

Στεφανία Σαρρή

«ΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ
ΜΕΘΑΝΟΛΗ –ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΤΗΣ ΑΕΙΦΟΡΟΥ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ»

Επιβλέπων

**Κονσολάκης
Μιχάλης**

Αναπληρωτής Καθηγητής
Σχολής Μηχανικών
Παραγωγής & Διοίκησης
Πολυτεχνείου Κρήτης

Μέλος 1

**Παπαευθυμίου
Σπυρίδων**

Επίκουρος Καθηγητής
Σχολής Μηχανικών
Παραγωγής & Διοίκησης
Πολυτεχνείου Κρήτης

Μέλος 2

**Κομνίτσας
Κωνσταντίνος**

Καθηγητής
Σχολής Μηχανικών
Ορυκτών Πόρων
Πολυτεχνείου Κρήτης

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΧΑΝΙΑ
ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2016



ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ

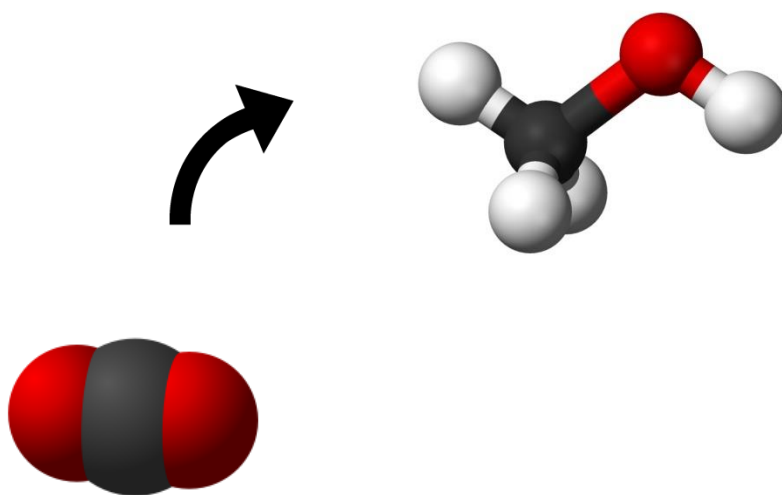
ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ
ΜΕΘΑΝΟΛΗ –ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΤΗΣ ΑΕΙΦΟΡΟΥ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ»**

**ΧΑΝΙΑ
ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2016**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

**«ΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ
ΜΕΘΑΝΟΛΗ –ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΤΗΣ ΑΕΙΦΟΡΟΥ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ»**



ΣΥΓΓΡΑΦΗ:
ΣΤΕΦΑΝΙΑ ΣΑΡΡΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:
ΜΙΧΑΗΛ ΚΟΝΣΟΛΑΚΗΣ

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ**

Stefania Sarri

«CHEMICAL TRANSFORMATION OF CARBON DIOXIDE (CO₂)
TO METHANOL: RECENT ADVANCES TOWARD
SUSTAINABILITY»

Supervisor

**Konsolakis
Michail**

Associate Professor,
Department of
Production Engineering
and Management,
Technical University
of Crete

Member 1

**Papaefthymiou
Spyridon**

Assistant Professor,
Department of
Production Engineering
and Management,
Technical University
of Crete

Member 2

**Komnitsas
Konstantinos**

Professor,
Department of
Mineral Resources
Engineering,
Technical University
of Crete

Περίληψη

Με την εξάντληση των ορυκτών πρώτων υλών να πλησιάζει και τις περιβαλλοντικές τους συνέπειες να είναι ήδη αισθητές, η ανθρωπότητα αναζητά νέες μεθόδους για να καλύψει τις ενεργειακές της ανάγκες προς την κατεύθυνση της αειφόρου ανάπτυξης. Το τελευταίο συνεπάγεται την ανάπτυξη προηγμένων τεχνολογιών παραγωγής/αποθήκευσης ενέργειας, οι οποίες θα βασίζονται σε ανεξάντλητους πόρους και παράλληλα θα είναι οικονομικές και φιλικές προς το περιβάλλον. Προς την κατεύθυνση αυτή, η παραγωγή μεθανόλης από CO₂ (το κατεξοχήν αέριο του θερμοκηπίου) δύναται να συμβάλλει τα μέγιστα στην κάλυψη των ενεργειακών αναγκών και στην προστασία του περιβάλλοντος.

Η παρούσα εργασία εξετάζει τη χρήση της μεθανόλης ως ενεργειακού φορέα. Παρουσιάζονται αναλυτικά οι τρόποι παραγωγής και εκμετάλλευσής της, καθώς και οι τρόποι δέσμευσης, μεταφοράς και αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην υδρογόνωση του CO₂ σε μεθανόλη και στις σύγχρονες, καινοτόμες διαδικασίες παραγωγής, όπως οι διαδικασίες Lurgi και CAMERE.

Abstract

The depletion of fossil raw materials is near and their environmental impact is already a fact. Therefore, humanity is seeking new methods toward sustainability to cover energy needs. The latter can be accomplished through the development of advanced technologies for the production and storage of energy, which will be based on unlimited resources and at the same time they will be cheap and environmentally friendly. To this direction the CO₂-based methanol production will contribute strongly in order to cover the needs in energy and protect the environment.

The present thesis examines the use of methanol as an energy carrier. In particular, an extensive overview regarding the production and utilisation methods of methanol, as well as the methods of CO₂ capture and storage (CCS) is presented. The CO₂ hydrogenation process and break-through technologies for methanol production, such as Lurgi and CAMERE, are also emphasised in this thesis.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Φτάνοντας στο τέλος των σπουδών μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Μιχάλη Κονσολάκη, για την πολύτιμη βοήθειά του και για τον κόπο και το χρόνο που αφιέρωσε.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την πολύτιμη υποστήριξή της όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών, γιατί με τους δικούς τους κόπους έγινε πραγματικότητα το όνειρό μου να γίνω μηχανικός.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΜΕΙΓΜΑ	19
2.1 Πηγές ενέργειας	19
2.2 Συμβατικές πηγές ενέργειας.....	20
2.2.1 Γαιάνθρακες.....	20
2.2.2 Πετρέλαιο	21
2.2.3 Φυσικό Αέριο	21
2.2.4 Πυρηνική Ενέργεια.....	22
2.2.5 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις συμβατικών μορφών ενέργειας	23
2.2.6 Το μέλλον των συμβατικών μορφών ενέργειας	26
2.3 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.....	27
2.3.1 Αιολική ενέργεια	27
2.3.2 Ηλιακή ενέργεια	28
2.3.3 Υδραυλική ή υδροηλεκτρική ενέργεια	29
2.3.4 Ενέργεια των ωκεανών	30
2.3.5 Βιομάζα	32
2.3.6 Γεωθερμία.....	33
2.3.7 Οφέλη από τη χρήση των ΑΠΕ	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (CO ₂).....	35
3.1 Γενικά για το CO ₂	35
3.2 Ιστορική Αναδρομή.....	36
3.3 Ο κύκλος του άνθρακα.....	38
3.4 Το CO ₂ στην ατμόσφαιρα και στους ωκεανούς.....	40
3.5 Σύνθεση του CO ₂	41
3.5.1 Βιομηχανική παρασκευή	41
3.5.2 Εργαστηριακή παρασκευή.....	42
3.6 Τοξικότητα του CO ₂	42
3.7 Ο ρόλος του CO ₂ στη φωτοσύνθεση	43
3.8 Δέσμευση και αποθήκευση CO ₂ (CCS).....	44
3.8.1 Πηγές εκπομπών CO ₂	45
3.8.2 Τεχνολογίες δέσμευσης CO ₂	45
3.8.3 Συστήματα δέσμευσης CO ₂	49

3.8.4 Κόστος δέσμευσης CO ₂	52
3.8.5 Μεταφορά του CO ₂	52
3.8.6 Αποθήκευση του CO ₂	53
3.9 Χρήσεις του CO ₂	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΑΝΟΛΗ (CH ₃ OH).....	57
4.1 Εισαγωγή στη μεθανόλη	57
4.2 Παραγωγή μεθανόλης	58
4.2.1 Syngas από φυσικό αέριο	59
4.2.2 Syngas από άνθρακα.....	61
4.2.3 Καθαρισμός μεθανόλης (Purification)	62
4.3 Εφαρμογές της μεθανόλης	62
4.3.1 Η μεθανόλη στη χημική βιομηχανία	62
4.3.2 Πετροχημικά από μεθανόλη	63
4.3.3 Η μεθανόλη στην επεξεργασία αποβλήτων.....	63
4.3.4 Η μεθανόλη ως καύσιμο αυτοκίνησης	64
4.3.5 Μπαταρίες μεθανόλης	64
4.4 Πλεονεκτήματα της μεθανόλης.....	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΤΟΥ CO ₂ ΠΡΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ:	
ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	67
5.1 Εισαγωγή.....	67
5.2 Παραγωγή υδρογόνου	68
5.2.1 Ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού (Ηλεκτρόλυση)	69
5.2.2 Φωτοχημική διάσπαση του νερού	71
5.2.3 Θερμοχημική διάσπαση του νερού.....	72
5.2.4 Βιολογική διάσπαση του νερού	72
5.3 Σύγχρονες τάσεις έρευνας στην παραγωγή μεθανόλης από CO ₂	72
5.3.1 Διαδικασία Lurgi με καταλύτη Cu/Zn/Al.....	72
5.3.2 Διαδικασία CAMERE	75
5.3.3 Διαδικασίες Mitsui και CRI.....	76
5.4 Συμπεράσματα	77
Βιβλιογραφία	79

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από την εμφάνιση του ανθρώπου στη Γη, δημιουργήθηκε η ανάγκη για κατανάλωση ενέργειας. Στην αρχή, με τη μορφή της φωτιάς, ο άνθρωπος χρησιμοποίησε την ενέργεια για θέρμανση, μαγείρεμα και φωτισμό. Αργότερα άρχισε να εκμεταλλεύεται την αιολική ενέργεια για την κίνηση των πλοίων. Κατά τον 17^ο αιώνα ξεκίνησε η εξόρυξη άνθρακα, ενώ ήδη τον 18^ο αιώνα έχουμε την κατασκευή της πρώτης ατμομηχανής. Με το πέρασμα των χρόνων παρατηρείται μια εκθετική αύξηση των ανθρώπινων αναγκών σε ενέργεια, η οποία φαίνεται να είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ανάπτυξη της τεχνολογίας.

Σημαδιακή περίοδο στην ιστορία αποτέλεσε η Βιομηχανική Επανάσταση, που εδραίωσε τη χρήση των ορυκτών καυσίμων στην παραγωγή ενέργειας. Μέχρι σήμερα τα ορυκτά καύσιμα αποτελούν τη βασικότερη και συνηθέστερη πηγή ενέργειας. Παρόλα αυτά, λίγες χώρες έχουν το προνόμιο να διαθέτουν κοιτάσματα, με συνέπεια πολιτικο-οικονομικές εντάσεις. Οι εντάσεις αυτές έφεραν αυξομειώσεις στις τιμές των ορυκτών καυσίμων.

Θετική εξέλιξη της αύξησης των τιμών ήταν η εμφάνιση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ). Πέρα από το κόστος, το μικρό προσδόκιμο ζωής των κοιτασμάτων ορυκτών καυσίμων, καθώς και οι σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τις τεράστιες εκπομπές CO₂, που εκλύονται κατά την καύση τους, οδήγησαν στην εξέταση των ΑΠΕ ως εναλλακτική, ανεξάντλητη και φιλική προς το περιβάλλον μορφή ενέργειας. Οι ΑΠΕ αποτελούν ιδανική λύση για τα κράτη που δε διαθέτουν κοιτάσματα ορυκτών καυσίμων, αφού μπορούν έτσι να ανεξαρτητοποιηθούν ενεργειακά από άλλες χώρες. Με τη χρήση των ΑΠΕ μπορεί να αποφευχθεί και η χρήση της πυρηνικής ενέργειας, καθώς αποφεύγονται πυρηνικά ατυχήματα και φυσικά η απελευθέρωση πυρηνικών αποβλήτων.

Η έννοια της «αιφόρου ανάπτυξης» έχει αρχίσει να γίνεται πολύ δημοφιλής, με πολλές κυβερνήσεις να υιοθετούν σιγά-σιγά «πράσινη» πολιτική. Προς την κατεύθυνση της αιφόρου ανάπτυξης έχει σκοπό να συμβάλλει και η παρούσα εργασία.

Το CO₂ είναι ένα αέριο, που βρίσκεται σε αφθονία στη Γη. Καταχρηστικά μπορούμε να πούμε ότι είναι ανεξάντλητο. Η ανθρωπογενής προέλευσή του εστιάζεται στην καύση ορυκτών καυσίμων σε εργοστάσια και οχήματα. Λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας η συγκέντρωσή του στην ατμόσφαιρα έχει αυξηθεί δραματικά, με αποτέλεσμα να μιλάμε ήδη για κλιματική αλλαγή και παγκόσμια υπερθέρμανση. Η ανάπτυξη τεχνολογιών περιορισμού των εκπομπών CO₂ κρίνεται πλέον αναγκαία.

Η παρούσα εργασία εστιάζει στη δέσμευση και χημική μετατροπή του CO₂ με σκοπό την παραγωγή μεθανόλης, μια διαδικασία που είναι ουδέτερη ως προς άνθρακα. Αναφέρονται, επίσης, πρωτοποριακές διαδικασίες παραγωγής, όπως η διαδικασίες Lurgi και CAMERE. Η μεθανόλη είναι μια οργανική χημική ένωση με πολλές εφαρμογές. Αποτελεί ένα από τα χημικά με τη μεγαλύτερη εμπορική κίνηση παγκοσμίως. Εκτός από τις μέχρι τώρα εφαρμογές της, η μεθανόλη μπορεί να

χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο και να αντικαταστήσει τις συμβατικές μορφές ενέργειας, μετριάζοντας τις επιβλαβείς συνέπειες της χρήσης τους.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΜΕΙΓΜΑ

2.1 Πηγές ενέργειας

Πηγή ενέργειας ονομάζεται κάθε φυσικός πόρος που δίνει ενέργεια. Ο όρος «πηγή» δεν ευσταθεί επιστημονικά, αφού σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας η ενέργεια ούτε δημιουργείται, ούτε καταστρέφεται, απλώς αλλάζει μορφές. Ο όρος «πηγές» όμως περιγράφει τη δυνατότητα παραγωγής ενέργειας χρήσης.

Οι πηγές ενέργειας χωρίζονται σε συμβατικές ή μη ανανεώσιμες και σε μη συμβατικές ή ανανεώσιμες. Οι συμβατικές πηγές αργά ή γρήγορα θα εξαντληθούν, ενώ οι μη συμβατικές υπάρχουν απεριόριστα στο περιβάλλον και είναι ανεξάντλητες.

Στη συνέχεια του κεφαλαίου θα αναφερθούν τα είδη, τα χαρακτηριστικά καθώς και το μέλλον των πηγών ενέργειας [1, 2].

2.2 Συμβατικές πηγές ενέργειας

Συμβατικές ή μη ανανεώσιμες χαρακτηρίζονται οι πηγές που δεν αναπληρώνονται ή αναπληρώνονται εξαιρετικά αργά για τα ανθρώπινα δεδομένα με φυσικό τρόπο. Με τον όρο μη ανανεώσιμες πηγές συνήθως εννοούμε τα ορυκτά καύσιμα, όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Στις συμβατικές πηγές όμως ανήκουν και τα πυρηνικά, αφού η παραγωγή της πυρηνικής ενέργειας βασίζεται στο ουράνιο. Το στοιχείο του ουρανίου βρίσκεται σε πετρώματα σε όλο τον κόσμο. Παρόλα αυτά, τα πυρηνικά εργοστάσια χρησιμοποιούν συνήθως έναν σπάνιο τύπο ουρανίου, το U-235. Το ουράνιο λοιπόν είναι μια μη ανανεώσιμη πηγή.

Για να γίνει αντιληπτή η έννοια της μη ανανεωσιμότητας, αρκεί να αναφερθεί, ότι η ανθρωπότητα καταναλώνει ημερησίως τόση ποσότητα ορυκτών καυσίμων, όση η φύση μπορεί να δημιουργήσει σε περίπου χίλια χρόνια.

Οι συμβατικές μορφές ενέργειας ικανοποιούν τις ανάγκες μας σε ενέργεια και παρέχουν ένα ευρύ φάσμα χημικών ουσιών χρήσιμων για τη ζωή μας. Η επιτυχία των συμβατικών μορφών ενέργειας βασίζεται κυρίως στη διαθεσιμότητά τους σε τεράστιες ποσότητες, στη θερμική τους αξία και στην εύκολη μεταφορά τους μέσω αγωγών. Ενδεικτικά το 2014 οι συμβατικές μορφές ενέργειας κάλυψαν το 90% της παγκόσμιας ενεργειακής κατανάλωσης [3, 4].

2.2.1 Γαιάνθρακες

Οι γαιάνθρακες, ή κοινώς κάρβουνο, είναι μια ποικιλία στερεών, εύφλεκτων, ιζηματογενών, οργανικών πετρωμάτων, τα οποία σχηματίστηκαν από βλάστηση που σταθεροποιήθηκε ανάμεσα σε άλλα στρώματα πετρωμάτων και υπέστησαν αλλαγές λόγω της συλλογικής επίδρασης πίεσης και θερμότητας στο πέρασμα εκατομμυρίων ετών.

Ιστορικά οι γαιάνθρακες ήταν η αρχική ορυκτή πρώτη ύλη για σκοπούς θέρμανσης και παραγωγής κωκ για τη βιομηχανία χάλυβα. Οι γαιάνθρακες αντικαταστάθηκαν από το αργό πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Το 2004 η παγκόσμια παραγωγή γαιάνθρακα ανήλθε στους 5.5 εκατομμύρια τόνους, ενώ στη συνολική παγκόσμια αγορά ενέργειας κατείχε το 24%. Τα αποθέματα ανέρχονται στους 1 τρισεκατομμύριο τόνους και οι πόροι στους 6.2 τρισεκατομμύρια τόνους. Οι γαιάνθρακες είναι ευρέως διασκορπισμένοι, αλλά 5 χώρες κατέχουν περίπου το 80% (Κίνα, ΗΠΑ, Ινδία, Ινδονησία, Αυστραλία).

Ο άνθρακας είναι το βασικό συστατικό των γαιανθράκων. Άλλα συστατικά των γαιανθράκων είναι το υδρογόνο, το οξυγόνο, το θείο και άλλες προσμίξεις. Οι κύριες παράμετροι που χρησιμοποιούνται για να ορίσουν τους γαιάνθρακες είναι η θερμιδική αξία, η τέφρα, η υγρασία και το θείο. Πολλές διαφορετικές ταξινομήσεις γαιανθράκων χρησιμοποιούνται ανά τον κόσμο, αντικατοπτρίζοντας ένα ευρύ φάσμα περιόδων, σύστασης και ιδιοτήτων.

Οι γαιάνθρακες αποτελούν τη δεύτερη βασική πηγή ενέργειας και χρησιμο-

ποιούνται κυρίως για παραγωγή ηλεκτρισμού (πάνω από 40% του παγκόσμιου ηλεκτρικού ρεύματος). Η χρήση των γαιανθράκων απογειώθηκε κατά τη διάρκεια της βιομηχανικής επανάστασης και δε σταμάτησε ποτέ να αυξάνεται παγκοσμίως.

Οι γαιάνθρακες είναι άφθονοι, οικονομικοί, εύκολοι στη μεταφορά, αποθήκευση και χρήση και απαλλαγμένοι από γεωπολιτικές εντάσεις, χαρακτηριστικά που τους καθιστούν ιδιαίτερα δημοφιλείς [5, 6].

2.2.2 Πετρέλαιο

Το πετρέλαιο προέρχεται από τα Ελληνικά *πέτρα* και *έλαιο*, δηλαδή «λάδι της πέτρας», ενώ στην καθημερινή γλώσσα αποκαλείται μαύρος χρυσός. Είναι ένα παχύρρευστο, μαύρο ή βαθυκαφέ ή βαθυπράσινο υγρό πέτρωμα και αποτελεί τη δημοφιλέστερη πηγή ενέργειας σήμερα. Το πετρέλαιο βρίσκεται στο υπέδαφος μέσα σε κοιλότητες και σχηματίστηκε εκεί από ζωικούς και φυτικούς μικροοργανισμούς, κυρίως θαλάσσιους, οι οποίοι συγκεντρώθηκαν εκεί και καταπλακώθηκαν λόγω επιχωματώσεων και άλλων διαδικασιών. Ο συνδυασμός της απουσίας αέρα, της παραγωγής θερμότητας και της χημικής και βακτηριακής δράσης βοήθησε να μετατραπεί η οργανική ύλη σε υδρογονάνθρακες.

Το πετρέλαιο σχηματίστηκε εκατοντάδες εκατομμύρια χρόνια πριν από τους γαιάνθρακες, ενώ οι γεωλογικοί σχηματισμοί, μέσα στους οποίους έχει βρεθεί πετρέλαιο, είναι 50-190 εκατομμυρίων ετών.

Τα κύρια συστατικά του πετρελαίου είναι αλκάνια (παραφίνες), κυκλοεξάνια (ναφθένια) και αρωματικοί υδρογονάνθρακες και δευτερευόντως οξυγονούχες, αζωτούχες και θειούχες ενώσεις. Για να καταστεί χρήσιμο, πρέπει να υποστεί διύλιση (κλασματική απόσταξη). Προϊόντα της διύλισης του πετρελαίου είναι το πετρέλαιο ντίζελ, η βενζίνη, η κηροζίνη, το φωτιστικό πετρέλαιο, το προπάνιο, η νάφθα και η άσφαλτος [7, 8, 9].

2.2.3 Φυσικό Αέριο

Το φυσικό αέριο είναι μείγμα αέριων υδρογονανθράκων. Το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου είναι το μεθάνιο (85-95%), ενώ σε μικρότερες ποσότητες περιλαμβάνει αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο. Το φυσικό αέριο εντοπίζεται σε μεγάλα βάθη, σε υπόγειες κοιλότητες και σχεδόν πάντα συνδυάζεται με την εύρεση πετρελαίου, καθώς υπάρχει πάνω σε αυτό. Η δημιουργία του φυσικού αερίου αποδίδεται είτε σε θαλάσσιους οργανισμούς, όπως το πετρέλαιο, είτε σε φυτικές πρώτες ύλες.

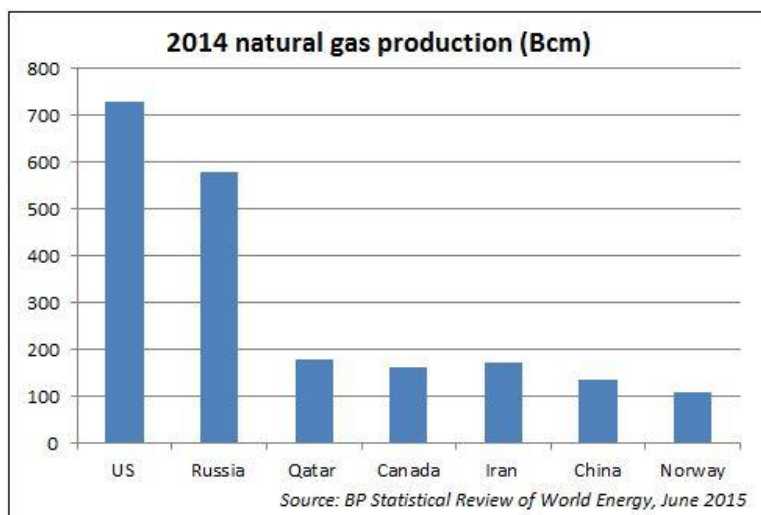
Η εμπορική αξιοποίηση του φυσικού αερίου ξεκίνησε κατά το 1810 ως καύσιμο σε φωτιστικές λάμπες, ενώ μετά το τέλος του Β' Παγκοσμίου Πολέμου κατασκευάστηκαν τα πρώτα δίκτυα μεταφοράς και διανομής.

Στη σύνθεση του φυσικού αερίου συμμετέχουν υδρογονάνθρακες μικρού μοριακού βάρους, ενώ περιέχει θείο και στερεά σωματίδια. Κατά συνέπεια, κατά την καύση του φυσικού αερίου παράγονται λιγότεροι ρύποι συγκριτικά με άλλους υδρο-

γονάνθρακες και το πετρέλαιο. Έτσι λοιπόν, το φυσικό αέριο θεωρείται καθαρότερο καύσιμο και προτιμάται έναντι άλλων, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν έχει καμία περιβαλλοντική επίπτωση.

Τα οχήματα μπορούν επίσης να κινηθούν με φυσικό αέριο, όμως πρέπει να διαθέτουν ειδικές δεξαμενές για τη μεταφορά του. Τα συμβατικά αποθέματα φυσικού αερίου περιέχουν 80 δισεκατομμύρια τόνους άνθρακα.

Η εικόνα 2.1 δείχνει τις χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή φυσικού αερίου το 2014 και την παραγωγή σε δισεκατομμύρια κυβικά μέτρα [7, 10, 11].



Εικόνα 2.1 Χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή φυσικού αερίου

2.2.4 Πυρηνική Ενέργεια

Πυρηνική ή ατομική ενέργεια ονομάζεται η εγκλωβισμένη στον πυρήνα του ατόμου ενέργεια και μπορεί να απελευθερωθεί είτε με σχάση, δηλαδή με διάσπαση ατομικών πυρήνων σε ελαφρύτερους, είτε με σύντηξη, δηλαδή ένωση πυρήνων προς σχηματισμό βαρύτερων. Ο πυρήνας ενός ατόμου μπορεί να διασπαστεί με αποτέλεσμα την έκλυση μεγάλης ποσότητας ενέργειας υπό μορφή θερμότητας ή φωτός.

Η διάσπαση μπορεί να γίνει με αργό ή βίαιο τρόπο. Με αργό ρυθμό μπορεί να δεσμευτεί η θερμότητα προς παραγωγή ατμού, ο οποίος χρησιμοποιείται στη στρέψη στροβίλου και γεννήτριας για παραγωγή ηλεκτρισμού. Με βίαιο τρόπο διάσπασης, δηλαδή σε ελάχιστο χρόνο, προκύπτει η πυρηνική βόμβα.

Η πυρηνική ενέργεια, ενώ αποδίδει 1 τρισεκατομμύριο φορές περισσότερη ενέργεια από ό,τι η αιολική και η υδροηλεκτρική και εκατομμύρια φορές περισσότερη ενέργεια από ό,τι τα συμβατικά καύσιμα, παράγει ραδιενεργά απόβλητα, που συχνά είναι θανατηφόρα. Η ραδιενέργεια μεταφέρεται ατάκτως μέσω των φυτών, των ζώων, του νερού και του αέρα σε μεγάλες αποστάσεις και επιδρά στους ανθρώπους. Μετά από ατυχήματα, η ραδιενέργεια που απελευθερώνεται προκαλεί είτε θάνατο στον άνθρωπο, είτε σοβαρά προβλήματα υγείας [7, 12, 13].

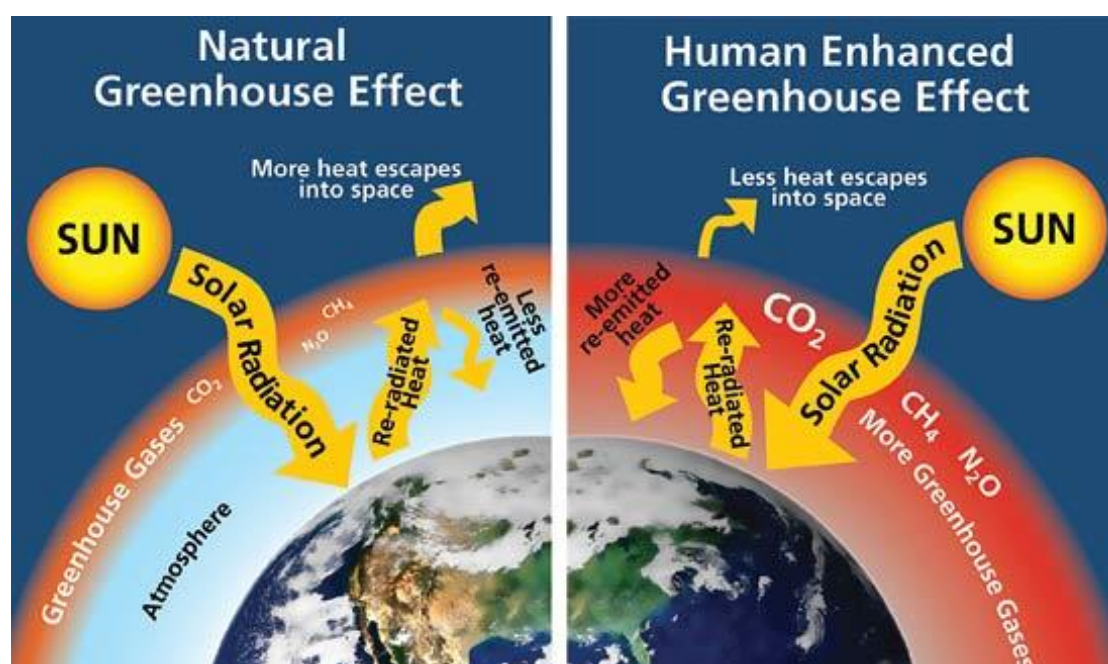
2.2.5 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις συμβατικών μορφών ενέργειας

Η χρήση των συμβατικών μορφών ενέργειας οδηγεί στην απελευθέρωση ρύπων στην ατμόσφαιρα, στο νερό και στο έδαφος. Η περιβαλλοντική ρύπανση είναι ένα από τα σοβαρότερα προβλήματα που αντιμετωπίζει η ανθρωπότητα σήμερα, προκαλώντας ανεπανόρθωτες καταστροφές. Ορισμένα από τα σοβαρότερα περιβαλλοντικά προβλήματα, που καλείται να περιορίσει ο άνθρωπος, αναφέρονται παρακάτω [14, 15].

2.2.5.1 Φαινόμενο του θερμοκηπίου

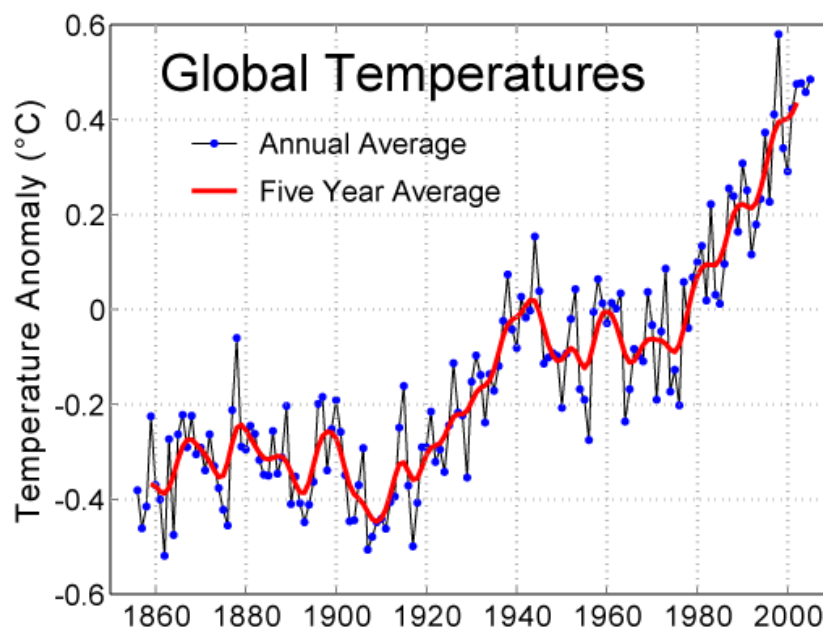
Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι το φαινόμενο κατά το οποίο παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας της Γης εξαιτίας συγκεκριμένων αερίων, όπως μεθάνιο (CH_4), υδρατμοί, υποξείδιο του αζώτου (N_2O) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), τα οποία παγιδεύουν την ενέργεια και τη θερμότητα του ήλιου. Χωρίς αυτά τα αέρια η θερμότητα θα διέφευγε, μειώνοντας έτσι τη θερμοκρασία της ατμόσφαιρας. Τα αέρια αυτά είναι ευρέως γνωστά ως αέρια του θερμοκηπίου, γιατί συμβάλλουν στη διατήρηση της μέσης θερμοκρασίας στη Γη και άρα καθιστούν την ατμόσφαιρά της κατάλληλη για την ανάπτυξη ζωής.

Παρόλα αυτά, η δραματική αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα, παύει να τα καθιστά ευεργετικά για την ανάπτυξη της ζωής στη Γη. Τέτοια αύξηση παρατηρείται τους τελευταίους αιώνες λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας, η οποία περιλαμβάνει και την καύση ορυκτών καυσίμων, που προκαλεί την αύξηση της έκλυσης CO_2 .



Εικόνα 2.2 Φαινόμενο του θερμοκηπίου πριν και μετά την ανθρώπινη παρέμβαση [16]

Έτσι η μέση θερμοκρασία της ατμόσφαιρας έχει αυξηθεί και συνεχίζει να αυξάνεται σχεδόν εκθετικά, οδηγώντας σε αυτό που καλούμε παγκόσμια υπερθέρμανση (global warming). Στο διάγραμμα 2.3 απεικονίζεται η αύξηση της θερμοκρασίας από τη βιομηχανική επανάσταση μέχρι σήμερα [17].



Διάγραμμα 2.3 Αύξηση της θερμοκρασίας τα τελευταία 150 χρόνια [18]

2.2.5.2 Όξινη βροχή

Όξινη βροχή σημαίνει εναπόθεση όξινων συστατικών, όπως διοξείδιο του θείου (SO_2),θειϊκό οξύ (H_2SO_4), νιτρικό αμμώνιο (NH_4SO_3) και νιτρικό οξύ (HNO_3) στη βροχή, το χιόνι, την ομίχλη, την υγρασία και σε ξηρά σωματίδια. Η πρώτη φορά που αναφέρθηκε η όξινη βροχή, ήταν στο Manchester της Αγγλίας το 1852.

Η όξινη βροχή προκύπτει, όταν τα όξινα αέρια αντιδρούν στη γήινη ατμόσφαιρα με οξυγόνο, νερό και άλλα χημικά για να σχηματίσουν πληθώρα όξινων ενώσεων. Το ηλιακό φως επιτείνει τις περισσότερες από αυτές τις αντιδράσεις. Οι κύριες πηγές των ατμοσφαιρικών ρύπων που ευθύνονται για την όξινη βροχή είναι τα οχήματα και τα εργοστάσια (βιομηχανικά ή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας).

Μονάδα μέτρησης της οξύτητας της βροχής είναι το pH. Τιμές μεταξύ 0 και 5 καθιστούν τη βροχή όξινη.

Η όξινη βροχή επηρεάζει όλο το περιβάλλον. Η μολυσμένη βροχή εισέρχεται στα ύδατα της επιφάνειας και εισχωρεί στο νερό του εδάφους, κάνοντας το αλουμίνιο που υπάρχει στο έδαφος αντιδραστικό, με αποτέλεσμα να διαφεύγουν τα θρεπτικά συστατικά από το έδαφος και το νερό. Αυτό κάνει και μερικά ψάρια να παράγουν περισσότερη βλέννα γύρω από τα βράχια και άρα να εμποδίζεται ο αερισμός.

Άλλη δυσάρεστη συνέπεια της όξινης βροχής είναι η καταστροφή των φυτών μέσω της μείωσης των θρεπτικών συστατικών του εδάφους. Μακροπρόθεσμα αυτό

εγκυμονεί σημαντικούς κινδύνους για τον άνθρωπο.

Πέρα από την όξινη εναπόθεση σε ποτάμια, ρυάκια και σε άλλους υδάτινους όγκους, η όξινη βροχή επιταχύνει τις καιρικές συνθήκες, την αποψίλωση δασών και τη διάβρωση, με αποτέλεσμα να προκαλεί πρόωρη αποσύνθεση σε κτίρια και μνημεία ιστορικής σημασίας [19].

2.2.5.3 Φωτοχημικό νέφος

Το φωτοχημικό νέφος είναι ένα είδος ατμοσφαιρικής ρύπανσης, που προκύπτει από την αντίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας με αερομεταφερόμενα μείγματα ρύπων οξειδίων του αζώτου (NO_x), με πτητικές οργανικές ενώσεις (υδρογονάνθρακες) που συναντώνται σε τεχνητές ουσίες, όπως η βενζίνη και τα τεχνητά χρώματα, με ορισμένες αλδεΐδες (RCHO) και με το όζον (O_3), όταν αυτό βρίσκεται στα χαμηλά στρώματα της ατμόσφαιρας.

Το νέφος είναι παραπροϊόν της σύγχρονης εκβιομηχάνισης. Λόγω της βιομηχανίας και του αριθμού των οχημάτων το νέφος είναι ένα πρόβλημα που συναντάται συχνότερα στις μεγαλουπόλεις με θερμό και ξηρό κλίμα. Στις αραιοκατοικημένες περιοχές το πρόβλημα εμφανίζεται σπάνια και μόνο λόγω της μεταφοράς των ρύπων μέσω αέρος.



Εικόνα 2.4 Φωτοχημικό νέφος πάνω από το Λος Άντζελες [20]

Οι συνέπειες του φωτοχημικού νέφους είναι πολύ σοβαρές για την ανθρώπινη υγεία. Άσθμα, βρογχίτιδα, εμφύσημα, ερεθισμοί στα μάτια είναι μόνο μερικές από τις ασθένειες που μπορεί να προκαλέσει το φωτοχημικό νέφος, ενώ κάποιες από αυτές

μπορούν να οδηγήσουν και στο θάνατο.

Τα τελευταία χρόνια το φωτοχημικό νέφος δίνει σιγά-σιγά τη θέση του στο υδρογονοσωματιδιακό νέφος, που αποτελείται κυρίως από σωματίδια και πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες, οι οποίοι θεωρούνται καρκινογόνοι. Το υδρογονοσωματιδιακό νέφος, όπως και το φωτοχημικό, οφείλεται στη βιομηχανία και στα οχήματα [21, 22].

2.2.5.4 Ρύπανση των υδάτων

Η μόλυνση των υδάτων προκαλείται κυρίως από την απελευθέρωση βιομηχανικών αποβλήτων, κυρίως πυρηνικά και πετρελαιοειδή, στις λίμνες, τα ποτάμια και τις θάλασσες, έχοντας κάνει τη θαλάσσια ζωή αφιλόξενη. Μαζί με τη θαλάσσια ζωή επηρεάζεται και η ανθρώπινη, καθώς πολλές φορές το νερό κοντά στους τόπους ρίψης των αποβλήτων χρησιμοποιείται και για οικιακούς σκοπούς.

Όπως είδαμε και σε προηγούμενο κεφάλαιο (κεφ. 2.2.5.2), η όξινη βροχή ευθύνεται επίσης για τη ρύπανση των υδάτων, είτε άμεσα πέφτοντας κατευθείαν στο νερό, είτε έμμεσα μέσω της μόλυνσης του εδάφους και κατά συνέπεια των υπόγειων υδάτων. Λιπάσματα και φυτοφάρμακα συμβάλλουν και αυτά έμμεσα στη ρύπανση των υδάτινων πόρων [15].

2.2.6 Το μέλλον των συμβατικών μορφών ενέργειας

Οι συμβατικές μορφές ενέργειας ανανεώνονται τόσο αργά για τα ανθρώπινα δεδομένα, που θα μπορούσαμε να πούμε καταχρηστικά ότι έχουν ημερομηνία λήξης. Από πρόβλεψη που έγινε το 2014, το μέγιστο προσδόκιμο ζωής των ορυκτών πρώτων υλών είναι το ακόλουθο:

- Φυσικό αέριο (αποθέματα): 63 έτη
- Φυσικό αέριο (πόροι): 74 έτη
- Αργό πετρέλαιο (συμβατικά αποθέματα): 42 έτη
- Αργό πετρέλαιο (συμβατικοί πόροι): 17 έτη
- Λιγνίτης (αποθέματα): 227 έτη
- Λιγνίτης (πόροι): 1028 έτη

Ως αποθέματα ορίζονται τα κοιτάσματα, των οποίων η ύπαρξη έχει αποδειχθεί και μπορούν να καταστούν εκμεταλλεύσιμα χρησιμοποιώντας ήδη γνωστή τεχνολογία. Οι πόροι είναι κοιτάσματα που δε μπορούν να αξιοποιηθούν ακόμη οικονομικά ή η ύπαρξή τους δεν έχει αποδειχθεί με βεβαιότητα. Απαιτείται προηγμένη τεχνολογία για να γίνει εφικτή η εξαγωγή των κοιτασμάτων. Συχνά οι αυξανόμενες τιμές τις παγκόσμιας αγοράς είναι αυτές που χρίζουν έναν πόρο απόθεμα.

Όσον αφορά στα πυρηνικά, με βάση μετρήσεις που έγιναν το 2016, οι πόροι ουρανίου σε όλο τον κόσμο ανέρχονται στους 5.9 μεγατόνους. Σε διάρκεια ζωής αυτό

μεταφράζεται σε 90 έτη.

Το 10% του παγκόσμιου πληθυσμού καταναλώνει το 90% της ενέργειας. Η ποιότητα ζωής βελτιώνεται συνεχώς και άρα και η ανάγκη για καθαριότητα, μετακίνηση, θέρμανση και κλιματισμό, συνεπώς οι παραπάνω αναφερόμενοι χρόνοι πιθανόν να είναι στην πράξη μικρότεροι, αν δε στραφεί η ανθρωπότητα σε άλλες μορφές ενέργειας [6, 23].

2.3 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Ως ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) ορίζονται οι πηγές ενέργειας, οι οποίες προέρχονται από φυσικές διαδικασίες και υπάρχουν σε αφθονία στο περιβάλλον. Αποτελούν την πρώτη μορφή ενέργειας που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος πριν στραφεί στην εντατική αξιοποίηση των ορυκτών καυσίμων.

Οι ΑΠΕ ονομάζονται επίσης «ήπιες» μορφές ενέργειας λόγω των δύο βασικών χαρακτηριστικών τους. Πρώτον, για την εκμετάλλευσή τους δεν απαιτείται ενεργητική παρέμβαση, όπως εξόρυξη, άντληση ή καύση και δεύτερον, αποτελούν «καθαρές» μορφές ενέργειας, φιλικές προς το περιβάλλον, καθώς δεν παράγουν απόβλητα.

Οι ΑΠΕ μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε άμεσα, κυρίως για θέρμανση, είτε να μετατραπούν σε άλλες εκμεταλλεύσιμες μορφές, όπως ηλεκτρική ή μηχανική ενέργεια [24, 25, 26].

2.3.1 Αιολική ενέργεια

Ο άνεμος έχει σημαντικές προοπτικές ως παγκόσμια, καθαρή πηγή ενέργειας, όντας ευρέως διαθέσιμος, παρότι διάχυτος, και δεν παράγει ρύπους κατά την παραγωγή ενέργειας. Η αιολική ενέργεια δημιουργείται έμμεσα από την ηλιακή ακτινοβολία. Η ανομοιόμορφη θέρμανση της επιφάνειας της Γης προκαλεί μετακίνηση μεγάλων μαζών αέρα δημιουργώντας έτσι τους ανέμους.

Η αιολική ενέργεια είναι ήπιας μορφής ενέργεια, φιλική προς το περιβάλλον και ουσιαστικά ανεξάντλητη. Αν μπορούσε να καταστεί εκμεταλλεύσιμο όλο το αιολικό δυναμικό της Γης, η ετήσια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας θα ήταν υπερδιπλάσια από τις ανάγκες της ανθρωπότητας στο ίδιο χρονικό διάστημα.

Η εκμετάλλευση της αιολικής ενέργειας σήμερα γίνεται σχεδόν αποκλειστικά με ανεμογεννήτριες. Η ισχύς των ανεμογεννητριών μπορεί να ξεπεράσει τα 500kW και μπορούν να συνδεθούν απευθείας στο ηλεκτρικό δίκτυο της κάθε χώρας. Μια συστοιχία πολλών ανεμογεννητριών ονομάζεται αιολικό πάρκο και μπορεί να λειτουργήσει ως μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.



Εικόνα 2.5 Μετατροπή αιολικής ενέργειας σε ηλεκτρική [27]

Παρά την αύξηση της παραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας, τον περιορισμό της περιβαλλοντικής ρύπανσης και τη δημιουργία θέσεων εργασίας, η αξιοποίηση της αιολικής ενέργειας παρουσιάζει πιθανά προβλήματα. Τέτοια προβλήματα είναι η ηχορύπανση από τη λειτουργία των ανεμογεννητριών, η διατάραξη της αισθητικής και σπανιότερα οι ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές σε ραδιόφωνο, τηλεόραση και τηλεπικοινωνίες. Το τελευταίο μπορεί να επιλυθεί μελλοντικά με την τεχνολογική ανάπτυξη [28, 29].

2.3.2 Ηλιακή ενέργεια

Η ηλιακή ενέργεια περικλύει όλες τις μορφές ενέργειας που προέρχονται από τον ήλιο, όπως το φως, η θερμότητα και η ενέργεια ακτινοβολίας. Καθότι ανεξάντλητη, αφού προέρχεται από τον ήλιο, η ηλιακή ενέργεια δε γνωρίζει στην εκμετάλλευσή της χωρικούς και χρονικούς περιορισμούς.

Η εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας χωρίζεται σε δύο κατηγορίες εφαρμογών: τα ηλιοθερμικά και τα φωτοβολταϊκά συστήματα. Τα ηλιοθερμικά συστήματα συλλέγουν την ηλιακή ακτινοβολία για να θερμάνουν ένα ρευστό, γνωστό ως ρευστό μεταφοράς θερμότητας, το οποίο παράγει ατμό. Ο ατμός αυτός χρησιμοποιείται από έναν συμβατικό ατμοστρόβιλο που παράγει ηλεκτρισμό. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα είναι ουσιαστικά διατάξεις με βάση τους ημιαγωγούς στερεάς κατάστασης, αποτελούμενοι από πάνελ φωτοβολταϊκών κυψελών και μαζί με τις απαραίτητες συσκευές μετατρέπουν το ηλιακό φως απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια.



Εικόνα 2.5 Ηλιοθερμικό πάρκο [30]



Εικόνα 2.6 Φωτοβολταϊκό πάρκο στην Καλιφόρνια [31]

Η ηλιακή ενέργεια δε ρυπαίνει, λειτουργεί αθόρυβα, έχει μεγάλη διάρκεια ζωής (όση και ο ήλιος), είναι ανεξάρτητη από μπαταρίες, το κόστος παραγωγής είναι μηδενικό και το κόστος συντήρησης ελάχιστο. Παρόλα αυτά, το κόστος εγκατάστασης της κατασκευής είναι υψηλό, ενώ μέχρι στιγμής υπάρχουν προβλήματα αποθήκευσης της ενέργειας, κάτι που ίσως λυθεί στο μέλλον με την ανάπτυξη της τεχνολογίας [29, 32, 33].

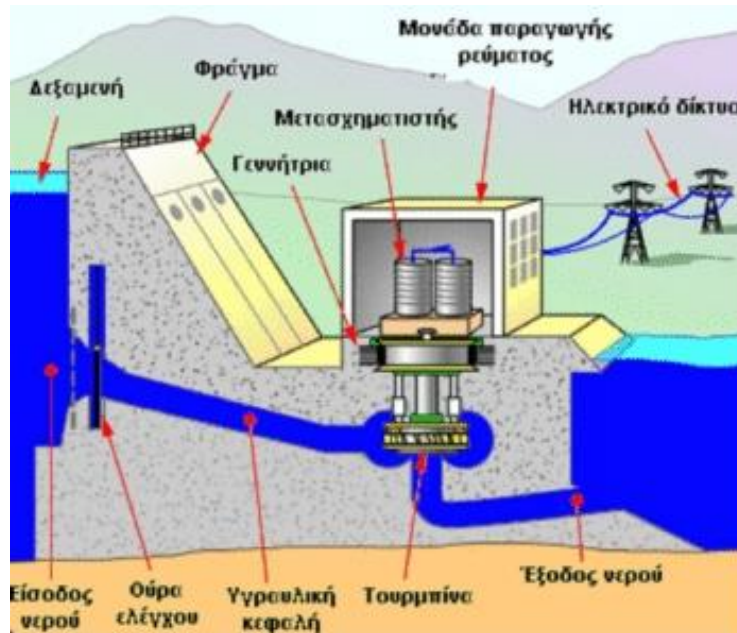
2.3.3 Υδραυλική ή υδροηλεκτρική ενέργεια

Η υδροηλεκτρική ή υδραυλική ενέργεια είναι ουσιαστικά η κινητική ενέργεια που πηγάζει από την ενέργεια των υδατοπτώσεων ή του τρεχούμενου ύδατος. Η υδροηλεκτρική ενέργεια μπορεί να αξιοποιηθεί για ποικίλους σκοπούς, ενώ αποτελεί ήδη τη μεγαλύτερη ανανεώσιμη πηγή που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Τα υδροηλεκτρικά έργα – υδροταμιευτήρας, φράγμα, κλειστός αγωγός πτώσεως, υδροστρόβιλος, ηλεκτρογεννήτρια, διώρυγα φυγής – χωρίζονται σε μικρής και μεγάλης κλίμακας. Μικρής κλίμακας έργα εγκαθίστανται σε ποτάμια ή κανάλια, ενώ τα μεγάλης κλίμακας έργα απαιτούν κατασκευή φραγμάτων και τεράστιων δεξαμενών.

Οι υδροηλεκτρικοί σταθμοί μπορούν να τεθούν σε λειτουργία αμέσως μόλις ζητηθεί ηλεκτρική ενέργεια, αντίθετα με τους θερμικούς σταθμούς, που απαιτούν

χρόνο προετοιμασίας. Η υδροηλεκτρική ενέργεια είναι μια καθαρή, ανανεώσιμη πηγή, ενώ μέσω των υδροταμιευτήρων γίνεται εφικτή η χρήση του νερού και για άλλους σκοπούς, όπως ύδρευση, άρδευση, δημιουργία υγρότοπων, ανάσχεση χειμάρρων, αναψυχή και αθλητισμό.



Εικόνα 2.7 Αρχή λειτουργίας υδροηλεκτρικού σταθμού [34]

Τα δύο βασικά μειονεκτήματα της υδροηλεκτρικής ενέργειας είναι το υψηλό κόστος κατασκευής των υδροηλεκτρικών έργων και η περιβαλλοντική αλλοίωση της περιοχής του έργου, αφού περιορίζεται η μετακίνηση ψαριών και άγριας ζωής, υποβαθμίζεται η περιοχή, υπάρχουν μετακινήσεις πληθυσμών και σε ορισμένες περιπτώσεις μεγάλων έργων αλλάζει το μικροκλίμα και αυξάνεται η σεισμική επικινδυνότητα [24, 29, 35].

2.3.4 Ενέργεια των ωκεανών

Οι ωκεανοί μπορούν να προσφέρουν τεράστια ποσά ενέργειας. Οι τρεις βασικότεροι τρόποι εκμετάλλευσης της ενέργειας των ωκεανών είναι οι παρακάτω:

α) Κύματα

Η κινητική ενέργεια των κυμάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιστροφή τουρμπίνας. Η διάταξη είναι όπως αυτή της εικόνας 2.8. Η ανυψωτική κίνηση του κύματος πιέζει τον αέρα προς τα πάνω μέσα στο θάλαμο και περιστρέφει την τουρμπίνα, έτσι ώστε αυτή να παράγει ρεύμα. Το παραγόμενο ρεύμα μπορεί να καλύψει τις ανάγκες μίας κατοικίας, ενός φάρου, κ.λπ..



Εικόνα 2.8 Διάταξη παραγωγής ηλεκτρισμού από τον κυματισμό της θάλασσας

β) Παλίρροιες

Η παλιρροϊκή ενέργεια αξιοποιείται εδώ και εκατοντάδες χρόνια, καθώς στις εκβολές των ποταμών τα νερά που δεσμεύονταν από την παλίρροια κινούσαν νερόμυλους. Κατά την πλυμυρίδα τα νερά μπορούν να παγιδευτούν σε φράγματα και κατά την άμπωτη μπορούν να απελευθερωθούν και να κινήσουν υδροστρόβιλο, όπως στα υδροηλεκτρικά εργοστάσια. Τα καταλληλότερα μέρη για κατασκευή σταθμών ηλεκτροπαραγωγής είναι οι στενές εκβολές ποταμών.

Ο πρώτος παλιρροϊκός σταθμός κατασκευάστηκε το 1962 στον ποταμό La Rance στη Βορειοδυτική Γαλλία και οι υδροστρόβιλοί του μπορούν να παράγουν ηλεκτρισμό καθώς το νερό κινείται προς τη μία ή την άλλη κατεύθυνση. Άλλοι σταθμοί υπάρχουν στη θάλασσα Barents στη Ρωσία και στον κόλπο Fuhdy στη Νέα Σκωτία.

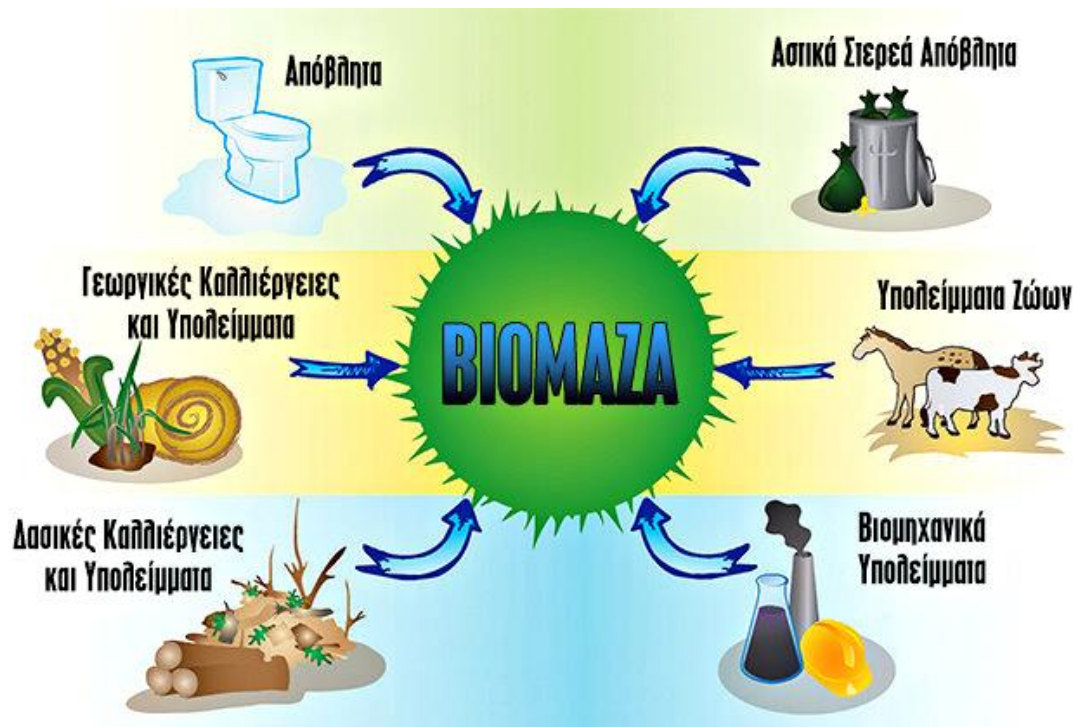
γ) Θερμοκρασιακές διαφορές του νερού

Η θερμική ενέργεια των ωκεανών αξιοποιείται με την εκμετάλλευση της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ της θερμής επιφάνειας και του ψυχρότερου πυθμένα. Η διαφορά πρέπει να είναι τουλάχιστον 3.5 °C.

Η ενέργεια των ωκεανών, εκτός του ότι είναι «καθαρή» ενέργεια, έχει σχετικά μικρό κόστος κατασκευής εγκαταστάσεων, με μεγάλη απόδοση (40-70kW ανά μέτρο μετώπων κύματος) και δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου με ηλεκτρόλυση από το θαλασσινό νερό, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Ως μόνο μειονέκτημα μπορεί να θεωρηθεί το κόστος μεταφοράς της ενέργειας στη στεριά [36].

2.3.5 Βιομάζα

Η βιομάζα είναι οργανική ύλη, που προκύπτει από ζωντανούς ή μέχρι πρότινος ζωντανούς οργανισμούς, όπως φυτά, φύκια, δέντρα και υπολείμματα καλλιεργειών. Στην ουσία η βιομάζα είναι η συλλογή και αποθήκευση της ενέργειας του ήλιου μέσω της φωτοσύνθεσης.



Εικόνα 2.9 Προέλευση βιομάζας [37]

Βιοενέργεια ή πράσινη ενέργεια καλείται η μετατροπή της βιομάζας σε χρήσιμες μορφές ενέργειας, όπως θερμότητα, ηλεκτρισμό και υγρά καύσιμα. Η βιοενέργεια είναι δευτερογενής ηλιακή ενέργεια, ενώ οι βασικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιεί είναι το νερό και ο άνθρακας.

Η χρήση της βιομάζας προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα. Κατ'αρχήν η καύση της βιομάζας έχει μηδενικό ισοζύγιο CO_2 , καθώς οι ποσότητες CO_2 που απελευθερώνονται, δεσμεύονται πάλι από τα φυτά για τη δημιουργία της. Το θειϊκό οξύ (SO_2), υπεύθυνο για την όξινη βροχή, περιορίζεται σημαντικά, αφού οι ποσότητες του θείου που εμπεριέχονται στη βιομάζα είναι μηδαμινές. Η παραγωγή της βιομάζας γίνεται εγχώρια, οπότε μειώνεται η εξάρτηση από εισαγόμενα καύσιμα και άρα εξασφαλίζεται ο εφοδιασμός και εξοικονομείται συνάλλαγμα. Τέλος, η απασχόληση στις αγροτικές περιοχές αυξάνεται με τη χρήση εναλλακτικών καλλιεργειών, συμβάλλοντας στην κοινωνικο-οικονομική ανάπτυξη των περιοχών αυτών.

Δε μπορούν όμως να αγνοηθούν οι δυσκολίες κατά τη συλλογή, μεταφορά και αποθήκευση της βιομάζας, καθώς και το υψηλό κόστος των τεχνολογιών μετατροπής της συγκριτικά με τα συμβατικά καύσιμα [24, 29, 38].

2.3.6 Γεωθερμία

Η γεωθερμική ενέργεια είναι η φυσική θερμότητα στο εσωτερικό της Γης. Η ενέργεια αυτή δημιουργείται από την θερμότητα που παρέμεινε στον πυρήνα της Γης, είτε λόγω της τριβής των τεκτονικών πλακών, είτε λόγω της σήψης ραδιο-νεργών στοιχείων που προκύπτουν φυσικά σε μικρές ποσότητες σε όλα τα πετρώ-ματα.

Η μετάδοση θερμότητας πραγματοποιείται είτε με αγωγή από το εσωτερικό προς την επιφάνεια, είτε με ρευστά μεταφοράς θερμότητας κοντά στα όρια των λιθο-σφαιρικών πλακών, όπου η θερμότητα προκύπτει ως αποτέλεσμα ηφαιστειακών και υδροθερμικών φαινομένων.

Οι εφαρμογές της γεωθερμίας εξαρτώνται από το θερμοκρασιακό της επίπεδο και περιλαμβάνουν την ηλεκτροπαραγωγή, τη θέρμανση χώρων, την ψύξη και τον κλιματισμό, τις ιχθυοκαλλιέργειες, βιομηχανικές εφαρμογές και τα θερμά λουτρά [24, 29, 39].



Εικόνα 2.10 Παράδειγμα εφαρμογής γεωθερμίας [40]

2.3.7 Οφέλη από τη χρήση των ΑΠΕ

Οι προοπτικές των ΑΠΕ είναι εξαιρετικά καλές, αφού θεωρητικά μπορούν να καλύψουν την παγκόσμια ζήτηση σε ενέργεια πολλές φορές. Πηγές όπως ο άνεμος, ο ήλιος, η βιομάζα, η γεωθερμία και η υδροηλεκτρική ενέργεια μπορούν να συμβάλουν στην αειφόρο ανάπτυξη με τη χρήση συστηματικά διατιθέμενων, γηγενών πηγών.

Το κόστος της μετάβασης σε ΑΠΕ αρχίζει να μειώνεται, ενώ οι τιμές των ορυκτών καυσίμων συνεχίζουν να παρουσιάζουν διακυμάνσεις, πράγμα που καθιστά αυτή τη μετάβαση πολύ πιθανή. Τις τελευταίες δεκαετίες τα ηλιακά και αιολικά συστήματα έχουν παρουσιάσει ραγδαίες πωλήσεις, μειώνοντας έτσι το κόστος παραγωγής ηλεκτρισμού, ενώ συνεχίζεται η βελτίωση της απόδοσής τους.

Γίνεται σιγά-σιγά ξεκάθαρο, ότι η μελλοντική ανάπτυξη στον ενεργειακό τομέα θα κατευθυνθεί προς την ανανεώσιμη ενέργεια και όχι προς τις συμβατικές πηγές άνθρακα και πετρελαίου.

Τα πλεονεκτήματα των ΑΠΕ συνοψίζονται παρακάτω:

- Δεν εξαντλούνται ποτέ και βοηθούν στην ανεξάρτηση από τις συμβατικές μορφές ενέργειας, οι οποίες εξαντλούνται.
- Είναι φιλικές προς το περιβάλλον με μηδενικά κατάλοιπα και απόβλητα.
- Είναι εγχώριες πηγές ενέργειας και άρα μπορούν να συμβάλλουν στην ενεργειακή ανεξαρτησία των κρατών, ανεπτυγμένων και αναπτυσσόμενων, εξασφαλίζοντας παράλληλα τον εφοδιασμό και μειώνοντας το κόστος εισαγωγής καυσίμων.
- Η γεωγραφική διασπορά των ΑΠΕ συμβάλλει στην αποκέντρωση, ενώ δίνει τη δυνατότητα στις περιφέρειες να καλύπτουν τις ενεργειακές τους ανάγκες, ανακουφίζοντας τα συστήματα υποδομής και μειώνοντας τις απώλειες μεταφοράς ενέργειας.
- Οι ΑΠΕ έχουν χαμηλό λειτουργικό κόστος, το οποίο παραμένει ανεπηρέαστο από τις διακυμάνσεις της οικονομίας και των τιμών των συμβατικών καυσίμων.
- Ο εξοπλισμός των ΑΠΕ είναι απλός στην κατασκευή και στη συντήρηση και έχει μεγάλο χρόνο ζωής.
- Οι ΑΠΕ επιδοτούνται από τις περισσότερες κυβερνήσεις.

Παρά τα αδιαμφισβήτητα οφέλη, οι ΑΠΕ παρουσιάζουν μερικά χαρακτηριστικά που δυσκολεύουν την αξιοποίηση και την ταχεία ανάπτυξή τους. Η απόδοση των ΑΠΕ είναι αρκετά μικρή, με συντελεστή το πολύ 30%, συνεπώς χρειάζονται μεγάλες εκτάσεις για την τοποθέτηση των εγκαταστάσεων. Επιπλέον η παροχή και η απόδοση ορισμένων μορφών, όπως η ηλιακή, η αιολική και η υδρολεκτρική, εξαρτώνται από την εποχή του έτους, το γεωγραφικό πλάτος και το κλίμα της εκάστοτε τοποθεσίας της εγκατάστασης, πράγμα που σημαίνει, ότι υπάρχουν διακυμάνσεις στη διαθεσιμότητα, συχνά μεγάλης διάρκειας. Στην περίπτωση αυτή απαιτούνται εφεδρικές ενεργειακές πηγές ή δαπανηρές μέθοδοι αποθήκευσης. Τέλος, η άποψη ότι ορισμένες εγκαταστάσεις στερούνται αισθητικής, αλλά και η ηχορύπανση που προκαλείται από τη λειτουργία τους, αποτελούν ανασταλτικό παράγοντα στη μαζική εξάπλωση των ΑΠΕ. Τέτοιου είδους προβλήματα όμως εξαλείφονται με την ανάπτυξη της τεχνολογίας και την προσεκτικότερη επιλογή των τόπων εγκατάστασης [24, 25, 26, 29].



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (CO₂)

3.1 Γενικά για το CO₂

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι μια χημική ένωση με τύπο CO₂. Αποτελείται από δύο άτομα οξυγόνου ενωμένα με ομοιοπολικό δεσμό με ένα άτομο άνθρακα. Είναι ένα φυσικό συστατικό του αέρα και ταυτόχρονα σημαντικό μέρος του παγκόσμιου κύκλου του άνθρακα.

Το CO₂ παράγεται είτε μέσα σε ζωντανούς οργανισμούς ως υποπροϊόν της κυτταρικής αναπνοής, είτε κατά τη διάρκεια της καύσης ανθρακούχων ουσιών παρουσία επαρκούς οξυγόνου. Το CO₂ ευθύνεται για το ήπιο ατμοσφαιρικό κλίμα και την ανάπτυξη ζωής στη Γη. Τα φυτά, κάποια βακτήρια και αρχαιοβακτήρια ξαναμετατρέπουν το CO₂ σε βιομάζα μέσω της διαδικασίας της απορρόφησης.

Το CO₂ συναντάται στην ατμόσφαιρα, την υδρόσφαιρα, τη λιθόσφαιρα και τη βιόσφαιρα και εξασφαλίζει μια έντονη ανταλλαγή άνθρακα μεταξύ αυτών των γεωσφαιρών. Το CO₂ αποτελεί ένα από τα αέρια του θερμοκηπίου, ενώ είναι και προϊόν της αποσύνθεσης οργανικών ουσιών. Σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (0 °C, 1 atm) το CO₂ είναι άχρωμο, άοσμο και άγευστο. Το CO₂ θεωρείται αέριο του θερμοκηπίου, καθώς διαπερνάται από το ορατό φως, αλλά απορροφά έντονα στην υπέρυθη και εγγύς υπέρυθη περιοχή του φάσματος [6, 41, 42].

Στον παρακάτω πίνακα εμφανίζονται οι φυσικές ιδιότητες του CO₂.

Property	Value
Molecular weight	44.01
Critical temperature	31.1 °C
Critical pressure	73.9 bar
Critical density	467 kg m ⁻³
Triple point temperature	-56.5 °C
Triple point pressure	5.18 bar
Boiling (sublimation) point (1.013 bar)	-78.5 °C
Gas Phase	
Gas density (1.013 bar at boiling point)	2.814 kg m ⁻³
Gas density (@ STP)	1.976 kg m ⁻³
Specific volume (@ STP)	0.506 m ³ kg ⁻¹
C _p (@ STP)	0.0364 kJ (mol ⁻¹ K ⁻¹)
C _v (@ STP)	0.0278 kJ (mol ⁻¹ K ⁻¹)
C _p /C _v (@ STP)	1.308
Viscosity (@ STP)	13.72 μN.s m ⁻² (or μPa.s)
Thermal conductivity (@ STP)	14.65 mW (m K ⁻¹)
Solubility in water (@ STP)	1.716 vol vol ⁻¹
Enthalpy (@ STP)	21.34 kJ mol ⁻¹
Entropy (@ STP)	117.2 J mol K ⁻¹
Entropy of formation	213.8 J mol K ⁻¹
Liquid Phase	
Vapour pressure (at 20 °C)	58.5 bar
Liquid density (at -20 °C and 19.7 bar)	1032 kg m ⁻³
Viscosity (@ STP)	99 μN.s m ⁻² (or μPa.s)
Solid Phase	
Density of carbon dioxide snow at freezing point	1562 kg m ⁻³
Latent heat of vaporisation (1.013 bar at sublimation point)	571.1 kJ kg ⁻¹

Where STP stands for Standard Temperature and Pressure, which is 0°C and 1.013 bar.

Πίνακας 3.1 Φυσικές ιδιότητες διοξειδίου του άνθρακα [43]

3.2 Ιστορική Αναδρομή

Αμέσως μετά το σχηματισμό της Γης, πριν 4,7 δισεκατομμύρια χρόνια, το CO₂ υπήρξε το κύριο αέριο της αρχέγονης ατμόσφαιρας. Εκείνη την περίοδο υπολογίζεται ότι υπήρχαν περίπου 10²³g άνθρακα με τη μορφή διάφορων χημικών μορίων, όπως διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και μεθάνιο (CH₄) στην ατμόσφαιρα, καθώς και ανθρακικά άλατα (CO₃²⁻) και όξινα άλατα (HCO₃⁻) στο έδαφος και στους ωκεανούς. Σημαντικές ποσότητες των αερίων αυτών προέρχονταν από εκπομπές ηφαιστείων και θερμών πηγών.

Η συγκέντρωση του CO₂ μειώθηκε σημαντικά στην πορεία των χρόνων. Ο παρακάτω πίνακας δείχνει την ποσότητα CO₂ στη γήινη ατμόσφαιρα στην πάροδο των ετών σε ppm (parts per million, μέρια CO₂ σε 1 εκατομμύριο μέρια αέρα).

Χρόνος	Ποσότητα σε ppm
Πριν 500 εκατ. χρόνια	7500
Πριν 300 εκατ. χρόνια	370
Πριν 43 εκατ. χρόνια	385
Πριν 25-9 εκατ. χρόνια	180-290

Πίνακας 3.2

Τον 17^ο αιώνα, ο Φλαμανδός γιατρός και χημικός Baptist van Helmont παρατήρησε, ότι όταν καιγόταν ο άνθρακας σε κλειστό δοχείο, η μάζα της στάχτης που προέκυπτε ήταν πολύ μικρότερη από αυτή του αρχικού υλικού. Θεώρησε ότι ένα τμήμα του άνθρακα μετατράπηκε σε κάποιο είδος αόρατου αερίου, το οποίο ονόμασε gas ή “άγριο πνεύμα”, μη μπορώντας να εξακριβώσει τι ήταν.

Τη δεκαετία 1750-1760 ο Σκωτσέζος φυσιολόγος Joseph Black μελέτησε σε βάθος το αέριο CO₂. Ο Black παρατήρησε ότι με την ισχυρή θέρμανση του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) ή κατά την κατεργασία του με οξέα προκύπτει ένα αέριο, το οποίο ονόμασε “σταθεροποιημένο αέρα” (fixed air). Ήταν πυκνότερο από τον αέρα και δε συντηρούσε ούτε την καύση, αλλά ούτε και τις ζωικές λειτουργίες των οργανισμών. Χρησιμοποιώντας τη διαπίστωση αυτή, ο Black απέδειξε ότι το CO₂ παράγεται κατά την αναπνοή των ζώων και τη μικροβιακή ζύμωση, δηλαδή αποτελεί σημαντικό προϊόν της καταβολικής πορείας του ζωικού μεταβολισμού.

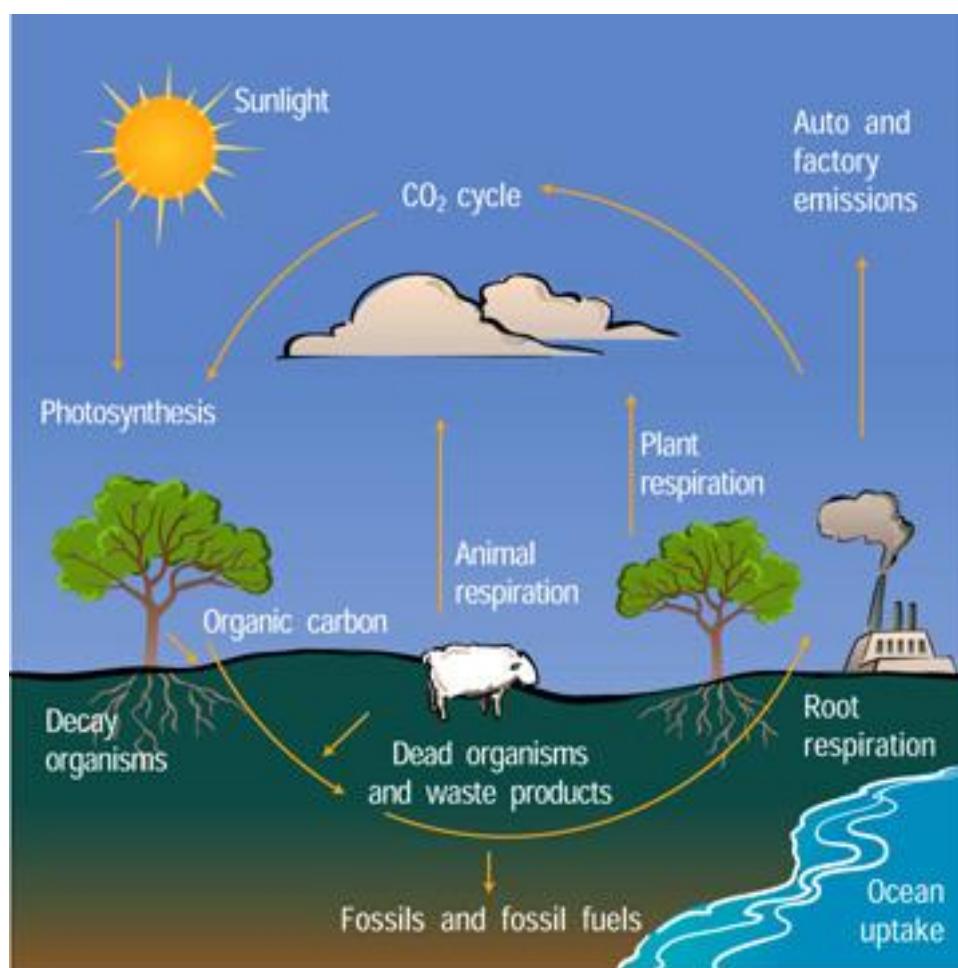
Το 1772 ο Αγγλος χημικός Joseph Priestley δημοσίευσε επιστημονική εργασία με τίτλο «Εμπλουτισμός του ύδατος με σταθεροποιημένο αέρα» (Impregnating water with fixed air), ενώ ήταν ο πρώτος που παρασκεύασε υπέρκορο υδατικό διάλυμα CO₂ (οξυανθρακούχο ύδωρ), διαπιστώνοντας την ευχάριστη όξινη γεύση του (pH: 3 με 4) και τις δροσιστικές του ιδιότητες. Από τις αρχές του 19^{ου} αιώνα άρχισε η βιομηχανική παρασκευή του οξυανθρακούχου ύδατος, που αργότερα ονομάστηκε νατριούχο ύδωρ (soda water) λόγω της υψηλής περιεκτικότητας ορισμένων φυσικών οξυανθρακικών υδάτων σε νάτριο.

Το 1823 ο Humphry Davy και ο μαθητής του Michael Faraday υγροποίησαν για πρώτη φορά το CO₂, ενώ το 1834 ο Γάλλος χημικός Adrien-Jean-Pierre Thilorier έδωσε την πρώτη αναφορά και περιγραφή του στερεού CO₂ (ξηρός πάγος) [41, 42].

3.3 Ο κύκλος του άνθρακα

Ο κύκλος του άνθρακα είναι ο βιογεωχημικός κύκλος κατά τον οποίο ανταλλάσσεται άνθρακας μεταξύ της βιόσφαιρας, του εδάφους, της γεώσφαιρας, της υδρόσφαιρας και της ατμόσφαιρας της Γης. Μαζί με τον κύκλο του αζώτου και τον κύκλο του νερού, ο κύκλος του άνθρακα συνίσταται από μία ακολουθία γεγονότων, που είναι ουσιώδη για τη διατήρηση της ζωής στη Γη.

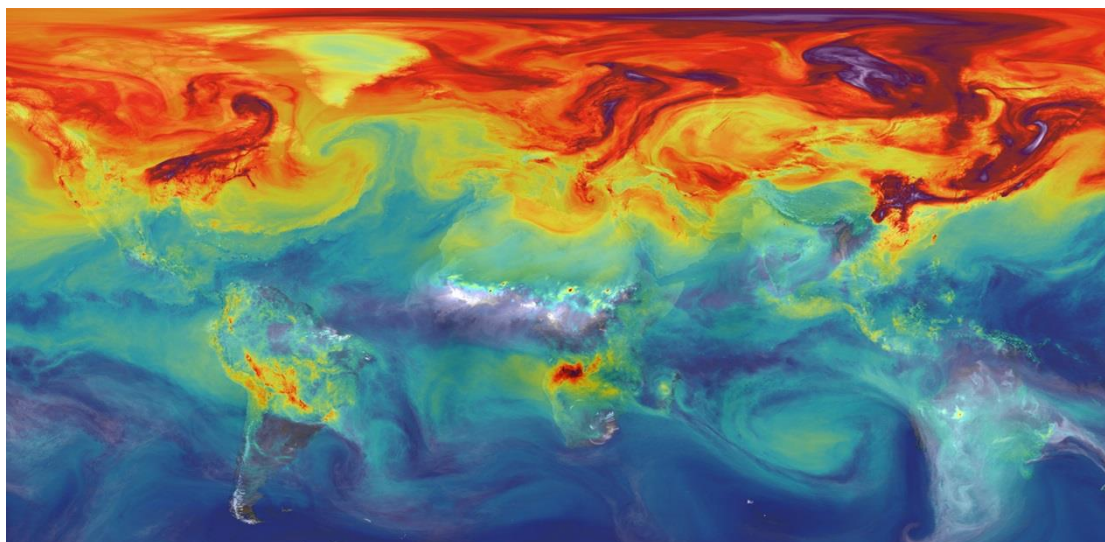
Ο κύκλος του άνθρακα περιγράφει τη μετακίνηση του άνθρακα καθώς ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται μέσα στη βιόσφαιρα με τη χρήση δεξαμενών άνθρακα. Οι δεξαμενές άνθρακα είναι φυσικοί ή τεχνητοί ταμιευτήρες, οι οποίοι συγκεντρώνουν και αποθηκεύουν, για αόριστη χρονική περίοδο, χημικές ενώσεις που περιέχουν άνθρακα. Κατά τον κύκλο του άνθρακα δεσμεύεται το CO_2 από τους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς και αφού μετατραπεί σε διάφορες οργανικές ενώσεις, διακινείται στα τροφικά δίκτυα και επανεκλύεται ως CO_2 μέσω της αναπνοής των έμβιων όντων. Ο κύκλος του άνθρακα είναι ο τελειότερος βιογεωχημικός κύκλος λόγω της μεγάλης ταχύτητας με την οποία μεταπίπτει ο άνθρακας από την ανόργανη κατάσταση (CO_2) σε οργανική. Η εικόνα 3.3 δείχνει παραστατικά την πορεία του κύκλου του άνθρακα.



Εικόνα 3.3 Κύκλος του άνθρακα [44]

Από τη βιομηχανική επανάσταση, η ανθρώπινη δραστηριότητα έχει τροποποιήσει τον κύκλο του άνθρακα με το να αλλάξει τις λειτουργίες των συνιστωσών του και με το να προσθέσει απευθείας άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Η ισχυρότερη ανθρώπινη επίδραση στον κύκλο του άνθρακα είναι οι άμεσες εκπομπές από την καύση των ορυκτών καυσίμων. Με αυτόν τον τρόπο μεταφέρεται άνθρακας από τη γεώσφαιρα στην ατμόσφαιρα. Αλλαγές στον τρόπο χρήσης του εδάφους, όπως η αποψίλωση, οδηγούν στο ίδιο αποτέλεσμα. Μία άλλη άμεση ανθρώπινη επίδραση στον κύκλο του άνθρακα είναι η πύρωση του ασβεστόλιθου για την παραγωγή πλίνθων, μία διαδικασία που απελευθερώνει CO₂. Έμμεση επιρροή από τον άνθρωπο ασκείται επίσης με τη μεταβολή της επίγειας και θαλάσσιας βιόσφαιρας.

Άμεσα ή έμμεσα η αλλαγή της χρήσης της γης και η αλλαγή του τοπίου από τον άνθρωπο, έχει εξαφανίσει τη βιοποικιλότητα και κατ' επέκταση έχει μειώσει την ανθεκτικότητα των οικοσυστημάτων σε περιβαλλοντικές καταπονήσεις και την ικανότητά τους να απομακρύνουν τον άνθρακα από την ατμόσφαιρα. Το 2015 η NASA ανακοίνωσε, ότι το CO₂ που προέρχεται από την ανθρώπινη δραστηριότητα συνεχίζει να αυξάνεται σε επίπεδα που έχουν να εμφανιστούν εκατοντάδες χιλιάδες χρόνια. Αυτή τη στιγμή περίπου το μισό CO₂, που εκλύεται από την καύση ορυκτών καυσίμων, παραμένει στην ατμόσφαιρα και δεν απορροφάται από τη βλάστηση και τους ωκεανούς. Η εικόνα 3.4 αποτελεί μια προσομοίωση της NASA για το τι θα συμβεί στο κλίμα της Γης στην περίπτωση που η γη και οι ωκεανοί δε μπορέσουν να απορροφήσουν και το υπόλοιπο μισό των εκπομπών [6, 41, 45, 46].

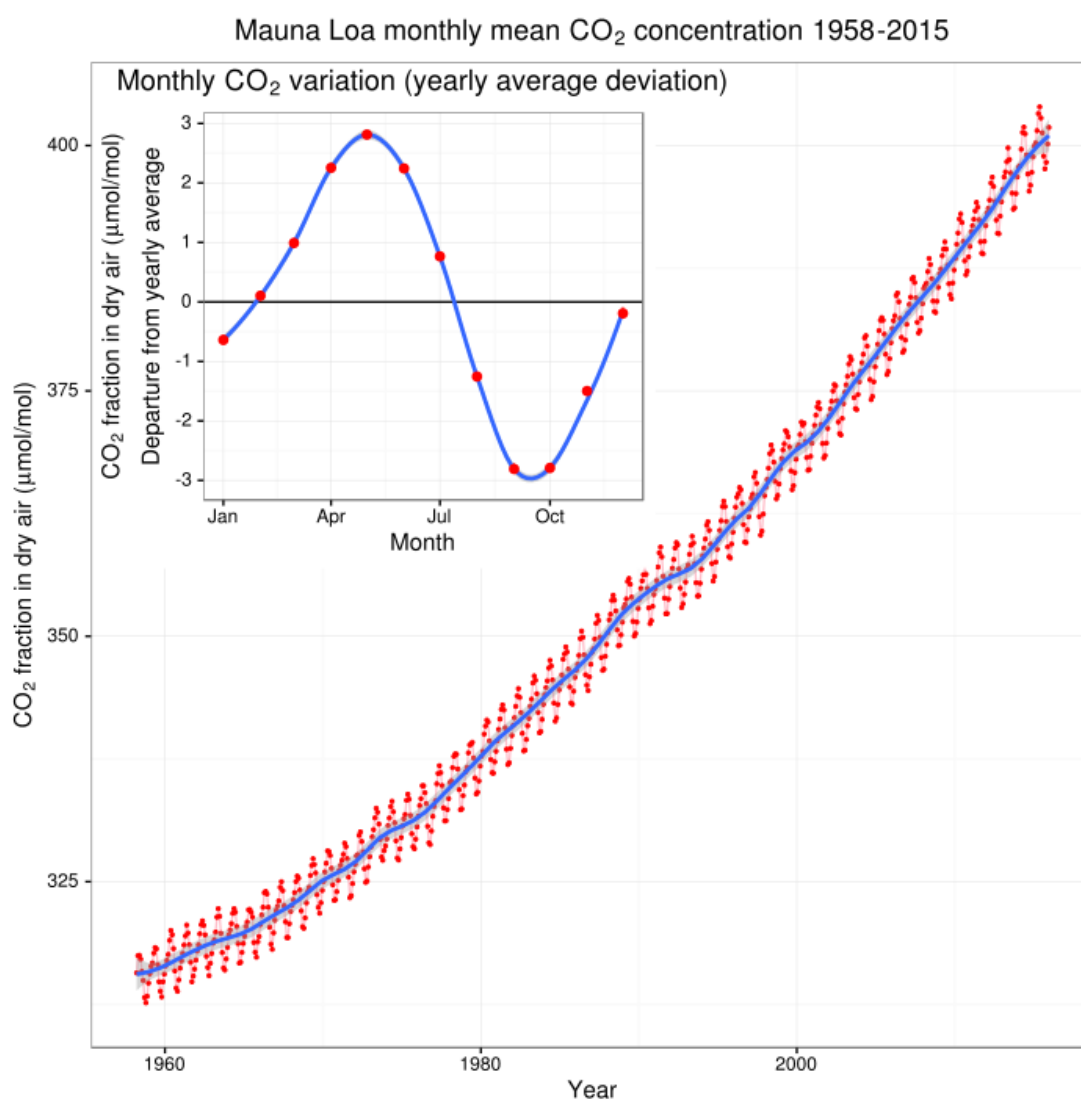


Εικόνα 3.4 CO₂ στη γήινη ατμόσφαιρα αν δεν απορροφηθούν οι μισές εκπομπές που οφείλονται στην υπερθέρμανση του πλανήτη

3.4 Το CO₂ στην ατμόσφαιρα και στους ωκεανούς

Το CO₂ στην ατμόσφαιρα της Γης θεωρείται ιχνοστοιχείο με μέση συγκέντρωση 385 ppm περίπου. Η συνολική μάζα των ατμοσφαιρικών εκπομπών CO₂ ανέρχεται περίπου στα 3×10^5 kg. Η συγκέντρωση αυτή δεν είναι σταθερή, αλλά παρουσιάζει διακυμάνσεις, ανάλογα με την εποχή του χρόνου. Η διακύμανση οφείλεται ουσιαστικά στην εποχική ανάπτυξη των φυτών στο Βόρειο Ημισφαίριο. Κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του καλοκαιριού μειώνεται η συγκέντρωση του CO₂, καθώς τα φυτά το καταναλώνουν. Αντίθετα, το φθινόπωρο και το χειμώνα αυξάνεται κυρίως λόγω της αποσύνθεσης των φυτών.

Στο διάγραμμα 3.5 φαίνονται οι μέσες μετρήσεις ανά μήνα των συγκεντρώσεων CO₂ από το παρατηρητήριο Mauna Loa της Χαβάης μεταξύ 1958-2015, καθώς και η ετήσια διακύμανση.



Διάγραμμα 3.5 Μέση συγκέντρωση CO₂ 1958-2015

Πριν από 500 εκατομμύρια χρόνια το CO₂ ήταν 20 φορές περισσότερο από ό,τι σήμερα. Κατά την Ιουράσια Περίοδο μειώθηκε κατά 4 με 5 φορές, συνέχισε να μειώνεται με αργό ρυθμό μέχρι πριν από 49 εκατομμύρια χρόνια, ενώ μετά από αυτό μειώθηκε ταχύτατα. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως η αποψίλωση των δασών και η καύση ορυκτών καυσίμων, έχουν προκαλέσει 35% αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ από την έναρξη της βιομηχανικής περιόδου. Είναι προφανές, ότι η συγκέντρωση του CO₂ στα αστικά κέντρα είναι υψηλότερη.

Πέρα από τον ανθρώπινο παράγοντα όμως, το CO₂ εκλύεται στην ατμόσφαιρα και από φυσικές πηγές. Έως και το 40% των αερίων που εκπέμπονται από τα ηφαίστεια είναι CO₂, με την ετήσια εκτίμηση ηφαιστειακών εκπομπών CO₂ να ανέρχεται στους 130-230 εκατομμύρια τόνους. Θερμές πηγές ευθύνονται επίσης για την παραγωγή CO₂. Ενδεικτικά αναφέρεται η θερμή πηγή Bossoleto στην Ιταλία. Εκεί, σε διάμετρο 100 μέτρων, οι τοπικές συγκεντρώσεις CO₂ μπορούν να αυξηθούν σε ποσοστό άνω του 75% μέσα σε μια νύχτα και είναι αρκετές για να σκοτώσουν τα έντομα και τα μικρά ζώα της περιοχής. Οι εκπομπές του CO₂ λόγω ανθρώπινου παράγοντα είναι πολύ υψηλότερες από αυτές των φυσικών πηγών και ανέρχονται σε 27 δισεκατομμύρια τόνους ετησίως.

Στους ωκεανούς η διάλυση του άνθρακα γίνεται με τη μορφή CO₂, αλλά και ανθρακικού οξέος (H₂CO₃) και ιόντων (HCO₃⁻, CO₃⁻). Οι ωκεανοί δέχονται το ένα τρίτο των εκπομπών CO₂ ανθρώπινης προέλευσης.

Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία του νερού, τόσο μειώνεται η διαλυτότητα του CO₂. Ένα μέρος του διαλυμένου CO₂ στους ωκεανούς καταναλώνεται για φωτοσύνθεση από τους θαλάσσιους οργανισμούς και ένα μικρό ποσοστό συντηρεί τον κύκλο του άνθρακα.

Η αύξηση του CO₂ στην ατμόσφαιρα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της οξύτητας του θαλασσινού νερού. Έτσι επικρατεί ανησυχία, ότι τα οξέα θα διαλυτοποιήσουν τα κελύφη των θαλάσσιων οργανισμών, τα οποία είναι φτιαγμένα από ανθρακικό ασβέστιο [42].

3.5 Σύνθεση του CO₂

3.5.1 Βιομηχανική παρασκευή

Το CO₂ αποτελεί το κύριο προϊόν όλων των καύσεων των ουσιών που περιέχουν άνθρακα. Ακόμη αποτελεί το παραπροϊόν πληθώρας αντιδράσεων μεγάλης κλίμακας με βιομηχανική σημασία. Παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων είναι η παραγωγή υδρογόνου (H₂) και αμμωνίας (NH₃), όπως φαίνεται παρακάτω.

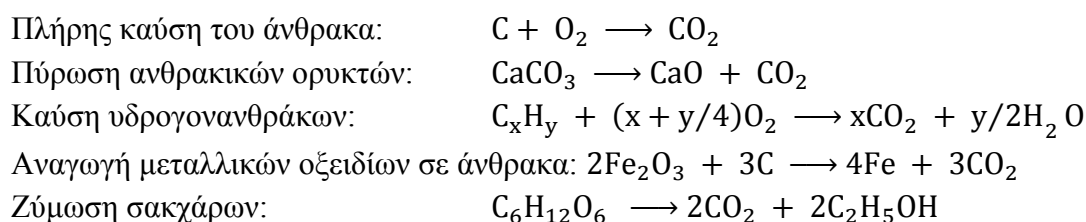
Αναμόρφωση με ατμό (steam reforming): $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$

Μετατόπιση (shift): $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Υδρόλυση της ουρίας: $\text{H}_2\text{NCONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{ουρέαση}} 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$

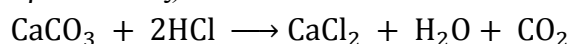
Από βιομηχανική άποψη, δεν είναι δύσκολη η παρασκευή του CO₂. Συγκεκριμένα, το CO₂ συλλέγεται ως παραπροϊόν άλλων διαδικασιών, καθώς υγροποιείται εύκολα υπό πίεση, υπόκειται σε καθαρισμό και διατίθεται στο εμπόριο σε υγρή μορφή σε κυλίνδρους ή σε στερεά μορφή ως «ξηρός πάγος».

Επίσης, CO₂ παράγεται και κατά τις ακόλουθες αντιδράσεις:

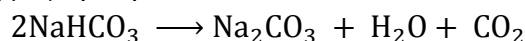


3.5.2 Εργαστηριακή παρασκευή

Σε εργαστηριακή κλίμακα μπορούν να παρασκευαστούν μικρές ποσότητες CO₂ με αντίδραση ισχυρού οξέος (όπως το υδροχλώριο HCl) με ανθρακικά ορυκτά (όπως μάρμαρο και ασβεστόλιθος).



Άλλος τρόπος παρασκευής είναι η ελαφριά θέρμανση στερεών όξινων ανθρακικών αλάτων, όπως η μαγειρική σόδα.



Σπάνια πραγματοποιείται χημική παρασκευή CO₂ σε εργαστήρια, αφού διατίθεται με χαμηλό κόστος υγροποιημένο υπό πίεση [41].

3.6 Τοξικότητα του CO₂

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις (<0.5% v/v) το CO₂ είναι μη τοξικό αέριο. Σε λίγο υψηλότερες συγκεντρώσεις και σε παρατεταμένη έκθεση μπορεί να προκαλέσει οξέωση και να δυσκολέψει το μεταβολισμό του ασβεστίου και του φωσφόρου. Σε περιεκτικότητα 1% v/v η παρατεταμένη έκθεση σε κλειστούς χώρους με πολύ κόσμο και ανύπαρκτο εξαερισμό, μπορεί να προκαλέσει υπνηλία, ενώ σε περιεκτικότητα 2% v/v το CO₂ αρχίζει να δρα σαν ήπιο ναρκωτικό, αυξάνει την αρτηριακή πίεση και τον καρδιακό ρυθμό και μειώνει την ακουστική οξύτητα. Σε περιεκτικότητα 5% v/v το CO₂ προκαλεί διέγερση του αναπνευστικού συστήματος, δύσπνοια, κεφαλαλγία, ζάλη και σύγχυση, ενώ στο 8% v/v, πέρα από τα παραπάνω συμπτώματα, προκαλεί εφίδρωση, παραισθήσεις και απώλεια συνείδησης μετά από έκθεση 5 λεπτών. Στον πίνακα 3.6 συνοψίζονται τα συμπτώματα ανάλογα με τις διάφορες συγκεντρώσεις CO₂ [41].

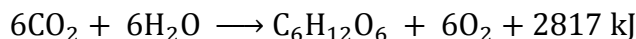
Σύνοψη της επίδρασης των διαφόρων συγκεντρώσεων CO ₂ στην υγεία	
1000 ppm / 0,1%	Παρατεταμένη έκθεση επηρεάζει την ικανότητα συγκέντρωσης.
5000 ppm / 0,5%	Το κανονικό όριο ασφάλειας (HSE, OSA).
10.000 ppm / 1%	Αυξάνει κάπως ο ρυθμός αναπνοής.
15.000 ppm / 1,5%	Το κανονικό όριο για σύντομη έκθεση (HSE, OSA).
20.000 ppm / 2,0%	Ο ρυθμός αναπνοής αυξάνεται κατά 50%. Έκθεση για κάποιες ώρες προκαλεί κόπωση και κεφαλαλγία.
30.000 ppm / 3,0%	Διπλασιάζεται ο ρυθμός αναπνοής. Πιθανός ίλιγγος, αύξηση καρδιακού ρυθμού και πίεσης, κεφαλαλγία. Μείωση ακουστικής οξύτητας.
40.000-50.000 ppm / 4-5%	Όριο έναρξης επικίνδυνων συμπτωμάτων. Τετραπλασιάζεται ο ρυθμός αναπνοής. Σε 30 λεπτά εμφανίζονται ενδείξεις δηλητηρίασης και ένα αίσθημα ασφυξίας.
50.000-100.000 ppm / 5-10%	Αίσθημα όξινης γεύσης οξυανθρακούχου ποτού. Δύσκολη αναπνοή, πονοκέφαλος, ίλιγγος, προβλήματα όρασης. Σύγχυση μετά από λίγα λεπτά και λιποθυμία.
100.000-1.000.000 ppm / 10-100%	Αναισθησία επερχόμενη ταχύτερα, όσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση. Ασφυξία.

Πίνακας 3.6 Επίδραση CO₂ στην υγεία

3.7 Ο ρόλος του CO₂ στη φωτοσύνθεση

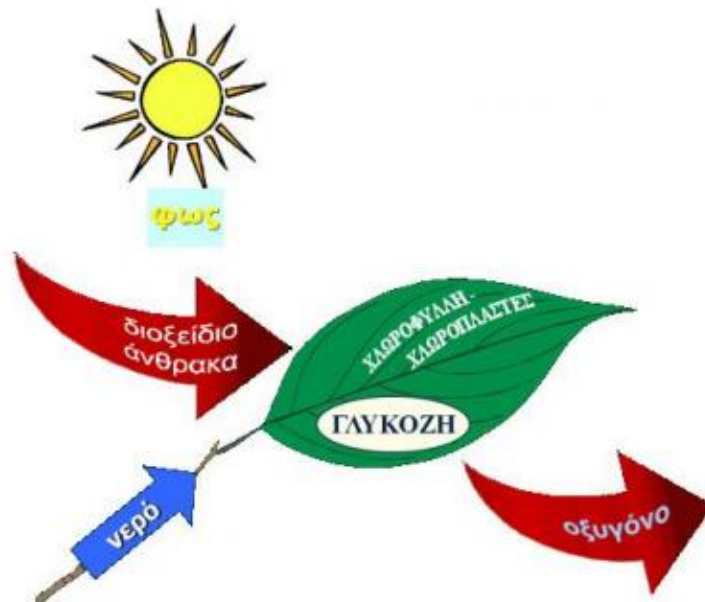
Φωτοσύνθεση ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία οι οργανισμοί που περιέχουν χλωροφύλλη, όπως τα φυτά, μετατρέπουν τις ανόργανες ουσίες σε οργανικές (τροφή) με τη βοήθεια του φωτός και με αντιδρώντα το νερό και το CO₂. Κατά τη φωτοσύνθεση, τα φυτά προμηθεύονται άνθρακα και οξυγόνο, απαραίτητα στοιχεία για τη θρέψη τους.

Η φωτοσύνθεση είναι μία εξώθερμη διαδικασία με χημικό τύπο:



όπου προϊόντα είναι η γλυκόζη (C₆H₁₂O₆) και το οξυγόνο (O₂), ενώ εκλύεται ενέργεια με τη μορφή θερμότητας (2817 kJ).

Η διαδικασία παρουσιάζεται στην εικόνα 3.7 και έχει ως εξής: το νερό διαλύει το CO₂ και το μεταφέρει στους χλωροπλάστες των φύλλων. Εκεί η χλωροφύλλη, με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός, διασπά το νερό στα συστατικά του. Το οξυγόνο απελευθερώνεται, ενώ το υδρογόνο δεσμεύεται από ένζυμα και συμμετέχει σε αντιδράσεις με το CO₂.



Εικόνα 3.7 Φωτοσύνθεση[47]

Με τα επίπεδα του CO_2 στην ατμόσφαιρα να αυξάνονται συνεχώς, διαδικασίες, όπως η φωτοσύνθεση, παρέχουν μία ιδανική μέθοδο μείωσης της συγκέντρωσης του CO_2 . Με ήδη υπάρχουσες τεχνολογίες θα ήταν εφικτή η προσομοίωση της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης με τεχνητό τρόπο. Η «τεχνητή φωτοσύνθεση» είναι ικανή να διορθώσει την ανισορροπία του κύκλου του άνθρακα. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα, όχι μόνο τον περιορισμό του CO_2 , αλλά και την παραγωγή οργανικών ενώσεων πλούσιων σε ενέργεια. Σε επόμενο κεφάλαιο θα δούμε με αναλυτικό τρόπο, πώς η τεχνητή φωτοσύνθεση χρησιμοποιείται για την παραγωγή της μεθανόλης [48].

3.8 Δέσμευση και αποθήκευση CO_2 (CCS)

Η δέσμευση και αποθήκευση του CO_2 (CCS) είναι μία διαδικασία, που αποτελείται από τρία στάδια. Αρχικά, το CO_2 διαχωρίζεται από βιομηχανικές και άλλες ενεργειακές πηγές, ύστερα μεταφέρεται σε μία τοποθεσία αποθήκευσης και τέλος απομονώνεται μακροπρόθεσμα από την ατμόσφαιρα.

Δύο είναι οι λόγοι για τους οποίους κρίνεται σκόπιμη μία τέτοια διαδικασία. Ο βασικότερος λόγος δεν είναι άλλος από την ελάττωση της συγκέντρωσης του CO_2 στην ατμόσφαιρα με απώτερο σκοπό την εξισορρόπηση του κύκλου του άνθρακα και την αποφυγή της παγκόσμιας υπερθέρμανσης. Ο δεύτερος λόγος είναι η χρήση του CO_2 στην παραγωγή υδρογονανθράκων με υψηλή ενεργειακή σημασία και χρήση ως εναλλακτική μορφή ενέργειας, όπως η μεθανόλη, κάτι που έμμεσα συμβάλλει επίσης στην εξισορρόπηση του κύκλου του άνθρακα.

Στη συνέχεια του κεφαλαίου θα αναφερθούν οι τρόποι δέσμευσης, μεταφοράς και αποθήκευσης του CO_2 [43, 49].

3.8.1 Πηγές εκπομπών CO₂

Ως πηγές εκπομπών CO₂ θεωρούμε όλες τις μεγάλες, ακίνητες πηγές με εκπομπές μεγαλύτερες των 0.1 Mt το χρόνο, που σχετίζονται με τη χρήση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας. Πηγές με εκπομπές κάτω των 0.1 Mt το χρόνο αποτελούν συνολικά λιγότερο από το 1% όλων των εκπομπών από ακίνητες πηγές, γι' αυτό θεωρούνται αμελητέες. Παρόλα αυτά, η δέσμευση του CO₂ μπορεί να εφαρμοστεί και σε αυτές, αν και θεωρείται δαπανηρό και τεχνολογικά απαιτητικό.

Οι πηγές εκπομπών CO₂ εντοπίζονται σε τρεις βασικούς τομείς: δραστηριότητες καύσης καυσίμων, βιομηχανικές διεργασίες και διεργασίες φυσικού αερίου. Οι περισσότερες εκπομπές CO₂ είναι το προϊόν της οξείδωσης του άνθρακα, όταν καίγονται ορυκτά καύσιμα. Αυτές οι εκπομπές σχετίζονται με την καύση ορυκτών καυσίμων σε εργοστάσια ηλεκτροπαραγωγής, διυλιστήρια πετρελαίου και μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις.

Πέρα από τις εκπομπές λόγω καύσης, CO₂ εκλύεται και από μία πληθώρα βιομηχανικών διεργασιών, που έχουν την ιδιότητα να μετατρέπουν υλικά με τρόπο χημικό, φυσικό και βιολογικό. Τέτοιες διεργασίες είναι η χρήση καυσίμων ως πρώτες ύλες σε πετροχημικές διεργασίες, η χρήση του άνθρακα ως αναγωγικό μέσο στην εμπορική παραγωγή μετάλλων από ορυκτά, η θερμική αποσύνθεση (πύρωση) του ασβεστόλιθου και του δολομίτη στην παραγωγή τσιμέντου και ασβέστη, καθώς και η ζύμωση της βιομάζας (όπως η μετατροπή σακχάρου σε αλκοόλη).

Μερικές φορές οι παραπάνω βιομηχανικές εκπομπές παράγονται σε συνδυασμό με την καύση καυσίμων, όπως συμβαίνει κατά την παραγωγή του αλουμινίου.

CO₂ προκύπτει και από εγκαταστάσεις επεξεργασίας φυσικού αερίου. Το CO₂ είναι συνήθης ρύπος μέσα στο φυσικό αέριο και πρέπει να αφαιρεθεί για να βελτιωθεί η θερμική αξία του αερίου ή για να ικανοποιηθούν οι προδιαγραφές των αγωγών.

Γεωγραφικά, οι εκπομπές CO₂ συγκεντρώνονται σε τέσσερις περιοχές, οι οποίες ευθύνονται για τουλάχιστον το 90% των εκπομπών. Αυτές οι περιοχές είναι η Ασία (30%), η Βόρειος Αμερική (24%), οι μεταβατικές οικονομίες (13%) και η κεντρική, δυτική και νότια Ευρώπη (12%) [43].

3.8.2 Τεχνολογίες δέσμευσης CO₂

3.8.2.1 Διαχωρισμός με ροφητές

Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με το να έρθει το αέριο που περιέχει CO₂ σε στενή επαφή με υγρό ή στερεό ροφητή, ικανό να δεσμεύσει το CO₂. Ο φορτωμένος με CO₂ ροφητής μεταφέρεται σε διαφορετικό δοχείο, όπου απελευθερώνει το CO₂ (αναγέννηση ροφητή), είτε μετά από θέρμανση, είτε μετά από πτώση της πίεσης, είτε μετά από οποιαδήποτε άλλη αλλαγή των συνθηκών γύρω από το ροφητή. Μετά την αναγέννηση ο ροφητής στέλνεται πίσω για να δεσμεύσει περισσότερο CO₂, ακολουθώντας έτσι μια κυκλική διεργασία. Σε περίπτωση που ο ροφητής είναι στερεός και

άρα δε μπορεί να κυκλοφορήσει μεταξύ δοχείων, η ρόφηση επιτυγχάνεται με κυκλικές αλλαγές πίεσης ή θερμοκρασίας στο δοχείο που βρίσκεται ο ροφητής. Συμπληρωματικό απόθεμα ροφητή υπάρχει πάντα διαθέσιμο για την αναπλήρωση λόγω απωλειών ή φυσικής φθοράς λόγω χρήσης.

Μεγάλη παραγωγή και ροή CO_2 από τα εργοστάσια συνεπάγεται μεγάλη ροή ροφητή στα δοχεία και άρα μεγάλου μεγέθους εξοπλισμό και μεγάλες ποσότητες ενέργειας για την αναγέννηση του ροφητή. Όλα αυτά οδηγούν σε υψηλό κόστος. Συνεπώς αυτός ο τρόπος διαχωρισμού απαιτεί καλής ποιότητας ροφητή, που να έχει καλή απόδοση με υψηλά φορτία CO_2 και να μην εμφανίζει απώλειες ή αλλοίωση για πολλούς επαναλαμβανόμενους κύκλους διεργασιών. Στο σχήμα 3.8a απεικονίζεται η παραπάνω διαδικασία.

3.8.2.2 Διαχωρισμός με μεμβράνες

Οι μεμβράνες είναι ειδικά κατασκευασμένα υλικά, που επιτρέπουν την επιλεκτική διάχυση αερίων μέσα από αυτά. Η επιλεκτικότητα των μεμβρανών σε σχέση με τα διάφορα αέρια έχει να κάνει με τη φύση του υλικού τους, αν και η ροή αερίων μέσω μιας μεμβράνης οφείλεται περισσότερο στη διαφορά πίεσης που ασκείται κατά πλάτος της μεμβράνης. Γι' αυτό το λόγο προτιμώνται υψηλής πίεσης ρεύματα στο διαχωρισμό με μεμβράνη.

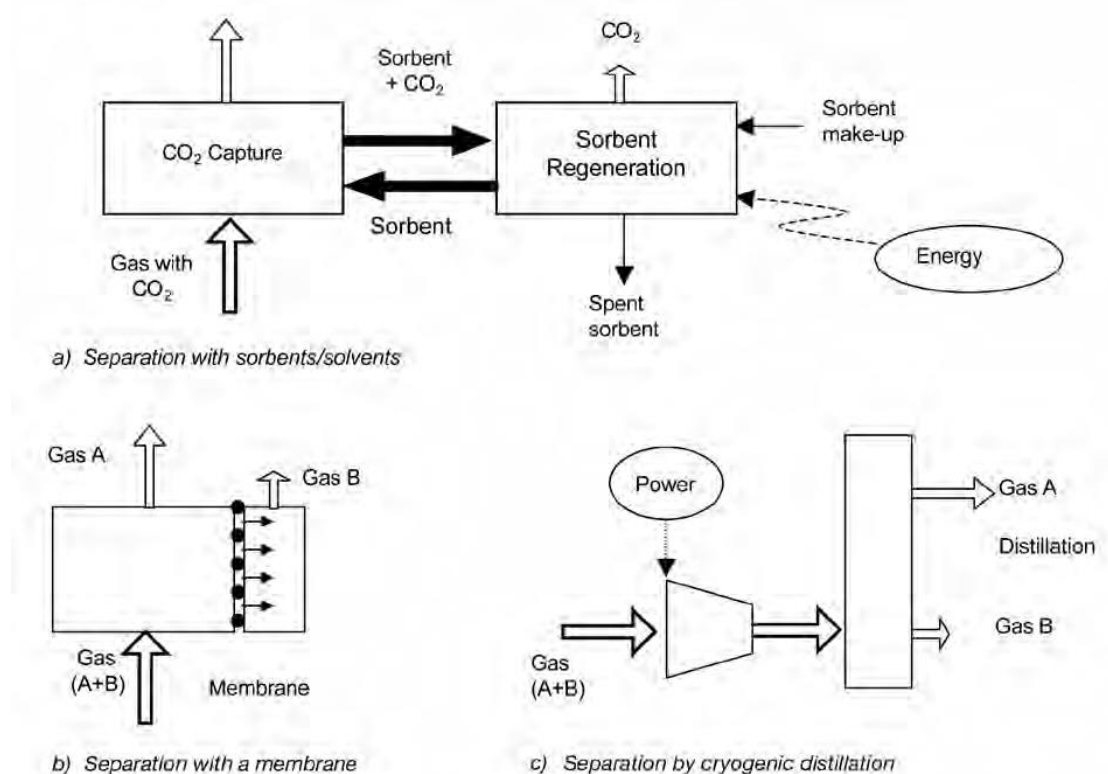
Υπάρχουν πολλά είδη υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεμβρανών, όπως πολυμερικά, μεταλλικά ή κεραμικά, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή στα συστήματα δέσμευσης CO_2 , συνήθως για να διαχωρίσουν το υδρογόνο από ένα ρεύμα αερίου καυσίμου, το CO_2 από ένα εύρος ρευμάτων διεργασιών ή το οξυγόνο από τον αέρα, το οποίο με τη σειρά του βοηθά στην παραγωγή ρεύματος CO_2 υψηλής συγκέντρωσης.

Παρόλο που ο διαχωρισμός με μεμβράνη βρίσκει αυτή τη στιγμή πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία (όπως στο διαχωρισμό του CO_2 από το φυσικό αέριο), δεν έχει εφαρμοστεί ακόμα σε μεγάλη κλίμακα, καθώς υπάρχουν αμφιβολίες για την αξιοπιστία και το κόστος σε μια τέτοια περίπτωση. Η κατασκευή καταλληλότερων υλικών για μεμβράνες βρίσκεται σε εξέλιξη με σκοπό τη δέσμευση CO_2 σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Στο σχήμα 3.8b απεικονίζεται η διαδικασία διαχωρισμού με μεμβράνη.

3.8.2.3 Κρυογενική απόσταξη

Ένα αέριο μπορεί να υγροποιηθεί με μια σειρά από βήματα συμπίεσης, ψύξης και διαστολής. Όταν το αέριο αποκτήσει υγρή μορφή, τα στοιχεία του αερίου μπορούν να διαχωριστούν σε μία στήλη απόσταξης. Στην περίπτωση του αέρα, η μέθοδος αυτή έχει ήδη εμπορική εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα. Το οξυγόνο μπορεί να διαχωριστεί από τον αέρα και να χρησιμοποιηθεί σε συστήματα δέσμευσης CO_2 , όπως το σύστημα καύσης οξυγόνου-καυσίμου και στο σύστημα προ καύσης, που θα αναφερ-

θούν σε επόμενο κεφάλαιο. Ο ψυχρός διαχωρισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για το διαχωρισμό του CO_2 από άλλα αέρια. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό ρύπων από σχετικά υψηλής καθαρότητας ρεύμα CO_2 . Η διαδικασία κρυογενικής απόστασης απεικονίζεται στο σχήμα 3.8c [43].



Σχήμα 3.8 Τεχνικές διαχωρισμού CO_2

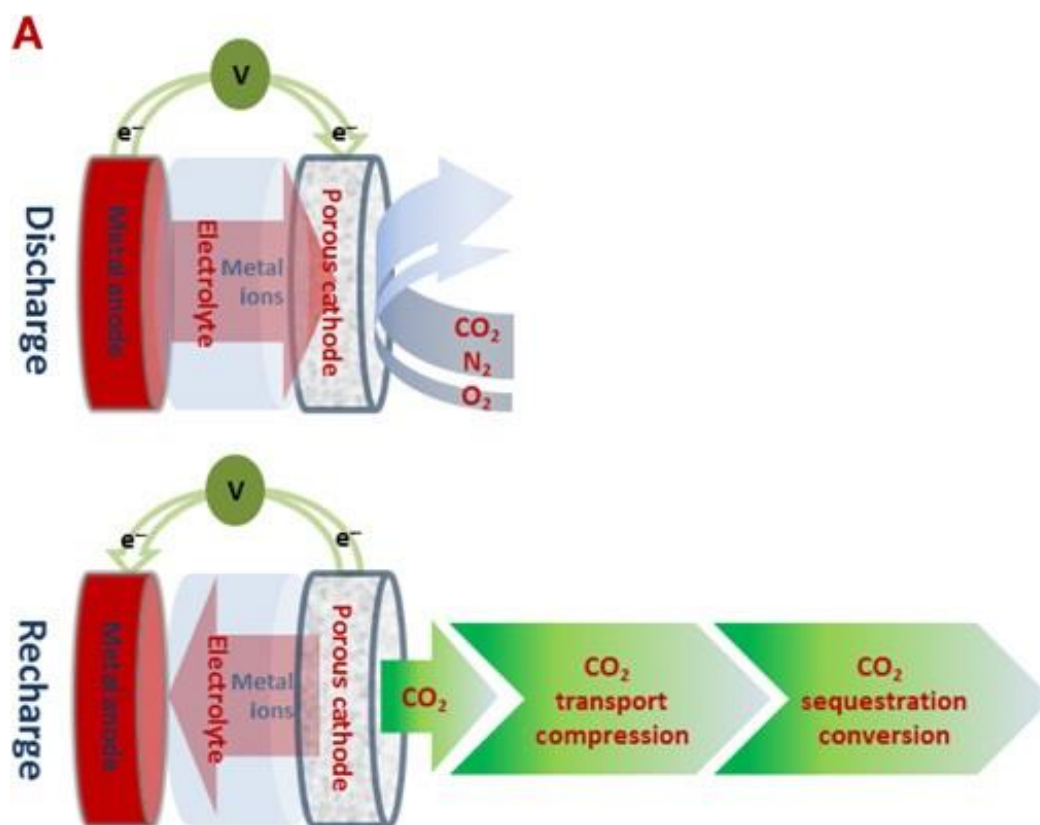
3.8.2.4 Δέσμευση με Al/CO_2 ηλεκτροχημικά κελιά (fuel cells)

Πρόκειται για μια πρωτοποριακή και πολύ πρόσφατη τεχνολογία, που χρησιμεύει, όχι μόνο στη δέσμευση του CO_2 , αλλά ταυτόχρονα παράγει ηλεκτρική ενέργεια. Το αλουμίνιο (Al) είναι ένα πολύ δημοφιλές υλικό ανόδου για ηλεκτροχημική δέσμευση και μετατροπή του CO_2 , λόγω του χαμηλού του κόστους, της χαμηλής του αντιδραστικότητας και της αφθονίας του στη Γη. Επιπλέον έχει υψηλή ειδική ενέργεια (ηλεκτροχημικά ισοδυναμεί με $2980 \text{ A}\cdot\text{h/kg}$), πράγμα που κάνει την ηλεκτροχημική του μετατροπή από το CO_2 χρήσιμη και στην παραγωγή μεγάλης ποσότητας ηλεκτρικής ενέργειας.

Κατά τη διαδικασία της δέσμευσης με ηλεκτροχημικά κελιά, τα καπναέρια που παράγονται από ένα εργοστάσιο διοχετεύονται στα ηλεκτροχημικά κελιά, τα οποία παρουσία άφθονου οξυγόνου δεσμεύουν το CO_2 , ως παράπλευρη αντίδραση της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

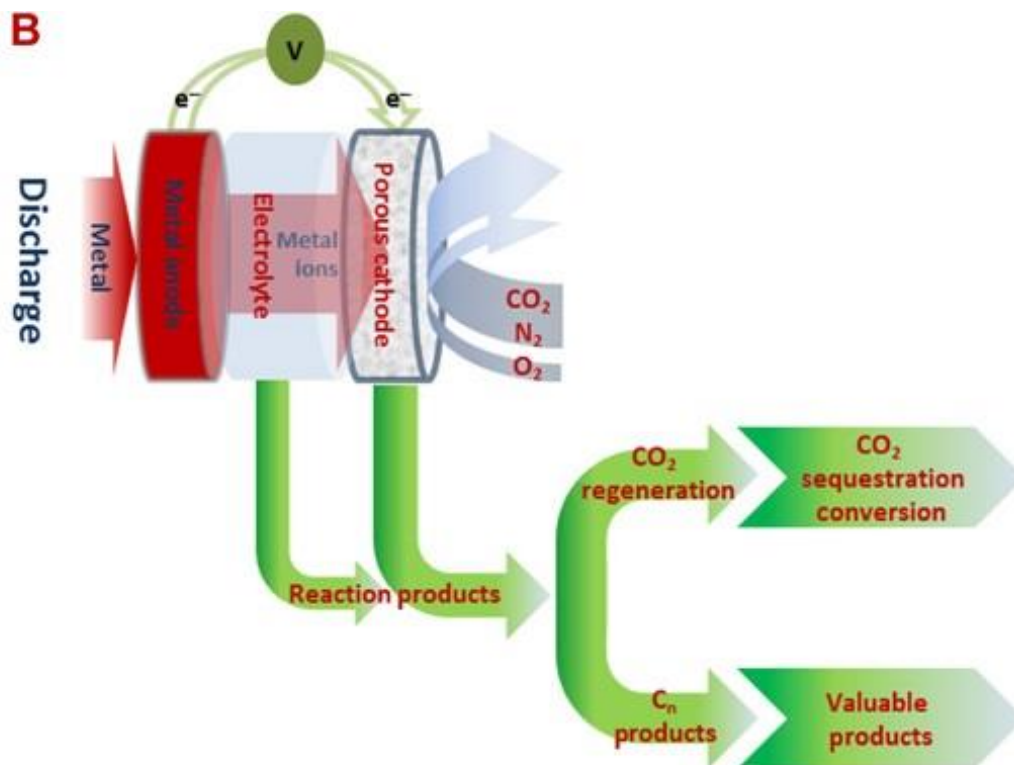
Αυτά τα συστήματα μετάλλου/οξυγόνου- CO_2 ηλεκτροχημικής δέσμευσης

μπορούν να λειτουργήσουν είτε σε δευτερεύουσες (επαναφορτιζόμενες), είτε σε πρωτεύουσες (μη επαναφορτιζόμενες) διατάξεις. Σε ένα δευτερεύον κελί, μείγματα με CO_2 αντιδρούν με οξειδωμένα μεταλλικά ιόντα προς παραγωγή μεταλλικών ανθρακικών ή διττανθρακικών ουσιών και ηλεκτρισμού κατά την αποφόρτιση του κελιού. Η επαναφόρτιση του κελιού ιδανικά θα αντέστρεφε την αντίδραση, καταναλώνοντας ηλεκτρική ενέργεια για να απελευθερώσει το δεσμευμένο CO_2 και οξυγόνο και να αναγεννήσει τη μεταλλική άνοδο. Η διαδικασία διαχωρισμού και συγκέντρωσης του CO_2 απεικονίζεται στο σχήμα 3.9.



Σχήμα 3.9 Δευτερεύον ηλεκτροχημικό κελί

Στα πρωτεύοντα ηλεκτροχημικά κελιά η μεταλλική άνοδος καταναλώνεται με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και προϊόντων αποφόρτισης, τα οποία μπορούν να συλλεχθούν – από το ηλεκτρόδιο, τον ηλεκτρολύτη και από άλλα στοιχεία του κελιού – και να αναγεννηθούν, ώστε να συγκεντρώσουν το CO_2 ή να μετατραπούν σε χρήσιμα χημικά, αν η αποφόρτιση σχηματίζει ανθρακούχα προϊόντα (C_n , $n \geq 2$). Ένα σύστημα με πρωτεύον ηλεκτροχημικό κελί παρουσιάζεται στο σχήμα 3.10.



Σχήμα 3.10 Πρωτότυπον ηλεκτροχημικό κελί

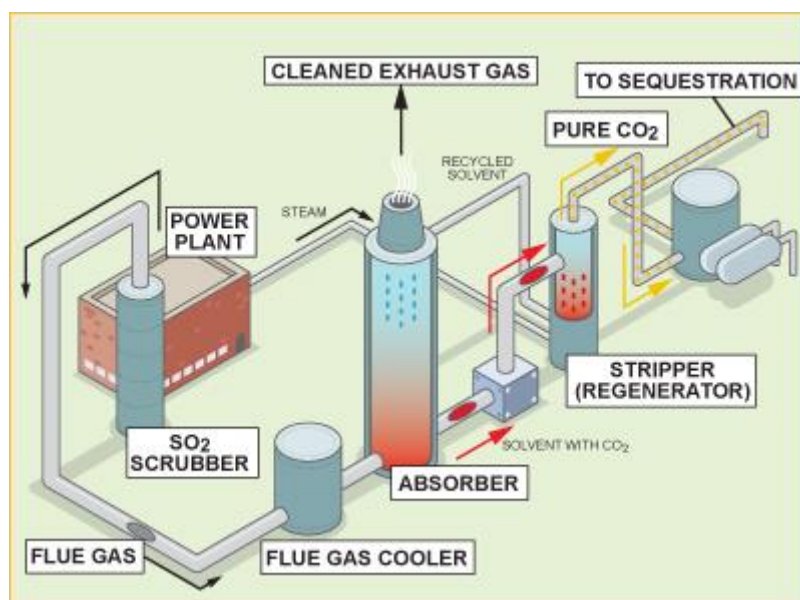
Παράλληλα με αντιδράσεις δέσμευσης CO_2 , εκτελούνται και αντιδράσεις εξουδετέρωσης οξειδίων του αζώτου (NO_x), επιτυγχάνοντας περίπου 70% μείωση των εκπομπών NO_x , ουσιών συνυπεύθυνων για το φαινόμενο του θερμοκηπίου [50, 51].

3.8.3 Συστήματα δέσμευσης CO_2

Οι τεχνολογίες, που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, χρησιμοποιούνται στα τρία συστήματα δέσμευσης CO_2 . Τα συστήματα αυτά είναι η δέσμευση μετά καύσης, η δέσμευση με καύση οξυγόνου-καυσίμου και η δέσμευση προ καύσης.

α) Δέσμευση μετά καύσης (Post-combustion capture)

Δέσμευση μετά καύσης καλείται η δέσμευση CO_2 από καπναέρια, τα οποία παράγονται από την καύση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας. Αντί να απελευθερωθεί απευθείας στην ατμόσφαιρα, το καπναέριο διέρχεται από εξοπλισμό που διαχωρίζει το περισσότερο CO_2 . Το CO_2 τροφοδοτείται σε μία δεξαμενή αποθήκευσης και το υπολειπόμενο καπναέριο απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Στο σύστημα δέσμευσης μετά καύσης λαμβάνει χώρα συνήθως διαχωρισμός CO_2 με χημικό ροφητή (κεφ.3.8.2.1). Οι υπόλοιπες τεχνικές για αυτά τα συστήματα δεν προτιμώνται ακόμη, καθώς δε βρίσκονται σε προχωρημένο στάδιο ανάπτυξης.



Εικόνα 3.11 Σύστημα δέσμευσης CO₂ μετά καύσης [60]

Εκτός από τις βιομηχανικές εφαρμογές, τα βασικότερα συστήματα αναφοράς για τη δέσμευση μετά καύσης είναι τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρισμού από πετρέλαιο, γαιάνθρακα και φυσικό αέριο με εγκατεστημένη χωρητικότητα 2261 GWe⁽¹⁾ (2004) και συγκεκριμένα ατμοηλεκτρικές μονάδες υπερκρίσιμου, κονιορτοποιημένου άνθρακα με χωρητικότητα 155 GWe και εργοστάσια συνδυασμένου κύκλου φυσικού αερίου⁽²⁾ με χωρητικότητα 339 GWe (2005).

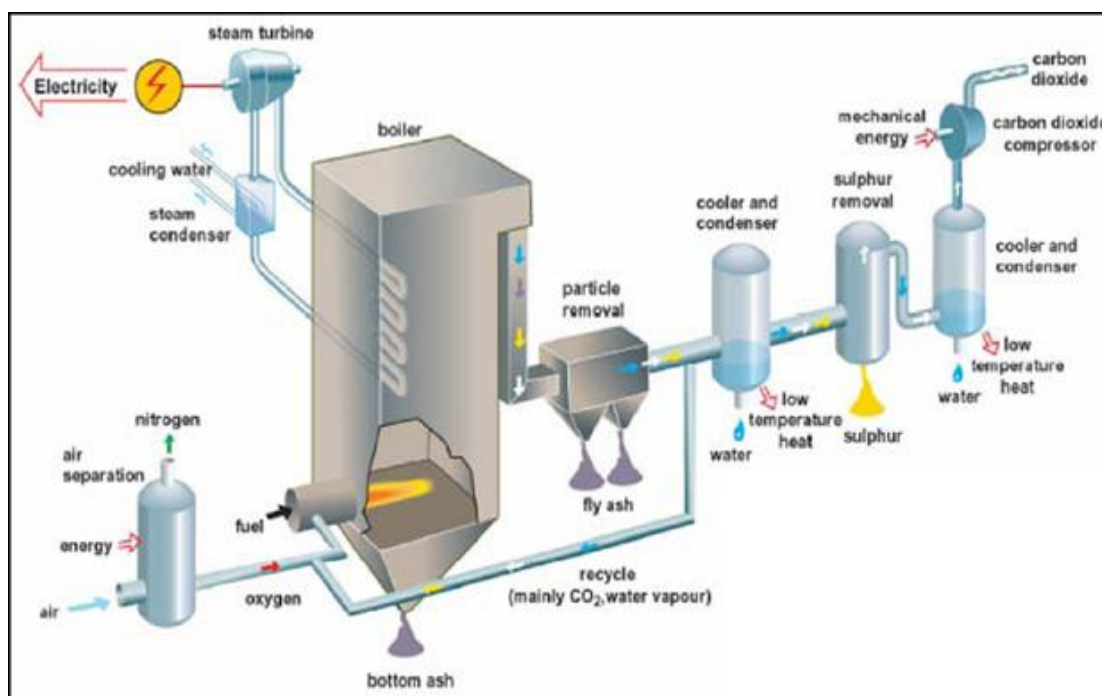
β) Δέσμευση με καύση οξυγόνου-καυσίμου (Oxy-fuel combustion capture)

Στην καύση οξυγόνου-καυσίμου απομακρύνεται το άζωτο από το καπναέριο, καίγοντας ένα ανθρακούχο καύσιμο, προς παραγωγή είτε καθαρού οξυγόνου, είτε ενός μείγματος καθαρού οξυγόνου και πλούσιου σε CO₂ καυσίμου. Η καύση καυσίμου με καθαρό οξυγόνο εμφανίζει θερμοκρασία καύσης 3500 °C, εξαιρετικά υψηλή για τα υλικά που χρησιμοποιούνται στα συνηθισμένα εργοστάσια ηλεκτρισμού. Η θερμοκρασία αυτή μπορεί να περιοριστεί στους 1900 °C με την ανακύκλωση του πλούσιου σε CO₂ καπναερίου ή υγρού νερού εντός του καυστήρα.

⁽¹⁾ Γιαβάτ ηλεκτρικής

⁽²⁾ Ο συνδυασμένος κύκλος στην παραγωγή ηλεκτρισμού αναφέρεται στη συνδυαστική χρήση αεριοστρόβιλου και ατμοστρόβιλου, με σκοπό την αύξηση της παραγωγής έως και 50% από το ίδιο αέριο σε σχέση με ένα εργοστάσιο που παράγει με απλό κύκλο. Η περισσευούμενη θερμότητα από τον αεριοστρόβιλο διοχετεύεται στον ατμοστρόβιλο, ο οποίος παράγει επιπλέον ενέργεια [52].

Τα προϊόντα της καύσης είναι κυρίως CO_2 και υδρατμοί, όπως επίσης και άφθονο οξυγόνο ως περίσσεια, αφού πρέπει να εξασφαλιστεί η πλήρης καύση του καυσίμου. Το καθαρό καπναέριο στη συνέχεια ψύχεται, ώστε να συμπυκνωθεί ο υδρατμός, και εν τέλει περιέχει 80-98% CO_2 , ποσοστό που καθορίζεται από το καύσιμο που χρησιμοποιείται. Το προκύπτον CO_2 μπορεί να συμπιεστεί και να αποθηκευτεί. Η απόδοση των συστημάτων με καύση οξυγόνου-καυσίμου πλησιάζει το 100%.

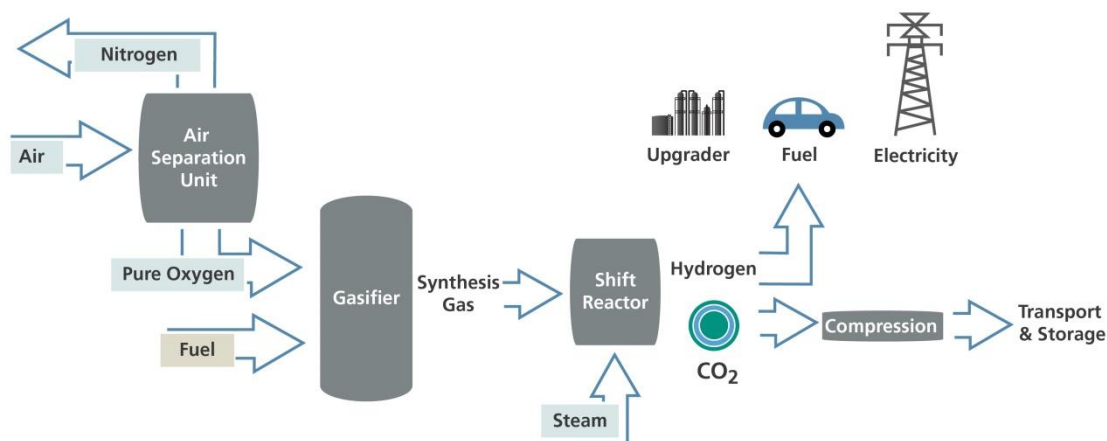


Εικόνα 3.12 Σύστημα δέσμευσης με καύση οξυγόνου-καυσίμου [53]

γ) Δέσμευση προ καύσης

Κατά τη δέσμευση προ καύσης το καύσιμο αντιδρά με οξυγόνο ή αέρα ή/και ατμό για να δημιουργηθεί ένα αέριο σύνθεσης (syngas), το οποίο θα αποτελείται από μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και υδρογόνο. Το CO αντιδρά με τον ατμό μέσα σε έναν καταλυτικό αντιδραστήρα, που καλείται μετατροπέας μετατόπισης (shift converter) για να δημιουργηθεί CO_2 και περισσότερο υδρογόνο. Ύστερα το CO_2 διαχωρίζεται, συνήθως μέσω φυσικής ή χημικής απορρόφησης. Το καύσιμο που προκύπτει μετά το διαχωρισμό είναι πλούσιο σε υδρογόνο και βρίσκει πολλές εφαρμογές σε βραστήρες, κλιβάνους, αεριοστρόβιλους, μηχανές και κυψέλες καυσίμου.

Το σύστημα δέσμευσης προ καύσης χαρακτηρίζεται ως στρατηγικής σημασίας. Παρόλα αυτά, τα εργοστασιακά συστήματα αναφοράς σήμερα σε τομείς πετρελαίου και γαιάνθρακα με συνδυασμένο κύκλο παραγωγής ηλεκτρισμού αθροίζουν στα 4 GW_e , χωρητικότητα που ανέρχεται μόλις στο 0.1% της συνολικής παγκόσμιας εγκατεστημένης χωρητικότητας (3719 GW_e , 2004) [43].



Εικόνα 3.13 Σύστημα δέσμευσης προ καύσης [54]

3.8.4 Κόστος δέσμευσης CO₂

Παρόλο που η δέσμευση CO₂ βρίσκει ήδη μερικές βιομηχανικές εφαρμογές, δεν αποτελεί ακόμα εμπορική τεχνολογία στα εργοστάσια ηλεκτρισμού, τα οποία βρίσκονται στο επίκεντρο της μελέτης δέσμευσης και αποθήκευσης. Οι εκτιμήσεις του κόστους δέσμευσης, λοιπόν, βασίζονται περισσότερο σε μελέτες για υποθετικά εργοστάσια. Ακόμα και οι δημοσιευμένες μελέτες διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τις προβλέψεις τους. Αυτό που μπορούμε να πούμε με βεβαιότητα είναι, ότι υπάρχουν συγκεκριμένοι παράγοντες, που επηρεάζουν το κόστος δέσμευσης CO₂. Τέτοιοι παράγοντες είναι η χωρητικότητα του εργοστασίου, η διάρκεια ζωής του, το εκάστοτε κόστος ηλεκτρικού ρεύματος ανά kWh, ο τύπος του καυσίμου που επιλέγεται, η απόδοση και ο ρυθμός διαχωρισμού CO₂ [43].

3.8.5 Μεταφορά του CO₂

Το CO₂ μπορεί να μεταφερθεί σε αέρια, υγρή ή στερεά μορφή. Η μεταφορά εμπορικής κλίμακας χρησιμοποιεί δεξαμενές, αγωγούς και πλοία για αέριο ή υγρό CO₂. Αέριο, που μεταφέρεται υπό πίεση κοντά στην ατμοσφαιρική, καταλαμβάνει πολύ χώρο, με αποτέλεσμα να κρίνονται αναγκαίες πολύ μεγάλες εγκαταστάσεις. Για να καταλαμβάνει λιγότερο χώρο, το αέριο μπορεί να συμπιεστεί. Στην περίπτωση συμπιεσμένου αερίου, η μεταφορά γίνεται με αγωγούς.

Το ξηρό CO₂ δε διαβρώνει τον ανθρακικο-μαγγανικό χάλυβα, που συνήθως χρησιμοποιείται στους αγωγούς, εφόσον η σχετική υγρασία δεν ξεπερνά το 60%. Το ίδιο ισχύει και παρουσία ρύπων αζώτου (N₂), οξειδίων του αζώτου (NO_x) και οξειδίων του θείου (SO_x). Από τη στιγμή που το CO₂ ξηραθεί και ικανοποιεί τα κριτήρια μεταφοράς, μετράται και μεταφέρεται στον τόπο τελικής χρήσης. Όλοι οι αγωγοί διαθέτουν συστήματα μέτρησης πτώσης της πίεσης και μέτρησης πλεονασμάτων. Η μετακίνηση του CO₂ γίνεται ιδανικά υπό υψηλή πίεση.

Το CO₂ δεσμεύεται αδιάκοπα σε εργοστάσια στην ξηρά. Ο κύκλος μεταφοράς με πλοίο όμως είναι διακριτός και έτσι τα συστήματα θαλάσσιας μεταφοράς περιλαμβάνουν προσωρινή αποθήκευση στην ξηρά και μία μονάδα φόρτωσης. Η χωρητικότητα, η ταχύτητα εξυπηρέτησης, ο αριθμός των πλοίων και τα δρομολόγια προγραμματίζονται λαμβάνοντας υπόψη το ρυθμό δέσμευσης CO₂, την απόσταση μεταφοράς, καθώς και κοινωνικούς και τεχνικούς περιορισμούς. Η μεταφορά του CO₂ με πλοίο παρουσιάζει μερικές ομοιότητες με τη μεταφορά του υγραερίου. Το τι θα συμβεί στο σημείο παράδοσης, εξαρτάται από τον τύπο αποθήκευσης. Αν το σημείο παράδοσης είναι στην ξηρά, το CO₂ ξεφορτώνεται από τα πλοία σε δεξαμενές προσωρινής αποθήκευσης. Αν το σημείο παράδοσης είναι εκτός ξηράς (όπως στην αποθήκευση στους ωκεανούς, κεφ. 3.8.6.2), τα πλοία μπορεί να ξεφορτώσουν σε μία πλατφόρμα, σε μία πλωτή αποθηκευτική μονάδα, σε έναν σημαντήρα φόρτωσης (single-buoy mooring, SBM) ή απευθείας στο σύστημα αποθήκευσης [43].

3.8.6 Αποθήκευση του CO₂

Η αποθήκευση του δεσμευμένου CO₂ επιτυγχάνεται με τρεις τρόπους: γεωλογική αποθήκευση, αποθήκευση στους ωκεανούς και με μετατροπή σε ανόργανα ανθρακικά άλατα (ανθρακοποίηση ορυκτών πόρων). Οι δύο πρώτες μέθοδοι έχουν σκοπό την απομάκρυνση του CO₂ από την ατμόσφαιρα, ώστε να επανέλθει σε φυσιολογικά επίπεδα η συγκέντρωσή του και να εξισορροπηθεί ο κύκλος του άνθρακα. Η τρίτη μέθοδος έχει κύριο σκοπό την αποθήκευση του CO₂, ώστε αυτό να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία ως πρώτη ύλη για την παρασκευή ανθρακούχων χημικών ουσιών.

Το στάδιο της μακροπρόθεσμης αποθήκευσης του CO₂ μπορεί παραλειφθεί σε περίπτωση άμεσης χρήσης του, όπως για παραγωγή μεθανόλης, που εξετάζεται στην παρούσα εργασία [43].

3.8.6.1 Γεωλογική αποθήκευση

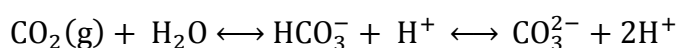
Γεωλογική αποθήκευση είναι η μέθοδος αποθήκευσης κατά την οποία το CO₂, κατά κανόνα σε υπερκρίσιμη μορφή⁽¹⁾, εγχύεται απευθείας σε υπόγειους, γεωλογικούς σχηματισμούς. Τοποθεσίες αποθήκευσης περιλαμβάνουν κοιτάσματα πετρελαίου και αερίου, αλατούχους σχηματισμούς, φλέβες άνθρακα που δε μπορούν να εξορυχθούν και βασालτικούς σχηματισμούς.

Οι μηχανισμοί παγίδευσης του CO₂ χωρίζονται σε φυσικούς και γεωχημικούς. Ο βασικός τρόπος φυσικής παγίδευσης είναι κάτω από χαμηλής διαπερατότητας πετρώδη σφραγίσματα (υπερκείμενα πετρώματα), όπως κοίτες άλατος και σχιστόλιθου πολύ χαμηλής διαπερατότητας. Σε περιοχές μεγάλου γεωγραφικού πλάτους, ένυδρες ουσίες στις κοίτες αερίων κοντά στην επιφάνεια του εδάφους ενδέχεται να λειτουργούν ως σφράγισμα.

⁽¹⁾ Ένα υπερκρίσιμο ρευστό διαθέτει τις ιδιότητες ροής ενός αερίου και τις διαλυτικές ιδιότητες ενός υγρού.

Στο υπέδαφος το CO₂ μπορεί να υποστεί μία σειρά από γεωχημικές αλληλεπιδράσεις με τα πετρώματα, αλλά και με το νερό των γεωλογικών σχηματισμών⁽¹⁾, κάτι που αυξάνει περαιτέρω τη χωρητικότητα και την αποτελεσματικότητα της αποθήκευσης. Αυτή η διαδικασία χαρακτηρίζεται ως γεωχημική παγίδευση. Όταν το CO₂ διαλυθεί στο νερό των γεωλογικών σχηματισμών, προκύπτει μία διαδικασία που καλείται παγίδευση διαλυτότητας. Η διαδικασία αυτή έχει ως πλεονέκτημα, το ότι το CO₂, αφού διαλυθεί, δεν υφίσταται ως ξεχωριστή φάση και άρα εξαλείφονται οι δυνάμεις άνωσης που το οδηγούν προς την επιφάνεια.

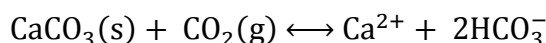
Η διάλυση του CO₂ στο νερό των γεωλογικών σχηματισμών αναπαρίσταται από την ακόλουθη αντίδραση:



3.8.6.2 Αποθήκευση στους ωκεανούς

Η ιδέα της σκόπιμης αποθήκευσης CO₂ στους ωκεανούς υποστηρίζει τη δέσμευση και συμπίεση του CO₂ και στη συνέχεια την απελευθέρωσή του σε μεγάλα βάθη στους ωκεανούς ή πάνω από τον πυθμένα. Αφότου απελευθερωθεί, το CO₂ θα διαλυθεί στο θαλασσινό νερό και θα γίνει μέρος του θαλάσσιου κύκλου του άνθρακα. Κάτι τέτοιο όμως ενισχύει την ήδη υπερβολική οξύτητα του θαλασσινού νερού και άρα μία τέτοια διαδικασία έχει χαρακτηριστεί παράνομη.

Τη λύση στο πρόβλημα έρχεται να δώσει η διάλυση ανθρακικών ορυκτών. Η μέθοδος αυτή ασχολείται με τη φυσική διάλυση ανθρακικών μεταλλευμάτων στον πυθμένα και στην ξηρά. Τα πλεονεκτήματα από αυτή τη μέθοδο είναι διπλά, καθώς ουδετεροποιείται το pH του όξινου νερού με την προσθήκη αλκαλικών στοιχείων και επιπλέον αυξάνεται η ικανότητα του νερού να απορροφά CO₂ από την ατμόσφαιρα. Στην προκειμένη περίπτωση, προωθείται η αντίδραση του ασβεστόλιθου με το CO₂ και το νερό προς σχηματισμό ιόντων ασβεστίου και διττανθρακικών ιόντων με βάση την παρακάτω αντίδραση:



Η μέθοδος αποθήκευσης με ανθρακικά ορυκτά έχει και άμεσα και μακροπρόθεσμα αποτελέσματα σε βάθος εκατομμυρίων ετών. Τα ανθρακικά ορυκτά μάλιστα θεωρούνται ως η βασική πηγή αλκαλικότητας για την εξουδετέρωση της προερχόμενης από το CO₂ οξύτητας.

⁽¹⁾ Νερό των γεωλογικών σχηματισμών (formation water) είναι το νερό που προκύπτει με φυσικό τρόπο μέσα στους πόρους των πετρωμάτων.

3.8.6.3 Ανθρακοποίηση ορυκτών πόρων

Η ανθρακοποίηση ορυκτών πόρων αφορά στη σταθεροποίηση του CO₂ υπό τη μορφή ανόργανων ανθρακικών αλάτων. Το CO₂ αντιδρά με υλικά που φέρουν μεταλλικά οξείδια προς σχηματισμό ανθρακικών αλάτων και οξειδίου του πυριτίου (silica) ως παραπροϊόν. Τα μέταλλα που προτιμώνται σε αυτή τη μέθοδο είναι το ασβέστιο και το μαγνήσιο.

Στη φύση η διαδικασία αυτή καλείται αποσάθρωση πυριτικού άλατος και λαμβάνει χώρα σε χρονική κλίμακα γεωλογικών περιόδων. Η διαδικασία μπορεί να επισπευθεί ανθρωπογενώς με επεμβάσεις, όπως χρήση καταλυτών, προ-επεξεργασία των ορυκτών ή δημιουργώντας συνθήκες υψηλότερης πίεσης και θερμοκρασίας [43, 55].

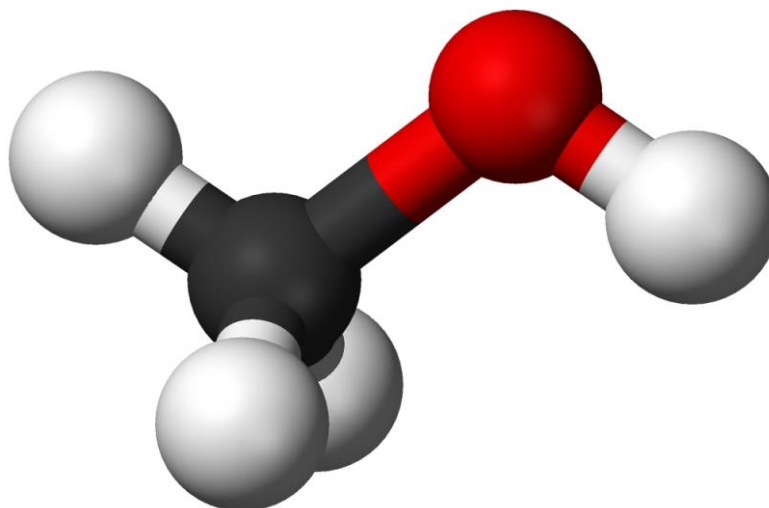
3.9 Χρήσεις του CO₂

Το CO₂ παρουσιάζει πολλές εφαρμογές. Αυτό που αξίζει να σημειωθεί, είναι η χρήση του ως πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογονανθράκων, όπως η μεθανόλη, με σκοπό τη αξιοποίησή τους ως καύσιμα. Σε συνδυασμό με τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, η παραγωγή καυσίμων, όπως η μεθανόλη, έχει πολλά οφέλη, καθώς αυτά τα καύσιμα μεταφέρονται εύκολα, αξιοποιούνται με συμβατικές τεχνολογίες καύσης και δεν παράγουν CO₂ από το μηδέν.

Άλλες χρήσεις του CO₂ περιλαμβάνουν:

- Τρόφιμα και ποτά, όπως παραγωγή αεριούχων ποτών.
- Πυροπροστασία. Καθότι άφλεκτο αέριο, χρησιμοποιείται υπό πίεση σε ειδικούς πυροσβεστήρες για κατάσβεση πυρκαγιών οφειλόμενων σε ηλεκτρικά βραχυκυκλώματα.
- Υδραυλικά συστήματα, όπως φορητά υδροπνευματικά συστήματα.
- Συγκολλήσεις, καθώς δημιουργεί αδρανή ατμόσφαιρα μέσα στην οποία γίνονται συγκολλήσεις, παρόλο που σε υψηλές θερμοκρασίες οξειδώνει τα περισσότερα μέταλλα και οι συγκολλήσεις σε ατμόσφαιρα CO₂ είναι πιο εύθραυστες και με το χρόνο εξασθενούν λόγω σχηματισμού ανθρακικού οξέος.
- Απομάκρυνση καφεΐνης από τον καφέ.
- Φαρμακευτικές και άλλες χημικές διεργασίες.
- Γεωργικές/βιολογικές εφαρμογές, όπως φωτοσύνθεση. Ιατρικές εφαρμογές, όπως προσθήκη στο οξυγόνο (O₂) μέχρι το ποσοστό του 5% για τόνωση της αναπνοής μετά από επεισόδια άπνοιας για σταθεροποίηση της ισορροπίας O₂/CO₂.
- Εφαρμογές στα λείζερ ως βιομηχανικό αέριο.
- Δημιουργία πολυμερών και πλαστικών.

- Εξόρυξη πετρελαίου, καθώς λειτουργεί ως προωθητικό υπό πίεση, ενώ μειώνει σημαντικά το ιξώδες του πετρελαίου επιτυγχάνοντας καλύτερη και ταχύτερη ροή του πετρελαίου προς την επιφάνεια της γεώτρησης.
- Χρήση ως ψυκτικό σε υγρή και στερεά μορφή (ξηρός πάγος), όπως στη βιομηχανία τροφίμων για μεταφορά και αποθήκευση κατεψυγμένων προϊόντων.
- Παραγωγή κρασιού. Με τη μορφή του ξηρού πάγου ψύχει γρήγορα τα σταφύλια για να αποτραπεί η πρόωρη ζύμωση.
- Έλεγχος pH κολυμβητηρίων με τη συνεχή προσθήκη του CO₂ στο νερό για τη διατήρηση του pH σε χαμηλά επίπεδα [41-43].



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΑΝΟΛΗ (CH₃OH)

4.1 Εισαγωγή στη μεθανόλη

Η μεθανόλη (CH₃OH) – γνωστή επίσης με τα ονόματα μεθυλική αλκοόλη, καρβι-νόλη ή ξυλόπνευμα – είναι ο πρώτος εκπρόσωπος της ομόλογης σειράς των αλκοολών, που ονομάζονται προσθέτοντας τη συλλαβή *-όλη* στην αντίστοιχη παραφίνη. Είναι δηλαδή η απλούστερη αλειφατική αλκοόλη.

Το 1834 οι Γάλλοι χημικοί Jean-Baptiste Dumas και Eugene Peligot προσδιόρισαν τη στοιχειακή σύνθεση της μεθανόλης, ενώ εισήγαγαν και τη χημική ονομασία μεθυλένιο (methylene) από τις αρχαίες ελληνικές λέξεις *μέθυ* (κάθε μεθυστικό ποτό) και *ύλη* (κομμάτι ξύλου), δηλαδή η μεθυστική ουσία που προέρχεται από το ξύλο. Αργότερα εισήγαγαν και τον όρο μεθυλένιο (methyl) και ονόμασαν την αλκοόλη μεθυλική αλκοόλη.

Η μεθανόλη έχει μοριακή μάζα 32,0429 g/mol και είναι άχρωμη, ουδέτερη, αλλά αποτελεί πολωμένο υγρό. Αυτό σημαίνει ότι η μεθανόλη αποτελείται από ομοιοπολικά συνδεδεμένα μόρια, καθένα από τα οποία έχει ένα μερικώς θετικό φορτίο στη μία απόληξη του μορίου και ένα μερικώς αρνητικό φορτίο στην άλλη και ότι μπορεί να διαλύσει πολωμένα στερεά, αλλά δε μπορεί να συνδυαστεί με ουσίες αποτελούμενες από μη πολωμένα μόρια.

Η μεθανόλη είναι ένα εύφλεκτο, πτητικό υγρό σε θερμοκρασία δωματίου με χαρακτηριστική και ελαφρά οίνοπνευματώδη οσμή, όμως έχει υψηλή τοξικότητα, πολύ μεγαλύτερη της αιθανόλης, και πρέπει να αποφεύγεται η εισπνοή των ατμών

της. Ως ξυλόπνευμα είναι γνωστή για τη νόθευση αλκοολούχων ποτών. Σε μικρές ποσότητες μπορεί να προκαλέσει τύφλωση, προσωρινή ή μόνιμη, ενώ σε μεγαλύτερες (100-250ml) είναι θανατηφόρα. Η μεθανόλη έχει σημείο βρασμού τους 64,6 °C και σημείο ψύξης τους -97,6 °C [6, 56].

4.2 Παραγωγή μεθανόλης

Η παραδοσιακή μέθοδος παραγωγής μεθανόλης βασιζόταν στην ξηρά απόσταξη ξύλων. Μεγάλες ποσότητες ξύλων στοιβάζονταν σε σιδερένιους αποστακτήρες (retorts) και θερμαίνονταν στους 205-260°C με καύση ξύλων, αλλά και των ίδιων των αερίων που δημιουργούνταν κατά τη θερμική τους διάσπαση. Το απόσταγμα αυτής της διαδικασίας συλλεγόταν σε δεξαμενές, όπου αφηνόταν ώστε να κατακαθίσει η πίσσα. Το υγρό που προέκυπτε ήταν σκούρο καφεκόκκινο με χαρακτηριστική οσμή καμμένου ξύλου, γνωστό και ως πυρολιγνιτικό οξύ (pyroligneous acid). Το πυρολιγνιτικό οξύ ήταν στην ουσία ένα μείγμα οξικού οξέος, μεθανόλης (4%), ακετόνης, αλλυλικής αλκοόλης και άλλων πτητικών οργανικών ουσιών. Το υγρό αυτό επεξεργαζόταν με ασβέστη ώστε να κατακρατηθεί το οξικό οξύ ως οξικό ασβέστιο, από το οποίο ύστερα με θερμική απόσταξη δεσμευόταν οξικό οξύ ή ακετόνη. Στη συνέχεια, με διαδοχικές κλασματικές αποστάξεις, λαμβανόταν μεθανόλη 82% (ξυλόπνευμα).

Αυτή η μέθοδος παραγωγής μεθανόλης ήταν ιδιαίτερα δημοφιλής κατά το 19^ο και τις αρχές του 20^{ου} αιώνα, με τη μεθανόλη να χρησιμοποιείται κυρίως για θέρμανση, μαγείρεμα και φωτισμό. Αργότερα αντικαταστάθηκε από φθηνότερα καύσιμα, όπως πετρέλαιο και βενζίνη.

Από τη δεκαετία του 1920 μέχρι σήμερα η συμβατική και κυρίαρχη μέθοδος παραγωγής μεθανόλης περιλαμβάνει τη χρήση του αερίου σύνθεσης (synthesis gas ή syngas), ενός μείγματος υδρογόνου (H₂) και μονοξειδίου του άνθρακα (CO), συχνά και CO₂. Για λόγους ευκολίας, από εδώ και πέρα το αέριο σύνθεσης θα αναφέρεται ως syngas.

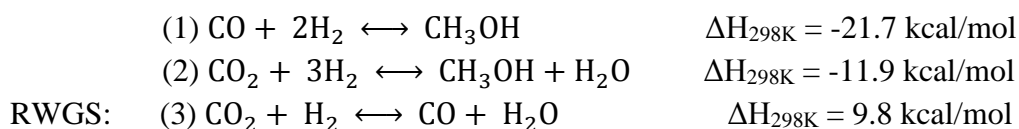
Για την παραγωγή syngas μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο ορυκτές όσο και ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Παρόλα αυτά, οι ορυκτές πρώτες ύλες είναι αυτές που κυριαρχούν ακόμη στην παραγωγή της μεθανόλης, με συνηθέστερες μορφές το φυσικό αέριο και τον άνθρακα. Ως εναλλακτική πηγή μπορεί να χρησιμοποιηθεί βιομάζα. Μέθοδοι παραγωγής syngas θα αναφερθούν παρακάτω.

Καινοτόμα μέθοδο παραγωγής μεθανόλης αποτελεί η υδρογόνωση του CO₂, το οποίο έχει δεσμευτεί με μεθόδους που αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 3.8, με σκοπό τη μείωση των ατμοσφαιρικών εκπομπών του. Μια τέτοια διαδικασία καλείται και «τεχνητή φωτοσύνθεση» και θα αναλυθεί στο Κεφάλαιο 5.

Η συμβατική παραγωγή της μεθανόλης αποτελείται συνήθως από τρία βασικά βήματα: παρασκευή syngas, σύνθεση μεθανόλης και καθαρισμό μεθανόλης.

Πριν δούμε τις διαδικασίες παραγωγής syngas, είναι σημαντικό να δούμε τη διαδικασία σύνθεσης της μεθανόλης, η οποία αποτελείται ουσιαστικά από τις τρεις

ακόλουθες αντιδράσεις:



Οι παραπάνω αντιδράσεις είναι αμφίδρομες και άρα είναι πολύ σημαντικός ο έλεγχος των συνθηκών πίεσης, θερμοκρασίας και μίξης του syngas. Για παράδειγμα, οι εξισώσεις (1) και (2) είναι εξώθερμες και χρειάζεται ψύξη για τη διατήρηση της θερμοκρασίας σε συγκεκριμένα επίπεδα. Συνήθως η θερμότητα αυτή ανακτάται για να χρησιμοποιηθεί σε άλλα τμήματα της σύνθεσης.

Αρχικά, επικρατούσε η αντίληψη, ότι η βασική διεργασία για την παραγωγή μεθανόλης ήταν η (1), δηλαδή μεταξύ μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου. Πλέον όμως έχει αποδειχθεί, ότι το CO_2 είναι εξίσου σημαντικό στη διαδικασία της σύνθεσης. Μελέτες μάλιστα δείχνουν, ότι κυρίως το CO_2 είναι αυτό που μετατρέπεται σε μεθανόλη, ενώ το CO δρα ως αναγωγικό μέσο για το οξυγόνο στην επιφάνεια του καταλύτη.

Η εξίσωση (3) περιγράφει την αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης με ατμό (Reverse Water Gas Shift, RWGS). Η εξίσωση (1) αποτελεί ουσιαστικά το άθροισμα των άλλων δύο.

Για τη σύνθεση της μεθανόλης είναι σημαντικό στο syngas ο λόγος H_2/CO να είναι 2 και ο λόγος $(\text{H}_2-\text{CO}_2)/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ να είναι ίσος ή ελαφρώς μεγαλύτερος του 2 [6, 56, 57].

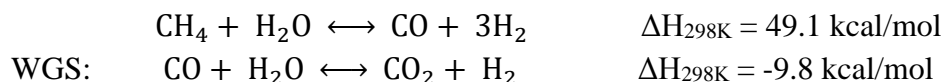
4.2.1 Syngas από φυσικό αέριο

Για την παραγωγή syngas από φυσικό αέριο, αέρια σχετιζόμενα με πετρέλαιο, μεθάνιο από κοίτες άνθρακα ή αέριο σχιστόλιθου, ακολουθείται μία από τις εξής διαδικασίες: αναμόρφωση με ατμό, αυτόθερμη αναμόρφωση, συνδυαστική αναμόρφωση, μερική οξείδωση και ξηρή αναμόρφωση. Οι διαδικασίες αυτές αναφέρονται εν συντομία παρακάτω.

Πριν από τη σύνθεση του syngas, πρέπει να απομακρυνθούν οι ρύποι από το φυσικό αέριο, καθώς αυτοί αντιδρούν με τους καταλύτες, γι' αυτό και αποκαλούνται δηλητήρια καταλυτών. Οι σημαντικότεροι ρύποι είναι ενώσεις του θείου.

4.2.1.1 Αναμόρφωση με ατμό (Steam Reforming)

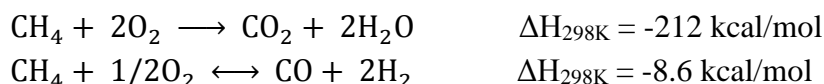
Κατά την αναμόρφωση με ατμό, υδρογονάνθρακες μετατρέπονται με πλεόνασμα ατμού σε ένα αέριο μείγμα, αποτελούμενο από υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του άνθρακα. Οι κύριες αντιδράσεις που περιγράφουν τη διαδικασία είναι οι ακόλουθες:



Η παραγωγή του syngas είναι μία έντονα ενδόθερμη διαδικασία και απαιτεί μεγάλα ποσά θερμότητας. Η σύνθεση της μεθανόλης παράγει λίγη θερμότητα, που μπορεί να δεσμευτεί γι' αυτό το σκοπό, αλλά συνήθως παρέχεται επιπλέον θερμότητα από την καύση μικρής ποσότητας του φυσικού αερίου.

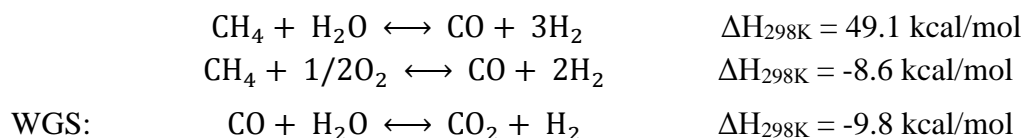
4.2.1.2 Αυτόθερμη αναμόρφωση (Autothermal Reforming)

Η απαιτούμενη θερμότητα για τις ενδόθερμες αντιδράσεις αναμόρφωσης παρέχεται με μία διαδικασία αυτόθερμης καταλυτικής αναμόρφωσης, όπου λαμβάνει χώρα μερική ή πλήρης καύση μέρους του φυσικού αερίου με οξυγόνο ή αέρα, ενώ παράλληλα παράγεται syngas με βάση τις παρακάτω αντιδράσεις:



4.2.1.3 Συνδυαστική αναμόρφωση (Combined Reforming)

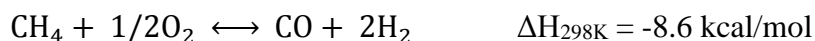
Η συνδυαστική αναμόρφωση είναι ο συνδυασμός ενός συμβατικού αναμορφωτή ατμού και ενός αυτόθερμου με βάση τις παρακάτω αντιδράσεις:



Ο λόγος που συνδυάζονται οι δύο μέθοδοι είναι για να εισέρχεται στον αναμορφωτή μόνο τόση ποσότητα φυσικού αερίου, όσο απαιτείται για τη διατήρηση της στοιχειομετρικής αναλογίας $(\text{H}_2\text{-CO}_2)/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ στο 2, που είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την παραγωγή της μεθανόλης. Λόγω της μικρότερης ποσότητας φυσικού αερίου που χρησιμοποιείται, το μέγεθος του αναμορφωτή έχει το ένα τέταρτο του μεγέθους ενός συμβατικού αναμορφωτή, με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση κόστους και ενέργειας.

4.1.2.4 Μερική οξείδωση (Partial Oxidation)

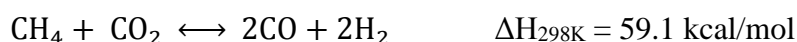
Η μερική οξείδωση είναι μία μη καταλυτική διαδικασία, η οποία μετατρέπει το αέριο τροφοδοσίας, το οποίο περιέχει και υγρά συστατικά, σε καθαρό syngas, αποτελούμενο από υδρογόνο και CO με βάση την παρακάτω αντίδραση αυτόθερμης αεριοποίησης:



Η διαδικασία της μερικής οξείδωσης επιτρέπει επίσης την πλήρη απομάκρυνση (>99%) των αέριων σουλφιδίων, παράγοντας αξιοποιήσιμο θείο.

4.2.1.5 Ξηρή αναμόρφωση (Dry Reforming)

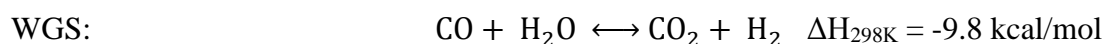
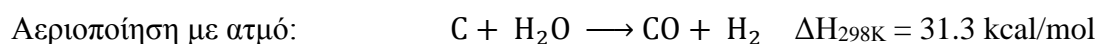
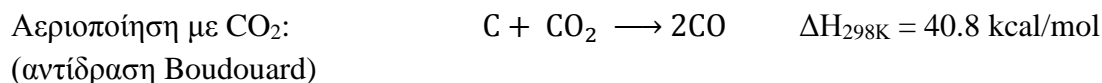
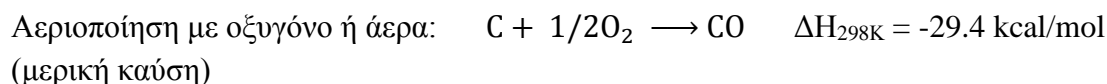
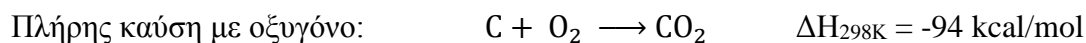
Με την αντίδραση μεθανίου και CO₂, παράγεται syngas χωρίς τη χρήση ατμού με τον ακόλουθο τρόπο:



Αυτή η αντίδραση είναι πιο ενδόθερμη από την αναμόρφωση με ατμό και παράγει αέριο με σημαντικές ελλείψεις σε υδρογόνο, ένα σημαντικό μειονέκτημα για τη σύνθεση μεθανόλης, με αποτέλεσμα το παραγόμενο αέριο να χρησιμοποιείται για άλλους σκοπούς [6, 57].

4.2.2 Syngas από άνθρακα

Η μέθοδος σύνθεσης syngas από άνθρακα καλείται αεριοποίηση (gasification). Ο άνθρακας βρίσκεται σε στερεά μορφή. Οι αντιδράσεις, που διέπουν τη μέθοδο αυτή, είναι οι ακόλουθες:



Αντί του άνθρακα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί βιομάζα για την παραγωγή syngas με παρόμοια μέθοδο αεριοποίησης. Η μέθοδος αυτή όμως βρίσκεται ακόμα σε στάδιο μελέτης και ανάπτυξης [6, 56, 57].

4.2.3 Καθαρισμός μεθανόλης (Purification)

Μετά την παραγωγή της, η μεθανόλη βρίσκεται σε ακατέργαστη μορφή, περιέχοντας αρκετούς ρύπους. Για να καταστεί αξιοποιήσιμη, η μεθανόλη πρέπει να «καθαριστεί». Η απομάκρυνση των ρύπων επιτυγχάνεται με απόσταξη της μεθανόλης. Η απόσταξη γίνεται σε δύο διαφορετικές στήλες. Στην πρώτη απομακρύνονται οι ρύποι χαμηλού σημείου ζέσης, αφήνοντας μέσα στη στήλη μεθανόλη και νερό σε υγρή μορφή. Στη δεύτερη στήλη το νερό ατμοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες και διαχωρίζεται από τη μεθανόλη. Η δεύτερη στήλη επιβάλλεται να έχει μεγάλο ύψος, καθώς το νερό και η μεθανόλη δε διαχωρίζονται εύκολα. Μετά το διαχωρισμό, καθαρή μεθανόλη υπό τη μορφή ατμού ανεβαίνει στην κορυφή της στήλης. Έστερα συμπιέζεται και επανέρχεται στην υγρή μορφή και αποθηκεύεται [57].

4.3 Εφαρμογές της μεθανόλης

Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται ορισμένες από τις σημαντικότερες εφαρμογές της μεθανόλης.

4.3.1 Η μεθανόλη στη χημική βιομηχανία

Η μεθανόλη είναι ένα από τα κύρια προϊόντα της χημικής βιομηχανίας. Χρησιμοποιείται ως καύσιμο, αντιπηκτικό, διαλύτης χημικών ουσιών και πρώτη ύλη για τη σύνθεση άλλων. Λόγω της τοξικότητάς της, η μεθανόλη χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες για τη μετουσίωση της αιθανόλης. Με αναλογία συνήθως 5%, η μεθανόλη προστίθεται στην αιθανόλη για να την καταστήσει ακατάλληλη για παρασκευή αλκοολούχων ποτών, χωρίς όμως να αλλοιώνει τις ιδιότητές της για άλλες βιομηχανικές χρήσεις. Η μεθανόλη χρησιμοποιείται ευρέως ως καύσιμο και στην παραγωγή βιοντίζελ.

Τα τρία βασικά προϊόντα της μεθανόλης είναι η φορμαλδεΐδη CH_2O (36%), ο μεθυλικός τριτογενής βουτυλαιθέρας $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$ (MTBE, 13%) και το οξικό οξύ CH_3COOH (9%).

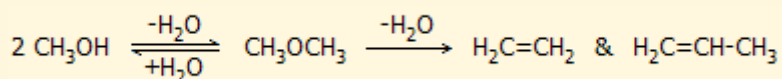
Επιπλέον, η μεθανόλη χρησιμοποιείται στην παραγωγή πλαστικών, ρητινών, φαρμάκων, χημικών ινών, βαφών και παρασιτοκτόνων. Ο MTBE χρησιμοποιείται

κυρίως ως ενισχυτής οκτανίων στη βενζίνη, δικαιολογώντας το 16% της παγκόσμιας ετήσιας κατανάλωσης. Επίσης, μεγάλος μέρος του οξικού οξέος μετατρέπεται σε μονομερές οξικό βινύλιο.

Το υπόλοιπο ποσοστό (48% το 2011) της παγκόσμιας κατανάλωσης μεθανόλης χωρίζεται στην παραγωγή μεγάλης ποικιλίας ενδιάμεσων χημικών προϊόντων, όπως χλωρομεθάνιο, μεθυλαμίνη, μεθακρυλικό μεθύλιο και μεθανοθειόλη, όπως επίσης και στη χρήση της μεθανόλης και των παραγώγων της, όπως ο διμεθυλαιθέρας (DME), ως καύσιμα ή μείγματα καυσίμων [6, 56].

4.3.2 Πετροχημικά από μεθανόλη

Η εξάντληση των αποθεμάτων πετρελαίου θα στερήσει από τον άνθρωπο όχι μόνο ένα εύκολο καύσιμο, αλλά και ένα πλήθος χημικών ουσιών που προέρχονται από την πυρόλυσή του. Η μεθανόλη, μέσα από μία σειρά αντιδράσεων μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή ολεφινών με τη διαδικασία methanol to olefin (MTO).



Η μεθανόλη αφυδατώνεται προς παραγωγή διμεθυλαιθέρα και ο διμεθυλαιθέρας διασπάται προς παραγωγή ολεφινών με τη χρήση ζεολιθικών καταλυτών. Οι ολεφίνες μπορούν να υποστούν олиγομερισμό και να παραχθούν υδρογονάνθρακες ελεγχόμενου μήκους ανθρακικής αλυσίδας ή πολυμερισμό για τη λήψη πολυαιθυλενίου ή πολυπροπυλενίου, προϊόντα που προκύπτουν και από τη θερμική διάσπαση του πετρελαίου [56].

4.3.3 Η μεθανόλη στην επεξεργασία αποβλήτων

Τα υγρά απόβλητα, κατά την είσοδό τους σε μονάδα επεξεργασίας, έχουν μεγάλες συγκεντρώσεις αμμωνίας. Η αμμωνία μετατρέπεται σε νιτρικά ανιόντα μέσω βακτηριακής δράσης. Τα νιτρικά ιόντα, ωστόσο, είναι ανεπιθύμητα, γιατί οδηγούν σε φαινόμενα ευτροφισμού, δηλαδή σε υπερβολική ανάπτυξη ορισμένων αλγών, που μειώνουν τα επίπεδα οξυγόνου προκαλώντας ασφυξία σε υδρόβιους οργανισμούς. Η απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων από τα επεξεργασμένα λήμματα καλείται απονιτροποίηση, μια διαδικασία που συνδυάζει τη δράση χημικών ουσιών και ειδικών βακτηρίων. Κατά την απονιτροποίηση, τα βακτήρια μετατρέπουν τα νιτρικά ανιόντα σε αέριο άζωτο, που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Η διαδικασία είναι αναερόβια και απαιτείται μία πηγή άνθρακα ως τροφή των βακτηρίων. Ιδανική πηγή άνθρακα αποτελεί η μεθανόλη, καθώς επιταχύνει σημαντικά τη δράση τους [56].

4.3.4 Η μεθανόλη ως καύσιμο αυτοκίνησης

Η μεθανόλη θεωρείται ως ένα εξαιρετικό καύσιμο. Η καύση της είναι καθαρότερη και ασφαλέστερη σε περίπτωση πυρκαγιάς σε σχέση με τη βενζίνη, καθώς σε περίπτωση ανάφλεξης σβήνει εύκολα με νερό. Επίσης, εν αντιθέσει με το πετρέλαιο, σε περίπτωση ναυτικού ατυχήματος, αν αδειάσει μεγάλη ποσότητα μεθανόλης στη θάλασσα, μπορεί να μεταβολιστεί από τους θαλάσσιους οργανισμούς.

Καθαρή ή ως μείγμα με βενζίνη, η μεθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο αυτοκινήτων. Τα μείγματά της με βενζίνη χαρακτηρίζονται από το γράμμα Μ και έναν αριθμό που δηλώνει την % περιεκτικότητα του μείγματος σε μεθανόλη, όπως Μ80 ή Μ85. Λόγω της μικρής της πτητικότητας, η καθαρή μεθανόλη είναι ακατάλληλη ως καύσιμο αυτοκινήτων σε ψυχρές θερμοκρασίες, καθώς οι μηχανές δεν ξεκινούν εύκολα και η απόδοσή τους μέχρι να θερμανθούν είναι χαμηλή. Γι' αυτό προτιμάται μείγμα 85% μεθανόλης – 15% βενζίνης. Η μικρή ποσότητα της βενζίνης αρκεί για την εκκίνηση της μηχανής σε χαμηλές θερμοκρασίες [56].

4.3.5 Μπαταρίες μεθανόλης

Μία από τις πιο σύγχρονες εφαρμογές της μεθανόλης είναι τα ηλεκτρικά στοιχεία καυσίμου (direct methanol fuel cells, DMFC). Τα στοιχεία αυτά αναπτύχθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του 1990 από τους George A. Olah και Surya Praka στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ και αποτελούν μία επέκταση των ήδη γνωστών κυψελών υδρογόνου.

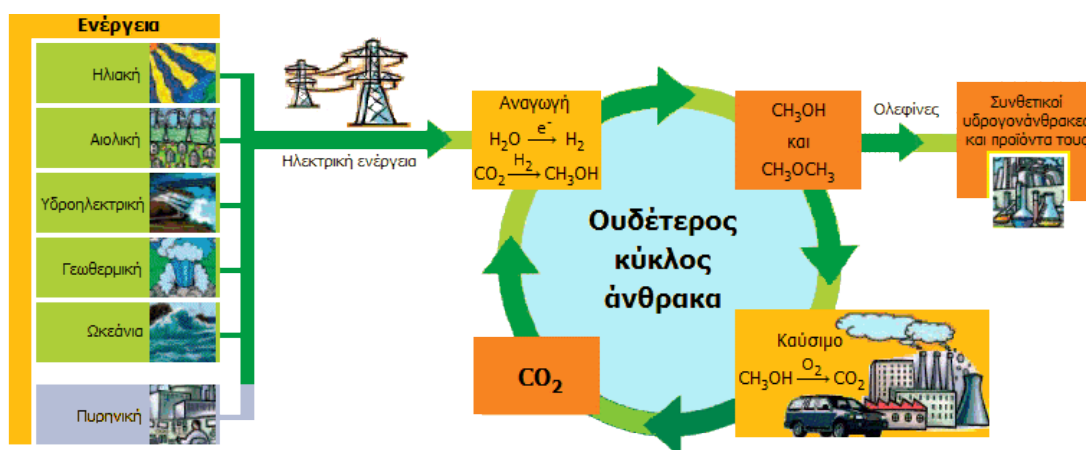
Οι κυψέλες DMFC αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου, τα οποία χωρίζονται με έναν ηλεκτρολύτη. Στην άνοδο, η μεθανόλη οξειδώνεται προς CO₂ με ταυτόχρονη παραγωγή κατιόντων υδρογόνου. Η άνοδος αποτελείται από ένα πλέγμα λευκόχρυσου, πράγμα που αυξάνει το κόστος της. Επιπλέον, προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση των κυψελών, είναι απαραίτητο να λειτουργούν σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία (50-120 °C) και να είναι σφραγισμένες υπό πίεση για να μη διαφεύγει η μεθανόλη. Για την επίτευξη της λειτουργίας σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, απαιτείται η χρήση μεγαλύτερης ποσότητας λευκόχρυσου. Στην κάθοδο πραγματοποιείται αναγωγή οξυγόνου από τον αέρα, κατά την οποία καταναλώνονται τα διερχόμενα κατιόντα υδρογόνου. Η άνοδος και η κάθοδος χωρίζονται με μία μεμβράνη, η οποία επιτρέπει τη διέλευση των κατιόντων υδρογόνου (proton exchange membrane, PEM). Η μεμβράνη πρέπει να επιτρέπει μόνο τη διέλευση κατιόντων υδρογόνου, παρόλο που μικρές ποσότητες μεθανόλης καταφέρνουν να τη διαπεράσουν και να κατευθυνθούν προς την κάθοδο, με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της κυψέλης. Παρόλα αυτά, οι κυψέλες DMFC υπερτερούν ως προς την ενεργειακή πυκνότητα έναντι των άλλων τεχνολογιών ηλεκτρικών κυψελών με τη θεωρητική ενεργειακή πυκνότητα να φτάνει τα 5 kWh/L.

Στο επίκεντρο της σύγχρονης έρευνας βρίσκεται η κατασκευή αποτελεσματικότερων μεμβρανών, αλλά και ηλεκτροδίων με βελτιωμένες καταλυτικές ιδιότητες.

4.4 Πλεονεκτήματα της μεθανόλης

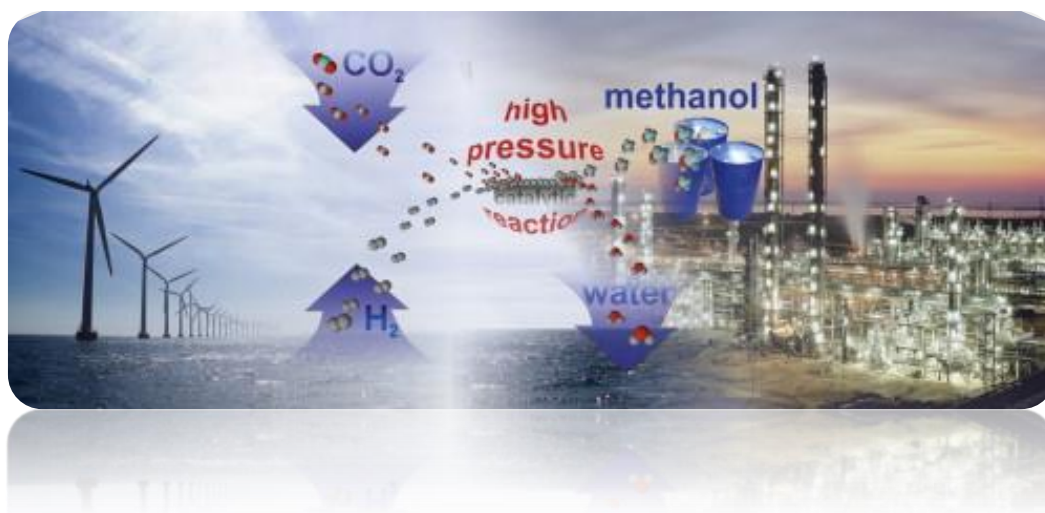
Η οικονομία της μεθανόλης έχει προταθεί ως ένα εφικτό μοντέλο οικονομίας του μέλλοντος.

- Η μεθανόλη αντικαθιστά τα ορυκτά καύσιμα ως καύσιμο και την παραγωγή συνθετικών υδρογονανθράκων και των προϊόντων τους ως ύλη. Με αυτό τον τρόπο η ανθρωπότητα μπορεί να αντιμετωπίσει την επερχόμενη εξάντληση των ορυκτών αποθεμάτων, αλλά και να μετριάσει το φαινόμενο του θερμοκηπίου μειώνοντας τις εκπομπές CO₂, καθώς η μεθανόλη είναι ουδέτερη ως προς άνθρακα, δηλαδή χρησιμοποιεί ως πηγή άνθρακα το CO₂ και ως πηγή ενέργειας τις ανανεώσιμες.



Εικόνα 4.1 Ουδέτερος κύκλος του άνθρακα

- Η υπάρχουσα υποδομή για την αποθήκευση, μεταφορά και διανομή βενζίνης και άλλων υγρών υδρογονανθράκων με ελάχιστες τροποποιήσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μεθανόλη.
- Μπορεί να αναμειχθεί με συμβατικά καύσιμα.
- Μπορεί να παραχθεί από κάθε οργανική ύλη μέσω του syngas. Δεν απαιτούνται καλλιέργειες.
- Δεν απαιτεί κρυογονικά δοχεία και υψηλές πιέσεις για την αποθήκευσή της.
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέσο αποθήκευσης ενέργειας [56].



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΤΟΥ CO₂ ΠΡΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ: ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

5.1 Εισαγωγή

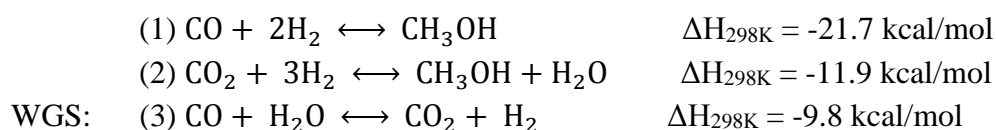
Η σύνθεση της μεθανόλης με υδρογόνωση CO₂ είναι ένα από τα πιο ελπιδοφόρα βήματα προς την κατεύθυνση της αειφόρου ανάπτυξης. Η ανεπάρκεια των ορυκτών καυσίμων, καθώς και η φθίνουσα ποιότητα του αργού πετρελαίου, θα αποτελέσουν σημαντικές προκλήσεις στις επόμενες δεκαετίες. Η παραγωγή μεθανόλης από CO₂ και υδρογόνο δίνει τη λύση και στα δύο αυτά προβλήματα.

Η υδρογόνωση του CO₂ δεν είναι πρόσφατη ανακάλυψη. Τη δεκαετία του 1960, επιστήμονες, προκειμένου να ρυθμίσουν την αναλογία CO/H₂ του syngas, που χρησιμοποιείται για τη συμβατική σύνθεση της μεθανόλης, ανακάλυψαν, ότι μικρές ποσότητες CO₂ στο αέριο τροφοδοσία αυξάνουν την απόδοση παραγωγής της μεθανόλης. Οι καταλύτες, που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση μεθανόλης υγρής φάσης (LPM), αποτελούνται κυρίως από χαλκό, οξείδιο του ψευδαργύρου και αλουμίνα. Με τη χρήση των καταλυτών αυτών, πολλοί επιστήμονες προσπάθησαν να διερευνήσουν τη βέλτιστη σύνθεση των καταλυτών που χρειάζονται για την παραγωγή μεθανόλης με βάση το CO₂.

Παγκόσμια παρουσίαση της μετατροπής του CO₂ (αερίου του θερμοκηπίου) σε μεθανόλη ως χρήσιμη χημική ουσία έγινε το 1994 από την εταιρία Lurgi. Πιλοτικό εργοστάσιο κατασκευάστηκε και το 1996 από το Εθνικό Ινστιτούτο Πηγών και Περιβάλλοντος (NIRE, Ιαπωνία) και το Ινστιτούτο Καινοτόμας Τεχνολογίας για τη Γη (RITE, Ιαπωνία). Σήμερα, εταιρίες, όπως η Lurgi και η Mitsui Chemicals, τρέχουν πιλοτικά εργοστάσια για να διερευνήσουν την εφαρμοσιμότητα και τα προβλήματα παραγωγής σε βιομηχανική κλίμακα.

Ουσιαστικά, το CO₂ αρχίζει να θεωρείται περισσότερο ως πρώτη ύλη παρά ως απόβλητο. Ως αποτέλεσμα της χημείας του CO₂ σε βιομηχανική κλίμακα, τα ορυκτά καύσιμα θα αντικατασταθούν από χημικά που προέρχονται από CO₂, ιδιαίτερα μεθανόλη.

Η υδρογόνωση του CO₂ μοιάζει με την κλασική παραγωγή μεθανόλης από syngas:



Οι εξισώσεις (1) και (2) είναι εξώθερμες και συνοδεύονται από μείωση του όγκου. Η (3) είναι ελαφρώς εξώθερμη. Συνεπώς η παραγωγή της μεθανόλης ευνοείται από την αύξηση της πίεσης και την πτώση της θερμοκρασίας.

Παρόλο που μικρή ποσότητα CO₂ επιταχύνει το ρυθμό παραγωγής της μεθανόλης από syngas (έως 3% CO₂), η χρήση καθαρού CO₂ έχει ως αποτέλεσμα χαμηλό ρυθμό αντίδρασης. Ο λόγος σχετίζεται με το σχηματισμό νερού κατά τη διαδικασία, το οποίο ευνοεί την αντίστροφη αντίδραση της σύνθεσης της μεθανόλης. Ερευνητές της Lurgi όμως πέτυχαν να παράγουν μεθανόλη από σχεδόν καθαρό CO₂ με τη χρήση ενός καταλύτη της εταιρίας Süd Chemie (σήμερα Clariant), ο οποίος πλέον παρασκευάζεται σε εμπορική κλίμακα. Παρόλα αυτά, οι ερευνητές διαπίστωσαν, ότι ο καταλύτης απενεργοποιείται σε μεγάλο βαθμό λόγω του νερού που παράγεται από τη διαδικασία της υδρογόνωσης του CO₂, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός παραγωγής της μεθανόλης.

Αν το υδρογόνο δεσμευτεί από ανανεώσιμες ή ουδέτερες ως προς CO₂ πηγές, ένας ενδεχόμενος ουδέτερος κύκλος άνθρακα θα είναι εφικτός. Από την άλλη, το CO₂ μπορεί να δεσμευτεί από βιομηχανικές εκπομπές με μεθόδους που αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 3.8 [6].

5.2 Παραγωγή υδρογόνου

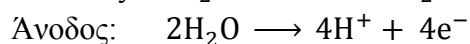
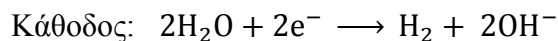
Εκτός από το CO₂, το υδρογόνο αποτελεί τη βασική πηγή για την παραγωγή μεθανόλης και άρα πρέπει να μπορεί να παραχθεί με χαμηλό κόστος. Η απλούστερη πηγή υδρογόνου είναι το νερό, το οποίο μπορεί να διασπαστεί σε υδρογόνο και οξυγόνο:



Μπορούν να εφαρμοστούν διάφορες τεχνολογίες διάσπασης του νερού με τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας [6].

5.2.1 Ηλεκτρόχημική διάσπαση του νερού (Ηλεκτρόλυση)

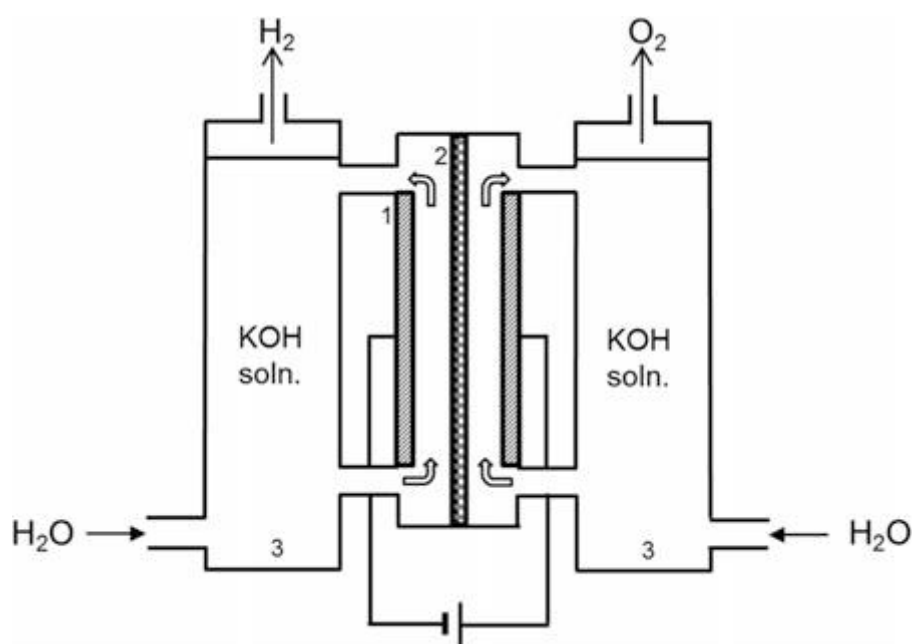
Η διάσπαση του νερού με ηλεκτρόλυση είναι η πιο συνήθης τεχνολογία για την παραγωγή υδρογόνου από το νερό και είναι η μόνη που εκτελείται σε βιομηχανική κλίμακα. Με τη βοήθεια του ηλεκτρικού ρεύματος, το νερό διασπάται σε υδρογόνο και οξυγόνο, τα οποία κατακάθονται στην κάθοδο και άνοδο αντίστοιχα:



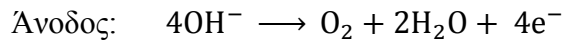
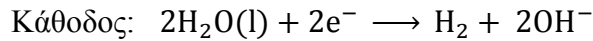
Ανάλογα με την τεχνολογία, το νερό χρησιμοποιείται ως υγρό ή ως ατμός. Οι τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης χωρίζονται σε χαμηλής θερμοκρασίας (LTEL) και σε υψηλής (HTEL). Οι τεχνολογίες χαμηλής θερμοκρασίας χρησιμοποιούνται συνηθέστερα και γι' αυτό υπάρχει περαιτέρω διαχωρισμός σε αλκαλική ηλεκτρόλυση (AEL) και ηλεκτρόλυση με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMEL).

5.2.1.1 Αλκαλική ηλεκτρόλυση (AEL)

Η αλκαλική ηλεκτρόλυση είναι η παλαιότερη και πιο γνωστή τεχνολογία και συνήθως εκτελείται σε ένα διάλυμα καυστικού καλίου (KOH) 30% στους 80-90 °C. Κατά τη διαδικασία αυτή, ιόντα υδροξυλίου μεταναστεύουν μέσω του διαφράγματος από την κάθοδο στην άνοδο:



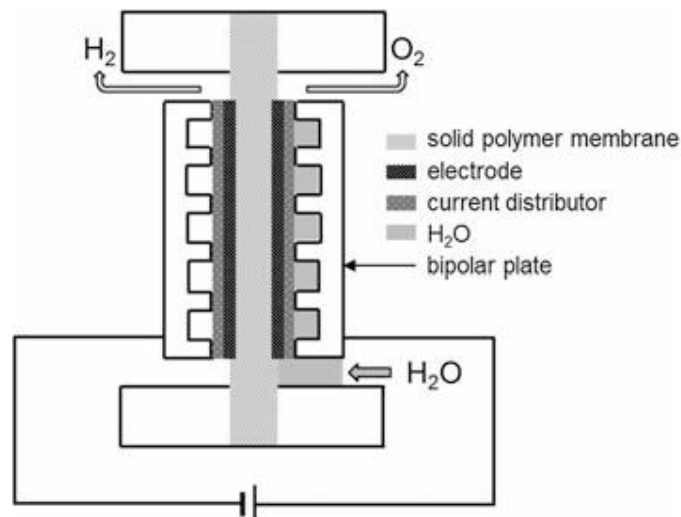
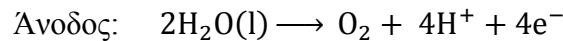
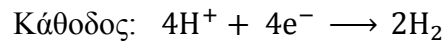
Εικόνα 5.1 Αλκαλική ηλεκτρόλυση. 1-Ηλεκτρόδια, 2-Διάφραγμα, 3-Διαχωριστής αερίου-υγρού



Τα ηλεκτρόδια είναι συνήθως βασισμένα σε νικέλιο, λόγω της αντοχής του στη διάβρωση σε τέτοιο περιβάλλον. Δε χρειάζεται να χρησιμοποιηθούν ούτε ακριβά ειδικά κράματα, ούτε ευγενή μέταλλα. Η ίδια η κυψέλη της ηλεκτρόλυσης έχει χαμηλό κόστος επένδυσης και μεγάλη διάρκεια ζωής. Τα μόνα μειονεκτήματα εμφανίζονται λόγω του υγρού ηλεκτρολύτη, ο οποίος προκαλεί υψηλή διάβρωση σε άλλα τμήματα της εγκατάστασης και επηρεάζει αρνητικά την κινητική των αντιδράσεων σχηματισμού του αερίου. Πρόσφατες έρευνες προτείνουν βελτιώσεις της μεθόδου με την αύξηση της επιφάνειας των ενεργών ηλεκτροδίων με τη χρήση πορώδων ηλεκτροδίων, με τη χρήση καλύτερων συστημάτων καταλυτών, με την αύξηση της θερμοκρασίας και με τη χρήση λιγότερο περίπλοκων εργοστασίων.

5.2.1.2 Ηλεκτρόλυση με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMEL)

Η όξινη ηλεκτρόλυση απαιτεί μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων, που θα επιτρέπει στα πρωτόνια να μεταναστεύουν από την άνοδο στην κάθοδο:

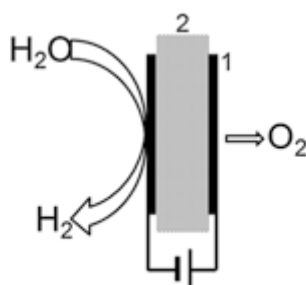
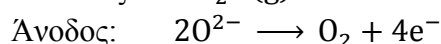
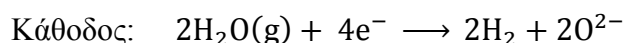


Εικόνα 5.2 Ηλεκτρόλυση με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων

Τα πλεονεκτήματα της PEMEL έναντι της AEL αφορούν στο μικρό μέγεθος της διάταξης και την υψηλότερη ενεργειακή απόδοση και ενεργειακή πυκνότητα, πράγμα που οδηγεί σε υψηλότερο ρυθμό παραγωγής υδρογόνου ανά κυψέλη. Παρόλα αυτά, οι μεμβράνες είναι ακριβές και άρα το κόστος επένδυσης είναι υψηλό.

5.2.1.3 Ηλεκτρόλυση υψηλής θερμοκρασίας (HTEL)

Σε υψηλές θερμοκρασίες, η ηλεκτρική τάση αποσύνθεσης του νερού και η υπέρταση στα ηλεκτρόδια μειώνονται, ενώ η αγωγιμότητα των ιόντων αυξάνεται, πράγμα που έχει φέρει την HTEL στο επίκεντρο της σύγχρονης έρευνας. Η ηλεκτρόλυση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 800 °C σε κυψέλες ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου (SOEC), όπου ιόντα οξειδίου μεταναστεύουν από την κάθοδο στην άνοδο:



Εικόνα 5.3 Κυψέλη ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου. 1-Ηλεκτρόδια, 2-Ηλεκτρολύτης στερεού οξειδίου

Για να δεσμευτεί καθαρό υδρογόνο, πρέπει να διαχωριστεί από τον ατμό. Για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού από ανανεώσιμες πηγές ταυτόχρονα, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί συγκεντρωμένο ηλιακό φως. Το ηλιακό φως συγκεντρώνεται από κάτοπτρα και δρομολογείται σε έναν διαχωριστή ακτίνων, ο οποίος ανακλά την ακτινοβολία της θερμότητας και επιτρέπει τη διέλευση ορατού φωτός. Η ακτινοβολία της θερμότητας συγκεντρώνεται σε μία γεννήτρια ατμού για την λειτουργία ενός SOEC, ενώ παράγεται ηλεκτρισμός από φωτοβολταϊκά κελιά που μετατρέπουν το ορατό φως. Με μια τέτοια τεχνολογία, το ποσοστό μετατροπής ηλιακής ενέργειας σε υδρογόνο αγγίζει το 40% [6].

5.2.2 Φωτοχημική διάσπαση του νερού

Ως εναλλακτική των ηλεκτροχημικών μεθόδων, είναι εφικτό να γίνει διάσπαση του νερού μόνο με ηλιακό φως. Ένα φωτοχημικό σύστημα αποτελείται από έναν φωτοευαισθητοποιητή⁽¹⁾ για την απορρόφηση φωτονίων και δύο καταλύτες για την οξειδοαναγωγική αντίδραση. Ωστόσο, το υδρογόνο και το οξυγόνο δεν παράγονται ξεχωριστά και το ποσοστό μετατροπής κυμαίνεται κάτω του 1% [6].

⁽¹⁾Οι φωτοευαισθητοποιητές απορροφούν την υπεριώδη ή την ορατή περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και τη μεταφέρουν στα γειτονικά μόρια.

5.2.3 Θερμοχημική διάσπαση του νερού

Η θερμική διάσπαση του νερού στα συστατικά του γίνεται με γεωθερμία (<600 °C) και με ηλιακή θέρμανση (<3000 °C) με διαφορετικές τεχνολογίες. Η απευθείας θερμική διάσπαση δεν είναι εφαρμόσιμη λόγω των υψηλών απαιτήσεων σε θερμοκρασία (>2500 °C). Συνεπώς έχουν αναπτυχθεί πάνω από 300 θερμοχημικές και υβριδικές ηλεκτροχημικές-θερμοχημικές διαδικασίες μέσω υποστηρικτικών αντιδραστήρων. Στο κέντρο του ενδιαφέροντος βρίσκονται υβριδικές, κυκλικές διαδικασίες Cu-Cl για γεωθερμικά εργοστάσια και κυκλικές διαδικασίες S-I και υβριδικού κύκλου του θείου (HyS) για ηλιοθερμικά εργοστάσια. Δεν υπάρχει ακόμα καμία εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα [6].

5.2.4 Βιολογική διάσπαση του νερού

Η βιολογική διάσπαση του νερού βρίσκεται ακόμα στα αρχικά στάδια της έρευνας, αλλά υποστηρίζει τρεις βασικές μεθόδους για την παραγωγή υδρογόνου: Βιολογική αντίδραση μετατόπισης με ατμό (WGS) με πορφυρά βακτήρια, ζύμωση με βακτήρια όπως το *Enterobacter aerogenes* και φωτοσύνθεση με κυανοβακτήρια ή πράσινα φύκη [6].

5.3 Σύγχρονες τάσεις έρευνας στην παραγωγή μεθανόλης από CO₂

5.3.1 Διαδικασία Lurgi με καταλύτη Cu/Zn/Al

Το 1994 η εταιρία Lurgi εκπόνησε μελέτη με θέμα τη μετατροπή του CO₂ σε μεθανόλη, ως χρήσιμη χημική ουσία. Τότε, το κλειδί της διαδικασίας ήταν ένας νέος καταλύτης από οξειδίο χαλκού-ψευδαργύρου, που αναπτύχθηκε από την Süd Chemie (νυν Clariant), ο οποίος από πλευράς οικονομίας και διάρκειας ζωής ήταν περίπου ίδιος με τους εμπορικούς καταλύτες που χρησιμοποιούνταν σε εργοστάσια για την παραγωγή μεθανόλης από συμβατικό syngas. Αυτή η νέα τεχνολογία αποδείχτηκε ελκυστική σε παραγωγούς που είχαν στη διάθεσή τους καθαρό CO₂ και περίσσεια υδρογόνου από συμβατικές ή ανανεώσιμες πηγές.

Οι καταλύτες βασιζόμενοι στο χαλκό είναι μακράν οι πιο δημοφιλείς για τη σύνθεση μεθανόλης από syngas, λόγω της υψηλής τους δραστηριότητας, επιλεκτικότητας και μακροπρόθεσμης σταθερότητας. Εξαιτίας της ομοιότητας μεταξύ των μεθόδων παραγωγής μεθανόλης, οι οποίες διαχωρίζονται σε αυτές που βασίζονται περισσότερο στο CO₂ και σε εκείνες που βασίζονται περισσότερο στο CO, οι καταλύτες με χαλκό μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στις δύο περιπτώσεις.

Έτσι, αναπτύχθηκε από την Süd Chemie ένας εμπορικός καταλύτης

Cu/Zn/Al₂O₃ και υποβλήθηκε σε δοκιμές στις εγκαταστάσεις της Lurgi. Τα συνθετικά αέρια αποτελούνταν από CO₂ και υδρογόνο σε διαφορετικές στοιχειομετρικές αναλογίες και με διάφορες αναλογίες αδρανών αερίων. Αποδείχθηκε, ότι ο καταλύτης δρούσε άριστα σε πίεση 60 bar και σε ταχύτητα χώρου (space velocity) 22,000 h⁻¹, ενώ η παραγωγή της μεθανόλης κορυφώθηκε σε θερμοκρασίες μεταξύ 260 και 270 °C.

5.3.1.1 Εκλεκτικότητα της αντίδρασης σύνθεσης της μεθανόλης από CO₂

Η αντίδραση της σύνθεσης της μεθανόλης που βασίζεται σε syngas είναι αρκετά εκλεκτική. Το ακατέργαστο προϊόν που εξάγεται έχει καθαρότητα περίπου 90% με τη χρήση συμβατικού syngas. Το κυριότερο παραπροϊόν είναι το νερό σε ποσοστό 10-12 wt%. Το νερό είναι παραπροϊόν και στη διαδικασία της υδρογόνωσης του CO₂ και μπορεί να αντιδράσει in situ με CO για να δώσει CO₂ και υδρογόνο (WGS). Αν το αέριο που τροφοδοτείται βασίζεται σε CO₂, τότε και οι δύο βασικές αντιδράσεις (υδρογόνωση CO₂ σε μεθανόλη και RWGS) συνοδεύονται από το σχηματισμό νερού. Στην προκειμένη περίπτωση, η ακατέργαστη μεθανόλη περιέχει 30-40% νερό. Και στις δύο μεθόδους η ποσότητα του νερού εξαρτάται από το κλάσμα του CO₂ στο αέριο σύνθεσης και από τη δραστηριότητα του καταλύτη προς την κατεύθυνση της RWGS.

Εκτός από το νερό, προκύπτουν και άλλα παραπροϊόντα από παράλληλες ή διαδοχικές αντιδράσεις, αλλά σε σημαντικά χαμηλότερες ποσότητες. Με τη χρήση του συμβατικού syngas, η περιεκτικότητα των παραπροϊόντων ανέρχεται στα 2,000 ppm. Η χρήση αερίου βασισμένου σε CO₂ αποδίδει μεθανόλη υψηλής καθαρότητας με πέντε φορές χαμηλότερη περιεκτικότητα σε παραπροϊόντα. Αυτό εξηγείται εν μέρει από την ευαισθησία των αντιδράσεων σχηματισμού των παραπροϊόντων σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς οι ουσίες αυτές σχηματίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως κατά την παραγωγή μεθανόλης από συμβατικό syngas βασισμένο σε CO. Παρόλα αυτά, τα δεδομένα δείχνουν, ότι ακόμα και αν η θερμοκρασία της σύνθεσης μεθανόλης από CO₂ ήταν παραπλήσια με εκείνη της κλασικής μεθόδου, ο σχηματισμός παραπροϊόντων πάλι θα ήταν μειωμένος.

Μπορεί η μετατροπή του CO₂ να είναι βραδύτερη της μετατροπής CO, αλλά παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα. Σημαντικό ρόλο παίζουν βέβαια και άλλοι παράγοντες, όπως η ταχύτητα χώρου (space velocity), οι αναλογίες ανακύκλωσης και η θερμοκρασία. Το CO₂ μπορεί να μην οδηγήσει σε τόσο υψηλή παραγωγικότητα, όσο το CO, αλλά παρέχει πολλά άλλα οφέλη, όπως για παράδειγμα στον περιβαλλοντικό τομέα.

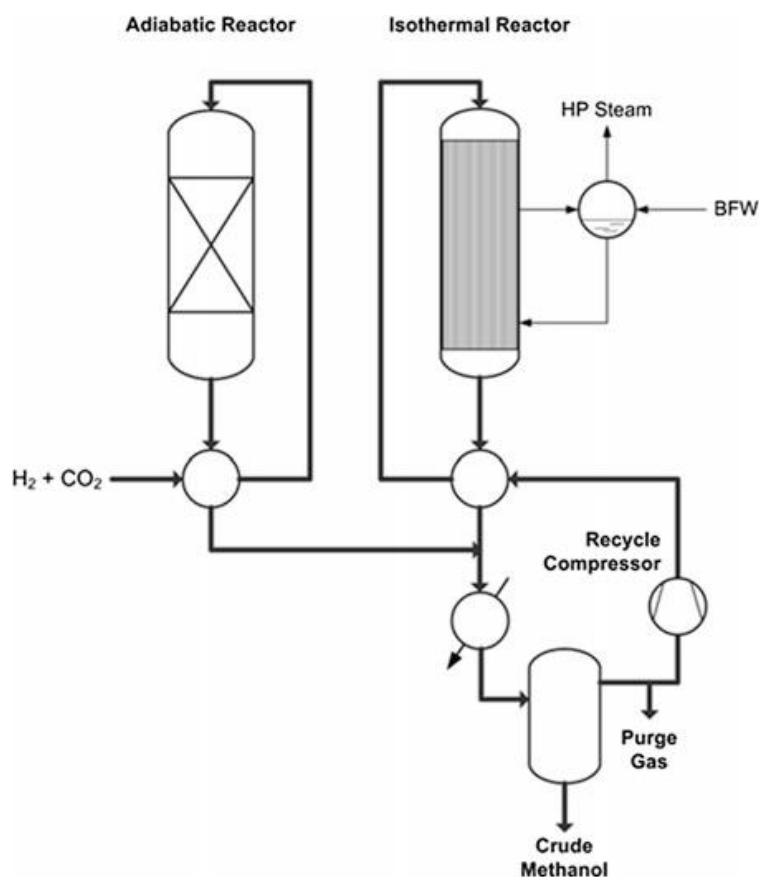
5.3.1.2 Η τεχνολογία της μεθόδου Lurgi

Η υψηλή δραστηριότητα του καταλύτη, που χρησιμοποιείται στην υδρογόνωση του CO₂ σε μεθανόλη, δίνει τη δυνατότητα της αύξησης της απόδοσης της αντίδρασης και επιτρέπει την παραγωγή μεγάλης ποσότητας μεθανόλης. Όμως, ο

σχηματισμός του νερού κατά τη διαδικασία της σύνθεσης μεθανόλης τείνει να χαμηλώσει το ρυθμό της αντίδρασης. Η Lurgi ανέπτυξε ένα μοντέλο για τη σύνθεση μεθανόλης από CO_2 και υδρογόνο, το οποίο σχεδόν εξαφανίζει τα προβλήματα που προκύπτουν από την παρουσία του νερού, χωρίζοντας το σύστημα των αντιδράσεων σε WGS και σε σύνθεση μεθανόλης ως δύο διαφορετικά συστήματα αντιδράσεων.

Σε αυτή τη διαδικασία, η συμβατική διάταξη, που προσθέτει το MUG⁽¹⁾ στην ανακύκλωση του αερίου, συμπληρώνεται με την επαφή του MUG με τον καταλύτη σε ένα προαντιδραστήρα σταθερής κοίτης με μία διεργασία άπαξ-διέλευσης. Κάτι τέτοιο επιτυγχάνεται χωρίς να χρειαστεί να υπερθερμανθεί ο καταλύτης, ακόμα και σε συνθήκες υψηλής πίεσης, διότι για τις δύο βασικές αντιδράσεις (υδρογόνωση CO_2 και RWGS) η εξώθερμη επίδραση είναι αμυδρά υψηλότερη της ενδόθερμης. Συνεπώς, οι αντιδράσεις αυτές οδηγούν σε οριακή αύξηση της θερμοκρασίας.

Το παραγόμενο από τον προαντιδραστήρα αέριο ψύχεται και τροφοδοτείται σε έναν επαναλαμβανόμενο κύκλο σύνθεσης, ο οποίος περιλαμβάνει έναν συμβατικό υδρόψυκτο αντιδραστήρα μεθανόλης. Η εξώθερμη αντίδραση, η οποία υπερισχύει κατά τη διεργασία ανακύκλωσης, μπορεί να ελεγχθεί μέσω του συστήματος του υδρόψυκτου αντιδραστήρα. Η ιδέα ενός τέτοιου αντιδραστήρα είναι απολύτως κατάλληλη για την ακριβή ρύθμιση του στενού θερμοκρασιακού εύρους, όπου οι κινητικές και θερμοδυναμικές συνθήκες αγγίζουν τις βέλτιστες.



Εικόνα 5.4 Διάταξη κατά Lurgi για παραγωγή μεθανόλης από CO_2 και H_2

⁽¹⁾ Makeup Gas: Το syngas που δεν έχει μετατραπεί και ανακυκλώνεται πίσω στο μετατροπέα μεθανόλης ενισχύοντας τη συνολική μετατροπή.

Τόσο στον αδιαβατικό όσο και στον ισοθερμικό αντιδραστήρα χρησιμοποιείται ο ίδιος καταλύτης, ο οποίος αποτελείται από 67.4 wt% CuO, 21.4 wt% ZnO και 11.1 wt% Al₂O₃ (άθροισμα στο 99.9 wt%). Ο αδιαβατικός αντιδραστήρας λειτουργεί υπό πίεση 80 bar και θερμοκρασία 240-280 °C και εφοδιάζεται με 200 kg καταλύτη, ενώ ο ισοθερμικός αντιδραστήρας λειτουργεί στα 78 bar και στους 270 °C και εφοδιάζεται με 800 kg καταλύτη. Το αέριο σύνθεσης διοχετεύεται στον αδιαβατικό αντιδραστήρα με ρυθμό 11,000 Nm³/h ανά m³ καταλύτη και στον ισοθερμικό αντιδραστήρα με ρυθμό 12,000 Nm³/h ανά m³ καταλύτη.

Μετά από ψύξη, δημιουργείται ατμός στα 48 bar. Το προϊόν είναι ένα μείγμα με περιεκτικότητα σε μεθανόλη 63.9 wt% και νερό ως κύριο παραπροϊόν. Για την παραγωγή 1,000 kg αυτού του μείγματος, απαιτείται εισαγωγή 142 kg συνθετικού αερίου στον αδιαβατικό αντιδραστήρα με τη σύσταση που αναγράφεται στον πίνακα 5.5 [6].

Gas	Adiabatic reactor feed (mol%)	Isothermal reactor feed (mol %)	Isothermal reactor product (mol %)
CO ₂	18.5	14.0	11.3
CO	3.6	3.0	2.5
H ₂	64.5	69.1	62.0
CH ₄	1.3	8.4	9.3
N ₂	0.8	5.1	5.6
CH ₃ OH	4.0	0.3	5.2
H ₂ O	7.3	0.1	4.1

Πίνακας 5.5 Σύσταση συνθετικού αερίου στη διαδικασία Lurgi

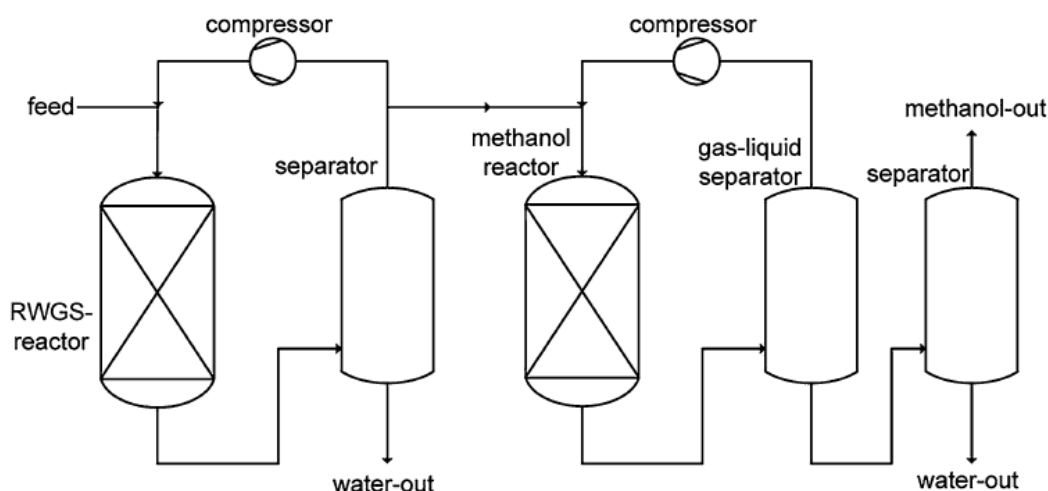
5.3.2 Διαδικασία CAMERE

Η διαδικασία CAMERE (carbon dioxide hydrogenation to form methanol via reverse-WGS reaction) αφορά σε ένα πιλοτικό εργοστάσιο, που αναπτύσσεται με τη συνεργασία της Korean Pohang Iron and Steel Company και του Korea Electric Power Research Institute και χρηματοδοτείται από την κυβέρνηση της Κορέας.

Η διάταξη αποτελείται από έναν αντιδραστήρα RWGS και έναν αντιδραστήρα σύνθεσης μεθανόλης. Οι δύο αντιδραστήρες είναι συνδεδεμένοι σειριακά με σκοπό την απομάκρυνση του νερού στον πρώτο αντιδραστήρα και τη σύνθεση της μεθανόλης στον δεύτερο. Η παραγωγική ικανότητα είναι 100 kg μεθανόλης την ημέρα. Η απόδοση της παραγωγής μεθανόλης με τη διαδικασία CAMERE ξεπερνά την απόδοση της παραγωγής με απευθείας υδρογόνωση από το CO₂ χωρίς αντιδραστήρα RWGS με συντελεστή μεγαλύτερο του 2.

Στη διαδικασία CAMERE, το CO₂ μετατρέπεται σε CO και H₂O μέσω της αντίδρασης RWGS, από την οποία το παραγόμενο αέριο (CO/CO₂/H₂/H₂O) διαχωρίζεται από το νερό και τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα μεθανόλης. Κάθε αντι-

δραστήρας έχει μία ροή ανακύκλωσης για να αυξηθεί η μετατροπή CO_2 σε CO και μεθανόλη αντίστοιχα. Το νερό που απομακρύνθηκε από το μείγμα, αναδρομολογείται στον αντιδραστήρα RWGS μέσω του αερίου που ανακυκλώνεται και εξαλείφεται χημικά μέσω μίας αντίδρασης WGS με MUG ($\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$).



Εικόνα 5.6 Διάταξη διαδικασίας CAMERE

Η παραγωγικότητα της μεθόδου CAMERE εξαρτάται από τη συγκέντρωση CO στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα μεθανόλης, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από τις συνθήκες της αντίδρασης RWGS, ειδικά τις συνθήκες θερμοκρασίας. Η αντίδραση RWGS είναι μία από τις σημαντικότερες διεργασίες στην τεχνητή ανακύκλωση CO_2 . Βασικό προτέρημα της διαδικασίας είναι η χημική απομάκρυνση του νερού. Το νερό είναι επιβλαβές για τη σύνθεση της μεθανόλης, αφού απενεργοποιεί τον καταλύτη [6].

5.3.3 Διαδικασίες Mitsui και CRI

Η διαδικασία Mitsui αναφέρεται σε ένα πιλοτικό πρόγραμμα σύνθεσης μεθανόλης σε ένα εργοστάσιο στην Οσάκα της Ιαπωνίας, ικανό να παράγει 100 τόνους μεθανόλης το χρόνο και βρίσκεται σε λειτουργία από το Μάρτιο του 2009. Χρησιμοποιεί καταλύτη από οξειδωμένο χαλκό, ψευδάργυρο, αλουμίνιο, ζirkόνιο και πυρίτιο. Το πρώτο πιλοτικό εργοστάσιο κατασκευάστηκε το 1996, το οποίο χρησιμοποιούσε καταλύτες με βάση το χαλκό και είχε απόδοση 50 kg μεθανόλης την ημέρα με τροφοδοσία CO_2/H_2 . Οι πληροφορίες για τη συνολική διαδικασία είναι πενιχρές.

Η CRI είναι μία ισλανδική εταιρία, που παράγει μεθανόλη από CO_2 με στόχο να τη μετατρέψει σε καθαρό καύσιμο ανανεώσιμης μεθανόλης (RM). Στο πιλοτικό αυτό εργοστάσιο χρησιμοποιούνται γεωγονικό CO_2 και γεωθερμία για την παραγωγή μεθανόλης μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού και υδρογόνωσης CO_2 . Η CRI υποστηρίζει, ότι η RM μπορεί να αναμειχθεί με βενζίνη [6].

5.4 Συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να αναδείξει την παραγωγή μεθανόλης από το CO₂ με στόχο την εκμετάλλευση του CO₂ ως πρώτη ύλη και την παραγωγή μεθανόλης ως καθαρή μορφή ενέργειας.

Το CO₂ αποτελεί αέριο του θερμοκηπίου και οι αυξημένες εκπομπές του λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας κάνουν επιτακτική την ανάγκη για απομάκρυνσή του. Παράλληλα, οι ορυκτές πηγές εξαντλούνται με γοργούς ρυθμούς και η ανθρωπότητα καλείται να βρει μορφές ενέργειας για να τις αντικαταστήσει. Στα πλαίσια αυτά πραγματοποιήθηκε εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση στις μεθόδους δέσμευσης, μεταφοράς και αποθήκευσης του CO₂ καθώς και στις τελευταίες εξελίξεις γύρω από την παραγωγή μεθανόλης από αέριο σύνθεσης (syngas) με κύρια συστατικά του το CO₂ και το υδρογόνο. Επιπλέον, αναλύθηκαν μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου με συμβατικές, αλλά και πρωτοποριακές μεθόδους.

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε σε δύο από τις σημαντικότερες σύγχρονες διαδικασίες παραγωγής μεθανόλης από CO₂, τη Lurgi και την CAMERE, οι οποίες έθεσαν τις βάσεις για τη μετέπειτα έρευνα πάνω στην παραγωγή της μεθανόλης από CO₂. Πραγματοποιήθηκε σύγκριση μεταξύ της υδρογόνωσης του CO₂ και των συμβατικών μεθόδων παραγωγής μεθανόλης με syngas και διαπιστώθηκε, ότι η διαδικασία παραγωγής από CO₂ παρουσιάζει χαμηλότερο ρυθμό από ό,τι από CO, αλλά επιτυγχάνεται παραγωγή μείγματος μεθανόλης έως και πέντε φορές μεγαλύτερης καθαρότητας.

Το μέλλον της παραγωγής της μεθανόλης από CO₂ διαφαίνεται πολύ ελπιδοφόρο ως προς την επίτευξη της αειφόρου ανάπτυξης, αλλά υπάρχουν ακόμα πολλά μονοπάτια που πρέπει να εξερευνηθούν, ώστε να καταστεί ακόμα πιο αποδοτική η παραγωγή.

Βιβλιογραφία

- [1] https://el.wikipedia.org/wiki/Πηγή_ενέργειας
- [2] <http://www.allaboutenergy.gr/Piges2.html>
- [3] <http://nationalgeographic.org/encyclopedia/non-renewable-energy>
- [4] <http://www.allaboutenergy.gr/Piges22.html>
- [5] <http://www.iea.org/topics/coal>
- [6] Martin Bertau, Heribert Offermanns, Ludolf Plass, Friedrich Schmidt, Hans-Jürgen Wernicke. “Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014
- [7] <https://energy-economy.wikispaces.com/Συμβατικές+Πηγές+Ενέργειας>
- [8] <https://en.wikipedia.org/wiki/Petroleum>
- [9] <http://www.allaboutenergy.gr/Petroleum.html>
- [10] <http://www.allaboutenergy.gr/NaturalGas.html>
- [11] <http://blogs.platts.com/2015/10/02/us-world-leader-natural-gas>
- [12] <http://www.allaboutenergy.gr/NuclearEnergy.html>
- [13] https://en.wikipedia.org/wiki/Nuclear_power
- [14] https://en.wikipedia.org/wiki/Energy_development
- [15] http://www.uccee.org/Environmental_Pollution.html
- [16] <http://climatechange.lta.org/get-started/learn/co2-methane-greenhouse-effect>
- [17] http://www.uccee.org/Greenhouse_Effect.html
- [18] http://www.cheaperpetrolparty.com/Global_Warming.php
- [19] http://www.uccee.org/Acid_Rain.html
- [20] <http://education.seattlepi.com/major-chemical-components-photochemical-smog-4597.html>
- [21] http://wiki.chemprime.chemeddl.org/index.php/Photochemical_Smog
- [22] https://el.wikipedia.org/wiki/Φωτοχημικό_νέφος
- [23] <http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/uranium-resources/supply-of-uranium.aspx>

- [24] https://en.wikipedia.org/wiki/Renewable_energy
- [25] <http://www.allaboutenergy.gr/Piges23.html>
- [26] <http://www.kpe.gr/documents/kallisto/energy.pdf>
- [27] <http://renewablegreece.wikispaces.com/Αιολική+Ενέργεια>
- [28] <http://www.allaboutenergy.gr/AiolikiEnergeia.html>
- [29] Antonia V. Herzog, Timothy E. Lipman, Daniel M. Kammen. “Renewable energy sources”, Energy and Resources Group, Renewable and Appropriate Energy Laboratory (RAEL), University of California, Berkeley, USA 2001
- [30] <http://www.climatechangebr.org/page25.htm>
- [31] http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/us--8minutenergy-and-gestamp-receive-go-ahead-for-275-mw-of-pv-projects_100008213
- [32] <http://www.allaboutenergy.gr/HliakiEnergeia.html>
- [33] https://el.wikipedia.org/wiki/Ηλιακή_ενέργεια
- [34] http://users.sch.gr/kpara/ape2009_10/ydrauliki.html
- [35] <http://www.allaboutenergy.gr/YdravlikiEnergeia.html>
- [36] <http://www.allaboutenergy.gr/EnergeiaOkeanon.html>
- [37] <http://www.hellenic-college.gr/works/energy-sources/biomaza.htm>
- [38] <http://www.allaboutenergy.gr/Biomaza.html>
- [39] <http://www.allaboutenergy.gr/GeothermikiEnergeia.html>
- [40] <http://renewablegreece.wikispaces.com/Γεωθερμική+Ενέργεια>
- [41] http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_carbondioxide.htm
- [42] Martin Bertau, Heribert Offermanns, Ludolf Plass, Friedrich Schmidt, Hans-Jürgen Wernicke. “Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014
- [43] Bert Metz, Ogunlade Davidson, Heleen de Coninck, Manuela Loos, Leo Meyer. “Carbon Dioxide Capture and Storage”, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Canada 2005
- [44] http://195.134.76.37/chemicals/chem_ammonia.htm
- [45] https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_cycle
- [46] https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_sink

- [47] http://lsg.ucy.ac.cy/Flora/Flora_Official/Lessons/fotosinthesi/egxeiridio%20fotosinthesi/fotosinthesi.html
- [48] <https://el.wikipedia.org/wiki/Φωτοσύνθεση>
- [49] https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_capture_and_storage#Carbon_dioxide_recycling_-_carbon_capture_and_utilization_.28CCU.29
- [50] <http://advances.sciencemag.org/content/2/7/e1600968.full>
- [51] <http://www.enr.com/articles/39492-fuel-cells-promise-carbon-capture-with-power-output-boost>
- [52] <https://powergen.gepower.com/resources/knowledge-base/combined-cycle-power-plant-how-it-works.html>
- [53] <https://hub.globalccsinstitute.com/publications/defining-ccs-ready-approach-international-definition/b2-oxy-fuel-based-capture>
- [54] <http://www.industrytap.com/how-carbon-capture-technology-is-turning-co2-into-cash/4106>
- [55] https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_capture_and_storage
- [56] http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_methanol.htm
- [57] <http://www.marinemethanol.com/about-methanol/methanol-production>