

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ CO₂ ΚΑΙ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΙΒΕΒΑΙΩΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

**ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ ΦΟΙΤΗΤΗ : ΓΟΥΛΤΙΔΗΣ ΣΑΒΒΑΣ
ΑΕΜ ΦΟΙΤΗΤΗ : 68**

Επιβλέπων: Μαρνέλλος Γεώργιος

Επόπτες:

α) Φροντιστής Ζαχαρίας

β) Σουλιώτης Εμμανουήλ

Ευχαριστίες

Η διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Γεώργιο Μαρνέλλο για την ανάθεση της συγκεκριμένου θέματος και για την βοήθεια που μου παρείχε σε κάθε πτυχή της εργασίας με τις συμβουλές του, αλλά και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε. Από τις ευχαριστίες δεν θα μπορούσα να παραλείψω τους υποψήφιους διδάκτορες κ. Γεώργιο Βαρβούτη, κ. Θανάση Λαμπρόπουλο και κ. Ευρυδίκη Μαντέλα για την υποστήριξη και με την άψογη συνεργασία στο χώρο του εργαστηρίου, καθώς με καθοδήγησαν για τα πειράματα και τη συγγραφή και έλυναν την κάθε μου απορία.

Η παρούσα διπλωματική εργασία είναι αφιερωμένη στους γονείς μου, στον αδερφό μου και στην οικογένεια μου. Τους οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ διότι με τον κόπο τους και τις θυσίες τους κατάφερα να φτάσω σε αυτό το επίπεδο εδώ και θα συνεχίσω να τους κάνω περήφανους.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία σκοπεύει στη μελέτη της υδρογόνωσης του CO₂ με την διεξαγωγή πειραμάτων σε μονάδα πιλοτικής κλίμακας με δομημένο καταλύτη νικελίου υποστηριγμένου σε νανοράβδους οξειδίου του δημητρίου και προσομοιώσεων της διεργασίας στο λογισμικό Aspen Plus. Τα πειράματα που διεξήχθησαν είχαν σκοπό τη μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς υπό μεταβλητές συνθήκες αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας εισόδου, της ταχύτητας χώρου, της γραμμομοριακής αναλογίας H₂:CO₂, ενώ πραγματοποιήθηκε και μελέτη σταθερότητας. Αρχικά, καταδείχθηκε ότι η θερμοκρασία εισόδου και η ταχύτητα χώρου είχαν επίδραση στην μετατροπή του CO₂ και στην εκλεκτικότητα ως προς CH₄ και CO, καθώς η αύξηση τους επέφερε μείωση του πρώτου μεγέθους και αύξηση του δεύτερου. Επίσης, λόγω της εξώθερμης φύσης της αντίδρασης, υπήρχε αύξηση της θερμοκρασίας στην κλίνη. Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της αναλογίας των αντιδρώντων στη μετατροπή του CO₂ και την εκλεκτικότητα. Για αναλογία H₂: CO₂ = 5:1, μετρήθηκε η μέγιστη μετατροπή του CO₂, ενώ για H₂: CO₂ = 3:1 η μικρότερη, γεγονός που σημαίνει ότι η αύξηση του ποσοστού H₂ στα αντιδρώντα βοηθάει την αντίδραση. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε μέτρηση με σταθερή ροή και θερμοκρασία σε χρόνο περίπου 75 h για να δειχθεί η σταθερότητα του καταλύτη σε πιλοτική κλίμακα, με απώτερο σκοπό την περαιτέρω κλιμάκωση της διεργασίας. Τέλος, με τη χρήση του λογισμικού Aspen Plus πραγματοποιήθηκε προσομοίωση των διεξαχθέντων πειραμάτων και εύρεση των εκάστοτε θερμοδυναμικών τιμών μετατροπής CO₂ και εκλεκτικότητας σε CO/CH₄.

Λέξεις κλειδιά : Υδρογόνωση του CO₂, Συνθετικό Φυσικό Αέριο, Πιλοτική κλίμακα, Προσομοίωση, Aspen Plus

Abstract

The present dissertation aims to study the hydrogenation of CO₂ by conducting experiments in a pilot scale unit with a structured nickel catalyst supported on cerium oxide nanorods and process simulations in Aspen Plus software. The experiments that performed, were aimed at studying the catalytic behavior under variable reaction conditions. More specifically, the effect of inlet temperature, space velocity, molar ratio H₂:CO₂ was studied, while a stability study was performed. Initially, it was shown that inlet temperature and space velocity had an affect on CO₂ conversion as well as CH₄ and CO selectivity, as their increase resulted in a decrease of the former and an increase of the latter. Also, due to the exothermic nature of the reaction , there was an increase in the temperature inside the bed. The effect of the ratio of the reactants on CO₂ conversion and selectivity was then studied. For the ratio H₂:CO₂ = 5:1, the maximum CO₂ conversion was measured while for the H₂:CO₂ = 3:1 the lowest, which means that the increase of the percentage of H₂ in the reactants, benefits the reaction. A constant flow and temperature measurement were then performed at a time of about 75 hours to show the stability of the catalyst on a pilot scale, with the goal of further scaling the process. Finally, using the Aspen Plus software, the performed experiments were simulated and the respective thermodynamic values of CO₂ conversion and CO/CH₄ selectivity were measured.

Key words : CO₂ Hydrogenation, Synthetic Natural Gas, Pilot scale unit, Simulation, Aspen Plus

Περιεχόμενα

Περίληψη	2
Abstract.....	3
Κεφάλαιο 1.....	8
1.1 Εισαγωγή.....	8
1.2 Περιορισμός του ατμοσφαιρικού CO ₂	10
1.2.1 Χρήσεις του CO ₂	11
1.2.2 Μετατροπή του CO ₂ σε χημικά και καύσιμα.....	12
1.3 Υδρογόνωση του CO ₂	13
1.3.1 Το «πράσινο» υδρογόνο	15
1.3.2 Η μετατροπή του CO ₂ σε CO.....	17
1.3.3 Διαδικασία Fischer-Tropsch	18
1.3.4 Μεθανοποίηση του CO ₂	18
1.3.4 Η θερμοδυναμική της αντίδρασης Sabatier	20
1.3.5 Οι εφαρμογές της αντίδρασης Sabatier.....	20
1.4 Σκοπός εργασίας.....	22
Κεφάλαιο 2.....	23
2.1 Προσομοιώσεις.....	23
Κεφάλαιο 3.....	27
3.1 Πειραματικό Μέρος	27
3.2 Πειραματική Διάταξη	27
3.3 Πειραματική διαδικασία	33
Κεφάλαιο 4.....	35
4.1 Παράμετροι πειραματικών αποτελεσμάτων.....	35
4.2 Επίδραση ταχύτητας χώρου.....	35
4.3 Επίδραση στοιχειομετρικής αναλογίας.....	41
4.4 Μελέτη καταλυτικής σταθερότητας	44
Κεφάλαιο 5.....	47
5.1 Συμπεράσματα.....	47
Βιβλιογραφία	49

Κατάλογος πινάκων

Εικόνα 1.1: Οι εκπομπές αερίων θερμοκηπίου ανά τομέα για το έτος 2021 [9].	10
Εικόνα 2.1: Τα συστατικά που λαμβάνουν χώρα στη διεργασία. η μεθανοποίηση και η RWGS.	23
Εικόνα 2.2: Επιλογή μεθόδου για την διεργασία.	24
Εικόνα 2.3: α) Τα ρεύματα εισόδου, b) οι μεταβλητές CO ₂ και c) οι μεταβλητές του H ₂ .	24
Εικόνα 2.4: Οι μεταβλητές του Mixer και του Preheater.	25
Εικόνα 2.5: α) Οι μεταβλητές του αντιδραστήρα και b) οι δύο αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.	25
Εικόνα 2.6: α) Οι μεταβλητές του διαχωριστή και b) οι μεταβλητές του heater.	26
Εικόνα 3.1: α) Φιάλη CO ₂ και β) Φιάλη H ₂ .	27
Εικόνα 3.2: Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για το πειραματικό μέρος.	28
Εικόνα 3.3: α) Ο εναλλάκτης θερμότητας, b) Το πάνελ της μονάδας όπου ρυθμίζονται οι θερμοκρασίες και οι ροές εισόδου και c) Το σύστημα ψύξης της μονάδας.	29
Εικόνα 3.4: Ο χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε.	30
Εικόνα 3.5: α) Οι βαλβίδες και τα Mass Flows, b) Το ρεύμα που αναμιγνύονται τα αντιδρώντα, c) ο φούρνος όπου θερμαίνεται το ρεύμα, d) Ο αντιδραστήρας, e) Ο εναλλάκτης θερμότητας και f) το δοχείο τροφοδοσίας του ψυκτικού νερού.	31

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Η αύξηση της θερμοκρασίας για το διάστημα 1880-2020 [6].....	9
Σχήμα 1.2: Λεπτομέρειες σχετικά με τις πιθανές οδούς για τη σύνθεση υδρογονανθράκων από υδρογόνωση του CO ₂ [16].....	13
Σχήμα 1.3:Αλυσιδωτή διαδικασία Power-to-Gas για παραγωγή CH ₄ [23].....	15
Σχήμα 1.4:Διάταξη αλκαλικού ηλεκτρολύτη [32].....	17
Σχήμα 2.1: Το ολικό διάγραμμα ροής.....	26
Σχήμα 2.2: Το θεωρητικό διάγραμμα ροής με τον αντιδραστήρα RGibbs.....	26
Σχήμα 3.1: Πειραματική διάταξη.....	32
Σχήμα 4.1: Μετατροπή του CO ₂ σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για WHSV= 10L · g ⁻¹ · h ⁻¹	35
Σχήμα 4.2:Η εκλεκτικότητα του CH ₄ σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για WHSV= 10L · g ⁻¹ · h ⁻¹	36
Σχήμα 4.3:Η εκλεκτικότητα του CO σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για WHSV= 10L · g ⁻¹ · h ⁻¹	36
Σχήμα 4.4:Η μετατροπή του CO ₂ σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για WHSV= 20L · g ⁻¹ · h ⁻¹	37
Σχήμα 4.5:Η εκλεκτικότητα του CH ₄ σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για WHSV= 20L · g ⁻¹ · h ⁻¹	37
Σχήμα 4.6:Η εκλεκτικότητα του CO σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για WHSV= 20L · g ⁻¹ · h ⁻¹	37
Σχήμα 4.7:Η μετατροπή του CO ₂ σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για WHSV= 30L · g ⁻¹ · h ⁻¹	38
Σχήμα 4.8:Η εκλεκτικότητα του CH ₄ σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για WHSV= 30L · g ⁻¹ · h ⁻¹	38
Σχήμα 4.9:Η εκλεκτικότητα του CO σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για WHSV= 30L · g ⁻¹ · h ⁻¹	39
Σχήμα 4.10:Οι θερμοκρασίες τεσσάρων ημερών σε συνάρτηση με το ύψος της κλίνης για WHSV= 10L · g ⁻¹ · h ⁻¹	40
Σχήμα 4.11:Οι θερμοκρασίες τεσσάρων ημερών σε συνάρτηση με το ύψος της κλίνης για WHSV= 20L · g ⁻¹ · h ⁻¹	40
Σχήμα 4.12:Οι θερμοκρασίες τεσσάρων ημερών σε συνάρτηση με το ύψος της κλίνης για WHSV= 30L · g ⁻¹ · h ⁻¹	41
Σχήμα 4.13:Η μετατροπή του CO ₂ σε συνάρτηση με την αναλογία H ₂ :CO ₂	41
Σχήμα 4.14:Η μετατροπή του CO ₂ σε συνάρτηση με την αναλογία H ₂ :CO ₂ μέσω του Aspen.....	42

Σχήμα 4.15: Οι εκλεκτικότητες των CH ₄ και CO σε συνάρτηση με την αναλογία H ₂ /CO ₂ αντίστοιχα.....	43
Σχήμα 4.16: Οι θερμοκρασίες των τριών αναλογιών σε συνάρτηση με το μήκος της κλίνης του αντιδραστήρα.....	43
Σχήμα 4.17: Η μετατροπή του CO ₂ σε συνάρτηση με τον χρόνο σε σταθερές ροές και θερμοκρασία	44
Σχήμα 4.18: Οι εκλεκτικότητες των CH ₄ και CO σε συνάρτηση με τον χρόνο σε σταθερές ροές και θερμοκρασία	45
Σχήμα 4.19: Η μετατροπή του CO ₂ σε συνάρτηση με την πίεση σε δύο σταθερές θερμοκρασίες.....	46

Κεφάλαιο 1

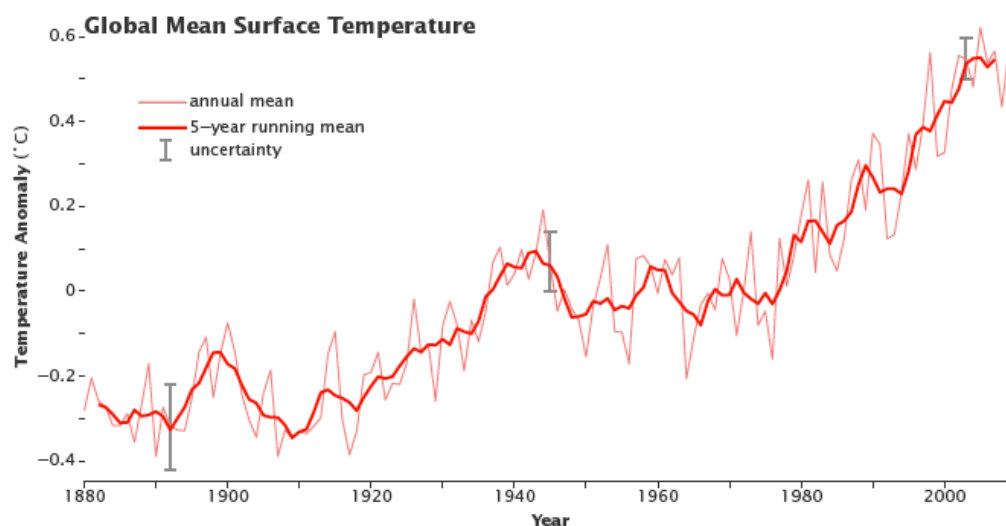
1.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, η κατανάλωση των ορυκτών καυσίμων συνδέεται αναπόσπαστα με την ανάπτυξη της οικονομίας, που οδηγεί στην αναβάθμιση του βιοτικού επιπέδου και στην ευημερία. Παρόλα αυτά, από την βιομηχανική επανάσταση και έπειτα, η συνεχής και εκτεταμένη χρήση των ορυκτών πόρων προκάλεσε την αρχή της πλανητικής υπερθέρμανσης, ενώ ακόμη και σήμερα τα ορυκτά καύσιμα πρωτοπορούν για την παραγωγή διαφόρων μορφών ενέργειας, παρά το υψηλό περιβαλλοντικό κόστος που επιφέρουν. Το συγκεκριμένο κόστος δημιουργείται καθώς η αξιοποίηση των ορυκτών πόρων προϋποθέτει την καύση τους, με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα εκπομπές αερίων, γνωστές και ως αέρια του θερμοκηπίου (Greenhouse gases, GHS). Τα αέρια του θερμοκηπίου είναι περίπου 20 και ο όγκος τους είναι μικρότερος από 1% του συνολικού όγκου της ατμόσφαιρας. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το μεθάνιο (CH_4), το τροποσφαιρικό όζον (O_3), το υποξείδιο του αζώτου (N_2O), οι υδρατμοί (H_2O) και οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs). Τα αέρια αυτά, σχηματίζουν ένα στρώμα στην τροπόσφαιρα, ώστε να επιτρέψουν στην υπέρυθη ακτινοβολία του ήλιου να εισέλθει, με αποτέλεσμα αυτή να απορροφάται κατά ένα μέρος από τη Γη και την ατμόσφαιρα. Αντιθέτως, χωρίς το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η θερμοκρασία θα ήταν περίπου στους -20°C , κάνοντας την ζωή στον πλανήτη αδύνατη [1]. Ωστόσο, οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες οδηγούν στην αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων αυτών με αποτέλεσμα την εκθετική αύξηση της μέσης θερμοκρασίας (Σχήμα 1.1).

Κατά τη μετάβαση της κοινωνίας από αγροτική σε βιομηχανική, κυρίως από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα έως και σήμερα, απελευθερώθηκαν λιγότερες ποσότητες CH_4 και N_2O που σχετίζονται με τον πρωτογενή τομέα και έδωσαν τα ηνία στο CO_2 , το οποίο θεωρείται το κυριότερο αέριο του θερμοκηπίου. Σύμφωνα με το Σχέδιο απογραφής των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου των ΗΠΑ (Draft Inventory of U.S Greenhouse Gas Emissions and Sinks) το CO_2 για το έτος 2019, αντιπροσώπευε περίπου το 80.2% όλων των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στις ΗΠΑ που προερχόταν από ανθρώπινες δραστηριότητες [2]. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση των εκπομπών των CH_4 και N_2O κατά 19% και 6% αντίστοιχα ενώ στις εκπομπές του CO_2

σημειώθηκε αύξηση κατά 13%. Επομένως, η ανάγκη διαχείρισης των συγκεκριμένων εκπομπών είναι επιβεβλημένη [3].

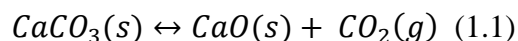
Τα τελευταία χρόνια είναι ξεκάθαρο πως οι επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής θα επιφέρουν ραγδαίες μεταβολές στο οικοσύστημα και την οικονομία. Μεταξύ 1980 και 2011, οι πλημμύρες επηρέασαν περισσότερους από 5,5 εκατομμύρια ανθρώπους και προκάλεσαν απώλειες της τάξης των 90 δισεκατομμυρίων ευρώ. Η γεωργία και η ενέργεια είναι από τους τομείς που επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από ορισμένες θερμοκρασίες και επίπεδα βροχοπτώσεων [4]. Γι' αυτόν ακριβώς το λόγο, το 2016 η συμφωνία του Παρισιού έθεσε ως στόχο τον περιορισμό της αύξησης της θερμοκρασίας μέχρι 1.5 °C από τα επίπεδα θερμοκρασίας πριν την βιομηχανική εποχή [5].



Σχήμα 1.1 : Η αύξηση της θερμοκρασίας για το διάστημα 1880-2020 [6].

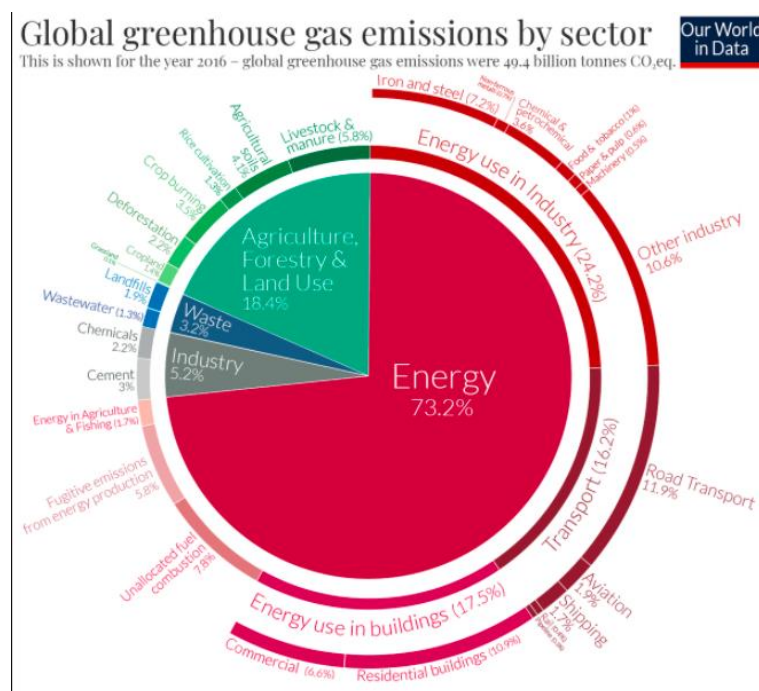
Παρόλο που το CH₄ και το N₂O μπορούν να απορροφήσουν πιο αποτελεσματικά την υπεριώδη ακτινοβολία σε σχέση με το διοξείδιο του άνθρακα, η διαχείριση και μείωση του ατμοσφαιρικού CO₂ είναι μείζονος προτεραιότητας [6]. Το CO₂ είναι το κύριο αέριο του θερμοκηπίου που εκπέμπεται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες και παραμένει περισσότερο χρόνο στην ατμόσφαιρα. Η κύρια ανθρώπινη δραστηριότητα που εκπέμπει CO₂ είναι η καύση ορυκτών καυσίμων, όπως είναι ο άνθρακας, το φυσικό αέριο και το πετρέλαιο, για ενέργεια και μεταφορές σε συνδυασμό με την ηφαιστειακή δράση και την αποξήλωση δασών έχουν ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων [2]. Σε βιομηχανικό επίπεδο, μεγάλες ποσότητες CO₂ απελευθερώνονται από εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου [7], γιατί λαμβάνει χώρα η θερμική διάσπαση

του ανθρακικού ασβεστίου σε οξείδιο του ασβεστίου και διοξείδιο του άνθρακα, όπως φαίνεται και στην Εξίσωση 1.1 :



1.2 Περιορισμός του ατμοσφαιρικού CO₂

Ο περιορισμός των εκπομπών του CO₂ στην ατμόσφαιρα μπορεί να πραγματοποιηθεί με την χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αντικαθιστώντας τα ορυκτά καύσιμα, που είναι η κυρίαρχη πηγή ενέργειας, την ελάττωση των ενεργειακών απαιτήσεων και τέλος την δέσμευση του CO₂ [8]. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.1, όπου παρατηρούνται οι εκπομπές αερίων ανά τομέα, η ενέργεια ακολουθούμενη από τη γεωργία και τις βιομηχανίες, είναι υπεύθυνες για το μεγαλύτερο ποσοστό συγκεντρώσεων.



Εικόνα 1.1: Οι εκπομπές αερίων θερμοκηπίου ανά τομέα για το έτος 2021 [9].

Επομένως, συμπεραίνεται πως ο περιορισμός των ενεργειακών απαιτήσεων θα ελάττωνε σημαντικά τις εκπομπές CO₂, προϋποθέτοντας την χρήση αποδοτικότερων συστημάτων σε συνδυασμό με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Στην πράξη όμως, αυτό το σενάριο είναι δύσκολο πραγματοποιήσιμο καθώς δεν είναι εύκολη η κάλυψη όλων των απαιτήσεων από την πράσινη ενέργεια. Επιπρόσθετα, είναι σχεδόν αδύνατη η ιδέα της επιδίωξης μείωσης των ενεργειακών απαιτήσεων εξαιτίας της αύξησης του πληθυσμού της Γης με την πάροδο του χρόνου και με την συνεχή εξέλιξη της

τεχνολογίας. Στον τομέα των μεταφορών, με την αύξηση της αποδοτικότητας ενός οχήματος, συνεπάγεται και η αυξημένη χρήση του με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη αύξηση των εκπομπών.

Ο περιορισμός της υπερθέρμανσης του πλανήτη στους 1.5 °C θα απαιτήσει ταχεία απαλλαγή από τον άνθρακα όλων των τομέων της οικονομίας, συμπεριλαμβανόμενου και του βιομηχανικού τομέα. Η βιομηχανία διυλιστηρίων είναι ένας από τους σημαντικότερους χρήστες ενέργειας και υπεύθυνη για ένα μεγάλο ποσοστό των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Αυτός ο τομέας συμβάλει περίπου στο 4% των παγκοσμίων ανθρωπογενών εκπομπών CO₂, τρίτος υψηλότερος μεταξύ του βιομηχανικού τομέα και εξαιρούμενης της παραγωγής ενέργειας. Επομένως, η απαλλαγή από τον άνθρακα βιομηχανιών είναι ζωτικής σημασίας για την μείωση των εκπομπών που οδηγούν στην κλιματική αλλαγή, με την δυνατότητα δέσμευσής του πριν φτάσει στην ατμόσφαιρα [10]. Κατά τη δέσμευση από την καύση ορυκτών καυσίμων, υπάρχουν τρεις κύριες κατηγορίες : α) δέσμευση πριν από την καύση, β) δέσμευση από τα προϊόντα της καύσης και γ) πραγματοποίηση καύσης υπό συνθήκες καθαρού οξυγόνου (oxy-fuel combustion). Μέχρι το 2015, το μεγαλύτερο ποσοστό του δεσμευόμενου CO₂ αποθηκεύονταν κάτω από το έδαφος ή στους ωκεανούς [11]. Επομένως, η μετατροπή του υπεδάφους ή των ωκεανών σε έναν τεράστιο ταμιευτήρα δεν λύνει το πρόβλημα των εκπομπών, αλλά μετατοπίζει το χρονικό περιθώριο αντιμετώπισης του προβλήματος. Είναι αξιοσημείωτο πως αυτή η τεχνική περιέχει κινδύνους διαρροής [12], με την απευθείας αξιοποίηση του CO₂ ή την χημική μετατροπή του σε καύσιμα και υλικά να είναι η πιο ασφαλής οδός.

1.2.1 Χρήσεις του CO₂

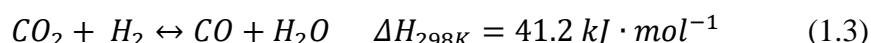
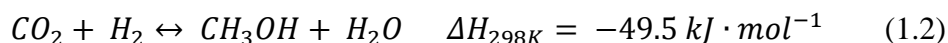
Το CO₂ έχει ένα μεγάλο εύρος χρήσεων χωρίς την απαραίτητη μετατροπή του σε άλλη ένωση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανίες τροφίμων για συντηρήσεις και διαδικασίες επεξεργασίας, σε βιομηχανίες πετρελαίου και σε ένα πλήθος καταναλωτικών προϊόντων που απαιτούν καθαρό, πεπιεσμένο, άφλεκτο και φθινό αέριο. Ως μη εύφλεκτο αέριο, χρησιμοποιείται και για διαδικασίες πυρόσβεσης, υπό πίεση και σαν αέριο συγκολλήσεων για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας. Στη χημική βιομηχανία, το CO₂ χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες για την παραγωγή ανθρακικών και όξινων ανθρακικών αλάτων. Σε θερμοκήπια, χρησιμοποιείται για την φωτοσύνθεση των φυτών, γεγονός που την κάνει την πιο γνωστή του χρήση. Τέλος, το

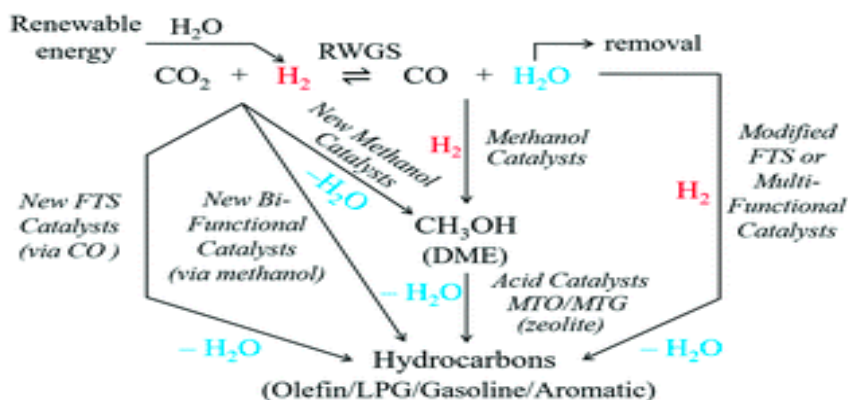
υγρό και στερεό CO₂, γνωστό και ως ξηρός πάγος, αποτελούν σημαντικά ψυκτικά μέσα, αντικαθιστώντας αρκετούς υδροφθοράνθρακες, όπως το ψυκτικό R-134a [13].

1.2.2 Μετατροπή του CO₂ σε χημικά και καύσιμα

Η μετατροπή του CO₂ σε χημικά και καύσιμα και η χρήση του σαν πρώτη ύλη, θα διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στη μείωση του ανθρακικού αποτυπώματος. Η δέσμευση και χρήση άνθρακα (Carbon Capture and Utilization, CCU) προωθεί μια κυκλική οικονομία μέσω της βιομηχανικής συμβίωσης από τη βιομηχανία με μεγάλα αποτυπώματα CO₂ και της παροχής αποθήκευσης ανανεώσιμης ενέργειας. Υπό τις κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας, το μόριο του CO₂ διασπάται σε άνθρακα (C), σε μονοξείδιο του άνθρακα (CO) ή μπορεί να αντιδράσει και με άλλες ενώσεις για την παραγωγή σύνθετων μορίων, όπως οι υδρογονάνθρακες. Μέσω αυτής της διαδικασίας παράγεται μια μεγάλη ποικιλία πολυμερών, όπως είναι η ουρία η οποία χρησιμοποιείται στα λιπάσματα, το μεθανικό οξύ που χρησιμοποιείται στη μελισσοκομία και το σαλικυλικό οξύ που χρησιμοποιείται για τη βιομηχανία παραγωγής φαρμάκων [14].

Επιπλέον, υπάρχουν διαφορετικές πιθανές οδοί για την παραγωγή χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας από τη διεργασία υδρογόνωσης του CO₂ (Σχήμα 1.2). Δύο παράλληλες αντιδράσεις είναι η σύνθεση μεθανόλης (Εξίσωση 1.2) και η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου, Reverse Water Gas Shift (RWGS), είναι τυπικά παρούσες στη διαδικασία υδρογόνωσης του CO₂. Τα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες για την παραγωγή άλλων ενώσεων αλλά και σαν καύσιμα. Μέσω αυτής της διαδικασίας, επιλύεται το πρόβλημα των πεπερασμένων αποθεμάτων των ορυκτών πόρων με την χρήση του CO₂ για παραγωγή καυσίμων [15].





Σχήμα 1.2 : Λεπτομέρειες σχετικά με τις πιθανές οδούς για τη σύνθεση υδρογονανθράκων από υδρογόνωση του CO₂[16].

Όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 1.2, από το CO₂ μπορεί να παραχθεί μεθανόλη (CH₃OH), η οποία είναι χρήσιμη σε πολλές διεργασίες αποτελώντας παράλληλα και ένα αποδοτικό καύσιμο για μηχανές εσωτερικής καύσης [17]. Παρόλα αυτά, εξίσου προϊόντα της υδρογόνωσης του CO₂ είναι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και το μεθάνιο (CH₄) λόγω της πληθώρας εφαρμογών τους.

Όπως προαναφέρθηκε, το CO που θεωρείται ένα από τα πιο γνωστά προϊόντα της υδρογόνωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παρασκευή χημικών ή και ως καύσιμο [18]. Το CH₄ αποτελεί κύριο συστατικό του φυσικού αερίου και μπορεί να μετασχηματιστεί σε συνθετικό φυσικό αέριο (Synthetic Natural Gas, SNG) ή υγροποιημένο φυσικό αέριο (Liquified Natural Gas, LNG) [15], [19].

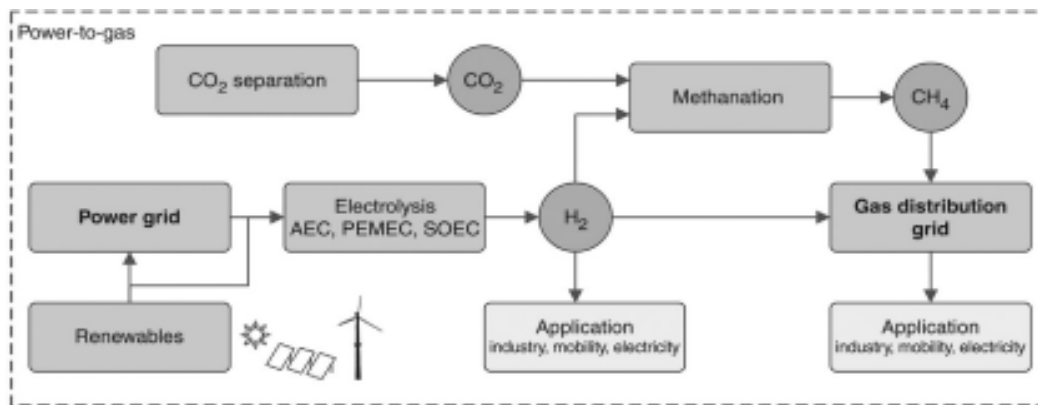
1.3 Υδρογόνωση του CO₂

Η παραγωγή καυσίμων μέσω της ανακύκλωσης του CO₂ έχει λάβει αρκετή προσοχή τα τελευταία χρόνια για την μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα. Μεταξύ των επιλογών ανακύκλωσης CO₂, η καταλυτική υδρογόνωση του είναι η πιο ελκυστική επιλογή, δεδομένου ότι το υδρογόνο παράγεται με την χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Το CO₂ ως ένα θερμοδυναμικά σταθερό μόριο, με ΔH_f = -394 kJ/mol, χρειάζεται ένα μόριο υψηλής ενέργειας για την χημική μετατροπή του [20]. Η διαδικασία αυτή αποτελεί μια χρήσιμη τεχνική αξιοποίησης του CO₂ οδηγώντας έτσι στη μείωση των αποθεμάτων του και στα οικονομικά οφέλη που βασίζονται στο κέρδος από την παραγωγή καυσίμων. Παρόλα αυτά, η αξιοποίηση των αποθεμάτων του CO₂ δεν θα είχε κάποιο ουσιαστικό αποτέλεσμα εάν κατά τη διαδικασία της υδρογόνωσης

εκλύονταν ποσότητες CO₂ από επιμέρους αντιδράσεις, γι' αυτόν τον λόγο είναι απαραίτητη η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για την τροφοδοσία της όλης διαδικασίας.

Μέσω της γενικότερης διαδικασίας που ονομάζεται Power-to-X, η ενέργεια από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (Power) αξιοποιείται για την ηλεκτρόλυση του νερού για την παραγωγή H₂ και στη συνέχεια, την παραγωγή ενός προϊόντος X, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.3. Έτσι, η υδρογόνωση του CO₂ θεωρείται ως ένα ακόμη μέσο αξιοποίησης των μεταβλητών, ανανεώσιμων μορφών ενέργειας, καθώς η ενέργεια που προέρχεται από αυτές είναι διαλείπουσα, δηλαδή δεν υπάρχει η δυνατότητα σταθερής τροφοδοσίας του δικτύου με ρεύμα με αποτέλεσμα η αποθήκευση του να είναι απαραίτητη. Όμως, η αποθήκευση της πλεονάζουσας ηλεκτρικής ενέργειας είναι μια δύσκολη διαδικασία, διότι απαιτεί περαιτέρω κόστη εγκαταστάσεων και αποθήκευσης, οπότε η μεταφορά της σε ένα μέσο με την μορφή καυσίμου που αποθηκεύεται και χρησιμοποιείται πιο εύκολα είναι πιο ωφέλιμη οικονομικά και οδηγεί σε σταθεροποίηση του δικτύου μέσω της μεταφοράς της μεταβλητότητας της αιολικής και της ηλιακής ενέργειας σε σταθερούς χημικούς ή ενεργειακούς φορείς όπως το αέριο σύνθεσης και το μεθάνιο [21].

Επιπλέον, το υδρογόνο που χαρακτηρίζεται και ως καύσιμο το μέλλοντος, μπορεί να αξιοποιηθεί αυτούσιο σαν καύσιμο (Power to Hydrogen, PtH₂), αλλά η διαδικασία αυτή εμπεριέχει πολλά ρίσκα, όπως την δυσκολία μεταφοράς και αποθήκευσης του. Επίσης, το υδρογόνο είναι ένα πολύ εύφλεκτο αέριο, κάνοντας έτσι την επεξεργασία του ακόμα πιο δύσκολη, συνεπώς αξίζει να ληφθούν υπόψη οι παράμετροι για την επιλογή του βέλτιστου παραγόμενου καυσίμου. Έως και σήμερα, η πιο διαδεδομένη εφαρμογή του PtX είναι η Power-to-Gas για την παραγωγή φυσικού αερίου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.3 [22].



Σχήμα 1.3: Αλυσιδωτή διαδικασία Power-to-Gas για παραγωγή CH₄ [23].

1.3.1 Το «πράσινο» υδρογόνο

Το υδρογόνο υπάρχει σε αφθονία με τη μορφή ενώσεων στη φύση, αλλά είναι δύσκολο να βρεθεί ως ξεχωριστό στοιχείο. Βέβαια, μπορεί να παραχθεί από μια ποικιλία διαθέσιμων πρώτων υλών των διαφόρων ορυκτών καυσίμων και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η κυριότερη διεργασία παραγωγής υδρογόνου σε βιομηχανικό επίπεδο είναι η αναμόρφωση φυσικού αερίου ή υδρογονανθράκων σε συνθήκες 700-1000°C και μεταξύ 1-10 bar . Ωστόσο, υπάρχει δυνητικά η δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου και από άλλες διεργασίες όπως από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας παράγεται μέσω των διεργασιών αξιοποίησης βιομάζας, την φωτο-ηλεκτρόλυση και την ηλεκτρόλυση του νερού. Παρόλα αυτά, για την μείωση του ανθρακικού αποτυπώματος, είναι αρκετά σημαντικό το υδρογόνο της διεργασίας να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [24].

Το υδρογόνο θεωρείται «πράσινο» όταν κατά την παραγωγή του από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας δεν εκλύονται CO₂ ή άλλα αέρια του θερμοκηπίου στο περιβάλλον ως παραπροϊόντα, γεγονός που συμβαίνει κατά την παραγωγή του από τα ορυκτά καύσιμα. Επιπρόσθετα, από τις αλκοόλες όπως είναι η μεθανόλη και η αιθανόλη που είναι πλούσιες σε υδρογόνο, μπορεί να διαχωριστεί μέσω της αναμόρφωσης τους. Αντιθέτως, η ηλεκτρόλυση του νερού, μέσω ηλεκτρισμού που μπορεί να παραχθεί από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως η αιολική και ηλιακή, έχει ως αποτέλεσμα την ταυτόχρονη παραγωγή του υδρογόνου και του οξυγόνου, με το μειονέκτημα πως είναι πιο δαπανηρή διαδικασία [25][26].

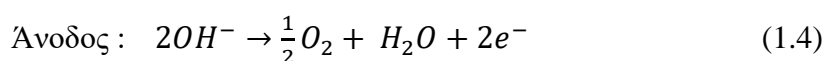
Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι μια ηλεκτροχημική διεργασία, κατά την οποία η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε χημική με αποτέλεσμα την αποθήκευση των

ηλεκτρονίων σε μορφή σταθερών χημικών δεσμών [27]. Γενικά, υπάρχουν τρεις τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης οι οποίες είναι :

- Αλκαλική ηλεκτρόλυση
- Ηλεκτρόλυση σε πολυμερικής μεμβράνης ηλεκτρολύτες
- Στερεού οξειδίου ηλεκτρόλυση

Οι δύο πρώτες τεχνολογίες ταξινομούνται ως τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης χαμηλής θερμοκρασίας, καθώς η τυπική θερμοκρασία λειτουργίας είναι χαμηλότερη από τους 100°C, ενώ η τρίτη τεχνολογία ταξινομείται ως ηλεκτρόλυση υψηλής θερμοκρασίας με θερμοκρασία λειτουργίας στους 1000°C [28]. Καθώς η ηλεκτρόλυση είναι μια διαδικασία υψηλούς κόστους λόγω των υψηλών απαιτήσεων ηλεκτρικού ρεύματος για τη διάσπαση του νερού, συνίσταται η μέθοδος της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης διότι ο ηλεκτρολύτης και το υλικό του ηλεκτροδίου είναι φθηνότερα και έχουν καλύτερη απόδοση από τις συσκευές ηλεκτρόλυσης πολυμερικών μεμβρανών και στερεού οξειδίου [29].

Στις αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα KOH ως ηλεκτρολύτης. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.4, το ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείται από την άνοδο και την κάθοδο που χωρίζονται μέσω ενός διαφράγματος. Η διάταξη βυθίζεται στον ηλεκτρολύτη σε θερμοκρασίες του εύρους 60-120°C, πίεσης περίπου 25 bar και παροχή συνεχούς ρεύματος της τάσης περίπου 1.2 Volt. Το νερό με τη βοήθεια του ρεύματος διασπάται ως εξής :

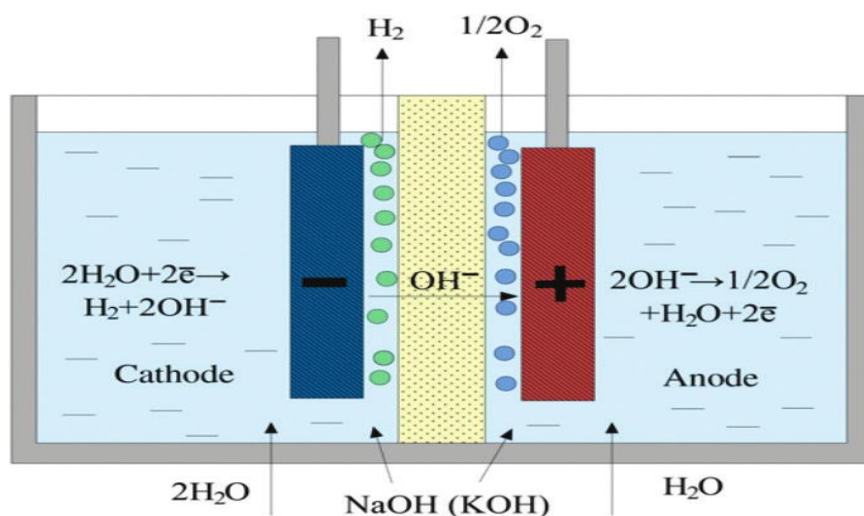


Ως αποτέλεσμα, η τελική χημική αντίδραση ηλεκτρόλυσης του νερού είναι :



Όπως παρατηρείται από την Εξίσωση 1.5 στην κάθοδο τα ηλεκτρόνια από τον αρνητικό ακροδέκτη, αντιδρούν με τα πρωτόνια του κατιόντος H⁺ προς σχηματισμό H₂. Παράλληλα, τα ανιόντα OH⁻ που παράγονται στην κάθοδο, μεταφέρονται στην άνοδο όπου και απελευθερώνονται ηλεκτρόνια που επιστρέφουν στον θετικό ακροδέκτη της πηγής με αποτέλεσμα το κλείσιμο του κυκλώματος. Έτσι, παράγεται καθαρό υδρογόνο το οποίο δεν χρειάζεται επιπλέον επεξεργασίες για να θεωρηθεί το

τελικό προϊόν της ηλεκτρόλυσης. Τέλος, για το οξυγόνο που παράγεται υπάρχουν δύο επιλογές. Είτε να απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα είτε να επεξεργαστεί περαιτέρω για την αύξηση της περιεκτικότητας του ανάλογα με την χρήση που θα επιλεγεί [30], [31].

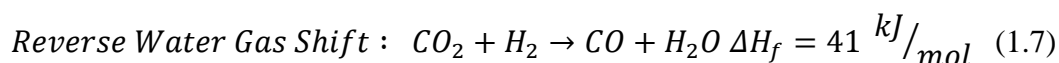


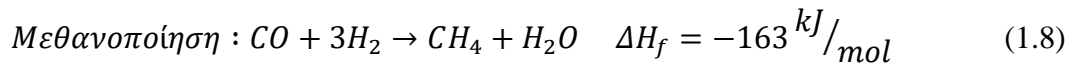
Σχήμα 1.4: Διάταξη αλκαλικού ηλεκτρολύτη [32].

1.3.2 Η μετατροπή του CO₂ σε CO

Το CO σαν ένωση είναι αρκετά επιβλαβής για την ανθρώπινη υγεία, διότι κατά την είσοδο του στον οργανισμό μέσω της αναπνοής τροποποιεί την αιμοσφαιρίνη σχηματίζοντας έτσι καρβοξυαιμοσφαιρίνη. Ως αποτέλεσμα, η δέσμευση της αιμοσφαιρίνης μειώνει το οξυγόνο που μπορεί να μεταφέρει το αίμα, οδηγώντας σε υποξία. Επίσης, επειδή δεν γίνεται εύκολα αντιληπτό λόγω της άοσμης και άχρωμης φύσης του, μπορεί εύκολα να προκαλέσει δηλητηρίαση ακόμα και θάνατο λόγω ασφυξίας[33]. Έτσι, κατά την υδρογόνωση του CO₂, μπορεί να παραχθεί και CO μέσω της αντίδρασης RWGS. Το CO και πιο συγκεκριμένα το αέριο σύνθεσης (Synthesis Gas, Syngas) είναι αρκετά χρήσιμο καύσιμο καθώς τα οφέλη χρήσης του σε μηχανές αερίου είναι σημαντικά. Επιτυγχάνεται παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας, μειώνονται οι εκπομπές άνθρακα, προβληματικά απόβλητα μετατρέπονται σε χρήσιμα καύσιμα και υπάρχει οικονομική παραγωγή ενέργειας με μειωμένες τιμές απόδοσης [33].

Όπως φαίνεται και στην Εξίσωση 1.7, κατά τη αντίδραση RWGS το μόριο του CO₂ αντιδρά με το μόριο του H₂ και διασπάται σε CO και H₂O. Το τελικό προϊόν ονομάζεται αέριο σύνθεσης ή syngas και η χρήση του είναι κυρίως για παραγωγή χημικών όπως η μεθανόλη και η αμμωνία [34].

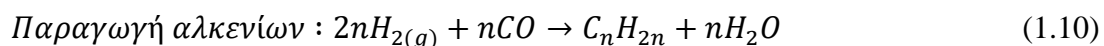
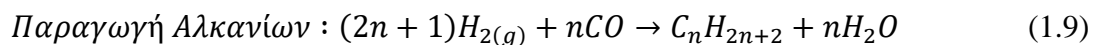




Ως ενδόθερμη αντίδραση, η RWGS ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες με τη μεγαλύτερη μετατροπή του CO₂ να επιτυγχάνεται όσο πιο πολύ αυξάνεται η θερμοκρασία και η αναλογία H₂/CO₂. Αντιθέτως, σε χαμηλές θερμοκρασίες ευνοείται η παραγωγή μεθανίου, όπως φαίνεται και στην Εξίσωση 1.8, με αποτέλεσμα την μείωση της εκλεκτικότητας του ως προς CO. Όταν αυτή η αντίδραση χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο στάδιο για την υδρογόνωση του CO₂, ευνοείται διότι αποτρέπεται η παραγωγή νερού [35], [36].

1.3.3 Διαδικασία Fischer-Tropsch

Μέσω της διεργασίας Fischer-Tropsch το αέριο σύνθεσης μπορεί να μετατραπεί σε πιο σύνθετες ενώσεις, όπως είναι οι οργανικές ενώσεις δύο και παραπάνω ανθράκων (C₂₊) που φαίνονται στις παρακάτω εξισώσεις :



Πίσω από τον μηχανισμό των Εξισώσεων 1.9 και 1.10 περιλαμβάνεται η διάσπαση της κύριας ανθρακικής δομής για τη δημιουργία μονομερών και έπειτα τον πολυμερισμό τους. Έτσι, τα προϊόντα της Fischer-Tropsch αντίδρασης μπορούν να φτάσουν μέχρι και εβδομήντα άνθρακες με τη δυνατότητα παραγωγής υψηλής ποιότητας καυσίμων απαλλαγμένα από θείο, εάν αναβαθμιστούν [37], [38].

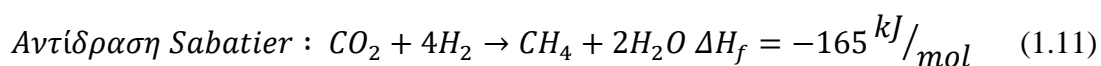
1.3.4 Μεθανοποίηση του CO₂

Η μεθανοποίηση του CO₂ ανακαλύφθηκε στις αρχές του 19^{ου} αιώνα και μέχρι σήμερα εφαρμόζεται σε εγκαταστάσεις σύνθεσης αμμωνίας για την αφαίρεση CO που δρα ως καταλυτικό δηλητήριο για τον καταλύτη σύνθεσης αμμωνίας. Επίσης, τα διυλιστήρια και οι μονάδες υδρογόνου χρησιμοποιούν αντιδράσεις μεθανοποίησης για τον καθαρισμό του υδρογόνου. Με το ενδιαφέρον συνεχώς να αυξάνεται για την παραγωγή SNG από άνθρακα, η αντίληψη της διαδικασίας έχει αλλάξει εντελώς. Αρχικά θεωρήθηκε ως μια καθαρή τεχνολογία καθαρισμού αερίου ενώ σήμερα θεωρείται ως μια σημαντική διαδικασία χημικής σύνθεσης. Τέλος, ένας ακόμη λόγος

για την αυξανόμενη σημασία της μεθανοποίησης είναι η ανάγκη αποθήκευσης περίσσειας ηλεκτρικής ενέργειας προερχόμενη από τις ανανεώσιμες πηγές [39].

Το μεθάνιο, σαν ορυκτό καύσιμο, δεν είναι τοξικό για τον άνθρωπο αλλά επιβαρύνει το περιβάλλον με τις εκπομπές CO₂ που προκύπτουν από την καύση του. Αποτελεί κατά περίπου 95% το κύριο μέρος του φυσικού αερίου και εκτός από την καύση του καθίσταται πολύτιμο μέσο για τις χημικές αντιδράσεις όπως είναι η παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas) μέσω αναμόρφωσης του με ατμό. Συμπερασματικά, βρίσκει πολλές εφαρμογές υψηλού οικονομικού ενδιαφέροντος καθιστώντας το ως ένα από τα πιο χρήσιμα προϊόντα υδρογόνωσης [40].

Η μεθανοποίηση του CO₂ είναι μια εξώθερμη αντίδραση που συνήθως λειτουργεί σε θερμοκρασίες μεταξύ 200-500°C, ανάλογα με τον καταλύτη που χρησιμοποιείται και περιγράφεται από την αντίδραση Sabatier (Εξίσωση 1.11) [41] :



Είναι μια αντίδραση μεγάλου τεχνολογικού και περιβαλλοντικού δυναμικού που οδηγεί σε αποθήκευση περίσσειας H₂, παραγόμενο από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, μείωση των εκπομπών CO₂ από την ατμόσφαιρα και παραγωγή SNG. Με βάση τον καταλύτη, υπάρχουν δύο μηχανισμοί που περιγράφουν την παραγωγή μεθανίου από την υδρογόνωση του CO₂. Ο πρώτος μηχανισμός υποστηρίζει πως το μεθάνιο παράγεται από το CO₂, όπως φαίνεται και στην Εξίσωση 1.11 και ο δεύτερος μηχανισμός υποστηρίζει πως το CO₂ διασπάται σε CO (Εξίσωση 1.7) και στη συνέχεια ακολουθεί η διαδικασία της υδρογόνωσης για την παραγωγή μεθανίου (Εξίσωση 1.8). Οι δύο αντιδράσεις του δεύτερου μηχανισμού πραγματοποιούνται ακαριαία στην αντίδραση, γεγονός που σημαίνει ότι το CO που παράγεται αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν της αντίδρασης που ενδέχεται να μην αντιδρά με το H₂, αποτρέποντας την παραγωγή μεθανίου σαν τελικό προϊόν. Έτσι, για να αποφευχθεί αυτό το σενάριο, η αντίδραση θα πρέπει να λαμβάνει χώρα υπό τους ιδανικούς καταλύτες και κατάλληλες συνθήκες για να ευνοείται η μεθανοποίηση του CO₂ και του CO [42].

1.3.4 Η θερμοδυναμική της αντίδρασης Sabatier

Θεωρητικά, το βέλτιστο εύρος λειτουργίας για τη μεθανοποίηση του CO₂ είναι σε χαμηλές θερμοκρασίες, δεδομένου ότι η αντίδραση είναι εξώθερμη με αποτέλεσμα η μετατροπή της εκλεκτικότητας CO₂ σε CH₄ να μπορεί να φτάσει κοντά στο 100%. Επίσης, η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται με τη θερμοκρασία. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, πάνω των 500°C, ευνοείται η αντίδραση RWGS και κυριαρχεί αντί της αντίδρασης Sabatier φτάνοντας έτσι την μέγιστη εκλεκτικότητα του CO₂ σε CO. Επιπλέον, οι υψηλές θερμοκρασίες απαιτούν αυξημένη σταθερότητα του καταλύτη και μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα την εναπόθεση άνθρακα.

Σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, η μεθανοποίηση του CO₂ ευνοείται σε υψηλές πιέσεις. Για ένα τυπικό εύρος θερμοκρασίας 200-500°C, η αύξηση της πίεσης είναι αποτελεσματική μέχρι ένα ορισμένο σημείο με την περαιτέρω αύξηση της να μην θετικές συνέπειες. Μια πίεση από 10-30 atm θεωρείται ήπια από την άποψη της τάσης προς τον καταλύτη και επομένως δεν προκαλεί πυροσυσσωμάτωση στον καταλύτη.

Η εναπόθεση άνθρακα δεν συμβαίνει θεωρητικά εάν η αναλογία H₂:CO₂ είναι ίση ή και μεγαλύτερη από τη στοιχειομετρική αναλογία (H₂:CO₂=4). Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί πως οι θερμοδυναμικές προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν από τους Jurgensen et al δείχνουν πως με την αυξημένη πίεση, αυξήθηκε η θερμοκρασία στην οποία θα εμφανιζόταν η εναπόθεση άνθρακα από 365°C και 1 bar σε 515°C και 11 bar [43], [44].

1.3.5 Οι εφαρμογές της αντίδρασης Sabatier

Εκτός από τον ενεργειακό τομέα, η αντίδραση Sabatier μπορεί να εφαρμοστεί και σε άλλους τομείς όπως για παράδειγμα εκείνον της διαστημικής. Η μεθανοποίηση έχει αναγνωριστεί ως μια σημαντική αντίδραση για τη διευκόλυνση μακροπρόθεσμων αποστολών εξερεύνησης του διαστήματος από τη NASA. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα τη τεχνική και οικονομική διευκόλυνση των αποστολών, καθώς θα χρειάζονται λιγότερες προμήθειες με τελικό σκοπό τα ταξίδια σε μακρινούς πλανήτες [45].

Επιπρόσθετα, η αντίδραση Sabatier μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μεθανίου με την διαδικασία Power-to-Methane (PtM). Μέσω της

διαδικασίας αυτής, η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού μετατρέπεται σε χημική, χρησιμοποιώντας CO₂ και H₂O. Δεν αποτελεί μια καινούρια τεχνολογία καθώς οι εφαρμογές της είναι περιορισμένες λόγω του υψηλού κόστους της ηλεκτρόλυσης αλλά τα τελευταία χρόνια έχει παρουσιαστεί μεγάλο ενδιαφέρον σε χώρες που ο κύριος παράγοντας οικονομίας είναι η αιολική και ηλιακή ενέργεια. Παραδείγματα του PtM είναι το Audi e-gas Plant στο Ουέρλτε της Γερμανίας και το Helmeth Project της Ευρωπαϊκής Ένωσης [28].



Εικόνα 1.2: Το Audi e-gas Plant[28].

Μέσω της υδρογόνωσης του CO₂ για παραγωγή μεθανίου και σε συνδυασμό με την μέθοδο Power-to-Gas λύνονται τρία προβλήματα που ταλανίζουν τον κόσμο μέχρι και σήμερα. Πρώτον, παράγεται μεθάνιο το οποίο αποτελεί σε μεγάλο ποσοστό το φυσικό αέριο, του οποίου τα αποθέματα υπολογίζονται να εξαντληθούν στα επόμενα χρόνια αλλάζοντας την ενεργειακή κατάσταση και την οικονομία. Δεύτερον, δεσμεύεται το CO₂ και αντιμετωπίζεται ένα μέρος του φαινομένου του θερμοκηπίου και τέλος, η αξιοποίηση του δεν ισοδυναμεί με επιπλέον κόστος διότι μπορεί να αξιοποιηθεί και σαν καύσιμο της ίδιας της μονάδας [46], [47].

Η παραγωγή μεθανίου με χρήση της διαδικασίας Power to Gas πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Αρχικά, μέσω της ανανεώσιμης ενέργειας από την ηλεκτρόλυση του νερού παράγεται H₂ και οδηγείται με το δεσμευμένο CO₂ στον αντιδραστήρα όπου γίνεται και η αντίδραση της μεθανοποίησης. Στη συνέχεια, το μίγμα περνάει από στάδια επεξεργασίας για την απομάκρυνση μορίων του νερού που μειώνουν τη θερμογόνο δύναμη του σαν καύσιμο. Τέλος, με την απομάκρυνση του νερού, ανάλογα με την χρήση που θα επιλεγεί, καθορίζεται και η περαιτέρω επεξεργασία διότι είναι αναγκαίο να πληροί τις συγκεκριμένες προϋποθέσεις για την είσοδο του στο δίκτυο [48].

Αξίζει να σημειωθεί πως για τη μέγιστη αξιοποίηση των δυνατοτήτων μιας μονάδας Power to Gas, το παραγόμενο αέριο θα μπορούσε να καλύψει μερικώς τις ενεργειακές απαιτήσεις. Επίσης, το παραγόμενο νερό που προκύπτει από την μεθανοποίηση θα μπορούσε να ανακυκλωθεί και να οδηγηθεί στην ηλεκτρόλυση. Τέλος, δεδομένου ότι η μεθανοποίηση του CO₂ είναι μια έντονα εξώθερμη αντίδραση, η θερμική ενέργεια που εκλύεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ατμού υψηλού ενεργειακού περιεχομένου και να χρησιμοποιηθεί με πολλές εφαρμογές [49], [50].

1.4 Σκοπός εργασίας

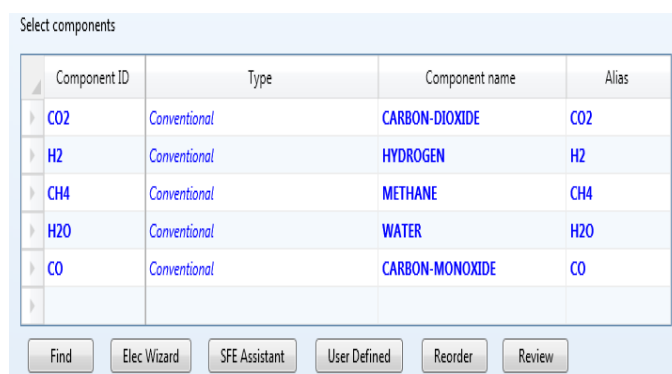
Η παρούσα διπλωματική εργασία στοχεύει στην περιγραφή της διεργασίας της υδρογόνωσης του CO₂ για την παραγωγή μεθανίου, το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακά πειράματα μεθανίωσης CO₂ σε πιλοτική κλίμακα καθώς και προσομοιώσεις αυτών στο λογισμικό Aspen plus για να γίνει η σύγκριση των αποτελεσμάτων με σκοπό τον σχολιασμό τους. Για το πειραματικό μέρος, με χρήση δομημένου καταλύτη Ni υποστηριγμένο σε CeO₂ σε κεραμικό υπόστρωμα τύπου NZP, διεξήχθησαν πειράματα με αυτοματοποιημένη εργαστηριακή διάταξη με σύστημα τροφοδοσίας, θέρμανσης αντιδρώντων, συμπύκνωσης προϊόντων και μέτρηση αερίων. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε ατμοσφαιρική πίεση και υπό μεταβλητές συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία, λόγος H₂:CO₂, ταχύτητα χώρου). Επίσης διεξήχθη και μελέτη καταλυτικής σταθερότητας 75 h, ενώ παράλληλα η διεργασία προσομοιώθηκε με τη χρήση του λογισμικού Aspen Plus Τα αποτελέσματα των πειραμάτων εκτιμήθηκαν τόσο ως προς την μετατροπή του CO₂ και την εκλεκτικότητα σε CO/CH₄, όσο και από τις αναπτυσσόμενες θερμοκρασίες κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης. Παράλληλα, έγινε σύγκριση και με τη μέγιστη επιτρεπτή μετατροπή του CO₂, η οποία βρέθηκε λόγω προσομοίωσης.

Κεφάλαιο 2

2.1 Προσομοιώσεις

Οι προσομοιώσεις των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν στο πρόγραμμα Aspen Plus, το οποίο είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο πρόγραμμα προσομοίωσης διεργασιών χημικής μηχανικής μέσω της αναλυτικής επίλυσης ισοζυγίων μάζας και ενέργειας. Έχουν κατασκευαστεί δύο διαγράμματα ροής, ένα βάσει της πειραματικής μονάδας στο Εργαστήριο Τεχνολογίας περιβάλλοντος όπου και διεξήχθησαν τα πειράματα και ένα θεωρητικό διάγραμμα με διαφορετικό αντιδραστήρα με τον λόγο να αναλύεται παρακάτω.

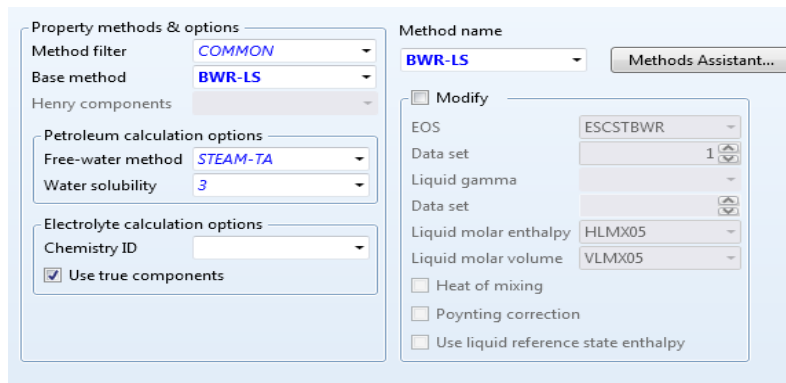
Αρχικά, ανοίγοντας το πρόγραμμα, στην κατηγορία Properties πρέπει να προσδιοριστούν τα συστατικά (Components) που θα υπάρχουν στην διεργασία και η μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό των θερμοφυσικών ιδιοτήτων (π.χ. πυκνότητα, σημείο ζέσεως, θερμοχωρητικότητα, κ.ά.) των ενώσεων της διεργασίας.



Component ID	Type	Component name	Alias
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
H2	Conventional	HYDROGEN	H2
CH4	Conventional	METHANE	CH4
H2O	Conventional	WATER	H2O
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO

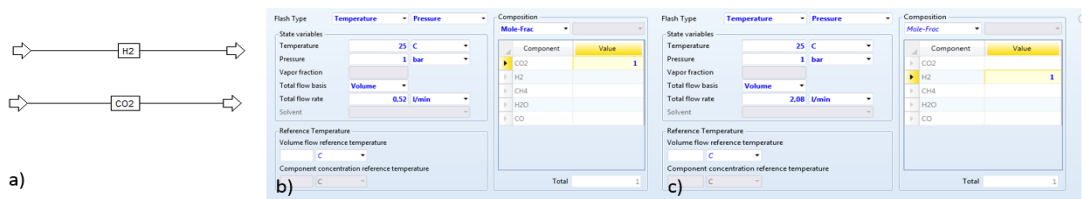
Εικόνα 2.1: Τα συστατικά που λαμβάνουν χώρα στη διεργασία, η μεθανοποίηση και η RWGS.

Επιλέγεται η μέθοδος BWR-LS, καθώς είναι η πιο συνηθισμένη και καλύπτει σχεδόν όλες τις διεργασίες.



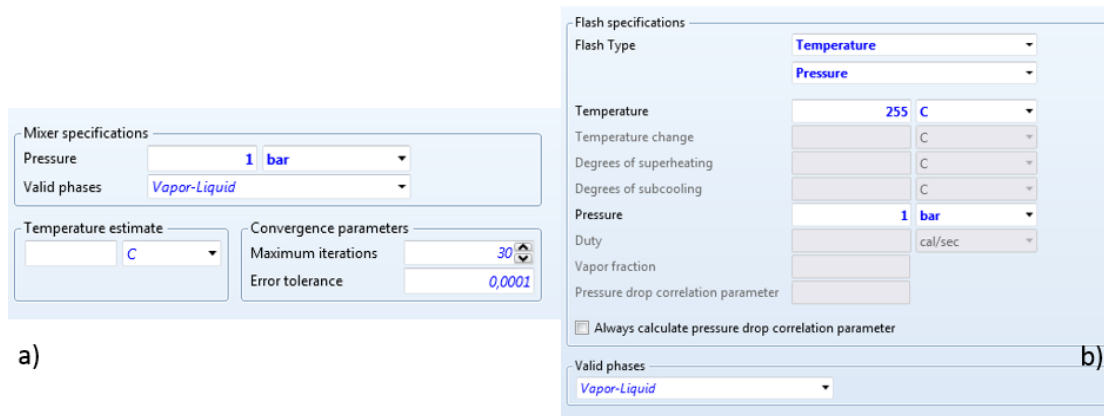
Εικόνα 2.2: Επιλογή μεθόδου για την διεργασία.

Στη συνέχεια πηγαίνοντας στην κατηγορία Simulation, υπάρχει ένα μεγάλο εύρος συσκευών για την κατασκευή του διαγράμματος ροής. Αρχικά, για την εισαγωγή των ρευμάτων ροής εισόδου των δύο αντιδρώντων, CO₂ και H₂, με ένα διπλό κλικ εμφανίζεται η καρτέλα των μεταβλητών όπου και εισάγονται τα πειραματικά δεδομένα. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.3, βάσει της στοιχειομετρίας της αντίδρασης μεθανοποίησης, η ροή του H₂ είναι τετραπλάσια της ροής του CO₂ και τα mole fractions για καθένα ρεύμα είναι από 1, δηλαδή ότι υπάρχει μόνο αυτό το συστατικό.



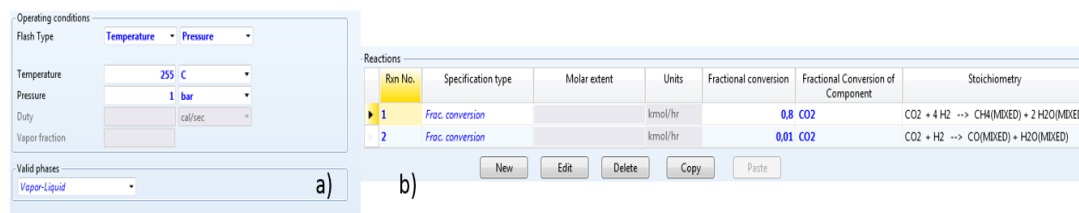
Εικόνα 2.3 : α) Τα ρεύματα εισόδου, β) οι μεταβλητές CO₂ και γ) οι μεταβλητές του H₂.

Έπειτα προστίθεται το μίξερ, όπου αναμιγνύονται τα δύο ρεύματα χωρίς την αλλαγή πίεσης και θερμοκρασίας. Από εκεί οδηγούνται στον Preheater για να θερμανθούν στην κατάλληλη θερμοκρασία των 255 °C και 1 bar, προτού την είσοδο τους στον αντιδραστήρα.



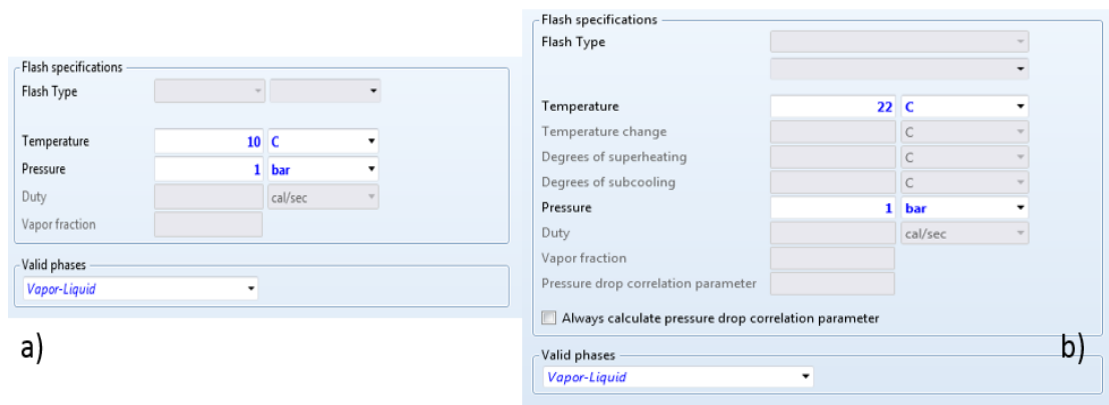
Εικόνα 2.4: Οι μεταβλητές του Mixer και του Preheater.

Επιλέγεται ο στοιχειομετρικός αντιδραστήρας (RStoic) διότι αντιπροσωπεύει τον αντιδραστήρα της πειραματικής διάταξης. Εισάγονται οι μεταβλητές του καθώς και οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται με την πειραματική μετατροπή του CO₂ σε CO και CH₄, αποτέλεσμα στο τέλος να υπολογίζεται η σύσταση του ρεύματος εξόδου.



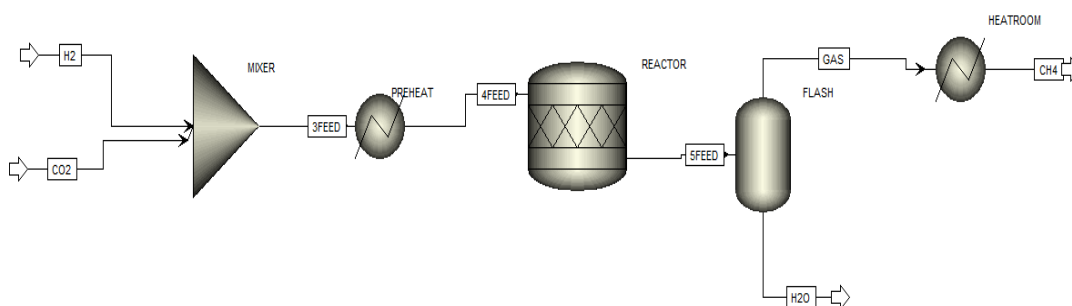
Εικόνα 2.5: a) Οι μεταβλητές του αντιδραστήρα και b) οι δύο αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.

Μετά τον αντιδραστήρα, το ρεύμα οδηγείται σε έναν διαχωριστή όπου ψύχεται στους 10 °C με πίεση 1 bar. Με αυτόν τον τρόπο, το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα διαχωρίζεται σε υγρή και αέρια φάση με την πρώτη να αποτελείται πρακτικά μόνο από το συμπυκνωμένο νερό, προσομοιάζοντας έτσι το αέριο μίγμα που οδηγείται στον χρωματογράφο στα πειράματα. Στη συνέχεια το μεθάνιο φτάνει στη θερμοκρασία δωματίου, περίπου 22 °C γι' αυτό και τοποθετείται ένας heater για να δικαιολογηθεί αυτή η αύξηση θερμοκρασίας.



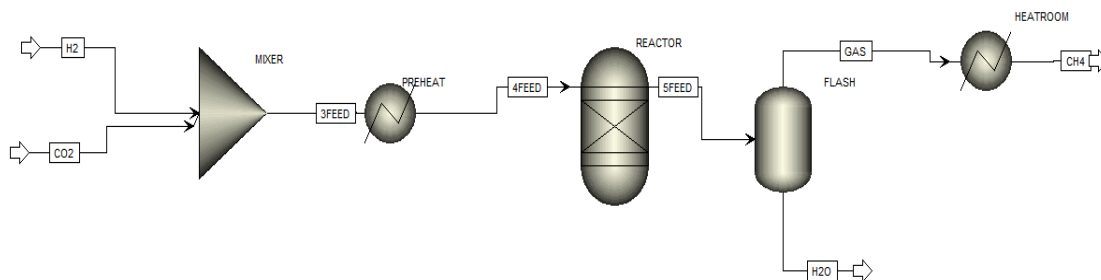
Εικόνα 2.6: α) Οι μεταβλητές του διαχωριστή και β) οι μεταβλητές του heater.

Τέλος, το συνολικό διάγραμμα ροής είναι της πειραματικής μονάδας είναι :



Σχήμα 2.1 : Το ολικό διάγραμμα ροής.

Η μόνη διαφορά της προσομοίωσης της πειραματικής μονάδας από την θεωρητική είναι ο αντιδραστήρας, καθώς αντί για τον στοιχειομετρικό θα χρησιμοποιηθεί ο αντιδραστήρας RGibbs. Ο αντιδραστήρας RGibbs μπορεί να υπολογίσει την μέγιστη θερμοδυναμική απόδοση με την υπόθεση ότι πρόκειται για έναν αντιδραστήρα απείρου μήκους, με την ελάχιστη δυνατή ενέργεια. Τα αποτελέσματά του χρησιμοποιούνται ως μέτρο σύγκρισης διότι παρατηρείται το μέγιστο ποσό προϊόντων που μπορεί θεωρητικά να παραχθεί από την αντίδραση.



Σχήμα 2.2 : Το θεωρητικό διάγραμμα ροής με τον αντιδραστήρα RGibbs.

Κεφάλαιο 3

3.1 Πειραματικό Μέρος

Σε αυτό το κεφάλαιο θα πραγματοποιηθεί η περιγραφή της πειραματικής διάταξης και διαδικασίας για την διεξαγωγή των αποτελεσμάτων που θα παρουσιαστούν και αναλυθούν στο Κεφάλαιο 4. Τα πειράματα διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας.

3.2 Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από το σύστημα τροφοδοσίας των αερίων που αφορούν τα αέρια της αντίδρασης, τον αντιδραστήρα όπου πραγματοποιείται η καταλυτική αντίδραση, το σύστημα θέρμανσης του αντιδραστήρα, το σύστημα συμπύκνωσης των προϊόντων και τον αέριο χρωματογράφο, στον οποίο διεξάγεται η ανάλυση των προϊόντων.

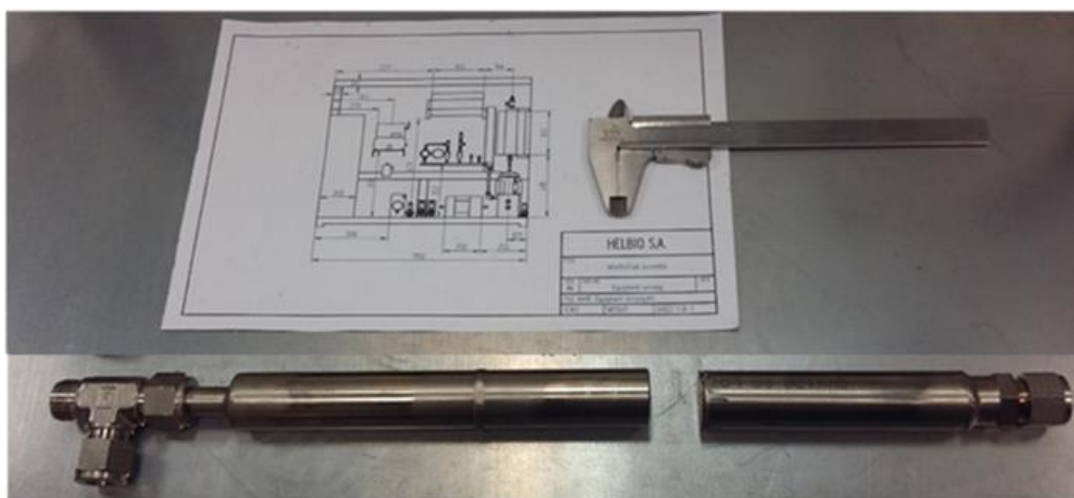
Το σύστημα τροφοδοσίας των αερίων αποτελείται από φιάλες υψηλής καθαρότητας Air Liquid Hellas. Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι το CO_2 , το H_2 και το N_2 και περιέχονται σε φιάλες πίεσης των 200 bar με μανοεκτονωτή. Οι φιάλες αυτές έχουν δύο ροόμετρα με βάνες αντεπιστροφής όπου μία ένδειξη δείχνει πόσο αέριο έχει απομείνει στην φιάλη και η δεύτερη με πόση πίεση παρέχεται το αέριο στο σύστημα.



Εικόνα 3.1: α) Φιάλη CO_2 και β) Φιάλη H_2 .

Το N_2 παρόλο που δεν συμμετέχει στην αντίδραση, χρησιμοποιείται στην αρχή και στο τέλος των πειραμάτων με δύο σκοπούς, ως ένα φθινό και αδρανές αέριο. Ο πρώτος είναι να σταθεροποιήσει το σύστημα και να θερμάνει τον καταλύτη που βρίσκεται στον αντιδραστήρα και ο δεύτερος είναι να ψύξει το σύστημα και τον καταλύτη που είναι ευαίσθητος σε αλλαγές θερμοκρασίας υπό αντιδρώσα ατμόσφαιρα.

Ο αντιδραστήρας της πειραματικής μονάδας είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα έτσι ώστε να αντέχει τις υψηλές θερμοκρασίες και περίπου στη μέση του υπάρχει μια μεταλλική κλίνη στην οποία στηρίζεται ο καταλύτης. Για την αποφυγή διαρροών χρησιμοποιήθηκαν Ultra-Torrts με σκοπό την καλύτερη στεγανοποίηση του συστήματος και ο έλεγχος πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της φουσαλίδας. Επίσης, το σύστημα θέρμανσης του αντιδραστήρα ρυθμίζεται μέσω ενός θερμοστοιχείου που είναι τοποθετημένο εντός αυτού και ελέγχεται από τον θερμορυθμιστή, όμως όπως θα αναφερθεί και παρακάτω, η θέση του θερμοστοιχείου ήταν μεταβλητή διότι η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα δεν ήταν παντού ίδια λόγω της εξώθερμης φύσης της αντίδρασης και της κλίμακας των πειραμάτων.



Εικόνα 3.2: Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για το πειραματικό μέρος.

Επιπλέον, πριν τον αντιδραστήρα υπάρχει ένας φούρνος για την θέρμανση των αερίων έτσι ώστε να εισέλθουν σε αυτόν στην επιθυμητή θερμοκρασία της αντίδρασης. Μετά τον αντιδραστήρα υπάρχει ένας εναλλάκτης θερμότητας όπου ως ψυκτικό μέσο χρησιμοποιείται νερό υπό ανακυκλοφορία με σκοπό τη μείωση της θερμοκρασίας των προϊόντων. Το νερό που παράγεται από την αντίδραση συλλέγεται σε δοχείο εκτός της διάταξης. Τέλος, με τη χρήση ψυκτικής συσκευής για το νερό ανακυκλοφορίας, αυτό παραμένει στην επιθυμητή θερμοκρασία ψύξης (περίπου $12^{\circ}C$) με αποτέλεσμα να

επιτυγχάνεται ικανοποιητική και σταθερή ψύξη του ρεύματος εξόδου του αντιδραστήρα.



Εικόνα 3.3: α) Ο εναλλάκτης θερμότητας. β) Το πάνελ της μονάδας όπου ρυθμίζονται οι θερμοκρασίες και οι ροές εισόδου και γ) Το σύστημα ψύξης της μονάδας.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων από την έξοδο του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας. Το μίγμα εισέρχεται στον χρωματογράφο και μεταφέρεται μέσω του φέροντος αερίου στις χρωματογραφικές στήλες. Από εκεί, ο διαχωρισμός του γίνεται μέσω του πληρωτικού υλικού στο εσωτερικό της κάθε στήλης. Η απομάκρυνση των αερίων από τις στήλες επιτυγχάνεται με το He, το οποίο είναι το φέρον αέριο του χρωματογράφου, που συμπαρασύρει κάθε ξεχωριστό αέριο της στήλης σε διαφορετικό χρόνο, ανάλογα με την ισχύ των δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ του πληρωτικού υλικού και του αερίου. Η εναλλαγή των δύο παράλληλων στηλών γίνεται με την χρήση τετράοδης βαλβίδας. Έπειτα, πραγματοποιείται έκλυση των αερίων στους ανιχνευτές του χρωματογράφου οι οποίοι διακρίνουν τη διαφορά θερμικής αγωγιμότητας μεταξύ του He και του μίγματος εμφανίζοντας ένα ηλεκτρικό σήμα. Ο χρωματογράφος είναι συνδεδεμένος με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή όπου μέσω του λογισμικού, εμφανίζεται το σήμα που ολοκληρώνεται για την ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης των αερίων.



Εικόνα 3.4: Ο χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε.

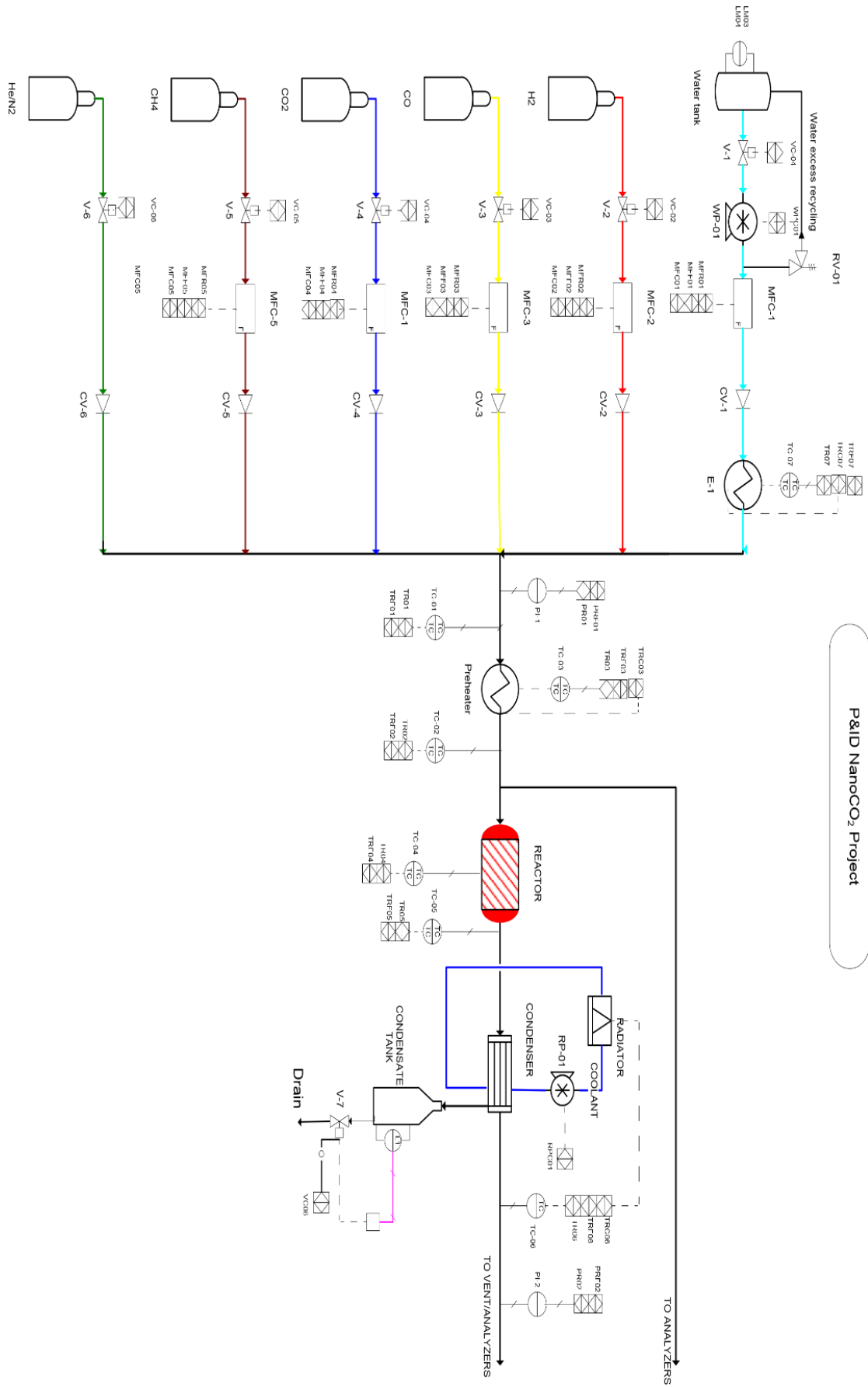
Συμπερασματικά, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.5, η αρχή της πειραματικής διάταξης είναι η εξής :

- Με το άνοιγμα των φιαλών, οδηγούνται τα αντιδρώντα αέρια στην είσοδο της διάταξης, όπου εκεί υπάρχουν βαλβίδες οι οποίες τα οδηγούν στα ροόμετρα μάζας τα οποία ρυθμίζονται από το πάνελ (Εικόνα 3.3b)
- Στη συνέχεια αναμιγνύονται και οδηγούνται στον φούρνο, όπου φτάνουν την επιθυμητή θερμοκρασία.
- Εφόσον φτάσουν την επιθυμητή θερμοκρασία, περνούν από τον αντιδραστήρα όπου εκεί λαμβάνει χώρα η αντίδραση.
- Από την έξοδο του αντιδραστήρα, το ρεύμα οδηγείται στον εναλλάκτη θερμότητας όπου και εκεί ψύχεται και το νερό που παράγεται από την αντίδραση ανακυκλώνεται.
- Ο εναλλάκτης έχει δύο εξόδους καθώς από την πρώτη εξέρχεται το νερό που παράγεται σε ένα δοχείο και από την δεύτερη να εξέρχονται τα αέρια που έχουν ψυχθεί. Έπειτα από την έξοδο των αερίων υπάρχει μια βάννα για τη μείωση της ροής πριν αυτή οδηγηθεί στον χρωματογράφο και ο λόγος που υπάρχει είναι επειδή στον χρωματογράφο πρέπει να στέλνονται μικρές ποσότητες αερίων και όχι η συνολική ροή. Επίσης, η ροή των εξερχομένων αερίων μπορεί να μετρηθεί σε ροόμετρο φυσαλίδας μέσω τρίοδης βαλβίδας.
- Τέλος, στον χρωματογράφο γίνεται η ανάλυση των αερίων και τα αποτελέσματα είναι εμφανή στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.



Εικόνα 3.5: α) Οι βαλβίδες και τα Mass Flows, β) Το ρεύμα που αναμιγνύονται τα αντιδρώντα, γ) ο φούρνος όπου θερμαίνεται το ρεύμα, δ) Ο αντιδραστήρας, ε) Ο εναλλάκτης θερμότητας και ς) το δοχείο τροφοδοσίας του ψυκτικού νερού.

P&ID NanoCO₂ Project



Σχήμα 3.1 : Διάγραμμα ροής (PFD) της πειραματικής διάταξης..

3.3 Πειραματική διαδικασία

Για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκε καταλύτης Ni/CeO₂ υποστηριγμένος σε κεραμικό υπόστρωμα NZP υψηλού πορώδους 50% για να εναποτεθεί το υλικό με αποτέλεσμα την κατά μάζα σύσταση 10% Ni/CeO₂-NR και 90% NZP. Επίσης, λόγω της κλιμάκωσης μεγέθους, η χρήση του καταλύτη σε δομημένη μορφή και όχι σε μορφή σκόνης ήταν επιβεβλημένη για την αποφυγή φαινομένων πτώσης πίεσης και βέλτιστης μεταφοράς μάζας και θερμότητας. Η μάζα του δομημένου καταλύτη ήταν ίση με 15.30 gr και μέσω του τύπου της ταχύτητας χώρου Weight Hour Space Velocity (WHSV) υπολογίστηκαν και οι ροές που χρησιμοποιήθηκαν, όπως φαίνεται και στην Εξίσωση 3.1 :

$$WHSV (L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}) = \frac{Volume\ Flow}{M_{cat}} \quad (\text{Εξίσωση 3.1})$$

Δεδομένου ότι το WHSV είναι υπολογισμένο στα 10,20 και 30 $L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ και η μάζα του καταλύτη είναι σταθερή, υπολογίζεται εκάστοτε η ογκομετρική παροχή. Έστω για τα $10 L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, η ογκομετρική παροχή F θα είναι :

$$10L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1} = \frac{F}{15.30g} \rightarrow F = 153L \cdot h^{-1} \quad (1)$$

Όμως το F βάσει της στοιχειομετρίας των αντιδρώντων είναι : $x + 4x = 5x$. Έτσι η Σχέση 1 γίνεται :

$$5x = 153L \cdot h^{-1} \rightarrow 5x = 2.55L \cdot min^{-1} \rightarrow x = 0.52 L \cdot min^{-1}$$

Δηλαδή η ροή του CO₂ ισούται με 0.52 L/min και του H₂ βάση της στοιχειομετρίας ισούται με 2.04 L/min. Αντίστοιχα υπολογίζονται οι παροχές και για τις άλλες δύο ταχύτητες χώρου.

Τα πειράματα που διεξήχθησαν έχουν ως εξής :

- Με βάση το WHSV, αντιστοιχούν τρεις διαφορετικές ογκομετρικές παροχές για κάθε αντιδρών δηλαδή τρεις διαφορετικές αλλά σταθερές ροές με διαφορετική T (Θερμοκρασία).
- Διαφορετικές στοιχειομετρικές αναλογίες σε σταθερό T = 300°C.
- Σταθερή ροή και θερμοκρασία μέχρι να τελειώσει η φιάλη H₂ (Stability test).

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση.

Το πρώτο πείραμα που έγινε για κάθε WHSV και την αντίστοιχη ροή του, πραγματοποιήθηκε σε ένα εύρος θερμοκρασιών 255 – 405 °C. Το ερώτημα που θέτει είναι ποια θερμοκρασία και ποια ροή είναι η πιο ευνοϊκή έτσι ώστε να υπάρχει η μέγιστη μετατροπή και εκλεκτικότητα χωρίς να ευνοείται η αντίδραση RWGS.

Το δεύτερο πείραμα πραγματοποιήθηκε σε σταθερή θερμοκρασία των 300°C και πίεση 1 bar αλλά με διαφορετική στοιχειομετρία της αντίδρασης. Δηλαδή, αντί για αναλογία $H_2/CO_2 = 4:1$, που προκύπτει στοιχειομετρικά για την αντίδραση μεθανοποίησης, υπολογίστηκαν οι αναλογίες $H_2/CO_2 = 3:1$ και $H_2/CO_2 = 5:1$. Η λογική πίσω από αυτό το πείραμα είναι πως το H_2 που παράγεται μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού δεν είναι σταθερό κάθε μέρα, επειδή βασίζεται στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Είναι πιθανό μια μέρα να παραχθεί λιγότερο ή και περισσότερο H_2 από τους θεωρητικούς υπολογισμούς και επειδή η αποθήκευση H_2 είναι μια εξίσου δύσκολη και κοστοβόρα διαδικασία, πραγματοποιήθηκε αυτό το πείραμα.

Το τρίτο πείραμα πραγματοποιήθηκε σε σταθερή ροή και θερμοκρασία, μέχρι να τελειώσει η φιάλη H_2 για να ελεγχτεί αν μπορεί να επιτευχθεί σταθερή καταλυτική συμπεριφορά σε βάθος χρόνου. Το πείραμα είχε διάρκεια περίπου 75 h, όπως θα σχολιαστεί στο Κεφάλαιο 4.

Κεφάλαιο 4

4.1 Παράμετροι πειραματικών αποτελεσμάτων

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων και των προσομοιώσεων που διεξήχθησαν για την μελέτη διαφορετικών παραμέτρων όπως είναι η μετατροπή του CO₂, οι εκλεκτικότητες των CH₄ και CO αντίστοιχα. Τέλος, παρουσιάζονται και οι γραφικές παραστάσεις των παραπάνω δεδομένων καθώς και ο σχολιασμός τους.

Αρχικά, ο υπολογισμός των τριών παραμέτρων έχει ως εξής :

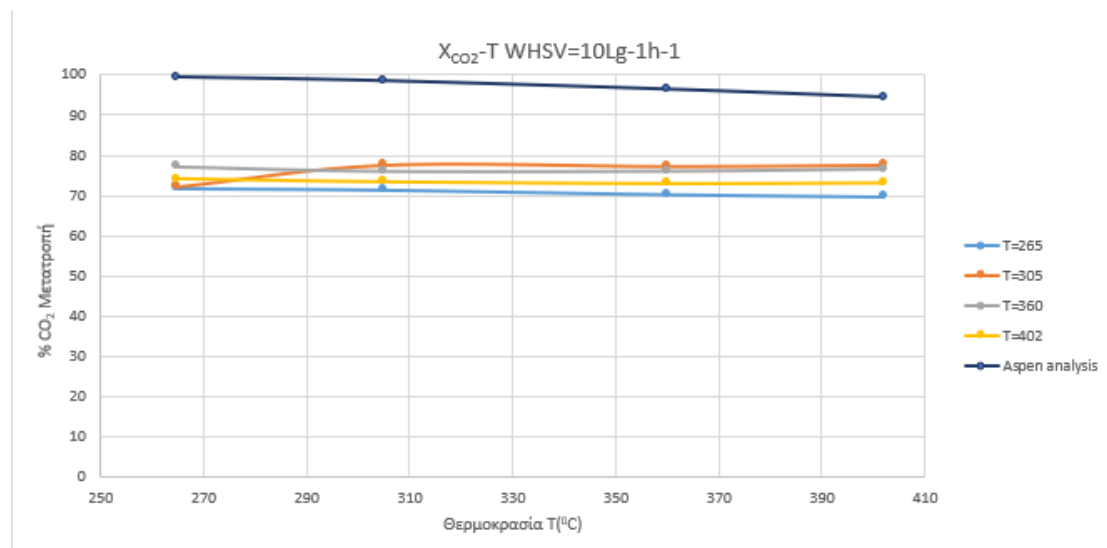
$$\% \text{ Μετατροπή του CO}_2 (X_{\text{CO}_2}) = \frac{[\text{CH}_4] + [\text{CO}]}{[\text{CH}_4] + [\text{CO}] + [\text{CO}_2]} \cdot 100\% \quad (\text{Εξίσωση 4.1})$$

$$\% \text{ Εκλεκτικότητα ως προς CH}_4 (S_{\text{CH}_4}) = \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{CH}_4] + [\text{CO}]} \cdot 100\% \quad (\text{Εξίσωση 4.2})$$

$$\% \text{ Εκλεκτικότητα ως προς CO} (S_{\text{CO}}) = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CH}_4] + [\text{CO}]} \cdot 100\% \quad (\text{Εξίσωση 4.3})$$

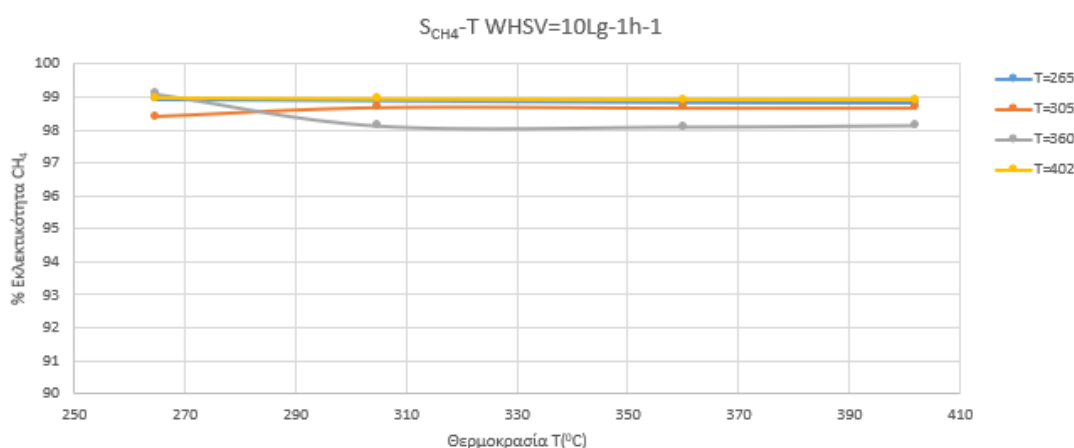
4.2 Επίδραση ταχύτητας χώρου

Για το πρώτο πείραμα, όπου άλλαξε η ταχύτητα χώρου WHSV, δηλαδή και οι αρχικές ροές, σε ένα εύρος θερμοκρασιών τα αποτελέσματα είναι :

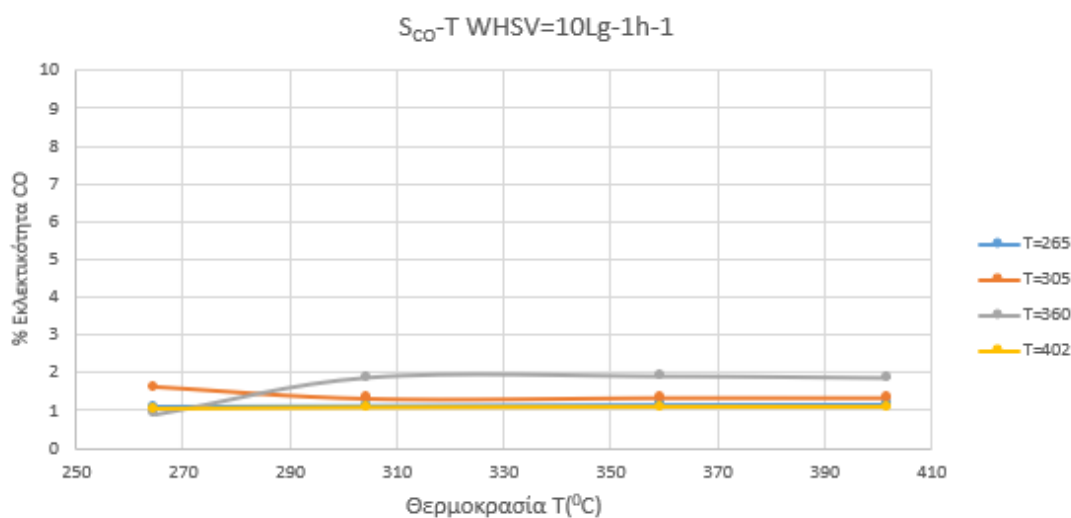


Σχήμα 4.1 : Μετατροπή του CO₂ σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για WHSV= 10L · g⁻¹ · h⁻¹.

Για $WHSV=10 L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, η ροή του CO_2 ισούται με 0.51 L/min και του H_2 ισούται με 2.04 L/min σε θερμοκρασίες 265, 305, 360 και 402 °C. Τα αποτελέσματα προέρχονται από τον χρωματογράφο και είναι εκφρασμένα σαν γραμμομοριακά κλάσματα. Συνεπώς οι γραφικές παραστάσεις των Εξισώσεων 4.1 - 4.3 σε συνάρτηση με την θερμοκρασία είναι:

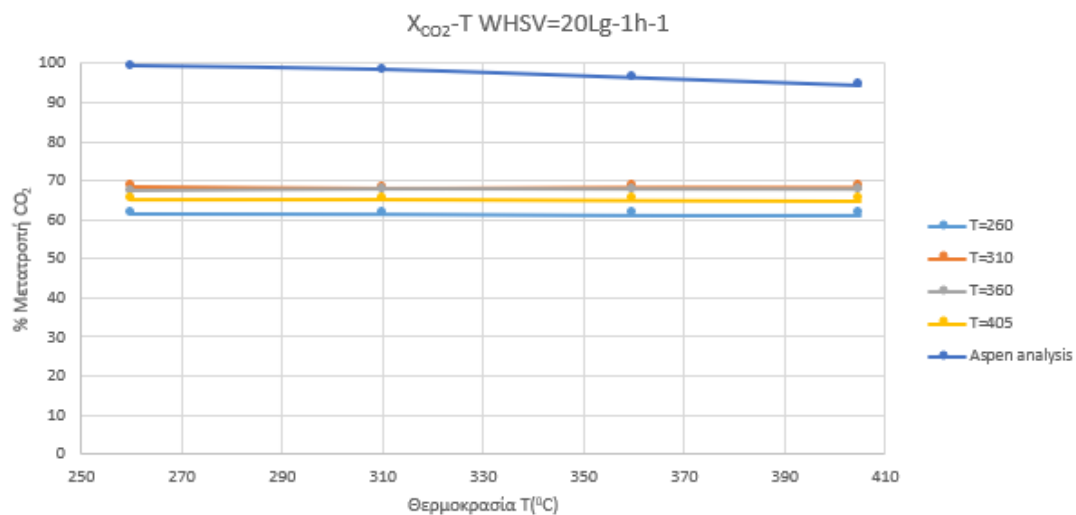


Σχήμα 4.2 : Η εκλεκτικότητα του CH_4 σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για $WHSV= 10L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$.

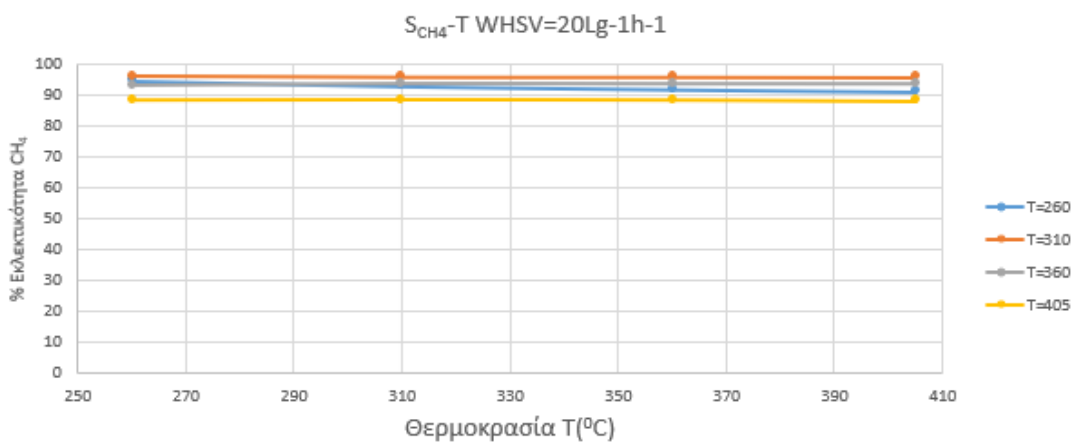


Σχήμα 4.3 : Η εκλεκτικότητα του CO σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για $WHSV= 10L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$.

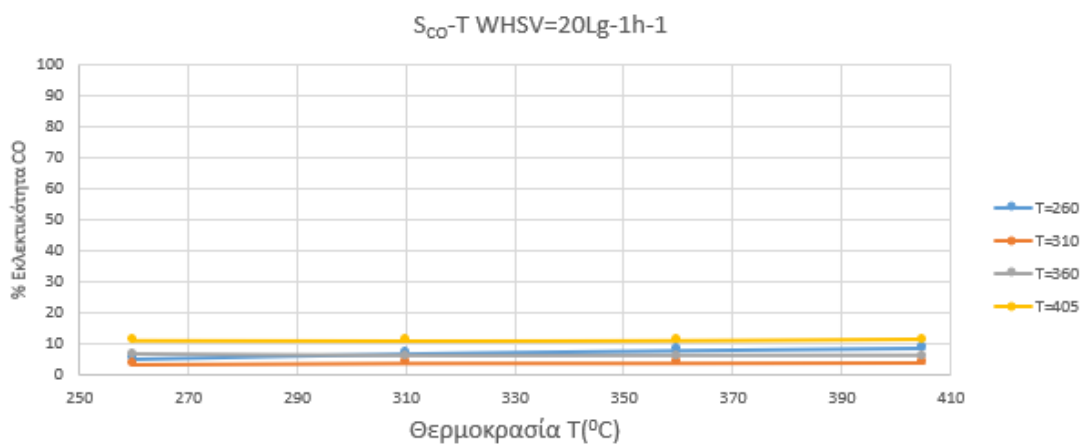
Για $WHSV = 20 L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, η ροή του CO_2 ισούται με 1.02 L/min και του H_2 με 4.08L/min με τις μετρήσεις να πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες 260, 310, 360 και 405 °C. Άρα, οι γραφικές παραστάσεις είναι :



Σχήμα 4.4 : Η μετατροπή του CO_2 σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για $WHSV=20L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$.

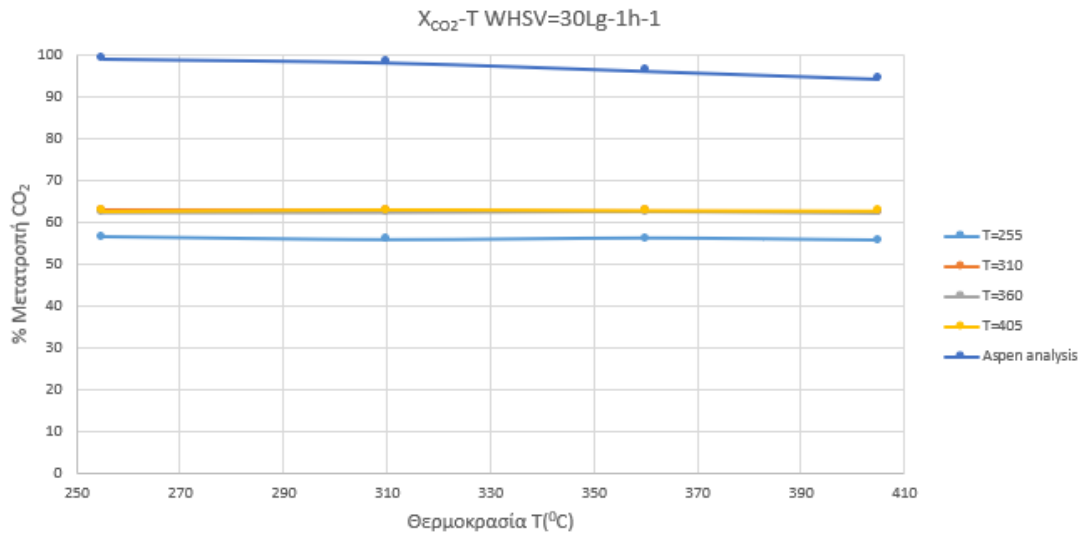


Σχήμα 4.5 : Η εκλεκτικότητα του CH_4 σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για $WHSV=20L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$.

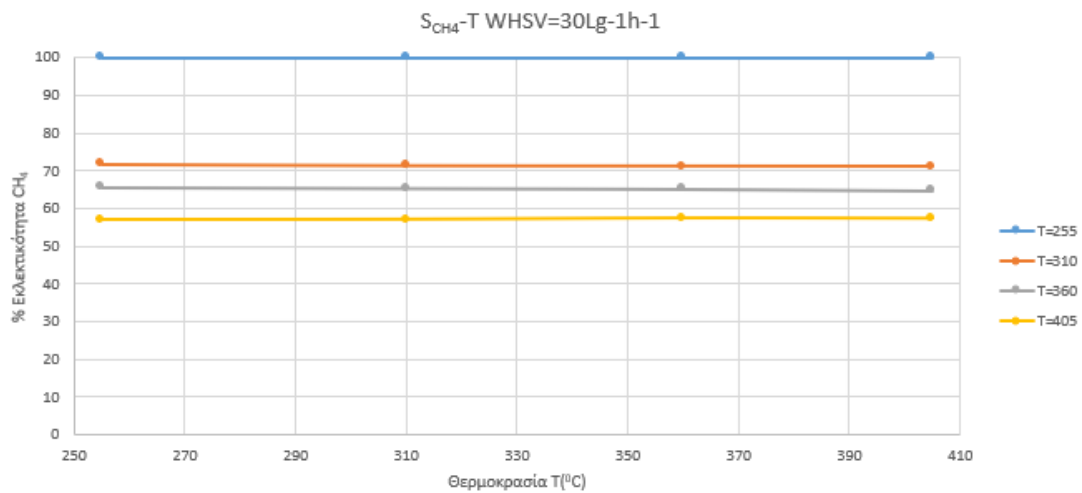


Σχήμα 4.6 : Η εκλεκτικότητα του CO σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για $WHSV=20L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$.

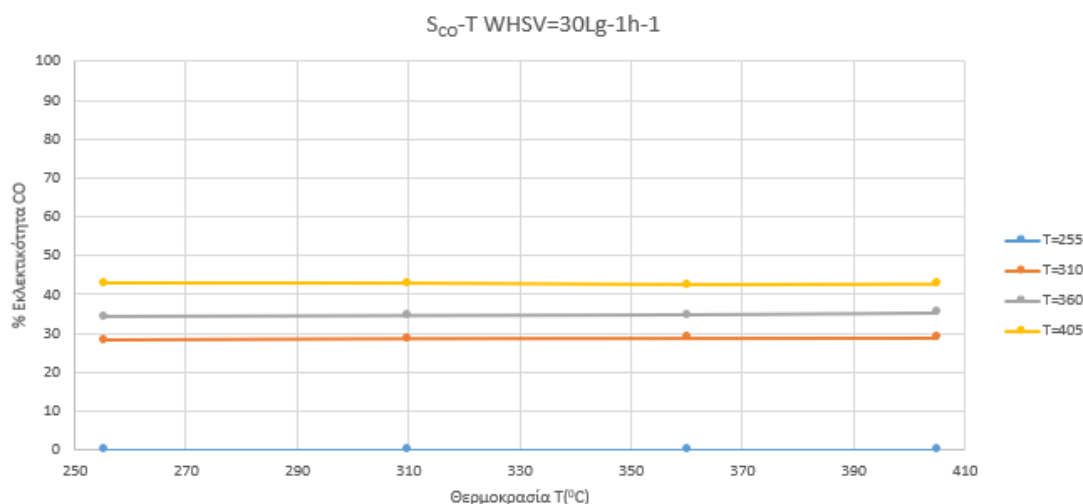
Για $WHSV=30 L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, η ροή του CO_2 ισούται με 1.53 L/min και του H_2 με 6.12 L/min με τις μετρήσεις να διεξήχθησαν σε θερμοκρασίες 255, 310, 360 και 405 °C με αποτέλεσμα οι γραφικές παραστάσεις να είναι :



Σχήμα 4.7 : Η μετατροπή του CO_2 σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για $WHSV= 30L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$.



Σχήμα 4.8: Η εκλεκτικότητα του CH_4 σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για $WHSV= 30L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$.



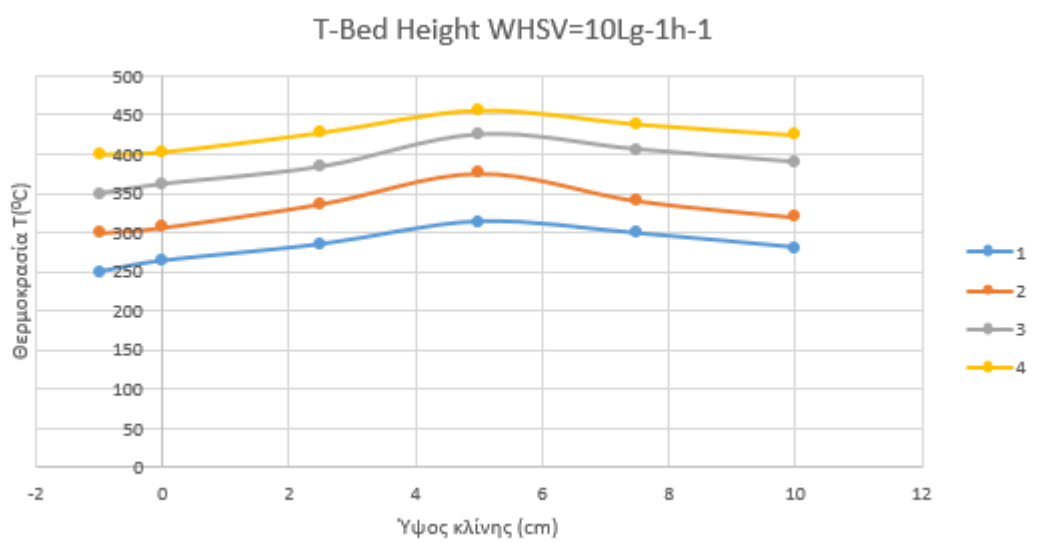
Σχήμα 4.9: Η εκλεκτικότητα του CO σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για $WHSV=30L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$.

Στα διαγράμματα των μετατροπών του CO₂, μέσω του προγράμματος προσομοιώσεων Aspen Plus, υπολογίστηκε η μέγιστη θερμοδυναμική μετατροπή από τον αντιδραστήρα Gibbs. Όπως προαναφέρθηκε, με την χρήση του αντιδραστήρα Gibbs, δύναται να υπολογιστεί η μέγιστη θερμοδυναμική απόδοση σε έναν αντιδραστήρα απείρου μήκους με ελαχιστοποίηση της ενέργειας. Έτσι, από το εργαλείο Sensitivity που βρίσκεται στο Model Analysis Tools, με αλλαγή της παραμέτρου της θερμοκρασίας, υπολογίστηκε η μετατροπή του CO₂.

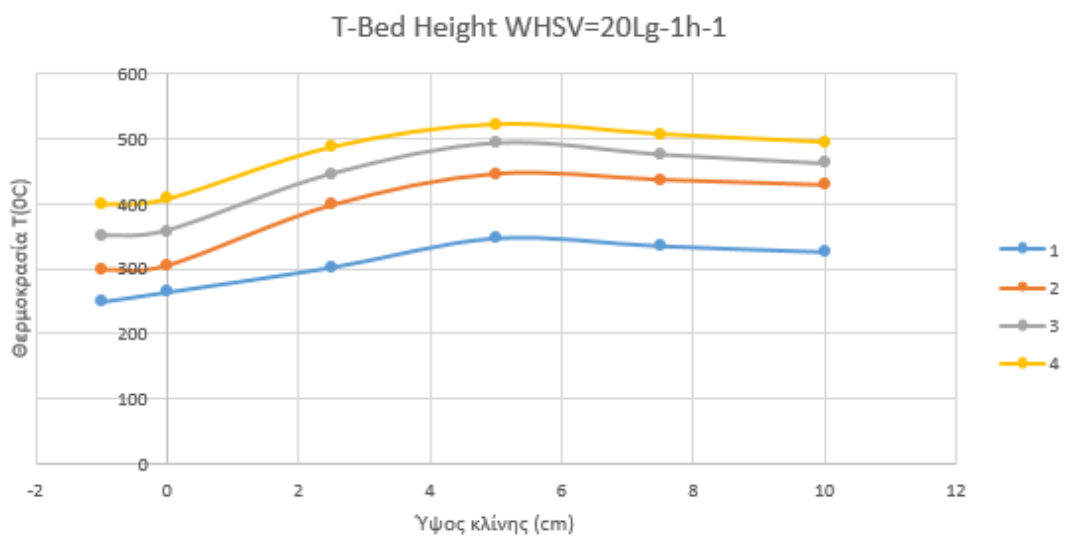
Επίσης, η θεωρητική τιμή του νερού που παράχθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος υπολογίζεται και αυτή από το Aspen και πιο συγκεκριμένα στην έξοδο των υγρών μετά τον διαχωριστή (Σχήμα 3.1). Με ένα δεξί κλικ στο ρεύμα του νερού και την επιλογή Results, το Volume Flow σε L/min είναι αντίστοιχα για τις τρεις ταχύτητες 0.61, 1.19 και 1.78 mL/min. Το πείραμα κράτησε 15 ώρες οπότε με την μετατροπή, ο όγκος του νερού που παράχθηκε για τις τρεις ταχύτητες είναι 0.545, 1.07, 1.605 L αντίστοιχα. Η πραγματική τιμή του νερού που παράχθηκε έχει απόκλιση $\pm 15\%$.

Όπως παρατηρείται από τις μετρήσεις, η μέγιστη τιμή της μετατροπής του CO₂ (% X_{CO2}) είναι στην θερμοκρασία των 305 °C για $WHSV = 10 L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$. Αυτό επιβεβαιώνει το γεγονός πως η αντίδραση μεθανοποίησης ευνοείται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες λόγω της εξώθερμης φύσης της. Επίσης παρατηρείται πως όσο αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης με την θερμοκρασία, αυξάνεται και η εκλεκτικότητα του CO, δηλαδή ξεκινάει με αργό ρυθμό να κυριαρχεί η αντίδραση RWGS.

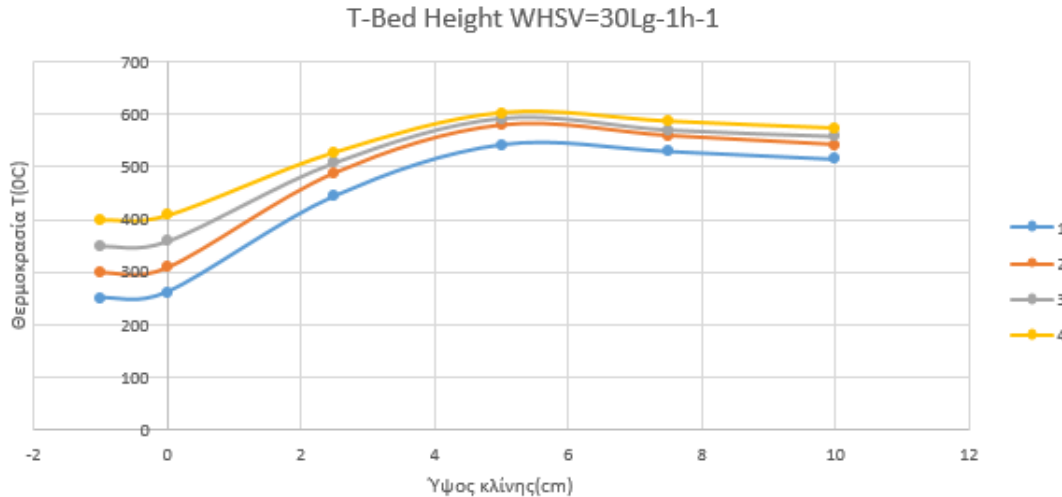
Τέλος, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της θερμοκρασίας ανά εκατοστό στην κλίνη του αντιδραστήρα, με σκοπό να παρατηρηθεί η διαφορά που υπάρχει λόγω της εξώθερμης φύσης της αντίδρασης. Ως αποτέλεσμα, εκλύεται θερμότητα από το σύστημα στο περιβάλλον γεγονός που εξηγεί την διαφοροποίηση των θερμοκρασιών σε κάθε σημείο του αντιδραστήρα. Όπως φαίνεται και στα Σχήματα 4.10, 4.11 και 4.12, παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες των τριών ταχυτήτων αντίστοιχα σε συνάρτηση με το μήκος της κλίνης, όπου για κάθε ταχύτητα διεξήχθησαν μετρήσεις τεσσάρων ημερών με διαφορετική αρχική θερμοκρασία για κάθε μέρα. Στον άξονα της κλίνης, το -1 σημαίνει πως η μέτρηση έγινε 1 cm πάνω από την κλίνη.



Σχήμα 4.10: Οι θερμοκρασίες τεσσάρων ημερών σε συνάρτηση με το μήκος της κλίνης για $WHSV= 10L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$.

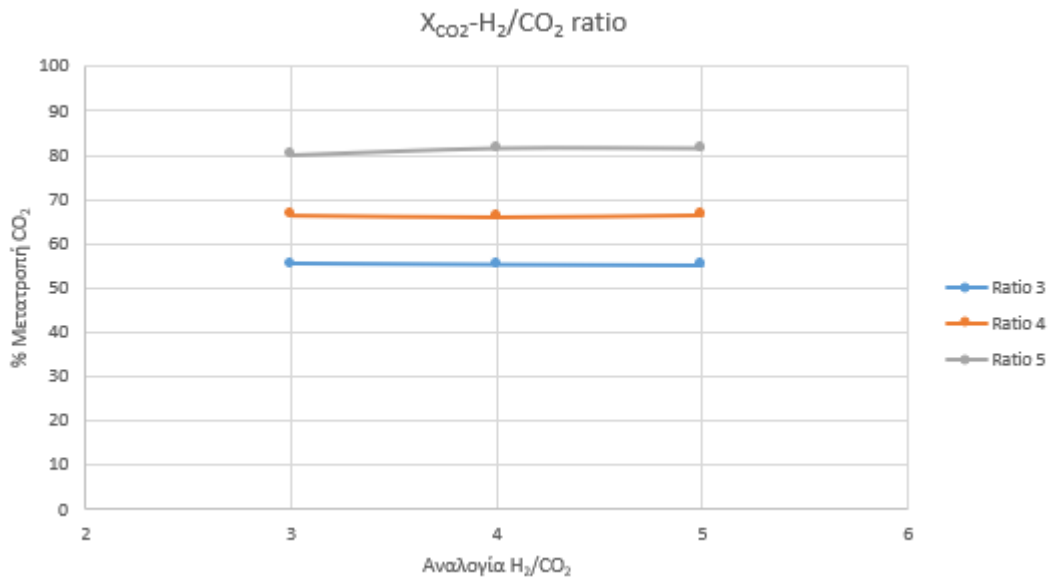


Σχήμα 4.11: Οι θερμοκρασίες τεσσάρων ημερών σε συνάρτηση με το μήκος της κλίνης για $WHSV= 20L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$.



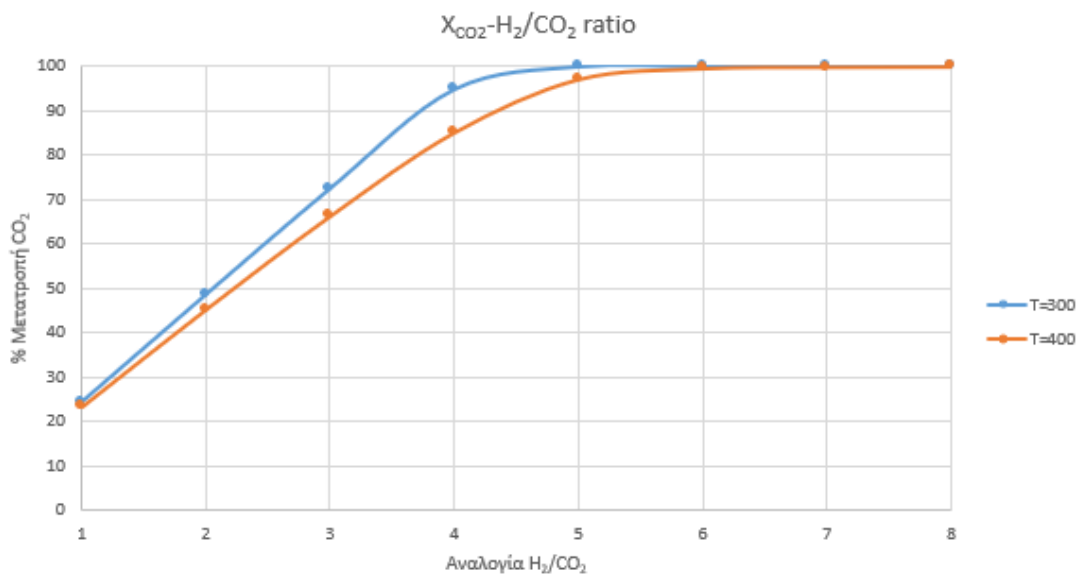
Σχήμα 4.12: Οι θερμοκρασίες τεσσάρων ημερών σε συνάρτηση με το μήκος της κλίνης για $WHSV = 30L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$.

4.3 Επίδραση στοιχειομετρικής αναλογίας



Σχήμα 4.13 : Η μετατροπή του CO₂ σε συνάρτηση με την αναλογία H₂/CO₂.

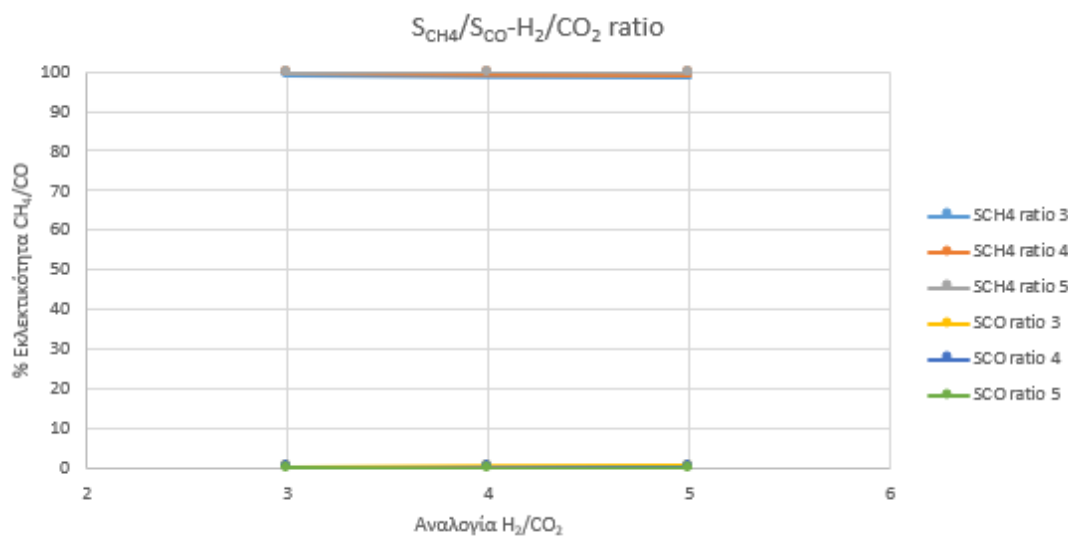
Στο δεύτερο πείραμα εξετάστηκε η υπόθεση της αλλαγής της στοιχειομετρίας της αντίδρασης σε σταθερή θερμοκρασία των 300⁰C και πίεσης 1 bar. Οι αναλογίες H₂/CO₂ που εξετάστηκαν είναι 3:1, 4:1 και 5:1 αντίστοιχα.



Σχήμα 4.14: Η μετατροπή του CO₂ σε συνάρτηση με την αναλογία H₂/CO₂ μέσω του Aspen.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.13, η μετατροπή του CO₂ σε λόγο 3:1 είναι κατά περίπου 20% μικρότερη από αυτή του λόγου 5:1, γεγονός που σημαίνει ότι η αύξηση των αντιδρώντων H₂ έχει θετικά αποτελέσματα αλλά η παραγωγή του H₂ δεν είναι σταθερή με αποτέλεσμα να μην μπορεί πάντα να χρησιμοποιηθεί αυτή η αναλογία. Επίσης στο πρόγραμμα Aspen πραγματοποιήθηκε η προσομοίωση για θερμοκρασία 300 και 400 °C και πίεσης μίας ατμόσφαιρας με τον λόγο H₂/CO₂ να είναι από 1-8.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.14, όσο αυξάνεται ο λόγος H₂/CO₂, τόσο αυξάνεται και η μετατροπή του CO₂ με την μικρή διαφορά πως για τους 300 °C, είναι λίγο μεγαλύτερη από αυτή των 400 °C. Αυτό συμβαίνει διότι η αντίδραση ευνοείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

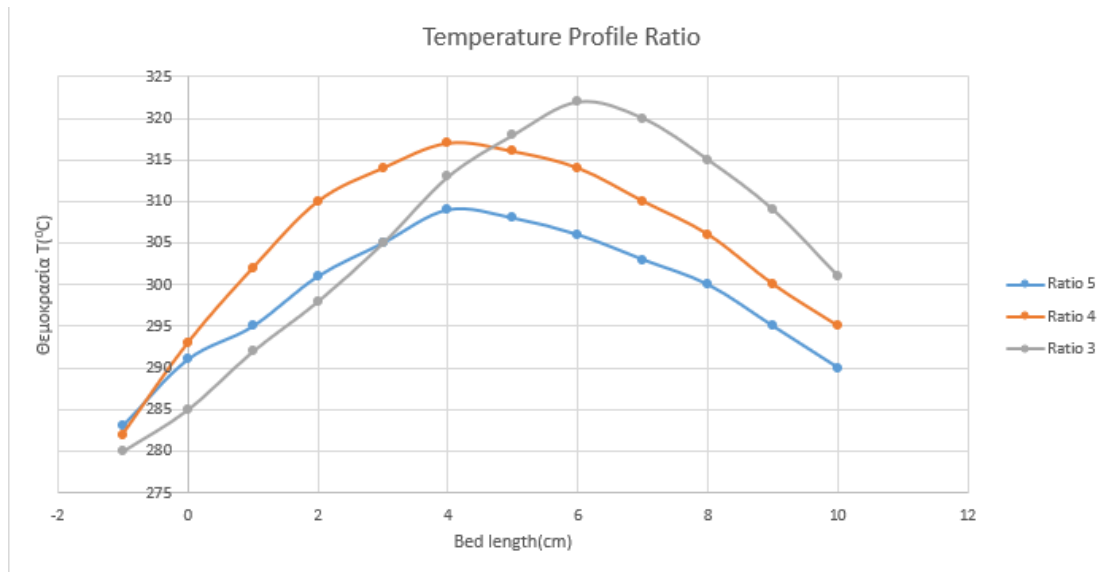


Σχήμα 4.15 : Οι εκλεκτικότητες των CH₄ και CO σε συνάρτηση με την αναλογία H₂/CO₂ αντίστοιχα.

Τέλος, οι εκλεκτικότητες των CH₄ και CO για το συγκεκριμένο πείραμα υπολογίστηκαν όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.15.

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, στην μεγαλύτερη αναλογία 5:1 επιτυγχάνεται η μέγιστη εκλεκτικότητα του CH₄ ενώ αντίθετα στην μικρότερη αναλογία 3:1 επιτυγχάνεται η μέγιστη εκλεκτικότητα του CO. Αυτό συμβαίνει διότι στην πρώτη περίπτωση παράγεται περισσότερο CH₄, δεδομένου ότι σε αυτήν την αναλογία επιτεύχθηκαν μεγαλύτερες μετατροπές CO₂ και στην δεύτερη περίπτωση παράγεται περισσότερο CO για τον ίδιο λόγο.

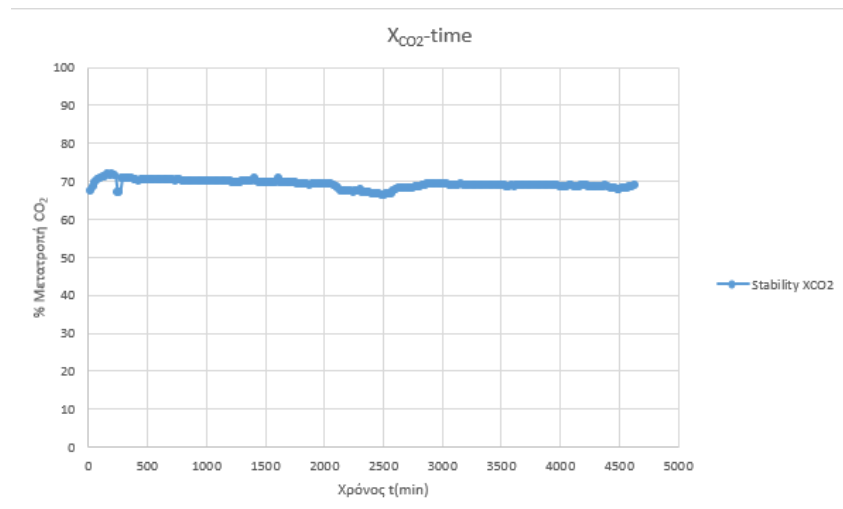
Επιπρόσθετα, λήφθηκε υπόψη και ο έλεγχος της θερμοκρασίας της κλίνης του αντιδραστήρα ανά εκατοστό για ναδειχθεί ότι λόγω της εξώθερμης φύσης της αντίδρασης, η θερμοκρασία δεν είναι η ίδια σε κάθε σημείο. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.16, παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες των τριών αναλογιών σε συνάρτηση με το μήκος της κλίνης, με το -1 να δηλώνει πως η μέτρηση έγινε 1 εκατοστό πάνω από την κλίνη.



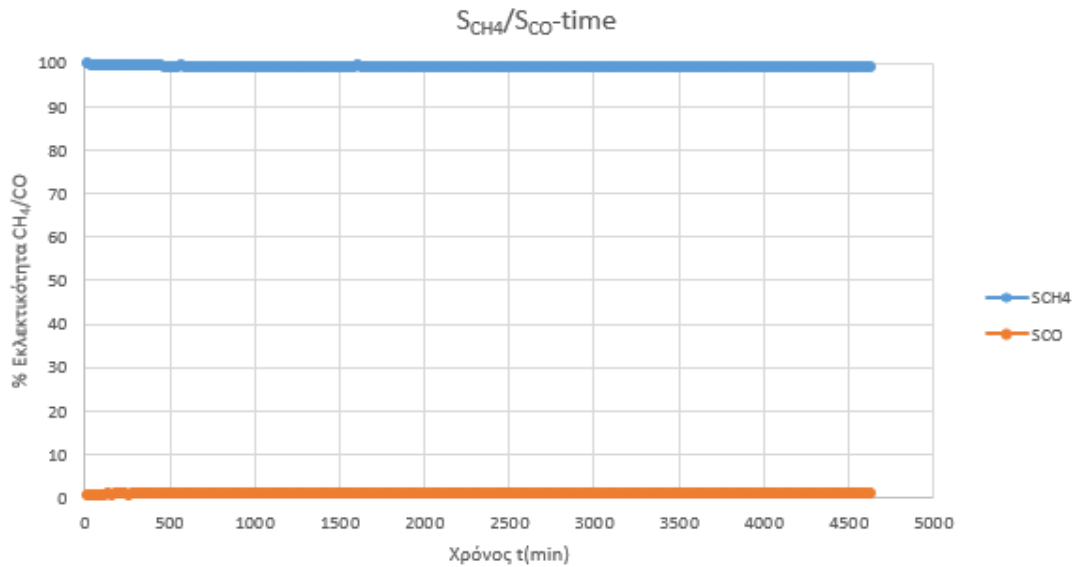
Σχήμα 4.16: Οι θερμοκρασίες των τριών αναλογιών σε συνάρτηση με το μήκος της κλίνης του αντιδραστήρα.

4.4 Μελέτη καταλυτικής σταθερότητας

Στο τρίτο πείραμα εξετάστηκε η υπόθεση αν δύναται να επιτευχθεί σταθερότητα (Stability) σε βάθος χρόνου με σταθερές ροές των αντιδρώντων, σταθερή ταχύτητα στους 300 °C και πίεση 1 bar. Οι μετρήσεις κράτησαν περίπου 75 ώρες, μέχρι να αδειάσει η φιάλη παροχής H₂.



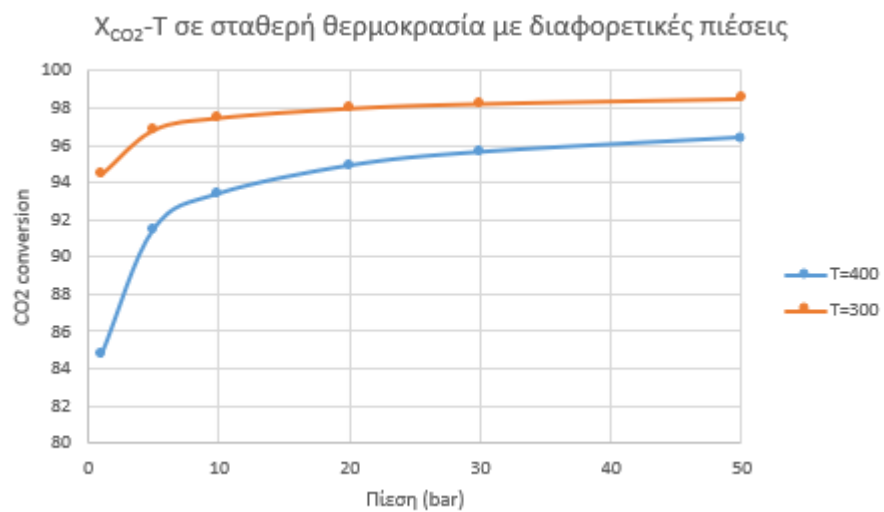
Σχήμα 4.17 : Η μετατροπή του CO₂ σε συνάρτηση με τον χρόνο σε σταθερές ροές και θερμοκρασία.



Σχήμα 4.18 : Οι εκλεκτικότητες των CH₄ και CO σε συνάρτηση με τον χρόνο σε σταθερές ροές και θερμοκρασία.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.17, το εύρος της μετατροπής του CO₂ είναι περίπου από 66-72% που δηλώνει ότι επιτεύχθηκε η σταθερότητα καθώς η διαφορά 6% σε 75 περίπου ώρες είναι στα φυσιολογικά πλαίσια. Το ίδιο παρατηρείται και για τις εκλεκτικότητες CH₄ και CO καθώς υπήρχε μια μείωση της τάξης του 1%. Επίσης η συνολική ποσότητα του νερού που παράχθηκε κατά το πείραμα είναι περίπου 2.5 L. Τα αποτελέσματα αυτά δηλώνουν πως μπορεί σε βιομηχανικό επίπεδο να στηριχθεί αυτή η ιδέα, δηλαδή η μονάδα να λειτουργεί σε βάθος πολλών ωρών και να υπάρχει σταθερότητα στα αποτελέσματα με πολλή μικρή απόκλιση.

Τέλος, στο πρόγραμμα Aspen Plus ελέγχτηκε και η παράμετρος της πίεσης και πως επιδρά στο σύστημα. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.19, για $WHSV = 10 L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, πιέσεις 1, 5, 10, 20, 30 και 50 bar και θερμοκρασίες 300 και 400 °C, μετρήθηκε η μετατροπή του CO₂ με αυτές τις συνθήκες. Παρατηρείται πως η αύξηση της πίεσης ωφελεί την αντίδραση, δεδομένου ότι η μεθανοποίηση ευνοείται σε υψηλές πιέσεις βάση της αρχής Le Chatelier.



Σχήμα 4.19 : Η μετατροπή του CO_2 σε συνάρτηση με την πίεση σε δύο σταθερές θερμοκρασίες.

5.1 Συμπεράσματα

Η διαχείριση των εκπομπών του CO₂, που θεωρείται από τα κυριότερα αέρια του θερμοκηπίου, είναι αρκετά σημαντική με σκοπό την επιβράδυνση της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, όπως είναι η αποθήκευση CO₂ σε ταμιευτήρες και η άμεση αξιοποίηση του, δεν προσφέρουν αρκετά στη μείωση των εκπομπών. Επίσης, η εξάντληση τους που προέρχεται από την αλόγιστη χρήση των ορυκτών καυσίμων, καθιστά την κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων χωρίς να βλάπτει περαιτέρω το περιβάλλον μια σύγχρονη δοκιμασία.

Η αντίδραση του CO₂ με υδρογόνο είναι μια λύση που παρέχει πολλαπλές εφαρμογές, με την παραγωγή ενέργειας μέσω της διαδικασίας Power-to-X και ένα μεγάλο εύρος χημικών. Ειδικότερα, με την δέσμευση και χρήση του CO₂ σε συνδυασμό με το «πράσινο» υδρογόνο, που προέρχεται από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, μειώνεται το ανθρακικό αποτύπωμα και παράγεται ενέργεια. Συμπερασματικά, μέσω της υδρογόνωσης του CO₂, παράγονται καύσιμα όπως το μεθάνιο που αποτελεί το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου με κύρια εφαρμογή την παροχή ενέργειας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα υδρογόνωσης του CO₂ με χρήση πελλετών δομημένου καταλύτη Ni/CeO₂ υποστηριγμένο σε κεραμικό υπόστρωμα υπό μεταβλητές συνθήκες αντίδρασης έτσι ώστε να διερευνηθεί η επίδραση που έχει στα προϊόντα η κάθε αλλαγή. Η μέγιστη μετατροπή CO₂ μετρήθηκε για αναλογία H₂:CO₂ = 5:1, ωστόσο κάτι τέτοιο δύσκολα να εφαρμοστεί σε βιομηχανικό επίπεδο λόγω του υψηλού κόστους και τις αδιάλειπτης ανανεώσιμης ενέργειας για την παραγωγή του H₂. Επίσης, παρατηρήθηκε πως σε χαμηλές θερμοκρασίες υπήρχαν καλύτερα αποτελέσματα καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας ενοείται η ενδόθερμη αντίδραση RWGS με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη παραγωγή CO εις βάρος της κύριας αντίδρασης μεθανίωσης, η οποία είναι ισχυρά εξώθερμη. Όσο για την ταχύτητα χώρου, η αύξηση της δεν επηρέασε σημαντικά την μετατροπή του CO₂, αλλά οδήγησε σε αυξημένη παραγωγή CO, λόγω των υψηλότερων θερμοκρασιών που αναπτύχθηκαν στην κλίση. Επιπλέον, σε βάθος

χρόνου επιτεύχθηκε σταθερότητα γεγονός που αποτελεί αρχική ένδειξη για την εφαρμοσιμότητα του καταλύτη σε ακόμα μεγαλύτερη κλίμακα.

Τέλος, με τη χρήση του λογισμικού Aspen Plus υπολογίστηκε η μέγιστη θερμοδυναμική μετατροπή του CO₂ για τις πειραματικές συνθήκες, η επίδραση της στοιχειομετρικής αναλογίας των αντιδρώντων και της πίεσης. Τα αποτελέσματα δείξαν πως θεωρητικά μπορεί να επιτευχθεί πάνω από 90% μετατροπή του CO₂ αλλά ενδεχομένως με την αύξηση του βιομηχανικού κόστους.

Βιβλιογραφία

- [1] X. Xiaoding and J. A. Moulijn, “Mitigation of CO₂ by Chemical Conversion: Plausible Chemical Reactions and Promising Products,” 1996.
- [2] EPA, “Overview of Greenhouse Gases.”
- [3] M. Crippa *et al.*, *Fossil CO₂ and GHG emissions of all world countries : 2019 report*.
- [4] J. P. Mccarty, “Ecological Consequences of Recent Climate Change,” 2001.
- [5] R. Falkner, “The Paris agreement and the new logic of international climate politics,” *International Affairs*, vol. 92, no. 5, pp. 1107–1125, Sep. 2016, doi: 10.1111/1468-2346.12708.
- [6] E. D. Schulze *et al.*, “Importance of methane and nitrous oxide for Europe’s terrestrial greenhouse-gas balance,” *Nature Geoscience*, vol. 2, no. 12, pp. 842–850, 2009, doi: 10.1038/ngeo686.
- [7] E. Worrell, L. Price, N. Martin, C. Hendriks, and L. O. Meida, “CARBON DIOXIDE EMISSIONS FROM THE GLOBAL CEMENT INDUSTRY *,” 2001. [Online]. Available: www.annualreviews.org
- [8] Z. Cheng *et al.*, “Post-combustion CO₂ capture and separation in flue gas based on hydrate technology : A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 154. Elsevier Ltd, Feb. 01, 2022. doi: 10.1016/j.rser.2021.111806.
- [9] Our World in Data, “A Global Breakdown of Greenhouse Gas Emissions by Sector,” Dec. 15, 2021.
- [10] A. Nurdiawati and F. Urban, “Decarbonising the refinery sector: A socio-technical analysis of advanced biofuels, green hydrogen and carbon capture and storage developments in Sweden,” *Energy Research and Social Science*, vol. 84, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.erss.2021.102358.
- [11] F. Karimi and R. Khalilpour, “Evolution of carbon capture and storage research: Trends of international collaborations and knowledge maps,” *International Journal of*

Greenhouse Gas Control, vol. 37, pp. 362–376, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.IJGGC.2015.04.002.

- [12] M. Liang, B. Luo, and L. Zhi, “Application of graphene and graphene-based materials in clean energy-related devices,” *International Journal of Energy Research*, vol. 33, no. 13, pp. 1161–1170, 2009, doi: 10.1002/er.1598.
- [13] K.-K. E. K. Θανάσης Βαλαβανίδης, “Μονοξείδιο του άνθρακα,” May 2014.
- [14] S. Saeidi *et al.*, “Recent advances in CO₂ hydrogenation to value-added products — Current challenges and future directions,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 85. Elsevier Ltd, Jul. 01, 2021. doi: 10.1016/j.pecs.2021.100905.
- [15] H. Yang *et al.*, “A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons,” *Catalysis Science and Technology*, vol. 7, no. 20. Royal Society of Chemistry, pp. 4580–4598, 2017. doi: 10.1039/c7cy01403a.
- [16] S. Saeidi *et al.*, “Recent advances in CO₂ hydrogenation to value-added products — Current challenges and future directions,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 85, p. 100905, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.PECS.2021.100905.
- [17] Harold H. Kung, “Methanol Production and Use.”
- [18] DrugBank Online, “Carbon Monoxide,” Oct. 2021.
- [19] X. Su, J. Xu, B. Liang, H. Duan, B. Hou, and Y. Huang, “Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 25, no. 4, pp. 553–565, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.JECHEM.2016.03.009.
- [20] E. C. Ra, K. Y. Kim, E. H. Kim, H. Lee, K. An, and J. S. Lee, “Recycling Carbon Dioxide through Catalytic Hydrogenation: Recent Key Developments and Perspectives,” *ACS Catalysis*, vol. 10, no. 19, pp. 11318–11345, Oct. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c02930.
- [21] G. Buffo, P. Marocco, D. Ferrero, A. Lanzini, and M. Santarelli, “Power-to-X and power-to-power routes,” *Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies*, pp. 529–557, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-814853-2.00015-1.

- [22] R. Tichler and S. Bauer, “Power-to-Gas,” in *Storing Energy: With Special Reference to Renewable Energy Sources*, Elsevier Inc., 2016, pp. 373–389. doi: 10.1016/B978-0-12-803440-8.00018-X.
- [23] ΚΑΠΕ, “ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΓΙΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΡΩΤΟΠΟΡΙΑΚΟ ΕΡΓΟ ΤΟΥ ΚΑΠΕ.”
- [24] H. Bahruji *et al.*, “Sustainable H₂ gas production by photocatalysis,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 216, no. 2–3, pp. 115–118, Dec. 2010, doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2010.06.022.
- [25] J Spivey *et al.*, “Catalysis.”
- [26] O. Posdziech, K. Schwarze, and J. Brabandt, “Efficient hydrogen production for industry and electricity storage via high-temperature electrolysis,” *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 19089–19101, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.05.169.
- [27] K. Ghaib and F. Z. Ben-Fares, “Power-to-Methane: A state-of-the-art review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81. Elsevier Ltd, pp. 433–446, 2018. doi: 10.1016/j.rser.2017.08.004.
- [28] B. Lee, D. Lim, H. Lee, and H. Lim, “Which water electrolysis technology is appropriate?: Critical insights of potential water electrolysis for green ammonia production,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 143, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.110963.
- [29] R. Li *et al.*, “Electrodeposition: Synthesis of advanced transition metal-based catalyst for hydrogen production via electrolysis of water,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 57, pp. 547–566, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.JECHEM.2020.08.040.
- [30] R. Bhandari, C. A. Trudewind, and P. Zapp, “Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis - A review,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 85. Elsevier Ltd, pp. 151–163, Dec. 15, 2014. doi: 10.1016/j.jclepro.2013.07.048.
- [31] Bulgarian Hydrogen Institute, “Electrolyser,” 2018.
- [32] Wikipedia, “Δηλητηρίαση από το μονοξείδιο του άνθρακα,” Feb. 11, 2022.
- [33] Clarke Energy, “Συνθετικό αέριο.”

- [34] F. Bustamante *et al.*, “High-Temperature Kinetics of the Homogeneous Reverse Water-Gas Shift Reaction,” *AIChE Journal*, vol. 50, no. 5, pp. 1028–1041, May 2004, doi: 10.1002/aic.10099.
- [35] Y. A. Daza and J. N. Kuhn, “CO₂ conversion by reverse water gas shift catalysis: Comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO₂ conversion to liquid fuels,” *RSC Advances*, vol. 6, no. 55, pp. 49675–49691, 2016, doi: 10.1039/c6ra05414e.
- [36] O. S. Joo *et al.*, “Carbon dioxide hydrogenation to form methanol via a reverse-water-gas- shift reaction (the CAMERE process),” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 38, no. 5, pp. 1808–1812, 1999, doi: 10.1021/ie9806848.
- [37] Θανάσης Βαλαβανίδης, “Διοξείδιο του άνθρακα,” Apr. 2012.
- [38] G. P. van der Laan and A. A. C. M. Beenackers, “Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review,” *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, vol. 41, no. 3–4, pp. 255–318, 1999, doi: 10.1081/CR-100101170.
- [39] C. K. Rofer-Depoorter, “A Comprehensive Mechanism for the Fischer-Tropsch Synthesis,” 1981. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [40] T. Schaaf, J. Grünig, M. R. Schuster, T. Rothenfluh, and A. Orth, “Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system,” *Energy, Sustainability and Society*, vol. 4, no. 1, 2014, doi: 10.1186/s13705-014-0029-1.
- [41] K. Schmidt-Rohr, “Why Combustions Are Always Exothermic, Yielding about 418 kJ per Mole of O₂,” *Journal of Chemical Education*, vol. 92, no. 12, pp. 2094–2099, Sep. 2015, doi: 10.1021/acs.jchemed.5b00333.
- [42] T. Schaaf, J. Grünig, M. R. Schuster, T. Rothenfluh, and A. Orth, “Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system,” *Energy, Sustainability and Society*, vol. 4, no. 1, 2014, doi: 10.1186/s13705-014-0029-1.
- [43] A. Vita, C. Italiano, L. Pino, P. Frontera, M. Ferraro, and V. Antonucci, “Activity and stability of powder and monolith-coated Ni/GDC catalysts for CO₂ methanation,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 226, pp. 384–395, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.12.078.

- [44] C. Jia, J. Gao, Y. Dai, J. Zhang, and Y. Yang, “The thermodynamics analysis and experimental validation for complicated systems in CO₂ hydrogenation process,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 25, no. 6, pp. 1027–1037, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.JECHEM.2016.10.003.
- [45] K. Stangeland, D. Kalai, H. Li, and Z. Yu, “CO₂ Methanation: The Effect of Catalysts and Reaction Conditions,” in *Energy Procedia*, 2017, vol. 105, pp. 2022–2027. doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.577.
- [46] C. Vogt, M. Monai, G. J. Kramer, and B. M. Weckhuysen, “The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space,” *Nature Catalysis*, vol. 2, no. 3. Nature Publishing Group, pp. 188–197, Mar. 01, 2019. doi: 10.1038/s41929-019-0244-4.
- [47] X. Si *et al.*, “Catalytic production of low-carbon footprint sustainable natural gas,” *Nature Communications*, vol. 13, no. 1, Dec. 2022, doi: 10.1038/s41467-021-27919-9.
- [48] R. Chauvy, L. Dubois, P. Lybaert, D. Thomas, and G. de Weireld, “Production of synthetic natural gas from industrial carbon dioxide,” *Applied Energy*, vol. 260, p. 114249, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.APENERGY.2019.114249.
- [49] G. Fambri, C. Diaz-Londono, A. Mazza, M. Badami, T. Sihvonen, and R. Weiss, “Techno-economic analysis of Power-to-Gas plants in a gas and electricity distribution network system with high renewable energy penetration,” *Applied Energy*, vol. 312, p. 118743, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.APENERGY.2022.118743.
- [50] M. Thema, F. Bauer, and M. Sterner, “Power-to-Gas: Electrolysis and methanation status review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 112, pp. 775–787, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.RSER.2019.06.030

