

“Τεχνο-οικονομική και περιβαλλοντική μελέτη της χρή-
σης αμμωνίας στην ναυτιλία ως εναλλακτικό καύσιμο”



Ονοματεπώνυμο : Τουλίκας Κωνσταντίνος
Επιβλέπων Καθηγητής : Κονσολάκης Μιχαήλ

Χανιά, 2022

Περιεχόμενα

“Τεχνο-οικονομική και περιβαλλοντική μελέτη της χρήσης αμμωνίας στην ναυτιλία ως εναλλακτικό καύσιμο”	0
Περίληψη	3
Abstract.....	3
Ευχαριστίες	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	5
1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΑ ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ	5
1.1 Ιστορική αναφορά των καυσίμων στη ναυτιλία.....	5
1.2 Είδη ναυτιλιακών καυσίμων	5
1.3 Η αμμωνία ως εναλλακτικό καύσιμο	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	11
2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΜΜΩΝΙΑΣ	11
2.1 Παραγωγή αζώτου	11
2.2 Παραγωγή υδρογόνου	13
2.3 Σύνθεση αμμωνίας.....	14
2.4 Αποθήκευση αμμωνίας.....	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	25
3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ “ΠΡΑΣΙΝΗΣ” ΑΜΜΩΝΙΑΣ	25
3.1 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας – Ηλεκτρική ενέργεια	25
3.2 Παραγωγή υδρογόνου με χρήση ΑΠΕ.....	29
3.3 Σύνθεση “πράσινης” αμμωνίας	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	33
4. ΣΤΑΔΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΗ ΥΛΗ ΣΤΑ ΠΛΟΙΑ	33
4.1 Δεξαμενή αποθήκευσης αμμωνίας.....	33
4.2 Καύση της αμμωνίας.....	35
4.2.1 Κινητήρας εσωτερικής καύσης - ICE	35
4.3 Κυψέλες καυσίμου	42
4.3.1 Σύστημα λειτουργίας με PEMFC.....	45
4.3.2 Σύστημα λειτουργίας με SOFC.....	47

4.3.3 Σύστημα λειτουργίας με AFC	48
4.4 Ρύποι κατά την καύση.....	49
4.4.1 Ρύποι από ICE	50
4.4.2 Ρύποι από κυψέλες καυσίμου	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	52
5. ΡΥΠΟΙ ΚΑΙ ΚΟΣΤΗ ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ – ΠΡΑΣΙΝΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΣΤΗ ΦΑΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ..	52
5.1 Εκπομπές ρύπων και χρήση ενέργειας κατά την παραγωγή αμμωνίας	52
5.2 Διαχείριση ρύπων κατά την παραγωγή αμμωνίας.....	56
5.3 Μέτρα ασφαλείας κατά την παραγωγή αμμωνίας	57
5.4 Κόστος παραγωγής αμμωνίας	60
5.5 Εκπομπές ρύπων και χρήση ενέργειας κατά την παραγωγή “πράσινης” αμμωνίας.....	63
5.6 Κόστος παραγωγής “πράσινης” αμμωνίας.....	64
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	65
6. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΗ ΥΛΗ	65
6.1 Πλεονεκτήματα χρήσης αμμωνίας	65
6.2 Μειονεκτήματα χρήσης αμμωνίας	66
6.2.1 Υψηλή θερμοκρασία ανάφλεξης.....	66
6.2.2 Χαμηλή ταχύτητα φλόγας.....	68
6.2.3 Αργός ρυθμός χημικής αντίδρασης	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.....	70
7.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΜΕ ΤΑ ΤΩΡΙΝΑ ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ.....	70
7.1.1 Ρύποι – κόστη του βαρύ μαζούτ.....	70
7.1.2 Ρύποι – κόστη του πετρελαίου εσωτερικής καύσης.....	70
7.1.3 Ρύποι – κόστη του φυσικού αερίου	70
7.1.4 Ρύποι – κόστη του βιοντίζελ	71
7.1.5 Πίνακες σύγκρισης	71
7.1.6 Γενικά συμπεράσματα	72
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	73

Περίληψη

Μέχρι και σήμερα η ενέργεια που απαιτείται στον τομέα της ναυτιλίας προέρχεται κυρίως από ορυκτά καύσιμα, όπως πετρέλαιο και φυσικό αέριο. Ωστόσο, η καύση των προαναφερθέντων ορυκτών καυσίμων οδηγεί σε σημαντική περιβαλλοντική υποβάθμιση μέσω των ρύπων που εκπέμπουν (κυρίως οξείδια του αζώτου, οξείδια του θείου). Σύμφωνα με νέες έρευνες η αμμωνία (NH_3) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική καύσιμη ύλη στον τομέα της ναυτιλίας με σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη. Η αμμωνία μπορεί να παραχθεί με ποικίλους τρόπους κυρίως όμως το ενδιαφέρον εστιάζεται στην παραγωγή της μέσω ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ), προς την κατεύθυνση της αειφόρου ανάπτυξης. Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα πραγματοποιηθεί αρχικά μία ιστορική αναδρομή για την λειτουργία των πλοίων και τις περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις ως αποτέλεσμα της χρήσης ορυκτών καυσίμων. Έπειτα θα αναλυθεί η διαδικασία παραγωγής αμμωνίας, με ή χωρίς τη χρήση ΑΠΕ, με έμφαση στο περιβαλλοντικό αποτύπωμα και στο κόστος παραγωγής αμμωνίας. Τέλος, θα πραγματοποιηθεί μια προκαταρκτική τεchnο-οικονομική και περιβαλλοντική μελέτη της χρήσης αμμωνίας ως εναλλακτικό καύσιμο στα πλοία και θα αναδειχθούν τα πλεονεκτήματα και οι προοπτικές ανάπτυξης στον τομέα της ναυτιλίας.

Abstract

To date, the energy required in the shipping sector comes mainly from fossil fuels, such as oil and gas. However, the combustion of the above-mentioned fossil fuels leads to significant environmental degradation through the pollutants they emit (nitrogen oxides, sulfur oxides). According to new research ammonia (NH_3) can be used as an alternative fuel in the shipping sector with significant environmental benefits. Ammonia can be produced in a variety of ways but mainly the focus is on its production through renewable energy sources (RES), in the direction of sustainable development. This dissertation will initially provide a historical overview of the operation of ships and their environmental impact as a result of the use of fossil fuels. Then the process of ammonia production will be analyzed, with or without the use of RES, with emphasis on the environmental footprint and the cost of ammonia production. Finally, a techno-economic and environmental study of the use of ammonia as an alternative fuel to ships will be carried out and the advantages and growth prospects in the shipping sector will be highlighted.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς τον κ. Μιχαήλ Κονσολάκη, καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης του Πολυτεχνείου Κρήτης, για το ενδιαφέρον και τη βοήθειά του στην ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας μου. Μέσα από τα βάθη της καρδιάς μου θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, για την ανεκτίμητη βοήθεια και στήριξή τους, τόσο στην παρούσα εργασία, όσο και σε όλα τα χρόνια τα οποία μεσολάβησαν μέχρι την ολοκλήρωση των σπουδών μου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΑ ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ

Το πρώτο κεφάλαιο αποτελείται από γενικές πληροφορίες για τα ναυτιλιακά καύσιμα. Αρχικά, γίνεται μια ιστορική αναδρομή της λειτουργίας των πλοίων από αρχαιοτάτων χρόνων έως και την σημερινή εποχή. Έπειτα, γίνεται μια αναφορά των τωρινών χρησιμοποιούμενων ναυτιλιακών καυσίμων και τέλος επισημαίνεται η αμμωνία ως εναλλακτικό καύσιμο και η ιστορία της.

1.1 Ιστορική αναφορά των καυσίμων στη ναυτιλία

Η κύρια πηγή ενέργειας των πλοίων τα παλαιότερα χρόνια ήταν η αιολική ενέργεια, η οποία γινόταν αξιοποιήσιμη με την χρήση πανιών. Η εμφάνιση των πανιών έγινε περίπου το 4000 π.Χ πιθανόν στην Μεσοποταμία και είχε ως αποτέλεσμα να κατασκευαστούν πραγματικά μεγάλα πλοία τα οποία είχαν την δυνατότητα να μεταφέρουν διάφορα αγαθά [1]. Έπειτα με την εξέλιξη της τεχνολογίας στα τέλη του 19^{ου} αιώνα ο ατμός παραγόμενος από την καύση του κάρβουνου αντικατέστησε τη δύναμη που παρείχε μέχρι εκείνη την περίοδο ο άνεμος και πλέον τα πλοία στηρίζονταν σε ρυπογόνα ορυκτά καύσιμα. Αργότερα και μέχρι σήμερα, οι μηχανές εσωτερικής καύσης κατέλαβαν την θέση του κάρβουνου και έτσι το πετρέλαιο, το μαζούτ και το φυσικό αέριο χρησιμοποιούνται στην παραγωγή της απαιτούμενης ενέργειας για την κίνηση των πλοίων. Τα ορυκτά αυτά καύσιμα όμως επηρέασαν σε μεγάλο βαθμό το περιβάλλον με τους ρύπους που εκπέμπουν, όπως είναι τα οξείδια του αζώτου, οξείδια του θείου, διοξείδιο του άνθρακα τα οποία συμβάλλουν σημαντικά στη ρύπανση του περιβάλλοντος και στην όξυνση του φαινομένου του θερμοκηπίου [2],[3]. Το 2018, ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός συμφώνησε να μειώσει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από τη διεθνή ναυτιλία τουλάχιστον κατά 50% ως το 2050 και να καταργηθούν το αργότερο έως το 2100. Επίσης, συμφώνησε να μειώσει τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα ανά εργασία μεταφοράς έως 40% το 2030 και 70% το 2050 σε σχέση με το 2008 [4]. Γι' αυτό το λόγο οι άνθρωποι έκαναν και συνεχίζουν να κάνουν ποικίλες μελέτες ώστε να βρουν μία καύσιμη ύλη που να ελαχιστοποιεί τις εκπομπές ρύπων προς την κατεύθυνση της αειφόρου ανάπτυξης.

1.2 Είδη ναυτιλιακών καυσίμων

Βαρύ μαζούτ – Heavy Fuel Oil (HFO)

Το βαρύ μαζούτ είναι χαμηλής ποιότητας πετρελαϊκό καύσιμο το οποίο προέρχεται από την διαδικασία απόσταξης (απομόνωση ενός υγρού με συγκεκριμένο σημείο βρασμού από ένα μείγμα) και πυρόλυσης (χημική διάσπαση οργανικών υλικών με την θέρμανση με απουσία οξυγόνου) αργού πετρελαίου. Το βαρύ μαζούτ έχει το μικρότερο κόστος σε σχέση με τα υπόλοιπα καύσιμα που χρησιμοποιούνται και τροφοδοτεί πολλά από τα μεγαλύτερα πλοία στον κόσμο. Μπορεί να είναι φθηνότερο συγκριτικά με τα άλλα καύσιμα αλλά όχι και το πιο

ευχέριστο διότι απαιτεί ένα σύστημα καθαρισμού προς απομάκρυνση των περιττών στοιχείων (ακαθαρσιών) που αφήνει η χρήση του αλλά και ένα σύστημα θέρμανσης για την μείωση του ιξώδους ώστε να παρέχεται μία αποτελεσματική καύση. Επίσης, η ενέργεια που απαιτείται για την παροχή του καυσίμου στον κινητήρα είναι υψηλή καθώς και ο χώρος και το βάρος των συστημάτων θέρμανσης και επεξεργασίας του HFO περιορίζουν την χρήση του σε πλοία μικρότερου μεγέθους. Επιπροσθέτως, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε θείο, οι εκπομπές θείου από την καύση του μαζούτ είναι αρκετά υψηλότερες από αυτές που υποδεικνύουν τα πρότυπα εκπομπών επομένως γίνεται ακόμα δυσκολότερη η χρήση του [5],[6].



Σχήμα 1.1: Βαρύ μαζούτ – Heavy Fuel Oil (HFO) [7].

Καύσιμο Ντίζελ – Marine Diesel Oil (MDO)

Το MDO παρασκευάζεται μέσω καταλυτικής πυρόλυσης στο διυλιστήριο. Η λειτουργία καταλυτικής πυρόλυσης σπάζει μεγάλα μόρια σε μικρότερα. Συμβαίνει σε υψηλή θερμοκρασία και με την χρήση κατάλληλου καταλύτη. Σκοπός της πυρόλυσης είναι να μειώσει την ποσότητα υπολειπόμενου λαδιού που παράγεται στην απόσταξη αργού πετρελαίου και να αυξήσει την απόδοση πολύτιμων μεσαίων αποσταγμάτων (πετρέλαιο θέρμανσης και ντίζελ) από το διυλιστήριο. Η περιεκτικότητά του σε θείο είναι χαμηλότερη από αυτή του μαζούτ και η καύση του είναι καθαρότερη. Χρησιμοποιείται ευρέως από κινητήρες πετρελαίου μεσαίας ταχύτητας και μεσαίας προς υψηλής ταχύτητας. Επίσης χρησιμοποιείται στον μεγαλύτερο κινητήρα πρόωσης χαμηλής και μεσαίας ταχύτητας που καίει συνήθως υπολειπόμενο καύσιμο. Το MDO έχει στοχοποιηθεί για την ποσότητα του θείου που περιέχει γι' αυτό και αρκετές χώρες και οργανισμοί θέσπισαν κανονισμούς και νόμους για τη χρήση του. Λόγω της χαμηλότερης τιμής σε σύγκριση με τα πιο εξευγενισμένα καύσιμα, το καύσιμο ντίζελ προτιμάται ιδιαίτερα από τη ναυτιλιακή βιομηχανία. Το κόστος του MDO όμως θεωρείται υψηλό λόγω των συστημάτων επεξεργασίας που απαιτεί [5],[6],[8].



Σχήμα 1.2: Καύσιμο Ντίζελ – Marine Diesel Oil (MDO) [9].

Φυσικό αέριο – Natural Gas

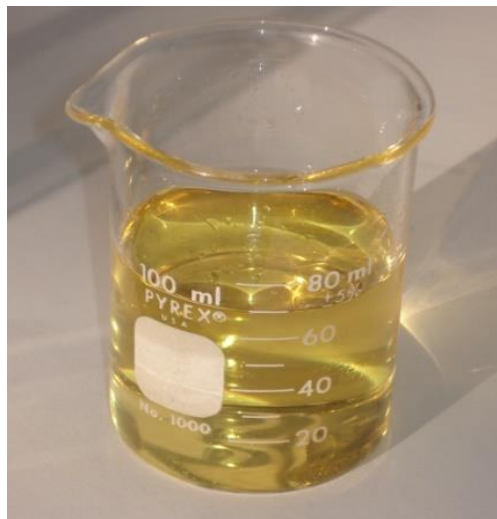
Το φυσικό αέριο είναι ένα αέριο μείγμα κορεσμένων υδρογονανθράκων με μικρό αριθμό ατόμων άνθρακα. Τα συστατικά του φυσικού αερίου είναι το μεθάνιο – CH_4 (70-90 % κατ'όγκο σύσταση), το αιθάνιο – C_2H_6 (5-15 % κατ'όγκο σύσταση), το προπάνιο – C_3H_8 και το βουτάνιο – C_4H_{10} (λιγότερο από 5% κατ'όγκο σύσταση) καθώς και μικροποσότητες διοξειδίου του άνθρακα – CO_2 , αζώτου – N_2 , υδρογόνου – H_2 , ηλίου – He και υδρόθειου – H_2S . Το φυσικό αέριο είναι, μέχρι και σήμερα, ένα από τα πιο δημοφιλή καύσιμα πλοίων και αυτό οφείλεται στην καθαρή καύση του λόγω των χαρακτηριστικών του και στους ελάχιστους ρύπους διοξειδίου του άνθρακα που εκπέμπει συγκριτικά με άλλα ορυκτά καύσιμα. Επιπλέον, παράγει λιγότερα οξείδια του θείου (SO_x) και οξείδια του αζώτου (NO_x) και άλλα αιωρούμενα σωματίδια από τα προαναφερθέντα καύσιμα. Το φυσικό αέριο λόγω της μεταχείρισης που πρέπει να υποστεί περιορίζει τους μηχανικούς στον σχεδιασμό των εγκαταστάσεων αποθήκευσης και των σωληνώσεων διότι πρέπει να αποθηκευτεί ως υγρό υπό πίεση και στην συνέχεια να θερμανθεί σε αέριο πριν την καύση του ώστε να υλοποιηθεί μία αποτελεσματική καύση [6],[10].



Σχήμα 1.3: Φυσικό αέριο – Natural Gas [11].

Βιοντίζελ – Biodiesel

Το βιοντίζελ είναι ένα εναλλακτικό, καθαρό καύσιμο παρόμοιο με το ντίζελ απλά δεν περιέχει προϊόντα πετρελαίου. Δημιουργείται μέσω μίας χημικής αντίδρασης που ονομάζεται εστεροποίηση, η οποία διαχωρίζει τη γλυκερίνη από το λίπος. Η διαδικασία αυτή με την παρουσία αλκοόλης εμφανίζει τους μεθυλεστέρες οι οποίοι συνήθως ονομάζονται βιοντίζελ. Το βιοντίζελ έχει χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο λόγω της περιεκτικότητάς του σε οξυγόνο με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η απόδοση και η κατανάλωσή του. Επίσης μπορεί να εκπέμπει υψηλότερα επίπεδα NO_x , τα οποία ενδέχεται να ξεπερνούν το επιτρεπόμενο όριο. Επιπλέον, το βιοντίζελ έχει χαμηλότερη σταθερότητα οξείδωσης από το ντίζελ και προσφέρει ευνοϊκές συνθήκες για βακτηριακή ανάπτυξη, επομένως οι εφαρμογές που έχουν χαμηλή ζήτηση καυσίμου δεν θα πρέπει να χρησιμοποιήσουν βιοντίζελ. Ακόμη, η απώλεια σε ισχύ κατά τη χρήση καθαρού βιοκαυσίμου είναι 5 – 7 %. Τέλος, τονίζεται ότι προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας γι' αυτό και είναι αρκετά φιλικό προς το περιβάλλον [6],[12].



Σχήμα 1.4: Βιοντίζελ – Biodiesel [12].

Σύμφωνα με νέες μελέτες η αμμωνία (NH_3) έρχεται να κατακτήσει μία θέση στην κατάταξη των παραπάνω ναυτιλιακών καυσίμων αφού έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να λειτουργήσει ως εναλλακτικό καύσιμο στον τομέα της ναυτιλίας.

1.3 Η αμμωνία ως εναλλακτικό καύσιμο

Ιστορία

Οι Ρωμαίοι ονόμασαν *sal ammoniacus* (ελληνική μετάφραση: «άλας αμμωνιακό») τα κοιτάσματα χλωριούχου αμμωνίου που συνέλεξαν κοντά στο Ναό του Άμμωνα, στην αρχαία Λιβύη, εξαιτίας της γειτνίασης των κοιτασμάτων αυτών με το ναό. (Αρκετά) άλατα του αμμωνίου είχαν γίνει γνωστά από τις πολύ πρώιμες εποχές. Έτσι, ο όρος *ammoniacus sal* εμφανίζεται σε

γραπτά του Πλίνιου, παρόλο που (αυτός) ο γνωστός όρος δεν ήταν ταυτόσημος με τον πιο σύγχρονο όρο *sal-ammoniac*, που αναφέρεται ειδικά στο χλωριούχο αμμώνιο.

Με τη μορφή του *sal-ammoniac*, η αμμωνία ήταν σημαντική για τους Μουσουλμάνους αλχημιστές των αρχών του 8^{ου} αιώνα. Η παλαιότερη (γνωστή) αναφορά έγινε από τον Πέρση χημικό και αλχημιστή Τζαμπίρ Ιμπν Χαγιάν, και στους Ευρωπαίους αλχημιστές από το 13^ο αιώνα (τουλάχιστον), αφού αναφέρθηκε από τον Αλβέρτο το Μέγα. Χρησιμοποιούνταν ακόμα από τους βαφείς του Μεσαίωνα με τη μορφή της ουρίας που έχει υποστεί ζύμωση, για την αλλαγή του χρώματος σε φυτικής προέλευσης βαφές. Το 15^ο αιώνα, ο Βασίλειος Βαλεντίνο, έδειξε ότι η αμμωνία μπορεί να ληφθεί με την επίδραση βάσης σε *sal-ammoniac*, δηλαδή σε χλωριούχο αμμώνιο. Αργότερα, όταν το *sal-ammoniac* λαμβανόταν με απόσταξη οπλών και κεράτων από βόδια, και εξουδετέρωση του έτσι παραγόμενου ανθρακικού αμμωνίου με υδροχλωρικό οξύ, η αμμωνία ονομάστηκε *spirit of hartshorn* (ελληνική κατά λέξη μετάφραση: «πνεύμα της καρδιάς του κεράτου»).

Η αέρια (άνυδρη) αμμωνία απομονώθηκε για πρώτη φορά το 1774 από τον Τζόζεφ Πρίστλεϊ, που την ονόμασε *alkaline air* (ελληνική κατά λέξη μετάφραση: «αλκαλικός αέρας»). Το 1785, ο Κλωντ Λουί Μπερτολέ εξακρίβωσε τη σύνθεση της αμμωνίας.

Πριν την αρχή του Α΄ Παγκοσμίου Πολέμου, η περισσότερη αμμωνία παράγονταν με ξηρή απόσταξη αζωτούχων φυτικών και ζωικών αποβλήτων, που συμπεριλάμβαναν κοπριά καμήλας, από τα οποία λαμβάνονταν νιτρώδες οξύ και νιτρώδη άλατα, τα οποία ανήγαγαν με χρήση υδρογόνου. Επιπρόσθετα παράγονταν με απόσταξη γαιάνθρακα, καθώς και με την αποσύνθεση αμμωνιακών αλάτων από υδροξείδια αλκαλίων (κυρίως από υδροξείδιο του νατρίου) ή και ασβεστόνερο (που περιέχει οξείδιο του ασβεστίου). Συνήθως, το άλας του αμμωνίου που χρησιμοποιούνταν ήταν το χλωριούχο αμμώνιο (*sal-ammoniac*, στα λατινικά) [13].

Η πρώτη χημική ένωση της αμμωνίας έγινε το 1823 μέσω χημικής αντίδρασης αέρα (αζώτου) και υδρογόνου. Η πρώτη παραγωγή αμμωνίας για εμπορικούς λόγους πραγματοποιήθηκε το 1913. Στην σημερινή εποχή, χρησιμοποιούνται περίπου δύο δισεκατομμύρια μετρικοί τόνοι αμμωνίας σε όλο τον κόσμο. Από το ποσό αυτό κατ'έκτιμηση το 5% παράγεται από την ανθρωπινή δραστηριότητα και περίπου δέκα οχτώ εκατομμύρια μετρικοί τόνοι αμμωνίας παράγονται ετησίως στη Βόρεια Αμερική και από αυτό το ποσό λιγότερο από 2% χρησιμοποιείται για ψύξη. Η αμμωνία είναι ιδιαίτερα γνωστή στους ανθρώπους διότι πολλά οικιακά και βιομηχανικά καθαριστικά προϊόντα την περιέχουν λόγω του ότι διαλύει αποτελεσματικά τα άλατα. Επίσης είναι ιδιαίτερα γνωστή λόγω της εφαρμογής της στα χωράφια ως λίπασμα για τις καλλιέργειες, για το γκαζόν και για τα φυτά. Σε μορφή αερίου η αμμωνία μπορεί να διαλυθεί στο νερό και το είδος αυτό ονομάζεται υγρή αμμωνία ή υδατική αμμωνία. Αντίστροφα, μόλις η υγρή αμμωνία εκτεθεί στον αέρα μετατρέπεται γρήγορα σε αέριο. Η αμμωνία χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες ως λίπασμα αλλά και ως ψυκτικό [13],[14].

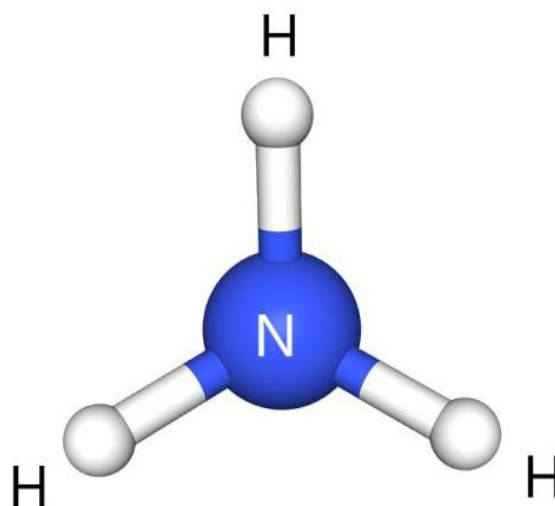
Αμμωνία – Ammonia (NH₃)

Η αμμωνία είναι μια χημική ένωση που αποτελείται από τα εξής, ομοιοπολικά συνδεδεμένα, αέρια στοιχεία:

- 1) Άζωτο (~82% βάσει αναλογίας βάρους σε σύγκριση με το υδρογόνο)
- 2) Υδρογόνο (συγκεκριμένα από τρία άτομα υδρογόνου ~ 18% βάσει αναλογίας βάρους σε σύγκριση με το άζωτο)

Χαρακτηρίζεται επίσης ως άχρωμο αέριο ή συμπιεσμένο υγρό με έντονη οσμή. Είναι αρκετά τοξική και δημιουργεί πρόβλημα στους ανθρώπους μέσω της εισπνοής, κατάποσης και επαφής με το δέρμα [13],[14].

Η δομή της αμμωνίας παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα :



Σχήμα 1.5: Δομή αμμωνίας – Structure of ammonia [15].

Υπάρχει μία σειρά διαφορετικών επιλογών καυσίμων των πλοίων με διαφορετικά χαρακτηριστικά όπως για παράδειγμα, η διαθεσιμότητα, η ενεργειακή πυκνότητα, τεχνική ωριμότητα, κόστος και περιβαλλοντικές επιπτώσεις [6]. Τα τελευταία χρόνια, η αμμωνία έχει προταθεί ως πιθανό καύσιμο πλοίων όπου μπορεί να πετύχει σημαντική μείωση εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στην ναυτιλία δεδομένου ότι είναι ένα μόριο χωρίς άνθρακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΜΜΩΝΙΑΣ

Η διαδικασία της παραγωγής του αζώτου και του υδρογόνου τονίζονται σε αυτό το κεφάλαιο. Επιπροσθέτως, γίνεται ανάλυση της σύνθεσης των στοιχείων αυτών για την παραγωγή αμμωνίας και έπειτα περιγράφεται η φάση της αποθήκευσης της παραγόμενης αμμωνίας.

Η αμμωνία παράγεται από άζωτο και υδρογόνο και μπορεί να συμβάλει σε χαμηλές κλιματικές επιπτώσεις εάν παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Παρακάτω αναφέρεται η παραγωγή τόσο του αζώτου όσο και του υδρογόνου και βέβαια η σύνθεση τους ώστε να παραχθεί η αμμωνία.

2.1 Παραγωγή αζώτου

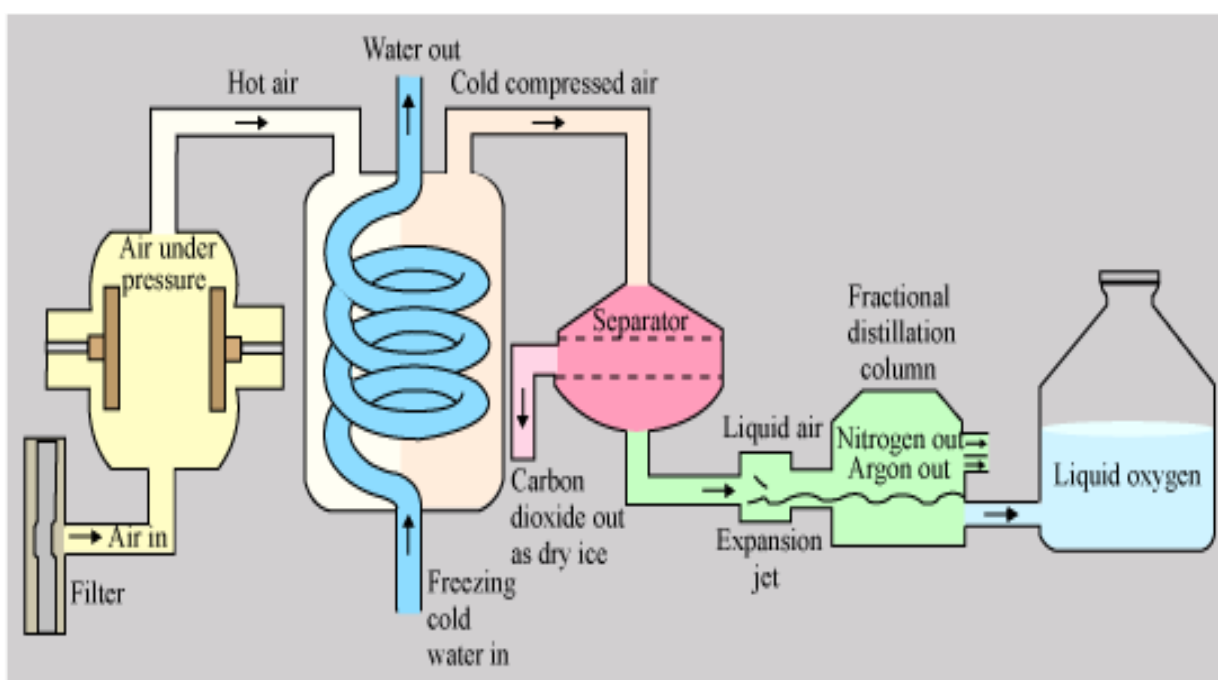
Το άζωτο (N) είναι ένα συνηθισμένο χημικό στοιχείο διότι κατατάσσεται στην πέμπτη θέση με τα πιο διαδεδομένα στοιχεία του σύμπαντος. Ανακαλύφθηκε το 1772 ως ένα διαχωρίσιμο συστατικό του ατμοσφαιρικού αέρα από τον Ντάνιελ Ράδερφορντ. Στη διατομική του αλλομορφή, όταν δηλαδή αποτελείται από 2 άτομα αζώτου ("διάζωτο" : N_2), σε θερμοκρασία 25 °C και πίεση 1 atm είναι άχρωμο, άγευστο, άοσμο και διαφανές αέριο. Αποτελεί κατά προσέγγιση το 77% της ατμόσφαιρας της Γης επομένως υπάρχει αφθονία του χημικού αυτού στοιχείου στον πλανήτη μας [16].

Όσον αφορά την παραγωγή του, το άζωτο παρασκευάζεται κυρίως με κλασματική απόσταξη υγροποιημένου αέρα, δηλαδή διαχωρισμός του αέρα στα συστατικά του και αποστάζει πρώτο λόγω του χαμηλού σημείου βρασμού που έχει σε σχέση με το οξυγόνο. Η μέθοδος της κλασματικής απόσταξης υγροποιημένου αέρα ξεκινάει με τον αέρα όπου φιλτράρεται ώστε να απομακρυνθούν τυχών σωματίδια και στην συνέχεια συμπιέζεται σε πίεση περίπου ίση με 5.3 bar ή ~ 5.23 atm. Έπειτα μετατρέπονται τα ίχνη υδρογονανθράκων σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό μέσα στον οξειδωτικό θάλαμο και επιπρόσθετα ο αέρας περνάει από ένα διαχωριστή νερού όπου μέρος του νερού απομακρύνεται ενώ το υπόλοιπο νερό και το διοξείδιο του άνθρακα διαχωρίζονται σε στερεά μορφή σε έναν εναλλάκτη θερμότητας ο οποίος μειώνει τη θερμοκρασία του αέρα στους -168 °C σε πίεση 5 bar ή ~ 4.93 atm. Τέλος ο αέρας ψύχεται από μια βαλβίδα εκτόνωσης και εισέρχεται στη στήλη κλασματικής απόσταξης, η οποία έχει ύψος περίπου 30 μέτρα, με αποτέλεσμα να απομακρύνεται το πιο πτητικό άζωτο ως αέριο από την κορυφή της στήλης και το οξυγόνο από τη βάση ως υγρό με μικροποσότητες αργού. Το αέριο άζωτο, που απομακρύνθηκε από τον υγροποιημένο αέρα, ψύχεται και μετά υγροποιείται ώστε να είναι εμπορεύσιμο. Οι εμπορικές αυτές εγκαταστάσεις έχουν σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να παράγουν εκατοντάδες ή χιλιάδες τόνους αερίων την ημέρα [16],[17],[18],[19].



Σχήμα 2.1: Κλασματικές στήλες απόσταξης [20].

Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται όλη η λειτουργία του συστήματος κλασματικής απόσταξης υγροποιημένου αέρα.



Σχήμα 2.2: Διαδικασία κλασματικής απόσταξης υγροποιημένου αέρα [21].

2.2 Παραγωγή υδρογόνου

Το υδρογόνο (H) είναι ένα αμέταλλο χημικό στοιχείο το οποίο είναι και το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο με ατομική μάζα 1,007947 amu. Το υδρογόνο στην μονοατομική του αλλομορφή (H₁) είναι η πιο άφθονη χημική ουσία στο σύμπαν. Το 1671, ο Ρόμπερτ Μπόιλ το ανακάλυψε εκ νέου και περιέγραψε την αντίδραση ρινισμάτων σιδήρου και διαλυμάτων οξέων, που κατέληγαν στην παραγωγή αέριου υδρογόνου. Το 1766, ο Χένρι Κάβεντις ήταν ο πρώτος που αναγνώρισε το παραγόμενο υδρογόνο ως ξεχωριστό χημικό στοιχείο. Το 1783, ο Αντουάν Λαβουαζιέ ονόμασε το νέο χημικό στοιχείο «υδρογόνο» (από τις ελληνικές λέξεις «ϋδρω» και «γενής»).

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί με ποικίλους τρόπους (αναμόρφωση με ατμό σε μεθάνιο, μερική οξείδωση του μεθανίου), αλλά η πιο οικονομική και εμπορική διεργασία είναι αυτή της αφαίρεσης υδρογόνου από υδρογονάνθρακες. Το βιομηχανικό υδρογόνο παράγεται κατά κύριο λόγο μέσω αναμόρφωσης με ατμό σε φυσικό αέριο. Δηλαδή, ατμός αντιδρά με το μεθάνιο (CH₄) που είναι κύριο συστατικό του φυσικού αερίου και το αποτέλεσμα της αντίδρασης είναι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και το υδρογόνο (H₂).

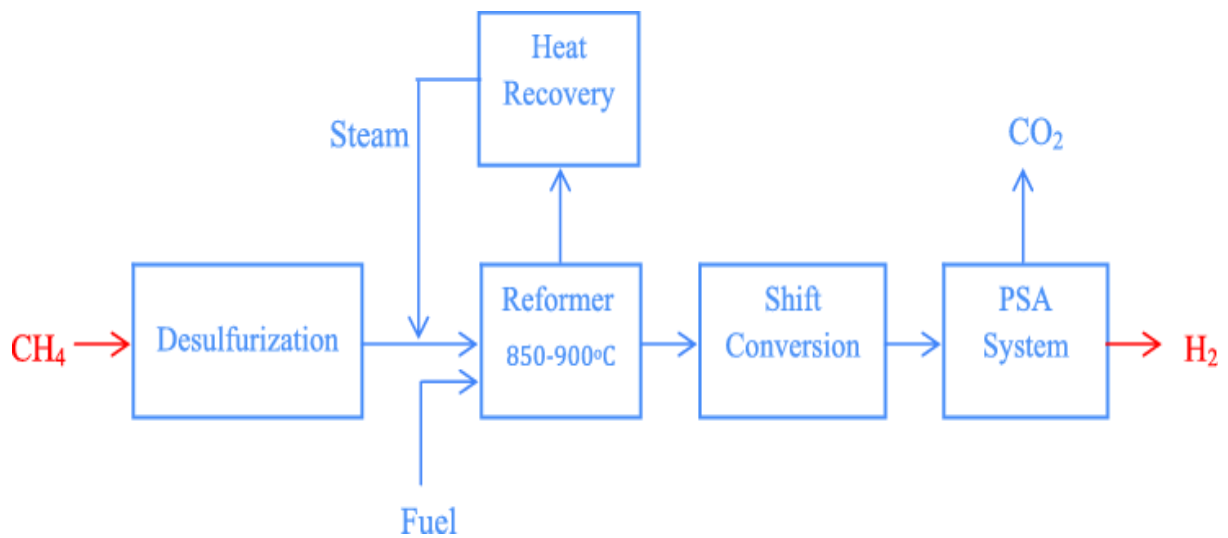
Η αντίδραση είναι η εξής : $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (Η αντίδραση πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες εύρους 700-1000 °C) και ο καταλύτης που χρησιμοποιείται στην αντίδραση αυτή είναι καταλύτης οξειδίου του νικελίου – οξειδίου του αργιλίου [22].

Η διαδικασία της αναμόρφωσης με ατμό σε φυσικό αέριο ξεκινάει με το μεθάνιο να αντιδρά με ατμό υπό πίεση 3-25 bar παρουσία καταλύτη για την παραγωγή υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα και μικροποσότητα διοξειδίου του άνθρακα. Η αναμόρφωση με ατμό είναι ενδοθερμική διαδικασία, δηλαδή θα πρέπει το σύστημα να δέχεται θερμότητα ώστε να προχωρήσει ομαλά η αντίδραση. Στη συνέχεια, μέσω της “αντίδρασης μετατόπισης νερού – αερίου”, το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με τον ατμό χρησιμοποιώντας έναν καταλύτη για την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και περισσότερο υδρογόνου. Στην τελική φάση της διαδικασίας που ονομάζεται “προσφόρηση ταλάντευσης πίεσης” το διοξείδιο του άνθρακα και άλλες ακαθαρσίες απομακρύνονται από τη ροή του αερίου, αφήνοντας πίσω του καθαρό υδρογόνο [23].



Σχήμα 2.3: Βιομηχανική μονάδα αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό [23].

Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται τα στάδια αναμόρφωσης φυσικού αερίου με ατμό.

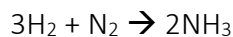


Σχήμα 2.4: Διαδικασία αναμόρφωσης φυσικού αερίου (μεθάνιο) με ατμό [24].

2.3 Σύνθεση αμμωνίας

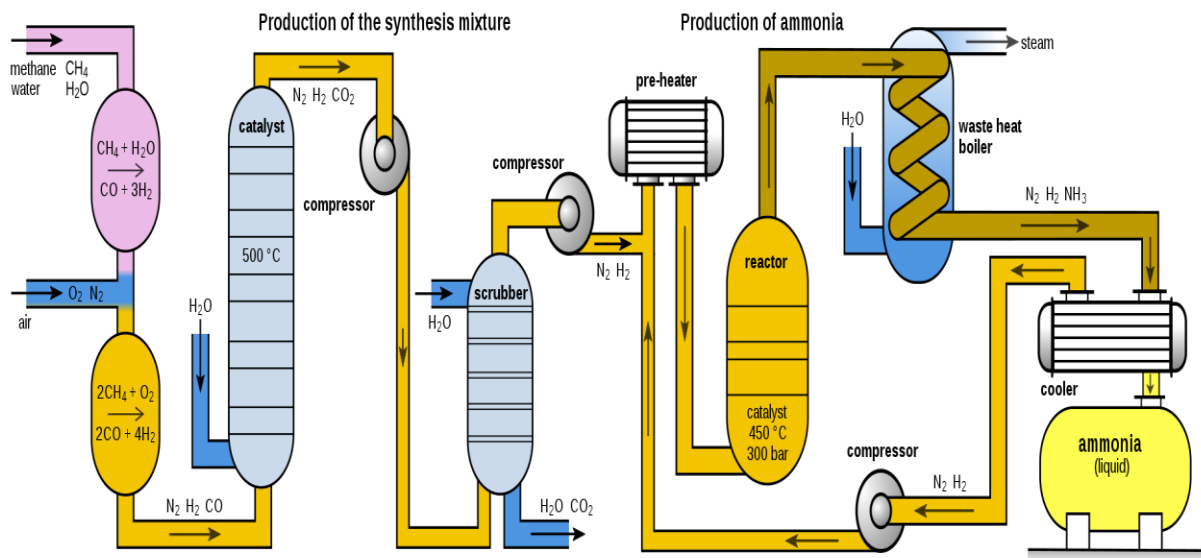
Για την παραγωγή της αμμωνίας είναι απαραίτητο να αντιδράσουν και να ενωθούν τα στοιχεία από τα οποία αποτελείται. Το άζωτο και το υδρογόνο με την ευρέως εμπορική διαδικασία που ονομάζεται Haber – Bosch process καταλήγουν να αντιδράσουν μεταξύ τους και να παραχθεί η αμμωνία.

Η διαδικασία Haber – Bosch είναι η εξής:

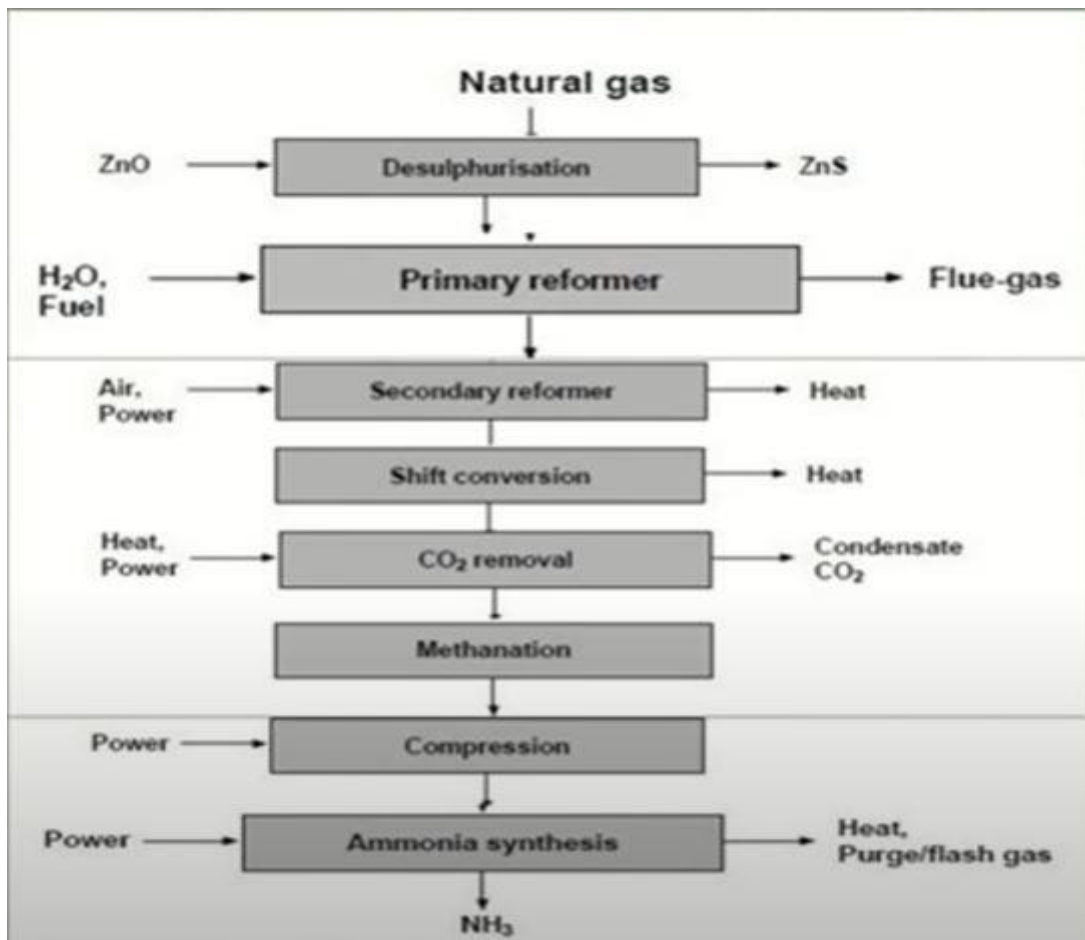


Η παραπάνω αντίδραση επιτυγχάνεται με παρουσία καταλύτη, ο οποίος κατά κύριο λόγο αποτελείται από σίδηρο. Συγκεκριμένα, αποτελείται από λεπτότατα διασπαρμένο σίδηρο σε φορέα οξειδίου του σιδήρου που περιέχει προωθητές, όπως οξείδια αργιλίου, οξείδια ασβεστίου, οξείδια καλίου, μολυβδαίνιο, υδροξείδιο καλίου και οξείδιο μαγνησίου.

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνονται όλα τα στάδια της διαδικασίας Haber – Bosch:



Σχήμα 2.5: Διαδικασία Haber – Bosch [26].



Σχήμα 2.6: Στάδια της παραγωγής αμμωνίας [26].

Βήμα – βήμα τα στάδια της διαδικασίας παραγωγής αμμωνίας:

1) Desulphurization ή αλλιώς αποθειοποίηση. Το μεθάνιο περιέχει μικροποσότητες οξειδίων του θείου και υδρόθειου το οποίο είναι δηλητηριώδες, εύφλεκτο και εκρηκτικό. Μέσω της αποθειοποίησης απομακρύνεται από το μεθάνιο το υδρόθειο και τα οξείδια του θείου. Η αντίδραση που πραγματοποιείται στην διαδικασία της αποθειοποίησης είναι:



Ουσιαστικά στην αντίδραση αυτή το υδρόθειο απομακρύνεται με απορρόφηση από οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) και ως αποτέλεσμα της αντίδρασης παράγονται θειούχος ψευδάργυρος (ZnS) και νερό (H₂O).

2) Primary reformer ή αρχικός / κύριος αναμορφωτής. Είναι η φάση στην οποία παράγεται το υδρογόνο όπως είχε αναφερθεί στο υποκεφάλαιο 2.2.

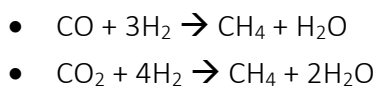
3) Secondary reformer ή δευτερεύων αναμορφωτής. Όπως προαναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 2.1 στο συγκεκριμένο αναμορφωτή υλοποιείται η παραγωγή του αζώτου αλλά γίνεται και συμπληρωματική αντίδραση από το μεθάνιο που δεν είχε αντιδράσει στον αρχικό αναμορφωτή ώστε να δώσει επιπλέον υδρογόνο για την τελική αντίδραση της παραγωγής αμμωνίας.

4) Shift conversion ή αντίδραση μετατόπισης νερού – αερίου. Το αέριο από τον δευτερεύων αναμορφωτή περιέχει 12 με 15% οξείδιο του άνθρακα. Έτσι λοιπόν για να γίνει διαχειρίσιμο το οξείδιο του άνθρακα εισέρχεται μέσα σε κλίνη καταλύτη οξειδίου του σιδήρου ή οξειδίου του χρωμίου περίπου στους 400 ° C ώστε να πραγματοποιηθεί η εξής αντίδραση:



5) CO₂ removal ή αφαίρεση διοξειδίου του άνθρακα. Το διοξείδιο του άνθρακα που παράχθηκε από την παραπάνω αντίδραση στην συνέχεια απομακρύνεται από το σύστημα μαζί με νερό όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5 από απορρόφηση σε υδατικά διαλύματα αιθανολαμίνης.

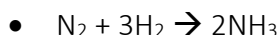
6) Methanation ή μεθανοποίηση. Παρότι που μεσολάβησε η διαδικασία της αφαίρεσης διοξειδίου του άνθρακα και η αντίδραση μετατόπισης νερού - αερίου, υπάρχουν ακόμα κάποια υπολείματα διοξειδίου του άνθρακα και οξειδίου του άνθρακα που δεν αφαιρέθηκαν ή δεν αντέδρασαν αντίστοιχα. Μέσω της μεθανοποίησης λοιπόν τα υπολείματα αυτά αντιδρούν με το υδρογόνο και δίνουν ως αποτέλεσμα μεθάνιο και νερό. Γίνεται ουσιαστικά μία ανακύκλωση με αποτέλεσμα την αρχική πρώτη ύλη, το μεθάνιο. Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται σε αντιδραστήρα γεμάτο με καταλύτη σιδήρου στους 300 ° C. Οι αντιδράσεις είναι οι εξής:



7) Compression ή συμπίεση. Το αέριο σύνθεσης που αποτελείται από άζωτο και υδρογόνο συμπιέζεται ώστε να περάσει στην συνέχεια στο τελικό στάδιο της σύνθεσης της αμμωνίας.

8) Ammonia synthesis ή σύνθεση – παραγωγή αμμωνίας. Τέλος, το συμπιεσμένο αέριο σύνθεσης αντιδρά με καταλύτη σιδήρου σε πίεση μεταξύ 98.7 – 246.7 atm και σε θερμοκρασίες

μεταξύ 350 – 550 °C ώστε τελικά να παραχθεί η αμμωνία με την αντίδραση που αναφέρθηκε στην αρχή του υποκεφαλαίου 2.3 η οποία είναι:



Λόγω των δυσμενών συνθηκών ισορροπίας (αρχή Le Chatelier) μόνο το 20 - 30 % του αερίου σύνθεσης αντιδρά με τον καταλύτη στον αντιδραστήρα [26].

Με λίγα λόγια...

Η διαδικασία αυτή λοιπόν ξεκινάει με την παραγωγή του υδρογόνου (αναμόρφωση με ατμό) ώστε να σχηματιστεί μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Για να αυξηθεί η απόδοση του υδρογόνου, το εναπομείναν αέριο μεθάνιο (από την πρώτη αναμόρφωση) μετατρέπεται με την βοήθεια οξυγόνου σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα (δεύτερη αναμόρφωση). Επίσης το απαιτούμενο άζωτο προστίθεται σε αυτό το μείγμα αερίων. Σε τρίτη φάση, το μονοξείδιο του άνθρακα οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα μέσα από μία διαδικασία που ονομάζεται αντίδραση μετατόπισης αερίου νερού. Μετ' έπειτα, το προαναφερόμενο μείγμα συμπιέζεται μέσω ενός turbo συμπιεστή και περνάει στην διαδικασία του καθαρισμού όπου εκεί γίνεται πλύση του μείγματος αερίου με μονοαιθανολαμίνη ή διαιθανολαμίνη ή με ανθρακικό κάλιο [26],[61] και αφαιρεί από το μείγμα το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο συνεχίζει την πορεία του περιλαμβάνοντας άζωτο και υδρογόνο. Επίσης το μείγμα εξακολουθεί να περιέχει οξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα (τα οποία περνούν από την διαδικασία της μεθανοποίησης για να ανακυκλωθούν), και ευγενή αέρια όπως αργόν, τα οποία όμως είναι αδρανή. Στην συνέχεια λοιπόν, το άζωτο και το υδρογόνο συμπιέζονται σε λειτουργία πίεσης από στροβιλοσυμπιεστές. Η προκύπτουσα θερμότητα συμπίεσης διαχέεται από προθερμαντήρα ώστε να αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης. Έπειτα, το μείγμα αντιδράει με τον καταλύτη σιδήρου στον αντιδραστήρα και συνεχίζει στον εναλλάκτη θερμότητας όπου ψύχεται στους 450 βαθμούς Κελσίου χρησιμοποιώντας νερό, τροφοδοτούμενα αέρια και άλλα ρεύματα διεργασίας. Τέλος, η αμμωνία που έχει παραχθεί, συμπικνώνεται και διαχωρίζεται σε έναν διαχωριστή πίεσης. Ωστόσο, από την διαδικασία αυτή υπάρχει ακόμα άζωτο και υδρογόνο τα οποία δεν έχουν αντιδράσει. Γι' αυτό το λόγο, τα δύο αυτά στοιχεία συμπιέζονται πάλι από έναν συμπιεστή αερίου, συμπληρώνονται με φρέσκο αέριο και τροφοδοτούνται ξανά στον αντιδραστήρα [25],[27],[28],[29].

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή της αμμωνίας είναι :

- Φυσικό αέριο
- Βαρύ μαζούτ
- Άνθρακας
- Νάφθα¹

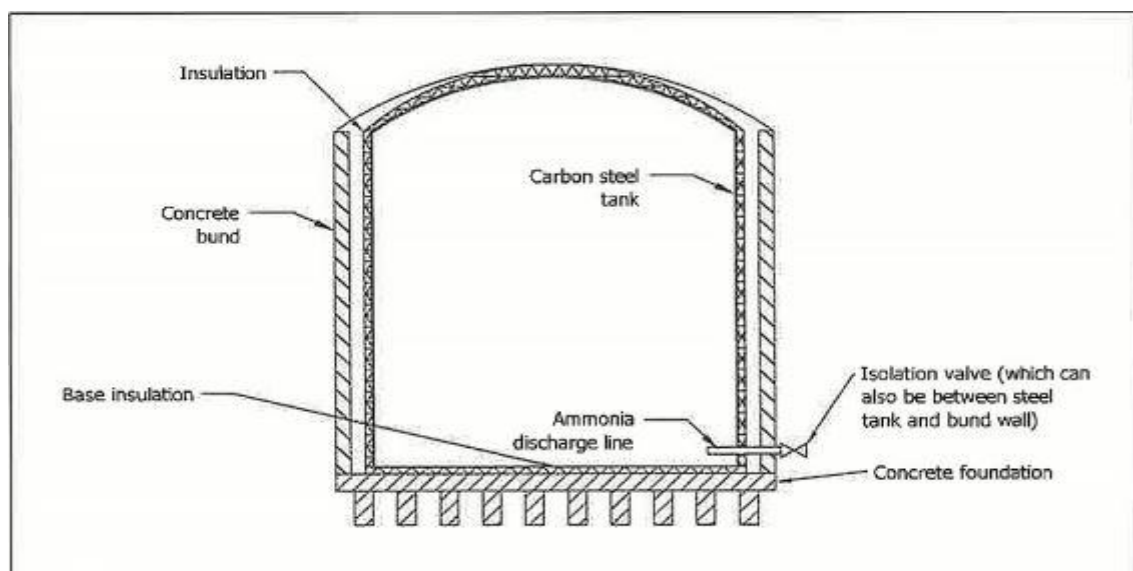
¹Η νάφθα είναι ένα ενδιάμεσο προϊόν διύλισης του πετρελαίου. Είναι ουσιαστικά το κλάσμα της απόσταξης του αργού πετρελαίου που βρίσκεται μεταξύ βενζίνης και κηροζίνης [55],[56].

2.4 Αποθήκευση αμμωνίας

Η αποθήκευση της αμμωνίας σε υγρή μορφή γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό υψηλή πίεση είτε στους -33°C υπό ατμοσφαιρική πίεση.

Στην Ευρώπη, οι κύριοι τύποι ατμοσφαιρικών δεξαμενών που λειτουργούν στους -33°C είναι οι εξής:

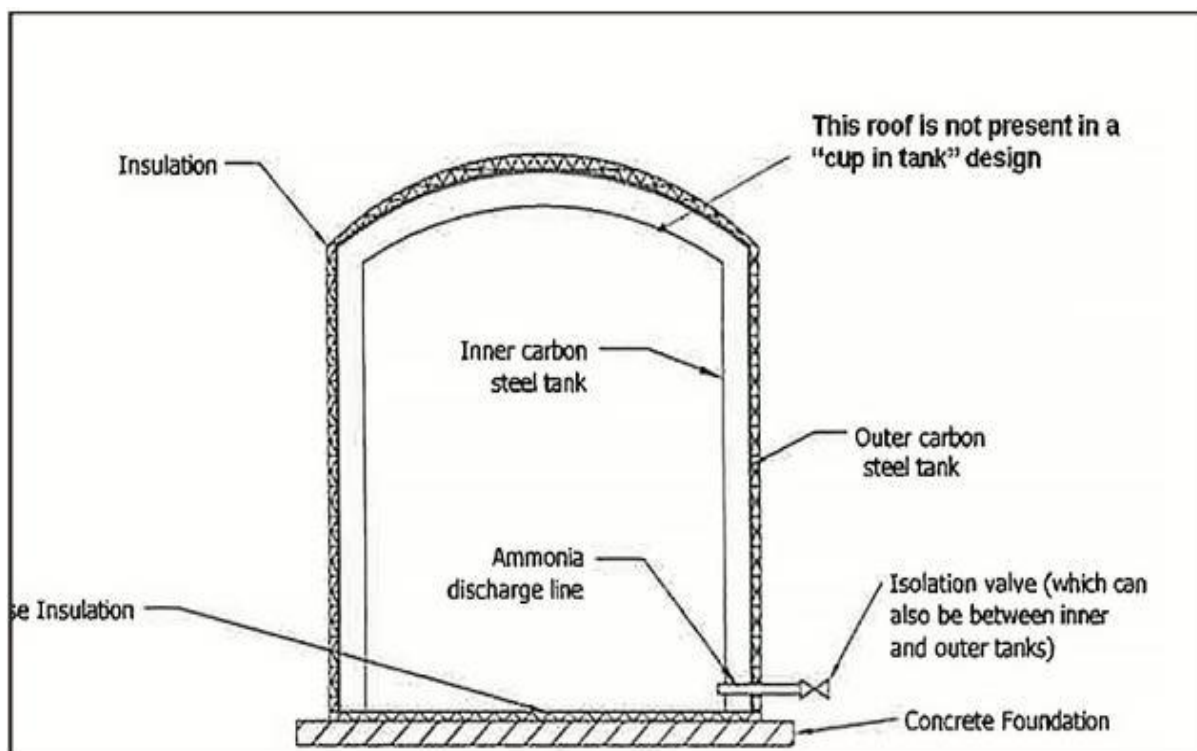
- Δεξαμενή χάλυβα με τσιμεντένιο τοίχο πλήρους ύψους κοντά σε αυτό, με χωρητικότητα τέτοια ώστε να καλύπτει πλήρως το περιεχόμενο της δεξαμενής και το περιεχόμενο ανάμεσα στο κενό που υπάρχει μεταξύ δεξαμενής και τοίχου, με αδιαπέραστο κάλυμμα δαπέδου και οροφής. (Σχήμα 2.7 - Σχήμα 2.8)
- Χαλύβδινη δεξαμενή που στεγάζεται σε άλλη δεξαμενή χάλυβα για να περιέχει όλο το περιεχόμενο της δεξαμενής, με μονή οροφή ή με ανεξάρτητες οροφές. (Σχήμα 2.9 – Σχήμα 2.10)
- Χαλύβδινη δεξαμενή με τσιμεντένιο τοίχος μερικού ύψους με αδιαπέραστο δάπεδο στην περιοχή όπου βρίσκεται η δεξαμενή, χωρίς οροφή. (Σχήμα 2.11 – Σχήμα 2.12)
- Χαλύβδινη δεξαμενή με ανάχωμα γης ώστε να περιέχει όλο το περιεχόμενο της δεξαμενής, χωρίς οροφή ανάμεσα στη δεξαμενή και στο ανάχωμα. (Σχήμα 2.13 – Σχήμα 2.14)
- Μονή χαλύβδινη δεξαμενή χωρίς συγκράτηση ή περιοχή συγκράτησης. (Σχήμα 2.15 – Σχήμα 2.16)



Σχήμα 2.7: Δεξαμενή πλήρους ύψους με τσιμεντένιο τοίχο [30].



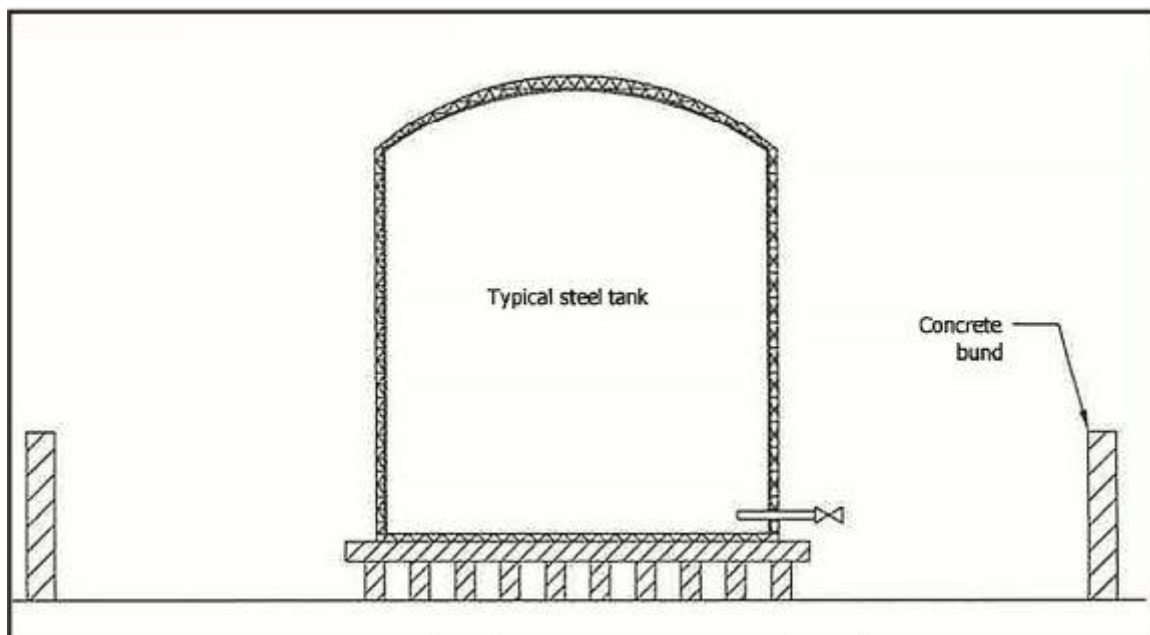
Σχήμα 2.8: Δεξαμενή πλήρους ύψους με τσιμεντένιο τοίχο [30].



Σχήμα 2.9: Δεξαμενή που στεγάζεται σε άλλη δεξαμενή με ανεξάρτητες οροφές [30].



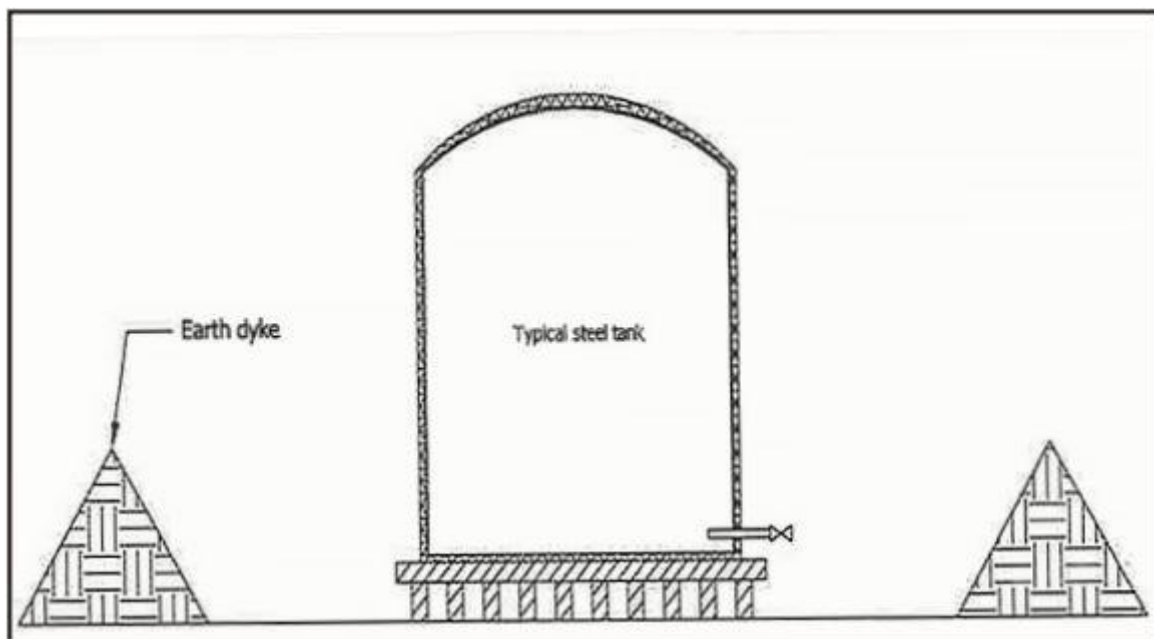
Σχήμα 2.10: Δεξαμενή που στεγάζεται σε άλλη δεξαμενή με ανεξάρτητες οροφές [30].



Σχήμα 2.11: Δεξαμενή με τσιμεντένιο τοίχο μερικού ύψους [30].



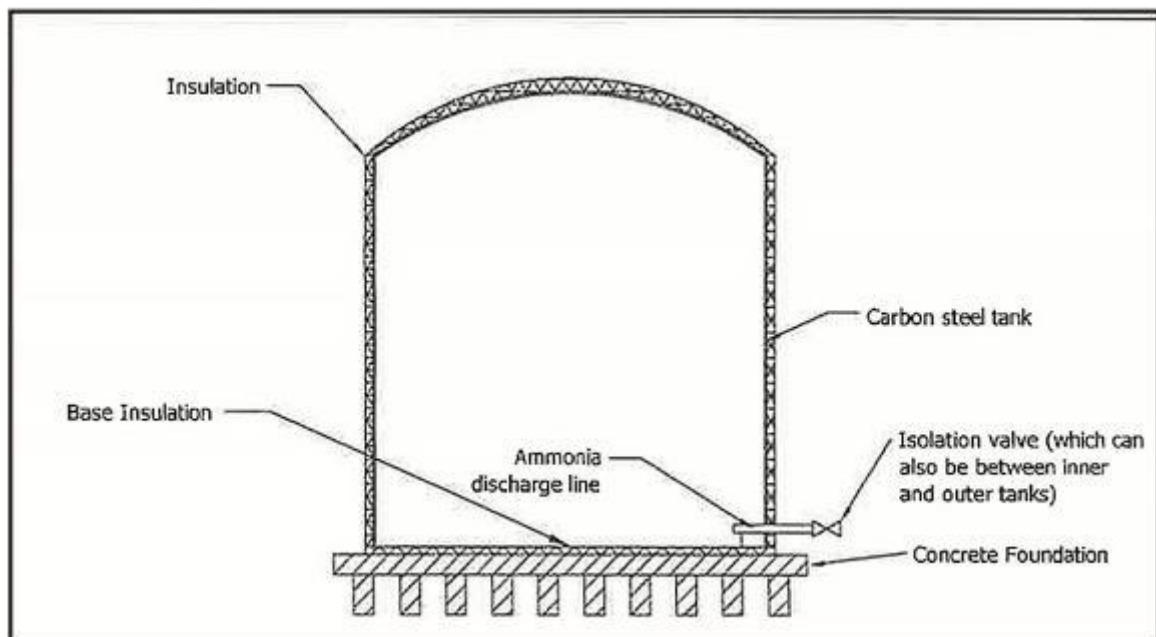
Σχήμα 2.12: Δεξαμενή με τσιμεντένιο τοίχο μερικού ύψους [33].



Σχήμα 2.13: Δεξαμενή με ανάχωμα [30].



Σχήμα 2.14: Δεξαμενή με ανάχωμα [30].



Σχήμα 2.15: Δεξαμενή χωρίς συγκράτηση ή περιοχή συγκράτησης [30].



Σχήμα 2.16: Δεξαμενή χωρίς συγκράτηση ή περιοχή συγκράτησης [31].

Στα παραπάνω σχήματα, διακρίνουμε δύο κύριους τύπους θεμελίωσης:

- Δεξαμενή όπου στηρίζεται σε πλίνθους από σκυρόδεμα, έτσι ώστε το έδαφος να μην εκτίθεται σε χαμηλές θερμοκρασίες λόγω ψύξης της αμμωνίας. Επομένως, η θέρμανση του εδάφους κάτω από τη βάση της δεξαμενής δεν είναι απαραίτητη.
- Δεξαμενή όπου τοποθετείται απευθείας σε κατάλληλο θεμέλιο στο έδαφος. Αυτού του είδους η ρύθμιση απαιτεί θέρμανση του θεμελίου για να αποφευχθεί το πάγωμά του.

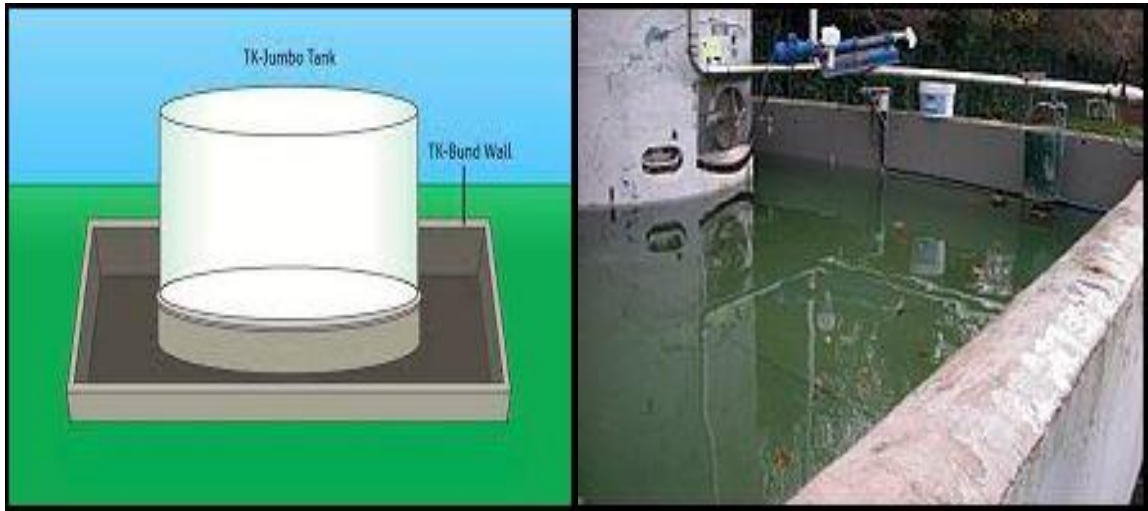
Το τοίχιο το οποίο περιβάλλει την δεξαμενή είτε είναι πλήρους ύψους ή μερικού αποτελείται από τούβλα, πέτρα, σκυρόδεμα ή άλλο κατάλληλο υλικό και χρησιμοποιείται ώστε να παρέχει ένα είδους φράγματος για την συγκράτηση υγρών. Το ανάχωμα γης αποτελεί και αυτό ένα είδους φράγματος για την συγκράτηση υγρών.

Η αντοχή και η χωρητικότητα του τοιχίου πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να μπορεί το τοίχιο να συγκρατήσει υγρή αμμωνία που μπορεί να απελευθερωθεί από μία πλήρη δεξαμενή σε μία απρόσμενη κατάσταση (ατύχημα). Θα πρέπει επίσης να είναι σε θέση να συγκρατεί διαρροές αμμωνίας που αποθηκεύονται ή υποβάλλονται σε επεξεργασία σε υπέργεια εδάφη και να διευκολύνει τις εργασίες καθαρισμού.

Το τοίχιο πρέπει να αποτελείται γενικά από:

- Ένα στεγανό τοίχωμα ή περίβλημα που περιβάλλει την εγκατάσταση ή τις δεξαμενές.
- Ένα δάπεδο, στεγανό κατά προτίμηση, εντός της δεσμευμένης περιοχής.
- Τυχόν αρθρώσεις στο δάπεδο ή στον τοίχο ή μεταξύ δαπέδου και τοίχου.

- Σχετικές εγκαταστάσεις που έχουν σχεδιαστεί για την ασφαλή απομάκρυνση υγρών από τη δεσμευμένη περιοχή χωρίς ρύπανση του περιβάλλοντος [30].



Αριστερά: **Σχήμα 2.17:** Δεξαμενή και τοιχίο [32]. Δεξιά: **Σχήμα 2.18:** Δεξαμενή και τοιχίο με διαρροή [33].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ “ΠΡΑΣΙΝΗΣ” ΑΜΜΩΝΙΑΣ

Η διαδικασία της παραγωγής υδρογόνου με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) καθώς και η διεργασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από ΑΠΕ συνοψίζονται σε αυτό το κεφάλαιο. Ακόμη γίνεται μία αναφορά για την παραγωγή της “πράσινης” αμμωνίας.

Η “πράσινη” αμμωνία είναι αμμωνία μηδενικών ανθρακούχων εκπομπών, και για την δημιουργία της χρησιμοποιείται βιώσιμος ηλεκτρισμός, νερό και αέρα. Η αμμωνία που παράγεται, όπως και στο δεύτερο κεφάλαιο, είναι η ίδια, ωστόσο οι εκπομπές άνθρακα από τις διεργασίες που πραγματοποιούνται είναι διαφορετικές.

**Η παραγωγή αζώτου και η αποθήκευση αμμωνίας παραλείπονται σε αυτό το κεφάλαιο διότι είναι οι ίδιες διαδικασίες όπως αυτές που αναφέρθηκαν στο 2^ο Κεφάλαιο.*

3.1 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας – Ηλεκτρική ενέργεια

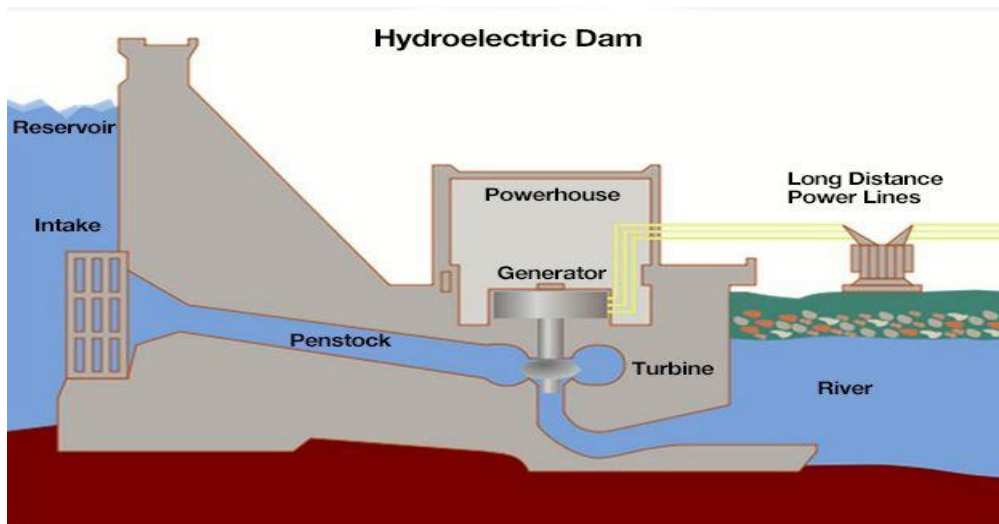
Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας συμβάλλουν ουσιαστικά στη βιώσιμη ανάπτυξη λόγω του ότι συνεισφέρουν στην παγκόσμια ενεργειακή ασφάλεια και προκαλούν λιγότερες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα. Σε αυτό το κεφάλαιο όμως θα γίνει αναφορά μόνο για την ηλεκτρική ενέργεια η οποία επωφελεί την διαδικασία παραγωγής “πράσινης” αμμωνίας. Η ηλεκτρική ενέργεια, κοινώς το ηλεκτρικό ρεύμα, είναι μία από τις βασικότερες ενέργειες του πλανήτη μας διότι συμβάλλει στην εύρυθμη λειτουργία μίας κοινωνίας.

Οι μεγαλύτερες πηγές ανανεώσιμης ηλεκτρικής ενέργειας είναι οι εξής:

- Η υδροηλεκτρική ενέργεια (~16% της παγκόσμιας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας)
- Η ηλιακή ενέργεια (~6% της παγκόσμιας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας)
- Η αιολική ενέργεια (~2% της παγκόσμιας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας)

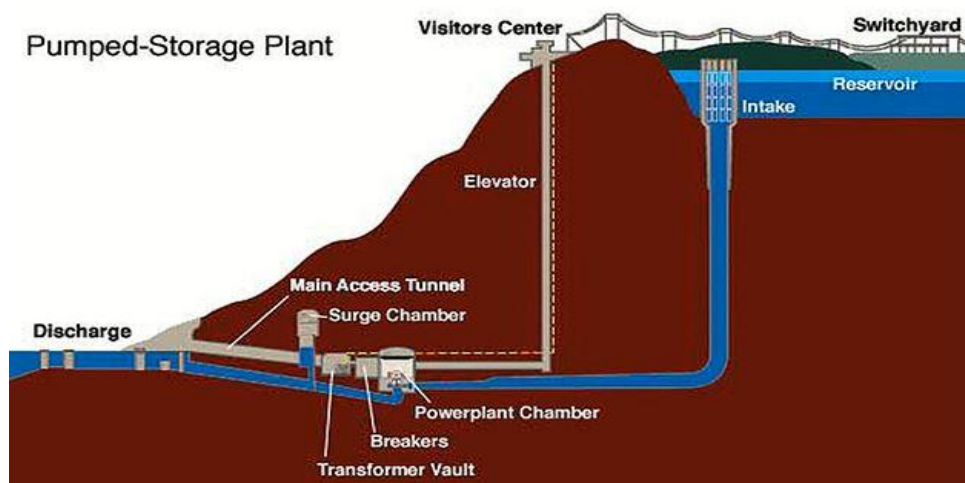
Υδροηλεκτρική ενέργεια

Το μεγαλύτερο ποσοστό της υδροηλεκτρικής ενέργειας προέρχεται από νερό φράγματος το οποίο διέρχεται σε έναν στρόβιλο που είναι συνδεδεμένος με μία γεννήτρια. Συγκεκριμένα, ένας μεγάλος σωλήνας (penstock) δίδει νερό από την πηγή (reservoir) το οποίο ρέει μέσω της τουρμπίνας, περιστρέφοντάς την, η οποία με την σειρά της ενεργοποιεί την γεννήτρια για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται εξαρτάται από τον όγκο του νερού και την υψομετρική διαφορά μεταξύ πηγής και του σημείου εκροής. (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1: Υδροηλεκτρικό φράγμα [39].

Ένα, επίσης μεγάλο ποσοστό ηλεκτρικής ενέργειας παράγεται από υδροηλεκτρικό φράγμα που ονομάζεται “rumped storage”. Το φράγμα αυτό συνδέει δύο πηγές ή αλλιώς δεξαμενές, οι οποίες έχουν μία υψομετρική διαφορά, με μία τουρμπίνα η οποία είναι συνδεδεμένη με την γεννήτρια όπως και στο προαναφερθέν φράγμα. Για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας χρησιμοποιείται η τουρμπίνα, η οποία απελευθερώνει το νερό είτε στην μία είτε στην άλλη πηγή (ανακύκλωση του νερού). Η ενέργεια που καταναλώνει η τουρμπίνα μπορεί να προέρχεται από την παραγόμενη ενέργεια του συστήματος (σχήμα 3.2) ή αν το σύστημα εμπεριέχει φωτοβολταϊκά και ανεμογεννήτριες (σχήμα 3.3) τότε τροφοδοτείται από την παραγόμενη ενέργεια των άλλων ανανεώσιμων πηγών.

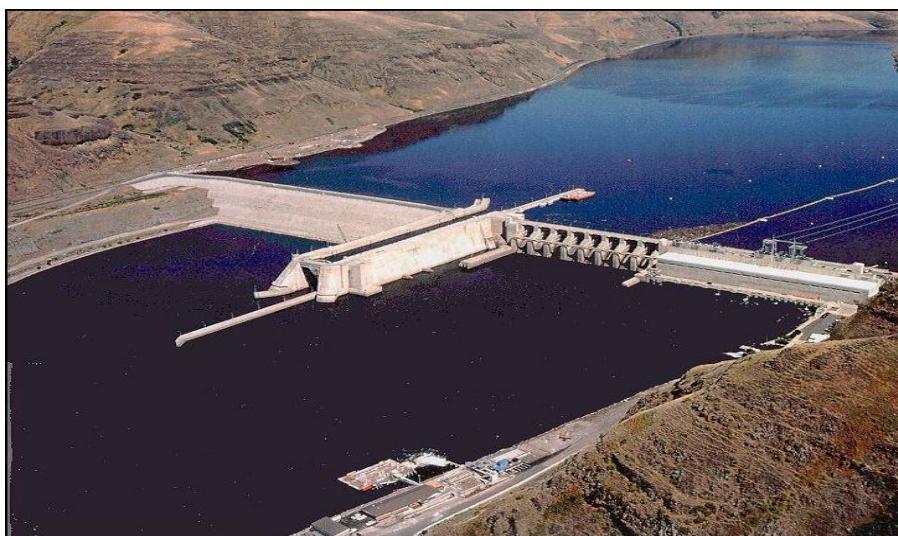


Σχήμα 3.2: Υδροηλεκτρικό φράγμα σταθμού αποθήκευσης “Pumped Storage” [40].



Σχήμα 3.3: Υδροηλεκτρικό φράγμα “Pumped Storage” με τροφοδότηση από ανεμογεννήτριες και φωτοβολταϊκά [43].

Τέλος, ένας άλλος τρόπος παραγωγής υδροηλεκτρικής ενέργειας είναι το λεγόμενο “Run-of-river” ή αλλιώς σταθμός φυσικής ροής. Είναι ένα υδροηλεκτρικό έργο απορροής ποταμού και χρησιμοποιεί τη φυσική ροή προς τα κάτω των ποταμών και μέσω μικροστροβίλων και γεννητριών μετατρέπεται αυτή η κινητική ενέργεια που παράγεται σε ηλεκτρική. Ένα τμήμα του ποταμού εκτρέπεται μέσω του στομίου εισόδου σε μια δεξαμενή φόρτισης, που λειτουργεί ως δεξαμενή αποθήκευσης μικρής χωρητικότητας. Από εκεί το νερό οδεύει μέσα σε ένα δίκτυο σωληνώσεων, που ονομάζεται αγωγός πτώσης και μεταφέρει νερό υπό πίεση σε έναν στρόβιλο/γεννήτρια σε έναν σταθμό παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος που βρίσκεται σε κάποιο ύψος κάτω από το επίπεδο λήψης [39],[40],[41],[42],[51].



Σχήμα 3.4: Υδροηλεκτρικό φράγμα φυσικής ροής [39].

Ηλιακή ενέργεια

Η ηλιακή ενέργεια αποτελεί ένα μικρό ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (~6%) παρόλα αυτά όμως ορισμένες χώρες όπως Κίνα, ΗΠΑ, Γερμανία λαμβάνουν μεγάλο ποσοστό της ηλεκτρικής τους ενέργειας από ηλιακή ενέργεια. Οι κύριοι μηχανισμοί μετατροπής ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική είναι:

- Φωτοβολταϊκά – Solar PV. Τα φωτοβολταϊκά κύτταρα χρησιμοποιούν ένα ημιαγώγιμο υλικό το οποίο, όταν εκτεθεί σε ηλιακή ακτινοβολία, παράγει ρεύμα ως αποτέλεσμα του φωτοβολταϊκού φαινομένου (Σχήμα 3.5) [44].



Σχήμα 3.5: Φωτοβολταϊκά – Solar PV [45].

- Μονάδες ηλιακής ενέργειας - Concentrated solar power plants. Οι μονάδες ηλιακής ενέργειας αποτελούνται από συλλέκτες που είναι συγκεντρωμένοι σε μία μεγάλη περιοχή. Οι συλλέκτες, είναι ουσιαστικά ευθυγραμμισμένα κάτοπτρα ή φακοί που μετατρέπουν το ηλιακό φως σε θερμότητα με στόχο θερμοκρασίες 2.000 ° C και άνω. Η θερμότητα αυτή χρησιμοποιείται για να λειτουργήσει έναν λέβητα, ο οποίος με την σειρά του παράγει ατμό για τον ατμοστρόβιλο που συνδέεται με την γεννήτρια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (Σχήμα 3.6) [46].



Σχήμα 3.6: Μονάδα ηλιακής ενέργειας [47].

Αιολική ενέργεια

Η αιολική ενέργεια είναι μια βιώσιμη και ανανεώσιμη ενέργεια και έχει πολύ μικρότερο αντίκτυπο στο περιβάλλον σε σύγκριση με την καύση ορυκτών καυσίμων, γι' αυτό αποτελεί σήμερα μια ελκυστική λύση στο πρόβλημα της ηλεκτροπαραγωγής. Η αιολική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική μέσω των ανεμογεννητριών. Οι ανεμογεννήτριες λειτουργούν με μια απλή αρχή: αντί να χρησιμοποιούν ηλεκτρική ενέργεια για να παράγουν αιολική ενέργεια - όπως ένας ανεμιστήρας - οι ανεμογεννήτριες χρησιμοποιούν αιολική ενέργεια για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ο άνεμος περιστρέφει τα πτερύγια μιας τουρμπίνας γύρω από ένα στρόφειο, το οποίο περιστρέφει μια γεννήτρια, η οποία παράγει ηλεκτρισμό [48],[49].



Σχήμα 3.7: Αιολικό πάρκο – Ανεμογεννήτριες [50].

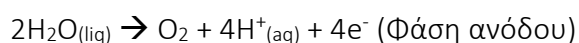
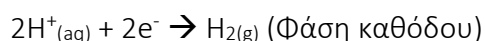
3.2 Παραγωγή υδρογόνου με χρήση ΑΠΕ

Ως διεργασία ανανεώσιμων πηγών ενέργειας θεωρείται και είναι η ηλεκτρόλυση του νερού απ' όπου μπορεί να παραχθεί και το υδρογόνο (πράσινο υδρογόνο). Η ηλεκτρόλυση του νερού (λύση διά του ηλεκτρισμού) είναι μία διαδικασία διάσπασης μιας ουσίας με χρήση ηλεκτρικού ρεύματος. Κατά την διαδικασία αυτή το νερό διασπάται σε υδρογόνο και οξυγόνο, που είναι τα βασικά του στοιχεία, μέσω μιας πηγής ηλεκτρικής ενέργειας συνεχούς ρεύματος που συνδέεται με δύο ηλεκτρόδια ή δύο πλάκες (κατασκευασμένα συνήθως από ευγενές μέταλλο όπως πλατίνα ή ιρίδιο) και τοποθετούνται στο νερό.

Κατά την ηλεκτρόλυση υπάρχουν δύο στάδια:

- Η κάθοδος, όπου τα ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια) ανάγονται σε υδρογόνο και,
- Η άνοδος, όπου το νερό οξειδώνεται σε πρωτόνια και οξυγόνο.

Οι αντιδράσεις που περιγράφουν τα προαναφερόμενα στάδια της ηλεκτρόλυσης είναι:

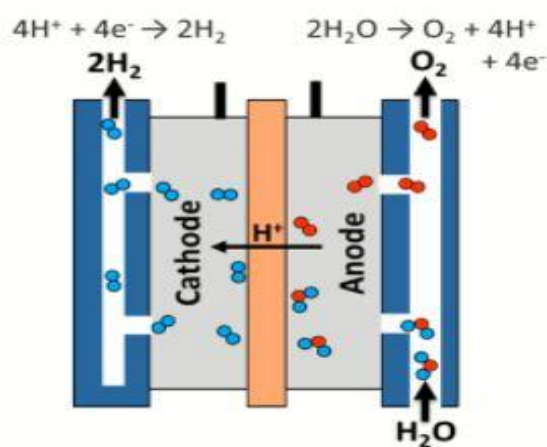


Οι δύο αυτές αντιδράσεις δίνουν την συνολική αντίδραση που περιγράφεται από την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης η οποία είναι:

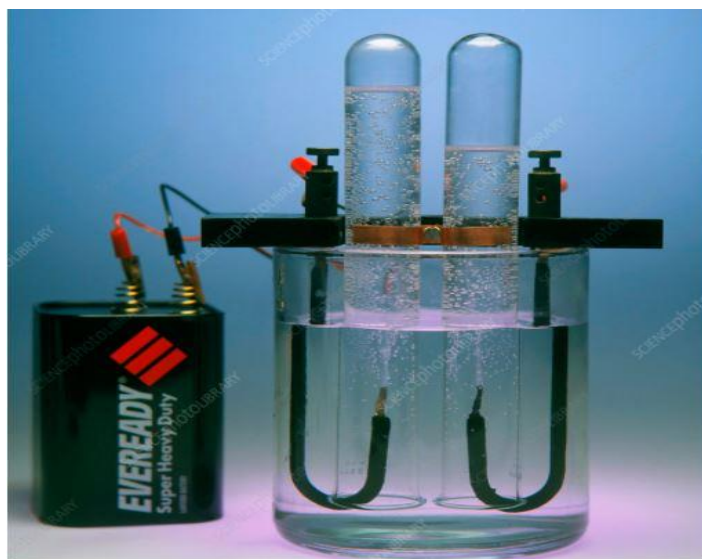


Όπως φαίνεται από την αντίδραση αυτή, η ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου είναι δύο φορές η ποσότητα του οξυγόνου, όμως και οι δύο αυτές ποσότητες είναι ανάλογες με το συνολικό ηλεκτρικό φορτίο που άγεται από το διάλυμα [34],[35],[36],[37].

Η ηλεκτρολυτική διεργασία χρησιμοποιείται σπάνια στην σημερινή εποχή σε βιομηχανικές εφαρμογές, διότι το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί με πιο οικονομικούς τρόπους όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2.



Σχήμα 3.8: Διαδικασία ηλεκτρόλυσης του νερού [34].



Σχήμα 3.9: Ηλεκτρόλυση του νερού [38].

Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την ηλεκτρόλυση είναι οι εξής:

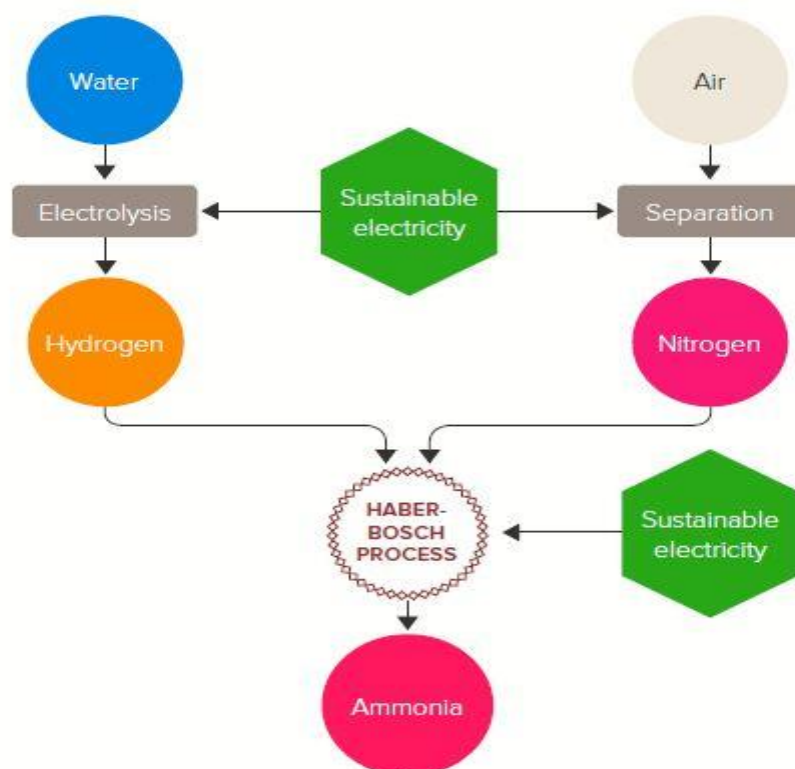
- Αλκαλική ηλεκτρόλυση (ΑΕ). Είναι μία ώριμη τεχνολογία με αρκετές μονάδες άνω των 100 MW σε λειτουργία. Η μεγαλύτερη μονάδα ΑΕ βρίσκεται στην Μαλαισία. Είναι μία μονάδα υδρογόνου 25 MW και 5500 Nm³/h.
- Ηλεκτρόλυση μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων (PEM). Οι ηλεκτρολύτες PEM εισήχθησαν το 1960 και βασίζονται σε ηλεκτρολύτη μεμβράνης πολυμερούς και ηλεκτρόδια πολύτιμων μετάλλων.
- Κελιά ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου (SOEC). Είναι λιγότερο αναπτυγμένη τεχνολογία από τις προηγούμενες. Λειτουργεί σε θερμοκρασίες 700-800 °C και γι' αυτό έχουν ενεργειακό πλεονέκτημα σε σύγκριση με τις ΑΕ και PEM που είναι χαμηλής θερμοκρασίας. Επίσης, δεν απαιτείται χρήση πολύτιμων μετάλλων για τα SOEC [71].

3.3 Σύνθεση “πράσινης” αμμωνίας

Όσον αφορά την παραγωγή “πράσινης” αμμωνίας, η οποία ενδυναμώνει την αειφόρο ανάπτυξη, υλοποιείται όπως και στο Κεφάλαιο 2 δηλαδή με την διαδικασία Haber – Bosch.

Αυτήν την φορά όμως όλη η ενέργεια, κυρίως η ηλεκτρική ενέργεια, που απαιτείται ώστε να δουλέψει το σύστημα της διαδικασίας Haber – Bosch προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η παραγωγή της πράσινης αμμωνίας είναι 100% ανανεώσιμη και χωρίς ανθρακικό αποτύπωμα [52].

Ένα σχετικό σχεδιάγραμμα της παραγωγής πράσινης αμμωνίας είναι το εξής:



Σχήμα 3.10: Διαδικασία παραγωγής πράσινης αμμωνίας [52].

Το παραπάνω σχεδιάγραμμα περιγράφει την διαδικασία παραγωγής της πράσινης αμμωνίας στα επιμέρους στάδιά της. Αρχικά το νερό μέσω της ηλεκτρόλυσης παράγει το υδρογόνο και ο αέρας μέσα από την διαδικασία κλασματικής απόσταξης υγροποιημένου αέρα δίδει το άζωτο. Αυτές οι διαδικασίες τροφοδοτούνται από βιώσιμη ηλεκτρική ενέργεια που έχει παραχθεί με μία από τις μεθόδους που αναπτύχθηκαν στο υποκεφάλαιο 3.1. Στην συνέχεια το παραγόμενο άζωτο και υδρογόνο αντιδρούν μεταξύ τους μέσα από την διαδικασία Haber – Bosch τροφοδοτούμενη και αυτή από βιώσιμη ηλεκτρική ενέργεια και έτσι δίδεται το τελικό αποτέλεσμα που είναι η πράσινη αμμωνία.

Αναφορικά υπάρχει και ένα άλλο είδος αμμωνίας η οποία ονομάζεται μπλε αμμωνία. Αυτού του είδους η αμμωνία είναι ίδια με την αμμωνία που αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2 με την μόνη διαφορά ότι είναι αμμωνία χαμηλών εκπομπών άνθρακα λόγω του ότι συλλέγει τον άνθρακα και τον αποθηκεύει για μελλοντικές διαδικασίες [52],[53].

Η παραγωγή πράσινης αμμωνίας είναι ένας σημαντικός παράγοντας που βοηθά στην βιώσιμη ανάπτυξη καθώς είναι μία διαδικασία που δεν περιέχει άνθρακα, το οποίο είναι το κύριο στοιχείο που οι άνθρωποι με κάθε τρόπο προσπαθούν να αποφύγουν διότι οι εκπομπές άνθρακα (οξειδία του άνθρακα) επιδρούν αρνητικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4. ΣΤΑΔΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΗ ΥΛΗ ΣΤΑ ΠΛΟΙΑ

Στο κεφάλαιο αυτό ορίζονται τα στάδια εφαρμογής της (‘‘πράσινης’’) αμμωνίας καθώς και οι εγκαταστάσεις των κατάλληλων εξαρτημάτων/μηχανών για την σωστή και αποτελεσματική λειτουργία του συστήματος κίνησης του πλοίου όπως επίσης εμφανίζεται και το διάγραμμα λειτουργίας του συστήματος κίνησης του πλοίου. Τέλος, γίνεται λόγος για την καύση και για τους ρύπους που εκπέμπονται κατά την καύση.

4.1 Δεξαμενή αποθήκευσης αμμωνίας

Η αμμωνία διατηρείται σε υγρή κατάσταση, για να μειωθεί ο όγκος της και να αποφευχθεί η μη ανιχνεύσιμη διαρροή, είτε στους $-33,6^{\circ}\text{C}$ και 1 bar είτε στους 20°C και 8,6 bar. Η δεξαμενή αποθήκευσης της αμμωνίας στα πλοία είναι ένας βασικός παράγοντας που επηρεάζει μάλιστα την απόδοση του πλοίου. Όσο περισσότερο καύσιμη ύλη μπορεί να διαθέσει η δεξαμενή αυτή τόσο μεγαλύτερη θα είναι η διάρκεια πλεύσης του πλοίου και κατ’επέκταση η γενική απόδοσή του.

Τα πλοία που λειτουργούν με φυσικό αέριο, μεθανόλη, πετρέλαιο είναι πιο εύκολο να υιοθετήσουν την αμμωνία ως νέα καύσιμη ύλη καθώς είναι πλοία που έχουν μεταφέρει αμμωνία ως φορτίο. Πιθανώς, τα πλοία αυτά περιορίζονται στην εγκατάσταση ενός συστήματος τροφοδοσίας καυσίμου NH_3 και στην αναβάθμιση του κινητήρα αλλά ο ανεφοδιασμός του κινητήρα και οι εργασίες για την αποθήκευση της αμμωνίας δεν είναι ζητήματα για τα πλοία αυτά. Η διαχείριση της αμμωνίας για τα πλοία με χρήση φυσικού αερίου ή μεθανόλης είναι περίπου ίδια με την διαχείριση των δύο προαναφερθέντων καυσίμων, δεν υπάρχουν δηλαδή κρυογονικές τεχνολογίες ή βρασμός ώστε να μην χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο, και έτσι φαίνεται ότι το πλοίο μπορεί να λειτουργήσει σχεδόν εξ’ολοκλήρου με την αμμωνία και μάλιστα με μειωμένο κόστος.

Σε περίπτωση πλοίων που δεν έχουν μεταφέρει ως φορτίο την αμμωνία θα πρέπει να γίνει εγκατάσταση φόρτωσης και αποθήκευσης στο πλοίο καθώς και εγκατάσταση του συστήματος τροφοδοσίας NH_3 και του κινητήρα.

Όσον αφορά τη δεξαμενή, το πιο οικονομικό σύστημα αποθήκευσης της αμμωνίας στα πλοία με περιορισμένες διαδρομές φαίνεται να είναι η δεξαμενή τύπου C. Αυτή η δεξαμενή μπορεί να αποθηκεύσει το καύσιμο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και δεν απαιτεί σύστημα επανασυμπίεσης. Είναι μία ευέλικτη δεξαμενή και μπορεί εύκολα να ενσωματωθεί στον σχεδιασμό ενός εμπορικού πλοίου και επίσης να εγκατασταθεί στο κατάστρωμα του πλοίου. Το όριο εφαρμογής της δεξαμενής αυτής είναι 2000 m^3 . Επιπλέον, η αμμωνία απαιτεί περίπου 2,4

φορές μεγαλύτερο όγκο δεξαμενής από το βαρύ μαζούτ για την παραγωγή της ίδιας ενέργειας [71],[74].

Επιπροσθέτως, οι δεξαμενές αμμωνίας πρέπει να συμμορφώνονται στις απαιτήσεις των κωδικών IGC και IGF σχετικά με τις ελάχιστες αποστάσεις από το κέλυφος του κύτους, του χώρου εγκατάστασης, τις απαιτήσεις σχεδιασμού και ασφάλειας [74].



Σχήμα 4.1: Δεξαμενές φυσικού αερίου τύπου C εγκατεστημένες στο κατάστρωμα του πλοίου [73].

Στον παρακάτω πίνακα γίνεται μία σύγκριση των ιδιοτήτων των τωρινών καυσίμων των πλοίων όσον αφορά την κατώτερη θερμογόνο δύναμη (ΚΘΔ), την ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα, την πίεση αποθήκευσης, την θερμοκρασία αποθήκευσης καθώς και τον όγκο δεξαμενής.

Η κατώτερη θερμογόνο δύναμη είναι ένα άλλο μέτρο της διαθέσιμης θερμικής ενέργειας που παράγεται από την καύση ενός καυσίμου, μετρούμενη ως μονάδα ενέργειας ανά μονάδα μάζας ή όγκο της ουσίας. Είναι επίσης και η διαφορά μεταξύ καύσης και λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης των υδρατμών που σχηματίζονται από την καύση [92],[94].

Η ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα δείχνει το πόση ενέργεια περιέχει ένα σύστημα σε σύγκριση με τον όγκο του, εκραζόμενη σε βατώρες ανά λίτρο (Wh/L) ή Μεγατζούλ ανά λίτρο (MJ/L) [93].

Πίνακας 4.1: Σύγκριση ιδιοτήτων ναυσιλιακών καυσίμων [75].

Τύπος Καυσίμου	Κατώτερη θερμo- γόνος δύ- ναμη(MJ/kg)	Ογκoμετρική ενε- ργειακή πυκνότητα (MJ/L)	Πίεση απο- θήκευσης (bar)	Θερμοκρασία αποθήκευσης (° C)	Όγκος δεξαμενής σε σχέση με την συμβατική δεξαμενή πετρελαίου
Υγροποιημένη αμμωνία	19	12,7	1 ή 8,6	-33,6 ή 20	4,1
Υγροποιημένο υ- δρογόνο	120	8,5	1	-253	7,6
Μεθανόλη	20	15,8	1	Θερμοκρασία περιβάλλο- ντος	2,3
Μεθάνιο	50	23,4	1	-162	2,3
Υγραέριο	46	25,5	1	-42	2
Πετρέλαιο εσω- τερικής καύσης	43	36,6	1	Θερμοκρασία περιβάλλο- ντος	1
Μαζούτ	40	35	1	Θερμοκρασία περιβάλλο- ντος	1

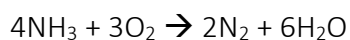
4.2 Καύση της αμμωνίας

4.2.1 Κινητήρας εσωτερικής καύσης - ICE

Η αμμωνία είναι ένα εξαιρετικό καύσιμο για εφαρμογές καύσης λόγω της - μη αποτελούμενης από άνθρακα – δομής του. Εγγυάται μείωση εκπομπών με βάση τον άνθρακα, ασφάλεια αποθήκευσης και μεταφορών καθώς και υψηλή βαρυμετρική πυκνότητα υδρογόνου και λογικό κόστος παραγωγής. Η ιστορία της αμμωνίας ως καύσιμο στις μηχανές καύσης χρονολογείται από το 1822 όπου δοκιμάστηκε σε μία μηχανή εσωτερικής καύσης (ICE – Internal Combustion Engine) και από το Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο όπου αναμείχθηκε με ανθρακαέριο για να τροφοδοτηθούν οχήματα και λεωφορεία στο Βέλγιο. Επίσης και ο στρατός της Αμερικής την δεκαετία του 1960 έκανε πειράματα με την αμμωνία ως καύσιμο στα οχήματά του. Αργότερα, η έρευνα για την αμμωνία ως καύσιμο σταμάτησε. Μέχρι σήμερα, διερευνώνται για την καύση της αμμωνίας κινητήρες όπως ντίζελ (κινητήρας ανάφλεξης με συμπίεση – CI [Compression Ignition]) και κινητήρες που ακολουθούν την αρχή του Otto (κινητήρας ανάφλεξης με σπινθήρα – SI[Spark Ignition]). Οι έρευνες, επικεντρώθηκαν όμως σε κινητήρες μικρότερου μεγέθους,

τύπου κινητήρες που χρησιμοποιούνται στα αυτοκίνητα, οι οποίοι δεν είναι κατάλληλοι για χρήση σε μεγάλα πλοία.

Η συνολική αντίδραση της καύσης της αμμωνίας είναι η εξής:



Η αμμωνία είναι γενικά ένα εύφλεκτο αέριο με σχετικά δύσκολη ανάφλεξη. Συναντά επίσης αρκετές προκλήσεις όσον αφορά την καύση της όπως:

- Υψηλή θερμοκρασία αυτανάφλεξης (651 °C)
- Χαμηλή ταχύτητα φλόγας
- Υψηλή θερμότητα εξάτμισης, και
- Στενά όρια ευφλεκτικότητας (15 – 28% κατ'όγκο στον αέρα)

Οι παραπάνω προκλήσεις ενδέχεται να οδηγήσουν σε συνθήκες ασταθούς καύσης εάν υφίστανται πολύ υψηλές ή πολύ χαμηλές στροφές του κινητήρα. Ερευνητές, ωστόσο κατάφεραν με επιτυχία να λειτουργήσουν έναν κινητήρα μόνο με αμμωνία, ωστόσο η απόδοσή του ήταν περιορισμένη συγκριτικά με μείγματα αμμωνίας όπως είναι για παράδειγμα το μείγμα αμμωνίας-υδρογόνου το οποίο μπορεί να ληφθεί με μερική πυρόλυση της αμμωνίας πριν την έγχυση.

Για τους κινητήρες που αναφέρθηκαν προηγουμένως CI και SI υπάρχουν προκλήσεις που θα πρέπει να εξεταστούν περαιτέρω.

Κινητήρας ανάφλεξης με συμπίεση (CI) – Αμμωνία

Η αμμωνία λόγω της υψηλής θερμοκρασίας αυτανάφλεξης απαιτεί υψηλό λόγο συμπίεσης δηλαδή 35 προς 1 και άνω, από το λόγο που χρησιμοποιείται σε τυπικούς κινητήρες CI που είναι 16 με 23 προς 1, και θερμοκρασίες αέρα εισαγωγής στους 150 °C. Η υγρή αμμωνία που χρησιμοποιείται σε κινητήρες CI δεν οδηγεί σε καύση με λόγο συμπίεσης άνω του 30 προς 1 επομένως η αμμωνία ως μονό - καύσιμο δεν είναι δυνατή προς το παρόν λόγω των υψηλών λόγων συμπίεσης που απαιτούνται για την καύση – ανάφλεξη. Ένας κινητήρας CI με λόγο συμπίεσης 35 προς 1 είναι δύσκολο να σχεδιαστεί και γι'αυτό οι μελέτες εστιάζουν σε μείγματα αμμωνίας με διαφορετικές αναλογίες καυσίμων υπό διάφορες συνθήκες. Επιπλέον, πρόσφατα διεξήχθη μία μελέτη προσομοίωσης για να διερευνηθεί αν η θερμοκρασία του αέρα εισαγωγής και ο λόγος συμπίεσης μπορούσαν να μειωθούν με έγχυση που αποτελείται από δύο στάδια, την δοκιμαστική και την κύρια. Για συνθήκες με λόγο συμπίεσης ως 30 προς 1 το αποτέλεσμα ήταν λιγότερο από 90% απόδοση καύσης για όλες τις εναρκτήριες κύριες συνθήκες χρονισμού της έγχυσης. Βάση αυτής της μελέτης οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO_x) θα μπορούσαν να μειωθούν έως και 25% υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Η μείωση αυτή όμως θα είχε σημαντική ολίσθηση αμμωνίας. Η ολίσθηση αμμωνίας είναι ένας βιομηχανικός όρος για την αμμωνία που διέρχεται από επιλεκτική καταλυτική αναγωγή – SCR χωρίς να αντιδράσει. (SCR – Selective Catalytic Reduction είναι ένα προηγμένο σύστημα τεχνολογίας ελέγχου ενεργών εκπομπών που εγχέει ένα αναγωγικό υγρό μέσω ενός ειδικού καταλύτη στο ρεύμα

καυσαερίων μιας μηχανής ντίζελ. Η αναγωγική πηγή είναι συνήθως ουρία για τα αυτοκίνητα, γνωστή και ως υγρό εξάτμισης ντίζελ. Το υγρό αυτό πυροδοτεί μία χημική αντίδραση που μετατρέπει τα οξείδια του αζώτου σε άζωτο, νερό και μικροποσότητες διοξειδίου του άνθρακα, φυσικά συστατικά του αέρα, τα οποία στη συνέχεια απομακρύνονται μέσω του σωλήνα εξαγωγής του οχήματος). Αυτό συμβαίνει, όταν η αμμωνία εγχέεται σε περίσσεια, οι θερμοκρασίες είναι αρκετά χαμηλές για να αντιδράσει η αμμωνία ή ο καταλύτης που χρησιμοποιείται έχει υποβαθμιστεί. Συμπερασματικά, η έναρξη έγχυσης δοκιμαστικού καυσίμου αμμωνίας θα πρέπει να ρυθμιστεί με σκοπό να αποφευχθούν μεγάλες ποσότητες ολίσθησης αμμωνίας και να μειωθούν επίσης και οι εκπομπές NO_x.

Κινητήρας ανάφλεξης με συμπίεση (CI) – Μείγμα αμμωνίας

Μείγματα αμμωνίας με καύσιμα που έχουν μεγάλο αριθμό κετανίων είναι προτιμότερα για χρήση σε κινητήρες εσωτερικής καύσης λόγω των χαρακτηριστικών ανάφλεξης που διαθέτουν. Η αυτονομία έως και 95% της αμμωνίας ήταν εφικτή μόνο με χρήση 5% ενέργειας από ντίζελ σε κινητήρα της εταιρείας John Deere. Μελέτες έδειξαν πως το βέλτιστο μείγμα για ομαλή καύση είναι 60% αμμωνία και 40% ντίζελ, μεγαλύτερη ποσότητα από 40% ντίζελ θα περιορίζει την ευφλεκτικότητα της αμμωνίας. Επιπλέον μελέτες έγιναν και με την χρήση βιοντίζελ και αμμωνίας τα οποία καύσιμα χρησιμοποιήθηκαν με τον ίδιο τρόπο όπως και στον συνδυασμό ντίζελ – αμμωνίας και προσκόμισαν τα ίδια χαρακτηριστικά απόδοσης. Τα αποτελέσματα των χαρακτηριστικών λειτουργίας όμως ήταν διαφορετικά όταν χρησιμοποιήθηκε διμεθυλαιθέρας (DME) – αμμωνία. Συγκεκριμένα η περιεκτικότητα της αμμωνίας στην περίπτωση αυτή ήταν 80%. Ωστόσο αυτοί οι κινητήρες που βασίζονται σε βιοντίζελ – DME υπόκεινται σε έρευνα και χρειάζονται αρκετές δοκιμές ώστε να καταστούν εφικτοί για χρήση.

Μία ακόμα πρόσφατη έρευνα έδειξε ότι μπορεί να επιτευχθεί μία σταθερή καύση σε ομογενή κινητήρα συμπίεσης φορτίου (HCCI – Homogeneous Charge Compression Ignition²) με 70% κατ'όγκο αμμωνίας και 30% κατ'όγκο υδρογόνου και με λόγο συμπίεσης 16 προς 1. Η χρήση του μείγματος αυτού απαιτεί μία αντιστάθμιση σχετικά με την υψηλή αναλογία συμπίεσης για την προώθηση της καύσης αμμωνίας και την χαμηλή αναλογία συμπίεσης που αφορά την πρόληψη RI του υδρογόνου³. Τέλος, ένας κινητήρας που χρησιμοποιεί μείγμα αμμωνίας ενδέχεται να έχει απόδοση περίπου 50%.

²HCCI – Homogeneous Charge Compression Ignition, είναι μία μορφή εσωτερικής καύσης στην οποία μείγματα καυσίμων και οξειδωτικά όπως ο αέρας συμπιέζονται στο σημείο της αυτόματης ανάφλεξης. Η εξώθερμη αντίδραση αυτή απελευθερώνει ενέργεια που μεταφράζεται σε μία μηχανή ως θερμότητα και έργο [83].

³RI – Ringing Intensity του υδρογόνου προέρχεται από συνθήκες που παράγουν σχετικά υψηλό HRR (Heat Release Rate – Ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας, είναι ο ρυθμός παραγωγής θερμότητας από τη φωτιά) [90] με αποτέλεσμα να προκαλούνται ταλαντώσεις πίεσης σε συγκεκριμένες ακουστικές λειτουργίες συντονισμού εντός του θαλάμου καύσης. Σε έναν κινητήρα HCCI όταν η ένταση της καύσης είναι αρκετά υψηλή, η τοπική αυτανάφλεξη προκαλεί

διαστολή του αερίου με την ταχύτητα του ήχου που ταλαντώνεται στο εσωτερικό του κυλίνδρου.

Κινητήρας ανάφλεξης με σπινθήρα (SI) - Αμμωνία

Η ύπαρξη ισχυρών αναφλεκτήρων, συμπαγών θαλάμων καύσης και μεγάλων μπουζί, διευκολύνει την καύση της αμμωνίας σε κινητήρες SI ώστε να μπορέσει να ξεπεραστεί η δυσκολία της καύσης της. Ωστόσο, η αμμωνία ως μονό - καύσιμο σε κινητήρα ανάφλεξης με σπινθήρα δεν έχει πραγματοποιηθεί σε επίπεδο τέτοιο ώστε να είναι εφικτή η χρήση της, παρόλο που έχουν διατυπωθεί διάφορες προτάσεις. Αξίζει να σημειωθεί ότι η Toyota είχε κατοχυρώσει με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας την αμμωνία ως μονό - καύσιμο όπου πρότεινε ότι αρκετοί αναφλεκτήρες αερίων πλάσματος τοποθετημένοι εντός του θαλάμου καύσης ή των μπουζί που, σε διάφορα σημεία, αναφλέγουν την αμμωνία θα διευκολύνουν την καύση της. Επίσης, το 2011 πραγματοποιήθηκαν μελέτες με μηχανογραφημένα μοντέλα στα οποία επιτεύχθηκε η ανάφλεξη της αμμωνίας με ηλεκτρικό τόξο περίπου 2kV. Εκτός όμως από το προαναφερόμενο μηχανογραφικό μοντέλο, διεξήχθη και μία ακόμα πειραματική μελέτη με χρήση ενός δοκιμαστικού τετράχρονου μονοκύλινδρου κινητήρα VARIMEX 814 κυβικών. Το εύρος του λόγου συμπίεσης για αυτόν τον κινητήρα είναι από 8 προς 1 έως και 19 προς 1. Οι δοκιμές έδειξαν ότι με λόγο συμπίεσης 15 προς 1 ελήφθησαν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας. Αυτές οι συνθήκες θεωρητικά είναι ο καλύτερος συμβιβασμός για την μείωση της άκαυστης αμμωνίας περίπου στο 8%, μείωση των εκπομπών NO_x στα 800ppm και μείωση της ολίσθησης του υδρογόνου λόγω διάσπασης της αμμωνίας περίπου στα 4000ppm.

Κινητήρας ανάφλεξης με σπινθήρα (SI) – Μείγμα αμμωνίας

Η χρήση μείγματος αμμωνίας – υδρογόνου σε κινητήρα ανάφλεξης με σπινθήρα διερευνήθηκε το 2016. Ο κινητήρας που χρησιμοποιήθηκε, στην έρευνα αυτή, ήταν διπλού κυλίνδρου 505 κυβικών με λόγο συμπίεσης 10,7 προς 1 και λειτούργησε σε εύρος στροφών 2.500-5.000 rpm με ισχύ 14 kW στα 5.000 rpm χρησιμοποιώντας μείγμα αμμωνίας – υδρογόνου. Επίσης, η περιεκτικότητα οκτανίων της αμμωνίας και του υδρογόνου είναι υψηλότερη από ότι της βενζίνης, με αποτέλεσμα να είναι προτιμότερα από αυτήν για χρήσεις σε υψηλές αναλογίες συμπίεσης. Ωστόσο, η ταχύτητα της φλόγας και η ελάχιστη ενέργεια ανάφλεξης είναι δύο μεγάλα ζητήματα για την χρήση του μείγματος αυτού. Γι'αυτό, οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αμμωνία μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά ως καύσιμο σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, υπό την προϋπόθεση ότι ένα μικρό ποσοστό άλλων καυσίμων θα προστίθεται ως προωθητής καύσης. Η καλύτερη επιλογή προωθητή καύσης είναι το υδρογόνο καθώς μπορεί να ληφθεί απευθείας από την αμμωνία μέσω καταλυτικής αναμόρφωσης επί του οχήματος. Το υδρογόνο μπορεί να διαχωριστεί στους 400 °C και να χρησιμοποιηθεί ως προωθητής καύσης. Η ελάχιστη ποσότητα υδρογόνου που πρέπει να χρησιμοποιηθεί ως προωθητής καύσης είναι 3 με 5% κατά βάρος υδρογόνο. Ένας άλλος προωθητής καύσης θα μπορούσε να είναι η βενζίνη η οποία απαιτεί λόγο συμπίεσης 10 προς 1 και για την βέλτιστη λειτουργία του συστήματος η περιεκτικότητα βενζίνης θα πρέπει να είναι περίπου 30%. Η αέρια αμμωνία

εγχέεται μέσω direct-injection⁴ ενώ η βενζίνη που αναφέρθηκε εγχέεται μέσω port-injection⁵ προς ενίσχυση της καύσης.

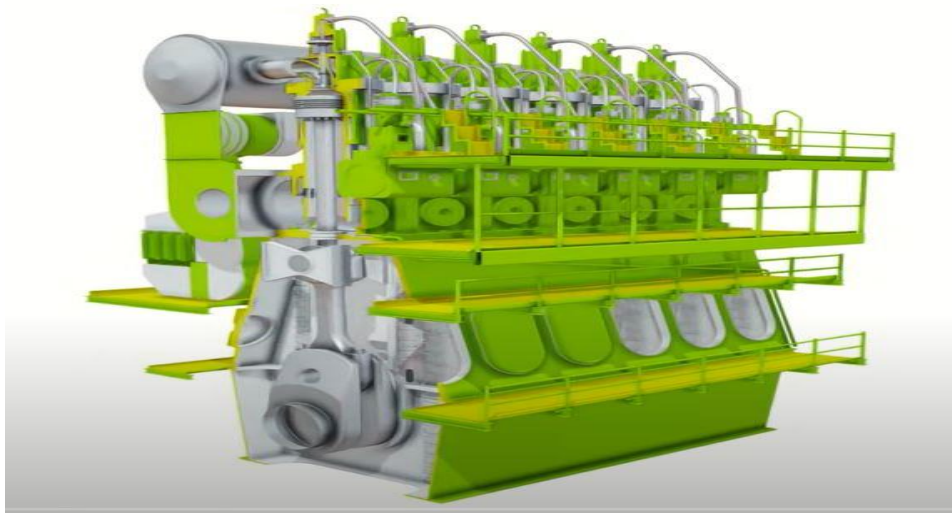
⁴Direct-injection. Είναι η έγχυση στην οποία το καύσιμο τοποθετείται απευθείας στο θάλαμο καύσης χωρίς να αναμειχθεί με τον αέρα πριν από τη βαλβίδα [83].

⁵Port-injection. Αυτού του είδους η έγχυση αναφέρεται στο καύσιμο το οποίο εγχέεται πριν από τη βαλβίδα και τον κύλινδρο όπου πραγματοποιείται η καύση [71],[74],[75],[76],[67].

4.2.1.1 Τύπος κινητήρα

Ο πιο συνηθισμένος κινητήρας που χρησιμοποιείται ήδη στον τομέα της ναυτιλίας και συγκεκριμένα στα πλοία τύπου μπαλκ κάρριερς (bulk carriers) είναι ένας δίχρονος κινητήρας χαμηλής ταχύτητας. Το πλεονέκτημα αυτού του κινητήρα λόγω του ότι είναι αργής ταχύτητας, είναι ότι οι περιστροφικές ταχύτητες κυμαίνονται από 60-190 rpm και μπορεί να συνδεθεί άμεσα με τον άξονα της προπέλας χωρίς να χρειάζεται κιβώτιο ταχυτήτων. Η συνολική απόδοση είναι 2% υψηλότερη χωρίς το κιβώτιο ταχυτήτων, μειώνοντας επίσης και την κατανάλωση του καυσίμου. Γενικότερα, οι μεγάλοι κινητήρες χαμηλής ταχύτητας έχουν υψηλότερη απόδοση. Ωστόσο, όμως οι μεσαίων/υψηλών ταχυτήτων τετράχρονοι κινητήρες που χρησιμοποιούν κιβώτιο ταχυτήτων έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος από ότι οι χαμηλών ταχυτήτων δίχρονοι κινητήρες χωρίς κιβώτιο ταχυτήτων. Οι έρευνες εστίασαν στον δίχρονο κινητήρα χαμηλών ταχυτήτων με την απόδοση να θεωρείται σημαντικότερη από την πυκνότητα ισχύος [67].

Επιπλέον, η εταιρία MAN έχει ήδη ξεκινήσει τις διαδικασίες ανάπτυξης ενός τέτοιου κινητήρα ο οποίος θα δέχεται διπλό καύσιμο (μείγμα).

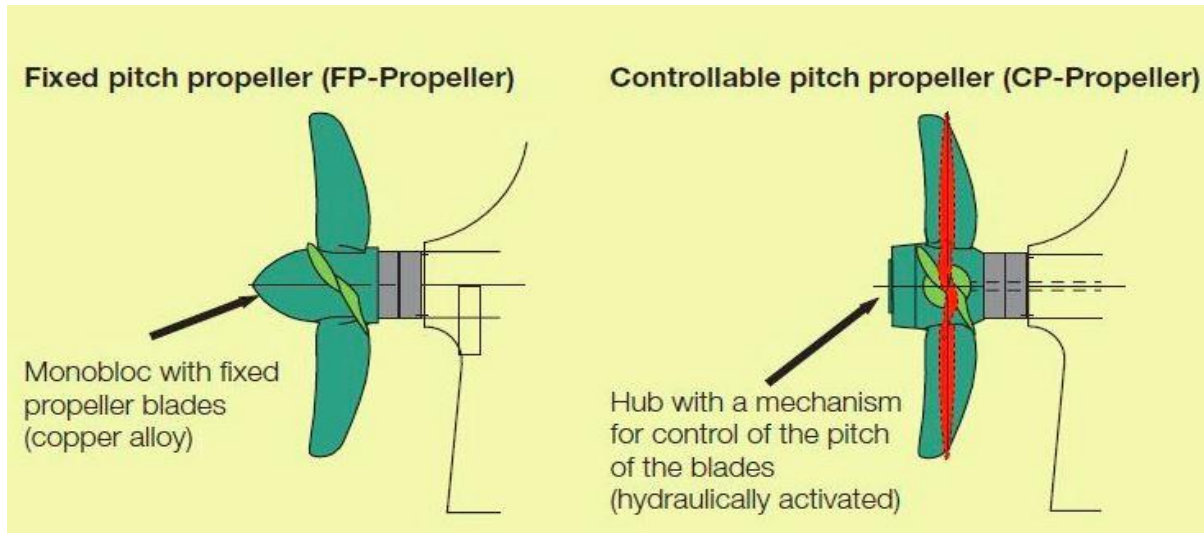


Σχήμα 4.2: Δίχρονος κινητήρας χαμηλής ταχύτητας [77].

4.2.1.2 Προπέλα

Η προπέλα χαρακτηρίζεται από σταθερού βήματος (FPP) και ελεγχόμενου βήματος (CPP). Η προπέλα σταθερού βήματος έχει, θεωρητικά, μεγαλύτερη αποδοτικότητα από μία προπέλα ελεγχόμενου βήματος. Παρόλα αυτά, μία CPP είναι ικανή να αποδίδει μηδενική ώθηση ενώ

περιστρέφεται και συνδέεται με τον κινητήρα λόγω της μεγάλης ευελιξίας της από ότι μία FPP η οποία προσδίδει μία μικρή ώθηση. Για τις έρευνες ωστόσο χρησιμοποιήθηκε προπέλα σταθερού βήματος διότι όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η απόδοση είναι σημαντικός παράγοντας αυτών των ερευνών [67].

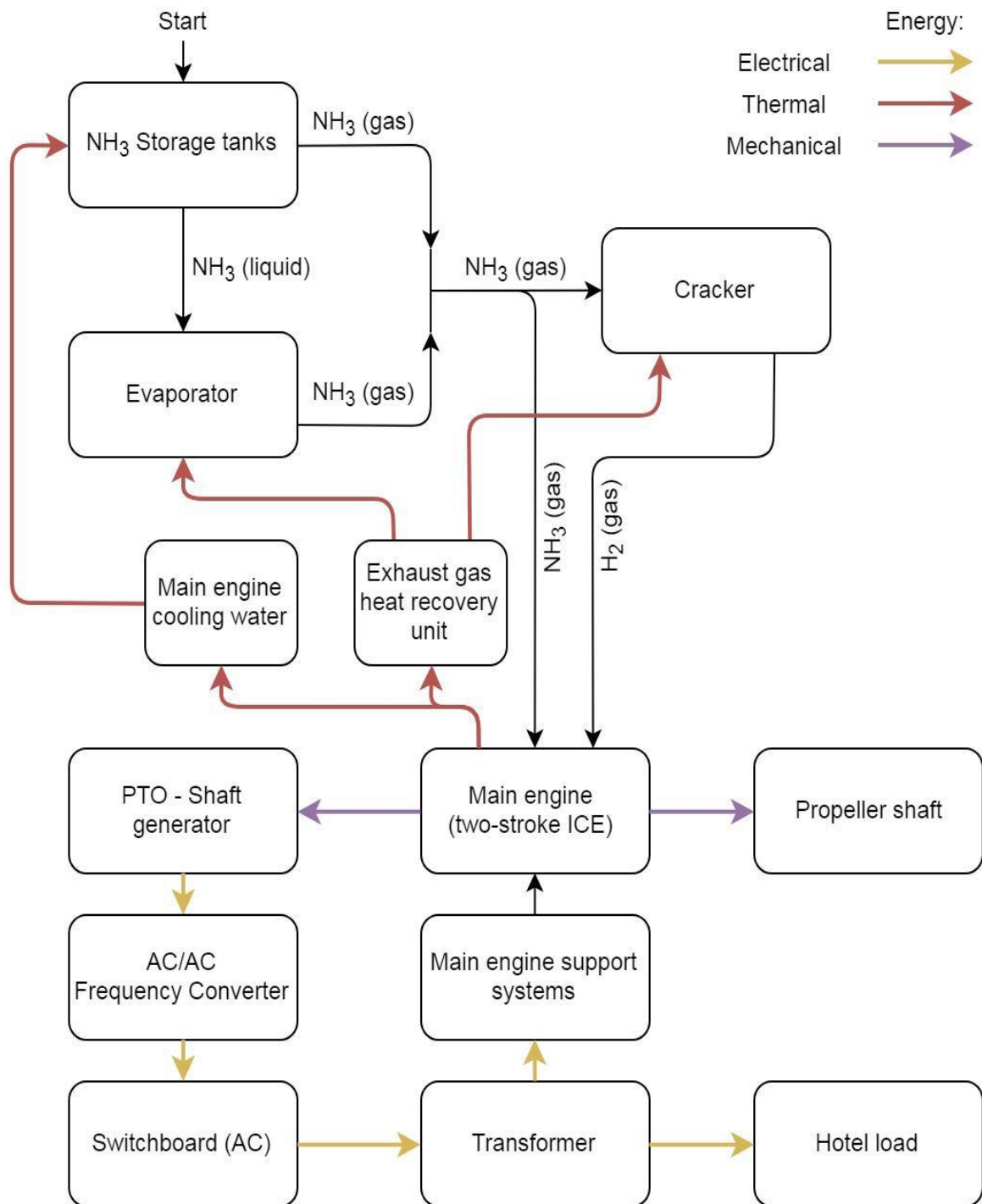


Σχήμα 4.3: Προπέλες τύπου FPP και CPP [78].

4.2.1.3 Ηλεκτρικό σύστημα

Ο κύριος κινητήρας, κατά την διάρκεια μίας κανονικής και συνεχούς λειτουργίας, παράγει ηλεκτρική ισχύ και τροφοδοτεί τη γεννήτρια που είναι συνδεδεμένη με τον άξονα περιστροφής μέσω του PTO (Power Take Off). Το PTO είναι μία συσκευή η οποία μεταφέρει την μηχανική ισχύ του κινητήρα σε ένα άλλο κομμάτι εξοπλισμού. Δεδομένου ότι η προπέλα που χρησιμοποιείται είναι FPP δεν υπάρχει ενιαία ταχύτητα περιστροφής που να παρέχεται συνεχώς στο PTO. Για αυτό και πρέπει να εφαρμοστεί ένας μετατροπέας συχνότητας έτσι ώστε να υπάρχει ευελιξία στη χρήση της γεννήτριας και να μην περιορίζεται από την ταχύτητα περιστροφής του κινητήρα. Η παρεχόμενη αυτή ηλεκτρική ενέργεια διανέμεται από έναν πίνακα ελέγχου όπου χρειάζεται ανάλογα με το σύστημα και εφαρμόζεται επίσης και ένας μετασχηματιστής ώστε να προσαρμόσει την τάση [67].

Το συνολικό σύστημα που αναφέρθηκε παραπάνω παρουσιάζεται στο παρακάτω σχεδιάγραμμα.



Σχήμα 4.4: Σχεδιάγραμμα λειτουργίας παραγωγής μηχανικής και ηλεκτρικής ισχύος του πλοίου με χρήση ICE [67].

Μία συνοπτική ανασκόπηση του παραπάνω σχεδιαγράμματος λειτουργίας. Η έναρξη πραγματοποιείται από τις δεξαμενές που περιέχουν την αμμωνία σε υγρή μορφή. Από τις δεξαμενές υπάρχουν 2 διακλαδώσεις :

1) Πορεία προς τον καταλύτη (σε αέρια μορφή) όπου θα διασπάσει την αμμωνία για να παραχθεί υδρογόνο που θα χρησιμοποιηθεί μετέπειτα ως προωθητής της καύσης.

2) Πορεία προς τον εξατμιστή ώστε η υγρή μορφή της αμμωνίας να μετατραπεί σε αέρια.

Στην συνέχεια και οι δύο προηγούμενες διακλαδώσεις οδηγούν στον κινητήρα εσωτερικής καύσης ο οποίος έχει τις εξής διακλαδώσεις:

3) Δίνει μηχανική ισχύ στην προπέλα ώστε να ξεκινήσει η πρόωση του πλοίου.

4) Δίνει μηχανική ισχύ στην γεννήτρια μέσω PTO.

5) Ο θερμός αέρας καυσαερίων που αναπτύσσεται κατά την καύση περνάει από το σύστημα ψύξης του κύριου κινητήρα ώστε να αντισταθμιστεί η χαμηλή πίεση και θερμοκρασία που απαιτείται στην δεξαμενή αποθήκευσης αμμωνίας.

6) Η πλεονάζουσα αμμωνία διέρχεται στη μονάδα ανάκτησης θερμότητας καυσαερίων όπου από εκεί συνεχίζει στον εξατμιστή ή στον καταλύτη.

Τέλος, η γεννήτρια με την ηλεκτρική ενέργεια που διαθέτει για να μην περιορίζεται η χρήση της από την ταχύτητα περιστροφής του κινητήρα εφαρμόζεται ο μετατροπέας συχνότητας. Έτσι με την βοήθεια του πίνακα ελέγχου και του μετασχηματιστή που ρυθμίζει την τάση της, η ηλεκτρική ενέργεια διανέμεται εκεί όπου είναι απαραίτητη, για παράδειγμα για την τροφοδότηση των κύριων συστημάτων υποστήριξης του κινητήρα.

4.3 Κυψέλες καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές κυψέλες που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια από το καύσιμο σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης του καυσίμου με το οξυγόνο ή με κάποιο άλλο οξειδωτικό μέσο. Διαφέρουν από τις μπαταρίες καθώς απαιτούν μία συνεχή πηγή καυσίμου και οξυγόνου για τη διατήρηση της χημικής αντίδρασης [67],[75],[76].

Γενική λειτουργία των κυψελών καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου λειτουργούν όπως οι μπαταρίες μόνο που δεν χρειάζονται επαναφόρτιση και δεν εξαντλούνται. Παράγουν ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα όση ώρα παρέχεται καύσιμο σε αυτές. Μία κυψέλη καυσίμου αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, ένα αρνητικό (για την άνοδο) και ένα θετικό (για την κάθοδο) τοποθετημένα γύρω από έναν ηλεκτρολύτη. Το καύσιμο, κυρίως το υδρογόνο, τροφοδοτείται στην άνοδο και το οξυγόνο τροφοδοτείται στην κάθοδο. Σε μία κυψέλη καυσίμου που χρησιμοποιεί υδρογόνο, υπάρχει ένας καταλύτης στην άνοδο που διαχωρίζει το υδρογόνο σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια, τα οποία κινούνται προς διάφορες διαδρομές προς την κάθοδο. Τα ηλεκτρόνια περνούν από ένα εξωτερικό κύκλωμα,

δημιουργώντας μία ροή ηλεκτρικής ενέργειας. Τα πρωτόνια συνεχίζουν την πορεία τους προς την κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη, όπου εκεί ενώνονται με το οξυγόνο και με τα ηλεκτρόνια ώστε να παραχθεί νερό και θερμότητα.

Η χρήση της αμμωνίας σε κυψέλες καυσίμου μπορεί να προσφέρει μεγαλύτερη αποδοτικότητα, λιγότερο θόρυβο, μειωμένες εκπομπές ρύπων καθώς και μειωμένο χώρο της εγκατάστασης σε σύγκριση με έναν κινητήρα εσωτερικής καύσης [67],[75],[76].

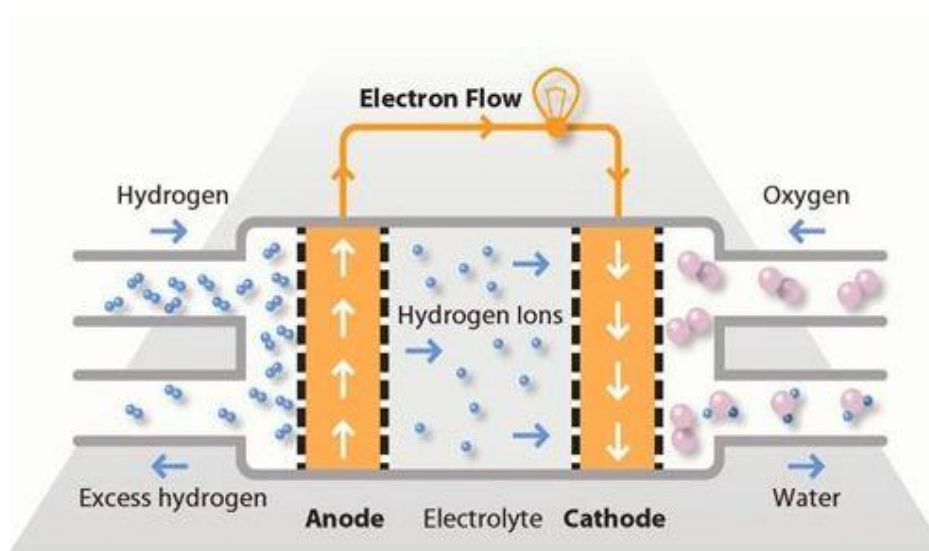
Υπάρχουν δύο επιλογές στην χρήση της αμμωνίας σε κυψέλες καυσίμου:

- Έμμεσα, χρήση της αμμωνίας ως φορέας υδρογόνου.
- Άμεσα, χρήση της αμμωνίας σε κυψέλη καυσίμου.

Στον ναυτιλιακό τομέα οι τύποι κυψελών καυσίμου είναι:

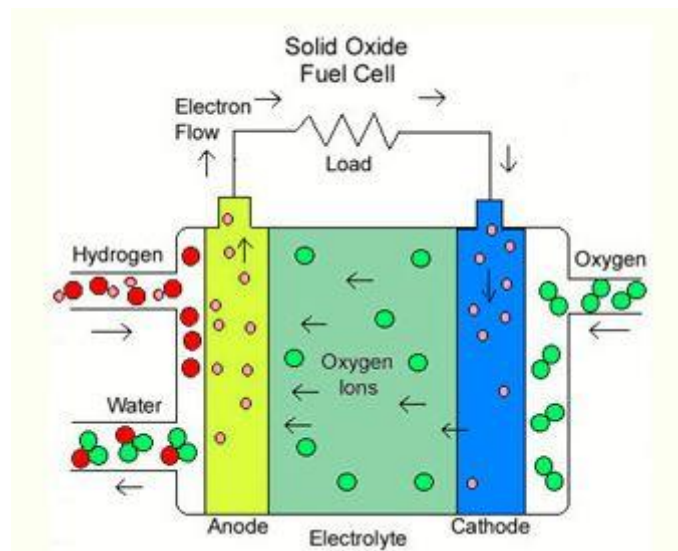
- Κυψέλη καυσίμου με ανταλλαγή πρωτονίων (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
- Κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell)
- Αλκαλική κυψέλη καυσίμου (AFC – Alkaline Fuel Cell) [67],[75],[76]

Λειτουργία PEMFC: Στις PEMFC, το υδρογόνο μετατρέπεται σε ιόν πρωτονίου στην επιφάνεια του καταλύτη και απελευθερώνει ηλεκτρόνιο στο θάλαμο ανόδου. Το ιόν πρωτονίου ρέει από την αγωγίμη μεμβράνη του ηλεκτρολύτη ενώ το ηλεκτρόνιο περνά από το εξωτερικό κύκλωμα για να παράξει ηλεκτρική ενέργεια και συνεχίζει στην άλλη πλευρά [67].



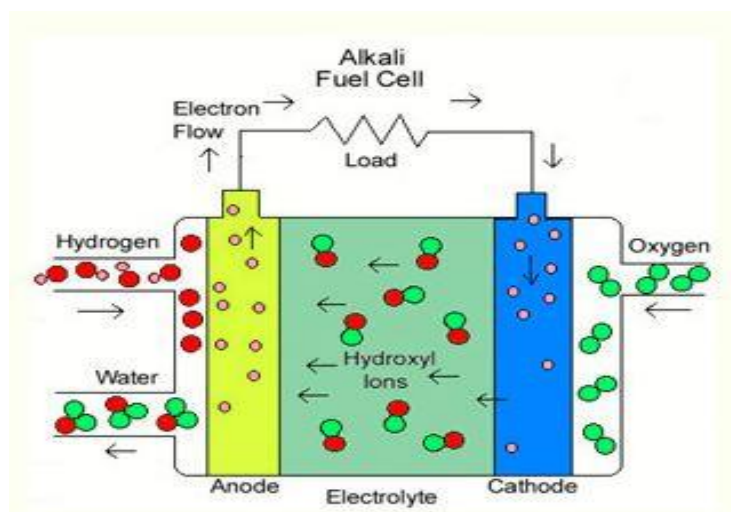
Σχήμα 4.5: Λειτουργία κυψέλης καυσίμου με ανταλλαγή πρωτονίων [84].

Λειτουργία SOFC: Αρχικά, αποτελείται από έναν στερεό ηλεκτρολύτη (συνήθως ένα κεραμικό) τοποθετημένο μεταξύ ανόδου και καθόδου. Το καύσιμο, όπως ήδη αναφέρθηκε, τροφοδοτείται στην άνοδο και το οξυγόνο στην κάθοδο. Τα ηλεκτρόδια είναι στερεές πορώδεις δομές όπου επιτρέπουν στο καύσιμο και το οξυγόνο να διαχέονται στον ηλεκτρολύτη και τα προϊόντα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης στην πλευρά της ανόδου να διασκορπίζονται μακριά από τον ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης κατευθύνει τα ιόντα οξυγόνου που σχηματίστηκαν από την ηλεκτροχημική αναγωγή του μοριακού οξυγόνου από την πλευρά της καθόδου προς την πλευρά της ανόδου. Το καύσιμο διαχέεται μέσω της ανόδου στη διεπαφή ανόδου-ηλεκτρολύτη. Εκεί αντιδρά καταλυτικά με τα ιόντα οξυγόνου, απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια που μεταφέρονται μέσω εξωτερικού κυκλώματος, παράγοντας ηλεκτρισμό [67].



Σχήμα 4.6: Λειτουργία κυψέλης καυσίμου στερεού οξειδίου [81].

Λειτουργία AFC: Στις AFC, το οξυγόνο αντιδρά στην κάθοδο για να παράξει υδροξείδιο ή ανθρακικό ιόν, ανάλογα με την σύνθεση του ηλεκτρολύτη. Το ιόν συνεχίζει μέσω του ηλεκτρολύτη για να αντιδράσει με το υδρογόνο στην κάθοδο [67].



Σχήμα 4.7: Λειτουργία αλκαλικής κυψέλης καυσίμου [81].

Ωστόσο, τα συστήματα κυψελών καυσίμου αμμωνίας για θαλάσσιες εφαρμογές είναι πιο δαπανηρά σε σύγκριση με τους κινητήρες εσωτερικής καύσης πράγμα που προκαλεί εμπόδιο για την χρήση τους στη ναυτιλία. Παρόλα αυτά, παρακάτω γίνεται μία μικρή περιγραφή για τον κάθε τύπο κυψέλης καυσίμου.

Κυψέλη καυσίμου με ανταλλαγή πρωτονίων – PEMFC

Η PEMFC είναι ήδη δοκιμασμένη στις θαλάσσιες εφαρμογές και χρησιμοποιείται σε πολλούς τύπους μεταφορών όπως αυτοκίνητα, λεωφορεία, τρένα και υποβρύχια. Η PEMFC απαιτεί υψηλής καθαρότητας υδρογόνο ως καύσιμο και γι' αυτό η αμμωνία, εάν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί, θα πρέπει να μετατραπεί σε υδρογόνο και άζωτο επί του οχήματος – σκάφους. Μέσω λοιπόν της διαδικασίας της πυρόλυσης όπου θα διασπάσει την αμμωνία, το υδρογόνο που θα παρθεί θα πρέπει να καθαριστεί ώστε να φτάσει το ζητούμενο επίπεδο καθαρότητας του υδρογόνου που απαιτεί η PEMFC. Η αμμωνία ως φορέας υδρογόνου είναι μία χρήσιμη επιλογή καθώς έχει το πλεονέκτημα να αποθηκεύεται ευκολότερα και να απαιτεί λιγότερο χώρο από ότι το υδρογόνο. Επίσης, σε κυψέλη καυσίμου με ανταλλαγή πρωτονίων δεν αναμένονται εκπομπές NO_x και απόκλιση καυσίμου. Ωστόσο, η πυρόλυση για την απόκτηση υδρογόνου μειώνει την αποδοτικότητα του συστήματος και αυξάνει το κόστος και το μέγεθος του συστήματος λειτουργίας πρόωσης. Τέλος, η PEMFC είναι αρκετά ευαίσθητη στις προσμίξεις – ακαθαρσίες αμμωνίας.

Κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου – SOFC

Η αμμωνία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε SOFC απευθείας. Η SOFC λειτουργεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τη PEMFC περίπου 1000 °C και δεν απαιτείται πυρόλυση ή καθαρισμός. Δεν έχουν υπάρξει ακόμα θαλάσσιες εφαρμογές της αμμωνίας σε SOFC γι' αυτό και το επίπεδο τεχνολογικής ετοιμότητας της SOFC είναι χαμηλότερο από της PEMFC. Γίνονται συνεχώς μελέτες για την SOFC και σχετικά πρόσφατα το 2017 το Πανεπιστήμιο του Κιότο ανακοίνωσε ότι σε πείραμά του η SOFC τροφοδοτούμενη από αμμωνία έφτασε 1000 ώρες συνεχούς λειτουργίας.

Αλκαλική κυψέλη καυσίμου – AFC

Όπως η PEMFC, έτσι και η AFC μπορεί να χρησιμοποιήσει ως καύσιμο μόνο υδρογόνο. Δεν απαιτεί όμως την ίδια αυστηρή καθαρότητα που απαιτείται σε μία PEMFC και γι' αυτό μόνο η πυρόλυση χωρίς καθαρισμό της αμμωνίας είναι αρκετή για μία AFC. Εταιρείες όπως η GenCell και η ZBT έχουν αναπτύξει πλήρως ένα τέτοιο σύστημα με την πρώτη να έχει φτάσει στο σημείο της εμπορευματοποίησής του [67].

4.3.1 Σύστημα λειτουργίας με PEMFC

4.3.1.1 Προπέλα

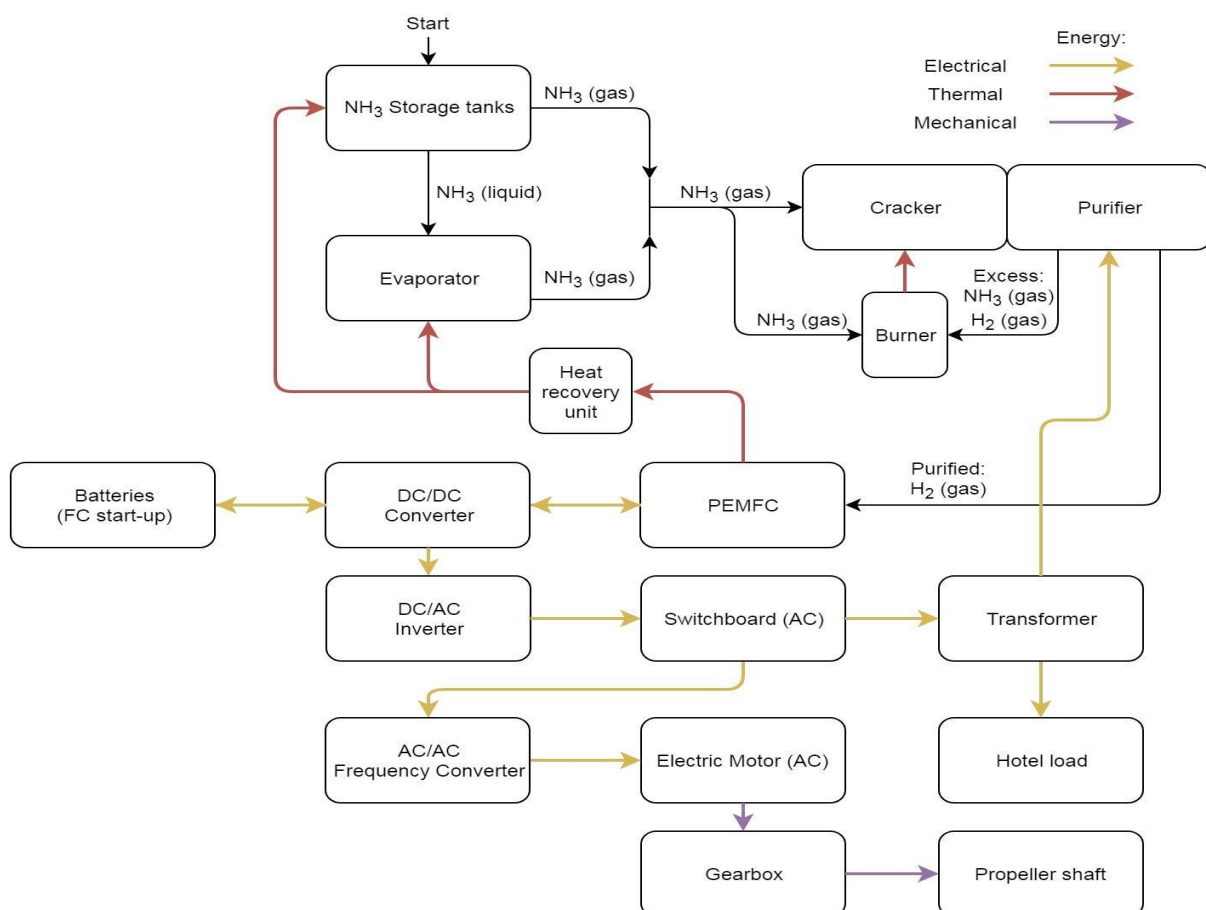
Ο ηλεκτρικός κινητήρας είναι ικανός να λειτουργεί σε πολύ χαμηλές στροφές και επίπεδα ισχύος από ότι ένας κινητήρας εσωτερικής καύσης. Ο ηλεκτρικός κινητήρας με προπέλα τύπου FPP έχει παρόμοιες ιδιότητες ελιγμών όπως ένας ηλεκτρικός κινητήρας με προπέλα τύπου CPP.

Δεδομένου όμως ότι η προπέλα τύπου FPP προσδίδει μεγαλύτερη αποδοτικότητα είναι και αυτή που επιλέγεται για αυτό το σύστημα [67].

4.3.1.2 Ηλεκτρικό και μηχανικό σύστημα

Η PEMFC παρέχει ηλεκτρική ενέργεια για όλα τα συστήματα επί του σκάφους. Η ισχύς του ηλεκτρικού συστήματος μετατρέπεται και διανέμεται αναλόγως. Η μη ρυθμισμένη τάση συνεχούς ρεύματος που παρέχει μία κυψέλη καυσίμου απαιτεί μία μετατροπή σε σταθερή τάση μέσω ενός μετατροπέα ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Άρα, εφαρμόζεται ένας μετατροπέας DC/DC αμέσως μετά την κυψέλη καυσίμου. Δεδομένου ότι τα περισσότερα ηλεκτρικά σκάφη χρησιμοποιούν έναν πίνακα ελέγχου AC και AC ηλεκτρικούς κινητήρες έτσι και σε αυτό το σύστημα εφαρμόζονται αναλόγως. Μετά τον μετατροπέα DC/DC εφαρμόζεται και ένας μετατροπέας DC/AC. Επιπλέον, ο AC πίνακας (ελέγχου) διανομής χρησιμοποιεί έναν μετασχηματιστή για την διανομή ηλεκτρικής ισχύος, ανάλογα με τον τύπο φορτίου, στα συστήματα του πλοίου όπου είναι αναγκαία η χρήση της. Τέλος, η ηλεκτρική ισχύς που προορίζεται για το κιβώτιο ταχυτήτων ρυθμίζεται από έναν μετατροπέα συχνότητας AC/AC [67].

Το συνολικό σύστημα με PEMFC παρουσιάζεται στο παρακάτω σχεδιάγραμμα.



Σχήμα 4.8: Σχεδιάγραμμα λειτουργίας παραγωγής ηλεκτρικής και μηχανικής ισχύος του πλοίου με χρήση PEMFC [67].

Μία συνοπτική ανασκόπηση του παραπάνω σχεδιαγράμματος λειτουργίας. Η έναρξη πραγματοποιείται από τις δεξαμενές που περιέχουν την αμμωνία σε υγρή μορφή. Από τις δεξαμενές υπάρχουν 2 διακλαδώσεις :

- 1) Πορεία προς τον καταλύτη (σε αέρια μορφή) όπου θα διασπάσει την αμμωνία για να παραχθεί υδρογόνο που θα χρησιμοποιηθεί μετέπειτα ως κύριο καύσιμο της κυψέλης καυσίμου.
- 2) Πορεία προς τον εξατμιστή ώστε η υγρή μορφή της αμμωνίας να μετατραπεί σε αέρια.
- 3) Η αέρια αμμωνία τροφοδοτεί τον καυστήρα ώστε να αναπτυχθεί η απαιτούμενη θερμότητα για την πυρόλυση.
- 4) Στη φάση του καθαριστή, εξέρχεται αμμωνία και υδρογόνο όπου τροφοδοτούν τον καυστήρα και ένα άλλο ποσοστό υδρογόνου τροφοδοτεί την κυψέλη καυσίμου με ανταλλαγή πρωτονίων.

Από την κυψέλη καυσίμου υπάρχουν οι εξής κατευθύνσεις:

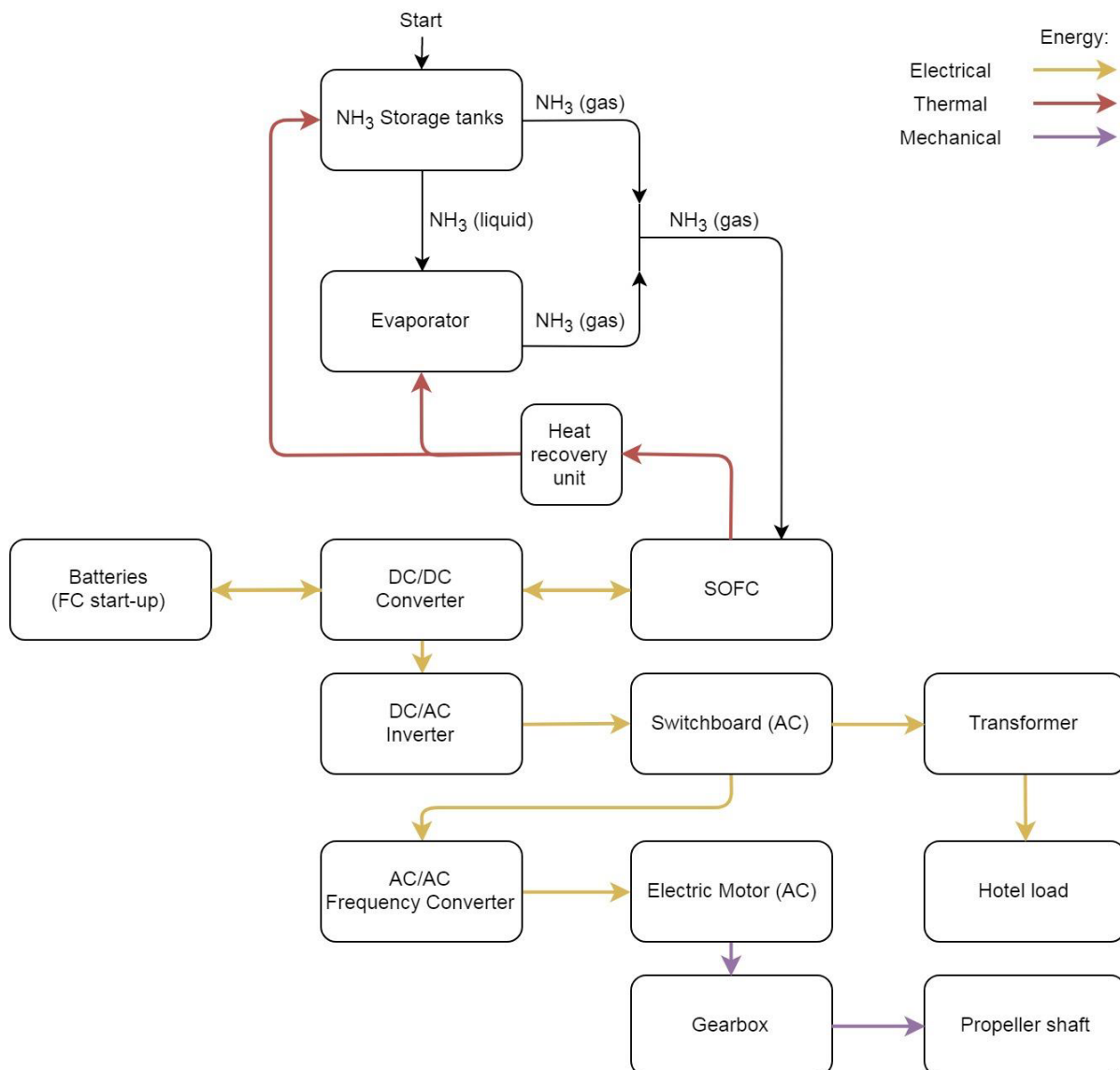
- 5) Μέσω της μονάδας ανάκτησης θερμότητας η θερμότητα μεταφέρεται στις δεξαμενές αμμωνίας και στον εξατμιστή.
- 6) Η ηλεκτρική ισχύς που παράγεται από την κυψέλη καυσίμου εφαρμόζεται στο μετατροπέα DC/DC ο οποίος με την σειρά του τροφοδοτεί τις μπαταρίες (οι οποίες είναι απαραίτητες για την εκκίνηση της κυψέλης καυσίμου).

Στην συνέχεια εφαρμόζεται μετά τον μετατροπέα DC/DC ένας ακόμη μετατροπέας DC/AC ώστε η ηλεκτρική ισχύς να περάσει από τον πίνακα διανομής. Από τον πίνακα είτε πηγαίνει μέσω του μετασχηματιστή στα συστήματα του πλοίου που είναι απαραίτητη η ηλεκτρική ενέργεια είτε στο μετατροπέα συχνότητας AC/AC μέσω του οποίου τροφοδοτείται ο ηλεκτρικός κινητήρας που είναι υπεύθυνος για την λειτουργία του κιβωτίου ταχυτήτων και κατ'επέκταση της προπέλας.

4.3.2 Σύστημα λειτουργίας με SOFC

Ακριβώς με την ίδια λογική, όπως και στο προηγούμενο σύστημα της κυψέλης καυσίμου με ανταλλαγή πρωτονίων, λειτουργεί η κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου με την μόνη διαφορά ότι η SOFC μπορεί και τροφοδοτείται απευθείας με αμμωνία και δεν χρειάζεται η φάση της πυρόλυσης, καυστήρα και του καθαρισμού για την απόκτηση υδρογόνου.

Το συνολικό σύστημα με SOFC παρουσιάζεται στο παρακάτω σχεδιάγραμμα.

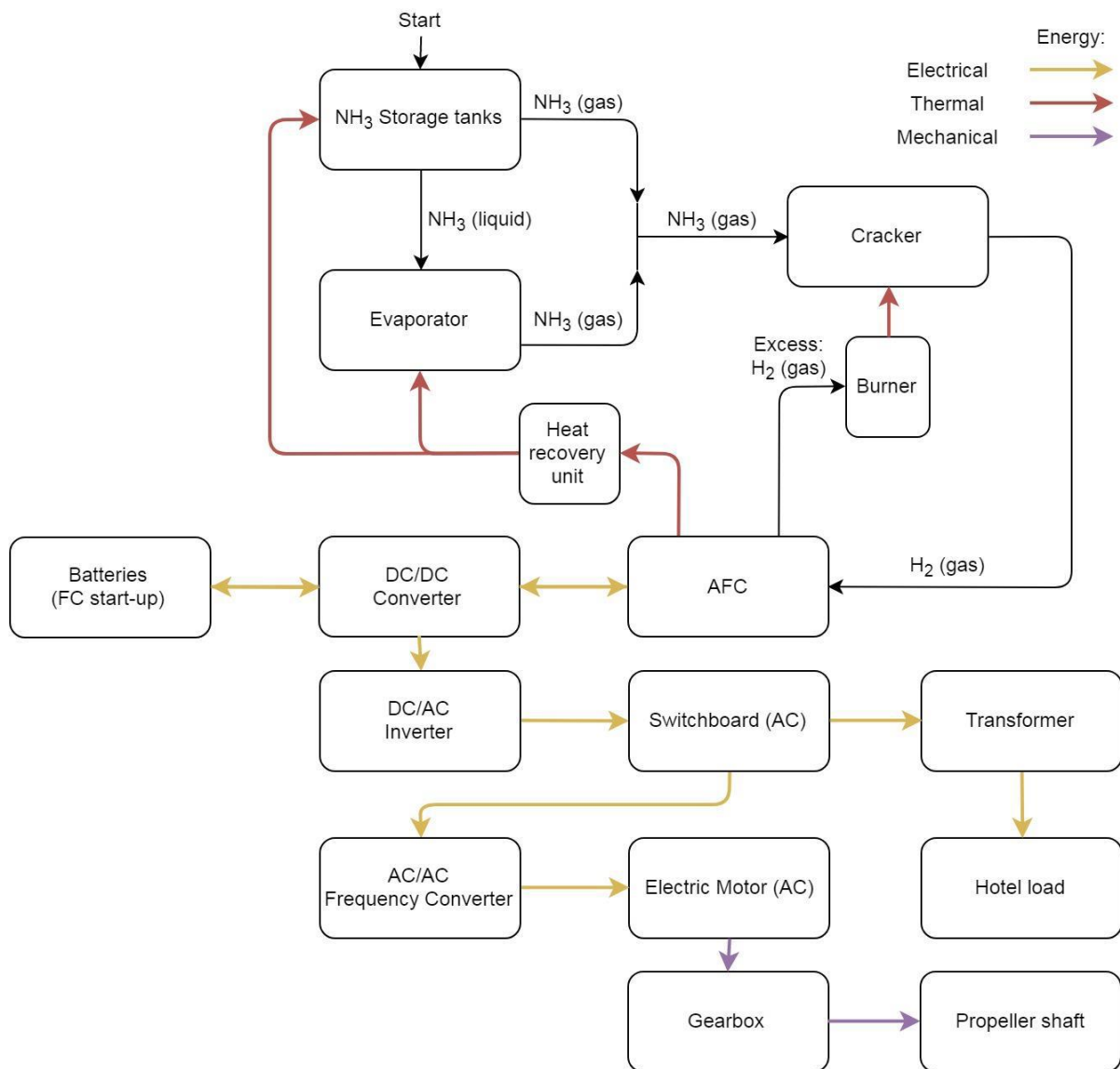


Σχήμα 4.9: Σχεδιάγραμμα λειτουργίας παραγωγής ηλεκτρικής και μηχανικής ισχύος του πλοίου με χρήση SOFC [67].

4.3.3 Σύστημα λειτουργίας με AFC

Όπως και οι προηγούμενες κυψέλες καυσίμου έτσι και η αλκαλική κυψέλη καυσίμου έχει το ίδιο σύστημα λειτουργίας με την PEMFC με την διαφορά που είχε προαναφερθεί ότι η AFC δεν έχει την ίδια αυστηρότητα για τον καθαρισμό της αμμωνίας και γι' αυτό δεν χρησιμοποιείται στο σύστημα καθαριστής.

Το συνολικό σύστημα με AFC παρουσιάζεται στο παρακάτω σχεδιάγραμμα.



Σχήμα 4.10: Σχεδιάγραμμα λειτουργίας παραγωγής ηλεκτρικής και μηχανικής ισχύος του πλοίου με χρήση AFC [67].

4.4 Ρύποι κατά την καύση

Η αμμωνία από μόνη της ως καύσιμο δεν εκπέμπει CO₂ καθώς είναι φορέας ενέργειας μηδενικού άνθρακα. Στην αντίδραση που αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 4.2.1 φαίνεται πως η καύση της αμμωνίας έχει ως αποτέλεσμα άζωτο και νερό. Παρόλα αυτά, οι προσμίξεις τις αμμωνίας με άλλα καύσιμα που χρησιμοποιούνται ως προωθητές καύσης μπορούν να προκαλέσουν ρύπους CO₂. Το επίπεδο των εκπομπών αυτών εξαρτάται από την ποσότητα του προωθητικού καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε για την ομαλή καύση της αμμωνίας. Ωστόσο, δοκιμές έδειξαν πως η καύση της καθαρής αμμωνίας ή μειγμάτων αμμωνίας μπορεί να οδηγήσει σε αέρια του θερμοκηπίου (GHG) ή σε επιβλαβείς εκπομπές όπως:

- Οξείδια του αζώτου (NO_x)

- Υποξείδιο του αζώτου (N_2O)
- Ολίσθηση αμμωνίας, δηλαδή άκαυτη αμμωνία

4.4.1 Ρύποι από ICE

Οι εκπομπές NO_x παράγονται κυρίως από την αντίδραση του αζώτου με το οξυγόνο σε υψηλές θερμοκρασίες κατά την διάρκεια της καύσης. Υπάρχουν αρκετοί παράγοντες που επηρεάζουν τον σχηματισμό των εκπομπών NO_x , όπως είναι η θερμοκρασία και η πίεση. Στους κινητήρες ντίζελ, σημαντικό μέρος του δεσμευμένου αζώτου μετατρέπεται σε NO_x . Αυτοί οι κινητήρες έχουν γενικά επιδόσεις μεταξύ 8 με 14 g/kWh ρύπους NO_x . Η κλίμακα ισχύος του κινητήρα ντίζελ έχει μικρή επίδραση στις εκπομπές NO_x από πλευράς g/kWh. Τόσο οι κινητήρες ντίζελ μικρής κλίμακας σε αυτοκίνητα όσο και σε πλοία με ταχύτητα περιστροφής άνω των 2000 rpm είχαν εκπομπές NO_x περίπου 8 g/kWh. Οι κινητήρες ντίζελ χαμηλής ταχύτητας παρόλο που είναι πιο αποδοτικοί προσδίδουν υψηλότερες εκπομπές NO_x από πλευράς g/kWh περίπου 14 g/kWh. Αυτό οφείλεται στο ότι οι εκπομπές NO , που είναι η κύρια μορφή εκπομπών NO_x , ελέγχονται κυρίως κινητικά (δηλαδή, κατά την κίνηση του οχήματος), άρα ο χρόνος παραμονής έχει μεγάλη επίδραση. Επιπλέον, στην καύση, οι τοπικές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται λίγο μετά την φλόγα ευθύνονται για τον σχηματισμό των NO . Για να αποφευχθεί αυτό πρέπει να μειωθούν οι θερμοκρασίες αιχμής. Στην περίπτωση της αμμωνίας ως μείγμα με προωθητή καύσης το υδρογόνο δεν υπάρχουν τέτοια ζητήματα και έτσι μπορούν να μειωθούν οι εκπομπές NO_x καθώς και οι μέγιστες θερμοκρασίες που αναπτύσσονται. Επίσης, η θερμοκρασία των καυσαερίων των μειγμάτων αμμωνίας – υδρογόνου είναι χαμηλότερη από αυτή των υδρογονανθράκων. Το γεγονός αυτό καθώς και η προσαρμοστικότητα που υπάρχει για τον σχεδιασμό ώστε να επιτευχθεί μείωση των μέγιστων θερμοκρασιών, αποτελούν πολύτιμες πτυχές για την μείωση των εκπομπών NO_x για μείγματα αμμωνίας – υδρογόνου. Δεδομένου ότι οι εκπομπές NO_x σχηματίζονται κυρίως στις ζώνες υψηλής θερμοκρασίας, είναι επιθυμητή μία καλύτερη κατανομή (ομοιογενής) του μείγματος καυσίμου αέρα. Η αμμωνία και το υδρογόνο αναμειγνύονται με τον αέρα καθιστώντας το πιο επιθυμητό όσον αφορά τις χαμηλότερες εκπομπές NO_x σε σύγκριση με το ντίζελ το οποίο δεν αναμειγνύεται κατά τη διάρκεια της συμπίεσης αλλά εγχύεται αργότερα. Από έρευνες ακόμη διαπιστώθηκε ότι η αύξηση της αναλογίας αμμωνίας οδηγεί σε μείωση των εκπομπών NO_x . Πράγματι, καθώς αυξάνεται η αναλογία αμμωνίας κατά την πρόσληψη, αυξάνεται και η συγκέντρωση αμμωνίας που δεν καίγεται. Κατά συνέπεια, είτε η μέθοδος μέτρησης, η οποία είναι η χημειοφωταύγεια, ήταν εσφαλμένη λόγω της περιεκτικότητας των αερίων δειγματοληψίας σε αμμωνία, είτε πραγματοποιήθηκε κάποια επιλεκτική μη καταλυτική αναγωγή (Selective Non – Catalytic Reduction - SNCR) κατά τη διάρκεια της διαδρομής διαστολής. Η χημειοφωταύγεια για τη μέτρηση των NO_x έχει ήδη αποδειχθεί ότι επηρεάζεται από την παρουσία αμμωνίας και είναι γνωστό ότι η SNCR εμφανίζεται παρουσία αμμωνίας και NO_x σε θερμοκρασίες περίπου 426.85 ° C όπως και κατά τη διάρκεια της διαδρομής διαστολής. Έρευνες επίσης έδειξαν πως η καύση της αμμωνίας ως μείγμα με προωθητή καύσης το υδρογόνο σε κινητήρες εσωτερικής καύσης έχει την ίδια απόδοση με το καύσιμο ντίζελ. Αυτό συμβαίνει διότι παρόλο που το μείγμα αμμωνίας – υδρογόνου περιέχει

περισσότερο άζωτο από το ντίζελ, οι άλλοι παράγοντες της χαμηλότερης θερμοκρασίας καυσαερίων, η περισσότερη ελευθερία για τη μείωση των θερμοκρασιών αιχμής, το πιο ομοιογενές φορτίο καυσίμου και αέρα και η πιθανή επίδραση της SNCR λόγω της ολίσθησης αμμωνίας φαίνεται να αντισταθμίζουν την επιρροή τους στις εκπομπές NO_x.

Συμπερασματικά, διάφοροι παράμετροι του κινητήρα μπορούν να επηρεάσουν τις εκπομπές NO_x.

4.4.2 Ρύποι από κυψέλες καυσίμου

Η PEMFC λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 50 – 100 °C, μετατρέποντας τη χημική ενέργεια του υδρογόνου σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω ηλεκτροχημικής αντίδρασης υδρογόνου με οξειδωτικό παράγοντα. Κατά τη διάρκεια λοιπόν αυτής της διαδικασίας δεν προκύπτουν συνθήκες που να παράγουν NO_x. Επομένως, οι εκπομπές NO_x είναι 0 g/kWh. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε ερευνητικό επίπεδο σε αυτό το σύστημα λειτουργίας θεωρείται ότι ο καυστήρας τροφοδοτεί συνεχώς αμμωνία υπό βέλτιστες συνθήκες ώστε οι εκπομπές NO_x να είναι αμελητέα χαμηλές. Ομοίως με την PEMFC, η AFC λειτουργεί επίσης σε χαμηλές θερμοκρασίες και με παρόμοια αρχή, άρα δεν εκπέμπει εκπομπές NO_x. Τέλος, η SOFC έχει θερμοκρασία λειτουργίας περίπου 800 °C. Αυτή η θερμοκρασία είναι υψηλότερη από αυτήν των PEMFC και AFC, παρόλα αυτά έχει αποδειχθεί ότι ο σχηματισμός NO_x μπορεί ακόμη να αποτραπεί [75],[76],[67].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5. ΡΥΠΟΙ ΚΑΙ ΚΟΣΤΗ ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ – ΠΡΑΣΙΝΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΣΤΗ ΦΑΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Σημαντικές πληροφορίες – δεδομένα για τους ρύπους, τα κόστη και τη χρήση ενέργειας της αμμωνίας στην φάση της παραγωγής της αναλύονται στο παρόν κεφάλαιο. Εν συνεχεία, αναφέρεται η διαδικασία καθαρισμού και διαχείρισης των ρύπων στην παραγωγή της αμμωνίας. Ακολουθούν τα μέτρα ασφαλείας – προστασίας των εργαζομένων κατά την διάρκεια της παραγωγής και τέλος δίνεται έμφαση στα κόστη της παραγωγής.

ΑΜΜΩΝΙΑ

5.1 Εκπομπές ρύπων και χρήση ενέργειας κατά την παραγωγή αμμωνίας

Η αμμωνία παράγεται από φυσικό αέριο μέσω αναμόρφωσης μεθανίου, μετατόπιση νερού – αερίου και της διεργασίας Haber – Bosch. Η διεργασία αυτή χρησιμοποιεί ορυκτό φυσικό αέριο, το οποίο παραπέμπει σε 2,6 μετρικούς τόνους εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου ανά μετρικό τόνο παραγόμενης αμμωνίας. Δεδομένο του ότι η αμμωνία ανήκει στις 10 κορυφαίες χημικές ουσίες που παράγονται βιομηχανικά παγκοσμίως, η παραγωγή της αντιπροσωπεύει περίπου το 2% της παγκόσμιας χρήσης ορυκτής ενέργειας και παράγει πάνω από 450 εκατομμύρια τόνους διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) ετησίως [54].

Συγκεκριμένα το Ινστιτούτο Βιομηχανικής Παραγωγικότητας δημοσιεύει μία βάση τεχνολογικής απόδοσης η οποία συγκρίνει, ανά τόνο αμμωνίας, τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα για τους παραγωγούς κάθε περιοχής βάσει την τοπική χρήση πρώτων υλών.

Πίνακας 5.1: Χρήση ενέργειας και εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα για την παραγωγή αμμωνίας σε διάφορες περιοχές του κόσμου το 2010 [57].

Περιοχή	Παραγωγή Mt NH ₃ /γ	Τύπος τροφοδοσίας (%)				Ειδική κατανάλωση ενέργειας (GJ/t NH ₃)					Συνολική χρήση καυσίμου (TJ/γ)	Εκπομπές CO ₂ (Mt CO ₂ /γ)
		Φυσικό αέριο	Μαζούτ	Νάφθα	Άνθρακας	Φυσικό αέριο	Μαζούτ	Νάφθα	Άνθρακας	Μέσος όρος		
Δυτική Ευρώπη	11.0	90	10			35.0	42.5			35.8	393	23.0
Βόρεια Αμερική	14.7	100				37.9				37.9	557	31.3
Κοινοπολιτεία Ανεξάρτητων Κρατών	21.0	100				39.9				39.9	838	47.0
Κεντρική Ευρώπη	5.2	95	5			43.6	42.5			43.5	226	12.9
Κίνα	49.7	24	1	0	75	34	42.0		54.0	49.1	2440	220.1
Ινδία	14.0	80	10	9		36.5	50.0	39.0		37.7	528	31.9
Υπόλοιπη Ασία	10.9	100				37.0				37.0	403	22.6
Λατινική Αμερική	9.9	100				36.0				36.0	356	20.0
Αφρική	6.3	100				36.0				36.0	227	12.7
Μέση Ανατολή	12.7	100				36.0				36.0	457	25.6
Ωκεανία	1.9	100				36.0				36.0	68	3.8
Παγκόσμια	157.3	72.4	4.3	0.8	22.4					41.3	6495	451

Στον παραπάνω πίνακα, φαίνεται η παραγωγή μετρικών τόνων αμμωνίας / χρόνο (Mt NH₃ / γ) για κάθε περιοχή του κόσμου με κυρίαρχη χώρα την Κίνα με 49.7 Mt NH₃ / γ. Επίσης, παρουσιάζεται ο τύπος τροφοδοσίας σε ποσοστό τις εκατό για την παραγωγή της αμμωνίας. Οι περισσότερες περιοχές αξιοποιούν το φυσικό αέριο που αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2 και 3 αλλά ορισμένες περιοχές όπως Κίνα, Ινδία, Δυτική και Κεντρική Ευρώπη, αξιοποιούν και άλλες πρώτες ύλες όπως μαζούτ, νάφθα και άνθρακα για την παραγωγή αμμωνίας. Συγκεκριμένα, η Ινδία χρησιμοποιεί 10% μαζούτ, 80% φυσικό αέριο και 9% νάφθα, η Δυτική και Κεντρική Ευρώπη χρησιμοποιεί 10% και 5% μαζούτ καθώς και 90% και 95% φυσικό αέριο αντίστοιχα. Η Κίνα, όντας και μία τεράστια χώρα όπου το μεγαλύτερο μέρος των βιομηχανιών παγκοσμίως βρίσκεται εκεί παράγει την αμμωνία με 24% φυσικό αέριο, 1% μαζούτ και 75% άνθρακα. Γι' αυτό και είναι από τις χώρες με τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα παγκοσμίως. Επιπλέον, ο πίνακας απαρτίζεται και από την ειδική κατανάλωση ενέργειας. Η μεταβλητή που

χαρακτηρίζει τη χρήση ενέργειας ανά παραγόμενο προϊόν και εκφράζεται ως αναλογία θερμοδυναμικών μονάδων ανά φυσική μονάδα αναφέρεται συχνά ως ειδική κατανάλωση ενέργειας (SEC – Specific Energy Consumption). Η έννοια της SEC είναι να απεικονίσει πόση ενέργεια χρησιμοποιείται για την παραγωγή μίας μονάδας προϊόντος [91]. Με μέσο όρο ειδικής κατανάλωσης ενέργειας στο 49.1 η Κίνα βρίσκεται στην πρώτη θέση και αυτό φαίνεται επίσης και από την ειδική κατανάλωση ενέργειας με χρήση άνθρακα. Ο άνθρακας απαιτεί σχεδόν 1,5 φορά μεγαλύτερη ενέργεια σε σύγκριση με το φυσικό αέριο για την παραγωγή μίας μονάδας προϊόντος επομένως είναι λογική η υψηλή τιμή ειδικής κατανάλωσης ενέργειας στην Κίνα. Τέλος, για ακόμη μία φορά η Κίνα κατακτά την πρωτιά όσον αφορά τη συνολική χρήση καυσίμου που αποτελεί το 1/3 παγκοσμίως (2440 TJ/y για την Κίνα, 6495 TJ/y παγκοσμίως) και για τις εκπομπές CO₂ που αποτελούν το 1/2 παγκοσμίως (220.1 Mt CO₂/y για την Κίνα, 451 Mt CO₂/y παγκοσμίως).

Στην παραγωγή αμμωνίας, ο τύπος της πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται συμβάλλει σημαντικά στην ποσότητα της ενέργειας που καταναλώνεται και συμβάλλει επίσης και στο παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα. Επιπλέον, βασικός παράγοντας είναι και ο τύπος της τεχνολογίας που χρησιμοποιείται. Η αναμόρφωση του φυσικού αερίου παράγει κατά μέσο όρο 2,1 τόνους διοξειδίου του άνθρακα ανά τόνο αμμωνίας (2,1 t CO₂ / t NH₃), ενώ όταν χρησιμοποιείται καύσιμο πετρέλαιο (βαρύ μαζούτ) σε μερική οξείδωση οι εκπομπές είναι περίπου 3,3 t CO₂ / t NH₃ και όταν χρησιμοποιείται άνθρακας για την παραγωγή υδρογόνου οι εκπομπές είναι 4,6 t CO₂ / t NH₃. Η μέση ενεργειακή απόδοση 93 μονάδων παραγωγής αμμωνίας ήταν 36,6 γιγατζούλ ανά τόνο αμμωνίας (36,6 GJ / t NH₃) σύμφωνα με συγκριτική μελέτη αξιολόγησης που διεξήχθη το 2008 από τη Διεθνή Ένωση Βιομηχανίας Λιπασμάτων (IFA). Η ενεργειακή απόδοση των μονάδων με τις καλύτερες επιδόσεις (στο κορυφαίο τεταρτημόριο του χρόνου) κυμαινόταν μεταξύ 28-33 GJ / t NH₃. Η χρήση ενέργειας από τεχνολογίες βέλτιστης πρακτικής (BPT – Best Practice Technologies⁶) που βασίζονται στο φυσικό αέριο (στο ανώτερο τεταρτημόριο του χρόνου) ήταν 32 GJ / t NH₃. Με βάση τα δεδομένα αυτά οι τεχνολογίες βέλτιστης πρακτικής (BPT) μπορούν να μειώσουν τη χρήση ενέργειας και τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά περίπου 10%. Η χρήση ενέργειας για τη βέλτιστη διαθέσιμη τεχνολογία (BAT – Best Available Technology⁷) είναι 28 GJ / t NH₃. Η εφαρμογή των βέλτιστων διαθέσιμων τεχνολογιών σε παγκόσμιο επίπεδο θα έχει ως αντίκτυπο την εξοικονόμηση ενέργειας κατά 25% και τη μείωση εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου περίπου στο 30%.

⁶ Οι τεχνολογίες βέλτιστης πρακτικής (BPT) αντιπροσωπεύουν την καλύτερη διαθέσιμη τεχνολογία για τον έλεγχο των ρύπων που είναι διαθέσιμη με ρεαλιστικό κόστος και μπορεί να λειτουργήσει υπό κανονικές συνθήκες λειτουργίας. Για παράδειγμα, στις ΗΠΑ, οι τροποποιήσεις του νόμου για τον καθαρό αέρα του 1990 ορίζουν ότι ορισμένα είδη λειτουργιών πρέπει να χρησιμοποιούν τεχνολογίες βέλτιστης πρακτικής για τον έλεγχο των εκπομπών. Τέτοιες τεχνολογίες περιλαμβάνουν τον καθαρισμό των καυσίμων, μαζί με καινοτόμες τεχνικές καύσης σχεδιασμένες για τον αποτελεσματικό έλεγχο των ρύπων [59]. Η τροποποίηση του νόμου του 1990 για τον καθαρό αέρα εισήγαγε μία πανεθνική προσέγγιση για τη μείωση της ρύπανσης

από τα οξέα. Ο νόμος έχει σχεδιαστεί για να μειώσει την όξινη βροχή και να βελτιώσει τη δημόσια υγεία με τη δραματική μείωση των εκπομπών διοξειδίου του θείου (SO₂) και οξειδίων του αζώτου (NO_x) [60].

⁷Η βέλτιστη διαθέσιμη τεχνολογία ή οι βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές (BAT) είναι η τεχνολογία που έχει εγκριθεί από τους νομοθέτες ή τις ρυθμιστικές αρχές για την τήρηση των προτύπων παραγωγής για μία συγκεκριμένη διεργασία, όπως η μείωση της ρύπανσης ή η παστερίωση [58].

Οι πίνακες 5.2 και 5.3 παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη χρήση ενέργειας βέλτιστων πρακτικών τεχνολογιών, τη χρήση ενέργειας βέλτιστων διαθέσιμων τεχνολογιών καθώς και τις τιμές εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα [57].

Πίνακας 5.2: Χρήση ενέργειας από τεχνολογίες βέλτιστης πρακτικής στην παραγωγή αμμωνίας για διαφορετικές πρώτες ύλες [57].

Διαδικασία	Τελική ενέργεια (GJ/tonne NH ₃)				Αρχική ενέργεια (GJ/tonne NH ₃)			
	Ηλεκτρισμός	Πρώτη ύλη	Καύσιμο	Ατμός	Ηλεκτρισμός	Πρώτη ύλη	Καύσιμο	Ατμός
Αμμωνία από φυσικό αέριο	0.29	20.67	10.93	-3.87	0.74	20.67	10.93	-4.3
Αμμωνία από άνθρακα	3.7	20.67	17.33	-1.3	9.25	20.67	17.33	-1.44
Αμμωνία από μαζούτ	0.7	20.67	16.13	-1.5	0.74	20.67	16.13	-1.67

Η κατανάλωση πρωτογενούς (αρχικής) ενέργειας μετρά τη συνολική εγχώρια ζήτηση ενέργειας, ενώ η τελική κατανάλωση ενέργειας αναφέρεται στο τι πραγματικά καταναλώνουν οι τελικοί χρήστες. Η αμμωνία παράγεται συνήθως από φυσικό αέριο και οι τιμές των BPT για αυτή την πρώτη ύλη χρησιμοποιούνται για όλες τις χώρες, εκτός από την Κίνα και την Ινδία διότι χρησιμοποιούν σε μεγάλο βαθμό άλλους τύπους πρώτων υλών. Η τελική χρήση ενέργειας από τεχνολογίες βέλτιστης πρακτικής για την παραγωγή αμμωνίας με πετρέλαιο υπολογίζεται ότι είναι κατά 30% υψηλότερη σε σύγκριση με την παραγωγή αμμωνίας με χρήση φυσικού αερίου. Επίσης, η τελική χρήση ενέργειας από τεχνολογίες βέλτιστης πρακτικής για την παραγωγή αμμωνίας με άνθρακα εκτιμάται ότι είναι 50% υψηλότερη από την παραγωγή αμμωνίας με φυσικό αέριο [57].

Πίνακας 5.3: Χρήση ενέργειας από βέλτιστη διαθέσιμη τεχνολογία και εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα για διαφορετικούς τύπους πρώτων υλών [57].

Πηγή ενέργειας	Διαδικασία	Ενέργεια (GJ/tonne NH ₃)	Εκπομπές CO ₂ (t/tonne NH ₃)	Δείκτης εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου
Φυσικό αέριο	Αναμόρφωση ατμού	28	1.6	100
Νάφθα	Αναμόρφωση ατμού	35	2.5	153
Μαζούτ	Μερική οξείδωση	38	3.0	188
Άνθρακας	Μερική οξείδωση	42	3.8	238

Όπως φαίνεται στον πίνακα 5.3 το φυσικό αέριο κατέχει την πρώτη θέση με την μικρότερη κατανάλωση ενέργειας η οποία ανέρχεται στα 28 GJ / t NH₃ και επίσης τις μικρότερες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα με μόλις 1,6 CO₂ t / t NH₃. Έπειτα ακολουθεί η νάφθα με χρήση ενέργειας 35 GJ / t NH₃ και εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα είναι 2,5 CO₂ t / t NH₃. Οι δύο προαναφερθέντες πρώτες ύλες δίνουν τα παραπάνω στατιστικά στοιχεία με την διαδικασία της αναμόρφωσης με ατμό. Το βαρύ μαζούτ και ο άνθρακας που χρησιμοποιούνται στην διεργασία της μερικής οξείδωσης δίνουν τα υψηλότερα στατιστικά στοιχεία χρήσης ενέργειας και εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα με 38 GJ / t NH₃ , 3,0 CO₂ t / t NH₃ και 42 GJ / t NH₃ , 3,8 CO₂ t / t NH₃ αντίστοιχα.

5.2 Διαχείριση ρύπων κατά την παραγωγή αμμωνίας

Διαχείριση

Κατά τη διάρκεια παρασκευής αμμωνίας, παράγεται ως διπροϊόν το CO₂ επομένως, οι μονάδες αμμωνίας συνήθως ενσωματώνονται με άλλες μονάδες όπως μονάδες παραγωγής ουρίας που χρησιμοποιούν το διοξείδιο του άνθρακα ως πρώτη ύλη. (Η χρήση του "καθαρού" CO₂ που λαμβάνεται από την ατμοαναμόρφωση και την απομάκρυνση του CO₂ επηρεάζει σημαντικά το ισοζύγιο CO₂ της παραγωγής αμμωνίας. Δηλαδή, αν η χρήση δεν οδηγούσε σε έκλυση CO₂ στην ατμόσφαιρα τότε τα επίπεδα εκπομπών θα ήταν αρκετά χαμηλά, συγκεκριμένα περίπου 0,43 t CO₂ / t NH₃. Το CO₂ που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ουρίας απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα όταν το λίπασμα εφαρμόζεται σε πεδίο.) Ακόμη μία χρήση του παραγόμενου CO₂ από την παραγωγή αμμωνίας είναι για την παρασκευή αναψυκτικών η οποία οδηγεί και αυτή σε απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Σε αυτή τη περίπτωση θεωρείται πλήρης η απελευθέρωση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα παραγόμενο από πρώτες ύλες. Μερικές ακόμα χρήσεις του διοξειδίου του άνθρακα είναι:

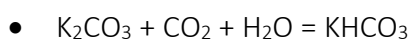
- Στα τρόφιμα, συγκεκριμένα μία καραμέλα ονόματι Pop Rocks συμπιέζεται περίπου στα 40 bar με CO₂. Όταν η καραμέλα λιώσει, απελευθερώνει φυσαλίδες αερίου και διαλύεται.
- Στα υδραυλικά συστήματα, κυρίως σε φορητά υδροπνευματικά συστήματα αλλά και σε ρομποτικά συστήματα που χρησιμοποιούν υδραυλικά συστήματα.

- Στις συγκολλήσεις, όπου το διοξείδιο του άνθρακα βοηθάει στο να σχηματιστεί μία αδρανής ατμόσφαιρα μέσα στην οποία γίνονται οι συγκολλήσεις. Στην αυτοκινητοβιομηχανία είναι συνηθισμένο αέριο λόγω του φθηνού κόστους που έχει σε σύγκριση με το ήλιο ή το αργό.
- Ως ψυκτικό, σε στερεά ή υγρή μορφή το διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται από τις βιομηχανίες τροφίμων ως ψυκτικό για τη μεταφορά και αποθήκευση κατεψυγμένων προϊόντων και παγωτών [62],[63].

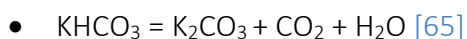
Καθαρισμός

Το διοξείδιο του άνθρακα πρέπει να διαχωριστεί από το μείγμα αερίου στην παραγωγή αμμωνίας διότι είναι ένα όξινο και διαβρωτικό αέριο που μπορεί να βλάψει τη χρησιμότητα του εργοστασίου και το σύστημα των σωληνώσεων. Το CO₂ πρέπει να αφαιρεθεί από την διαδικασία παραγωγής αμμωνίας, καθώς είναι μία διεργασία που κατά κύριο λόγο χρησιμοποιεί φυσικό αέριο. Επίσης, λόγω του ότι το CO₂ παγώνει σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να μπλοκάρει το σύστημα των σωληνώσεων και να βλάψει το σωλήνα στον κύριο εναλλάκτη θερμότητας. Επιπλέον, το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί δηλητήριο για τον καταλύτη που χρησιμοποιείται στην σύνθεση της αμμωνίας γι' αυτό και θα πρέπει να διαχωριστεί από το μείγμα αερίου πριν την μετάβασή του στη μονάδα της σύνθεσης αμμωνίας. Στην παραγωγή της αμμωνίας ο καθαρισμός των ρύπων CO₂ υλοποιούταν με την διαδικασία της πλύσης του μείγματος αερίου, που περιέχει άζωτο, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα, με διάλυμα 15-20% μονοιθανολαμίνης ή διαιθανολαμίνης μέχρι το 1960. Έκτοτε, το κύριο μέσο αφαίρεσης διοξειδίου του άνθρακα είναι η χρήση καυτού διαλύματος ανθρακικού καλίου (K₂CO₃) που περιέχει πρόσθετα και προωθούν τη διαδικασία και αναστέλλουν τη διάβρωση. Η ένωση απορροφά το διοξείδιο του άνθρακα και όταν θερμαίνεται το προκύπτουν όξινο ανθρακικό κάλιο (KHCO₃) απελευθερώνει το αέριο και αναπαράγει το ανθρακικό κάλιο [61],[64].

Η αντίδραση της απορρόφησης παρουσιάζεται στην παρακάτω εξίσωση:



Και η εξίσωση της διαδικασίας της αναγέννησης είναι:



5.3 Μέτρα ασφαλείας κατά την παραγωγή αμμωνίας

Η (άνυδρη) αμμωνία είναι καυστική, τοξική και μπορεί να προκαλέσει σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα και εγκαύματα στα μάτια και στο δέρμα. Είναι ένα ισχυρό αλκάλιο το οποίο μπορεί να προκαλέσει μέχρι και θάνατο ή σοβαρό τραυματισμό στους ιστούς του σώματος λόγω της διαβρωτικής, καυστικής, ψυκτικής και αφυδάτουσας δράσης του. Η ισχυρή έλξη του για το νερό και η γρήγορη εξάτμισή του δημιουργεί μία στιγμιαία επίδραση ψύξης-ξήρανσης όταν η υγρή αμμωνία έρχεται σε επαφή με τους ιστούς του σώματος.

Καθώς είναι ένα υγρό αποθηκευμένο υπό πίεση, η αμμωνία εξατμίζεται σε ένα άχρωμο αέριο σε ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασία $-33,3^{\circ}\text{C}$. Η απελευθέρωση της άνυδρης αμμωνίας μπορεί να προκαλέσει μία επικίνδυνη κατάσταση για τους εργαζόμενους και τους παρευρισκόμενους στο εργοστάσιο παραγωγής αμμωνίας.

Παρακάτω υπάρχουν διάφορες καταστάσεις που μπορεί να οδηγήσουν σε απελευθέρωση αμμωνίας ή τραυματισμό από αυτήν:

- Γέμισμα της δεξαμενής πέραν του ορίου.
- Χειρισμός του εύκαμπτου σωλήνα από τη λαβή της βαλβίδας ή τον τροχό χειρός.
- Μετακίνηση της δεξαμενής πριν την αποσύνδεση του σωλήνα.
- Ελαττωματικές βαλβίδες και φθαρμένοι σωλήνες.
- Αποτυχημένη έκχυση, υπό πίεση, αμμωνίας από τον σωλήνα πριν από τη σύνδεση ή την αποσύνδεση.
- Ανατροπή δεξαμενής εφαρμογής.
- Εξωτερική υπερθέρμανση του container αποθήκευσης.
- Μη χρήση εξοπλισμού ατομικής προστασίας.
- Έλλειψη επαρκούς ποσότητας νερού.

Εκτιμάται ότι το 80% των αναφερθέντων περιστατικών οφείλονται σε ακατάλληλη διαδικασία, έλλειψη γνώσεων ή κατάρτισης και αδυναμία τήρησης των κατάλληλων προφυλάξεων ασφαλείας. Τα επικίνδυνα περιστατικά μπορούν να μειωθούν αν όλα τα άτομα ακολουθούν τους κανόνες ασφαλείας και συντηρούν σωστά τον εξοπλισμό. Είναι σημαντικό ο εξοπλισμός να βρίσκεται σε καλή κατάσταση λειτουργίας. Μόνο εκπαιδευμένα άτομα πρέπει να χειρίζονται και να εφαρμόζουν την άνυδρη αμμωνία.

Μέτρα ασφαλείας : Ατομική προστασία

Ο εξοπλισμός ατομικής προστασίας δημιουργεί ένα εμπόδιο μεταξύ του χημικού και του ανθρώπινου σώματος. Γυαλιά, γάντια από καουτσούκ και άλλα χημικά ανθεκτικά προστατευτικά ρούχα είναι απαραίτητα κατά το χειρισμό άνυδρης αμμωνίας. Συνιστάται να χρησιμοποιούνται γυαλιά και ασπίδα προσώπου ή εγκεκριμένος αναπνευστήρας που καλύπτει όλο το πρόσωπο για την προστασία των ματιών και του προσώπου από τυχόν άμεση έκρηξη της αμμωνίας. Οι εργαζόμενοι επίσης δεν πρέπει να φορούν φακούς επαφής όταν χειρίζονται την άνυδρη αμμωνία, διότι μπορεί να παγιδευτεί το αέριο και να παγώσει τους φακούς επαφής πάνω στο μάτι. Η επαφή με μόλις μικροποσότητες άνυδρης αμμωνίας μπορεί να τυφλώσει μόνιμα ή ακόμα και να παραμορφώσει έναν άνθρωπο.

Άμεση δράση – Πρώτες βοήθειες

Το πιο βασικό μέτρο έκτακτης ανάγκης όταν η άνυδρη αμμωνία έρθει σε επαφή με τα μάτια ή το δέρμα είναι το πλύσιμο με νερό. Τα μολυσμένα ρούχα θα πρέπει να απομακρύνονται προσεκτικά. Τα ρούχα τα οποία έχουν παγώσει πάνω στο δέρμα είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα και δεν

πρέπει να αφαιρούνται αμέσως. Με άφθονο νερό θα πρέπει να βρεχτεί η εκτεθειμένη περιοχή του δέρματος και να μείνει σε ζεστό μέρος για τουλάχιστον 24 ώρες.

Σε περίπτωση λοιπόν έκθεσης σε άνυδρη αμμωνία πρέπει να υπάρχει διαθέσιμο νερό ή κάποια πηγή νερού για την έξαψη του δέρματος και των ματιών. Κάθε όχημα που χρησιμοποιείται για την άνυδρη αμμωνία πρέπει να φέρει τουλάχιστον 18 λίτρα νερό σε ένα δοχείο. Επίσης, κάθε εργαζόμενος που χειρίζεται άνυδρη αμμωνία θα πρέπει να έχει μαζί του ένα μπουκάλι νερό έτσι ώστε να έχει γρήγορη πρόσβαση σε αυτό σε περίπτωση έκτακτης ανάγκης.

Ακόμη, σε περίπτωση εισπνοής, πρέπει το θύμα να μεταφερθεί σε χώρο με καθαρό αέρα έτσι ώστε να ηρεμήσει και να έχει μία ασφαλή και άνετη θέση για αναπνοή. Σε περίπτωση κατάποσης, είναι απαραίτητη η βοήθεια του κέντρου δηλητηριάσεων ή ενός γιατρού και η πλύση του στόματος.

Συντήρηση εξοπλισμού άνυδρης αμμωνίας

Με ένα πρόγραμμα συντήρησης εφαρμοσμένο συστηματικά εξασφαλίζει ότι η δεξαμενή, οι βαλβίδες και όλοι οι εύκαμπτοι σωλήνες που απαρτίζουν το σύστημα παραγωγής της αμμωνίας είναι ασφαλείς για το χειρισμό της άνυδρης αμμωνίας. Είναι επίσης αναγκαίο όταν γίνεται χρήση του εξοπλισμού παραγωγής αμμωνίας να εφαρμόζεται μία καθημερινή επιθεώρηση για τον εντοπισμό τυχόν ζημιών ή ελαττωμάτων στη δεξαμενή ή στους εύκαμπτους σωλήνες [66].

Διαρροή σε κλειστούς χώρους

Προς αποφυγή επικίνδυνων συγκεντρώσεων αμμωνίας, ένας κλειστός χώρος με σύστημα που περιλαμβάνει αμμωνία, αερίζεται και παρακολουθείται από ανιχνευτές αμμωνίας. Γίνεται εφαρμογή πρόσθετου αερισμού, ώστε να παραμένει η συγκέντρωση αμμωνίας όσο το δυνατόν χαμηλότερα, σε περίπτωση μίας πραγματικής διαρροής.

Διαρροή σε ανοιχτούς χώρους

Σε περίπτωση που η διαρροή λάβει χώρα σε ανοιχτό χώρο, γίνεται χρήση ψεκαστικών νερού με απώτερο σκοπό την διάλυση της αμμωνίας στο νερό (διάλυμα αμμωνίας ή υδατική αμμωνία) και έτσι μειώνεται η διασπορά της αέριας αμμωνίας. Επιπλέον, η διαλυτότητα της αμμωνίας διαφέρει βάσει θερμοκρασίας. Για παράδειγμα, σε θερμοκρασία δωματίου η διαλυτότητα της αμμωνίας σε ατμοσφαιρική πίεση είναι περίπου 34% κατά μάζα. Για να μειωθεί περαιτέρω η συγκέντρωσή της και η τοξικότητά της γίνεται προσθήκη επιπλέον νερού. Για σκοπούς οικιακού καθαρισμού το διάλυμα αμμωνίας που αναφέρθηκε είναι περίπου 5% αμμωνία κατά μάζα.

Υπερπίεση στις δεξαμενές αποθήκευσης

Η αμμωνία μπορεί να απελευθερωθεί μέσω ενός ιστού εξαερισμού που διατηρεί αποδεκτά επίπεδα πίεσης όταν υπάρχουν συνθήκες αυξημένης πίεσης. Σε περίπτωση που απελευθερωθούν μεγάλες ποσότητες αέριας αμμωνίας, σχηματίζοντας μη αποδεκτές συγκεντρώσεις γίνεται χρήση φωτοβολίδας όπου καίει την αμμωνία. Η έκλαμψη ενεργοποιείται και διατηρείται

από την καύση του φυσικού αερίου και τότε προστίθεται η αμμωνία και καίγεται με το φυσικό αέριο. Έτσι η αμμωνία μετατρέπεται σε άζωτο και νερό και μειώνεται η τοξικότητά της [67].

5.4 Κόστος παραγωγής αμμωνίας

Όσον αφορά το κόστος παραγωγής της αμμωνίας, οι παράγοντες που το απαρτίζουν είναι οι παρακάτω:

- Συνολικό κόστος παραγωγής, το οποίο περιλαμβάνει το σύνολο του κόστους παραγωγής με λίγα λόγια το κόστος τελικής αμμωνίας, τα λειτουργικά έξοδα, τις χρηματικές δαπάνες και τις αποσβέσεις.
- Κόστος του φυσικού αερίου, το οποίο παρέχεται από τις εταιρείες σε €/MWh και μετατρέπεται σε €/τόνο χρησιμοποιώντας τις αντίστοιχες εντάσεις ενέργειας της διαδικασίας παραγωγής.
- Κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία υπολογίζεται με την ίδια μεθοδολογία όπως και του φυσικού αερίου.

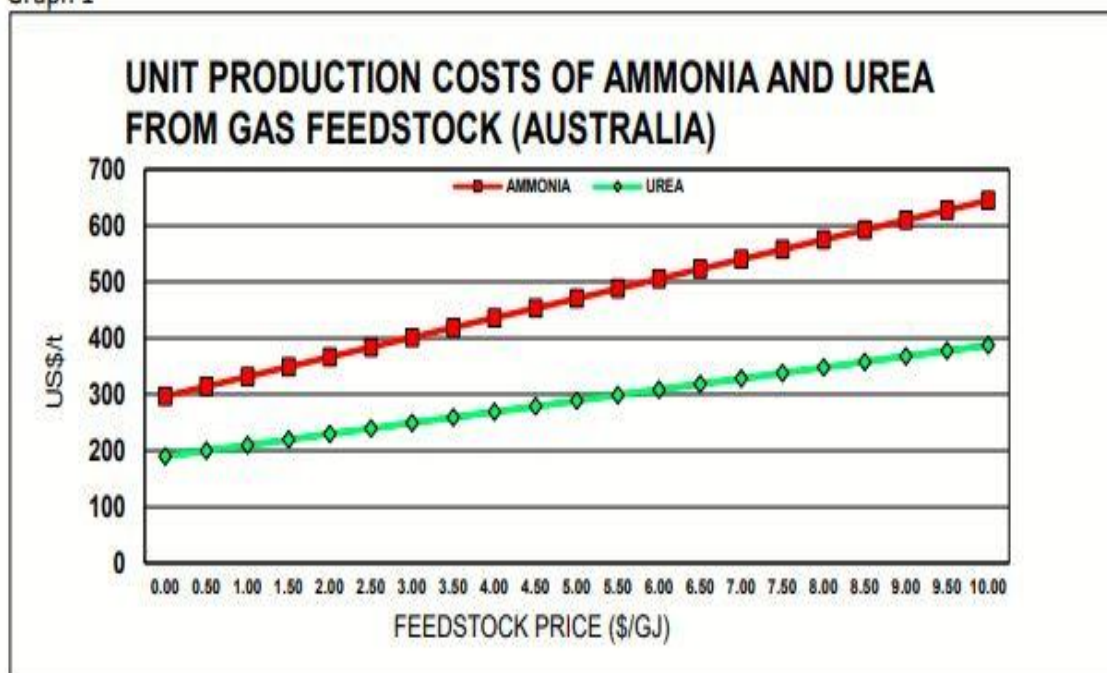
Σύμφωνα με μία έρευνα που έγινε για τα εργοστάσια παραγωγής αμμωνίας στην Ευρώπη, δημιουργήθηκε ένας πίνακας με τους παραπάνω παράγοντες ανά χρονολογία [68].

Πίνακας 5.4: Κόστος παραγωγής αμμωνίας σε Ευρωπαϊκά εργοστάσια παραγωγής [68].

	2010	2011	2012
Αριθμός εργοστασίων	6	7	7
Συνολικό κόστος παραγωγής, δείκτης 2010 = 100	100	120.2	134.0
Κόστος φυσικού αερίου, δείκτης 2010 = 100	100	127.3	144.0
Κόστος ηλεκτρισμού, δείκτης 2010 = 100	100	99.1	101.2

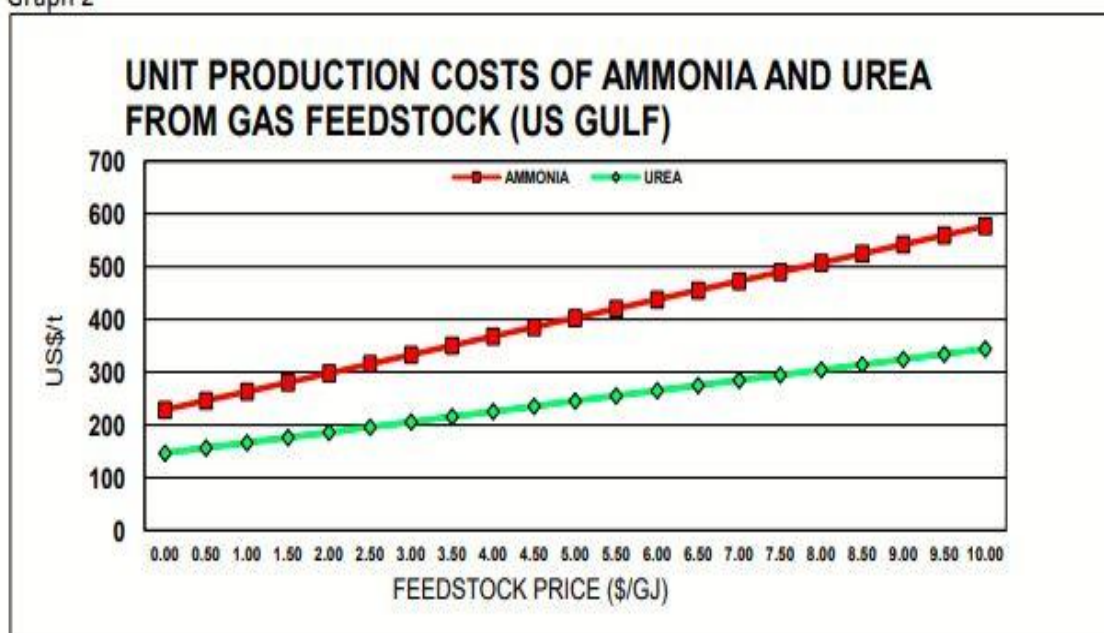
Επίσης, τα παρακάτω διαγράμματα δείχνουν ότι για τιμές του φυσικού αερίου πάνω από \$ 8 /GJ το κόστος παραγωγής αμμωνίας στην Αυστραλία θα είναι πάνω από \$ 600 / t το οποίο συγκρίνεται με το κόστος παραγωγής αμμωνίας στις ΗΠΑ (για την ίδια τιμή φυσικού αερίου) που είναι περίπου \$ 500 / t. Για τιμές κάτω από \$ 500 / t, στην Αυστραλία, η τιμή του φυσικού αερίου θα πρέπει να είναι \$ 5.5 / GJ. Οι μακροπρόθεσμες τιμές φυσικού αερίου στις ΗΠΑ κυμαίνονται μεταξύ \$ 3 – 4 / GJ. Στην τιμή αυτή η αμμωνία θα μπορούσε να παραχθεί για περίπου \$ 350 / t. Εάν προστεθεί επιπλέον και το κόστος μεταφοράς αμμωνίας μεγάλης κλίμακας που είναι συνήθως \$ 50 / t , το κόστος αμμωνίας που παραδίδεται από εγκατάσταση στις ΗΠΑ θα είναι \$ 400 / t [95].

Graph 1



Σχήμα 5.1: Κόστος παραγωγής αμμωνίας και ουρίας από πρώτη ύλη φυσικού αερίου στην Αυστραλία [95].

Graph 2



Σχήμα 5.2: Κόστος παραγωγής αμμωνίας και ουρίας από πρώτη ύλη φυσικού αερίου στις ΗΠΑ [95].

Επιπλέον στον παρακάτω πίνακα αναλύονται οι τεχνολογίες και οι εκτιμώμενες κεφαλαιουχικές δαπάνες για την κάθε μία ξεχωριστά καθώς και η εκτιμώμενη κατανάλωση ενέργειας και μείωση των εκπομπών.

Πίνακας 5.5: Τεχνολογία, κεφαλαιουχικές δαπάνες, μείωση εκπομπών και ενέργεια και επίπεδο τεχνολογικής ωριμότητας για την παραγωγή αμμωνίας [69].

Τεχνολογία	Κεφαλαιουχικές δαπάνες	Ενέργεια και μείωση εκπομπών	Επίπεδο τεχνολογικής ωριμότητας ⁸
Πρότυπες μέθοδοι			
Φυσικό αέριο	810€/ t NH ₃ (2020)	Συντελεστής εκπομπών 2,35 kg CO ₂ / kg NH ₃ (2020) (2,14 το 2030, 1,8 το 2050)	9
	810€/ t NH ₃ (2030)	Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας 0,3 GJ / t NH ₃	
	810€/ t NH ₃ (2050)	Κατανάλωση αερίου 42 GJ/ t NH ₃ (2020) (38,3 το 2030, 32,2 το 2050)	
Φυσικό αέριο με δέσμευση, χρήση και αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα	1175€/ t NH ₃ (2020)	Συντελεστής εκπομπών 0,12 kg CO ₂ / kg NH ₃ (2020) (0,11 το 2030, 0,09 το 2050)	9
	1125€/ t NH ₃ (2030)	Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας 1,3 GJ/ t NH ₃	
	1040€/ t NH ₃ (2050)	Κατανάλωση αερίου 42 GJ/ t NH ₃ (2020) (38,3 το 2030, 32,2 το 2050)	
Άνθρακας	1945€/ t NH ₃ (2020)	Συντελεστής εκπομπών 3,9 kg CO ₂ / kg NH ₃ (2020) (3,9 το 2030, 3,9 το 2050)	9
	1945€/ t NH ₃ (2030)	Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας 3,7 GJ/ t NH ₃	
	1945€/ t NH ₃ (2050)	Κατανάλωση άνθρακα 38,4 GJ/ t NH ₃ (2020) (38,4 το 2030, 38,3 το 2050)	
Άνθρακας με δέσμευση, χρήση και αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα	2510€/ t NH ₃ (2020)	Συντελεστής εκπομπών 0,2 kg CO ₂ / kg NH ₃ (2020) (0,2 το 2030, 0,2 το 2050)	9
	2510€/ t NH ₃ (2030)	Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας 5,3 GJ/ t NH ₃	
	2510€/ t NH ₃ (2050)	Κατανάλωση άνθρακα 38,4 GJ/ t NH ₃ (2020) (38,4 το 2030, 38,3 το 2050)	

Βιομάζα		Μηδενικές άμεσες εκπομπές CO ₂ από ορυκτά καύσιμα	
	5645€/ t NH ₃ (2020)	Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας 5 GJ/ t NH ₃	9
	5645€/ t NH ₃ (2030)	Κατανάλωση βιομάζας 45 GJ/ t NH ₃ (2020)	
	5645€/ t NH ₃ (2050)	(45 το 2030, 45 το 2050)	
Ηλεκτρόλυση		Μηδενικές άμεσες εκπομπές CO ₂ από ορυκτά καύσιμα	
	845€/ t NH ₃ (2020)	Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας 37,8 GJ/ t NH ₃ (2020)	9
	765€/ t NH ₃ (2030)		
	680€/ t NH ₃ (2050)	(35,3 το 2030, 33,2 το 2050)	

⁸Το επίπεδο τεχνολογικής ωριμότητας (TRL) είναι μία μέθοδος εκτίμησης της ωριμότητας των τεχνολογιών. Το TRL βασίζεται σε μία κλίμακα από το 1 έως το 9 (9 = ώριμη τεχνολογία). Το TRL μιας τεχνολογίας προσδιορίζεται κατά την αξιολόγηση ετοιμότητας τεχνολογίας όπου εξετάζονται οι έννοιες του προγράμματος, οι τεχνολογικές απαιτήσεις και οι τεχνολογικές ικανότητες [70].

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, το φυσικό αέριο και η ηλεκτρόλυση είναι οι δύο κορυφαίες τεχνολογίες για την παραγωγή αμμωνίας βάσει εκτιμώμενου κόστους, ενέργειας και μείωσης εκπομπών σε αντίθεση με τον άνθρακα και τη βιομάζα τα οποία εκτιμάται ότι θα έχουν αρκετά υψηλές κεφαλαιουχικές δαπάνες με το πέρασμα του χρόνου.

ΠΡΑΣΙΝΗ ΑΜΜΩΝΙΑ

Όπως και παραπάνω, εξετάζονται οι πληροφορίες – δεδομένα ρύπων, κόστους καθώς και χρήση ενέργειας της “πράσινης” αμμωνίας στην διάρκεια της παραγωγής της.

**Η διαχείριση των ρύπων παραλείπεται καθώς η πράσινη αμμωνία δεν εκπέμπει ρύπους. Τα μέτρα ασφαλείας κατά την παραγωγή είναι εξίσου τα ίδια που προαναφέρθηκαν.*

5.5 Εκπομπές ρύπων και χρήση ενέργειας κατά την παραγωγή “πράσινης” αμμωνίας.

Η “πράσινη” αμμωνία λόγω του ότι παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο 3 έχει μηδενικές εκπομπές ρύπων διοξειδίου του άνθρακα. Όσον αφορά την ενέργεια το μεγαλύτερο ποσοστό αφορά την ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνεται για την παραγωγή αμμωνίας καθώς η πράσινη αμμωνία όπως προαναφέρθηκε προέρχεται από την ηλεκτρόλυση του νερού προς την παραγωγή υδρογόνου και κατ’επέκταση αμμωνίας. Ανάλογα με την επιλογή της τεχνολογίας ηλεκτρολύτη, η συνολική κατανάλωση ενέργειας θα είναι είτε 10-10,5 MWh /Mt για τις ΑΕ και τις PEM. Για τις τεχνολογίες SOEC θα είναι 7,6-7,8 MWh /

Mt. Στον πίνακα 5.5 επίσης, στην μέθοδο της ηλεκτρόλυσης φαίνεται ότι η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας είναι 37,8 GJ / t NH₃ ή αλλιώς 10,5 MWh /Mt[71],[72].

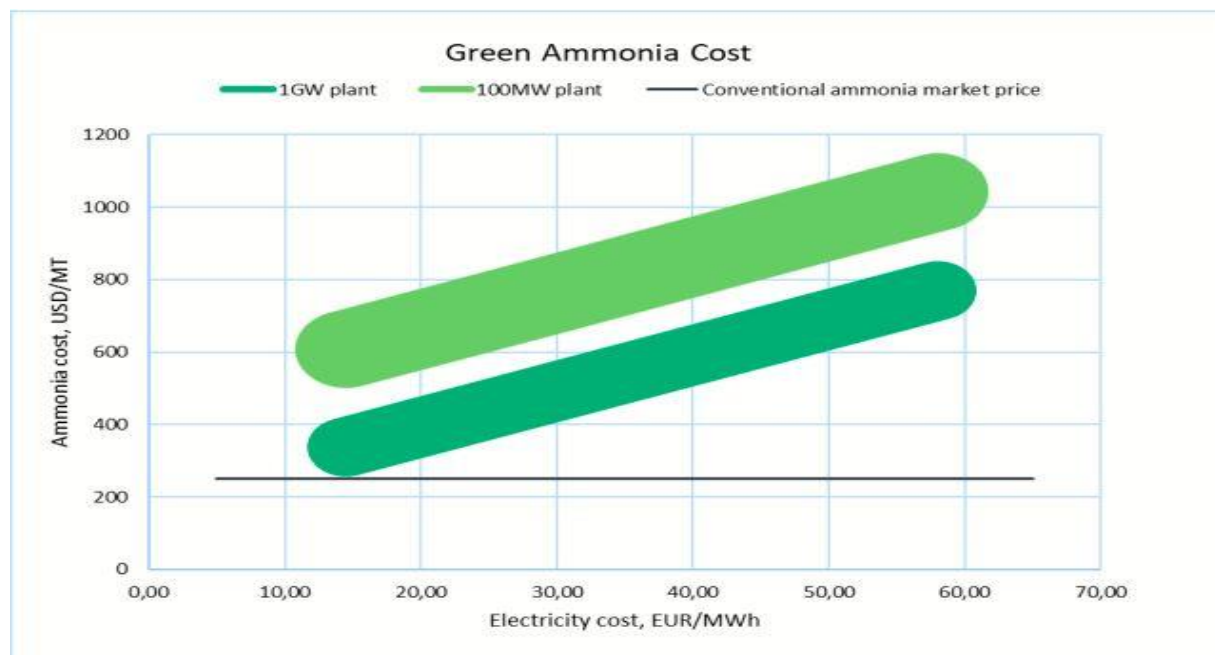
5.6 Κόστος παραγωγής “πράσινης” αμμωνίας.

Το κόστος παραγωγής της πράσινης αμμωνίας εκτιμάται ως εξής:

- Κόστος επένδυσης κεφαλαίου
- Σταθερό λειτουργικό κόστος, συμπεριλαμβανομένου του προσωπικού, γενικών εξόδων, συντήρησης, ασφάλισης και αποθήκευσης.
- Κόστος ενέργειας.

Λαμβάνοντας υπόψη την αλκαλική ηλεκτρόλυση, την ηλεκτρόλυση PEM και SOEC, εκτιμάται ότι το άθροισμα του κόστους επένδυσης κεφαλαίου και σταθερού λειτουργικού κόστους να είναι 325-410€/Mt για μια μονάδα μεγέθους 100 MW και περίπου 165€/Mt για μία μονάδα μεγέθους 1 GW. Επίσης, μία ρεαλιστική εκτίμηση για την ηλεκτρική ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, η οποία αποτελεί τα 2/3 του συνολικού κόστους για την παραγωγή πράσινης αμμωνίας, θα είναι 30€-40€/MWh σε χρονική κλίμακα 2025-2030 [71],[72].

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας και το εκτιμώμενο κόστος της παραγωγής αμμωνίας τα οποία είναι ανάλογα μεταξύ τους καθώς η ηλεκτρική ενέργεια όπως αναφέρθηκε προηγουμένως αποτελεί τα 2/3 του συνολικού κόστους της παραγωγής αμμωνίας.



Σχήμα 5.3: Εκτιμώμενο κόστος παραγωγής πράσινης αμμωνίας [71].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΗ ΥΛΗ

Το έκτο κεφάλαιο αποτελείται από τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της χρήσης της αμμωνίας ως εναλλακτικό καύσιμο στην ναυτιλία.

6.1 Πλεονεκτήματα χρήσης αμμωνίας

Υπάρχουν αρκετά πλεονεκτήματα της χρήσης αμμωνίας τα οποία είχαν αναφερθεί παραπάνω όπως:

- Είναι απαλλαγμένη από τον άνθρακα και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον.
- Έχει τρία άτομα υδρογόνου και μπορεί δυνητικά να χρησιμοποιηθεί ως φορέας υδρογόνου.
- Η παραγωγή, αποθήκευση, μεταφορά και διανομή της είναι πολύ ευκολότερη και λιγότερο περίπλοκη από άλλα καύσιμα.
- Είναι οικονομικά αποδοτική και οικονομικά εφικτή για τις εφαρμογές.
- Μπορεί να θεωρηθεί πιθανή αντικατάσταση της βενζίνης, του ντίζελ και της κηροζίνης.
- Μπορεί να ληφθεί υπόψη για όλα τα συστήματα καύσης, που κυμαίνονται από κινητήρες έως αεριοστροβίλους.
- Μπορεί να είναι μία πιθανή λύση καυσίμου για καθαρή παραγωγή ενέργειας σε απομακρυσμένες περιοχές [85].

Παρακάτω παρουσιάζεται επίσης ένας πίνακας ιδιοτήτων των καυσίμων που χρησιμοποιούνται σε ICE συμπεριλαμβανομένου και της αμμωνίας με σκοπό να αναδείξει τα πλεονεκτήματά της αλλά και να επισημανθούν τα μειονεκτήματά της.

Πίνακας 6.1: Σύγκριση των κοινών καυσίμων που χρησιμοποιούνται σε κινητήρες εσωτερικής καύσης [85].

Ιδιότητες	Μονάδα μέτρησης	Βεν-ζίνη	Ντίζελ	Υγραέριο	Συμπιεσμένο φυσικό αέριο	Αέριο υδρογόνου	Υγρό υδρογόνου	Αμμωνία
Χημικός Τύπος		C ₈ H ₁₈	C ₁₂ H ₂₃	C ₃ H ₈	CH ₄	H ₂	H ₂	NH ₃
Κατώτερη θερμογόνος δύναμη	MJ/kg	44.5	43.5	45.7	38.1	120.1	120.1	18.8
Όρια αναφλεξιμότητας, αέρια στον αέρα	Vol. %	1.4-7.6	0.6-5.5	1.81-8.86	5.0-15.0	4-75	4-75	16.25
Ταχύτητα φλόγας	m/s	0.58	0.87	0.83	8.45	3.51	3.51	0.15
Θερμοκρασία αυτανάφλεξης	°C	300	230	470	450	571	571	651
Ελάχιστη ενέργεια ανάφλεξης	MJ	0.14	-	-	-	0.018	-	8
Σημείο ανάφλεξης	°C	-42.7	73.8	-87.7	-184.4	-	-	-33.4
Οκτάνια		90-98	-	112	107	>130	>130	110
Πυκνότητα καυσίμου	kg/m ³	698.3	838.8	1898	187.2	17.5	71.1	602.8
Πυκνότητα ενέργειας	MJ/m ³	31074	36403	86487	7132	2101	8539	11333
Λανθάνουσα θερμότητα ατμών	kJ/kg	71.78	47.86	44.4	104.8	0	-	1369
Μέθοδος αποθήκευσης		Υγρό	Υγρό	Συμπιεσμένο υγρό	Συμπιεσμένο αέριο	Συμπιεσμένο αέριο	Συμπιεσμένο υγρό	Συμπιεσμένο υγρό
Θερμοκρασία αποθήκευσης	°C	25	25	25	25	25	-253	25
Πίεση αποθήκευσης	kPa	101.3	101.3	850	24821	24821	102	1030
Κόστος (Δεδομένα από Απρίλιο 2020)	\$/λίτρο	0.58	0.65	0.72	0.57	0.14	0.18	0.24

Αν και η ενεργειακή πυκνότητα της αμμωνίας σε δεξαμενές υπό πίεση είναι 2,5 φορές χαμηλότερη από τη βενζίνη, έχει μεγάλο πλεονέκτημα σύμφωνα με τα παραδοσιακά καύσιμα ειδικά όσον αφορά το ενεργειακό κόστος. Επιπλέον, όταν η αμμωνία παράγεται με ΑΠΕ, το κόστος κύκλου ζωής των συστημάτων που κινούνται με μείγμα αμμωνίας μπορεί να μειωθεί σημαντικά [85].

6.2 Μειονεκτήματα χρήσης αμμωνίας

Η χρήση της αμμωνίας παρόλα τα αρκετά πλεονεκτήματα που προσδίδει, εμφανίζει και ορισμένα μειονεκτήματα τα οποία είναι εμφανή στον πίνακα 6.1 και αξίζει να σημειωθούν:

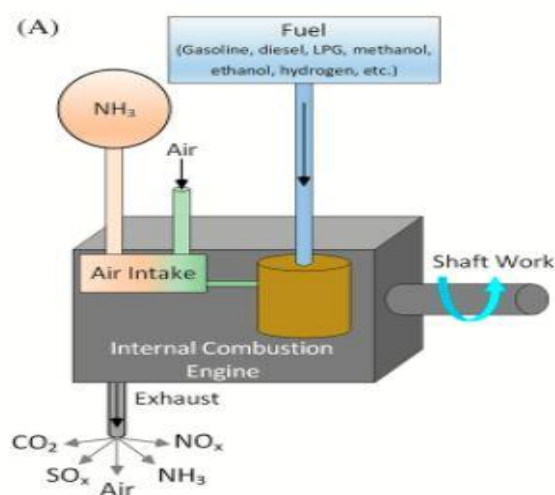
- Υψηλή θερμοκρασία ανάφλεξης
- Χαμηλή ταχύτητα φλόγας
- Αργός ρυθμός χημικής αντίδρασης

Ωστόσο, τα μειονεκτήματα αυτά είναι εφικτό να επιλυθούν όπως αναφέρονται παρακάτω.

6.2.1 Υψηλή θερμοκρασία ανάφλεξης

Για να επιλυθεί το δύσκολο πρόβλημα ανάφλεξης της αμμωνίας όπως προαναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 4 είναι η ανάμειξή της με παραδοσιακά καύσιμα όπως βενζίνη, ντίζελ, υγραέριο, φυσικό αέριο, αιθανόλη, μεθανόλη, υδρογόνο, χρησιμοποιώντας ICE. Η αμμωνία μπορεί να

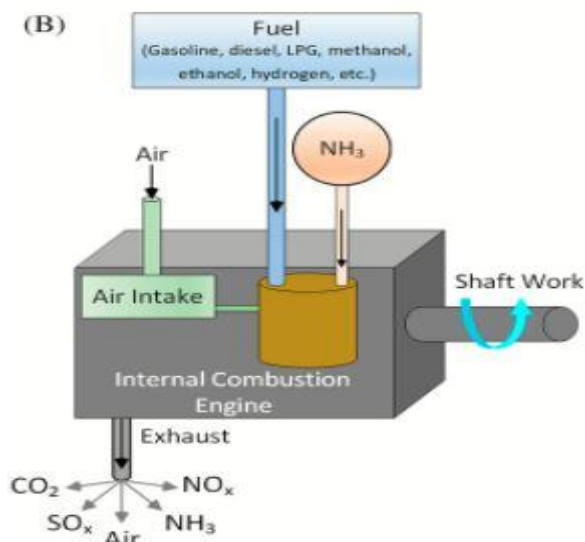
εισαχθεί στον κινητήρα είτε με αέρα υπό τη μορφή αερίου (σχήμα 6.1) είτε με έγχυση στον κύλινδρο υπό τη μορφή υγρού χωριστά από το συνοδευτικό καύσιμο (προωθητή). Δεδομένου ότι τα παραδοσιακά καύσιμα αναφλέγονται σε χαμηλότερη θερμοκρασία, αυξάνεται και η θερμοκρασία του κυλίνδρου, ο οποίος συμβάλει στην ανάφλεξη της αμμωνίας. Τα μείγματα καυσίμων αμμωνίας μπορούν να μειώσουν την ανάγκη για πρόσθετες διατάξεις ή τροποποιήσεις στους κινητήρες. Γι' αυτό και η μετάβαση στην οικονομία του υδρογόνου μπορεί να επιτευχθεί και να είναι οικονομικά αποδοτική σε ICE. Επιπλέον για να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή ισχύς και όσο το δυνατόν χαμηλότερες εκπομπές ρύπων, το μείγμα αμμωνίας, καυσίμου και αέρα θα πρέπει να προσαρμοστεί αναλόγως. Δηλαδή απαιτεί μία ολοκληρωμένη σχεδίαση αναμειξεων και αυτόματο σύστημα ελέγχου. Επομένως, θα πρέπει να σχεδιαστεί ένας βέλτιστος αναμεικτής για κάθε συμβατικό καύσιμο που αναμειγνύεται με την αμμωνία ώστε να ρυθμίζεται και ο λόγος ανάμειξης της αμμωνίας, καυσίμου και αέρα στο βέλτιστο [85].



Σχήμα 6.1: Εισαγωγή της αμμωνίας με αέρα υπό τη μορφή αερίου [85].

Η αμμωνία επίσης όπως προαναφέρθηκε μπορεί να ληφθεί με έγχυση αμμωνίας και καυσίμου χωριστά σε υγρή μορφή όπως φαίνεται στο σχήμα 6.2. Σε αυτή τη μέθοδο, οι ρυθμοί ροής αμμωνίας και καυσίμου πρέπει να ρυθμίζονται αναλόγως. Επιπλέον, πρέπει να αναπτυχθούν αποτελεσματικοί εγχυτήρες αμμωνίας για την πρόληψη ολίσθησης αμμωνίας. Από την άλλη πλευρά, τα μείγματα αμμωνίας – καυσίμου προκαλούν μείωση της ισχύος λόγω καύσης αμμωνίας. Προκειμένου να ενισχυθούν οι διεργασίες καύσης και ισχύος εξόδου, ένας υπερφορτιστής μπορεί να ενσωματωθεί στον κινητήρα. Ο κινητήρας μπορεί να υπερφορτίζεται περισσότερο από τους παραδοσιακούς κινητήρες λόγω της υψηλής περιεκτικότητας οκτανίων της αμμωνίας. Οι υψηλοί λόγοι συμπίεσης επίσης μπορούν να βοηθήσουν στη επίλυση του προβλήματος της ανάφλεξης. Η αυξανόμενη πίεση θα αυξήσει τη θερμοκρασία του μείγματος καυσίμου στον κύλινδρο. Επομένως, η καύση μπορεί να πραγματοποιηθεί ευκολότερα. Ακόμη, η προθέρμανση της αμμωνίας μπορεί να βοηθήσει στην αυτανάφλεξη και γενικότερα στην έναρξη και στην πρόοδο της καύσης. Παρόλα αυτά, το συνοδευτικό καύσιμο – προωθητής εκπέμπει ρύπους CO₂ και NO_x. Κατά την σύγκριση όμως των εκπομπών για τους κινητήρες που

τροφοδοτούνται με παραδοσιακά καύσιμα και με μείγματα αμμωνίας – καυσίμου, η αμμωνία σημείωσε σημαντική πρόοδο για τη μείωση των εκπομπών. Ειδικότερα, το μείγμα αμμωνίας – υδρογόνου που αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 4 ήταν το ιδανικό για την μείωση των εκπομπών άνθρακα δεδομένου ότι είναι ένα μείγμα το οποίο δεν περιέχει άνθρακα [85].



Σχήμα 6.2: Έγχυση αμμωνίας και καυσίμου χωριστά υπό την μορφή υγρού [85].

6.2.2 Χαμηλή ταχύτητα φλόγας

Η δεύτερη πρόκληση για τη χρήση αμμωνίας σε ICE είναι η χαμηλή ταχύτητα φλόγας σε σύγκριση με τα παραδοσιακά καύσιμα. Η χαμηλή ταχύτητα φλόγας συγκρατεί τη διάχυση της θερμοκρασίας στον κύλινδρο κατά τη διάρκεια της καύσης και προκαλεί μείωση της ισχύος. Το πρόβλημα αυτό παρατηρείται τόσο στους κινητήρες SI όσο και στους κινητήρες CI. Κατά συνέπεια, η χρήση αμμωνίας σε συμβατικό κινητήρα δεν είναι δυνατή χωρίς απώλειες ισχύος. Ωστόσο, εάν ληφθεί υπόψη ότι το καύσιμο αυτό δεν περιέχει άνθρακα και έχει δυνατότητες ώστε να μειώσει τις εκπομπές άνθρακα, τότε η αμμωνία εξακολουθεί να αποτελεί ένα σημαντικό και αξιόλογο εναλλακτικό καύσιμο για ICE. Επιπλέον, το μείγμα αμμωνίας – καυσίμου, η προθέρμανση της αμμωνίας και οι υψηλοί λόγοι συμπίεσης μπορούν να βελτιώσουν την ταχύτητα της φλόγας. Η αμμωνία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες SI με την έγχυση αμμωνίας και βενζίνης ή άλλου συμβατικού καυσίμου ξεχωριστά στην πολλαπλή εισαγωγή σε υγρή μορφή. Καθώς η αμμωνία καίγεται πιο αργά από τη βενζίνη, ο χρόνος του σπινθήρα απαιτεί ειδική διάταξη της γωνίας στροφαλοθαλάμου/θέσης εμβόλου. Όταν το 70% της βενζίνης αντικαθίσταται σε αμμωνία τότε μειώνεται η ίδια ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα. Η αμμωνία δεν πρέπει να εκχύεται μέσα στον κύλινδρο εκτός και αν η πίεση είναι υψηλότερη από την πίεση συμπίεσης του κυλίνδρου. Στους κινητήρες CI, η αμμωνία αναμειγνύεται με τον αέρα και εισάγεται μέσω της πολλαπλής εισαγωγής και εγχύεται μέσα στον κύλινδρο μικρή ποσότητα καυσίμου ντίζελ ή άλλου προωθητή για την ανάφλεξη του μείγματος αμμωνίας – αέρα. Σημαντικό λοιπόν ζήτημα είναι να προσαρμοστούν και να ελεγχθούν οι αναλογίες μείγματος αμμωνίας, καυσίμου και αέρα [85].

6.2.3 Αργός ρυθμός χημικής αντίδρασης

Ο ρυθμός χημικής αντίδρασης είναι η ταχύτητα με την οποία λαμβάνει χώρα μία χημική αντίδραση. Όταν χρησιμοποιείται αμμωνία σε ICE ως καύσιμο, ο ρυθμός χημικής αντίδρασης είναι αργός σε σύγκριση με τα παραδοσιακά καύσιμα λόγω των δύο προαναφερόμενων μειονεκτημάτων. Αυτός ο αργός ρυθμός χημικής αντίδρασης προκαλεί απόρριψη αμμωνίας από την εξάτμιση χωρίς καύση. Ένας κοινός τρόπος ώστε να ενισχυθεί ο ρυθμός αυτός είναι η χρήση προωθητή καύσης σε μείγμα αμμωνίας – αέρα καθώς και χρήση μειγμάτων αμμωνίας - καυσίμου. Το υδρογόνο και τα παραδοσιακά καύσιμα χρησιμοποιούνται ως προωθητές σε κινητήρες που τροφοδοτούνται με αμμωνία όπως είχε αναφερθεί στο κεφάλαιο 4. Τέλος, το χλωριούχο νάτριο (NaCl), το χλωριούχο βάριο (BaCl_2) και το φθοριούχο νάτριο (NaF) χρησιμοποιούνται ως καταλύτες για την ενίσχυση της χημικής αντίδρασης της καύσης αμμωνίας [85].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

7.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΜΕ ΤΑ ΤΩΡΙΝΑ ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ

Στο τελευταίο κεφάλαιο της διπλωματικής εργασίας γίνεται μία σύγκριση της αμμωνίας με τις τωρινές ναυτιλιακές καύσιμες ύλες. Συγκεκριμένα αναλύονται οι ρύποι και τα κόστη τους τα οποία δημιουργούν έναν πίνακα σύγκρισης και με βάση αυτόν τον πίνακα εξάγεται ένα γενικό συμπέρασμα για την χρήση της αμμωνίας ως ναυτιλιακό καύσιμο.

7.1.1 Ρύποι – κόστη του βαρύ μαζούτ

Το βαρύ μαζούτ είναι ένα καύσιμο το οποίο έχει υψηλή περιεκτικότητα σε θείο. Αυτός είναι και ο λόγος που η παγκόσμια ναυτιλία ευθύνεται για το 8% των παγκόσμιων εκπομπών διοξειδίου του θείου (SO_2) στην ατμόσφαιρα. Το διοξείδιο του θείου είναι ιδιαίτερα όξινο όταν αναμιγνύεται με το νερό με αποτέλεσμα να αποτελεί σημαντικό παράγοντα της όξινης βροχής και για κάποιες αναπνευστικές ασθένειες. Επίσης, άλλα υποπροϊόντα του βαρύ μαζούτ είναι το οξείδιο του αζώτου, το οποίο συμβάλλει στην ατμοσφαιρική ρύπανση καθώς και οξείδια του άνθρακα που είναι δηλητηριώδη. Όσον αφορά το κόστος το βαρύ μαζούτ, έρευνα το 2018 είχε δείξει πως η παγκόσμια ζήτηση για HFO θα μειωθεί σημαντικά μετά το 2020 με αποτέλεσμα να μειωθεί και η τιμή. Ωστόσο, ενδέχεται να υπάρχουν τοπικές διακυμάνσεις ανάλογα με την πραγματική διαθεσιμότητα HFO σε ορισμένες περιοχές. Δεδομένου ότι η πλειονότητα των πλοίων θα χρησιμοποιούν συμβατά καύσιμα με το ανώτατο όριο του θείου, ορισμένοι λιμένες και προμηθευτές καυσίμων θα μπορούσαν να εξετάσουν το ενδεχόμενο επιβολής προμηθευτικής για τη συνέχιση της παράδοσης HFO.

7.1.2 Ρύποι – κόστη του πετρελαίου εσωτερικής καύσης

Τα καύσιμα πλοίων με βάση το πετρέλαιο έχουν μεγαλύτερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο από τα άλλα εναλλακτικά καύσιμα. Η περιεκτικότητα των καυσίμων των πλοίων χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο είναι πολύ υψηλότερη από εκείνη των άλλων τύπων καυσίμων (εκτός του βαρύ μαζούτ). Τα καύσιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο παράγουν υψηλότερες εκπομπές σωματιδίων από τα εναλλακτικά καύσιμα. Χωρίς καταλυτική αναγωγή, οι εκπομπές NO_x και CO_2 θα είναι υψηλότερες των περισσότερων εναλλακτικών καυσίμων. Το κόστος του πετρελαίου εσωτερικής καύσης βρίσκεται περίπου στα ίδια πλαίσια που βρίσκεται και το βαρύ μαζούτ με το δεύτερο να είναι φθηνότερο λόγω της εύκολης διαδικασίας παραγωγής του στις μονάδες διυλιστηρίων [87].

7.1.3 Ρύποι – κόστη του φυσικού αερίου

Το φυσικό αέριο είναι το καθαρότερο ορυκτό καύσιμο που υπάρχει μέχρι σήμερα. Δεν υπάρχουν εκπομπές SO_x που προκαλούνται από την καύση του, οι εκπομπές σωματιδίων είναι πολύ χαμηλές, οι εκπομπές NO_x είναι χαμηλότερες από τα δύο προαναφερθέντα καύσιμα και εκπομπές όπως υδρογονάνθρακες, CO ή μεθανόλη από κινητήρες αερίου είναι χαμηλές και

μπορούν να περιοριστούν με κατάλληλη μετεπεξεργασία καυσαερίων. Οι τιμές του φυσικού αερίου, χωρίς να λαμβάνονται υπόψη κάποιες περιοχές της Ανατολικής Ασίας, είναι χαμηλότερες από τις τιμές του αργού πετρελαίου και του βαρύ μαζούτ τα τελευταία 10 χρόνια. Η παραδιδόμενη τιμή του φυσικού αερίου στα πλοία πρέπει να καλύπτει το κόστος υγροποίησης ή το κόστος της αδιάλειπτης παροχής, το κόστος διανομής και τα ισχύοντα περιθώρια κέρδους. Συγκριτικά με άλλα εναλλακτικά καύσιμα, το φυσικό αέριο βρίσκεται στο πιο ανταγωνιστικό επίπεδο τιμών πρώτων υλών μεταξύ όλων των άλλων καυσίμων. Επί του παρόντος, το επίπεδο τιμών είναι ανταγωνιστικό με το πετρέλαιο εσωτερικής καύσης, αλλά ο άμεσος ανταγωνισμός με το βαρύ μαζούτ μπορεί να είναι δύσκολος [87].

7.1.4 Ρύποι – κόστη του βιοντίζελ

Τα βιοκαύσιμα, σε γενικές γραμμές, έχουν πολύ χαμηλές εκπομπές SO_x , αλλά υπάρχουν κάποια ζητήματα που αντιμετωπίζουν τα οποία είναι κυρίως περιβαλλοντικά και κοινωνικοοικονομικά που αφορούν τη συνολική βιωσιμότητά τους. Επίσης, για ορισμένους τύπους βιοκαυσίμων είναι δυνατές, μειώσεις CO_2 της τάξης του 80 με 90 τοις εκατό. Επίσης, αρκετοί ερευνητές έχουν συμφωνήσει ότι η χρήση βιοντίζελ μπορεί να μειώσει τις εκπομπές αερίων όπως υδρογονάνθρακες, CO_2 , CO , NO_x . Από επιπλέον μελέτες διαπιστώθηκε πως η μείωση των εκπομπών καυσαερίων με βιοντίζελ μπορεί να οφείλεται σε επαρκή ποσότητα οξυγόνου στο καύσιμο (το βιοντίζελ περιέχει 10% οξυγόνο), άρα μεγάλες ποσότητες οξυγόνου στο θάλαμο του κινητήρα πιστεύεται ότι θα προκαλούσαν πλήρη καύση και μείωση των εκπομπών. Σε οικονομικό επίπεδο, το κόστος των βιοκαυσίμων θα είναι ακριβότερο από αυτό των ορυκτών καυσίμων, λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής τους [86],[87].

7.1.5 Πίνακες σύγκρισης

Στους παρακάτω πίνακες γίνεται σύγκριση των ναυτιλιακών καυσίμων συμπεριλαμβανομένου και της αμμωνίας όσον αφορά τους ρύπους και το κόστος.

Πίνακας 7.1: Σύγκριση των συντελεστών εκπομπών CO_2 των ναυτιλιακών καυσίμων [88].

Τύπος καυσίμου	Περιεκτικότητα σε άνθρακα (m/m)	Συντελεστής καυσίμου (cF) (kg CO_2 /kg καυσίμου)
Βαρύ μαζούτ	0.85	3.112
Ντίζελ	0.875	3.206
Φυσικό αέριο	0.75	2.750
Βιοντίζελ	0.86	3.151
Αμμωνία	0	0

Πίνακας 7.2: Σύγκριση ενδεικτικών τιμών κόστους των ναυτιλιακών καυσίμων (Νοέμβριος 2020) [89].

Τύπος καυσίμου	Εύρος τιμών (\$/GJ)
Βαρύ μαζούτ	5-12
Ντίζελ	12-14
Φυσικό αέριο	2-11
Βιοντίζελ	18-32
Αμμωνία	22-61

7.1.6 Γενικά συμπεράσματα

Συμπερασματικά, η αμμωνία είναι ένα ανερχόμενο εναλλακτικό καύσιμο στον τομέα της ναυτιλίας καθώς είναι όπως έχει ήδη αποτυπωθεί ένα καύσιμο με μηδενικό αποτύπωμα άνθρακα. Τα πλεονεκτήματα που αναφέρθηκαν στο έβδομο κεφάλαιο στη χρήση της ως καύσιμο στους κινητήρες εσωτερικής καύσης και στις κυψέλες καυσίμου είναι τέτοια, τα οποία καθιστούν επιτακτική την ανάγκη για περαιτέρω έρευνα και αξιοποίηση της αμμωνίας. Τα μειονεκτήματά της επίσης είναι διαχειρίσιμα και μπορούν να αντιμετωπιστούν, όπως αναφέρονται στο κεφάλαιο 6. Δυστυχώς, η αμμωνία ως καύσιμο λόγω του ότι βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο ανάπτυξης έχει υψηλό κόστος σε σχέση με τα παραδοσιακά καύσιμα αλλά οι ρύποι που εκπέμπονται με τη χρήση της είναι ελάχιστοι ή και μηδενικοί. Οι κινητήρες οι οποίοι θα λειτουργούν εξ ολοκλήρου με αμμωνία βρίσκονται ακόμη υπό έρευνα επομένως υπάρχει περιθώριο για περαιτέρω μελέτη που αφορά γενικότερα την καύση της αμμωνίας και την όσο το δυνατόν μειωμένη εκπομπή καυσαερίων στην ατμόσφαιρα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Wikipedia, Πλοίο. Ιστοσελίδα <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CE%BB%CE%BF%CE%AF%CE%BF#%CE%99%CF%83%CF%84%CE%BF%CF%81%CE%AF%CE%B1> (ημερομηνία προσπέλασης : 29/09/2021)
- [2] Wikipedia, Ορυκτά καύσιμα. Ιστοσελίδα https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9F%CF%81%CF%85%CE%BA%CF%84%CE%AC_%CE%BA%CE%B1%CF%8D%CF%83%CE%B9%CE%BC%CE%B1#%CE%A7%CF%81%CE%AE%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%82 (ημερομηνία προσπέλασης : 29/09/2021)
- [3] Wikipedia, Πρόωση πλοίου. Ιστοσελίδα https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CF%81%CF%8C%CF%89%CF%83%CE%B7_%CF%80%CE%BB%CE%BF%CE%AF%CE%BF%CF%85 (ημερομηνία προσπέλασης : 29/09/2021)
- [4] Λάμπρος Καραγεώργου, “Πώς θα μειώσει η διεθνής ναυτιλία τους ρύπους CO2 έως το 2050”. *Η Ναυτεμπορική*, (2015). Ιστοσελίδα <https://www.naftemporiki.gr/finance/story/1009971/pos-tha-meiose-i-diethnis-nautilia-tous-rupous-co2-eos-to-2050>
- [5] Μπακάλη Αναστασία, «Η διαδικασία του Bunkering και το συναφές κόστος κίνησης σαν στοιχείο της ανταγωνιστικότητας ενός εμπορικού πλοίου», Διπλωματική εργασία, Τμήμα Ναυτιλιακών Σπουδών, Πανεπιστήμιο Πειραιώς, (2017). Ιστοσελίδα https://dione.lib.unipi.gr/xmlui/bitstream/handle/unipi/10929/Mpakali_Anastasia.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [6] Τσόγκας Ιωάννης, «Πετρέλαιο και ναυτιλιακά καύσιμα», , Διπλωματική εργασία, Τμήμα Ναυτιλιακών Σπουδών, Πανεπιστήμιο Πειραιώς, (2013). Ιστοσελίδα <https://dione.lib.unipi.gr/xmlui/bitstream/handle/unipi/6917/Tsogkas.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [7] Wikipedia, Heavy Fuel Oil (HFO). Ιστοσελίδα https://en.wikipedia.org/wiki/Heavy_fuel_oil (ημερομηνία προσπέλασης : 29/09/2021)
- [8] Wikipedia, Marine diesel oil (MDO). Ιστοσελίδα https://en.wikipedia.org/wiki/Marine_diesel_oil (ημερομηνία προσπέλασης : 30/09/2021)
- [9] Filtration Team , “Why Filter Diesel Fuel? ”, *Motion and Control Technology Blog | Parker Hannifin*, (2016). Ιστοσελίδα <http://blog.parker.com/why-filter-diesel-fuel-v3>
- [10] Wikipedia, Φυσικό αέριο. Ιστοσελίδα https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CF%85%CF%83%CE%B9%CE%BA%CF%8C_%CE%B1%CE%AD%CF%81%CE%B9%CE%BF (ημερομηνία προσπέλασης : 30/09/2021)

- [11] Γιώργος Φραντζής, "Φυσικό αέριο: η ενεργειακή εναλλακτική του «σήμερα», *Max Mag-Τεχνολογία*, (2020). Ιστοσελίδα <https://www.maxmag.gr/texnologia/fysiko-aerio-i-energeiaki-enallaktiki-toy-simera/>
- [12] Wikipedia, Καύσιμο ντίζελ. Ιστοσελίδα <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9ACE%B1%CF%8D%CF%83%CE%B9%CE%BC%CE%BF%CE%BD%CF%84%CE%AF%CE%B6%CE%B5%CE%BB#%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%BD%CF%84%CE%AF%CE%B6%CE%B5%CE%BB> (ημερομηνία προσπέλασης : 21/09/2021)
- [13] Wikipedia, Αμμωνία. Ιστοσελίδα <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CE%BC%CE%BC%CF%89%CE%BD%CE%AF%CE%B1#%CE%99%CF%83%CF%84%CE%BF%CF%81%CE%AF%CE%B1> (ημερομηνία προσπέλασης : 21/09/2021)
- [14] FBC, Industrial refrigeration & heat exchangers. Επίσημη ιστοσελίδα <https://www.fbc.com.gr/index.php/el-gr/texnikes-plirofories/43-ti-einai-i-ammonia> (ημερομηνία προσπέλασης : 01/10/2021)
- [15] VSEPR NH₃ Ammonia. Ιστοσελίδα <https://www.chemtube3d.com/vseprshapenh3/> (ημερομηνία προσπέλασης : 01/10/2021)
- [16] Wikipedia, Άζωτο. Ιστοσελίδα <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%86%CE%B6%CF%89%CF%84%CE%BF> (ημερομηνία προσπέλασης : 26/09/2021)
- [17] Wikipedia, Υγρό άζωτο. Ιστοσελίδα <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A5%CE%B3%CF%81%CF%8C%CE%AC%CE%B6%CF%89%CF%84%CE%BF#%CE%A0%CE%B1%CF%81%CE%B1%CE%B3%CF%89%CE%B3%CE%AE> (ημερομηνία προσπέλασης : 01/10/2021)
- [18] Science Encyclopedia, "How Nitrogen Is Obtained". Ιστοσελίδα <https://science.jrank.org/pages/4683/Nitrogen-How-nitrogen-obtained.html> (ημερομηνία προσπέλασης : 01/10/2021)
- [19] Deziel, Chris. "What Is the Fractional Distillation of Air?" *sciencing.com*, <https://sciencing.com/fractional-distillation-air-7148479.html>. 1 October 2021.
- [20] Wikiwand, Κλασματική απόσταξη. Ιστοσελίδα <https://www.wikiwand.com/el/%CE%9ACE%BB%CE%B1%CF%83%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE%CE%B1%CF%80%CF%8C%CF%83%CF%84%CE%B1%CE%BE%CE%B7> (ημερομηνία προσπέλασης : 01/10/2021)
- [21] The chemistry guru, "Is matter around us pure : Obtaining different gases from air". Ιστοσελίδα <https://thechemistryguru.com/class-9/is-matter-around-us-pure-obtaining-different-gases-air/> (ημερομηνία προσπέλασης : 01/10/2021)

- [22] Wikipedia, Υδρογόνο. Ιστοσελίδα <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A5%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%B3%CF%8C%CE%BD%CE%BF#%CE%99%CF%83%CF%84%CE%BF%CF%81%CE%AF%CE%B1> (ημερομηνία προσπέλασης : 01/10/2021)
- [23] Energy.gov, “Hydrogen Production : Natural Gas Reforming”. Επίσημη ιστοσελίδα <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming> (ημερομηνία προσπέλασης : 01/10/2021)
- [24] Aeronauthub.com, “Three obstacles to achieving hydrogen-powered flight”. Ιστοσελίδα <http://aeronauthub.com/author/tomi/> (ημερομηνία προσπέλασης : 02/10/2021)
- [25] Venkat Pattabathula, Incitec Pivot LTD, Jim Richardson, Catalysts and Chemicals LCC, “Introduction to ammonia production”, *AIChE, The Global Home of Chemical Engineers*. Ιστοσελίδα <https://www.aiche.org/resources/publications/cep/2016/september/introduction-ammonia-production> (ημερομηνία προσπέλασης : 24/09/2021)
- [26] Ashkon Pourheidary, AMMONIA PRODUCTION.avi, *Youtube*. Ιστοσελίδα <https://www.youtube.com/watch?v=Bv8WYbi4I94> (ημερομηνία προσπέλασης : 04/10/2021)
- [27] Wikipedia, Ammonia Production. Ιστοσελίδα https://en.wikipedia.org/wiki/Ammonia_production (ημερομηνία προσπέλασης : 04/10/2021)
- [28] Wikipedia, Haber process. Ιστοσελίδα https://en.wikipedia.org/wiki/Haber_process (ημερομηνία προσπέλασης : 24/09/2021)
- [29] Word Press, “The Haber Bosch Process”, (2011). Ιστοσελίδα <https://thehaberboschprocess.wordpress.com/> (ημερομηνία προσπέλασης : 24/09/2021)
- [30] Fertilizers Europe, “Guidance for inspection of atmospheric, refrigerated ammonia storage tanks”, (2014). Επίσημη ιστοσελίδα https://www.fertilizerseurope.com/wp-content/uploads/2019/08/Guidance_for_inspection_of_atmospheric_refrigerated_ammonia_storage_tanksVJ_website.pdf (ημερομηνία προσπέλασης : 22/09/2021)
- [31] K & P flexible Engineering, Προκάτ χαλύβδινες δεξαμενές. Ιστοσελίδα <http://www.green-bio.gr/gasvanize-tank.html> (ημερομηνία προσπέλασης : 22/09/2021)
- [32] TechnoKontrol, “TK – Bunding Safety Systems Liquid Spill Safety Technologies”. Ιστοσελίδα <https://technokontrol.com/en/products/bunding.php> (ημερομηνία προσπέλασης : 04/10/2021)
- [33] Wikiwand, Bunding. Ιστοσελίδα <https://www.wikiwand.com/en/Bunding> (ημερομηνία προσπέλασης : 22/09/2021)
- [34] Energy.gov, “Hydrogen Production : Electrolysis”. Επίσημη ιστοσελίδα <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis> (ημερομηνία προσπέλασης : 27/09/2021)

- [35] Wikipedia, Green Hydrogen. Ιστοσελίδα https://en.wikipedia.org/wiki/Green_hydrogen (ημερομηνία προσπέλασης : 27/09/2021)
- [36] Chaurasia, Amit & Mondal, Prasenjit. (2021). Hydrogen Production From Waste and Renewable Resources. 10.4018/978-1-7998-4945-2.ch002.
- [37] Wikipedia, Electrolysis of water. Ιστοσελίδα https://en.wikipedia.org/wiki/Electrolysis_of_water (ημερομηνία προσπέλασης : 27/09/2021)
- [38] Science photo library, "Electrolysis of water". Ιστοσελίδα <https://www.science-photo.com/media/4184/view/electrolysis-of-water> (ημερομηνία προσπέλασης : 27/09/2021)
- [39] Wikipedia, Hydroelectricity. Ιστοσελίδα https://en.wikipedia.org/wiki/Hydroelectricity#Generating_methods (ημερομηνία προσπέλασης : 05/10/2021)
- [40] Richard B. Alley, Seth Blumsack, David Bice, "Conventional Hydroelectric Dams", *The Pennsylvania State University*. Ιστοσελίδα <https://www.e-education.psu.edu/earth104/node/1067> (ημερομηνία προσπέλασης : 05/10/2021)
- [41] Climate Technology Centre & Network, "Run-of-river hydropower". Ιστοσελίδα <https://www.ctc-n.org/technologies/run-river-hydropower> (ημερομηνία προσπέλασης : 07/10/2021)
- [42] Wikipedia, Υδροηλεκτρική ενέργεια. Ιστοσελίδα https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A5%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%B7%CE%BB%CE%B5%CE%BA%CF%84%CF%81%CE%B9%CE%BA%CE%AE_%CE%B5%CE%BD%CE%AD%CF%81%CE%B3%CE%B5%CE%B9%CE%B1 (ημερομηνία προσπέλασης : 07/10/2021)
- [43] HydroTasmania, "What is pumped hydro", *Youtube*. Ιστοσελίδα <https://www.youtube.com/watch?v=PH0IJ-qOI> (ημερομηνία προσπέλασης : 07/10/2021)
- [44] J.M.K.C. Donev et al. (2021). Energy Education - Solar power [Online]. Available: https://energyeducation.ca/encyclopedia/Solar_power [Accessed: October 7, 2021].
- [45] DNV, "Solar PV and PV and PV power plants – deep dive course". Ιστοσελίδα <https://www.dnv.it/training/solar-pv-and-pv-power-plants-deep-dive-course-145663> (ημερομηνία προσπέλασης : 07/10/2021)
- [46] Ashok, S.. "solar energy". *Encyclopedia Britannica*, 22 Oct. 2021, <https://www.britannica.com/science/solar-energy>. Accessed 7 October 2021.
- [47] HeliosCSP, "World's Largest Concentrated Solar Power Plant is in Dubai". Ιστοσελίδα <https://helioscsp.com/worlds-largest-concentrated-solar-power-plant/> (ημερομηνία προσπέλασης : 07/10/2021)
- [48] Wikipedia, Αιολική ενέργεια. Ιστοσελίδα https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CE%B9%CE%BF%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CE%AE_%CE%B5%CE%BD%CE%AD%CF%81%CE%B3%CE%B5%CE%B9%CE%B1 (ημερομηνία προσπέλασης : 07/10/2021)

- [49] Energy.gov, “How do wind turbines work”. Επίσημη ιστοσελίδα <https://www.energy.gov/eere/wind/how-do-wind-turbines-work> (ημερομηνία προσπέλασης : 07/10/2021)
- [50] Renewable Market Watch, “Clouds Over the Horizon of the Largest Wind Power Plant Projected in Latvia”. Ιστοσελίδα <https://renewablemarketwatch.com/news-analysis/287-clouds-over-the-horizon-of-the-largest-wind-power-plant-projected-in-latvia> (ημερομηνία προσπέλασης : 07/10/2021)
- [51] Wikipedia, Electricity generation. Ιστοσελίδα https://en.wikipedia.org/wiki/Electricity_generation (ημερομηνία προσπέλασης : 08/10/2021)
- [52] The Royal Society, “Ammonia: zero-carbon fertiliser, fuel and energy store”, (2020). Επίσημη ιστοσελίδα <https://royalsociety.org/topics-policy/projects/low-carbon-energy-programme/green-ammonia/> (ημερομηνία προσπέλασης : 26/09/2021)
- [53] Jennifer Gnana, “What is blue ammonia?”, *Business News*, (2021). Ιστοσελίδα <https://www.thenationalnews.com/business/energy/what-is-blue-ammonia-1.1229125> (ημερομηνία προσπέλασης : 08/10/2021)
- [54] Xinyu Liu, Amgad Elgowainy and Michael Wang, “Life cycle energy use and greenhouse gas emissions of ammonia production from renewable resources and industrial by-products”, *Green Chem.*, 22 (2020), 5751-5761.
- [55] Wikipedia, Νάφθα. Ιστοσελίδα <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9D%CE%AC%CF%86%CE%B8%CE%B1> (ημερομηνία προσπέλασης : 09/10/2021)
- [56] Στέλιος Λιοδάκης, Δημήτρης Γάκης, Δημήτρης Θεοδωρόπουλος, Παναγιώτης Θεοδωρόπουλος, Αναστάσιος Κάλλης, Νάφθα – Πετροχημικά, Χημεία Β΄ Λυκείου, *Φωτόδεντρο – Ψηφιακό Σχολείο*. Ιστοσελίδα http://ebooks.edu.gr/ebooks/v/html/8547/2670/Chimeia_B-Lykeiou_html-empl/index2_2.html (ημερομηνία προσπέλασης : 09/10/2021)
- [57] Industrial Efficiency Technology Database, Ammonia – Benchmarks. Επίσημη ιστοσελίδα <http://www.iipinetwork.org/wp-content/letd/content/ammonia.html#benchmarks> (ημερομηνία προσπέλασης : 09/10/2021)
- [58] Wikipedia, Best available technology. Ιστοσελίδα https://en.wikipedia.org/wiki/Best_available_technology (ημερομηνία προσπέλασης : 11/10/2021)
- [59] Safeopedia, Best Practical Control Technology (BPT), (2019). Ιστοσελίδα <https://www.safeopedia.com/definition/2407/best-practical-control-technology-bpt> (ημερομηνία προσπέλασης : 11/10/2021)
- [60] USLegal, Clean Air Act. Ιστοσελίδα <https://environmentallaw.uslegal.com/federal-laws/clean-air-act/> (ημερομηνία προσπέλασης : 11/10/2021)

- [61] Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production, By: Vaclav Smil, DOI: <https://doi.org/10.7551/mitpress/2767.001.0001>, ISBN (electronic): 9780262283854, Publisher: The MIT Press, Published: 2000
- [62] Wikipedia, Carbon dioxide. Ιστοσελίδα https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_dioxide#Applications (ημερομηνία προσπέλασης : 14/10/2021)
- [63] Wikipedia, Διοξείδιο του άνθρακα. Ιστοσελίδα <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%94%CE%B9%CE%BF%CE%BE%CE%B5%CE%AF%CE%B4%CE%B9%CE%BF%CF%84%CE%BF%CF%85%CE%AC%CE%BD%CE%B8%CF%81%CE%B1%CE%BA%CE%B1%CE%A7%CF%81%CE%AE%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%82> (ημερομηνία προσπέλασης : 14/10/2021)
- [64] Altway, Ali & Susianto, Susianto & Suprpto, Suprpto & Nurkhamidah, Siti & Nisa, Nur & Hardiyanto, Firsta & Mulya, Hendi & Altway, Saidah. (2015). Modeling and Simulation of CO₂ Absorption into Promoted Aqueous Potassium Carbonate Solution in Industrial Scale Packed Column. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. 10. 10.9767/bcrec.10.2.7063.111-124.
- [65] Sowgath, Md & Mujtaba, Iqbal. (2019). Study of Production Performance and Safety Analysis of Ammonia Fertilizer Process Using Aspen Plus. Chemical Engineering Transactions. 74. 673-678. 10.3303/CET1974113.
- [66] S. Dee Jepsen & Kent McGuire, "Safe Handling of Anhydrous Ammonia", Ohio State University Extension, AEX-594, *Agriculture and Natural Resources*, Date: Nov 27, 2017. Ιστοσελίδα <https://ohioline.osu.edu/factsheet/aex-594> (ημερομηνία προσπέλασης : 29/10/2021)
- [67] Vries, N. de (2019): Safe and effective application of ammonia as a marine fuel. Report (thesis), TU Delft, 2019. Ιστοσελίδα <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid%3Abe8cbe0a-28ec-4bd9-8ad0-648de04649b8> (ημερομηνία προσπέλασης : 26/09/2021)
- [68] Prof. Christian Egenhofer & Dr. Lorna Schrefler (Team Leaders), Vasileios Rizos, Federico Infelise, Dr. Giacomo Luchetta, Dr. Felice Simonelli, Wijnand Stoefs, Jacopo Timini, Lorenzo Colantoni. (2014) Final Report for a study on composition and drivers of energy prices and costs in energy intensive industries: The case of the chemical industry – ammonia, NB-02-14-092-EN-N. Ιστοσελίδα <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/b43ca37c-ae26-49f3-9341-7558a75d52da> (ημερομηνία προσπέλασης : 29/10/2021)
- [69] DEEDS Dialogue on European Decarbonisation Strategies – Industry – Ammonia. Επίσημη ιστοσελίδα https://deeds.eu/wp-content/uploads/2020/05/Ammonia_web.pdf (ημερομηνία προσπέλασης : 10/11/2021)
- [70] Wikipedia, Technology readiness level. Ιστοσελίδα https://en.wikipedia.org/wiki/Technology_readiness_level (ημερομηνία προσπέλασης : 10/11/2021)

- [71] Alfa Laval, Hafnia, Haldor Topsoe, Vestas, “Siemens Gamesa, Ammonfuel – An industrial view of ammonia as a marine fuel”. (2020). Ιστοσελίδα <https://www.topsoe.com/hubfs/DOWNLOADS/DOWNLOADS%20-%20White%20papers/Ammonfuel%20Report%20Version%2009.9%20August%203%20update.pdf> (ημερομηνία προσπέλασης : 12/11/2021)
- [72] Michael Kratochwill, Large investments, high renewable power costs challenge green ammonia, methanol, hydrogen, *IHS Markit. Net-Zero Business Daily News Research & Analysis* (2021). Ιστοσελίδα <https://ihsmarkit.com/research-analysis/large-investments-high-renewable-power-costs-challenge-green-a.html> (ημερομηνία προσπέλασης : 29/10/2021)
- [73] LGM Engineering Gloryholder Liquefied Gas Machinery (DL) Co.,Ltd – Type “C” Tank. Ιστοσελίδα http://en.gh-lgm.com/product_detail.php?id=3 (ημερομηνία προσπέλασης : 12/11/2021)
- [74] American Bureau of Shipping, Sustainability Whitepaper – Ammonia as marine fuel. (2020). Ιστοσελίδα [https://safety4sea.com/wp-content/uploads/2021/01/Ammonia as Marine Fuel Whitepaper 20188.pdf](https://safety4sea.com/wp-content/uploads/2021/01/Ammonia_as_Marine_Fuel_Whitepaper_20188.pdf) (ημερομηνία προσπέλασης : 12/11/2021)
- [75] Dr. Martin Cames, Nora Wissner, Jürgen Sutter, Ammonia as a marine fuel, Oeko-Institut (2021). Ιστοσελίδα <https://en.nabu.de/imperia/md/content/nabude/verkehr/210622-nabu-study-ammonia-marine-fuel.pdf> (ημερομηνία προσπέλασης : 13/11/2021)
- [76] Emtiaz Ali Brohi. Chalmers University of Technology, “Ammonia as fuel for internal combustion engines? An evaluation of the feasibility of using nitrogen – based fuels in ICE” Master’s Thesis (2014). Ιστοσελίδα <https://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/207145/207145.pdf> (ημερομηνία προσπέλασης : 12/11/2021)
- [77] Marine Diesel Two Stroke Engine – How it Works! – Youtube. Ιστοσελίδα <https://www.youtube.com/watch?v=IM8rxp8qB8k> (ημερομηνία προσπέλασης : 27/11/2021)
- [78] Marine Engineering, Propeller Types. Ιστοσελίδα <https://www.meoexamz.co.in/2020/02/propeller-types.html> (ημερομηνία προσπέλασης : 27/11/2021)
- [79] MAN Energy Solutions, Future in the making, MAN B&W two – stroke engine operating on ammonia. Ιστοσελίδα <https://www.man-es.com/docs/default-source/marine/tools/man-b-w-two-stroke-engine-operating-on-ammonia.pdf> (ημερομηνία προσπέλασης : 12/11/2021)
- [80] Energy.gov, Fuel Cells, Hydrogen and Fuel Cells Technologies Office. Επίσημη ιστοσελίδα <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells> (ημερομηνία προσπέλασης : 30/11/2021)
- [81] Earnest Garrison, Solid Oxide Fuel Cells. Ιστοσελίδα <https://mypages.iit.edu/~smart/garrear/fuelcells.htm> (ημερομηνία προσπέλασης : 30/11/2021)
- [82] National Energy Technology Laboratory, *SOFC OPERATING PRINCIPLE*. Επίσημη ιστοσελίδα: <https://netl.doe.gov/coal/sofc/operating-principle> (ημερομηνία προσπέλασης : 30/11/2021)

- [83] M.M. Hasan, M.M. Rahman, Homogeneous charge compression ignition combustion: Advantages over compression ignition combustion, challenges and solutions, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 57, 2016, Pages 282-291, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.157>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115015403>)
- [84] FuelCellsWorks, Proton – exchange membrane fuel cell. Ιστοσελίδα <https://fuelcells-works.com/knowledge/technologies/pemfc/> (ημερομηνία προσπέλασης : 08/12/2021)
- [85] Erdemir, D, Dincer, I. A perspective on the use of ammonia as a clean fuel: Challenges and solutions. *Int J Energy Res.* 2021; 45: 4827– 4834. <https://doi.org/10.1002/er.6232> (ημερομηνία προσπέλασης : 10/12/2021)
- [86] C.W. Mohd Noor, M.M. Noor, R. Mamat, Biodiesel as alternative fuel for marine diesel engine applications: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 94, 2018, Pages 127-142, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.031>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118303770>) (ημερομηνία προσπέλασης : 28/12/2021)
- [87] DNV – GL, Assessment of selected alternative fuels and technologies in shipping, *Maritime*, Επίσημη ιστοσελίδα : <https://www.dnv.com/maritime/publications/alternative-fuel-assessment-download.html> (ημερομηνία προσπέλασης : 27/12/2021)
- [88] Herdzik, J. Decarbonization of Marine Fuels—The Future of Shipping. *Energies* **2021**, *14*, 4311. <https://doi.org/10.3390/en14144311> (ημερομηνία προσπέλασης : 28/12/2021)
- [89] IEA, *Indicative shipping fuel cost ranges*, IEA, Paris <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/indicative-shipping-fuel-cost-ranges> (ημερομηνία προσπέλασης : 29/12/2021)
- [90] CorrosionPedia, Heat Release Rate (HRR) (2018), Επίσημη ιστοσελίδα : <https://www.corrosionpedia.com/definition/627/heat-release-rate-hrr> (ημερομηνία προσπέλασης : 12/1/2022)
- [91] Lawrence, Akvile, Patrik Thollander, Mariana Andrei, and Magnus Karlsson. 2019. "Specific Energy Consumption/Use (SEC) in Energy Management for Improving Energy Efficiency in Industry: Meaning, Usage and Differences" *Energies* 12, no. 2: 247. <https://doi.org/10.3390/en12020247> (ημερομηνία προσπέλασης : 27/1/2022)
- [92] Wikipedia, Heat of combustion, Ιστοσελίδα https://en.wikipedia.org/wiki/Heat_of_combustion (ημερομηνία προσπέλασης : 29/1/2022)
- [93] J.M.K.C. Donev et al. (2021). Energy Education - Energy density [Online]. Available: https://energyeducation.ca/encyclopedia/Energy_density. (ημερομηνία προσπέλασης : 30/1/2022)
- [94] CorrosionPedia, Heating Value (2018), Επίσημη ιστοσελίδα : <https://www.corrosionpedia.com/definition/628/heating-value> (ημερομηνία προσπέλασης : 30/1/2022)

[95] Duncan Seddon. 2013. "Ammonia production costs and gas prices". Ιστοσελίδα : <https://www.duncanseddon.com/docs/pdf/ammonia-production-costs.pdf> (ημερομηνία προσπέλασης : 3/2/2022)