CO}_2, \text{ δηλαδή}$$

$$F(6) = N_{\text{CO}_2,\text{r}}(6) / N_{\text{CO}_2,\text{in}} = 0.135366101 / 10.39830509 \Rightarrow \mathbf{F(6) = 0.013018092}$$

$$\mathbf{i=2:} N_{\text{CO},\text{r}}(2) = 0.6264 - 0.135366101 = 0.491033899 \text{ mol CO, δηλαδή}$$

$$F(2) = N_{\text{CO},\text{r}}(2) / N_{\text{CO},\text{in}} = 0.491033899 / 6.93220339 \Rightarrow \mathbf{F(2) = 0.07083374}$$

3. 0.2436 mol CO αντιδρούν συνολικά για τη παραγωγή 0.0812 mol C₃H₈, άρα:

$$\mathbf{j=7: 4.627450979N_{CO_2,r}(7) = 0.2436 \Rightarrow N_{CO_2,r}(7) = 0.052642372 \text{ mol CO}_2, \text{ δηλαδή}$$

$$F(7) = N_{CO_2,r}(7) / N_{CO_2,in} = 0.052642372 / 10.39830509 \Rightarrow \mathbf{F(7) = 0.005062591}$$

$$\mathbf{i=3: N_{CO,r}(3) = 0.2436 - 0.052642372 = 0.190957628 \text{ mol CO, δηλαδή}$$

$$F(3) = N_{CO,r}(3) / N_{CO,in} = 0.190957628 / 6.93220339 \Rightarrow \mathbf{F(3) = 0.027546454}$$

4. 7.2 mol CO αντιδρούν συνολικά για τη παραγωγή 0.6 mol C₁₂H₂₆, άρα:

$$\mathbf{j=8: 4.627450979N_{CO_2,r}(8) = 7.2 \Rightarrow N_{CO_2,r}(8) = 1.555932204 \text{ mol CO}_2, \text{ δηλαδή}$$

$$F(8) = N_{CO_2,r}(8) / N_{CO_2,in} = 1.555932204 / 10.39830509 \Rightarrow \mathbf{F(8) = 0.149633251}$$

$$\mathbf{i=4: N_{CO,r}(4) = 7.2 - 1.555932204 = 5.644067796 \text{ mol CO, δηλαδή}$$

$$F(4) = N_{CO,r}(4) / N_{CO,in} = 5.644067796 / 6.93220339 \Rightarrow \mathbf{F(4) = 0.814180928}$$

Επαληθεύοντας έχουμε:

$$\Sigma\{F(i)\}_{i=1,2,3,4} = 0.012438875 + 0.07083374 + 0.027546454 + 0.814180928 = \mathbf{0.924999997}$$

$$\Sigma\{F(j)\}_{j=5,6,7,8} = 0.002286063 + 0.013018092 + 0.005062591 + 0.149633251 = \mathbf{0.169999997}$$

Τα αποτελέσματα είναι πολύ κοντά στις τιμές 0.925 και 0.17 αντίστοιχα, άρα οι υπολογισμοί επαληθεύονται. Στον Πίνακα 3 βρίσκονται συγκεντρωμένα τα αποτελέσματα των κλασματικών μετατροπών των αντιδρώντων για κάθε αντίδραση.

Πίνακας 3. Κλασματικές μετατροπές των CO και CO₂ στις αντιδράσεις της FTS.

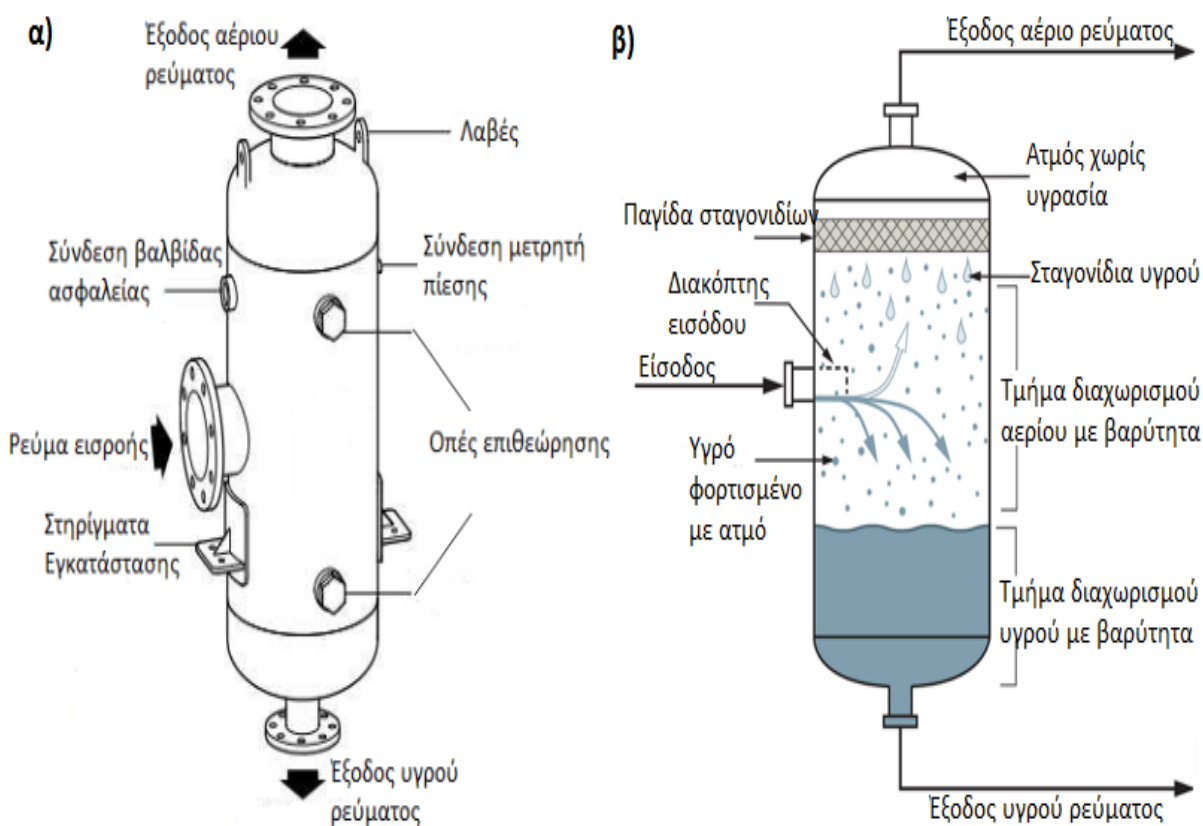
Κλασματικές μετατροπές του CO		Κλασματικές μετατροπές του CO ₂	
F(1)	0.012438875	F(5)	0.002286063
F(2)	0.07083374	F(6)	0.013018092
F(3)	0.027546454	F(7)	0.005062591
F(4)	0.814180928	F(8)	0.149633251

Εφόσον έχουν υπολογιστεί οι κλασματικές μετατροπές των αντιδρώντων για κάθε αντίδραση και οι συνθήκες λειτουργία του αντιδραστήρα έχουν καθοριστεί πλήρως, η περιγραφή του περιβάλλοντος της FTS έχει ολοκληρωθεί. Το ρεύμα των προϊόντων που εξέρχεται, πέρα των υδρογονανθράκων περιέχει νερό, άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και αέριο σύνθεσης το οποίο

δεν αντέδρασε. Το κύριο προϊόν υγρής φάσης που θέλουμε να εξάγουμε από αυτό, είναι το δωδεκάνιο, ενώ από την αέρια φάση μας ενδιαφέρει το προπυλένιο. Φυσικά κατά την έξοδο τους από τον αντιδραστήρα, όλα τα προϊόντα βρίσκονται ακόμα σε αέρια φάση λόγω της υψηλής θερμοκρασίας. Απαιτείται λοιπόν διαχωρισμός αυτών των ενώσεων και απομάκρυνση τους από τη διάταξη ως τα κυρίως προϊόντα.

4.4. ΜΟΝΑΔΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Το αέριο ρεύμα που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα της FTS, αρχικά χρησιμοποιείται για την προθέρμανση του ρεύματος τροφοδοσίας του νερού, διερχόμενο μέσω των αυλών του εναλλάκτη θερμότητας και στη συνέχεια ψύχεται υπό σταθερή πίεση στους 20°C προκειμένου να εισέλθει σε στήλη διαχωρισμού υγρής-αέριας φάσης. Η στήλη λειτουργεί υπό πίεση 10 barg και θερμοκρασία 20°C. Από τη κορυφή της, εξέρχεται το αέριο ρεύμα, το οποίο περιέχει αέριο σύνθεσης που δεν αντέδρασε, παραπροϊόν C₂-C₄ παραφινών και τα κυρίως προϊόντα, ενώ από το κάτω μέρος της εξέρχεται ένα υγρό ρεύμα που αποτελείται κυρίως από παραπροϊόν νερό. Το αέριο ρεύμα στη συνέχεια θερμαίνεται σε καυστήρα μέχρι τη θερμοκρασία των 71.2°C και

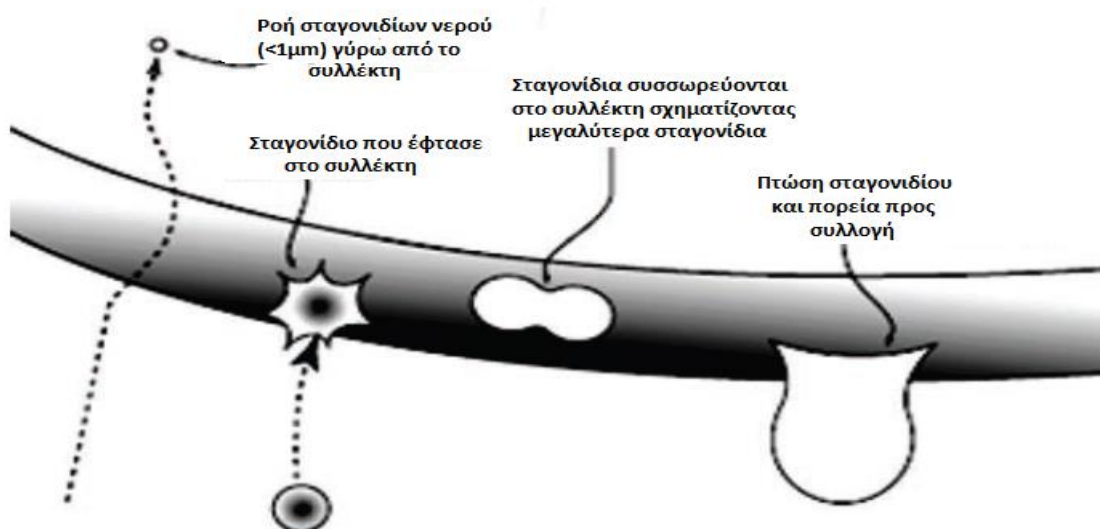


Σχήμα 14. Περιγραφή τυπικής διάταξης στήλης διαχωρισμού υγρής-αέριας φάσης
α) εξωτερικά [62] και β) εσωτερικά [63]

εισέρχεται σε ένα νέο διαχωριστή υγρής-αέριας φάσης, προκειμένου να αφαιρεθούν τα περεταίρω υγρά κλάσματα που εμπεριέχονται σε αυτό. Η δεύτερη αυτή στήλη λειτουργεί υπό πίεση 10 barg και θερμοκρασία 71.2°C. Πράγματι, από το κάτω μέρος αυτής, εξέρχεται υγρό ρεύμα το οποίο περιέχει κυρίως δωδεκάνιο, ενώ από τη κορυφή της εξέρχεται το ξηρό πλέον αέριο ρεύμα προϊόντων/παραπροϊόντων.

4.4.1. ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΗΣ ΥΓΡΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Τα υγρά ρεύματα που εξέρχονται από τις δύο στήλες διαχωρισμού υγρής-αέριας φάσης που προηγήθηκαν, οδηγούνται σε ένα δοχείο διαχωρισμού υγρής από υγρή φάση, προς διαχωρισμό των κλασμάτων νερού από το υγρό προϊόν υδρογονανθράκων C_5^+ . Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται μέσω της τεχνικής της ηλεκτροστατικής συγχώνευσης σταγονιδίων, όπου ηλεκτροστατικές δυνάμεις χρησιμοποιούνται για τη διάσπαση του ετερογενούς μίγματος C_5^+ HCs-νερού. Ένας ηλεκτροστατικός συγχωνευτής χρησιμοποιεί ένα ασθενές ηλεκτρικό φορτίο, το οποίο διέρχεται μέσω μιας συσκευής συλλογής που προσελκύει τα μόρια του νερού. Αυτά, καθώς συσσωρεύονται στον συλλέκτη, σχηματίζουν σταγονίδια, το μέγεθος των οποίων συνεχώς αυξάνεται [64]. Όταν το βάρος των σταγονιδίων αυξηθεί αρκετά ώστε να υπερνικά τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις, αυτά πέφτουν και συλλέγονται. Το κύριο χαρακτηριστικό των ηλεκτροστατικών συγχωνευτών είναι η επίδραση που έχει η ισχύς του ηλεκτροστατικού πεδίου στα αγωγή σταγονίδια του νερού εντός ενός μονωτικού μέσου, όπως είναι το μίγμα των υγρών υδρογονανθράκων. Υπό τη παρουσία ενός ηλεκτρικού πεδίου, τα σταγονίδια του νερού γίνονται δίπολα, των οποίων τα ηλεκτρικά φορτία μπορούν να ξεπεράσουν τις απωθητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επιφανειών των διαφόρων φάσεων στο ετερογενές μίγμα [64], με αποτέλεσμα όσο αυτές συγκεντρώνονται στο συλλέκτη, "λωρίδες" υγρών υδρογονανθράκων να αποστραγγίζονται και συνεχώς να συγχωνεύονται σε ένα και μόνο ρεύμα υγρού προϊόντος.



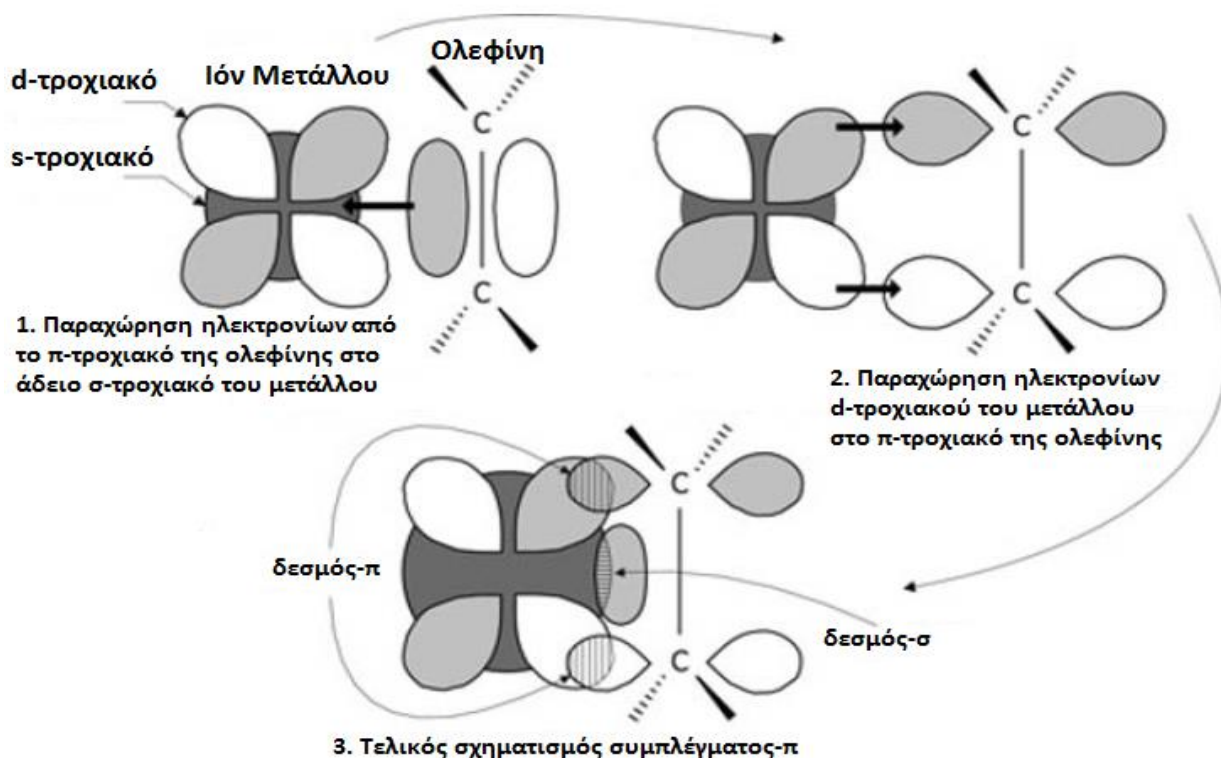
Σχήμα 15. Συλλογή σταγονιδίων νερού κατά την ηλεκτροστατική συγχώνευση [64]

4.4.2. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Το ξηρό αέριο ρεύμα κατά την έξοδο του από τη στήλη, οδεύει προς διαχωρισμό και απομάκρυνση μέρους των C₂-C₄ ολεφινών που εμπεριέχει, ώστε να εξαχθούν σαν κυρίως αέριο προϊόν από τη διάταξη. Το ρεύμα αυτό, αρχικά διέρχεται μέσω βαλβίδας στραγγαλισμού και υφίσταται εκτόνωση σε πίεση 1atm, κατά την οποία η θερμοκρασία του πέφτει από τους 71.2 °C στους 70°C. Στη συνέχεια, το ρεύμα εισέρχεται στο διαχωριστή προσρόφησης υπό μεταβαλλόμενη πίεση (PSA), όπου επιτυγχάνεται ο επιθυμητός διαχωρισμός.

4.4.2.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΟΥ PSA

Η ροή του μίγματος αερίων περνά διαμέσω του διαχωριστή PSA, που αποτελείται από στήλες, οι οποίες είναι πληρωμένες με σφαιρικά σωματίδια προσροφητικού υλικού. Εκεί, τα μόρια των ολεφινών του αερίου μίγματος σχηματίζουν δεσμούς με τα αντίστοιχα της ενεργού επιφάνειας του προσροφητικού υλικού, οι οποίοι είναι γνωστοί και ως σύμπλεγμα-π. Η μέθοδος διαχωρισμού επιλέγεται καθ' αυτό το τρόπο, καθώς ο διπλός δεσμός των μορίων των ολεφινών μπορεί να σχηματίσει το σύμπλεγμα-π με κάποια μέταλλα μετάπτωσης, με αποτέλεσμα να προσροφώνται εκλεκτικά στις επιφάνειες που σχηματίζουν αυτά [65]. Ο σχηματισμός του συμπλέγματος-π γίνεται με τη παραχώρηση ηλεκτρονίων του π-τροχιακού των ολεφινών προς



Σχήμα 16. Πλευρική επικάλυψη δυο λοβών από τα π ατομικά τροχιακά των δυο ατόμων προς σχηματισμό του συμπλέγματος-π [66]

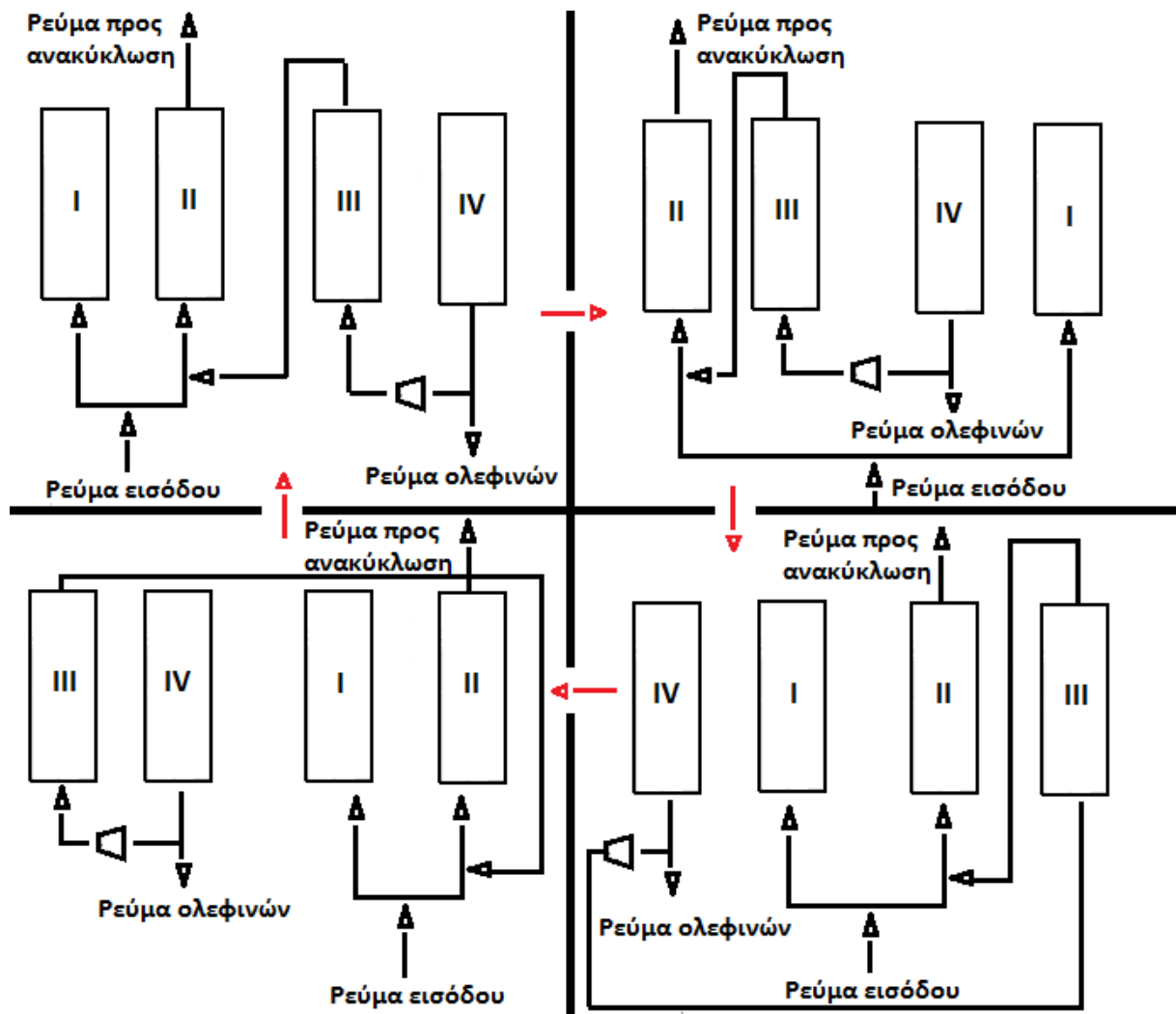
το άδειο σ-τροχιακό του μετάλλου μετάπτωσης και τη παραχώρηση ηλεκτρονίων του d-τροχιακού του μετάλλου προς το π-τροχιακό των ολεφινών, όπως φαίνεται στο σχήμα 15 [67]. Το πλεονέκτημα που προσφέρει αυτό το χημικό σύμπλεγμα, είναι ότι οι δεσμοί που σχηματίζονται είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς Van der Waals, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται η καλύτερη εκλεκτική προσρόφηση της επιθυμητής ένωσης, ενώ ταυτόχρονα είναι αρκετά ανίσχυροι ώστε να διασπώνται με μια απλή εφαρμογή πτώσης πίεσης ή θερμοκρασίας [68]. Το προσροφητικό υλικό που επιλέγεται από τη βιβλιογραφία ως το καταλληλότερο για τον διαχωρισμό του προπυλενίου από το αέριο ρεύμα, είναι το $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$, σε αναλογία 0.32 γραμμαρίων AgNO_3 ανά γραμμάριο SiO_2 [68].

4.4.2.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΒΗΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΚΥΚΛΟΥ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ PSA

Για τον διαχωρισμό λοιπόν χρησιμοποιείται ένα κύκλος PSA τεσσάρων βημάτων, παρόμοιος με αυτόν που προτάθηκε από τους Κικκινίδη et al. το 1993 [69]. Για κάθε βήμα της διεργασίας διαχωρισμού, υπάρχει μια στήλη σταθερής κλίνης πληρωμένη με προσροφητικό υλικό, ώστε και τα τέσσερα βήματα να τελούνται ταυτόχρονα, εξασφαλίζοντας έτσι τη συνεχόμενη λειτουργία του διαχωριστή και την αποφυγή συσσώρευσης μάζας στο κύκλωμα αγωγών της συνολικής διάταξης. Τα τέσσερα βήματα του κάθε κύκλου είναι τα εξής:

- (I) Αύξηση πίεσης στήλης στη 1atm εισάγοντας σε αυτή τμήμα του ρεύματος τροφοδοσίας.
- (II) Επιλεκτική προσρόφηση των ολεφινών από το ρεύμα τροφοδοσίας στην επιφάνεια του πληρωτικού υλικού της σταθερής κλίνης, υπό πίεση 1atm.
- (III) Καθαρισμός κορεσμένης στήλης από πιθανώς προσροφημένα μόρια πλην των ολεφινών, με χρήση του καθαρού ρεύματος ολεφινών που λαμβάνουμε από το βήμα IV, υπό πίεση 1atm.
- (IV) Εκρόφηση, με αντίθετη ροή, των ολεφινών από το προσροφητικό υλικό, με εκτόνωση στις 0.1atm.

Στο σχήμα 16 παρουσιάζονται οι διάφορες εναλλαγές κατάστασης που συμβαίνουν στη κάθε στήλη του κύκλου PSA που χρησιμοποιείται, εφόσον έχει επιτευχθεί μόνιμη κατάσταση στο σύστημα. Όπως φαίνεται, ένα μέρος του ρεύματος προϊόντος καθαρής ολεφίνης του τέταρτου βήματος, συμπιέζεται στη 1atm και χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό της κορεσμένης κλίνης του τρίτου βήματος από ενώσεις πλην των ολεφινών με συρροή. Αυτό γίνεται, καθώς έχει αποδειχθεί πως η διενέργεια καθαρισμού με ρεύμα του προσροφημένου μορίου, μειώνει σημαντικά τη συγκέντρωση των ακάθαρτων ενώσεων στο ρεύμα του τελικού προϊόντος [70]. Στη συνέχεια, το ρεύμα εξόδου του τρίτου σταδίου ανακυκλώνεται και αναμιγνύεται με το ρεύμα τροφοδοσίας και τροφοδοτούνται μαζί στη στήλη όπου τελείται το δεύτερο βήμα [68,69,70]. Το κάθε βήμα έχει την ίδια χρονική διάρκεια, ενώ οι μεταβολές πίεσης τελούνται μόνο στα βήματα ένα και τέσσερα [68]. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα της βιβλι-



Σχήμα 17. Περιγραφή εναλλαγών κατάστασης στις τέσσερις στήλες του PSA κύκλου

ογραφίας [68], το προσροφητικό υλικό που επιλέχθηκε, σε συνδυασμό με τις συνθήκες λειτουργίας του διαχωριστή (θερμοκρασία ρεύματος τροφοδοσίας 70°C, πίεση προσρόφησης 1atm, πίεση εκρόφησης 0.1atm) επιφέρει καθαρότητα του ρεύματος των ολεφινών της τάξης του 99.05% και ποσοστά ανάκτησης αυτών, μέχρι και 43.58%. Σημαντικό ρόλο παίζει τέλος και το μέγεθος των πόρων του προσροφητικού υλικού, το οποίο επιλέγεται να είναι αρκετά μεγάλο (32Å), ώστε να διευκολύνεται η άμεση εκτόνωση και εκρόφηση των προσροφημένων ενώσεων [68].

4.5. ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ

Το υπόλοιπο μέρος του αερίου ρεύματος που δεν εξάγεται από τη διάταξη μέσω της τεχνικής PSA σαν κυρίως αέριο προϊόν, ανακυκλώνεται πίσω στις μονάδες του αναμορφωτή και της FTS όπως περιγράφεται στη συνέχεια.

4.5.1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΛΟΓΟΥ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΗΣ GTL ΔΙΑΤΑΞΗΣ

Από το ρεύμα αυτό, το 10% απομακρύνεται από τη διάταξη ώστε να αποφευχθεί η συσσώρευση αδρανών αερίων, όπως το N_2 [71]. Το ρεύμα αυτό όμως περιέχει αέριο σύνθεσης, παραφίνες C_2-C_4 και μερικές ολεφίνες C_2-C_4 , γεγονός που μας δίνει τη δυνατότητα να το χρησιμοποιήσουμε σαν καύσιμο στο καυστήρα που προηγείται του αναμορφωτή, παράλληλα με τη καύση φυσικού αερίου που χρησιμοποιείται ως το κυρίως καύσιμο. Το υπόλοιπο 90% του ρεύματος εξόδου των παραπροϊόντων του PSA, ανακυκλώνεται στις μονάδες αναμόρφωσης και Fischer-Tropsch Synthesis. Ο λόγος που ανακυκλώνεται ένα τόσο υψηλό ποσοστό του αερίου ρεύματος παραπροϊόντων, είναι σε πρώτη φάση για να βελτιωθούν οι αναλογίες $CO_2/(CO + CO_2)$ και $H_2/(2CO + 3CO_2)$ του ξηρού αερίου ρεύματος στην είσοδο του FTS αντιδραστήρα και να προσεγγίσουν τα επιθυμητά επίπεδα. Επιπλέον, η αύξηση του λόγου ανακύκλωσης οδηγεί στη μείωση της συγκέντρωσης του CO_2 στο ρεύμα που απομακρύνεται για καύση, αυξάνοντας έτσι τη θερμογόνο δύναμη του. Η μειωμένη συγκέντρωση του CO_2 στο ρεύμα αυτό, οφείλεται στο γεγονός ότι όλο και μεγαλύτερο μέρος του αντιδράει στις μονάδες αναμόρφωσης και FTS, με την αύξηση του λόγου ανακύκλωσης [57]. Αυτό όμως σημαίνει επίσης και την αύξηση της παραγωγής των C_2-C_4 αερίων ολεφινών, καθώς και των υγρών C_5^+ υδρογονανθράκων, αποδεικνύοντας έτσι τη θετική επίδραση που έχει ο μεγάλος λόγος ανακύκλωσης στην συνολική απόδοση της διάταξης.

4.5.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΛΟΓΟΥ ΔΙΑΜΟΙΡΑΣΜΟΥ ΤΗΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΗΣ GTL ΔΙΑΤΑΞΗΣ

Όσο αυξάνεται το ποσοστό της ανακύκλωσης προς τον αναμορφωτή, τόσο αυξάνεται και η ποσότητα του CO_2 που εισέρχεται σε αυτόν και εξαιτίας της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης, όλο και περισσότερο CO και H_2 θα παράγονται. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η αναλογία $CO_2/(CO + CO_2)$ στην είσοδο του FTS αντιδραστήρα να μειώνεται και η αναλογία $H_2/(2CO + 3CO_2)$ να αυξάνεται, αποκλίνοντας από τα επιθυμητά επίπεδα [57]. Επιπλέον, η αύξηση του ποσοστού ανακύκλωσης προς τον αναμορφωτή, δεν είναι ενεργειακά συμφέρουσα, καθώς όπως τονίστηκε στην αρχή του κεφαλαίου, η αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης είναι κατά πέντε περίπου φορές πιο ενδόθερμη, από ότι είναι η RWGS αντίδραση. Έχοντας αυτά τα κριτήρια, τα ποσοστά των ρευμάτων ανακύκλωσης που επιλέγονται είναι 90% προς την μονάδα FTS και 10% προς τη μονάδα αναμόρφωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 5

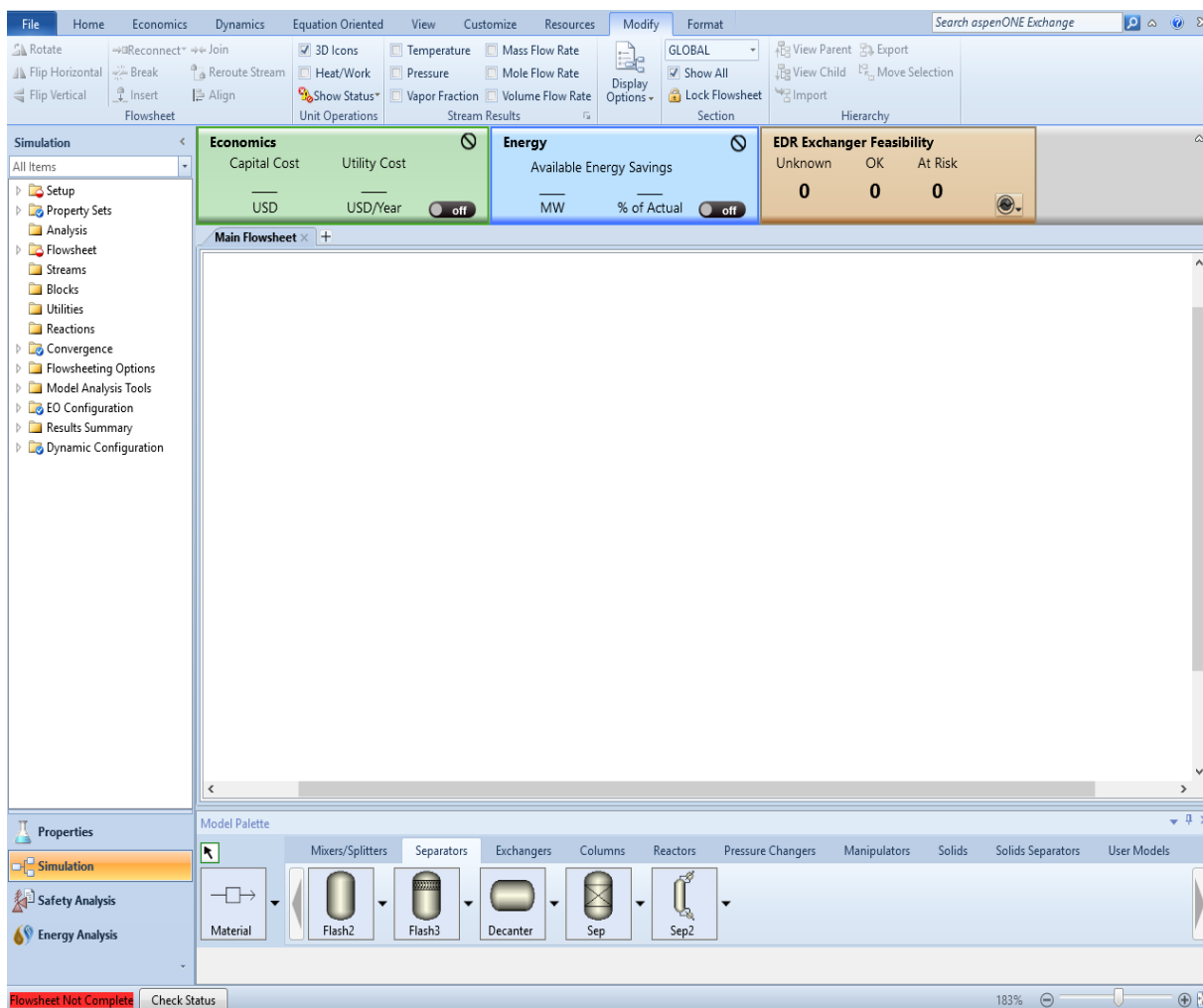
ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΜΕΣΩ ASPEN PLUS

5.1. ΕΡΓΑΛΕΙΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ASPEN PLUS

Το Aspen Plus είναι ένα εργαλείο μοντελοποίησης διεργασιών σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, για την διαχείριση της απόδοσης, το σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση των διεργασιών στις βιομηχανίες εξόρυξης άνθρακα, μετάλλων, ορυκτών, πολυμερών και χημικών. Το λογισμικό αυτό χρησιμοποιήθηκε κατά την ανάπτυξη του διαγράμματος ροής της GTL διάταξης, για τον υπολογισμό των ισοζυγίων μάζας, των ενεργειακών απαιτήσεων, καθώς και για τον υπολογισμό των διαφορών ρευμάτων.

5.2. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

Το περιβάλλον προσομοίωσης χρησιμοποιείται για τη δημιουργία του διαγράμματος ροής της διάταξης. Εκεί γίνεται ορισμός των χαρακτηριστικών των ρευμάτων υλικών και η τοποθέτηση των αντιδραστήρων, των αποστακτικών στηλών και όλων των υπολοίπων μπλοκ, όπου τελούνται οι χημικές αντιδράσεις, οι διαχωρισμοί και οι υπόλοιπες διεργασίες (Σχήμα 18).



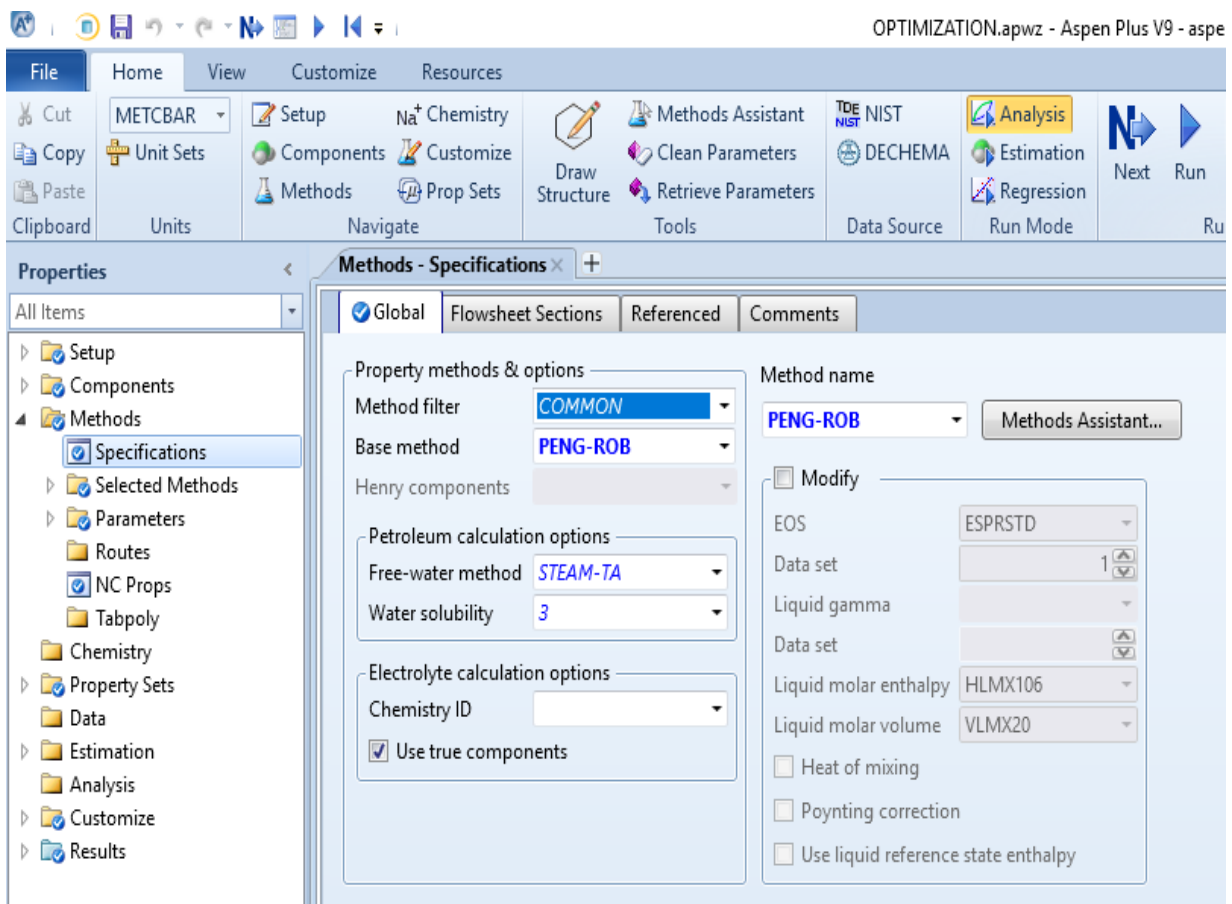
Σχήμα 18. Περιβάλλον προσομοίωσης διεργασιών Aspen Plus.

5.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΕΙΣΟΔΟΥ

Πριν από τη διαμόρφωση του διαγράμματος ροής, γίνεται ο προσδιορισμός των παραμέτρων εισόδου, όπως ο καθορισμός των χημικών ενώσεων που συμμετέχουν στις διάφορες διεργασίες και η επιλογή της μεθόδου υπολογισμού των ιδιοτήτων, χρησιμοποιώντας τη καρτέλα ιδιοτήτων (properties tab). Τα χημικά συστατικά που εισάγονται χρησιμοποιώντας την καρτέλα εύρεσης του Aspen Plus, είναι τα CO, CO₂, H₂O, H₂, N₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₆₋₂, C₃H₈, C₄H_{10-N}, C₁₂H₂₆ (Σχήμα 19). Ο οδηγός φυσικών ιδιοτήτων του Aspen Plus [72] χρησιμοποιήθηκε για να εξασφαλιστεί ότι η μέθοδος ιδιοτήτων που επιλέγεται, ανταποκρίνεται στις ανάγκες των διαφόρων διεργασιών στις οποίες συμμετέχουν οι παραπάνω χημικές ενώσεις και στις συνθήκες λειτουργίας αυτών. Η μέθοδος ιδιοτήτων που χρησιμοποιείται για τη καλύτερη προσομοίωση της διάταξης είναι η Peng-Robinson, η οποία συνιστάται για την επεξεργασία αερίων και για εφαρμογές απόσταξης, ενώ παρέχει ακριβή αποτελέσματα για μείγματα υδρογονανθράκων και για ελαφρά αέρια, όπως το H₂ και το CO₂ (σχήμα 20). Εφόσον

Component ID	Type	Component name	Alias
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
CH4	Conventional	METHANE	CH4
C2H6	Conventional	ETHANE	C2H6
C3H8	Conventional	PROPANE	C3H8
C3H6	Conventional	PROPYLENE	C3H6-2
C4H10	Conventional	N-BUTANE	C4H10-1
C12H26	Conventional	N-DODECANE	C12H26
H2	Conventional	HYDROGEN	H2
N2	Conventional	NITROGEN	N2
H2O	Conventional	WATER	H2O

Σχήμα 19. Προσδιορισμός χημικών ενώσεων που συμμετέχουν στις διάφορες διεργασίες



Σχήμα 20. Προσδιορισμός μεθόδου φυσικών ιδιοτήτων

έχουν προσδιοριστεί οι αρχικές παράμετροι, σχεδιάζεται το διάγραμμα ροής χρησιμοποιώντας τα διάφορα blocks του Aspen Plus για τη προσομοίωση των αντιδραστήρων, διαχωριστών, συμπιεστών και εναλλακτών θερμότητας της διάταξης και τοποθετώντας τα κατάλληλα ρεύματα υλικών μεταξύ αυτών.

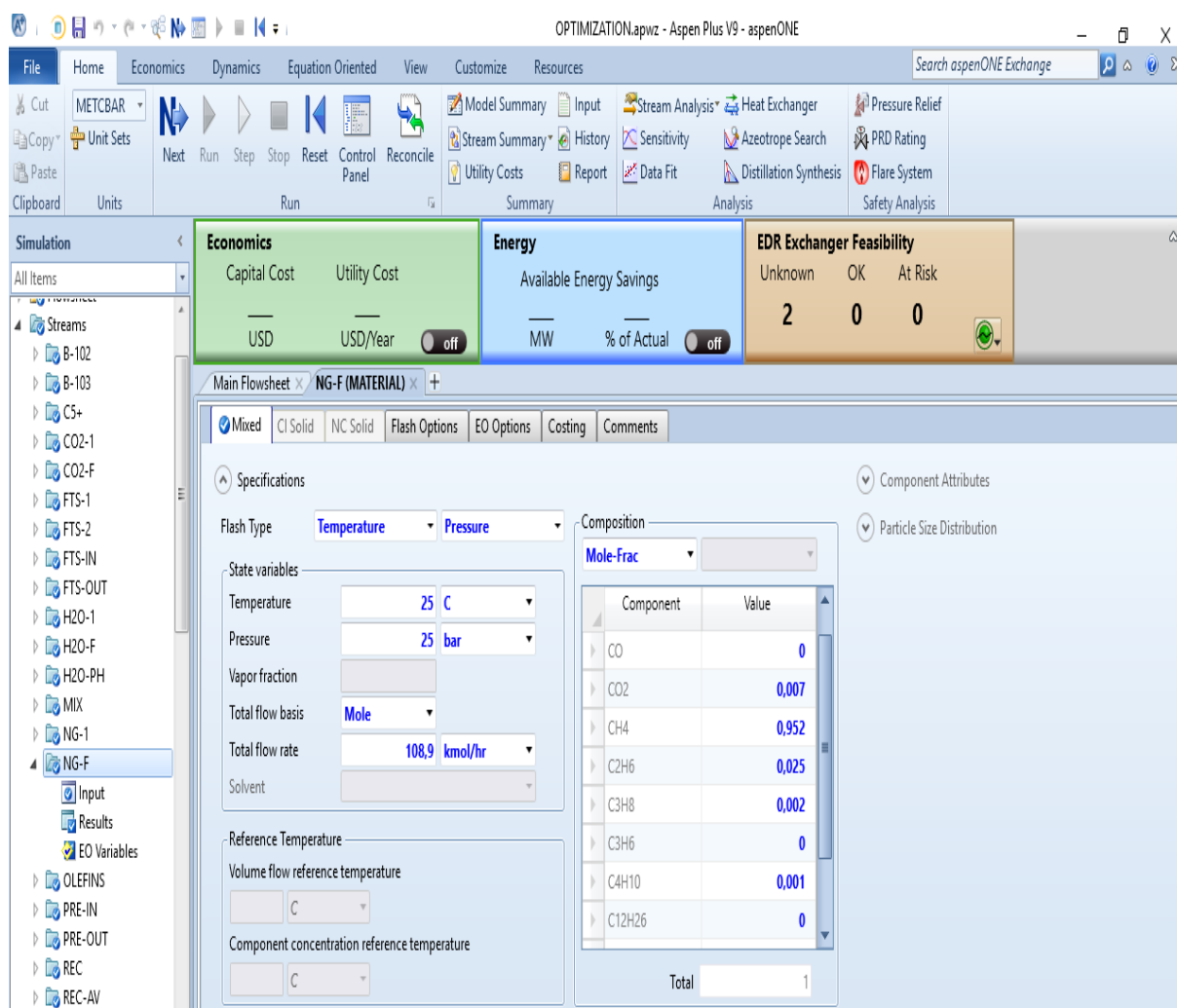
5.4. ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΡΕΥΜΑΤΩΝ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ

Προκειμένου να αποφευχθεί ως ένα βαθμό η εναπόθεση άνθρακα στη μονάδα αναμόρφωσης, η μοριακή αναλογία $\text{CO}_2/\text{NG}/\text{H}_2\text{O}$ των αντίστοιχων ρευμάτων της τροφοδοσίας, ορίστηκε ως 0.27/1/2.11. [57]. Οι ροές τροφοδοσίας επιλέχθηκαν έτσι, ώστε να εμφανίζονται οι επιθυμητές αναλογίες στο ρεύμα των αντιδρώντων του FTS αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα, η γραμμομοριακή ροή του ρεύματος τροφοδοσίας του CO_2 είναι 29kmol/hr, του φυσικού αερίου είναι 108.9kmol/hr και του H_2O είναι 230kmol/hr. Η σύνθεση του φυσικού αερίου που χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία στη διάταξη περιγράφεται στο Πίνακα 4. Τα τρία αυτά ρεύματα αντιπροσωπεύονται στο διάγραμμα ροής από τα ρεύματα $\text{CO}_2\text{-F}$, NG-F και $\text{H}_2\text{O-F}$ αντίστοιχα και ο καθορισμός τους στο περιβάλλον του Aspen Plus γίνεται με χρήση της

καρτέλας υλικού (material tab). Στο Σχήμα 21 φαίνεται χαρακτηριστικά το παράθυρο όπου εισάγονται η σύνθεση, η ροή και οι συνθήκες στις οποίες βρίσκεται το ρεύμα του φυσικού αερίου. Θεωρούμε πως και τα τρία ρεύματα τροφοδοσίας εισέρχονται στη διάταξη σε θερμοκρασία 25°C, ενώ οι πιέσεις τους είναι 25bar για το φυσικό αέριο, 1atm για το νερό και 10bar για το διοξείδιο του άνθρακα.

Πίνακας 4. Σύνθεση φυσικού αερίου [57]

Χημική ένωση	Μοριακό ποσοστό (%)
C ₁	95.2
C ₂	2.5
C ₃	0.2
C ₄ ⁺	0.1
CO ₂	0.7
N ₂	1.3

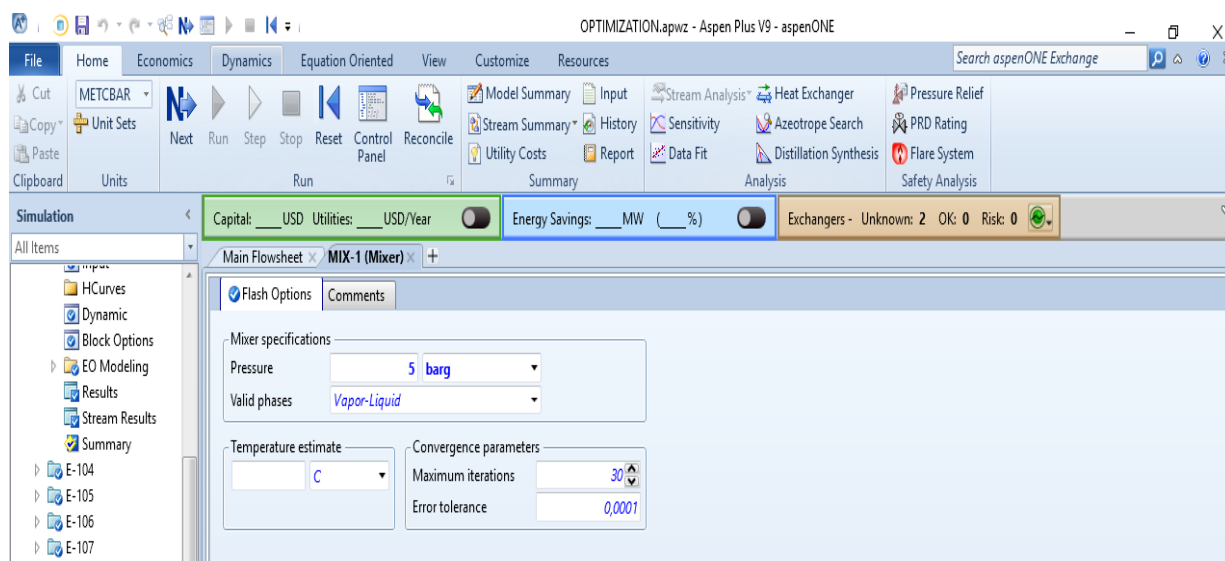


Σχήμα 21. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του ρεύματος φυσικού αερίου

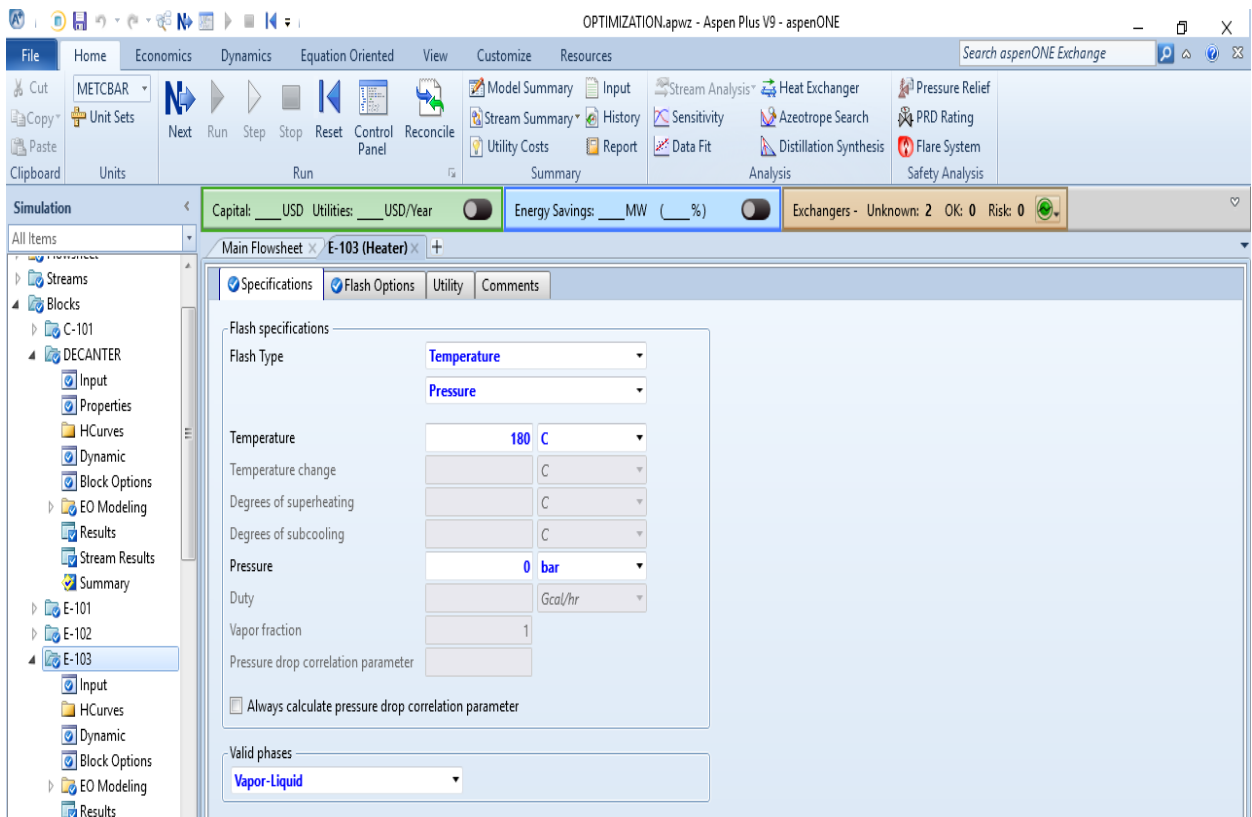
5.5. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΝΑΔΑΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ

5.5.1. ΠΡΟΑΝΑΜΟΡΦΩΤΗΣ

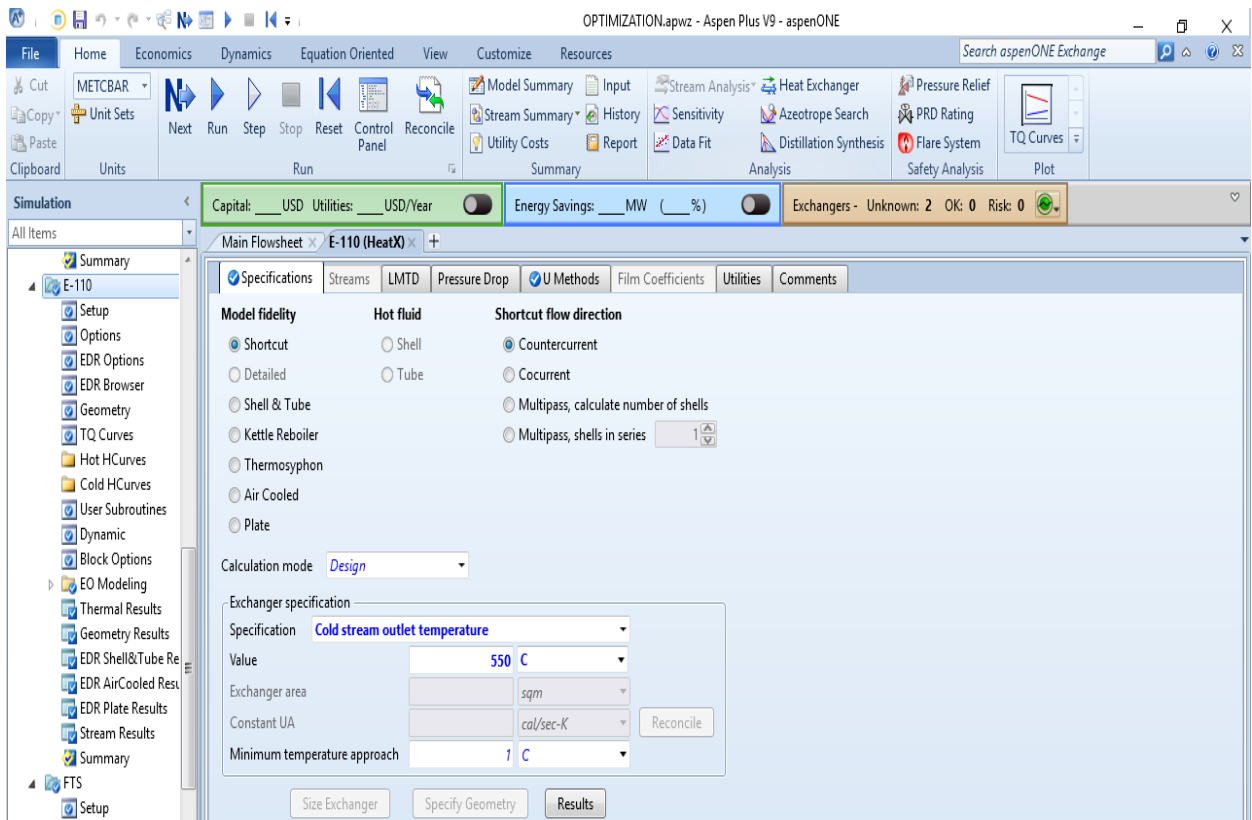
Τα ρεύματα τροφοδοσίας του H₂O και NG αναμιγνύονται με το ρεύμα της ανακύκλωσης προς τον αναμορφωτή, στον μίκτη (Σχήμα 22) και εξέρχονται από αυτόν σε πίεση 5 barg. Τα μπλοκ E-102 και E-103 χρησιμοποιούνται για να θερμάνουν τα ρεύματα φυσικού αερίου και νερού τροφοδοσίας, στις θερμοκρασίες 150°C και 180°C αντίστοιχα (Σχήμα 23). Οι θερμοκρασίες αυτές επιλέγονται ώστε στην είσοδο και την έξοδο του μίκτη, το ρεύμα να βρίσκεται πλήρως σε αέρια φάση. Στη συνέχεια το μίγμα αυτό θερμαίνεται μέσω εναλλαγής θερμότητας με το ρεύμα των προϊόντων του κυρίως αναμορφωτή, στον εναλλάκτη E-110 μέχρι τη θερμοκρασία των 550°C (Σχήμα 24). Οι δύο αυτές διενέργειες ανάμιξης και εναλλαγής θερμότητας, γίνονται με τη χρήση των μπλοκ Mixer και HeatX του Aspen Plus αντίστοιχα. Στη συνέχεια το μίγμα εισέρχεται στον προαναμορφωτή, η προσομοίωση του οποίου γίνεται με το μπλοκ RGibbs του Aspen, το οποίο εφαρμόζει τη μέθοδο ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και χρησιμοποιείται κυρίως όταν οι αντιδράσεις που τελούνται βρίσκονται σε χημική ισορροπία ή για την εφαρμογή ισοζυγίων μάζας και ενέργειας. Στις επιλογές μεθόδου υπολογισμών του μπλοκ, γίνεται επιλογή της μεθόδου "calculate phase equilibrium and chemical equilibrium", ώστε να γίνεται εφαρμογή των χημικών διεργασιών με βάση τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας, χωρίς όμως να γίνεται εισαγωγή κάποιας συγκεκριμένης αντίδρασης στο μπλοκ αυτό. (Σχήμα 25). Επιπλέον επιλέγονται οι επιτρεπτές ενώσεις που εξέρχονται μέσα στο ρεύμα εξόδου του μπλοκ, ώστε να προσομοιωθεί η μετατροπή όλων των υδρογονανθράκων με περισσότερα του ενός άτομα άνθρακα στο μόριο τους σε μεθάνιο. Αυτά όπως φαίνεται στο Σχήμα 26 είναι τα CO, CO₂, H₂, N₂, H₂O και CH₄.



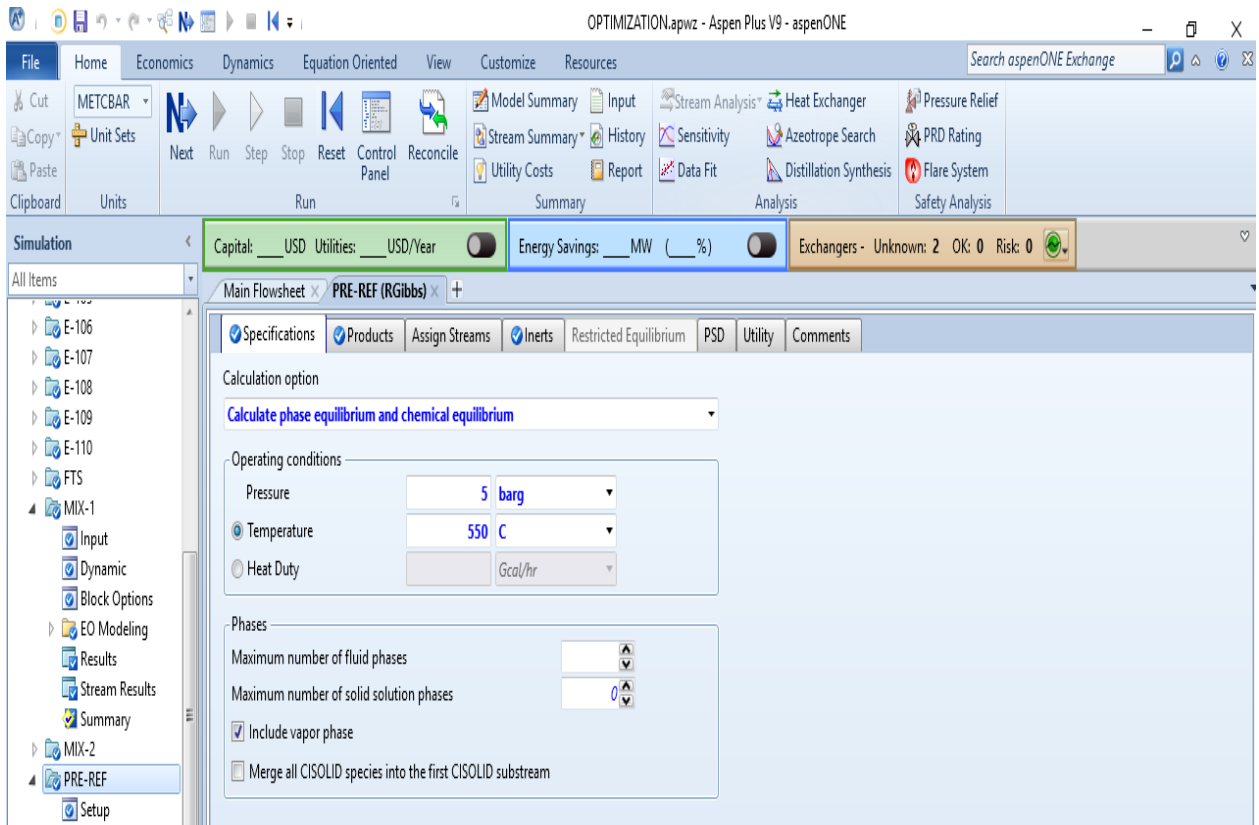
Σχήμα 22. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του μίκτη



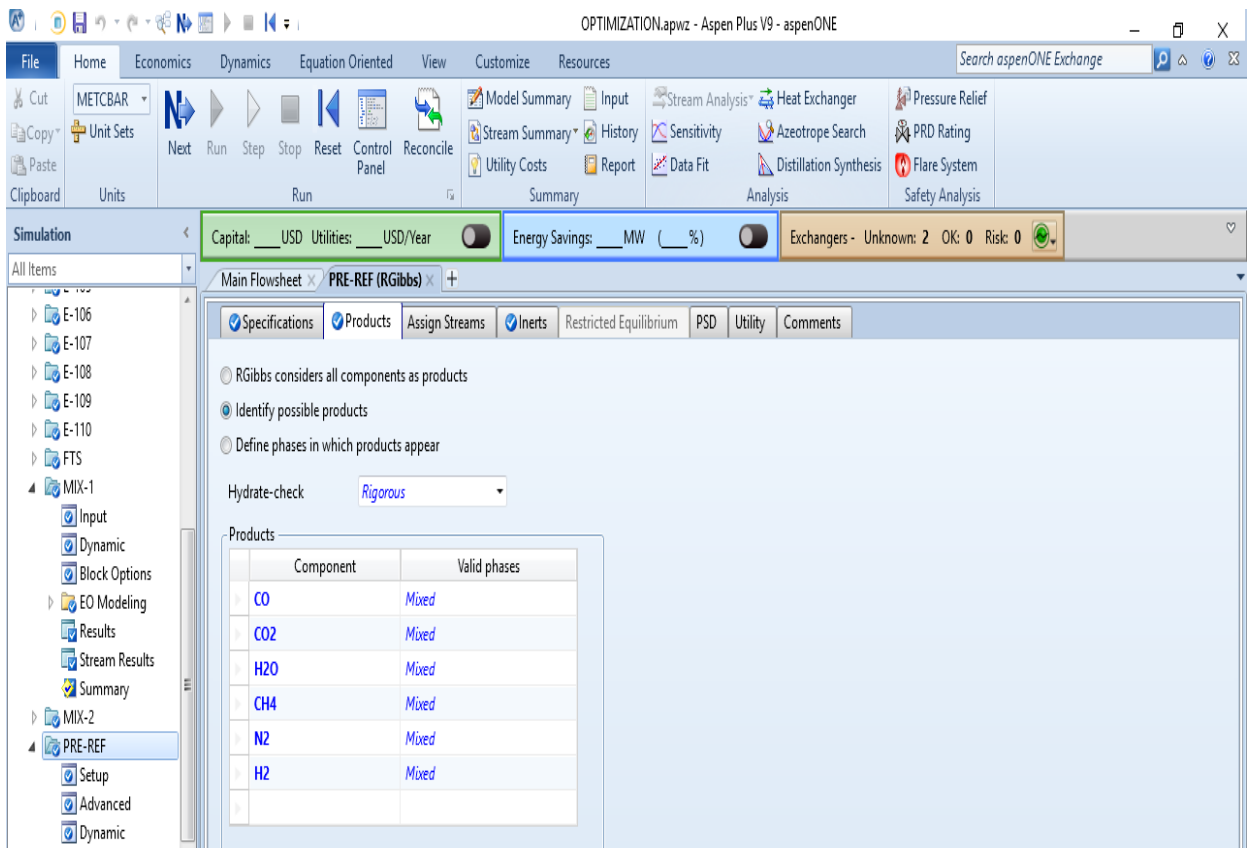
Σχήμα 23. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του εναλλάκτη E-103



Σχήμα 24. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του εναλλάκτη E-110



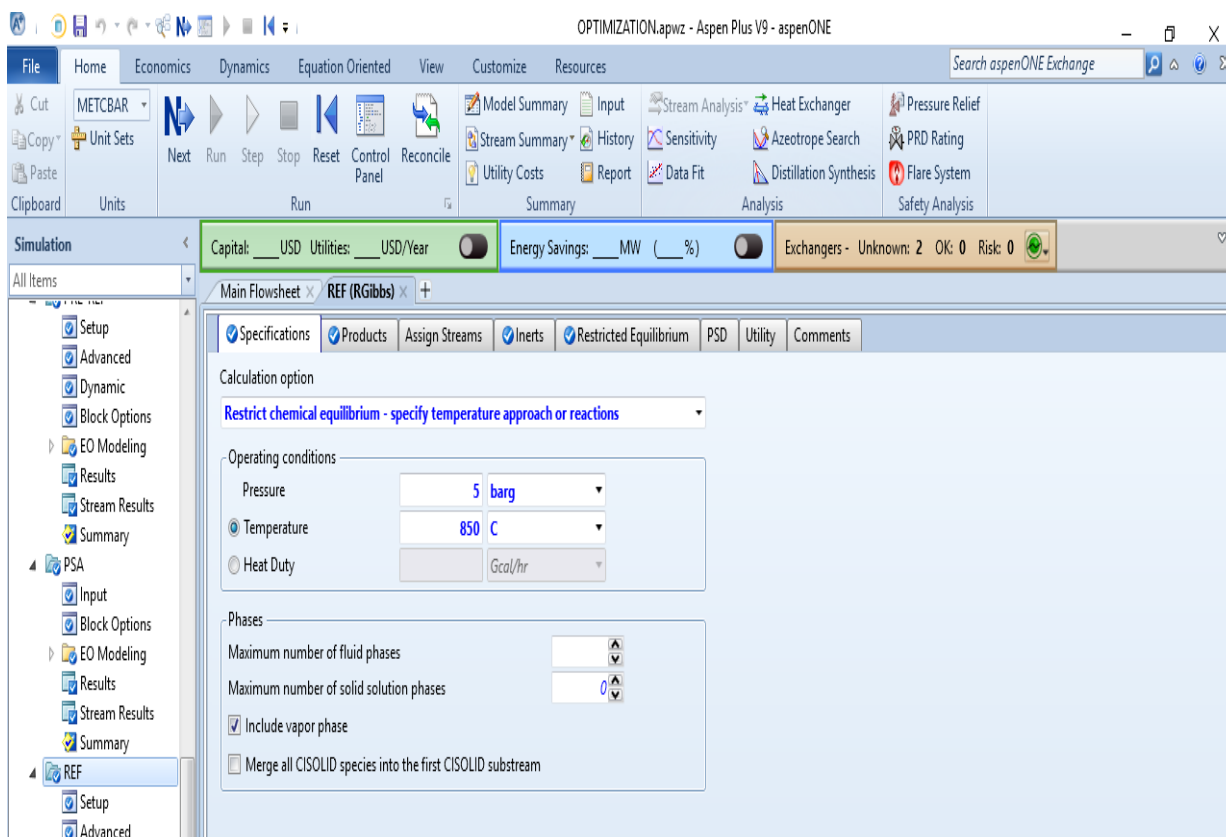
Σχήμα 25. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του αντιδραστήρα PRE-REF



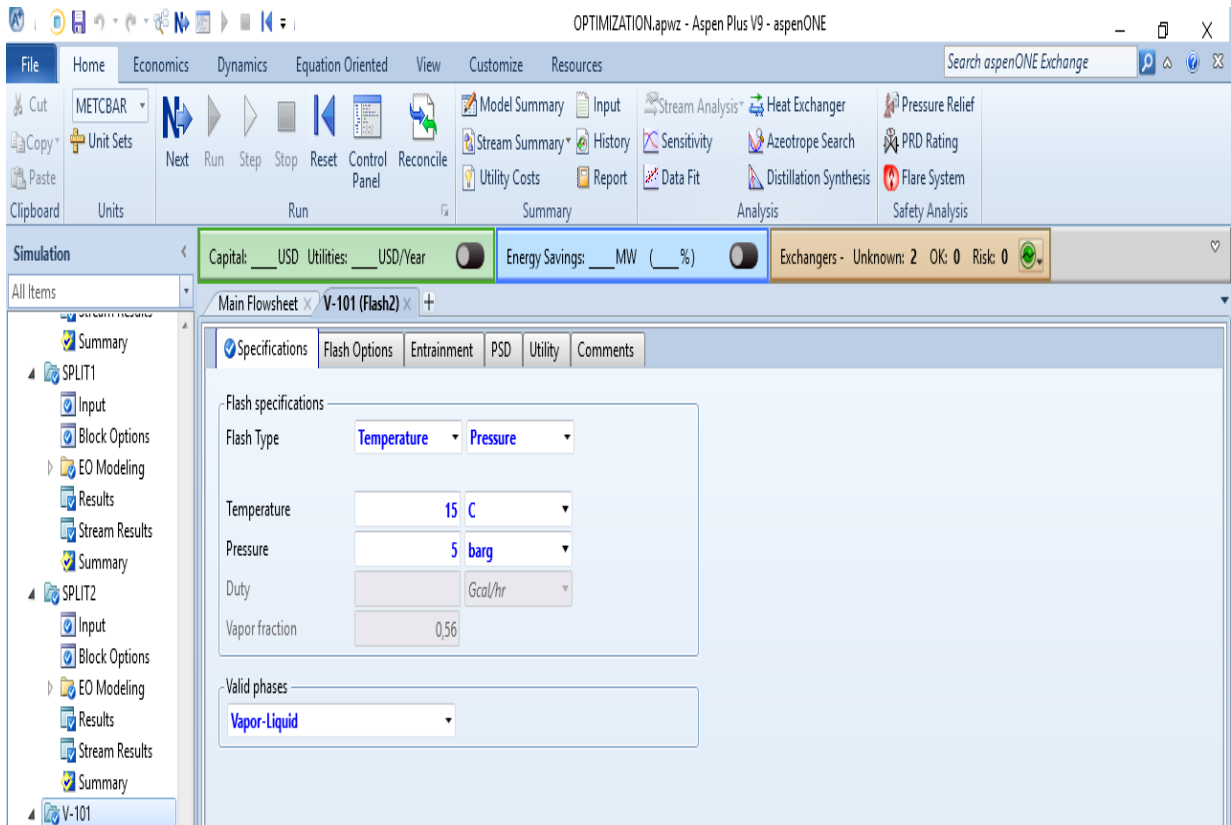
Σχήμα 26. Παράθυρο καθορισμού πιθανών συστατικών στο ρεύμα εξόδου του PRE-REF

5.5.2 ANAMORΦΩΤΗΣ

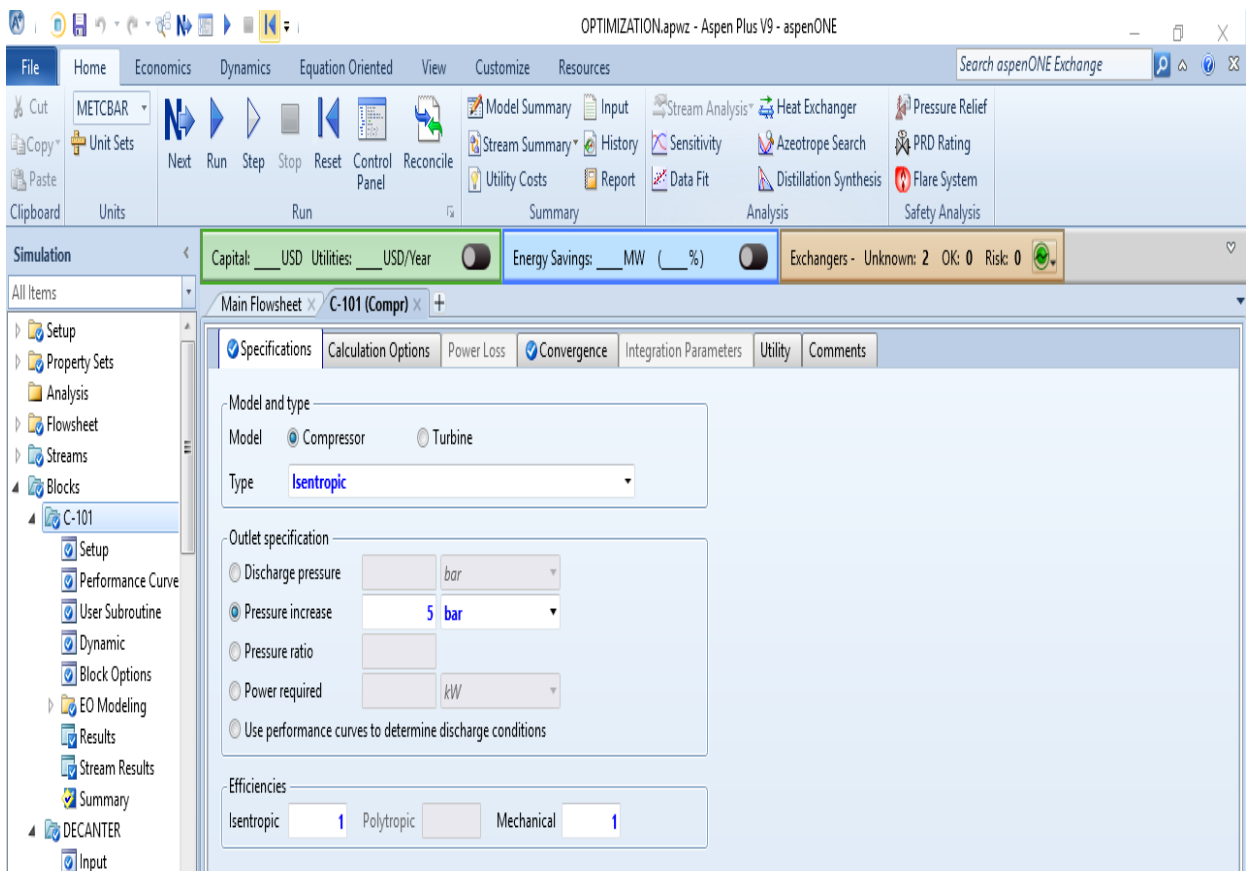
Το ρεύμα εξόδου του προαναμορφωτή θερμαίνεται στον E-105 στους 850°C και εισέρχεται στον κυρίως αναμορφωτή, ο οποίος προσομοιώνεται επιτυχώς με χρήση του μπλοκ RGibbs του Aspen Plus, από τις μεθόδους υπολογισμών του οποίου, γίνεται επιλογή της μεθόδου "Restricted Chemical Equilibrium". Έτσι, ορίζοντας τις αντιδράσεις CDR και SMR στο μπλοκ αυτό, έχουμε διασφαλίσει το ότι τελούνται σε χημική ισορροπία (Σχήμα 27). Το ρεύμα εξόδου του αναμορφωτή, αφού δώσει μέρος της θερμότητας του στον E-110, ψύχεται στον E-104 στους 15°C και εισέρχεται στο μπλοκ V-101 μαζί με το ρεύμα ανακύκλωσης προς τη μονάδα FTS, για το διαχωρισμό υγρής και αέριας φάσης. Ο διαχωριστής προσομοιώνεται με το μπλοκ Flash2 του Aspen Plus, το οποίο εφαρμόζει απλά ισοζύγια μάζας και διαχωρίζει τα υγρά από τα αέρια κλάσματα του μίγματος χρησιμοποιώντας τις φυσικές ιδιότητες του κάθε συστατικού (Σχήμα 28). Το αέριο ρεύμα που εξέρχεται από τον διαχωριστή, εισέρχεται σε ισεντροπικό συμπιεστή, ο οποίος προσομοιώνεται με το μπλοκ Compr του Aspen Plus. Για τον συμπιεστή, θεωρούμε ιδανικά, μηχανικό και πολυτροπικό λόγο απόδοσης ίσους με τη μονάδα, ενώ καθορίζουμε και την ισεντροπική λειτουργία του (Σχήμα 29). Το ρεύμα εξέρχεται από το συμπιεστή σε πίεση 10 barg και εισέρχεται στη μονάδα Fischer Tropsch Synthesis.



Σχήμα 27. Παράθυρο καθορισμού χημικών αντιδράσεων του αντιδραστήρα REF



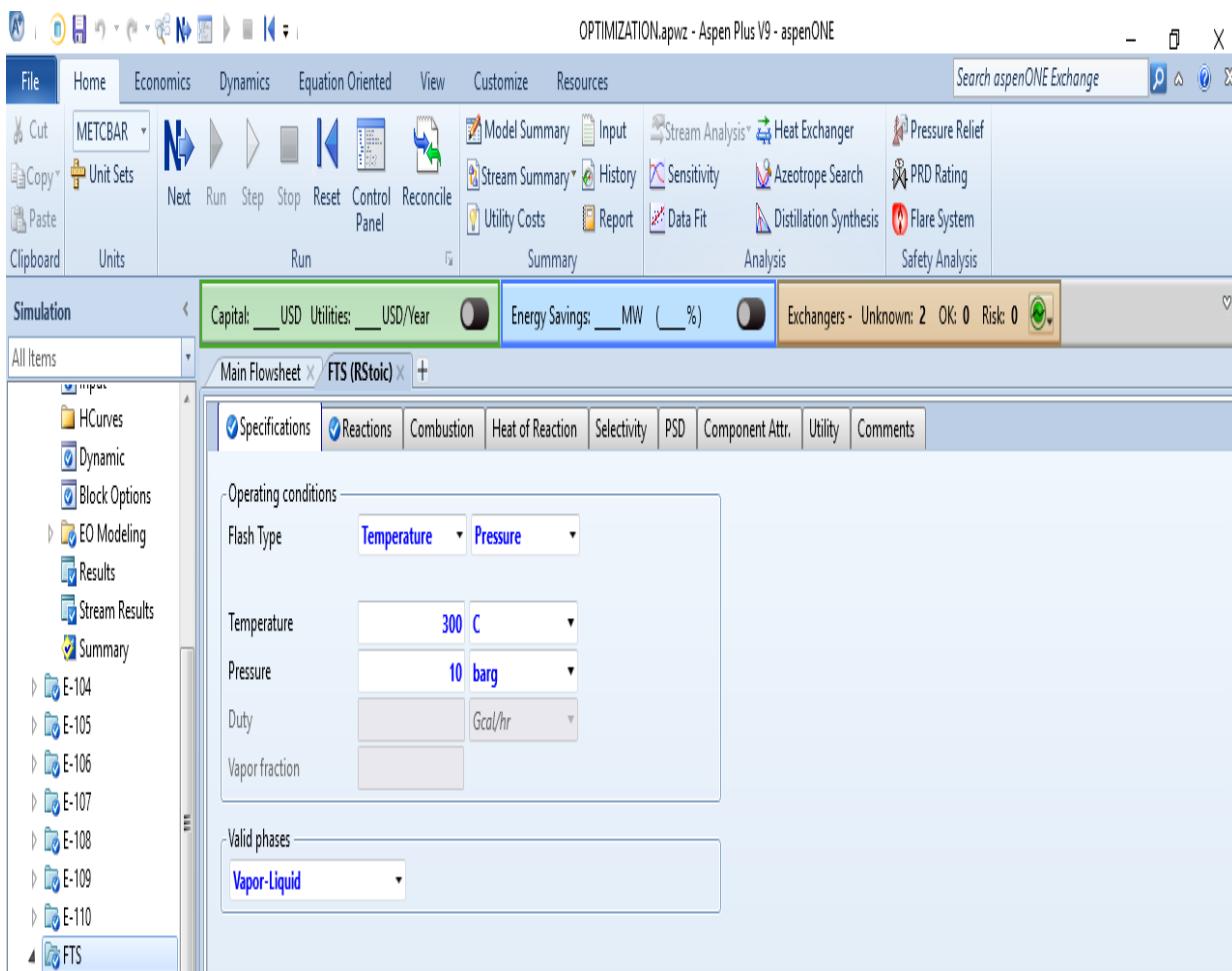
Σχήμα 28. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του διαχωριστή υγρής-αέριας φάσης V-101



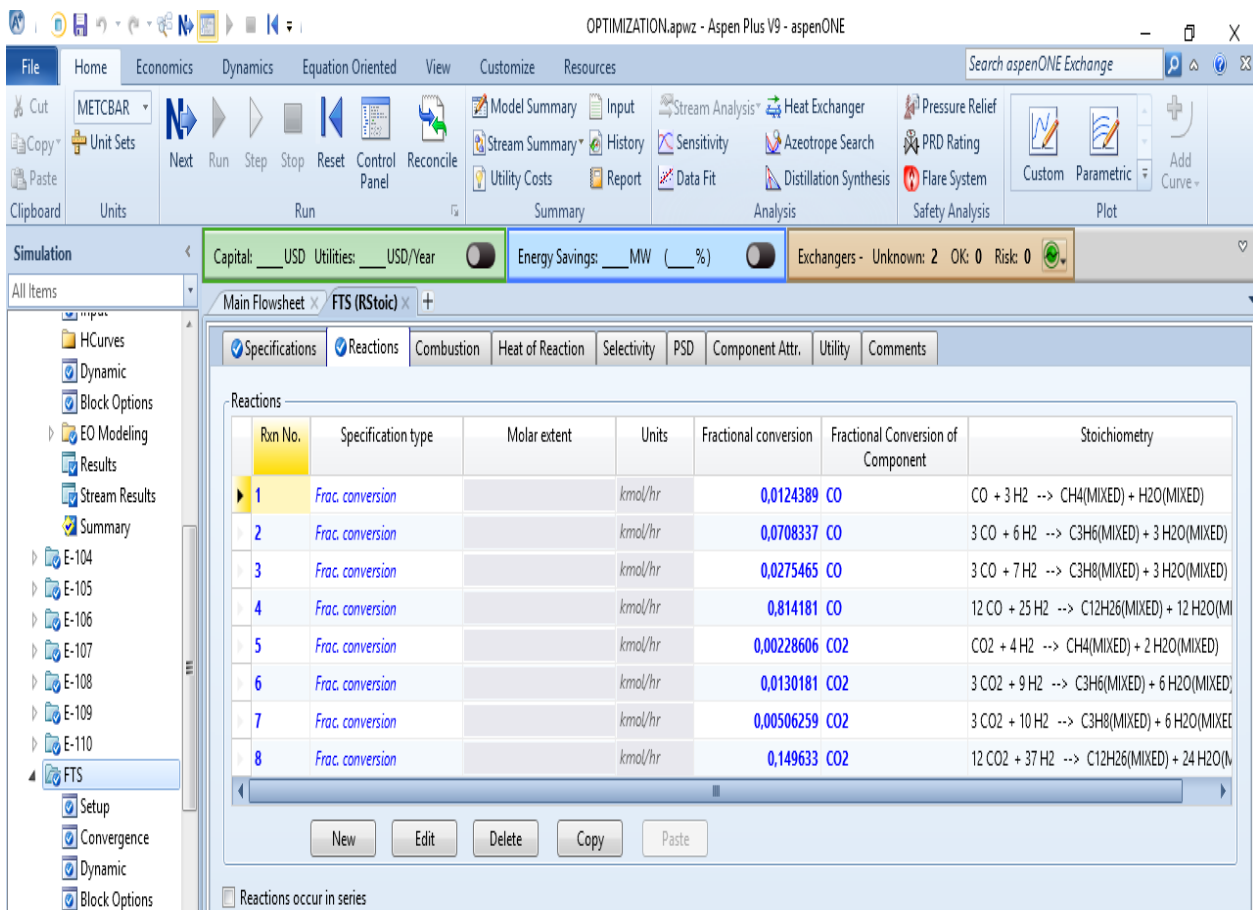
Σχήμα 29. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του συμπιεστή C-101

5.6. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΝΑΔΑΣ FISCHER TROPSCH SYNTHESIS

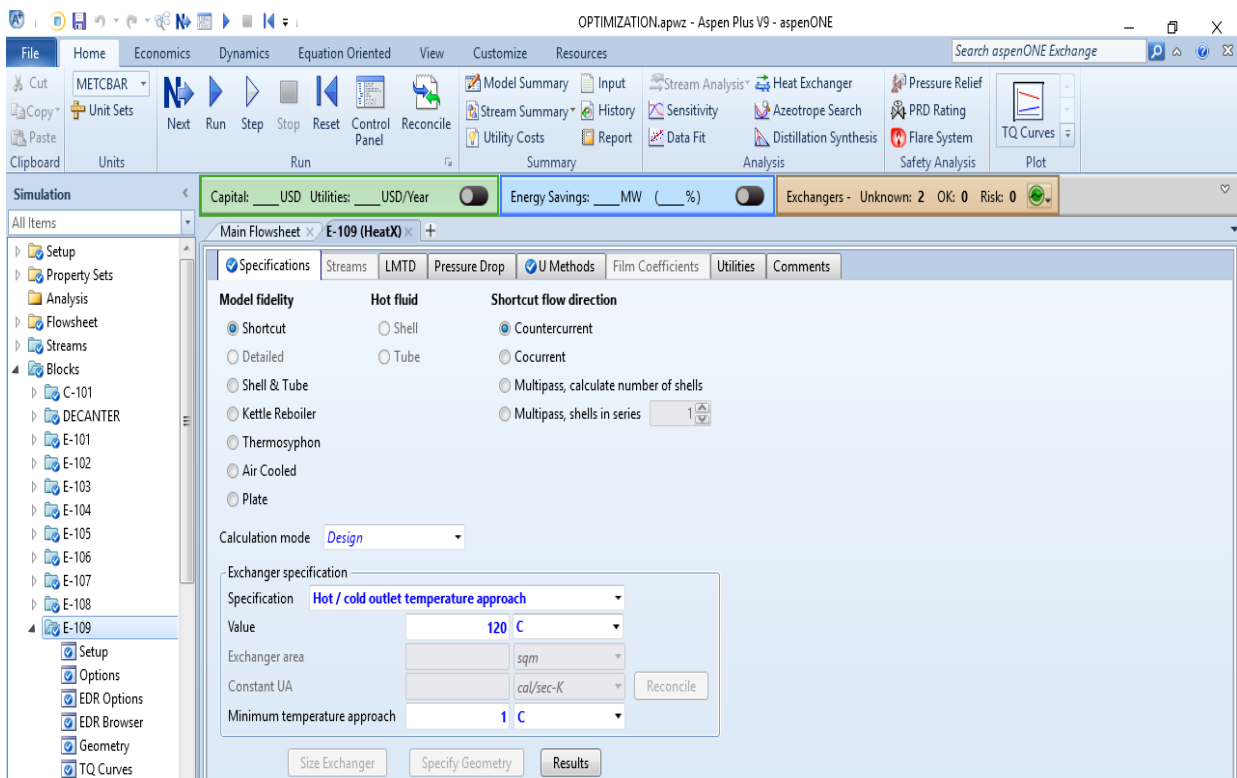
Το ρεύμα τροφοδοσίας του CO₂ και το ρεύμα εξόδου από τη μονάδα αναμόρφωσης, θερμαίνονται στους 300.062°C στους εναλλάκτες E-101 και E-106 και αναμιγνύονται στον μίκτη MIX-2. Σε αυτόν ορίζεται η πίεση εξόδου του ρεύματος να είναι ίση με 10 barg, ενώ η θερμοκρασία ανάμιξης των δύο ρευμάτων επιλέχθηκε έτσι, ώστε το ρεύμα εισόδου στον αντιδραστήρα να βρίσκεται στους 300°C. Ο αντιδραστήρας της FTS προσομοιώνεται με το μπλοκ RStoic του Aspen Plus, το οποίο απαιτεί τον καθορισμό των χημικών αντιδράσεων που τελούνται σε αυτό (Σχήμα 30). Εδώ εισάγονται οι οκτώ αντιδράσεις του μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα που επιλέχθηκαν, καθώς και η κλασματική μετατροπή του ενός αντιδρώντος της κάθε μίας (Σχήμα 31), όπως αυτές υπολογίστηκαν στο κεφάλαιο 4. Το ρεύμα των προϊόντων κατά την έξοδο του από τη μονάδα της FTS, μεταφέρει ένα μέρος της θερμότητας του στον E-109 (Σχήμα 32) για τη προθέρμανση του νερού τροφοδοσίας και στη συνέχεια ψύχεται στη θερμοκρασία των 20°C στον εναλλάκτη E-107. Έτσι το συμπυκνωμένο αυτό ρεύμα προϊόντων εισέρχεται στη μονάδα διαχωρισμού των προϊόντων της διάταξης.



Σχήμα 30. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του αντιδραστήρα FTS



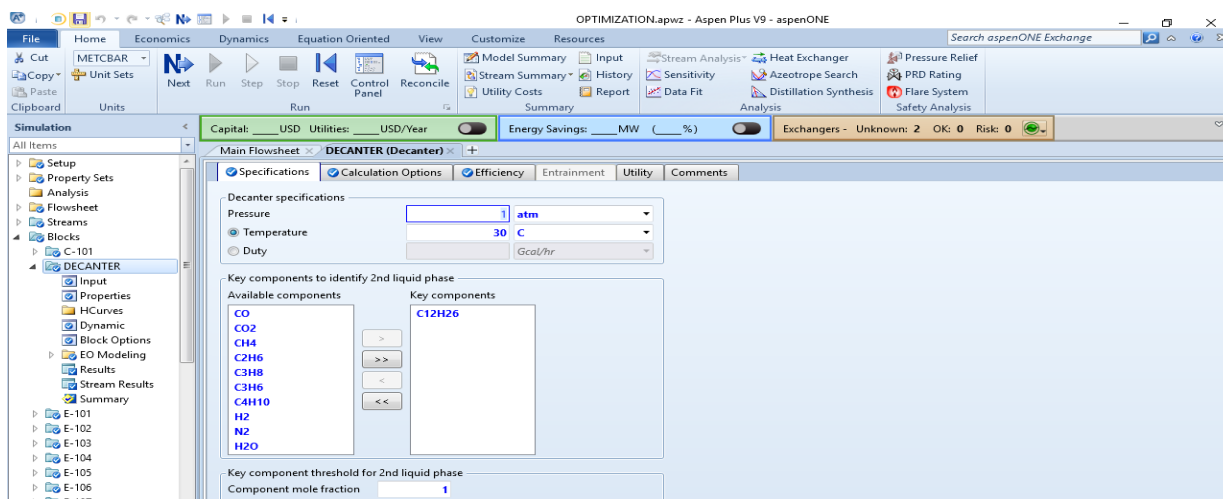
Σχήμα 31. Παράθυρο καθορισμού κλασματικών μετατροπών αντιδρώντων στον FTS



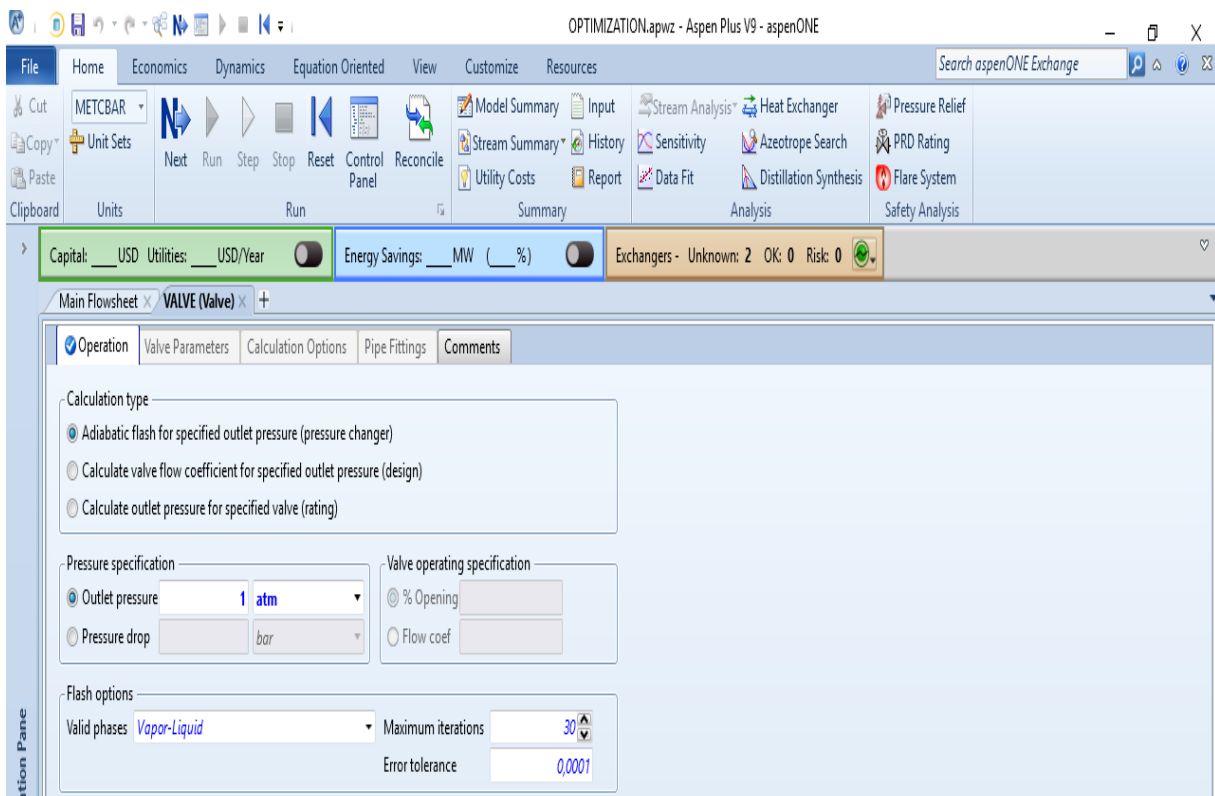
Σχήμα 32. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του εναλλάκτη θερμότητας E-109

5.7. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΝΑΔΑΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

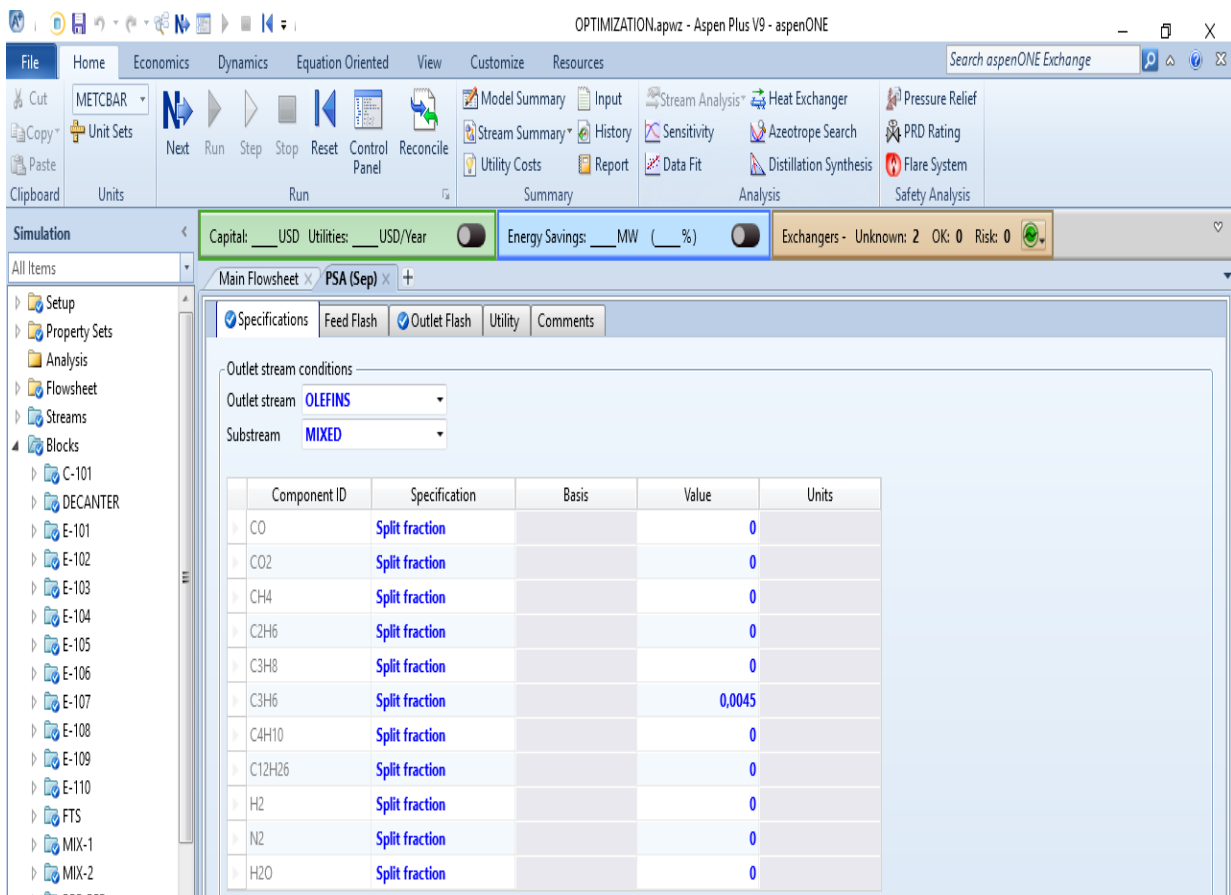
Το ρεύμα των προϊόντων εισέρχεται στο διαχωριστή V-102, για τον διαχωρισμό της υγρής από την αέρια φάση. Το αέριο ρεύμα που εξέρχεται από αυτόν, θερμαίνεται στους 71.2°C στον εναλλάκτη E-108 και εισέρχεται στο μπλοκ V-103 για περαιτέρω διαχωρισμό των φάσεων του ρεύματος. Τα δυο υγρά ρεύματα που εξέρχονται των V-102 και V-103 εισέρχονται στο δοχείο διαχωρισμού του νερού από το κυρίως υγρό προϊόν. Ο διαχωριστής προσομοιώνεται με χρήση του μπλοκ Decanter του Aspen Plus, το οποίο χρησιμοποιεί συστατικά που καθορίζονται από τον χρήστη, ώστε να δημιουργήσει μια ροή υγρού που θα περιέχει κυρίως αυτά. Στο Decanter ορίζονται θερμοκρασία 30°C και πίεση 1atm (Σχήμα 33). Όσο για το αέριο ρεύμα εξόδου του V-103, αφού εκτονωθεί στο μπλοκ Valve (Σχήμα 34), εισέρχεται στο διαχωριστή PSA, ο οποίος προσομοιώνεται με χρήση του μπλοκ Sep του Aspen Plus (Σχήμα 34). Ο λόγος ανάκτησης που ορίζεται για τις ολεφίνες, έχει τιμή 0.0045. Η επιλογή αυτή γίνεται, ώστε το υπόλοιπο μέρος των ολεφινών να εισέρχεται μέσω της ανακύκλωσης στη μονάδα αναμόρφωσης και να μετατρέπεται σε αέριο σύνθεσης, μεταβάλλοντας τις αναλογίες $H_2/(2CO + 3CO_2)$ και $CO_2/(CO_2 + CO)$ προς τις επιθυμητές τιμές 1 και 0.6 αντίστοιχα. Προκειμένου να προσομοιωθεί καλύτερα η προσρόφηση και η εκρόφηση που τελούνται στον PSA διαχωριστή, εισάγονται στο μπλοκ Sep του Aspen, η πίεση εξόδου του ρεύματος ολεφινών με τιμή 0.1atm (Σχήμα 35) και του ρεύματος της ανακύκλωσης με τιμή 1atm (Σχήμα 36). Το 10% του ρεύματος της ανακύκλωσης, απομακρύνεται από τη διάταξη στο μπλοκ FSsplit του Aspen Plus (Σχήμα 37), ενώ το υπόλοιπο 90% διαιρείται σε ένα δεύτερο μπλοκ FSsplit σε δυο νέα, τα οποία ανακυκλώνονται στις μονάδες αναμόρφωσης και FTS (Σχήμα 38). Τα δύο αυτά μπλοκ, προσομοιάζουν διαμοιραστές ροής και χρησιμοποιούν απλά ισοζύγια μάζας για να επιτύχουν το σκοπό αυτό.



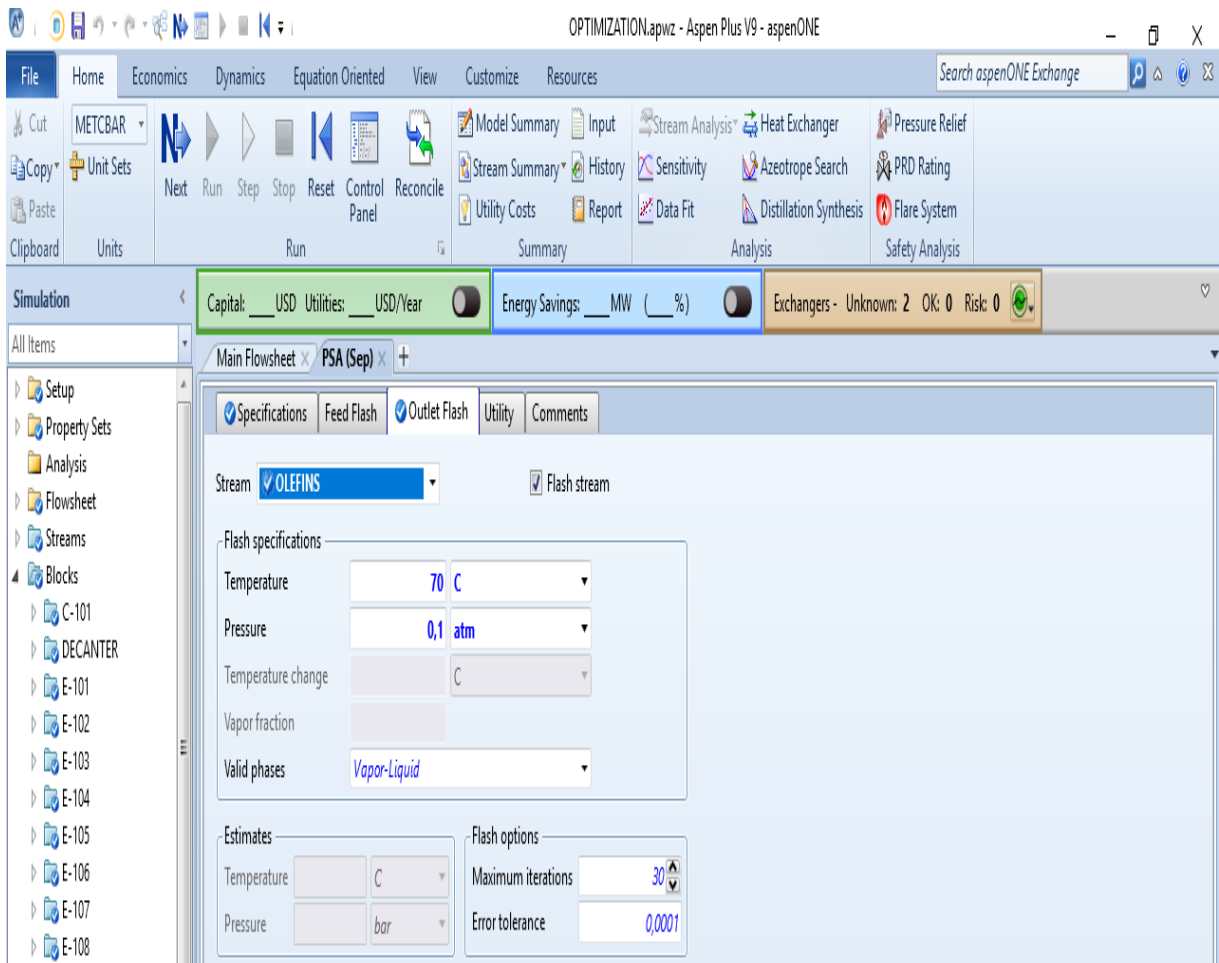
Σχήμα 33. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του δοχείου διαχωρισμού DECANTER



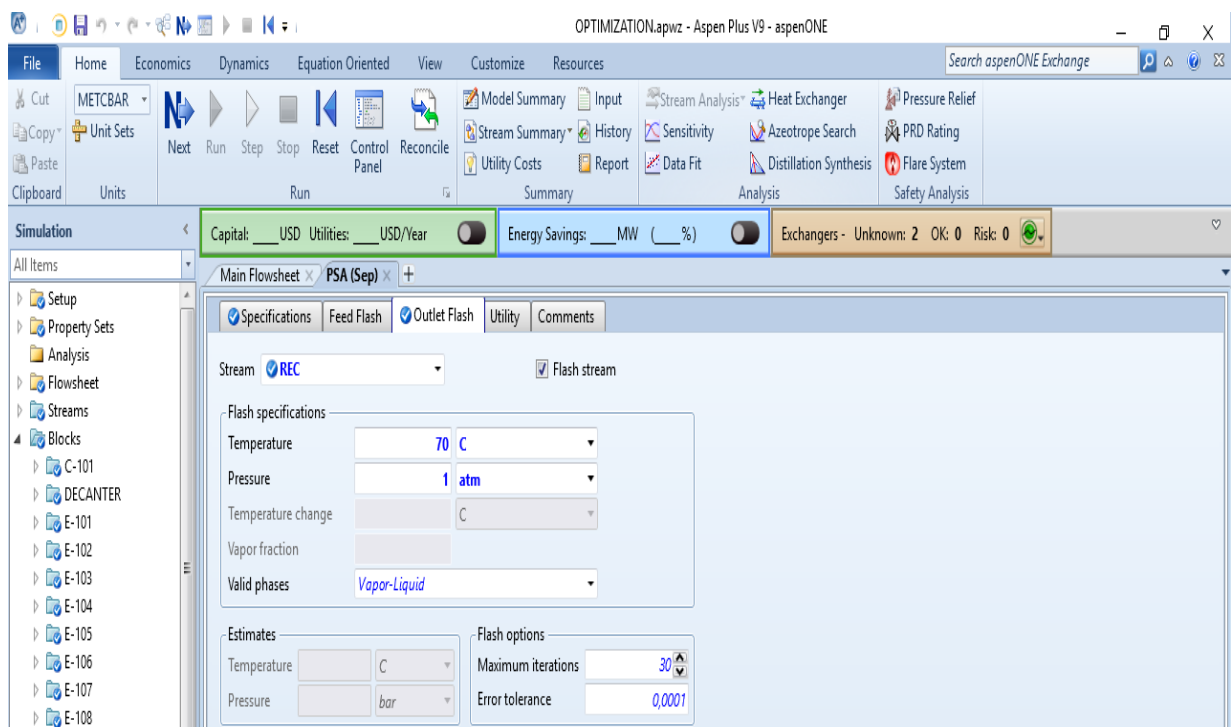
Σχήμα 34. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων της βαλβίδας στραγγαλισμού VALVE



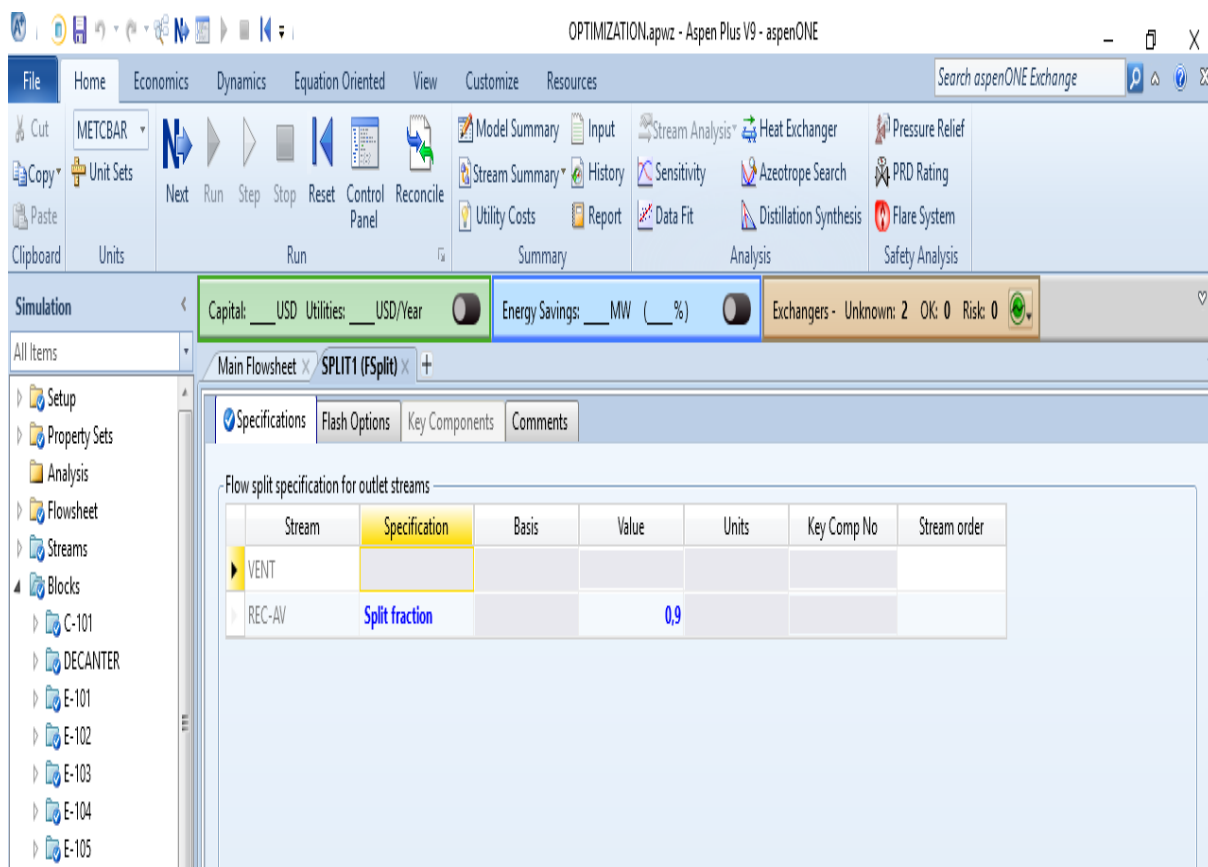
Σχήμα 35. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του διαχωριστή PSA



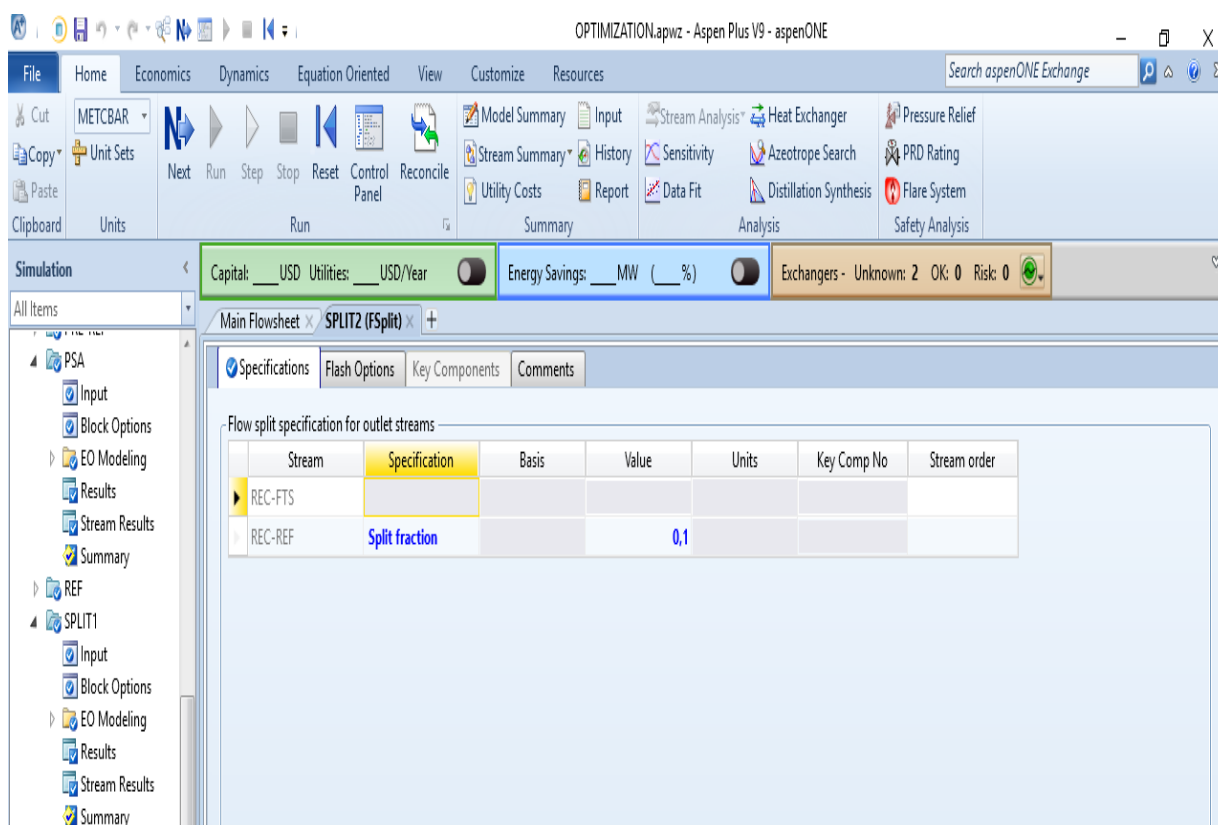
Σχήμα 36. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων ροής ολεφινών στην έξοδο του PSA



Σχήμα 37. Προσδιορισμός παραμέτρων ρεύματος ανακύκλωσης στην έξοδο του PSA



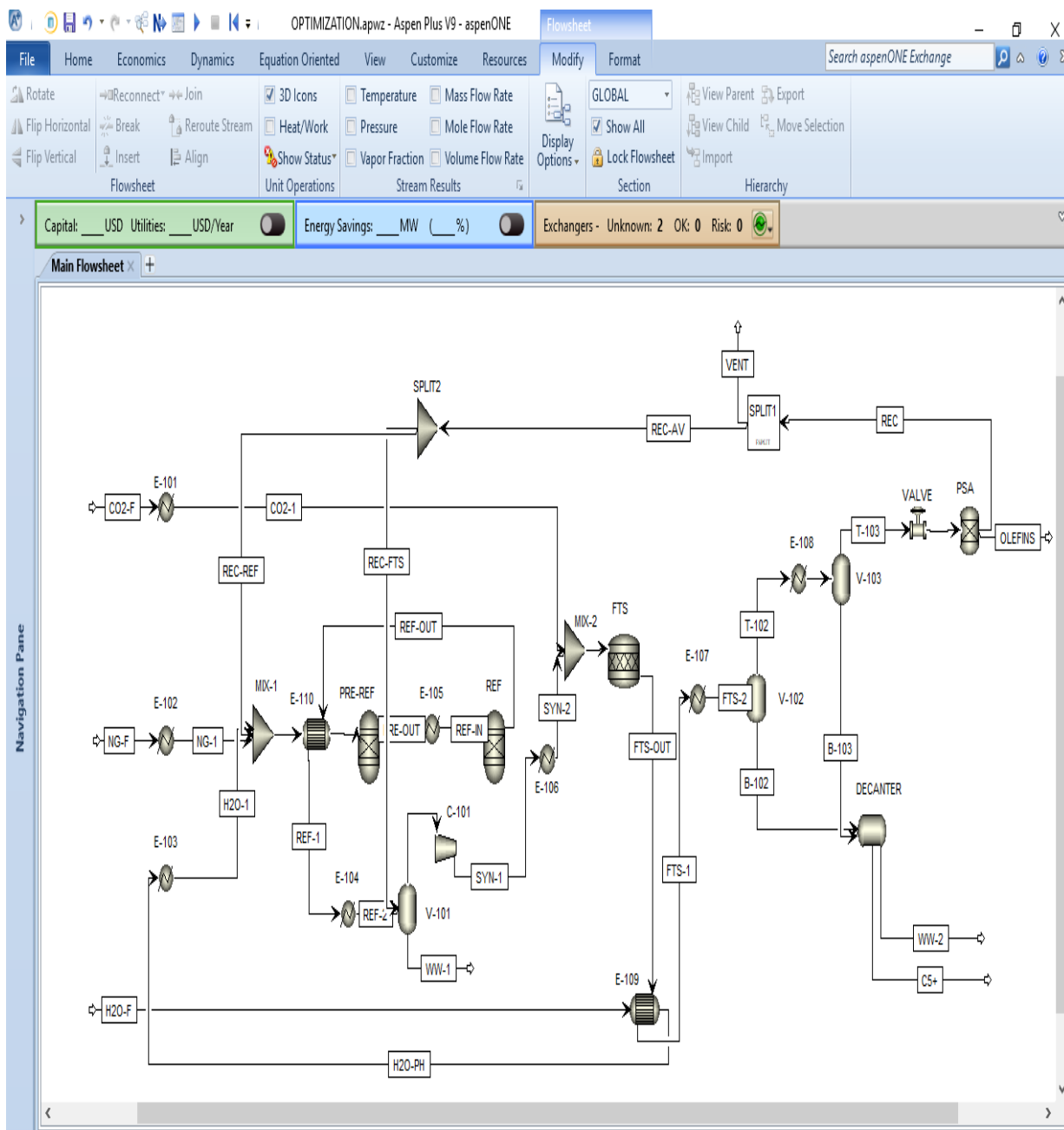
Σχήμα 38. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του διαμοιραστή ροής SPLIT1



Σχήμα 39. Παράθυρο καθορισμού παραμέτρων του διαμοιραστή ροής SPLIT2

5.8. ΕΠΙΣΚΟΠΙΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ

Η διαδικασία προσομοίωσης της διάταξης και ο καθορισμός των διαφόρων διεργασιών και ρευμάτων έχει πλέον ολοκληρωθεί. Στο Σχήμα 40 παρουσιάζεται το ολοκληρωμένο διάγραμμα της διάταξης στο περιβάλλον προσομοίωσης του Aspen Plus. Στον Πίνακα 5 αναγράφεται το σύνολο του εξοπλισμού, όπως οι αντιδραστήρες και οι διαχωριστές της διάταξης, μαζί με τα αντίστοιχα μπλοκ του Aspen Plus που χρησιμοποιήθηκαν για να τον προσομοιάσουν. Τέλος, ο Πίνακας 6 απαρτίζεται από τα ονόματα όλων των ρευμάτων ροής υλικού, καθώς και από τη τοποθέτηση που έχουν αυτά εντός της διάταξης.



Σχήμα 40. Ολοκληρωμένο διάγραμμα ροής της διάταξης στο περιβάλλον του Aspen Plus

Πίνακας 5. Μπλοκ του Aspen Plus για τη προσομοίωση των διεργασιών.

Όνομα μέρους εξοπλισμού	Μπλοκ του Aspen Plus	Περιγραφή	
PRE-REF	RGibbs	Προαναμορφωτής	
REF		Αναμορφωτής	
FTS	RStoic	Αντιδραστήρας FTS	
C-101	Compr	Ισεντροπικός συμπιεστής	
VALVE	Valve	Βαλβίδα στραγγαλισμού	
PSA	Sep	Διαχωριστής PSA του ρεύματος προϊόντων ολεφινών από αυτό της ανακύκλωσης	
DECANTER	Decanter	Δοχείο διαχωρισμού νερού από τα υγρά προϊόντα	
MIX-1	Mixer	Συγχωνευτές ρευμάτων	
MIX-2			
SPLIT1	FSplit	Διαχωριστές ρευμάτων	
SPLIT2			
E-101	Heater	Εναλλάκτες θερμότητας που αυξάνουν τη θερμοκρασία των διερχομένων ρευμάτων	
E-102			
E-103			
E-106			
E-108		Καυστήρας	
E-105			
E-104			Εναλλάκτες θερμότητας που μειώνουν τη θερμοκρασία των διερχομένων ρευμάτων
E-107			
E-109	HeatX	Εναλλάκτες θερμότητας-εναλλαγή μεταξύ ρευμάτων της διάταξης	
E-110			
V-101	Flash2	Διαχωριστές υγρής-αέριας φάσης των εισερχομένων ρευμάτων	
V-102			
V103			

Πίνακας 6. Τα ρεύματα ροής υλικών της διεργασίας.

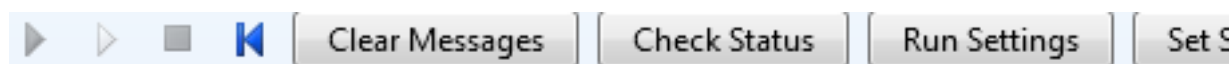
Όνομα ρεύματος	Τοποθέτηση	Όνομα ρεύματος	Τοποθέτηση
NG-F	Είσοδος E-102	FTS-IN	Μεταξύ MIX-2, FTS
NG-1	Μεταξύ E-102, MIX-1	FTS-OUT	Μεταξύ FTS, E-109
H2O-F	Είσοδος E-109	FTS-1	Μεταξύ E-109, E-107
H2O-PH	Μεταξύ E-109, E-103	FTS-2	Μεταξύ E-107, V-102
H2O-1	Μεταξύ E-103, MIX-1	B-102	Μεταξύ V-102, DECANTER
CO2-F	Είσοδος E-101	T-102	Μεταξύ V-102, E-108
CO2-1	Μεταξύ E-101, MIX-2	T102-1	Μεταξύ E-108, V-103
MIX	Μεταξύ MIX-1, E-110	B-103	Μεταξύ V-103, DECANTER
PRE-IN	Μεταξύ E-110, PRE-REF	C5+	Έξοδος DECANTER
PRE-OUT	Μεταξύ PRE-REF, E-105	WW-2	Έξοδος DECANTER
REF-IN	Μεταξύ E-105, REF	T-103	Μεταξύ V-103, VALVE
REF-OUT	Μεταξύ REF, E-110	T103-1	Μεταξύ VALVE, PSA
REF-1	Μεταξύ E-110, E-104	OLEFINS	Έξοδος PSA
REF-2	Μεταξύ E-104, V-101	REC	Μεταξύ PSA, SPLIT1
WW-1	Έξοδος V-101	VENT	Έξοδος SPLIT1
SYNGAS	Μεταξύ V-101, C-101	REC-AV	Μεταξύ SPLIT1, SPLIT2
SYN-1	Μεταξύ C-101, E-106	REC-FTS	Μεταξύ SPLIT2, V-101
SYN-2	Μεταξύ E-106, MIX-2	REC-REF	Μεταξύ SPLIT2, MIX-1

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΠΙΛΥΣΗΣ ΠΡΟΣΟΜΟΪΩΣΗΣ GTL ΔΙΑΤΑΞΗΣ

6.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΕΠΙΛΥΣΗΣ

Εφόσον έχει γίνει καθορισμός των ρευμάτων τροφοδοσίας, των μπλοκ και των συνθηκών λειτουργίας τους, υπάρχουν πλέον όλα τα απαραίτητα δεδομένα για την επίλυση των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας, προς υπολογισμό των ρευμάτων ροής των προϊόντων. Το Aspen Plus επιλύει σειριακά τα ισοζύγια σε κάθε μπλοκ μιας ακολουθίας, την οποία δημιουργεί το ίδιο το πρόγραμμα και συνδέεται άμεσα με τη διαδρομή που ακολουθούν τα ρεύματα υλικών από τη τροφοδοσία μέχρι την έξοδο των προϊόντων και πίσω, λόγω της ανακύκλωσης. Υπάρχει δυνατότητα επέμβασης στη σειρά επίλυσης των μπλοκ εντός της ακολουθίας από τον χρήστη, αλλά στη προκειμένη περίπτωση δεν συμβαίνει κάτι τέτοιο. Η ακολουθία αυτή επιλύεται στα πλαίσια μιας επαναλαμβανόμενης προγραμματιστικής ρουτίνας, ονόματι \$SOLVER01, η οποία επαναλαμβάνεται επί ενός σαφώς ορισμένου αριθμού επαναλήψεων. Στο Σχήμα 41. φαίνεται η σειρά επίλυσης των μπλοκ στην ακολουθία της προκειμένης GTL διάταξης. Εφόσον οι διεργασίες του κάθε μπλοκ είναι ορισμένες με τέτοιο τρόπο, ώστε να είναι φυσικά εφικτές και σε συμφωνία με τη θερμοδυναμική μέθοδο που επιλέχθηκε, η ρουτίνα \$SOLVER01 τελικά συγκλίνει (Σχήμα 42) και τα αποτελέσματα για όλα τα ρεύματα της διάταξης είναι διαθέσιμα στη καρτέλα των αποτελεσμάτων (Results tab).



```
Block: MIX-1      Model: MIXER
Block: E-110     Model: HEATX
Block: E-104     Model: HEATERut specifications ...
```

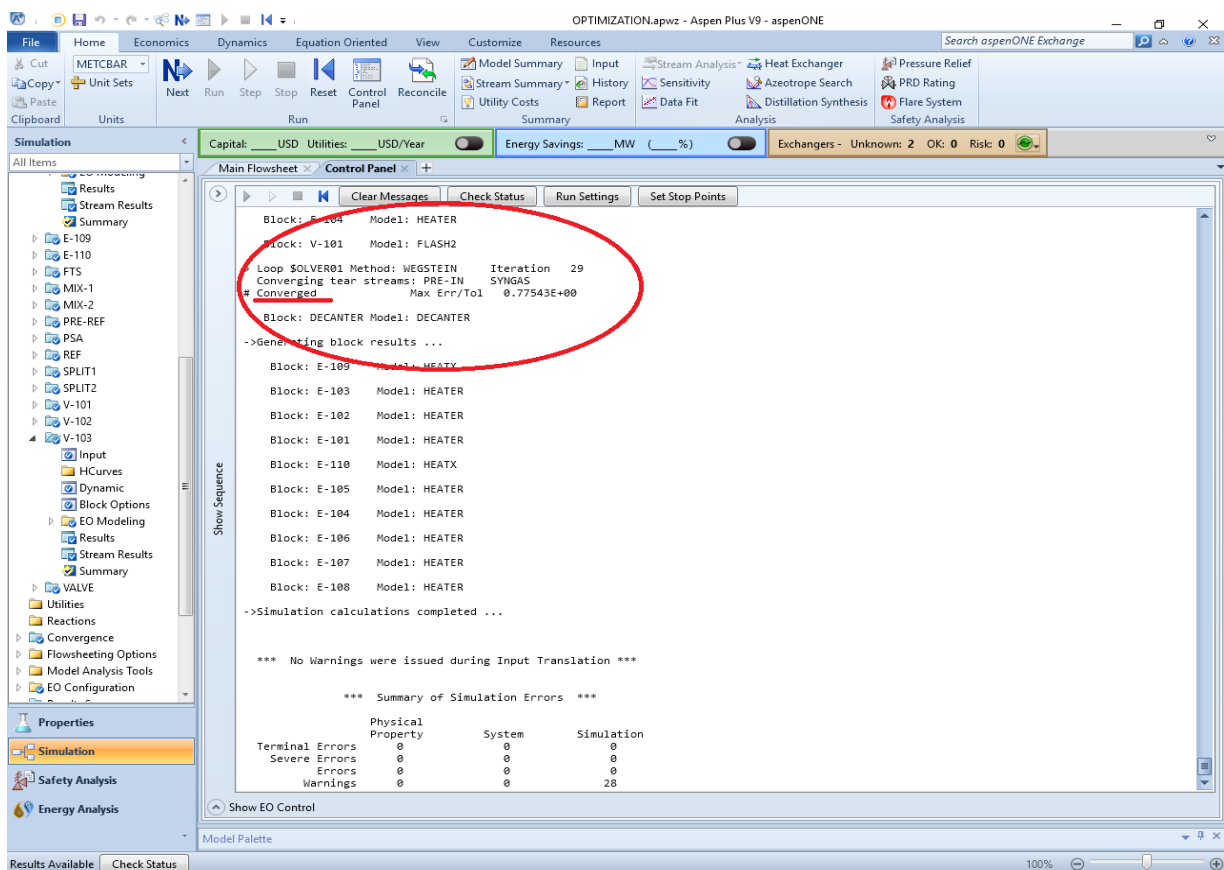
Flowsheet Analysis :

```
Block $SOLVER01 (Method: WEGSTEIN) has been defined to converge
streams: PRE-IN      SYNGAS
```

```
COMPUTATION ORDER FOR THE FLOWSHEET:
E-101 E-102
$SOLVER01 PRE-REF E-105 REF C-101 E-106 MIX-2 FTS E-109
| E-107 V-102 E-108 V-103 VALVE PSA SPLIT1 SPLIT2 E-103
| MIX-1 E-110 E-104 V-101
(RETURN $SOLVER01)
DECANTER
```

->Calculations begin ...

Σχήμα 41. Ακολουθία επίλυσης των μπλοκ της διάταξης, εντός της ρουτίνας \$SOLVER01.



Σχήμα 42. Μήνυμα σύγκλισης της ρουτίνας \$SOLVER01

6.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στα Σχήματα 43,45 και 47 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των φυσικών χαρακτηριστικών, τα ενεργειακά περιεχόμενα και οι γραμμομοριακές ροές των ρευμάτων, για τις μονάδες αναμόρφωσης και FTS, διαχωρισμού προϊόντων και ανακύκλωσης αντίστοιχα. Τα Σχήματα 44,46 και 48 αναγράφουν τις γραμμομοριακές ροές του κάθε συστατικού ξεχωριστά, των ρευμάτων ροής υλικών των Σχημάτων 43,45 και 47 αντίστοιχα. Από την ανάλυση της ροής εξόδου του προαναμορφωτή στο Σχήμα 44, παρατηρούμε πως οι γραμμομοριακές ροές των C_2H_6 , C_3H_8 , C_3H_6 , C_4H_{10} και $C_{12}H_{26}$ είναι μηδενικές, γεγονός που αποδεικνύει την επιτυχημένη αναγωγή των υδρογονανθράκων πλην του CH_4 . Από το ίδιο σχήμα, λαμβάνουμε επίσης και τις γραμμομοριακές ροές των συστατικών του ρεύματος εισόδου στον αντιδραστήρα της Fischer-Tropsch Synthesis, οι οποίες είναι 107.313kmol/hr για το CO , 166.128kmol/hr για το CO_2 και 747.616kmol/hr για το H_2 . Συνεπώς, οι αναλογίες $H_2/(2CO + 3CO_2)$ και $CO_2/(CO_2 + CO)$ υπολογίζονται στη τιμή 1.0485 και 0.6075 αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά αποκλίνουν μεν από τα επιδιωκόμενα, η απόκλιση τους όμως είναι αρκετά μικρή ώστε να θεωρηθούν σωστά στα πλαίσια του παρόντος έργου. Στο Σχήμα 49 εκτίθενται

τα μαζικά κλάσματα του κάθε συστατικού των ρευμάτων των υγρών και αερίων προϊόντων. Στο αέριο ρεύμα προϊόντων έχει δοθεί ιδανικό κλάσμα ολεφινών ίσο με τη μονάδα, το οποίο είναι αρκετά κοντά στα πρακτικά αποτελέσματα πειραματικών διαχωρισμών με PSA της βιβλιογραφίας [68]. Το ρεύμα των υγρών υδρογονανθράκων βλέπουμε πως αποτελείται κατά 99.1551% από δωδεκάνιο, το οποίο όπως είπαμε αντιπροσωπεύει όλα τα μόρια υδρογονανθράκων με πέντε ή περισσότερα άτομα άνθρακα. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τα συνήθη ποσοστά καθαρότητας των προϊόντων από διεργασίες διαχωρισμού με ηλεκτροστατική συγχώνευση σταγονιδίων, που λαμβάνουμε από τη βιβλιογραφία [64]. Οι γραμμομοριακές ροές των ρευμάτων των προϊόντων είναι 9.63889kmol/hr για το ρεύμα των υγρών υδρογονανθράκων και 0.073159kmol/hr για το ρεύμα των ολεφινών· αποτελέσματα που προσεγγίζουν αριθμητικά, αυτά αντίστοιχης διάταξη της βιβλιογραφίας [57].

	Units	MIX	PRE-IN	PRE-OUT	REF-IN	REF-OUT	SYN-1	FTS-IN	FTS-OUT
Description									
From		MIX-1	E-110	PRE-REF	E-105	REF	C-101	MIX-2	FTS
To		E-110	PRE-REF	E-105	REF	E-110	E-106	FTS	E-109
Stream Class		CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN
Maximum Relative Error			7,75431e-05						
Cost Flow	\$/hr								
- MIXED Substream									
Phase		Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Temperature	C	152,629	550	550	850	850	65,5474	300,004	300
Pressure	bar	6,01325	6,01325	6,01325	6,01325	6,01325	11,0133	11,0133	11,0133
Molar Vapor Fraction		1	1	1	1	1	1	1	1
Molar Liquid Fraction		0	0	0	0	0	0	0	0
Molar Solid Fraction		0	0	0	0	0	0	0	0
Mass Vapor Fraction		1	1	1	1	1	1	1	1
Mass Liquid Fraction		0	0	0	0	0	0	0	0
Mass Solid Fraction		0	0	0	0	0	0	0	0
Molar Enthalpy	kcal/mol	-40,2159	-36,2222	-30,7245	-27,4471	-11,6873	-15,3547	-15,5227	-25,4563
Mass Enthalpy	kcal/kg	-2360	-2125,64	-1998,8	-1785,59	-1068,11	-1306,95	-1233,03	-1564,7
Molar Entropy	cal/mol-K	-10,1823	-3,63595	-0,449077	2,93602	10,1914	-1,35201	2,8951	-3,12275
Mass Entropy	cal/gm-K	-0,597528	-0,213369	-0,029215	0,191005	0,931403	-0,11508	0,22997	-0,191944
Molar Density	kmol/cum	0,172863	0,0879647	0,0878609	0,064345	0,0643238	0,390245	0,230304	0,230983
Mass Density	kg/cum	2,94569	1,49898	1,35055	0,989077	0,703829	4,58478	2,8993	3,75788
Enthalpy Flow	Gcal/hr	-16,1423	-14,5393	-13,6718	-12,2134	-7,30589	-16,6444	-17,2766	-21,9239
Average MW		17,0406	17,0406	15,3715	15,3715	10,942	11,7485	12,5891	16,2691
↑ Mole Flows	kmol/hr	401,392	401,392	444,98	444,98	625,116	1083,99	1112,99	861,236

Σχήμα 43. Φυσικά/ενεργειακά χαρακτηριστικά ρευμάτων μονάδων αναμόρφωσης και FTS

	Units	MIX	PRE-IN	PRE-OUT	REF-IN	REF-OUT	SYN-1	FTS-IN	FTS-OUT
Molar Entropy	cal/mol-K	-10,1823	-3,63595	-0,449077	2,93602	10,1914	-1,35201	2,8951	-3,12275
Mass Entropy	cal/gm-K	-0,597528	-0,213369	-0,029215	0,191005	0,931403	-0,11508	0,22997	-0,191944
Molar Density	kmol/cum	0,172863	0,0879647	0,0878609	0,064345	0,0643238	0,390245	0,230304	0,230983
Mass Density	kg/cum	2,94569	1,49898	1,35055	0,989077	0,703829	4,58478	2,8993	3,75788
Enthalpy Flow	Gcal/hr	-16,1423	-14,5393	-13,6718	-12,2134	-7,30589	-16,6444	-17,2766	-21,9239
Average MW		17,0406	17,0406	15,3715	15,3715	10,942	11,7485	12,5891	16,2691
- Mole Flows	kmol/hr	401,392	401,392	444,98	444,98	625,116	1083,99	1112,99	861,236
CO	kmol/hr	0,72414	0,72414	5,26094	5,26094	100,796	107,313	107,313	8,04846
CO2	kmol/hr	13,1471	13,1471	31,1345	31,1345	25,6671	137,128	166,128	137,887
CH4	kmol/hr	108,923	108,923	99,4789	99,4789	9,41087	56,6587	56,6587	58,3733
C2H6	kmol/hr	2,7225	2,7225	0	0	0	0	0	0
C3H8	kmol/hr	0,794669	0,794669	0	0	0	5,19182	5,19182	6,45753
C3H6	kmol/hr	1,4566	1,4566	0	0	0	13,1094	13,1094	16,364
C4H10	kmol/hr	0,1089	0,1089	0	0	0	0	0	0
C12H26	kmol/hr	0,0371032	0,0371032	0	0	0	0,333925	0,333925	9,68646
H2	kmol/hr	40,6773	40,6773	116,815	116,815	381,552	747,616	747,616	452,029
N2	kmol/hr	2,6847	2,6847	2,68449	2,68449	2,68449	14,1044	14,1044	14,1044
H2O	kmol/hr	230,116	230,116	189,606	189,606	105,006	2,53874	2,53874	158,287
+ Mole Fractions									
+ Mass Flows	kg/hr	6839,97	6839,97	6840	6840	6840	12735,3	14011,5	14011,5
+ Mass Fractions									
Volume Flow	cum/hr	2322,02	4563,1	5064,6	6915,53	9718,27	2777,73	4832,72	3728,57

Σχήμα 44. Γραμμομοριακές ροές συστατικών των ρευμάτων αναμόρφωσης και FTS

	Units	FTS-2	T-102	B-102	T-103	B-103	T103-1	C5+	OLEFINS
Description									
From		E-107	V-102	V-102	V-103	V-103	VALVE	DECANTER	PSA
To		V-102	E-108	DECANTER	VALVE	DECANTER	PSA		
Stream Class		CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN
Maximum Relative Error									
Cost Flow	\$/hr								
- MIXED Substream									
Phase		Mixed	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor
Temperature	C	20	20	20	71,2	71,2	69,9679	30	70
Pressure	bar	11,0133	11,0133	11,0133	11,0133	11,0133	1,01325	1,01325	0,101325
Molar Vapor Fraction		0,817738	1	0	1	0	1	0	1
Molar Liquid Fraction		0,182262	0	1	0	1	0	1	0
Molar Solid Fraction		0	0	0	0	0	0	0	0
Mass Vapor Fraction		0,798169	1	0	1	0	1	0	1
Mass Liquid Fraction		0,201831	0	1	0	1	0	1	0
Mass Solid Fraction		0	0	0	0	0	0	0	0
Molar Enthalpy	kcal/mol	-30,0623	-21,4239	-68,8195	-20,3389	-77,6081	-20,3389	-82,4289	5,56464
Mass Enthalpy	kcal/kg	-1847,82	-1349,13	-3819,94	-1473,75	-477,322	-1473,75	-498,692	132,238
Molar Entropy	cal/mol-K	-14,7722	-9,04872	-40,4511	-4,28184	-274,303	0,456197	-290,06	-27,1131
Mass Entropy	cal/gm-K	-0,90799	-0,569827	-2,2453	-0,31026	-1,68708	0,0330558	-1,75485	-0,644313
Molar Density	kmol/cum	0,555318	0,454935	55,4387	0,384642	4,33369	0,0355182	4,46141	0,003555
Mass Density	kg/cum	9,03452	7,22426	998,776	5,30838	704,617	0,490182	737,427	0,149597
Enthalpy Flow	Gcal/hr	-25,8908	-15,0881	-10,8027	-14,1239	-0,763677	-14,1239	-0,794523	0,000407103
Average MW		16,2691	15,8798	18,0159	13,8008	162,59	13,8008	165,29	42,0806
+ Mole Flows	kmol/hr	861,236	704,265	156,971	694,425	9,84017	694,425	9,63889	0,073159

Σχήμα 45. Φυσικά/ενεργειακά χαρακτηριστικά ρευμάτων μονάδας διαχωρισμού

	Units	FTS-2	T-102	B-102	T-103	B-103	T103-1	C5+	OLEFINS
Molar Density	kmol/cum	0,555318	0,454935	55,4387	0,384642	4,33369	0,0355182	4,46141	0,003555
Mass Density	kg/cum	9,03452	7,22426	998,776	5,30838	704,617	0,490182	737,427	0,149597
Enthalpy Flow	Gcal/hr	-25,8908	-15,0881	-10,8027	-14,1239	-0,763677	-14,1239	-0,794523	0,000407103
Average MW		16,2691	15,8798	18,0159	13,8008	162,59	13,8008	165,29	42,0806
- Mole Flows	kmol/hr	861,236	704,265	156,971	694,425	9,84017	694,425	9,63889	0,073159
CO	kmol/hr	8,04846	8,04846	1,20927e-06	8,046	0,00246005	8,046	0,00245942	0
CO2	kmol/hr	137,887	137,883	0,00364358	137,609	0,273546	137,609	0,27443	0
CH4	kmol/hr	58,3733	58,3732	0,000104313	58,3311	0,0420552	58,3311	0,000137671	0
C2H6	kmol/hr	0	0	0	0	0	0	0	0
C3H8	kmol/hr	6,45753	6,45753	1,1178e-06	6,40966	0,0478739	6,40966	0,0151381	0
C3H6	kmol/hr	16,364	16,364	1,2395e-05	16,2576	0,106477	16,2576	0,00959141	0,073159
C4H10	kmol/hr	0	0	0	0	0	0	0	0
C12H26	kmol/hr	9,68646	9,68646	1,59854e-20	0,412257	9,2742	0,412257	9,2742	0
H2	kmol/hr	452,029	452,028	0,000147793	451,97	0,0586464	451,97	0,058539	0
N2	kmol/hr	14,1044	14,1044	2,63012e-06	14,1	0,00439821	14,1	0,00439678	0
H2O	kmol/hr	158,287	1,31989	156,967	1,28938	0,0305117	1,28938	1,57939e-06	0
+ Mole Fractions									
+ Mass Flows	kg/hr	14011,5	11183,6	2827,96	9583,65	1599,92	9583,65	1593,21	3,07858
+ Mass Fractions									
Volume Flow	cum/hr	1550,89	1548,06	2,83143	1805,38	2,27062	19551,2	2,1605	20,5792

Σχήμα 46. Γραμμομοριακές ροές συστατικών των ρευμάτων της μονάδας διαχωρισμού

	Units	WW-1	WW-2	REC	VENT	REC-AV	REC-FTS	REC-REF
Description								
From		V-101	DECANTER	PSA	SPLIT1	SPLIT1	SPLIT2	SPLIT2
To				SPLIT1		SPLIT2	V-101	MIX-1
Stream Class		CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN
Maximum Relative Error								
Cost Flow	\$/hr							
- MIXED Substream								
Phase		Liquid	Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Temperature	C	15	30	70	70	70	70	70
Pressure	bar	6,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325
Molar Vapor Fraction		0	0	1	1	1	1	1
Molar Liquid Fraction		1	1	0	0	0	0	0
Molar Solid Fraction		0	0	0	0	0	0	0
Mass Vapor Fraction		0	0	1	1	1	1	1
Mass Liquid Fraction		1	1	0	0	0	0	0
Mass Solid Fraction		0	0	0	0	0	0	0
Molar Enthalpy	kcal/mol	-68,9187	-68,5523	-20,3414	-20,3414	-20,3414	-20,3414	-20,3414
Mass Enthalpy	kcal/kg	-3825,53	-3800,97	-1474,24	-1474,24	-1474,24	-1474,24	-1474,24
Molar Entropy	cal/mol-K	-40,7854	-39,7753	0,459548	0,459548	0,459548	0,459548	0,459548
Mass Entropy	cal/gm-K	-2,26391	-2,2054	0,0333057	0,0333057	0,0333057	0,0333057	0,0333057
Molar Density	kmol/cum	55,7052	54,7671	0,0355149	0,0355149	0,0355149	0,0355149	0,0355149
Mass Density	kg/cum	1003,55	987,749	0,49003	0,49003	0,49003	0,49003	0,49003
Enthalpy Flow	Gcal/hr	-7,13391	-10,7745	-14,1241	-14,1241	-12,7117	-11,4405	-1,27117
Average MW		18,0155	18,0355	13,7979	13,7979	13,7979	13,7979	13,7979
+ Mole Flows	kmol/hr	103,512	157,172	694,352	69,4352	624,917	562,425	62,4917

Σχήμα 47. Φυσικά/ενεργειακά χαρακτηριστικά ρευμάτων ανακύκλωσης και παραπροϊόντων

	Units	WW-1	WW-2	REC	VENT	REC-AV	REC-FTS	REC-REF
▶ Molar Density	kmol/cum	55,7052	54,7671	0,0355149	0,0355149	0,0355149	0,0355149	0,0355149
▶ Mass Density	kg/cum	1003,55	987,749	0,49003	0,49003	0,49003	0,49003	0,49003
▶ Enthalpy Flow	Gcal/hr	-7,13391	-10,7745	-14,1241	-1,41241	-12,7117	-11,4405	-1,27117
▶ Average MW		18,0155	18,0355	13,7979	13,7979	13,7979	13,7979	13,7979
▶ - Mole Flows	kmol/hr	103,512	157,172	694,352	69,4352	624,917	562,425	62,4917
▶ CO	kmol/hr	3,06345e-06	1,83139e-06	8,046	0,8046	7,2414	6,51726	0,72414
▶ CO2	kmol/hr	0,000805825	0,00276004	137,609	13,7609	123,848	111,464	12,3848
▶ CH4	kmol/hr	2,01568e-05	0,0420219	58,3311	5,83311	52,498	47,2482	5,2498
▶ C2H6	kmol/hr	0	0	0	0	0	0	0
▶ C3H8	kmol/hr	1,67958e-07	0,0327369	6,40966	0,640966	5,76869	5,19182	0,576869
▶ C3H6	kmol/hr	1,93652e-06	0,0968984	16,1844	1,61844	14,566	13,1094	1,4566
▶ C4H10	kmol/hr	0	0	0	0	0	0	0
▶ C12H26	kmol/hr	2,87933e-22	1,51226e-18	0,412257	0,0412257	0,371032	0,333928	0,0371032
▶ H2	kmol/hr	4,71209e-05	0,000255207	451,97	45,197	406,773	366,096	40,6773
▶ N2	kmol/hr	4,98265e-07	4,05787e-06	14,1	1,41	12,69	11,421	1,269
▶ H2O	kmol/hr	103,511	156,997	1,28938	0,128938	1,16044	1,0444	0,116044
▶ + Mole Fractions								
▶ + Mass Flows	kg/hr	1864,82	2834,67	9580,57	958,057	8622,52	7760,27	862,252
▶ + Mass Fractions								
▶ Volume Flow	cum/hr	1,85821	2,86983	19551	1955,1	17595,9	15836,3	1759,59

Σχήμα 48. Γραμμομοριακές ροές συστατικών των ρευμάτων ανακύκλωσης και των παραπροϊόντων

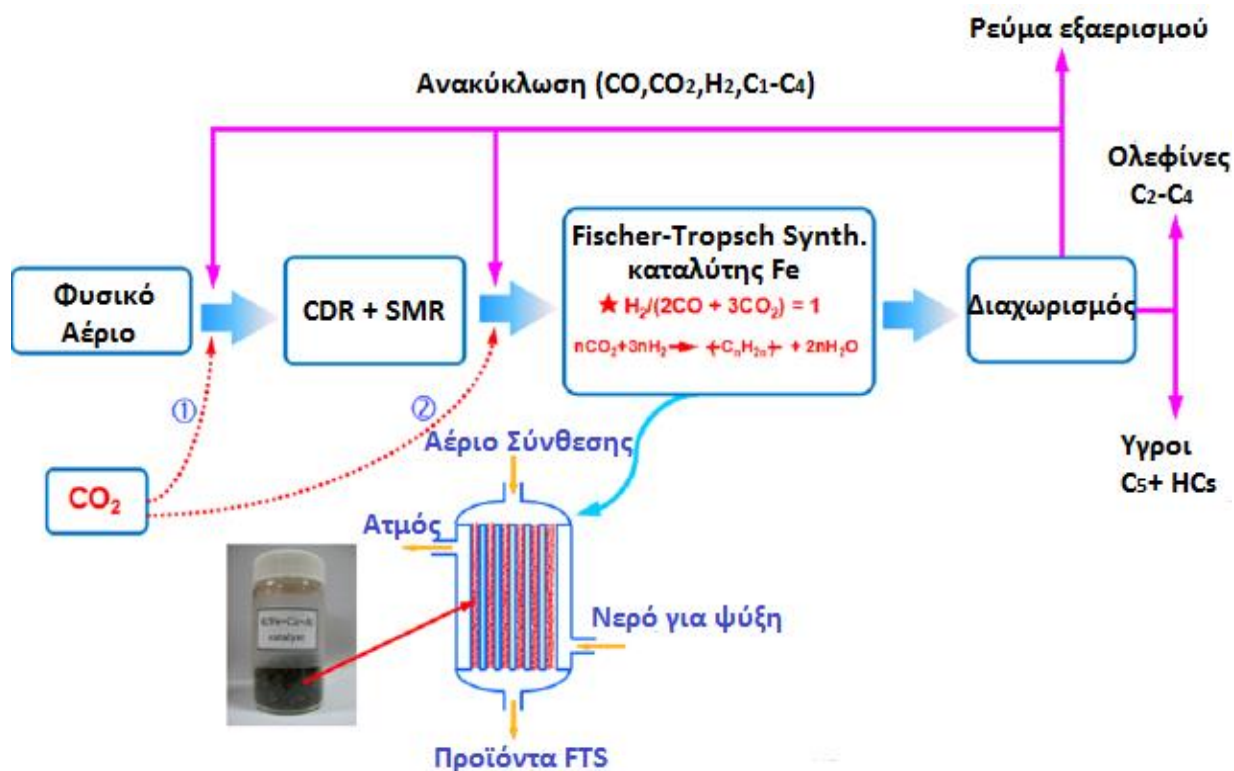
	C5+	OLEFINS
CO	4,32393e-05	0
CO2	0,00758065	0
CH4	1,38627e-06	0
C2H6	0	0
C3H8	0,000418989	0
C3H6	0,000253333	1
C4H10	0	0
C12H26	0,991551	0
H2	7,40689e-05	0
N2	7,73086e-05	0
H2O	1,7859e-08	0
Volume Flow	2,1605	20,5792

Μαζικά κλάσματα συστατικών ↑

Σχήμα 49. Μαζικά κλάσματα συστατικών των ρευμάτων των προϊόντων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 7
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στοχεύοντας στην αποτελεσματική χρήση των αερίων του θερμοκηπίου, προτάθηκε μια διάταξη μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα, κυρίως σε αέριες ολεφίνες και υγρούς υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους. Η προτεινόμενη διάταξη, συνδυάζοντας τις μεθόδους ξηρής και υγρής αναμόρφωσης του μεθανίου, καθώς και το σύνολο των αντιδράσεων της Fischer-Tropsch Synthesis υπό τη δράση καταλύτη σιδήρου, πράγματι επιτυγχάνει τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον, τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στις διάφορες διεργασίες, όπως για παράδειγμα τα μέταλλα των καταλυτών, επιλέχθηκαν μετά από διεξοδική μελέτη της συμπεριφοράς τους κάτω από τις προβλεπόμενες συνθήκες και πάντα στοχεύοντας στη καλύτερη μετατροπή των αντιδρώντων. Τέλος, αναλύοντας το πρόβλημα του θερμοκηπίου και εντάσσοντάς το στα δεδομένα της σημερινής πραγματικότητας, συμπεραίνει κανείς τα μεγάλα οφέλη που προσφέρει η εκμετάλλευση των ρύπων σε διατάξεις όπως η προτεινόμενη. Η προστασία του περιβάλλοντος αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που έχει κλιθεί να αντιμετωπίσει ποτέ ο άνθρωπος, επομένως κάθε τεχνολογία που συμβάλει στη διασφάλισή της, αλλά επιφέρει και άλλου είδους οφέλη, όπως η παραγωγή χημικών και καύσιμων προϊόντων στη προκειμένη περίπτωση, δε μπορεί παρά να αποτελέσει πόλο έλξης της επιστημονικής έρευνας και ανάπτυξης.



Σχήμα 50. Διαδικασία μετατροπής του CO₂ σε χρήσιμα προϊόντα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 8

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. UNFCCC, United Nations Climate Change ,UNFCCC Website
- [2] Data from Dr. Pieter Tans and Dr. Ralph Keeling, Scripps Institution of Oceanography website
- [3]. UNFCCC, United Nations Conference on Environment & Development Rio de Janeiro, AGENDA 21, 1992
- [4] UNFCCC, Kyoto Protocol To The United Nations Framework Convention On Climate Change, 1997
- [5]. UNFCCC and the United Nations, Paris Agreement, 2015
- [6]. L. Tak, Paris Agreement, Wikimedia Commons - the free media repository, 2016
- [7]. European Commission, Carbon Capture and Geological Storage, Ec.europa.eu, 2013
- [8]. Xiaozhi Lim, How To Make The Most Of Carbon Dioxide, Nature 628 Vol 526, 2015
- [9]. CO₂ Chem, An EPSRC Grand Challenge Network Website, Carbon Dioxide Utilization Network
- [10]. Russell Poldrack, Martha Farah, Nature Volume 526 Issue 7573, 306–307, 2015
- [11]. Aresta, M, Dibenedetto, A, Angelini, A, The Changing Paradigm in CO₂ Utilization, Journ. CO₂ Util. 3–4, 65–73, 2013
- [12]. Henriette Naims, Economics of carbon dioxide capture and utilization—a supply and demand perspective, Environ. Sci. Pollut. Res, 2016
- [13]. Kopyscinski, Jan, Schildhauer, Tilman J, Biollaz, Serge M. A, Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009,.Fuel. 89 (8) Pages 1763–1783, 2010
- [14]. Beychok, M.R, Process and environmental technology for producing SNG and liquid fuels, U.S. EPA report EPA-660/2-75-011, 1975
- [15]. Clarke Energy, Syngas Cogeneration / Combined Heat & Power, Clarke Energy Website, 2016
- [16]. Juliana Ferreira de Brito, Felipe Fantinato Hundari, Maria Valnice Boldrin Zanoni, Photoelectrocatalytic performance of nanostructured p-n junction NtTiO₂/NsCuO electrode in

the selective conversion of CO₂ to methanol at low bias potentials, *Journal of CO₂ Utilization*, Volume 24 Pages 81-88, 2018

[17]. U.S. Energy Information Administration, US Fuel Supply Statistics Chart, Independent Statistics & Analysis website, 2018

[18]. Yo Han Choia, Youn Jeong Jangb, Hunmin Parkb, Won Young Kimb, Young Hye Leeb, Sun Hee Choic, Jae Sung Leed, Carbon dioxide Fischer-Tropsch synthesis: A new path to carbon-neutral fuels, *Applied Catalysis B: Environmental* Volume 202 Pages 605–610, 2017

[19]. W. and S. Wang, X. Ma, J. Gong, Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide, *Chem. Soc. Rev.* 40 Pages 3703–3727, 2011

[20]. Burtron H. Davis, Overview of reactors for liquid phase Fischer–Tropsch synthesis, *Catalysis Today* 71 Pages 249–300, 2002

[21]. R. Krishna, S.T. Sie, Design and scale-up of the Fischer–Tropsch bubble column slurry reactor, *Fuel Processing Technology* 64 Pages 73–105, 2000

[22]. P.L. Spath and D.C. Dayton, Preliminary Screening-Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas, 2003

[23]. Chufu Li, Modeling and optimization of industrial Fischer-Tropsch synthesis with the slurry bubble column reactor and iron-based catalyst, *Chinese Journal Of Chemical Engineering*, 2018

[24]. A. Steynberg and M. Dry, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Chapter 2: Fischer-Tropsch Reactors 152, 2004

[25]. Yanli Wu, Jie Feng, Wenying Li, Development of Integrated High Temperature and Low Temperature Fischer-Tropsch System for High Value Chemicals Coproduction, *Energy Procedia* 142 Pages 1259–1266, 2017

[26]. Matthew J. Bradleya, Ramagopal Ananthb, Heather D. Willauer, Jeffrey W. Baldwin, Dennis R. Hardy, Felice DiMasciof, Frederick W. Williams, The role of catalyst environment on CO₂ hydrogenation in a fixed-bed reactor, *Journal of CO₂ Utilization*, 2017

[27]. Schulz H, Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis, *Appl Catal A: Gen* 186 Pages 3–12, 1999

- [28]. Nonam Park, Jeong-Rang Kim, Yeonshick Yo, Jinsuk Lee, Myung-June Park, Modeling of a pilot-scale fixed-bed reactor for iron-based Fischer–Tropsch synthesis: Two-dimensional approach for optimal tube diameter, *Fuel* 122 Pages 229–235, 2014
- [29]. Carlo Giorgio Visconti, Michela Martinelli, Leonardo Falbo, Laura Fratolocchi, Luca Lietti, CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over Co and Fe-based Fischer-Tropsch catalysts, *Catalysis Today* 277 Pages 161–170, 2016
- [30]. Thomas Riedel, Michael Claeys, Hans Schulz, Georg Schaub, Sang-Sung Nam, Ki-Won Jun, Myoung-Jae Choi, Gurram Kishan, Kyu-Wan Lee, Comparative study of Fischer–Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas using Fe- and Co-based catalysts, *Applied Catalysis A: General* 186 Pages 201–213, 1999
- [31]. Carlo Giorgio Visconti, Luca Lietti, Enrico Tronconi, Pio Forzatti, Roberto Zennaro, Elisabetta Finocchio, Fischer–Tropsch synthesis on a Co/Al₂O₃ catalyst with CO₂ containing syngas, *Applied Catalysis A: General* 355 Pages 61–68, 2009
- [32]. Gordon D. Weatherbee and Calvin H. Bartholomew, Hydrogenation of CO₂ on Group VIII Metals IV. Specific Activities and Selectivities of Silica-Supported Co, Fe, and Ru, *Journal Of Catalysis* 87 Pages 352-362, 1984
- [33]. Ercument Zacli and John L. Falconer, Carbon Dioxide Adsorption and Methanation on Ruthenium, *Journal Of Catalysis* 69 pages 1-8, 1981
- [34]. Rhodri E. Owena, Pawel Plucinskib, Davide Mattiab, Laura Torrente-Murcianoc, Valeska P. Tingb, Matthew D. Jonesa, Effect of support of Co-Na-Mo catalysts on the direct conversion of CO₂ to hydrocarbons, *Journal of CO₂ Utilization* 16 Pages 97–103, 2016
- [35]. Muthu Kumaran Gnanamani, Gary Jacobs, Robert A. Keogh, Wilson D. Shafer, Dennis E. Sparks, Shelley D. Hopps, Gerald A. Thomas, Burtron H. Davis, *Applied Catalysis A: General* Fischer-Tropsch synthesis: Effect of pretreatment conditions of cobalt on activity and selectivity for hydrogenation of carbon dioxide, *Applied Catalysis A: General* 499 Pages 39–46, 2015
- [36]. M. Iglesias, R. Edzang, G. Schaub, Journal Combinations of CO/CO₂ reactions with Fischer–Tropsch synthesis. *Catalysis Today* 215 Pages 194–200, 2013

- [37]. Hisanori Ando, Yasuyuki Matsumura, Yoshie Souma, A comparative study on hydrogenation of carbon dioxide and carbon monoxide over iron catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* Volume 154, Issues 1–2, 20 Pages 23–29, 2000
- [38]. T. Herranz, S. Rojas, F. J. Pérez - Alonso, M. Ojeda, P. Terreros, J. L. G. Fierro, Hydrogenation of carbon oxides over promoted Fe-Mn catalysts prepared by the microemulsion methodology, *Applied Catalysis A: General* Volume 311, 1 Pages 66–75, 2006
- [39]. Michela Martinelli, Carlo Giorgio Viscontia, Luca Liettia, Pio Forzattia, Claudia Bassanob, Paolo Deianab, Reactivity on Fe–Zn–Cu–K CO₂ Fischer–Tropsch synthesis catalysts with different K-loadings, *Catalysis Today* 228 Pages 77–88, 2014
- [40]. Jingjuan Wang, Zhenya You, Qinghong Zhang, Weiping Deng, Ye Wang, *Catalysis Today* Synthesis of lower olefins by hydrogenation of carbon dioxide over supported iron catalysts, *Catalysis Today* 215 Pages 186–193, 2013
- [41]. Hirsra M. Torres Galvis, Johannes H. Bitter, Thomas Davidian, Matthijs Ruitenbeek, A. Iulian Dugulan, and Krijn P. de Jong, Iron Particle Size Effects for Direct Production of Lower Olefins from Synthesis Gas, *Journal of American Chemical Society* 134 Pages 16207–16215, 2012
- [42]. Qinghong Zhang, Weiping Deng, Ye Wang, Recent advances in understanding the key catalyst factors for Fischer-Tropsch synthesis, *Journal of Energy Chemistry* 22 Pages 27–38, 2013
- [43]. You Zhenya, Deng Weiping, Zhang Qinghong, Wang Ye, Hydrogenation of carbon dioxide to light olefins over non supported iron catalyst, *Chinese Journal of Catalysis* 34 Pages 956–963, 2013
- [44]. Wei Chen, Zhongli Fan, Xiulian Pan and Xinhe Bao, Effect of Confinement in Carbon Nanotubes on the Activity of Fischer-Tropsch Iron Catalyst, *Journal of American Chemical Society* 130 Pages 9414–9419, 2008
- [45]. Matthias Albrechta, Uwe Rodemercka, Matthias Schneidera, Martin Bröringb, Dirk Baabeb, Evgenii V. Kondratenkoa, Unexpectedly efficient CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons over non-doped Fe₂O₃, *Applied Catalysis B: Environmental* 204 Pages 119–126, 2017

- [46]. Sirapassorn Kiatphuengporn, Pongsakorn Jantaratana, Jumras Limtrakul, Metta Chareonpanich, Magnetic field enhanced catalytic CO₂ hydrogenation and selective conversion to light hydrocarbons over Fe/MCM-41 catalysts, *Chemical Engineering Journal* 306 Pages 866–875, 2016
- [47]. Ratchprapa Sathawonga, Naoto Koizumia, Chunshan Songa, Pattarapan Prasassarakich, Light olefin synthesis from CO₂ hydrogenation over K-promoted Fe–Co bimetallic catalysts, *Catalysis Today* 251 Pages 34–40, 2015
- [48]. Thanapa Numpilaia, Thongthai Witoona, Narong Chanlekc, Wanwisa Limphirac, Giuseppe Bonurad, Metta Chareonpanicha, Jumras Limtrakul. Structure–activity relationships of Fe-Co/K-Al₂O₃ catalysts calcined at different temperatures for CO₂ hydrogenation to light olefins, *Applied Catalysis A, General* 547 Pages 219–229, 2017
- [49]. Robert W. Dorner, Dennis R. Hardy, Frederick W. Williams, Heather D. Willauer, K and Mn doped iron-based CO₂ hydrogenation catalysts: Detection of KAlH₄ as part of the catalyst's active phase, *Applied Catalysis A: General* 373 Pages 112–121, 2010
- [50]. Andrzej Kotarba, Andrzej Baranski, Stanisław Hodorowicz, Jerzy Sokołowski, Andrzej Szytuła and Leif Holmlid, Stability and excitation of potassium promoter in iron catalysts – the role of KFeO₂ and KAlO₂ phases, *Catalysis Letters* 67 Pages 129–134, 2000
- [51]. Lea R. Wintera, Elaine Gomeza, Binhang Yanb, Siyu Yaob, Jingguang G. Chen, Tuning Ni-catalyzed CO₂ hydrogenation selectivity via Ni-ceria support interactions and Ni-Fe bimetallic formation, *Applied Catalysis B: Environmental* 224 Pages 442–450, 2018
- [52]. A. Satyanarayana Reddya, Chien-Yen Chena, Chien-Cheng Chenb, Shu-Hua Chienc, Chin-Jung Linc, Kao-Hung Lind, Chih-Lei Chene, Shiuan-Chih Chang, Synthesis and characterization of Fe/CeO₂ catalysts: Epoxidation of cyclohexene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 318 Pages 60–67, 2010
- [53]. M. Al-Dossarya, Adel A. Ismail, J.L.G. Fierroa, Houcine Bouzid, S.A. Al-Sayari, Effect of Mn loading onto MnFeO nanocomposites for the CO₂ hydrogenation reaction, *Applied Catalysis B: Environmental* 165 Pages 651–660, 2015
- [54]. Ly May Chewa, Praewpilin Kangvansurab, Holger Rulanda, Hendrik J. Schultea, Christoph Somsenc, Wei Xiaa, Gunther Eggelerc, Attera Worayingyongb, Martin Muhlera, Effect of nitrogen doping on the reducibility, activity and selectivity of carbon nanotube-

supported iron catalysts applied in CO₂ hydrogenation, *Applied Catalysis A: General* 482 Pages 163–170, 2014

[55]. Bao, B. P.; El-Halwagi, M. M.; Elbashir, N. O, Simulation, integration, and economic analysis of gas-to liquid processes, *Fuel Process. Technol.* 91 Pages 703–713, 2010

[56]. J. Cross, G. Jones, M. A. Kent, An introduction to pre-reforming catalysis, *Nitrogen + Syngas* 341, 2016

[57]. Chundong Zhang, Ki-Won Jun, Kyoung-Su Ha, Yun-Jo Lee, and Seok Chang Kang, Efficient Utilization of Greenhouse Gases in a Gas-to-Liquids Process Combined with CO₂/Steam-Mixed Reforming and Fe-Based Fischer–Tropsch Synthesis, *Environ. Sci. Technol.* 48 Pages 8251–8257, 2014

[58]. Hamidreza Arandiyan and Yuan Wang, *Catalytic Production of Syngas by Methane Reforming, Synthesis and Catalysis*, 2017

[59]. Zhaolong Zhang, Xenophon E. Verykios, Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis A: General* 138 Pages 109-133, 1996

[60]. V.R. Choudhary, B.S. Uphade, A.S. Mamman, Simultaneous steam and CO₂ reforming of methane to syngas over NiO/MgO/SA-5205 in presence and absence of oxygen, *Applied Catalysis A: General*. Volume 168, Issue 1 Pages 33-46, 1998

[61]. Seok Chang Kang, Ki-Won Jun, and Yun-Jo Lee, Effects of the CO/CO₂ Ratio in Synthesis Gas on the Catalytic Behaviour in Fischer-Tropsch Synthesis Using K/Fe-Cu-Al Catalysts, *Energy and Fuels* 27 Pages 6377-6387, 2013

[62]. Spirax-Sarco Flash Tanks State supply website, Spirax-Sarco Flash Tank Diagram; Model FV-15

[63]. Kindra Snow-McGrego, *Petro Skills* John M. Campbell, *Troubleshooting Gas-Liquid Separators – Removal of Liquids from the Gas*, 2014

[64]. Nitin Nageshwar, *Coalescing Technology: An Overview*, *Chemical Engineering World* Pages 38-44, 2013

[65]. Young R. T., Kikkinides E. S, New sorbents for olefin/paraffin separations by adsorption via π -complexation, *AIChE J* 41 (3) Pages 509–517, 1995

- [66]. N. J. M. Kuipers¹, A. E. Wentink¹, A. B. de Haan¹, J. Scholtz and H. Mulder, Functionalized Solvents for Olefin Isomer Purification by Reactive Extractive Distillation, *Trans IChemE Part A* Pages 88-99, 2007
- [67]. A. Van Miltenburg, W. Zhu, F. Kapteijn and J. A. Moulijn, Adsorptive Separation Of Light Olefin/Paraffin Mixtures, *Chem. Eng. Res. and Des.* 84(A5) Pages 350-354, 2006
- [68]. Rege, S. U., Padin, J.; Yang, R. T, Olefin/paraffin separations by adsorption: π complexation vs. kinetic separation, *AIChE J.* 44 (4) Pages 799–809, 1998
- [69]. Kikkinides E. S., R. T. Yang and S. H. Cho, Concentration and Recovery of CO₂ from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 2714, 1993
- [70]. Carlos A. Grande , Frank Poplow & Alírio E. Rodrigues, Vacuum Pressure Swing Adsorption to Produce Polymer-Grade Propylene, *Separation Science and Technology* 45 Pages 1252–1259, 2010
- [71]. Chundong Zhang, Ki-Won Jun, Ruxing Gao, Geunjae Kwak, Seok Chang Kang, Efficient utilization of associated natural gas in a modular gas-to-liquids process: Technical and economic analysis, *Fuel* 176 Pages 32-39, 2016
- [72]. Aspen Tech, Aspen Physical Property System - Physical Property Methods, Version Number: V8.4, 2013