



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΣΤΑΥΡΟΠΟΥΛΟΥ ΣΤΑΥΡΟΥ**

**Ανάπτυξη και βελτιστοποίηση εργαστηριακού διαχωρισμού διοξειδίου  
του άνθρακα από βιοαέριο**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Καθηγητής Πασαδάκης Νικόλαος, Επιβλέπων

Επ. Καθηγητής Ανδρέας Γιώτης

Επ. Καθηγητής Δημήτριος Μαρινάκης

Χανιά, Σεπτέμβριος 2023

# **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b>	<b>2</b>
<b>1.1 ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ</b>	<b>6</b>
1.1.2 ΑΕΡΙΑ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ	9
1.1.3 ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΚΛΙΜΑΤΙΚΗ ΑΛΛΑΓΗ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ	11
<b>1.2 ΒΙΟΑΕΡΙΟ</b>	<b>12</b>
1.2.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ	13
1.2.2 ΥΔΡΟΛΥΣΗ	14
1.2.3 ΟΞΕΟΓΕΝΕΣΗ	15
1.2.4 ΟΞΙΚΟΓΕΝΕΣΗ	15
1.2.5 ΜΕΘΑΝΟΓΕΝΕΣΗ	16
<b>1.3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΗΣ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ</b>	<b>17</b>
1.3.1 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΜΕ ΔΙΑΚΥΑΝΣΗ ΤΗΣ ΠΙΕΣΗΣ (PSA)	17
1.3.2 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	19
1.3.3. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΗ	19
1.3.4 ΚΡΥΟΓΟΝΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ	21
<b>2.1 ΥΔΡΙΤΕΣ</b>	<b>24</b>
<b>2.2 ΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΔΟΜΕΣ ΥΔΡΙΤΩΝ ΑΕΡΙΟΥ</b>	<b>25</b>
2.2.1 Δομή sl	26
2.2.2 Δομή sll	26
2.2.3 Δομή sH	26
<b>2.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ</b>	<b>27</b>
2.3.1 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΥΔΡΙΤΩΝ ΑΕΡΙΟΥ ΣΤΗ ΦΥΣΗ	28
<b>2.4 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΦΑΣΕΩΝ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ ΓΙΑ ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub></b>	<b>28</b>
<b>2.5 ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΟ CO<sub>2</sub></b>	<b>35</b>
<b>2.6 ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ</b>	<b>36</b>
<b>2.7 ΜΕΤΡΗΣΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ CO<sub>2</sub> ΣΕ ΚΑΘΑΡΟ ΝΕΡΟ</b>	<b>37</b>
<b>3.1 ΣΚΟΠΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ</b>	<b>38</b>
<b>3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ P-V-T ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΥΔΡΙΤΩΝ ΑΕΡΙΟΥ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΕΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΦΑΣΕΩΝ</b>	<b>38</b>
3.2.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ PARR ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΥΔΡΙΤΩΝ ΑΕΡΙΟΥ:	38
3.2.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ PVT ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΥΔΡΙΤΩΝ ΑΕΡΙΟΥ	40
3.2.2.1 ΣΥΛΛΕΚΤΗΣ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΑΕΡΙΟΥ	40
3.2.2.2 ΘΕΡΜΟΣΤΑΤΗΜΕΝΟΣ ΘΑΛΑΜΟΣ	41
3.2.2.3 ΚΕΛΙ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ	42

3.2.2.4 ΚΕΛΙ ΕΚΤΟΝΩΣΗΣ ΠΙΕΣΗΣ .....	43
3.2.2.5 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΓΡΑΦΙΚΑ.....	43
3.2.3 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ .....	44
3.3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ .....	45
3.3.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΘΕΩΡΗΤΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΑΚΡΙΒΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ.....	45
4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	60
4.1.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΓΙΑ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΥΔΡΙΤΩΝ ΣΕ ΔΥΑΔΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ .....	60
4.1.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	61
4.1.2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΣΥΝΕΧΟΜΕΝΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΑ ΣΤΑΔΙΑ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΨΥΞΗΣ ΚΕΛΙΟΥ .....	61
4.1.2.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΣΤΑΔΙΑΚΗ (ΒΑΘΜΙΑΙΑ) ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΑ ΣΤΑΔΙΑ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΨΥΞΗΣ ΚΕΛΙΟΥ .....	65
4.1.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	81
4.1.4 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΙΕΣΗΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΥΔΡΙΤΩΝ .....	83
4.1.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	94
REFERENCES .....	96

## **ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η παρούσα διπλωματική διερευνά τον διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα από το βιοαέριο, δίνοντας έμφαση στις περιβαλλοντικές και τεχνολογικές πτυχές του. Αρχικά, μελετάται η επίδραση των αερίων του θερμοκηπίου στην ενίσχυση του φαινομένου της κλιματικής αλλαγής, τονίζοντας την επείγουσα ανάγκη για βιώσιμες πηγές ενέργειας όπως το βιοαέριο. Στη συνέχεια, η διατριβή πραγματεύεται τη σύνθεση, την παραγωγή και τις πιθανές χρήσεις του βιοαερίου, υπογραμμίζοντας το ρόλο του ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Σημαντική έμφαση δίνεται στις τεχνολογίες διαχωρισμού του CO<sub>2</sub>, αναλύοντας τις διάφορες μεθόδους και την αποτελεσματικότητά τους. Εξετάζονται επίσης οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της χρήσης του βιοαερίου, ιδίως όσον αφορά τη μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα. Στις τελευταίες Ενότητες παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της έρευνας αλλά και σύγκριση αυτών με αντίστοιχα αποτελέσματα από την βιβλιογραφία.

Συμπερασματικά παρέχεται μια ολοκληρωμένη ανάλυση του διαχωρισμού του διοξειδίου του άνθρακα από το βιοαέριο, ένα κρίσιμο βήμα για την αξιοποίηση του βιοαερίου ως βιώσιμης πηγής ενέργειας. Μέσω εμπειριστατωμένης μελέτης, διαπιστώθηκε ότι ο αποτελεσματικός διαχωρισμός του CO<sub>2</sub> βελτιώνει σημαντικά την ποιότητα και τη χρηστικότητα του βιοαερίου, συμβάλλοντας στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και της αποστασιοποίησης από τα ορυκτά καύσιμα. Η διερεύνηση της τεχνολογίας διαχωρισμού CO<sub>2</sub> χρησιμοποιώντας υδρίτες αερίων οδήγησε σε μεθόδους που προσφέρουν τόσο αποτελεσματικότητα όσο και περιβαλλοντική συμβατότητα.

Κοιτάζοντας μπροστά, η έρευνα ανοίγει δρόμους για περαιτέρω καινοτομία στην τεχνολογία διαχωρισμού CO<sub>2</sub>, υποστηρίζοντας τη συνεχή πρόοδο για τη μεγιστοποίηση των οικολογικών και πρακτικών οφελών του βιοαερίου. Τα ευρήματα της παρούσας διατριβής συμβάλλουν σημαντικά στον τομέα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και προσφέρουν ένα σχέδιο για μελλοντική έρευνα και ανάπτυξη στην τεχνολογία βιοαερίου.



## **ABSTRACT**

This thesis explores the separation of carbon dioxide from biogas, with emphasis on its environmental and technological aspects. Firstly, the impact of greenhouse gases on climate change is analysed, highlighting the urgent need for sustainable energy sources such as biogas. In addition, the current research/study delve into the composition, production and potential uses of biogas highlighting its role as a renewable energy source. An important emphasis is placed on CO<sub>2</sub> separation technologies, analysing the different methods and their effectiveness. The environmental impact of biogas use is also studied, in particular in terms of reducing dependence on fossil fuels. The last chapters present the experimental results of the research and compare them with corresponding results from the literature.

In conclusion, it provides a comprehensive analysis of the separation of carbon dioxide from biogas, a crucial step for the exploitation of biogas as a sustainable energy source. Through an in-depth study, we found that effective CO<sub>2</sub> separation significantly improves the quality and usability of biogas, contributing to the reduction of greenhouse gas emissions and the decarbonization of fossil fuels. Investigation of CO<sub>2</sub> separation technology using gas hydrates has revealed promising methods that offer both efficiency and environmental compatibility.

Looking ahead, the research paves the way for further innovation in CO<sub>2</sub> separation technology, supporting continued progress in maximising the ecological and practical benefits of biogas. The outcomes of this thesis make important contributions to the renewable energy sector and offer a blueprint for future research and development in biogas technology.

## **ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ**

Cpa = Cubic plus association

Gwp = Global warming potential

Rf = Radiative force

Dap = Diammonium phosphate

IPCC = Intergovernmental Panel on Climate Change

Εελ = Εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

Αχ = Αναερόβια χώνευση

PSA = Pressure swing adsorption

TSA = Temperature Swing Adsorption

Hpws = High Pressure Water Scrubbing

Ops = Organic physical scrubbing

As = Amines scrubbing

Cs cryogenetic separation

Vle = vapor liquid equilibrium

PVT = Pressure volume temperature

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

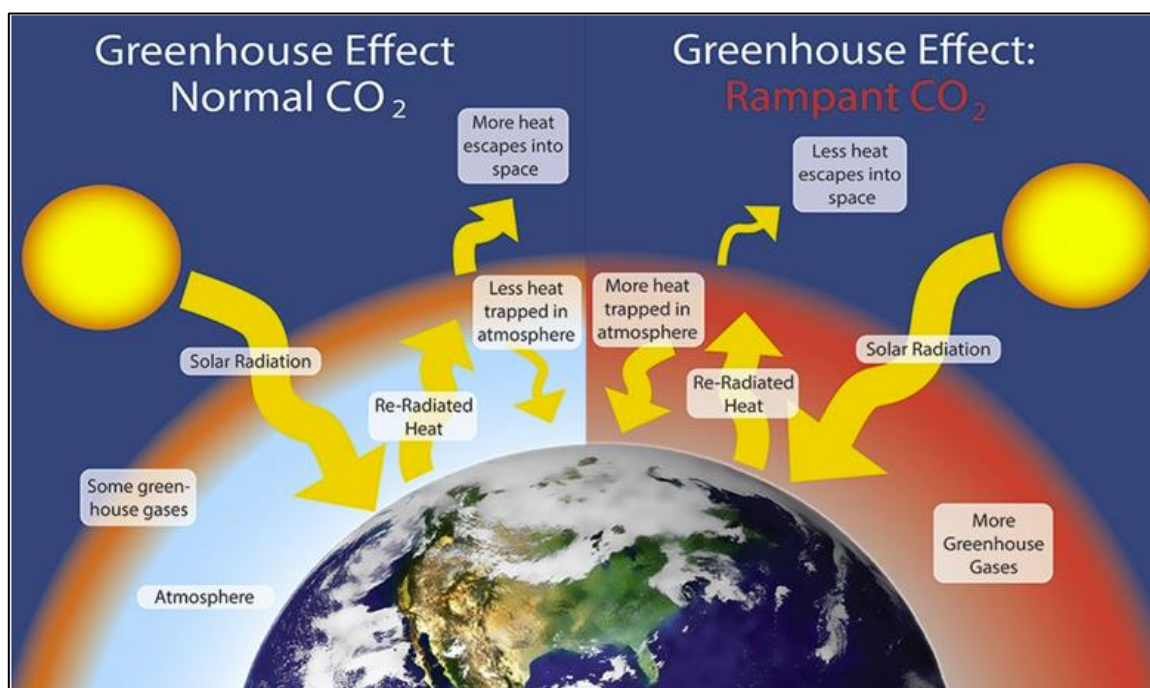
Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Πασαδάκη Νικόλαο που μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα τέτοιο θέμα αλλά και να συμμετέχω στην ερευνητική ομάδα του ΙΤΕ.

Ύστερα θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Τάσο Λαμπρόπουλο και την Χρυσούλα Τάλλαρου, που είχαν την υπομονή να με καθοδήγησαν και με βοήθησαν στην διεκπεραίωση αυτής της διπλωματικής. Χωρίς αυτούς η διαδικασία θα ήταν σίγουρα πολύ δύσκολο να έρθει εις πέρας.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου που με στήριξαν καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου και ήταν εκεί για τους προβληματισμούς μου, αλλά και τους φίλους μου που άκουγαν συνέχεια τα παράπονά μου και παρόλα αυτά με ανεχόντουσαν και με συμβούλευαν.

## 1.1 ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ

Η αύξηση της συσσώρευσης  $\text{CO}_2$  στην ατμόσφαιρα οδηγεί στη δημιουργία ενός στρώματος που παγιδεύει τη θερμότητα από την ακτινοβολία του Ήλιου στην επιφάνεια της Γης. Ταυτόχρονα, αποτρέπει την εκπομπή της ακτινοβολίας που προέρχεται από το έδαφος, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η θερμοκρασία του πλανήτη, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται "φαινόμενο του θερμοκηπίου" και είναι μια φυσική διαδικασία στην ατμόσφαιρα. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου, που προσδιορίστηκε για πρώτη φορά από επιστήμονες το 1896, είναι η φυσική θέρμανση του πλανήτη που προκαλείται από αέρια στην ατμόσφαιρα που παγιδεύουν τη θερμότητα από τον ήλιο, η οποία αλλιώς θα διέφευγε στο διάστημα (Arrhenius, 1896).



Εικόνα 1. Φαινόμενο Θερμοκηπίου

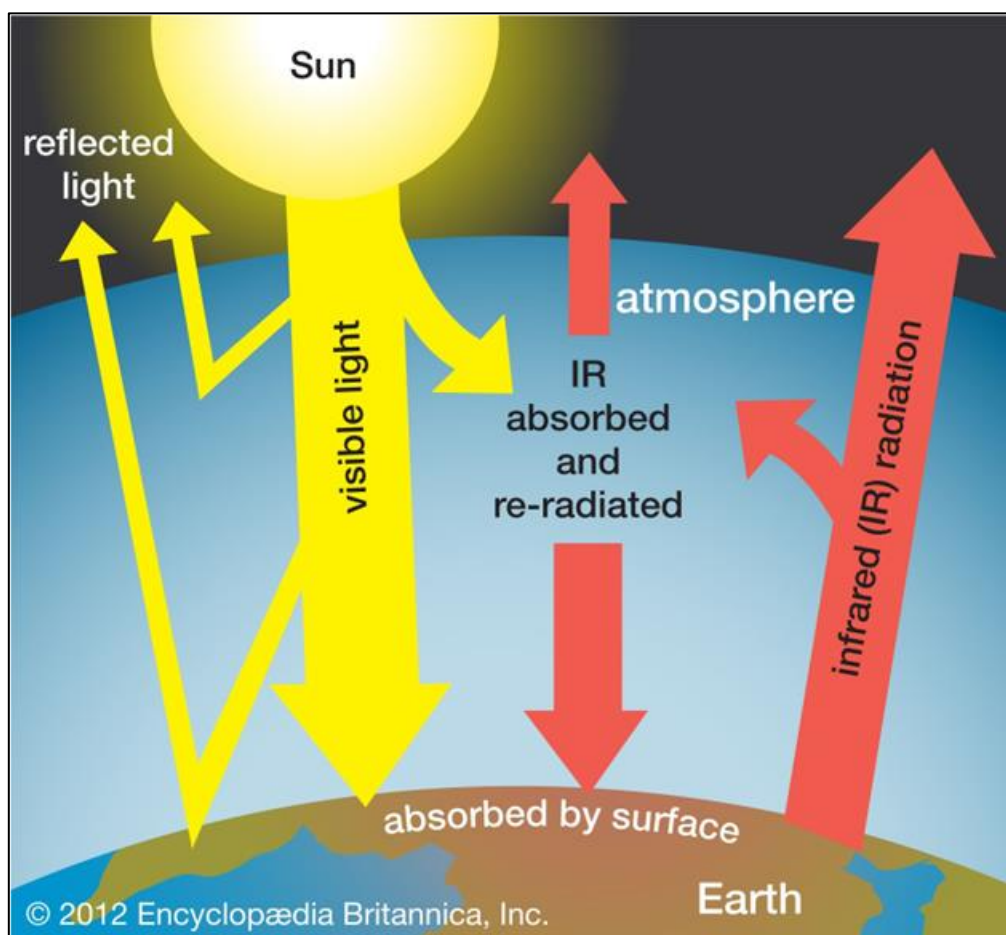
Αριστερά - Τα κανονικά επίπεδα διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) και οξειδίου του αζώτου ( $\text{N}_2\text{O}$ ) δημιουργούνται από τις φυσιολογικές διαδικασίες της ζωής, παγιδεύοντας μέρος της θερμότητας του ήλιου και εμποδίζοντας τον πλανήτη να παγώσει.

Δεξιά - Η ανεξέλεγκτη εκπομπή  $\text{CO}_2$  από την καύση ορυκτών καυσίμων παγιδεύει την περίσσεια θερμότητας και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη μας. Η λύση είναι να μειωθούν οι ανθρώπινες δραστηριότητες που εκπέμπουν αέρια που παγιδεύουν τη θερμότητα.

Το διοξείδιο του άνθρακα, οι υδρατμοί και το μεθάνιο στην ατμόσφαιρα της Γης παγιδεύουν την ηλιακή ενέργεια, κάνοντας την επιφάνεια της Γης πιο ζεστή. Σύμφωνα με την NASA (2023), το φαινόμενο του θερμοκηπίου συντελεί στο να διατηρείται η επιφάνεια της Γης αρκετά ζεστή, έτσι ώστε όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί να μπορούν να ζουν. Χωρίς το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η μέση επιφανειακή

θερμοκρασία της Γης θα ήταν περίπου  $-18^{\circ}\text{C}$  ( $0^{\circ}\text{F}$ ), πολύ χαμηλότερη από το απαραίτητο επίπεδο για τη ζωή των περισσότερων οργανισμών. Ωστόσο, πέρα από τις φυσικές πηγές εκπομπής των διαφόρων αερίων θερμοκηπίου, ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως η χρήση ορυκτών καυσίμων και η αποψίλωση των δασών, έχουν αυξήσει δραστικά τη συγκέντρωση των αερίων αυτών στην ατμόσφαιρα, κάνοντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου πιο έντονο (NOAA, s.d. ; Tuckett, 2019).

Ως γνωστόν, η ηλιακή ακτινοβολία ευθύνεται για την επικράτηση των συνθηκών που επιτρέπουν τη ζωή. Ενώ το 30% της ηλιακής ενέργειας που φθάνει στη Γη ανακλάται πίσω στο διάστημα, το υπόλοιπο 70% περνάει μέσα από την ατμόσφαιρα και φθάνει στην επιφάνεια της Γης, όπου απορροφάται από τη γη, τις θάλασσες και την ατμόσφαιρα και θερμαίνει τον πλανήτη (Kweku κ.ά., 2018). Ορισμένη από αυτήν την διερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία ανακλάται πίσω στο διάστημα, ως αόρατο υπέρυθρο φως, αλλά το σημαντικότερο ποσοστό, περίπου 90%, απορροφάται από τα αέρια του θερμοκηπίου της ατμόσφαιρας και ανακατευθύνεται πίσω προς τον πλανήτη, προκαλώντας περαιτέρω θέρμανση (Anderson κ.ά., 2016), όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.



Εικόνα 2. Σχηματική απεικόνιση της ανάκλασης προς το διάστημα και της απορρόφησης από τη Γη της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας. Μέρος της απορροφούμενης από το έδαφος ηλιακής ενέργειας εκπέμπεται προς το διάστημα υπό τη μορφή υπέρυθρης ακτινοβολίας. Μικρό μέρος της εκπεμπόμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας διαφεύγει προς το διάστημα ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό της απορροφάται από τα αέρια θερμοκηπίου της ατμόσφαιρας και εγκλωβίζεται στη Γη.

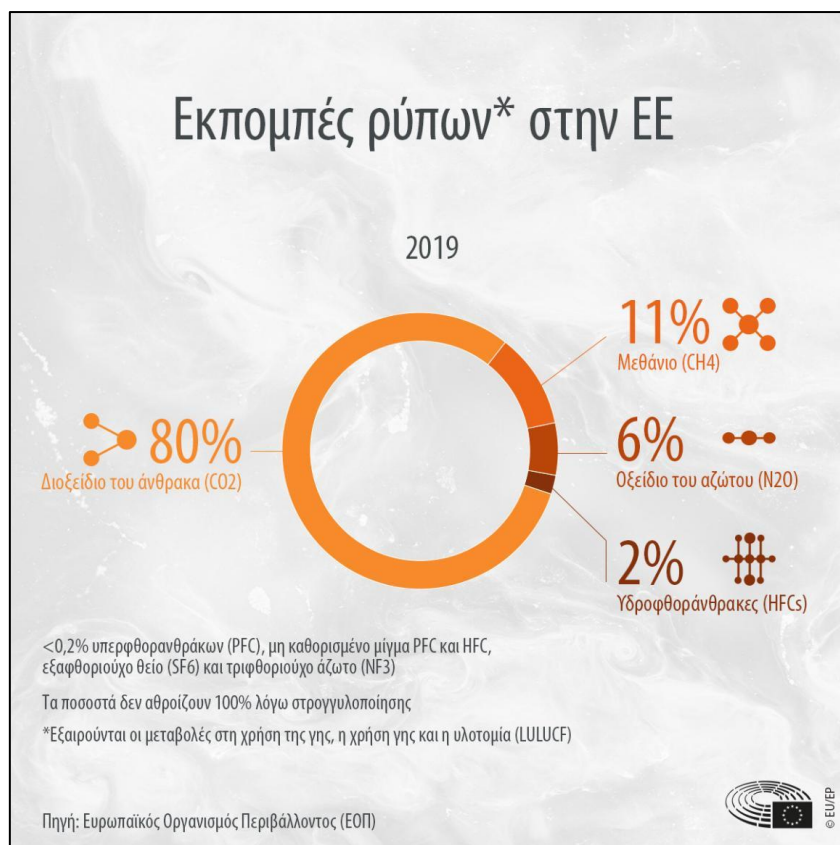
Κατά μέσο όρο τα τελευταία 8.000 χρόνια, η συγκέντρωση των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα μας ήταν μεταξύ 200 και 280 ppm (μέρη ανά εκατομμύριο), που σημαίνει ότι υπήρχαν 200 έως 280 moles αερίων ανά εκατομμύριο moles αέρα (Letcher, 2020). Ωστόσο, κατά τον προηγούμενο αιώνα, η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα αυξήθηκε σε πάνω από 400 ppm, λόγω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, όπως η χρήση ορυκτών καυσίμων και η αποψίλωση των δασών (Letcher, 2020). Τα αέρια του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα παγιδεύουν θερμότητα και ζεσταίνουν τη γη. Οι μεγαλύτερες ποσότητες αερίων του θερμοκηπίου, ιδιαίτερα του διοξειδίου του άνθρακα, παγιδεύουν επιπλέον θερμότητα και αυξάνουν τις παγκόσμιες θερμοκρασίες. Το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο, το οξείδιο του αζώτου και ο ατμοσφαιρικός υδρατμός (που υπάρχουν στη φύση), καθώς και τα φθοριωμένα αέρια (που είναι συνθετικά), είναι τα κύρια αέρια που ευθύνονται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου, σύμφωνα με το Kweku κ.ά. (2018).

Τα αέρια του θερμοκηπίου έχουν διαφορετικά χημικά χαρακτηριστικά και εξαλείφονται από την ατμόσφαιρα μέσω διάφορων διεργασιών με το πέρασμα του χρόνου. Το διοξείδιο του άνθρακα απορροφάται, για παράδειγμα, από τις αποθήκες άνθρακα όπως τα δάση, το έδαφος και τον ωκεανό (Whitehead, 2011). Τα φθοριωμένα αέρια είναι τα πιο μόνιμα και ισχυρά αέρια του θερμοκηπίου που απελευθερώνονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Remuzgo κ.ά., 2016). Μόνο το ηλιακό φως στην υψηλή ατμόσφαιρα μπορεί να εξαλείψει τα φθοριωμένα αέρια. Η επίδραση των αερίων του θερμοκηπίου στην παγκόσμια θέρμανση καθορίζεται από τρεις παράγοντες. Ο πρώτος παράγοντας είναι πόση ποσότητα από αυτά υπάρχει στην ατμόσφαιρα. Χρησιμοποιούνται συγκεντρώσεις μέρων ανά εκατομμύριο (ppm), μέρων ανά δισεκατομμύριο (ppb) ή μέρων ανά τρισεκατομμύριο (ppt). Ο δεύτερος παράγοντας είναι η διάρκεια ζωής του κάθε αερίου του θερμοκηπίου ξεχωριστά, ή ο χρόνος που παραμένει αυτό στην ατμόσφαιρα και ο τρίτος παράγοντας είναι η ικανότητά του να παγιδεύει θερμότητα, γνωστή και ως δυναμική παγίδευσης της παγκόσμιας θέρμανσης, ή GWP (Global warming potential). Το δυναμικό παγίδευσης της παγκόσμιας θέρμανσης είναι μια μέτρηση της συνολικής ενέργειας που απορροφάται από ένα αέριο κατά τη διάρκεια συγκεκριμένης χρονικής περιόδου (συνήθως 100 χρόνια) σε σύγκριση με τις εκπομπές ενός τόνου διοξειδίου του άνθρακα (Nolt, 2011). ). Η διαφορά μεταξύ, της ποσότητας της ηλιακής ενέργειας που συλλέγεται από τον πλανήτη και της ποσότητας που εκπέμπεται στο διάστημα λόγω οποιουδήποτε κλιματικού μηχανισμού μετριέται ως RF (Radiative Forcing) (Rigby κ.ά., 2014). Μια θετική RF τιμή για ένα κλιματικό μηχανισμό υποδηλώνει ότι ζεσταίνει τη γη, ενώ μια αρνητική τιμή υποδηλώνει ψύξη.

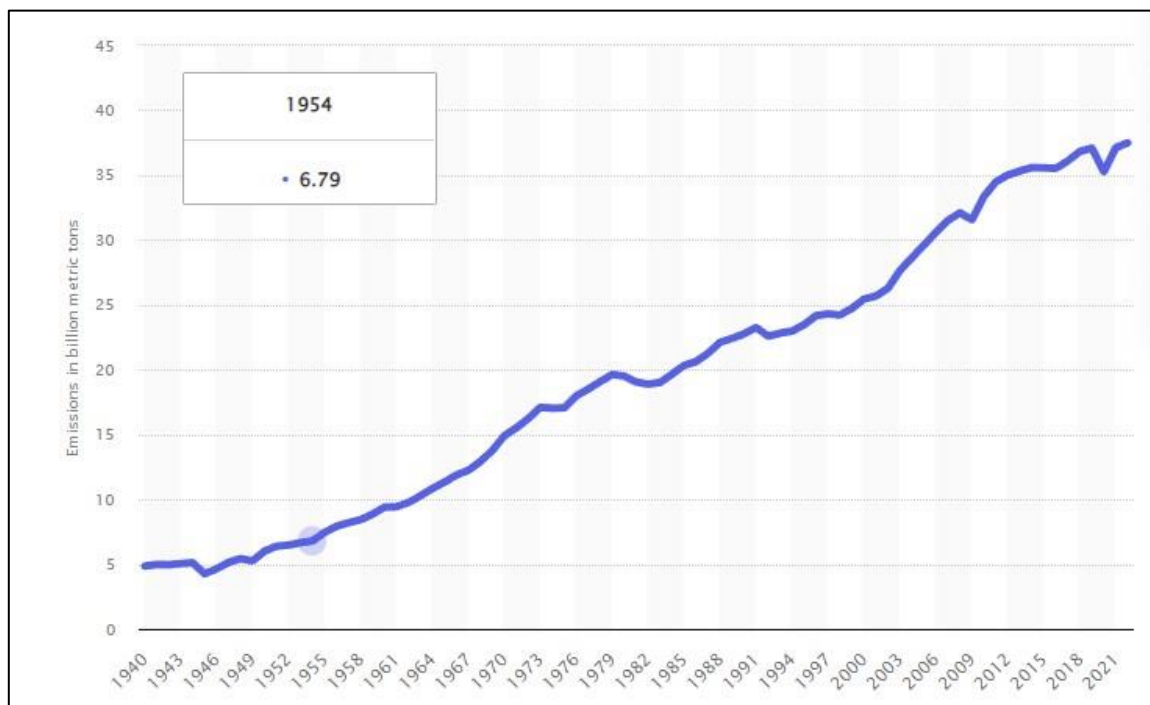
### **1.1.2 ΑΕΡΙΑ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ**

Το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο, το υποξείδιο του αζώτου, τα φθοριωμένα αέρια και ο ατμοσφαιρικός υδρατμός είναι αέρια που συντελούν σε σημαντικότερο βαθμό, στην παγκόσμια θέρμανση μέσω του φαινομένου του θερμοκηπίου. Το διοξείδιο του άνθρακα αντιπροσωπεύει περίπου το 76% των ανθρωπογενών εκπομπών παγκοσμίως και υπάρχει εδώ και πολύ καιρό. Μόλις εκλυθεί στην ατμόσφαιρα, το 40% από αυτό παραμένει μετά από 100 χρόνια, το 20% μετά από 1.000 χρόνια και το 10% ακόμη και μετά από 10.000 χρόνια (Sabine, 2014). Από την άλλη πλευρά, το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), αν και παραμένει στην ατμόσφαιρα για σημαντικά λιγότερο χρόνο από το διοξείδιο του άνθρακα (περίπου δεκαετία), είναι πολύ πιο αποτελεσματικό σε ό,τι αφορά το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Πράγματι, έχει 25 φορές μεγαλύτερη επίδραση στην παγκόσμια θέρμανση κατά τη διάρκεια 100 ετών σε σύγκριση με το διοξείδιο του άνθρακα (Sabine, 2014). Αντιστοιχεί περίπου στο 16% των ανθρωπογενών εκπομπών θερμοκηπιακών αερίων παγκοσμίως. Το υποξείδιο του αζώτου ( $\text{N}_2\text{O}$ ) είναι ένα ισχυρό θερμοκηπιακό αέριο, με μια DAP (Diammonium phosphate) 300 φορές μεγαλύτερη από αυτήν του διοξειδίου του άνθρακα σε περίοδο 100 ετών, και παραμένει στην ατμόσφαιρα για λίγο περισσότερο από έναν αιώνα κατά μέσο όρο (Schulze et al, 2009). Αντιστοιχεί περίπου στο 6% των ανθρωπογενών εκπομπών θερμοκηπιακών αερίων παγκοσμίως. Τα φθοριωμένα αέρια, που κατά το μεγαλύτερο μέρος προέρχονται από την ανθρώπινη δραστηριότητα, εκπέμπονται από διάφορες βιομηχανικές και κατασκευαστικές διαδικασίες. Οι υδροφθοράνθρακες (HFCs), οι υπερφθοράνθρακες (PFCs), το εξαφθοριούχο θείο ( $\text{SF}_6$ ) και τριφθοριούχο άζωτο ( $\text{NF}_3$ ) είναι οι τέσσερις κύριες ομάδες (Wolf, 2011).

Τέλος, ο ατμοσφαιρικός υδρατμός είναι το πλέον κυρίαρχο θερμοκηπιακό αέριο, και διαφέρει από τα άλλα θερμοκηπιακά αέρια διότι οι μεταβολές στις ατμοσφαιρικές του συγκεντρώσεις συνδέονται περισσότερο με τη θέρμανση που προκαλούν τα άλλα θερμοκηπιακά αέρια που εκπέμπουμε, παρά με τις ανθρώπινες δραστηριότητες απευθείας (Meinshausen et al., 2017). Σε πιο ζεστό αέρα, συγκρατείται περισσότερο νερό. Επιπλέον, επειδή ο ατμοσφαιρικός υδρατμός είναι θερμοκηπιακό αέριο, περισσότερο νερό απορροφά περισσότερη θερμότητα, προκαλώντας ακόμα περισσότερη θέρμανση και επεκτείνοντας τον θετικό κύκλο ανατροφοδότησης. Ωστόσο, η συνολική επίδραση αυτού του κύκλου ανατροφοδότησης είναι ακόμα άγνωστη, διότι η αυξημένη ατμοσφαιρική υγρασία αυξάνει επίσης τη νεφέλωση, η οποία ανακλά την ενέργεια του ηλίου μακριά από τον πλανήτη.



Εικόνα 3. Εκπομπές ρύπων Ευρωπαϊκής Ένωσης



Εικόνα 4. Ετήσιες εκπομπές CO<sub>2</sub> από 1940 έως 2021



### **1.1.3 ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΚΛΙΜΑΤΙΚΗ ΑΛΛΑΓΗ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ**

Η Γη έχει αντιμετωπίσει τόσο θερμές, όσο και κρύες περιόδους, λόγω φυσικών διαδικασιών όπως η μεταβολές στην ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, οι ηφαιστειακές εκρήξεις και οι φυσικές αλλαγές στις συγκεντρώσεις θερμοκηπιακών αερίων, με αποτέλεσμα η ενέργεια που απορροφά ο πλανήτης μας από τον ήλιο να επηρεάζεται. Σύμφωνα με τους επιστήμονες, ο πλανήτης είχε ένα "Μικρό Παγετώνα" μόλις μερικούς αιώνες πριν, που είχε προκληθεί από πτώση της ηλιακής δραστηριότητας και αύξηση της ηφαιστειακής δραστηριότητας. Ωστόσο, η σημερινή κλιματική θέρμανση, ειδικά η αύξηση των θερμοκρασιών από τα μέσα του 20ου αιώνα, συμβαίνει με έναν ρυθμό που δεν μπορεί να εξηγηθεί μόνο από φυσικούς παράγοντες. Η NASA (2010) δηλώνει ότι "οι φυσικοί παράγοντες εξακολουθούν να επηρεάζουν την κατάσταση σήμερα, αλλά η επίδρασή τους είναι πολύ μικρή ή συμβαίνει πολύ αργά για να εξηγήσει την ταχεία θέρμανση που παρατηρείται τις τελευταίες δεκαετίες." Με άλλα λόγια, οι άνθρωποι αποτελούν το πρόβλημα και τη λύση. Οι άνθρωποι έχουν τη δύναμη να μειώσουν τις εκπομπές θερμοκηπιακών αερίων, αν και δεν θα είναι απλό. Η ανακατασκευή των ενεργειακών δικτύων θα απαιτήσει, αποφασιστική παγκόσμια δράση. Σύμφωνα με το IPCC (2018), μέχρι το 2030, η κοινωνία θα πρέπει να μειώσει τη ρύπανση από θερμοκηπιακά αέρια κατά 45% σε σύγκριση με τα επίπεδα του 2010, με συνολική εξάλειψη εκπομπών έως το 2050. Αλλιώς εάν η παγκόσμια θέρμανση υπερβεί τους 1,5 βαθμούς Κελσίου (το κατώτατο όριο του IPCC για την αποφυγή των χειρότερων επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής) πιθανότατα, θα οδηγήσει σε πιο έντονη ξηρασία, υπερβολικά ζεστές θερμοκρασίες, πλημμύρες, την εξαφάνιση ειδών (συμπεριλαμβανομένης μιας μαζικής εξόντωσης των κοραλλιογενών ύφαλων του κόσμου) και τη χειροτέρευση της έλλειψης τροφίμων και έξαρση των πυρκαγιών. Η μείωση των εκπομπών θερμοκηπιακών αερίων θα απαιτήσει σημαντική διεθνή, εθνική και τοπική προσπάθεια. Η δεκαετία από το 2011 ως το 2020 ήταν η πιο θερμή περίοδος που έχει καταγραφεί, με την παγκόσμια μέση θερμοκρασία να αυξάνεται το 2019 κατά 1,1 βαθμούς Κελσίου πάνω από τα προ-βιομηχανικά επίπεδα. Η παγκόσμια θέρμανση που προκαλείται από τους ανθρώπους εντείνεται τώρα με ρυθμό 0,2 βαθμούς Κελσίου ανά δεκαετία (IEA, 2022). Επιπλέον, η πανδημία του COVID-19 είχε σημαντική επίδραση στην κατανάλωση ενέργειας το 2020, με τις παγκόσμιες εκπομπές CO<sub>2</sub> να μειώνονται κατά 5,2%. Ωστόσο, η παγκόσμια οικονομία έχει ανακάμψει με ασύλληπτο ρυθμό από τότε, χάρη σε μαζική χρηματοδοτική και νομισματική βοήθεια.

## 1.2 ΒΙΟΑΕΡΙΟ

Το βιοαέριο θα μπορούσε να αντικαταστήσει το φυσικό αέριο και τα ορυκτά καύσιμα. Περιέχει κυρίως τρία συστατικά, τα οποία είναι το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και πολύ μικρότερο ποσοστό το άζωτο ( $\text{N}_2$ ). Ωστόσο, υπάρχουν και άλλα συστατικά σε μικρές συγκεντρώσεις, τα οποία είναι το υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ), το υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ), η αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ), το οξυγόνο ( $\text{O}_2$ ) και το μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ). Επιπλέον, το τυπικό βιοαέριο είναι κορεσμένο με νερό, σωματίδια σκόνης, σιλοξάνια, αρωματικές και αλογονωμένες ενώσεις [15,16], αλλά οι ποσότητες αυτών των συστατικών είναι πολύ χαμηλές σε σύγκριση με το  $\text{CH}_4$  και το  $\text{CO}_2$ . Στην εικόνα 4 παρουσιάζονται διάφορες πηγές βιοαερίου με τα επίπεδα των ακαθαρσιών τους. Το βιοαέριο μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην αναπτυσσόμενη αγορά ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και εκτιμάται ότι η χρήση βιοαερίου στον κόσμο θα διπλασιαστεί τα επόμενα χρόνια και θα κυμανθεί από 14,5 γιγαβάτ (GW) το 2012 σε 29,5 GW το 2022 [17,18]. Η ζήτηση για ανανεώσιμα καύσιμα αυξάνεται με την αυξανόμενη ανησυχία για τα περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω των υψηλών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (GHGs) από την καύση ορυκτών καυσίμων [19-22]. Το καθαρισμένο βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές, όπως η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, η παραγωγή θερμότητας και ατμού στα νοικοκυριά και τη βιομηχανία, η διοχέτευση στο δίκτυο φυσικού αερίου καθώς και ως καύσιμο για οχήματα. Η παραγωγή βιοαερίου στην Ευρώπη εκτιμήθηκε σε 6 εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (Mtoe) το 2007 και αναμένεται να αυξηθεί σε 23 Mtoe μέχρι το 2020 [23] και [24,25]. Ως αποτέλεσμα, αναμένεται 60% μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου μετά το 2017 [26]. Επιπλέον, οι χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ) έχουν θέσει ως στόχο την κάλυψη του 20% της ευρωπαϊκής ενεργειακής ζήτησης με τη χρήση συστημάτων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) έως το 2020 και τουλάχιστον το 25% της βιοενέργειας θα παράγεται από βιοαέριο [27,28]. Εξάλλου, εκτιμάται ότι το παγκόσμιο μερίδιο του συμπιεσμένου βιο-φυσικού αερίου (bio-CNG) σε όλα τα καύσιμα οχημάτων θα αυξηθεί από 2% σήμερα σε 27% το 2050 [29,30]. Οι παγκόσμιες κλιματικές αλλαγές που προκαλούνται από τις εκπομπές  $\text{CO}_2$  συζητούνται σήμερα σε όλο τον κόσμο. Ως εκ

**Table 1**  
Guidelines for impurities removal for specific biogas applications.

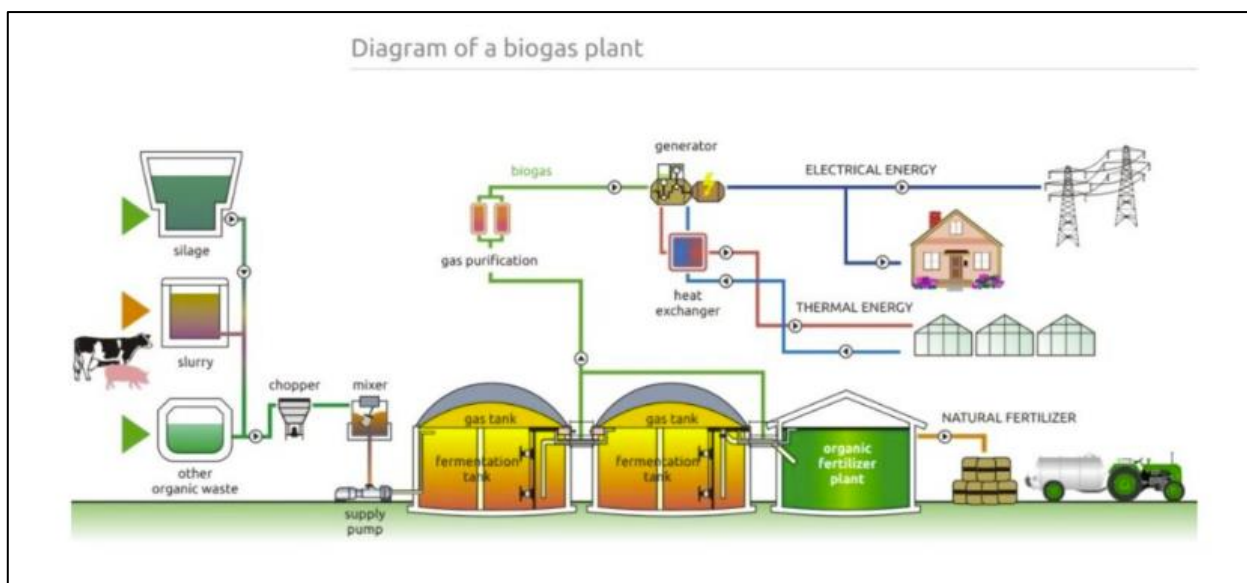
Biogas	$\text{CH}_4$ (%)	$\text{CO}_2$ (%)	$\text{N}_2$ (%)	$\text{O}_2$ (%)	$\text{H}_2\text{S}$ (ppm)	Benzene ( $\text{mg m}^{-3}$ )	Toluene ( $\text{mg m}^{-3}$ )	Ref.
Landfills	45–62	24–40	1–17	1–2.6	15–427	0.6–35.6	1.7–287	[2–4]
Sewage digesters	58–65	33–40	1–8	< 1	0–24	0.1–0.3	2.8–11.8	[2,5,6]
Organic waste digesters	60–70	30–40	1	1–5	10–180	0.1–1.1	3–7	[2]

Εικόνα 5. Ποσοστά αερίων στο βιοαέριο ανάλογα του τρόπου παραγωγής του (ULLAH KHAN ET AL. (2017)

τούτου, απαιτούνται πιο πράσινες πηγές ενέργειας ως εναλλακτικές λύσεις για την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων [31-34]. Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες για την αναβάθμιση του βιοαερίου και ορισμένες από αυτές είναι εμπορικά διαθέσιμες.

### **1.2.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ**

Το βιοαέριο παράγεται από τη βιοαποικοδόμηση της οργανικής ύλης υπό αναερόβιες συνθήκες. Η οργανική ύλη αποικοδομείται σε τέσσερα στάδια: υδρόλυση, οξεογένεση, οξεογένεση/αφυδρογόνωση και μεθανοποίηση από διάφορες κοινοπραξίες μικροοργανισμών [67]. Τα κύρια υποστρώματα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοαερίου είναι η λυματολάσπη από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ), η κοπριά των ζώων, τα απόβλητα από την αγροδιατροφική βιομηχανία και το οργανικό κλάσμα των αστικών στερεών αποβλήτων (συνήθως από χώρους υγειονομικής ταφής). Το αποτέλεσμα είναι ένα αέριο που είναι πλούσιο σε  $\text{CH}_4$  (45-75%) και  $\text{CO}_2$  (20-50%). Η σύνθεση του αερίου εξαρτάται κυρίως από τον τύπο της πρώτης ύλης και το σύστημα χώνευσης (Ramírez, M., et al. 2015). Επιπλέον, απαντώνται και πολλές άλλες ενώσεις, όπως το υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ), το άζωτο ( $\text{N}_2$ ) και το υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Η λυματολάσπη από ΕΕΛ είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη οργανική ύλη, επειδή υπάρχουν πολλές τέτοιες εγκαταστάσεις και η αναερόβια χώνευση της λυματολάσπης είναι μια καλή επεξεργασία που παρέχει ενέργεια. Η χώνευση της κοπριάς των ζώων έχει πραγματοποιηθεί σε πολλούς τύπους αναερόβιων χωνευτών. Ωστόσο, η διαδικασία μπορεί να παρεμποδιστεί από τοξικές ουσίες ή από ασταθή θερμοκρασία ή pH [68]. Η χρήση γεωργικών αποβλήτων συμβάλλει στην επίτευξη καλύτερου ισοζυγίου θρεπτικών στοιχείων και υψηλότερης απόδοσης  $\text{CH}_4$  [69]. Τα απόβλητα από την αγροδιατροφική βιομηχανία, όπως η βιομηχανία γαλακτοκομικών προϊόντων, τυριών, κρέατος, λαδιού και λίπους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοαερίου [70-73]. Η υγειονομική ταφή έχει συνήθως χαμηλότερη συγκέντρωση  $\text{CH}_4$  (45-55%) και περιέχει επίσης σιλοξάνες. Τα σιλοξάνια είναι σιλικόνες που περιέχουν δεσμούς Si-O με οργανικές ομάδες [74]. Ένα από τα πιο κοινά σιλοξάνια είναι το οκταμεθυλοκυκλοτετρασιλοξάνιο (D4). Τα σιλοξάνια πρέπει να απομακρύνονται επειδή κατά την καύση παράγουν αποθέσεις διοξειδίου του πυριτίου, οι οποίες οδηγούν σε τριβή και σε θραύση και φράξιμο των γραμμών [75]. Απαιτείται ένα στάδιο προεπεξεργασίας του βιοαερίου για την απομάκρυνση ορισμένων ενώσεων ή/και τη ρύθμιση της συγκέντρωσης  $\text{CH}_4$ . Η τελική χρήση του βιοαερίου υπαγορεύει τον στόχο της απομάκρυνσης. Για όλες τις εφαρμογές είναι συνήθως απαραίτητη η μείωση της συγκέντρωσης υδρόθειου ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Το  $\text{H}_2\text{S}$  είναι ένα άχρωμο, τοξικό και εύφλεκτο αέριο που έχει χαρακτηριστική οσμή σάπιων αυγών. Το  $\text{H}_2\text{S}$  προκαλεί διάβρωση, βλάβες στον εξοπλισμό και έχει δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον λόγω των παραγόμενων εκπομπών οξειδίων του θείου.

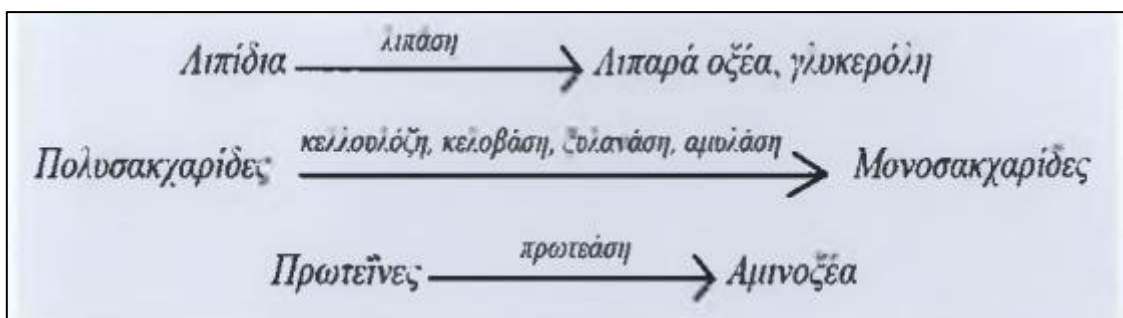


Εικόνα 6. Εγκατάσταση μονάδας επεξεργασίας και αποθήκευσης βιοαερίου

Η διεργασία σχηματισμού του βιοαερίου αποτελεί συνδυασμό ορισμένων σταδίων, στα οποία το αρχικό υλικό συνεχώς διασπάται σε μικρότερα στοιχεία. Ειδικές ομάδες μικροοργανισμών εμπλέκονται σε καθένα από τα μεμονωμένα αυτά στάδια. Αυτοί οι οργανισμοί αποσυνθέτουν διαδοχικά τα προϊόντα των προηγούμενων σταδίων. Τα στάδια της διεργασίας διεξάγονται παράλληλα στο χώρο και το χρόνο, στη δεξαμενή χώνευσης. Η ταχύτητα της συνολικής διεργασίας αποσύνθεσης καθορίζεται από την πιο αργή αντίδραση της αλυσίδας. Στην περίπτωση των μονάδων βιοαερίου όπου γίνεται επεξεργασία των φυτικών υποστρωμάτων που περιέχουν κυτταρίνη, ημικυτταρίνη ή λιγνίνη, η υδρόλυση είναι αυτή που καθορίζει την ταχύτητα της διεργασίας. Κατά την υδρόλυση, παράγονται σχετικά μικρές ποσότητες βιοαερίου. Η παραγωγή βιοαερίου φθάνει στο μέγιστό της κατά την μεθανογένεση. [145]

### **1.2.2 ΥΔΡΟΛΥΣΗ**

Η υδρόλυση είναι θεωρητικά το πρώτο βήμα της ΑΧ (Αναερόβιας Χώνευσης), κατά τη διάρκεια της οποίας η σύνθετη οργανική ουσία (πολυμερή) αποσυντίθεται σε μικρότερα στοιχεία (μονο- και ολιγομερή). Τα βιοπολυμερή, όπως τα λιπίδια, τα νουκλεϊκά οξέα και οι πρωτεΐνες, αποτελούμενα από υδατάνθρακες, δηλαδή πολυσακχαρίτες (κυτταρίνες, ημικυτταρίνες), μετατρέπονται σε γλυκόζη, γλυκερίνη, πουρίνες, πυριδίνες, κ.λπ. Τα υδρολυτικά βακτήρια εκκρίνουν υδρολυτικά ένζυμα, μετατρέποντας τα βιοπολυμερή σε απλούστερες και διαλυτές ενώσεις, ως εξής:



Εικόνα 7 Διεργασία μετατροπής βιοπολυμερών [145]

Μια μεγάλη ποικιλία μικροοργανισμών εμπλέκονται στην υδρόλυση, η οποία πραγματοποιείται από τα εξωένζυμα, που παράγονται από τους μικροοργανισμούς εκείνους που αποσυνθέτουν το αδιάλυτο μοριακό υλικό. Τα προϊόντα που προκύπτουν από την υδρόλυση αποσυντίθενται περαιτέρω από τους εμπλεκόμενους μικροοργανισμούς και χρησιμοποιούνται για τις δικές τους διεργασίες μεταβολισμού.

### **1.2.3 ΟΞΕΟΓΕΝΕΣΗ**

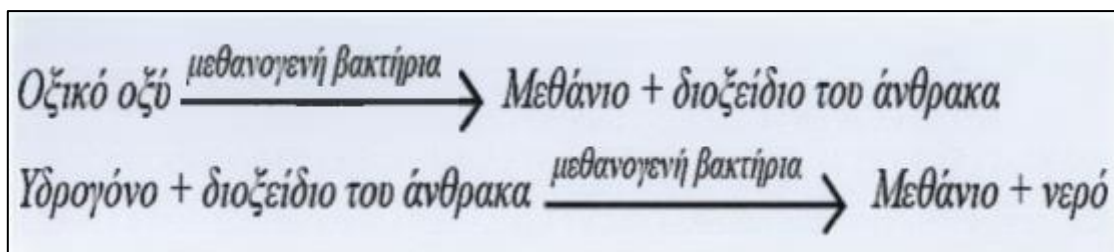
Κατά τη διάρκεια της οξεογένεσης, τα προϊόντα της υδρόλυσης μετατρέπονται από οξεογενή βακτηρίδια σε μεθανογενή υποστρώματα. Τα απλά σάκχαρα, τα αμινοξέα και τα λιπαρά οξέα διασπώνται σε οξικό άλας, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο (70%), καθώς επίσης και σε πτητικά λιπαρά οξέα (VFA) και αλκοόλες (30%)

### **1.2.4 ΟΞΙΚΟΓΕΝΕΣΗ**

Κατά τη διάρκεια της οξικογένεσης, τα προϊόντα της οξεογένεσης που δεν μπορούν να μετατραπούν άμεσα σε μεθάνιο από τα μεθανογενή βακτηρίδια μετατρέπονται σε μεθανογενή υποστρώματα. Τα πτητικά λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες οξειδώνονται σε μεθανογενή υποστρώματα, όπως οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Τα πτητικά λιπαρά οξέα με αλυσίδες άνθρακα με περισσότερους από δύο δεσμούς και οι αλκοόλες με αλυσίδες άνθρακα με περισσότερους από ένα δεσμό οξειδώνονται σε οξικό οξύ και υδρογόνο. Η παραγωγή του υδρογόνου αυξάνει την μερική πίεσή του. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως «υπόλειμμα» της οξικογένεσης και εμποδίζει το μεταβολισμό των οξικογενών βακτηρίων. Κατά τη διάρκεια της μεθανογένεσης, το υδρογόνο μετατρέπεται σε μεθάνιο. Η οξικογένεση και η μεθανογένεση συνήθως λαμβάνουν χώρα παράλληλα, ως συμβίωση δύο ομάδων οργανισμών.

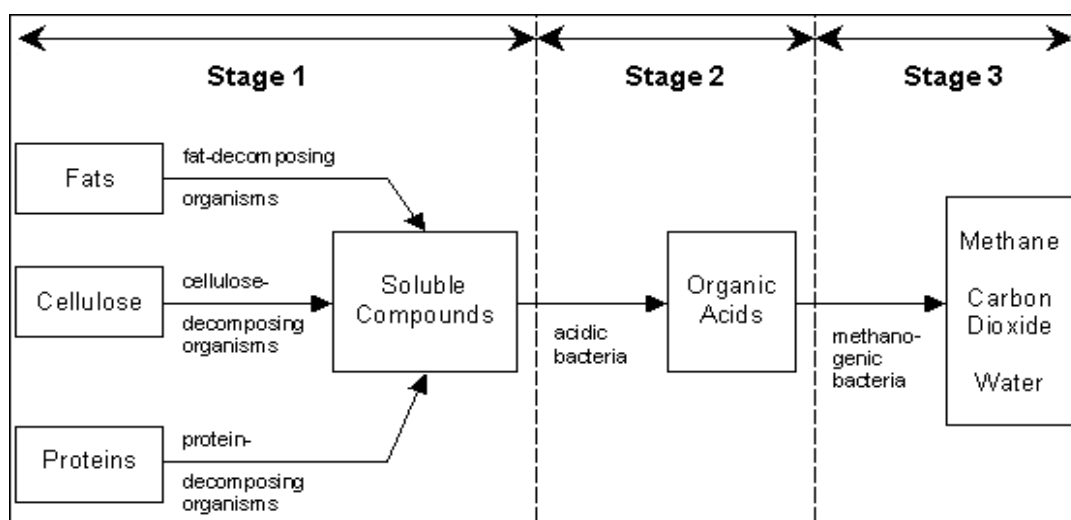
### 1.2.5 ΜΕΘΑΝΟΓΕΝΕΣΗ

Η παραγωγή του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα από ενδιάμεσα προϊόντα πραγματοποιείται από τα μεθανογενή βακτήρια. Το 70% του παραγόμενου μεθανίου προέρχεται από οξικό άλας, ενώ το υπόλοιπο 30% παράγεται από τη μετατροπή του υδρογόνου και του CO<sub>2</sub> σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Εικόνα 8. Αντιδράσεις μεθανογένεσης [145]

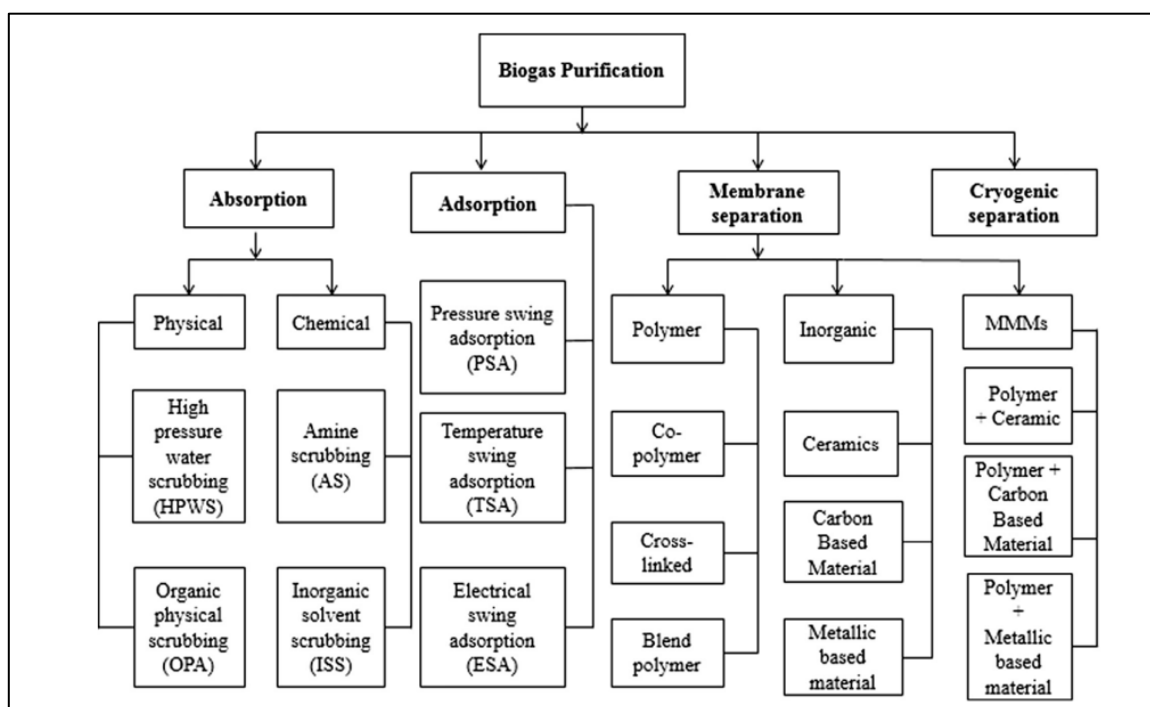
Η μεθανογένεση είναι ένα κρίσιμο βήμα σε ολόκληρη τη διεργασία της χώνευσης, δεδομένου ότι είναι η πιο αργή βιοχημική αντίδραση της διεργασίας. Η μεθανογένεση επηρεάζεται σοβαρά από τις συνθήκες λειτουργίας. Η σύνθεση της πρώτης ύλης, ο ρυθμός τροφοδοσίας, η θερμοκρασία και το pH είναι παραδείγματα παραγόντων που επηρεάζουν τη μεθανογένεση. Η υπερπλήρωση του χωνευτή, οι αλλαγές θερμοκρασίας ή η μεγάλη είσοδος οξυγόνου οδηγούν συνήθως στον τερματισμό της παραγωγής μεθανίου.



Εικόνα 9. Στάδια παραγωγής βιοαερίου

### 1.3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΗΣ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ

Οι τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί και διατίθενται σήμερα σε βιομηχανική κλίμακα για την αναβάθμιση του βιοαερίου περιλαμβάνουν την προσρόφηση, την απορρόφηση (φυσική και χημική), τον διαχωρισμό με μεμβράνες και τις κρυογονικές διεργασίες. Οι τεχνολογίες αυτές χρησιμοποιούνται κυρίως για τον διαχωρισμό του  $\text{CO}_2$ , ενώ το στάδιο της προ-αναβάθμισης απαιτείται για τη μείωση των υψηλών συγκεντρώσεων ρυπαντών, όπως  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  και σιλοξάνια.

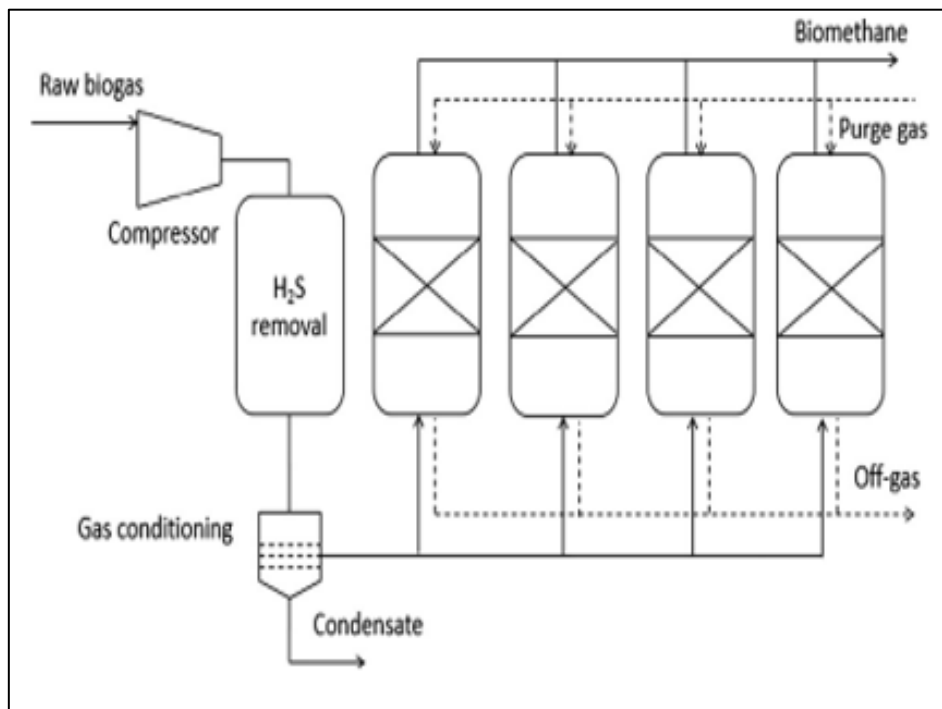


Εικόνα 10. Τεχνολογίες εμπλουτισμού βιοαερίου (Ullah Khan et al. 2017)

#### 1.3.1 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΜΕ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΗΣ ΠΙΕΣΗΣ (PSA)

Η διαδικασία της προσρόφησης περιλαμβάνει τη μεταφορά ενός συστατικού από ρεύμα αερίου, στην επιφάνεια ενός στερεού ροφητικού υλικού λόγω φυσικών αλληλεπιδράσεων (αλληλεπιδράσεων van der Waals). Στην προσρόφηση με διακύμανση της πίεσης (Pressure Swing Adsorption, PSA), ορισμένα ανεπιθύμητα αέρια όπως το  $\text{CO}_2$  διαχωρίζονται από το βιοαέριο υπό αυξημένη πίεση χρησιμοποιώντας προσροφητικά υλικά. Αργότερα, η πίεση μειώνεται για την εκρόφηση των προσροφημένων αερίων [36,37]. Οι Carbotech, Acriona, Cirmac, Gasrec, Xebec Inc. και Guild Associates είναι γνωστές εταιρείες που αναπτύσσουν και εμπορεύονται αυτή την τεχνολογία σε χαμηλή και υψηλή δυναμικότητα (παροχή 10-10.000  $\text{m}^3/\text{h}$  βιοαερίου). Στη διεργασία PSA, η απομάκρυνση του αερίου  $\text{H}_2\text{S}$  αποτελεί πρωταρχικό βήμα, επειδή θεωρείται τοξικό για τη διεργασία και η προσρόφηση του αερίου αυτού είναι συνήθως μη αντιστρεπτή [38]. Στην Εικόνα 6 παρουσιάζεται ένα απλουστευμένο διάγραμμα ροής για μια διεργασία PSA. Στη διεργασία αυτή μπορεί να επιτευχθεί

υψηλή συγκέντρωση μεθανίου (95-99%), ωστόσο, η διαδικασία αυτή χρειάζεται εκτεταμένο έλεγχο της διεργασίας και απαιτεί υψηλό κόστος επένδυσης και λειτουργίας [36,39]. Επίσης, οι ακαθαρσίες στο ακατέργαστο ρεύμα βιοαερίου επηρεάζουν την αποδοτικότητα της διεργασίας [40]. Για να μειωθούν οι απώλειες  $\text{CH}_4$  στο εκροφημένο αέριο, το σύστημα θα πρέπει να σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε τα εκροφημένα αέρια να ανακυκλοφορούν στη διεργασία PSA. Η προσρόφηση με διακύμανση της θερμοκρασίας (Temperature Swing Adsorption, TSA) και η προσρόφηση ηλεκτρικής διακύμανσης (Electric Swing Adsorption, ESA) είναι οι άλλοι τύποι προσρόφησης. Για την εκρόφηση και παραλαβή των προσροφημένων αερίων, η θερμοκρασία στην TSA αυξάνεται σε σταθερή πίεση, ενώ στην PSA η πίεση μειώνεται [41,42]. Η TSA απαιτεί θερμική ενέργεια για την αναγέννηση του προσροφητικού υλικού, ενώ στην PSA χρησιμοποιείται ενέργεια συμπίεσης για την προσρόφηση και δέσμευση αερίων συστατικών. Έτσι, η TSA θα μπορούσε να είναι μια καλύτερη επιλογή εάν είναι διαθέσιμη μια φθηνή πηγή ενέργειας. Τα μικροσφαιρίδια cryogel άνθρακα (CCM) και τα μικροσφαιρίδια xerogel άνθρακα (CXM) έχουν αναγνωριστεί ως αποτελεσματικά προσροφητικά υλικά για τη διαδικασία TSA λόγω της εξαιρετικά πορώδους και σταθερής δομής τους [43]. Στην ESA, η αναγέννηση πραγματοποιείται με τη διέλευση ηλεκτρικής ενέργειας μέσω του κορεσμένου προσροφητικού υλικού και η θερμότητα που παράγεται από το φαινόμενο Joule διευκολύνει την απελευθέρωση του  $\text{CO}_2$  [44]. Αν και η διαδικασία αυτή έχει τη δυνατότητα να μειώσει το κόστος δέσμευσης του  $\text{CO}_2$  σε σύγκριση με την TSA και την PSA, απαιτείται ηλεκτρική αγωγιμότητα για το χρησιμοποιούμενο απορροφητικό υλικό. Ο ενεργός άνθρακας έχει αναπτυχθεί ως ένας νέος τύπος ημιαγώγιμου προσροφητικού υλικού με μεγάλη επιφάνεια και όγκο μικροπórων [45,46].



Εικόνα 11. Διαδικασία προσρόφησης με διακύμανση της πίεσης

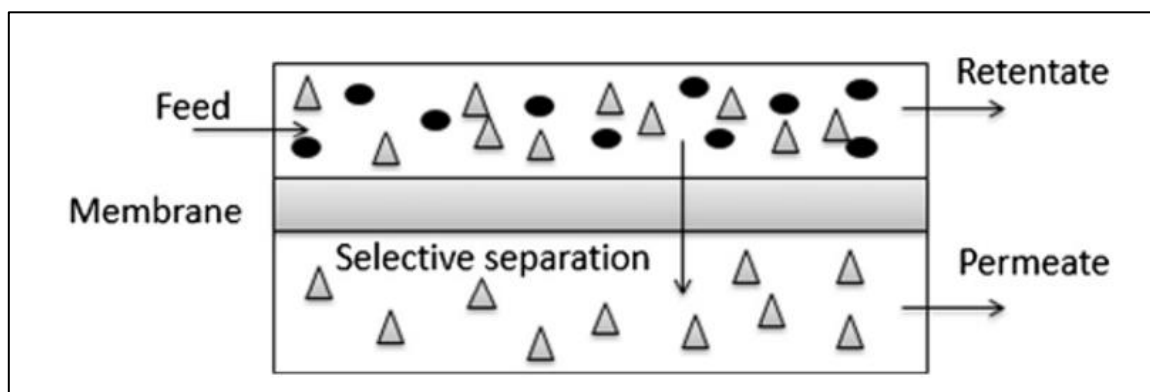


### **1.3.2 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ**

Η απορρόφηση εξαρτάται από τη διαλυτότητα των διαφόρων συστατικών του αερίου σε έναν υγρό διαλύτη. Το ακατέργαστο βιοαέριο συναντά μια αντίθετη ροή υγρού σε μια στήλη που είναι γεμάτη με υλικό πλήρωσης για να αυξηθεί η επιφάνεια επαφής μεταξύ αερίου και υγρού. Κατά την αναβάθμιση του βιοαερίου, το  $\text{CO}_2$  είναι πιο διαλυτό από το  $\text{CH}_4$  στο υγρό, επομένως το αέριο που εξέρχεται από τη στήλη έχει υψηλή συγκέντρωση  $\text{CH}_4$ , ενώ το υγρό που εξέρχεται από τη στήλη έχει αυξημένη συγκέντρωση  $\text{CO}_2$  [65]. Η πλύση με νερό υψηλής πίεσης (HPWS) και η οργανική φυσική πλύση (OPS) είναι τύποι φυσικής απορρόφησης, ενώ η πλύση με αμίνες (AS) και η πλύση με ανόργανους διαλύτες (ISS) είναι τύποι χημικής απορρόφησης [39].

### **1.3.3. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΗ**

Τα τελευταία 40 χρόνια, η διαδικασία διαχωρισμού αερίου με βάση τις μεμβράνες έχει γίνει μέρος του μεριδίου της αγοράς [48-50]. Η μεμβράνη λειτουργεί ως ημιπερατό φράγμα που επιτρέπει σε συγκεκριμένες ενώσεις να περάσουν με διαφορετικό τρόπο και ελέγχει τη διαπερατότητά τους με βάση τις εφαρμοζόμενες κινητήριες δυνάμεις, όπως η διαφορά στη συγκέντρωση, την πίεση, τη θερμοκρασία και τα ηλεκτρικά φορτία των διαφόρων ειδών. Γενικά, δύο μοντέλα χρησιμοποιούνται για την εξήγηση της διαδικασίας διαχωρισμού με μεμβράνες, το μοντέλο διάλυσης-διάχυσης και το μοντέλο ροής/διάχυσης διαμέσω των πόρων [51].

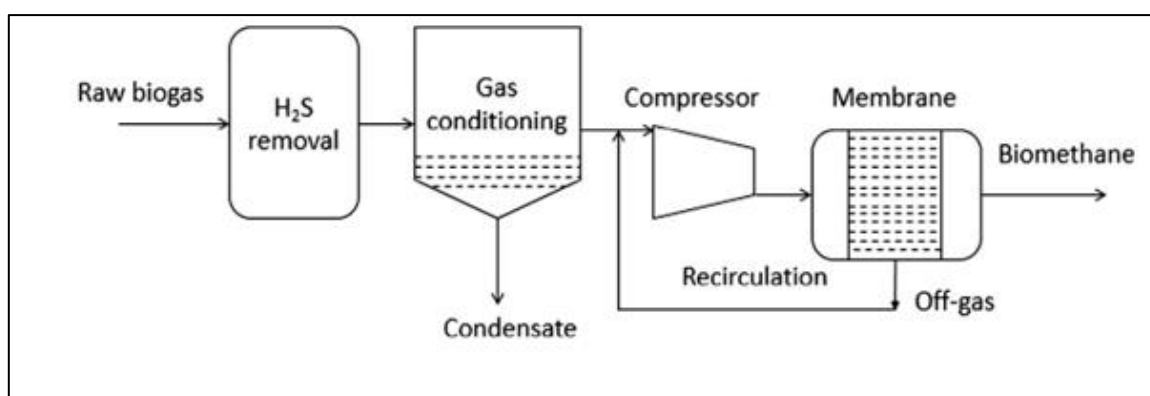


Εικόνα 12. Διαδικασία διαχωρισμού με την χρήση μεμβράνης (Ullah Khan et al. 2017)

Στο πρώτο μοντέλο, τα διαπερατά αέρια συστατικά διαλύονται (απορροφούνται) στο υλικό της μεμβράνης και στη συνέχεια διαχέονται μέσω της μάζας της μεμβράνης λόγω της διαφοράς συγκέντρωσης. Εάν η μεμβράνη είναι πορώδης, τα αέρια συστατικά διαχωρίζονται με ροή λόγω διαφοράς πίεσης ή με διάχυση, μέσω των πόρων, αναλόγως του εύρους αυτών [52]. Ωστόσο, το μοντέλο διάλυσης-διάχυσης χρησιμοποιείται συχνά για τη μεταφορά αερίων μέσα από πολυμερείς

μεμβράνες [53]. Για την αναβάθμιση του βιοαερίου, το  $\text{CO}_2$  διαπερνά τη μεμβράνη, ενώ το  $\text{CH}_4$  παραμένει στην πλευρά εισόδου ως κατακρατούμενο. Ο διαχωρισμός αερίων με μεμβράνη θα μπορούσε να είναι πιο επωφελής εάν η ροή αερίου είναι χαμηλή και η περιεκτικότητα  $\text{CO}_2$  στην είσοδο είναι υψηλή. Αυτές οι εκτιμήσεις είναι κατάλληλες για μια τυπική μονάδα αναβάθμισης βιοαερίου [54]. Πρόκειται για μια φθηνή διεργασία που περιλαμβάνει χαμηλό λειτουργικό και κεφαλαιακό κόστος, μικρότερη ζήτηση ενέργειας και απαιτεί απλή και συμπαγή εγκατάσταση εξοπλισμού μεμβρανών [55]. Οι μεμβράνες πολυμερικής, ανόργανης και μικτής μήτρας (Mixed matrix Membranes, MMM) είναι τρεις διαφορετικοί τύποι μεμβρανών που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό του βιοαερίου. Οι περισσότερες από τις εμπορικές μεμβράνες είναι πολυμερικές και κατασκευάζονται από οργανικά υλικά όπως η πολυσουλφόνη (PSf), το πολυϊμίδιο (PI), το πολυκαρβονικό (PC), το πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS) και η οξική κυτταρίνη (CA) [49,55]. Έχουν εύκολη κατασκευή με χαμηλό κόστος και σε πολλές περιπτώσεις (αναλόγως της φύσης του πολυμερούς και της ύπαρξης ή μη πορώδους δομής), υψηλή διαπερατότητα. Οι πολυμερικές μεμβράνες με βάση το CA και το PI είναι οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται κυρίως στο εμπόριο για το διαχωρισμό του βιοαερίου. Δοκιμάστηκε επίσης μεμβράνη μίγματος πολυβινυλαμίνης/πολυβινυλικής αλκοόλης και μπόρεσε να επιτύχει 98% καθαρότητα  $\text{CH}_4$  [50]. Η μεμβράνη CA είναι η πρώτη πολυμερής μεμβράνη που κυκλοφόρησε στο εμπόριο για τον καθαρισμό του βιοαερίου [56]. Η CA είναι σχετικά φθηνή λόγω της άφθονης και ανανεώσιμης πηγής κυτταρίνης με ελκυστικές ιδιότητες διαχωρισμού. Ως εκ τούτου, η μεμβράνη CA διατίθεται στο εμπόριο για πάνω από 30 χρόνια. Ωστόσο, οι μεμβράνες CA διαθέτουν αρκετούς περιορισμούς που περιορίζουν τη χρήση τους σε μεμβράνες διαχωρισμού αερίου. Οι μεμβράνες CA είναι ευαίσθητες στην πλαστικοποίηση [57] λόγω των πλούσιων σε -OH λειτουργικών ομάδων τους που διαλύουν εύκολα το  $\text{CO}_2$  εντός της μήτρας της μεμβράνης. Το PI ως ένα εξαιρετικά κρυσταλλικό υλικό είναι ελκυστικό για το διαχωρισμό αερίων. Παρουσιάζει υψηλή διαπερατότητα και εκλεκτικότητα καθώς και υψηλή μηχανική/θερμική σταθερότητα. Το Matrimid® είναι ένα εμπορικά διαθέσιμο PI με σκληρό πολυμερικό κορμό. Το Matrimid® είναι εξαιρετικά άκαμπτο και θερμικά σταθερό και, επομένως, ταιριάζει στο σκληρό περιβάλλον εργασίας. Παρά την επικράτησή του, το Matrimid® είναι σημαντικά ακριβό και επίσης ευαίσθητο στην πλαστικοποίηση [57]. Επιπλέον, το PSf διαθέτει επίσης εξαιρετική μηχανική αντοχή και υψηλή ακαμψία, καθώς και αποδεκτή εκλεκτικότητα διαχωρισμού ορισμένων μειγμάτων αερίων και έτσι, καθίσταται ένα από τα σημαντικότερα πολυμερή υλικά μεμβρανών. Αν και οι ιδιότητες διαχωρισμού του PSf εξακολουθούν να υστερούν σε σύγκριση με τη μεμβράνη με βάση το PI, το PSf είναι φθηνότερο με υψηλή αντοχή στην πλαστικοποίηση (Plasticisation = 34 bar) [57]. Οι σύγχρονες πολυμερικές μεμβράνες είναι οικονομικά ανταγωνιστικές στο διαχωρισμό του  $\text{CO}_2$  και του  $\text{H}_2\text{S}$  από το βιοαέριο σε σύγκριση με τις συμβατικές τεχνολογίες τόσο στο κόστος κεφαλαίου όσο και στο λειτουργικό κόστος [35]. Ωστόσο, η εφαρμογή των πολυμερικών υλικών σε διαχωρισμούς αερίων περιορίζεται από το συμβιβασμό (αμοιβαίο περιορισμό) στο ανώτατο όριο μεταξύ της διαπερατότητας και της εκλεκτικότητας διαχωρισμού σε ζεύγη αερίων (διαγράμματα Robeson). Στην πραγματικότητα,

οι μεμβράνες υψηλής διαπερατότητας συνοδεύονται συνήθως από χαμηλή εκλεκτικότητα διαχωρισμού ζεύγους αερίων και αντίστροφα [58]. Οι ανόργανες μεμβράνες είναι πιο πλεονεκτικές σε σύγκριση με τις συμβατικές πολυμερικές μεμβράνες, καθώς προσφέρουν μεγαλύτερη μηχανική αντοχή, θερμική σταθερότητα και αντοχή έναντι οποιωνδήποτε χημικών ουσιών. Ως επί το πλείστον, οι ανόργανες μεμβράνες διευκολύνουν τη διαπερατότητα και την εκλεκτικότητα, υπερβαίνοντας το ανώτερο όριο Robeson. Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες ανόργανων μεμβρανών, όπως ο ζεόλιθος, ο ενεργός άνθρακας, το διοξείδιο του πυριτίου. Ωστόσο, η ανάπτυξη ανόργανων μεμβρανών χωρίς συνεχείς ατέλειες είναι το πιο κρίσιμο βήμα στην κατασκευή ανόργανων μεμβρανών [59]. Σημειώνεται ότι η κατασκευή ανόργανων μεμβρανών είναι μια αυστηρή διαδικασία και απαιτεί συνεχή παρακολούθηση λόγω της εύθραυστης δομής τους. Για παράδειγμα, μια μεμβράνη άνθρακα που προέρχεται από μια πρόδρομη πολυμερή ουσία συχνά υποστηρίζεται από αλουμίνη ή χαλαζία για να παρέχει αντοχή στη μεμβράνη πριν υποβληθεί σε πυρόλυση. Τα άκαμπτα πορώδη υλικά, όπως τα μοριακά κόσκινα άνθρακα και οι ζεόλιθοι, δυσκολεύονται να σχηματίσουν συνεχείς και χωρίς ατέλειες μεμβράνες για πρακτικές εφαρμογές.

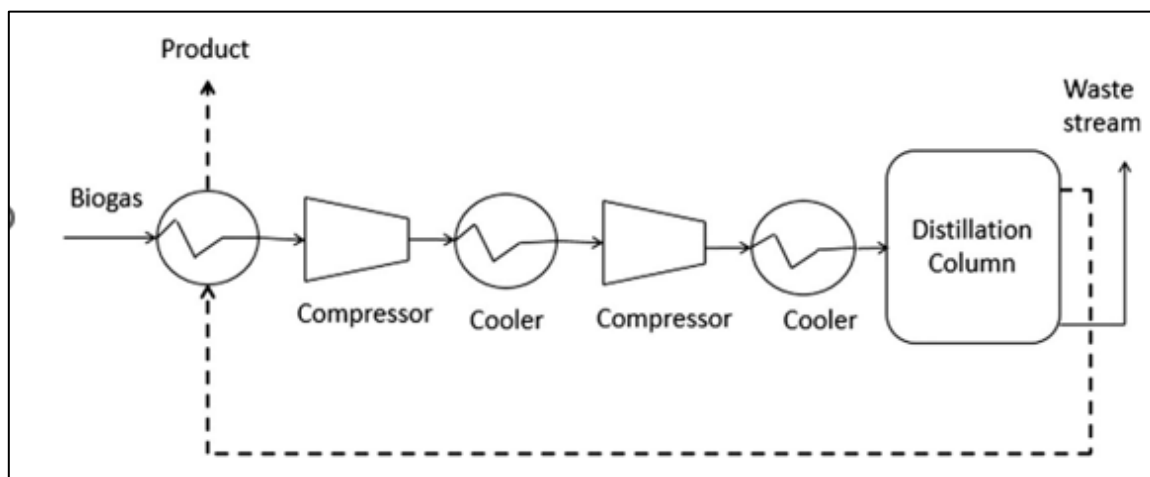


Εικόνα 13. Σύστημα διαχωρισμού μεμβρανών (Ullah Khan et al. 2017)

#### **1.3.4 ΚΡΥΟΓΟΝΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ**

Ο κρυογονικός διαχωρισμός του βιοαερίου βασίζεται στην αρχή ότι διάφορα αέρια όπως το CO<sub>2</sub> και το H<sub>2</sub>S υγροποιούνται υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Λειτουργεί σε συνθήκες πολύ χαμηλής θερμοκρασίας (-170 °C) και υψηλής πίεσης (80 bar). Το σημείο βρασμού του CH<sub>4</sub> σε 1 atm είναι -161,5 °C που είναι πολύ χαμηλότερο από το σημείο βρασμού του CO<sub>2</sub> που είναι -78,2 °C και έτσι επιτρέπει το διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> από το CH<sub>4</sub> με υγροποίηση [15]. Αυτές οι συνθήκες λειτουργίας διατηρούνται με τη χρήση μιας σειράς συμπιεστών και εναλλακτών θερμότητας [60]. Το κύριο μειονέκτημα αυτής της διεργασίας είναι η χρήση διαφορετικού εξοπλισμού διεργασίας, κυρίως στρόβιλους, εναλλάκτες θερμότητας, στήλες απόσταξης και συμπιεστές, που αυξάνουν το κόστος

κεφαλαίου και το λειτουργικό κόστος [38] με υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις. Γενικά, σε ένα τυπικό κρυογονικό σύστημα περιλαμβάνονται τέσσερα στάδια για την αναβάθμιση του βιοαερίου σε ποιότητα φυσικού αερίου. Πρώτον, η υγρασία, το  $\text{H}_2\text{S}$ , τα σωματίδια σκόνης, τα αλογόνα, τα σιλοξάνια και άλλα ανεπιθύμητα συστατικά απομακρύνονται από το ακατέργαστο βιοαέριο. Στο δεύτερο βήμα, το βιοαέριο συμπιέζεται σε 1000 kPa και στη συνέχεια ψύχεται στους  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ . Στο τρίτο βήμα, το βιοαέριο ψύχεται περαιτέρω μέχρι τους  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  και το υγροποιημένο  $\text{CO}_2$  απομακρύνεται από το αέριο μείγμα. Τέλος, το υπόλοιπο ρεύμα αερίου ψύχεται περαιτέρω μέχρι τους  $-85\text{ }^\circ\text{C}$ , όπου το  $\text{CO}_2$  φτάνει σε στερεή μορφή και απομακρύνεται. Το καθαρισμένο αέριο αποσυμπιέζεται και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές. Ο διαχωρισμός αυτός θεωρείται νέα τεχνολογία, η οποία βρίσκεται ακόμη υπό ανάπτυξη [61,62], αλλά ορισμένες εμπορικές μονάδες βρίσκονται ήδη σε λειτουργία [62]. Ο κρυογονικός διαχωρισμός μπορεί να είναι χρήσιμος εάν ο στόχος είναι η παραγωγή υγροποιημένου βιομεθανίου (LBM) και υγρού φυσικού αερίου (LNG) [63]. Συνιστάται ο προ-διαχωρισμός του  $\text{H}_2\text{O}$  και του  $\text{H}_2\text{S}$  για να αποφευχθεί η απόφραξη του εξοπλισμού λόγω της κατάψυξης του υπάρχοντος νερού στο ακατέργαστο βιοαέριο [64]. Το φαινόμενο αυτό μειώνει σημαντικά την πίεση λειτουργίας του συστήματος [65].



Εικόνα 14. Σύστημα κρυογονικού διαχωρισμού (Ullah Khan et al. 2017)

Το βιοαέριο αποτελεί έναν πολλά υποσχόμενο ανανεώσιμο πόρο και η ενίσχυση της παραγωγής και της χρήσης του βρίσκεται επί του παρόντος υπό ενεργή έρευνα [76]. Ειδικότερα, το βιομεθάνιο προωθείται όλο και περισσότερο ως υποκατάστατο του φυσικού αερίου και λαμβάνεται με αναβάθμιση του βιοαερίου προκειμένου να απομακρυνθεί το  $\text{CO}_2$  ως ο κύριος ρύπος [76,77]. Οι καθιερωμένες τεχνολογίες για το διαχωρισμό και τον καθαρισμό των μειγμάτων αερίου, όπως αυτές που βασίζονται στη χημική ρόφηση (π.χ. πλύση με αμίνες), τη φυσική ρόφηση (π.χ. προσρόφηση με διακύμανση της πίεσης και άλλες διεργασίες προσρόφησης σε στερεά υλικά (π.χ. αργιλικά συνδετικά υλικά), μπορούν επίσης να εφαρμοστούν στην παραγωγή βιομεθανίου, αλλά όλες έχουν

μειονεκτήματα [76-78]. Πρόσφατες εργασίες έχουν επικεντρωθεί στη δυνατότητα σχηματισμού υδριτών αερίων για την επίτευξη τέτοιου διαχωρισμού.

Ο σχηματισμός υδριτών αερίου είναι μια σχετικά πρόσφατη εναλλακτική λύση για τον καθαρισμό του βιοαερίου. Η αναβάθμιση των μιγμάτων βιοαερίου (με αναλογία όγκων συνήθως 60/40  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ) με σχηματισμό υδριτών αερίου, έχει πρόσφατα εξεταστεί ως ασφαλής εναλλακτική λύση για την αποθήκευση υψηλής πίεσης αερίου ή υγροποιημένου αερίου και ως μια οικονομικά αποδοτική, χωρίς χημικές ουσίες διαδικασία για το διαχωρισμό των συστατικών συγκεκριμένων μιγμάτων αερίου. Ο καθαρισμός του βιοαερίου με τη χρήση υδριτών αερίου προσφέρει το πλεονέκτημα ότι είναι μια μέθοδος πιο οικονομική από τις άλλες συμβατικές διεργασίες που αναφέρθηκαν παραπάνω. Ωστόσο, προκειμένου να είναι εμπορικά βιώσιμη η τεχνολογία που βασίζεται στους υδρίτες αερίων, απαιτούνται περαιτέρω μελέτες για την επιβεβαίωση της ποσότητας και της καθαρότητας του στοχευόμενου αερίου που μπορεί να αποθηκευτεί στους υδρίτες του αερίου [79]. Ένα από τα μειονεκτήματα της χρήσης του σχηματισμού υδριτών αερίων ως μέσου διαχωρισμού του  $\text{CH}_4$  από τα μείγματα  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  είναι ότι απαιτείται αρκετή ενέργεια για την ψύξη και τη συμπίεση του αερίου ώστε να επιτευχθούν συνθήκες σχηματισμού υδριτών αερίων. Για το λόγο αυτό, έχουν δοκιμαστεί διάφορα χημικά πρόσθετα τα οποία δρουν ως θερμοδυναμικοί ή κινητικοί προωθητές (thermodynamic or kinetic promoters) με σκοπό να μετατοπίσουν τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης για το σχηματισμό σταθερών υδριτών αερίου σε περιοχές με μέτριες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, ή να επιταχύνουν το σχηματισμό υδριτών αερίου, αντίστοιχα [80].

## **2.1 ΥΔΡΙΤΕΣ**

Ο 21ος αιώνας ενδέχεται να αποδειχθεί καθοριστικός ως προς τις ενεργειακές επιλογές της ανθρωπότητας. Η αλματώδης αύξηση του πληθυσμού παγκοσμίως, ο οποίος ξεπερνά πλέον τα 7 δισεκατομμύρια, και ταυτόχρονα η ραγδαία οικονομική ανάπτυξη κρατών, όπως η Κίνα και η Ινδία, έχουν αυξήσει δραματικά τις ενεργειακές ανάγκες σε ορυκτά καύσιμα. Με την πυρηνική ενέργεια να βρίσκεται υπό αμφισβήτηση μετά τα γεγονότα στους πυρηνικούς σταθμούς της Ιαπωνίας και παρά τον εντεινόμενο προβληματισμό ως προς τη χρήση των στερεών ορυκτών καυσίμων, λόγω των επιπτώσεών τους στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, οι κύριες πηγές ενέργειας εξακολουθούν να παραμένουν το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Η διαφαινόμενη εξάντληση των συμβατικών ταμιευτήρων πετρελαίου και φυσικού αερίου έχει ωθήσει την παγκόσμια βιομηχανία εξόρυξης στην αναζήτηση και την ενεργειακή αξιοποίηση νέων, μη συμβατικών κοιτασμάτων. Σε αυτήν την κατεύθυνση, οι υδρίτες φυσικού αερίου διαδραματίζουν έναν κεντρικό ρόλο τόσο ως μελλοντική πηγή «καθαρής» ενέργειας όσο και ως ένας εν δυνάμει κίνδυνος για το φυσικό περιβάλλον [143].

Τα παγκόσμια κοιτάσματα υδριτών στη φύση, τα οποία αποτελούνται ως επί το πλείστον από μεθάνιο, εκτιμώνται ότι έχουν ενεργειακό περιεχόμενο πολλαπλάσιο του συνόλου των κοιτασμάτων πετρελαίου και φυσικού αερίου. Με προοπτική εκμετάλλευσης ακόμη και ενός μικρού ποσοστού των κοιτασμάτων υδριτών θα μπορούσε να εξυπηρετηθεί ένα μεγάλο μέρος των ενεργειακών μας αναγκών για πολλές δεκαετίες. Το 95% του συνόλου των υδριτών φυσικού αερίου εκτιμάται ότι βρίσκεται σε υποθαλάσσιους γεωλογικούς σχηματισμούς, αποτελώντας επίσης κι έναν εν δυνάμει περιβαλλοντικό κίνδυνο, καθώς τυχόν αύξηση της θερμοκρασίας των αντίστοιχων γεωλογικών στρωμάτων θα είχε ως αποτέλεσμα την αποδόμηση των υδριτών και την απελευθέρωση τεράστιων ποσοτήτων μεθανίου στο περιβάλλον. Η ανεξέλεγκτη απελευθέρωση μεθανίου από τους υδρίτες θα είχε ως συνέπεια την απότομη αύξηση των θερμοκρασιών παγκοσμίως, καθώς το μεθάνιο συντελεί 20 φορές πιο ισχυρό από το διοξείδιο του άνθρακα στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Επιπλέον, η τυχόν αποδόμηση των υδριτών θα είχε αρνητικές επιπτώσεις στη μηχανική σταθερότητα των γεωλογικών σχηματισμών που τους περιέχουν, με ενδεχόμενη συνέπεια την πρόκληση θαλάσσιων κατολισθήσεων και την κατάρρευση υπερκείμενων σχηματισμών και κατασκευών.[13]

Ο Άγγλος χημικός Humphry Davy θεωρείται ο πρώτος επιστήμονας που σχημάτισε υδρίτες αερίου στο εργαστήριό του διαλύοντας αέριο χλώριο σε νερό σε χαμηλές θερμοκρασίες, γεγονός που αναφέρθηκε στη Βασιλική Εταιρεία Χημείας [1,2]. Τα επόμενα χρόνια, οι υδρίτες αερίου εξετάστηκαν σε ορισμένα εργαστήρια, αλλά για μεγάλο χρονικό διάστημα θεωρούνταν εργαστηριακές περιέργειες. Επειδή δεν υπήρχαν οι συγχρονες τεχνικές ανάλυσης, στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα θεωρήθηκε πως η άμεση ανάλυση των υδριτών αερίων δεν ήταν δυνατή. [3]. Με την παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου στις αρχές του εικοστού αιώνα, οι υδρίτες αερίου ανακαλύφθηκαν σε ένα εντελώς νέο πλαίσιο.

Ο Hammerschmidt συνειδητοποίησε ότι τα στερεά που έμοιαζαν με πάγο και σχηματίζονταν σε αγωγούς ήταν υδρίτες αερίου [4]. Οι επιστημονικές μελέτες για τους υδρίτες αερίου επικεντρώθηκαν τότε στις συνθήκες υπό τις οποίες σχηματίζονται οι υδρίτες αερίου και στο πώς θα μπορούσε να αποφευχθεί ο σχηματισμός τους για να αποτραπεί η απόφραξη των αγωγών. Χρειάστηκαν δεκαετίες για να συνειδητοποιήσει ο Makogon το 1966 ότι οι συνθήκες για το σχηματισμό των υδριτών αερίου υπάρχουν και στη φύση [5]. Το 1972, η ανάκτηση ενός πυρήνα γεώτρησης που περιείχε υδρίτες στον κόλπο Prudhoe στην Αλάσκα παρείχε αποδείξεις ότι οι υδρίτες αερίου υπάρχουν και στη φύση. Δεδομένου ότι οι υδρίτες φυσικού αερίου περιέχουν κατά κύριο λόγο μεθάνιο και λόγω της παγκόσμιας διασποράς των κοιτασμάτων τους, οι υδρίτες φυσικού αερίου θεωρούνται ως δυνητική πηγή ενέργειας. Δεδομένου ότι το μεθάνιο είναι επίσης ένα ισχυρό αέριο του θερμοκηπίου, η επίπτωση και συμβολή των κοιτασμάτων υδριτών φυσικού αερίου στην υπερθέρμανση του πλανήτη παρουσιάζει επίσης μεγάλο ενδιαφέρον.

## **2.2 ΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΔΟΜΕΣ ΥΔΡΙΤΩΝ ΑΕΡΙΟΥ**

Οι υδρίτες ή πιο συγκεκριμένα υδρίτες αερίου (gas hydrates) είναι κρυσταλλικές δομές που μοιάζουν με πάγο (δομές εγκλεισμού) και αποτελούνται από μόρια αερίου και νερού. Τα μόρια νερού ή μόρια ξενιστών σχηματίζουν ένα πλέγμα με δεσμούς υδρογόνου, στο οποίο εγκλωβίζονται μόρια αερίου ή αλλιώς φιλοξενούμενα μόρια. Πιο συγκεκριμένα, τα μόρια του νερού εγκλωβίζουν φιλοξενούμενα αέρια με μικρά μόρια, όπως το μεθάνιο, το διοξείδιο του άνθρακα, το τετραϋδροφουράνιο κ.λπ. με ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου, σε ένα, κρυσταλλικό δίκτυο πολυεδρικής Eulerian δομής [81]. Αυτές οι ενώσεις εγκλεισμού που μοιάζουν με πάγο σχηματίζονται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Η παρουσία των φιλοξενούμενων μορίων σταθεροποιεί το πλέγμα λόγω του αθροίσματος των δυνάμεων Van der Waals και των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων νερού και των μορίων των εγκλεισμένων αερίων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ουσιών που σχηματίζουν υδρίτες είναι το  $\text{CH}_4$ , το  $\text{C}_2\text{H}_6$ , το  $\text{C}_3\text{H}_8$ , το  $\text{CO}_2$  και το  $\text{H}_2\text{S}$ . Δεν υπάρχει ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ των μορίων του ξενιστή και των φιλοξενούμενων μορίων, δηλαδή τα μόρια του αερίου είναι ελεύθερα να περιστρέφονται μέσα στο πλέγμα [82]. Ο σχηματισμός υδριτών αερίων είναι μια εξώθερμη διεργασία, ενώ η διάσπαση αυτών είναι ενδόθερμη διεργασία.

Οι υδρίτες αερίου ανήκουν σε τρεις διακριτές κρυσταλλικές δομές, οι οποίες έχουν προσδιοριστεί με κρυσταλλογραφικές μεθόδους, ως δομή I (sI), δομή II (sII) και δομή H (sH). Όλες οι δομές περιλαμβάνουν ένα δίκτυο διασυνδεδεμένων κλωβών. Λόγω της διαφοράς μεγέθους μεταξύ των κλωβών, οι τρεις τύποι υδριτών τείνουν να παγιδεύουν διαφορετικά είδη μορίων. Στην περίπτωση της δέσμευσης του  $\text{CO}_2$  από το βιοαέριο έχει σημασία η δομή sI, επειδή τόσο το  $\text{CH}_4$  όσο και το  $\text{CO}_2$  εγκλωβίζονται σε αυτή τη δομή.

### 2.2.1 Δομή sl

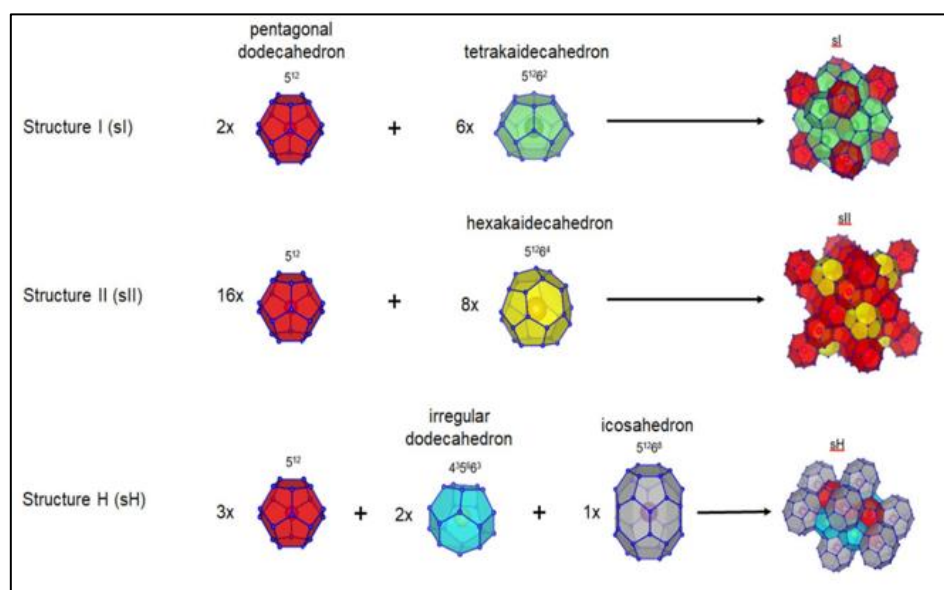
Οι υδρίτες της δομής I (sl) εμφανίζουν κρυσταλλικές μοναδιαίες κυψελίδες που αποτελούνται από 46 μόρια νερού οργανωμένα σε 8 κλωβούς: 2 δωδεκαεδρικοί κλωβοί με 12 πενταγωνικές επιφάνειες (συνήθως συμβολίζονται ως  $5^{12}$  κλωβοί) καθώς και 6 σύνθετα 14 πλευρα πολύεδρα με 12 πενταγωνικές και 2 εξαγωνικές επιφάνειες (συνήθως συμβολίζονται ως  $5^{12}6^2$  κλωβοί). Οι  $5^{12}$  κλωβοί είναι μικρότεροι από τους  $5^{12}6^2$ . Στο βιβλίο αναφοράς των Sloan και Koh [81] γίνεται μια εκτενής ανασκόπηση των κρυσταλλογραφικών μεθόδων και των δομών των υδριτών. Τα μόρια  $\text{CH}_4$  καταλαμβάνουν τις μεγάλες κοιλότητες των υδριτών sl καθώς και τις μικρές κοιλότητες, σε αναλογία περίπου 1/26 (μεγάλες κοιλότητες προς μικρές). Ενώ στην ίδια δομή υδρίτη, τα (μεγαλύτερου μεγέθους) μόρια  $\text{CO}_2$  έχουν αναλογία κατάληψης περίπου 3/12. Με άλλα λόγια, το  $\text{CO}_2$  καταλαμβάνει κυρίως τις μεγάλες κοιλότητες των υδριτών sl. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην επίδραση του μεγέθους και της αλληλεπίδρασης των αερίων με τα μόρια νερού στις κοιλότητες του υδρίτη [87].

### 2.2.2 Δομή sII

Οι μοναδιαίες κυψελίδες των υδριτών τύπου II (sII) περιέχουν 136 μόρια νερού, τα οποία είναι οργανωμένα σε 16 μικρούς κλωβούς ( $5^{12}$ ) και 8 μεγάλους κλωβούς ( $5^{12}6^4$ ). Οι μικροί κλωβοί είναι του ίδιου είδους με τους μικρούς κλωβούς στους υδρίτες sl. Ωστόσο, οι μεγάλοι κλωβοί είναι εξακιδωτάεδρα με 12 πενταγωνικές επιφάνειες και 4 εξαγωνικές επιφάνειες [82].

### 2.2.3 Δομή sH

Η δομή H (sH) περιέχει 34 μόρια νερού στη μοναδιαία κυψελίδα της, σχηματίζοντας ένα εξαγωνικό πλέγμα. Οι υδρίτες τύπου H εμφανίζουν τρεις τύπους κλωβών: τρεις κλωβούς  $5^{12}$ , δύο κλωβούς  $4^35^66^3$  και έναν μεγάλο κλωβό  $5^{12}6^8$  [82,83]. Η εικόνα 15 παρουσιάζει τα διάφορα είδη κρυσταλλικών δομών των υδριτών. Οι δομές αυτές έχουν παρατηρηθεί με περίθλαση ακτίνων X.



Εικόνα 15. Δομές υδριτών Schicks et. Al. 2022 [136]



## **2.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ**

Ο Hammerschmidt (1934) ανέφερε για πρώτη φορά ότι μπορεί να υπάρχει μια περίοδος επαγωγής που συνδέεται με την εμφάνιση των πρώτων κρυστάλλων από ένα μείγμα υδρογονανθράκων-νερού που έχει κατάλληλη σύνθεση και η πίεση και η θερμοκρασία του είναι τέτοιες ώστε, θερμοδυναμικά, να μπορούν να σχηματιστούν υδρίτες [88]. Οι Knox κ.ά. [89] προσδιόρισαν το βαθμό υπόψυξης ως σημαντικό παράγοντα του ρυθμού σχηματισμού υδριτών . Ο βαθμός υπόψυξης ορίζεται ως εξής:  $\Delta T = T_{eq} - T_{exp}$ , όπου  $T_{eq}$  είναι η θερμοκρασία ισορροπίας σχηματισμού υδρίτη σε δεδομένη πίεση και  $T_{exp}$  είναι η πειραματική θερμοκρασία. Ο Pinder μελέτησε την κινητική του σχηματισμού αερίων υδριτών με τετραϋδροφουράνιο [90]. Ο συγγραφέας θέλησε να αποφύγει τα προβλήματα που προκαλούνται από το φράγμα διάχυσης που δημιουργούν οι κρύσταλλοι των υδριτών σε συστήματα αερίου-υγρού και μελέτησε την κινητική με έναν διαλυτό σχηματιστή υδριτών (hydrate former). Διαπιστώθηκε ότι ο ρυθμός σχηματισμού των υδριτών εξαρτάται από τη διάχυση των διαλυμένων αερίων.

Οι Miller κ.ά. [91] ανέφεραν εκθετική μείωση της πίεσης κατά τη διάρκεια του εγκλωβισμού του διοξειδίου του άνθρακα στους κρυστάλλους και του σχηματισμού υδριτών. Οι Morlat et al. [92] μελέτησαν την κινητική του σχηματισμού υδριτών αιθυλενίου και πρότειναν ότι το στάδιο ανάπτυξης είναι μια διαδικασία δύο σταδίων. Πρώτον, σχηματίζονται οι μεγαλύτερες κοιλότητες του υδρίτη της δομής I. Εκείνη τη στιγμή οι μικρές κοιλότητες των υδριτών καταλαμβάνονται προσωρινά. Μετά από αυτό το στάδιο, οι μικρές κοιλότητες γεμίζουν μόνιμα.

Με βάση δεδομένα που προέκυψαν από κινητικές μελέτες για το σχηματισμό υδριτών μεθανίου και αιθανίου, οι Englezos et al. [93] ανέπτυξαν ένα μοντέλο με μία ρυθμιζόμενη παράμετρο για το σχηματισμό υδριτών. Το μοντέλο βασίστηκε στη θεωρία της ομογενούς κρυστάλλωσης και περιέγραφε την κινητική της ανάπτυξης των κρυστάλλων των υδριτών. Οι πυρήνες θεωρήθηκε ότι σχηματίζονται στιγμιαία με πρωτογενή πυρηνοποίηση. Η διαφορά της πτητικότητας (fugacity) του διαλυμένου αερίου και της πτητικότητας ισορροπίας τριών φάσεων στην πειραματική θερμοκρασία ορίστηκε ως η κινητήρια δύναμη για την ανάπτυξη των κρυσταλλικών σωματιδίων των υδριτών. Η μελέτη αποκάλυψε ότι ο σχηματισμός των υδριτών δεν περιορίζεται σε ένα λεπτό στρώμα κοντά στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού, όπως πρότεινε ο Makogon [94], αλλά θα μπορούσε επίσης να συμβεί σε όλη την υγρή φάση.

Οι υδρίτες αναπτύσσονται γενικά στη διεπιφάνεια αερίου/νερού υπό συνθήκες υψηλής πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας και στη συνέχεια το φιλμ των κρυστάλλων των υδριτών καλύπτει τη διεπιφάνεια. Εάν το νερό είχε κορεστεί προηγουμένως με το φιλοξενούμενο αέριο, οι υδρίτες αναπτύσσονται στο υγρό νερό με διάφορες μορφολογίες, όπως δενδρίτες, στήλες κ.λπ. [95-97].

Υπάρχουν αρκετές μελέτες παρατήρησης των υδριτών μέσω τεχνικών μικροσκοπίας, που έχουν αναφέρει τη μορφολογία των κρυστάλλων των υδριτών που σχηματίζονται στη διεπιφάνεια

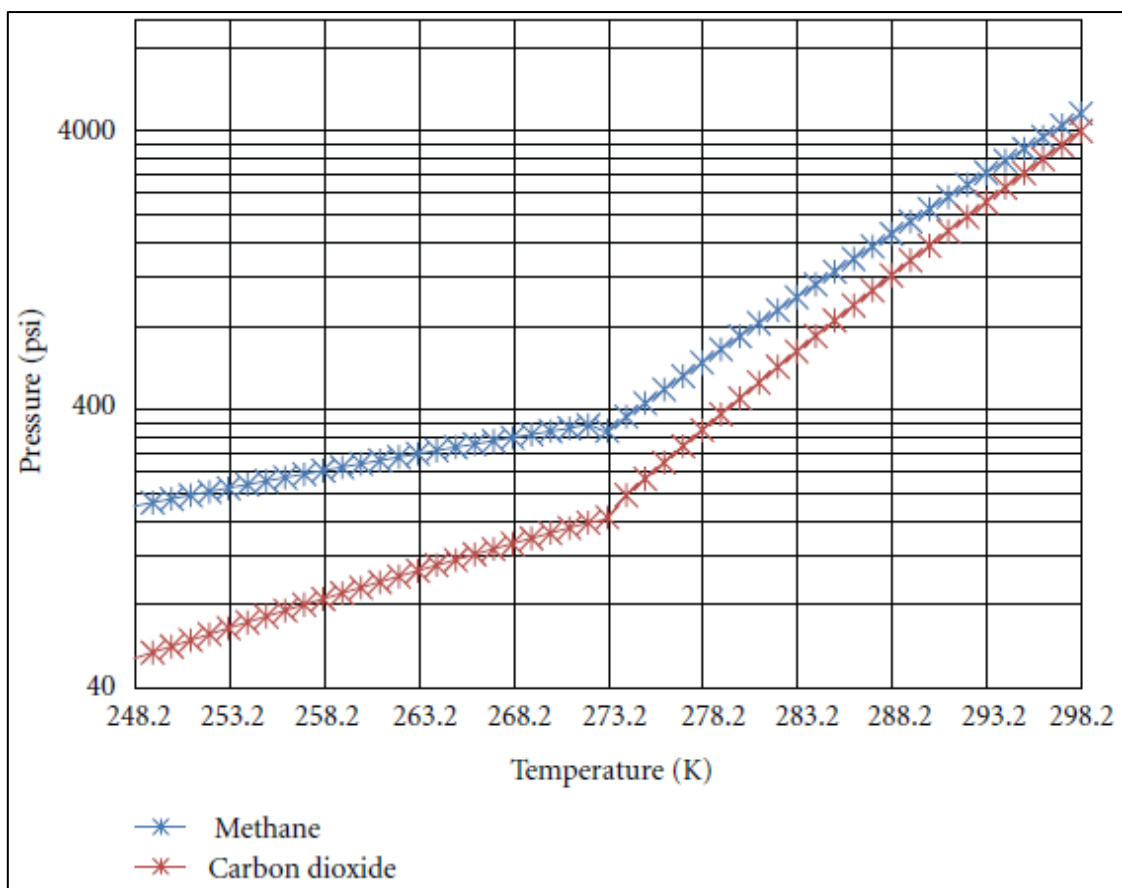
αερίου/υγρού [98-102] και εντός του όγκου του νερού που είναι κορεσμένο με το φιλοξενούμενο αέριο [95-97,103]. Αποκάλυψαν ότι η μορφολογία του κρυστάλλου και ο ρυθμός διάδοσης του υδριτικού φιλμ εξαρτώνται από την κινητήρια δύναμη, όπως η υποψύξη του συστήματος  $\Delta T_{\text{sub}}$ , που είναι η διαφορά της θερμοκρασίας του συστήματος από τη θερμοκρασία τριφασικής ισορροπίας αερίου-υδρίτη-νερού που αντιστοιχεί στην πίεση του συστήματος.

### **2.3.1 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΥΔΡΙΤΩΝ ΑΕΡΙΟΥ ΣΤΗ ΦΥΣΗ**

Σύμφωνα με τον Schicks [136], οι υψηλές πιέσεις και χαμηλές θερμοκρασίες είναι απαραίτητες για το σχηματισμό των υδριτών αερίου. Επιπλέον, πρέπει να υπάρχουν επαρκείς ποσότητες νερού και ενός αερίου που σχηματίζει υδρίτες. Επίσης, το υδατικό διάλυμα πρέπει να είναι υπέρκορο με τα μόρια του αερίου που σχηματίζει υδρίτες. Φυσικά, αυτές οι γενικές συνθήκες ισχύουν και για το σχηματισμό υδριτών στη φύση και τις βρίσκουμε να πληρούνται σε όλες τις ενεργές και παθητικές ηπειρωτικές πλαγιές, σε περιοχές με μόνιμο παγετό και σε ορισμένες βαθιές λίμνες. Ωστόσο, σε σύγκριση με το σχηματισμό υδριτών αερίου στο εργαστήριο υπό ελεγχόμενες συνθήκες, ο σχηματισμός υδριτών αερίου σε φυσικό περιβάλλον είναι πολύ πιο πολύπλοκος. Εκτός από την πίεση, τη θερμοκρασία, το νερό και τις συγκεντρώσεις των αερίων που σχηματίζουν τους υδρίτες που αναφέρθηκαν προηγουμένως, εδώ παίζουν ρόλο και άλλες παράμετροι. Σε αυτές περιλαμβάνονται, π.χ., η αλατότητα του νερού των πόρων, το ίζημα και οι σχετικές ιδιότητες, όπως το πορώδες και η διαπερατότητα, η προέλευση και, συνεπώς, η σύνθεση του αερίου που σχηματίζει τους υδρίτες, η παρουσία ή η απουσία ελεύθερης αέριας φάσης, καθώς και η παρουσία μικροοργανισμών.

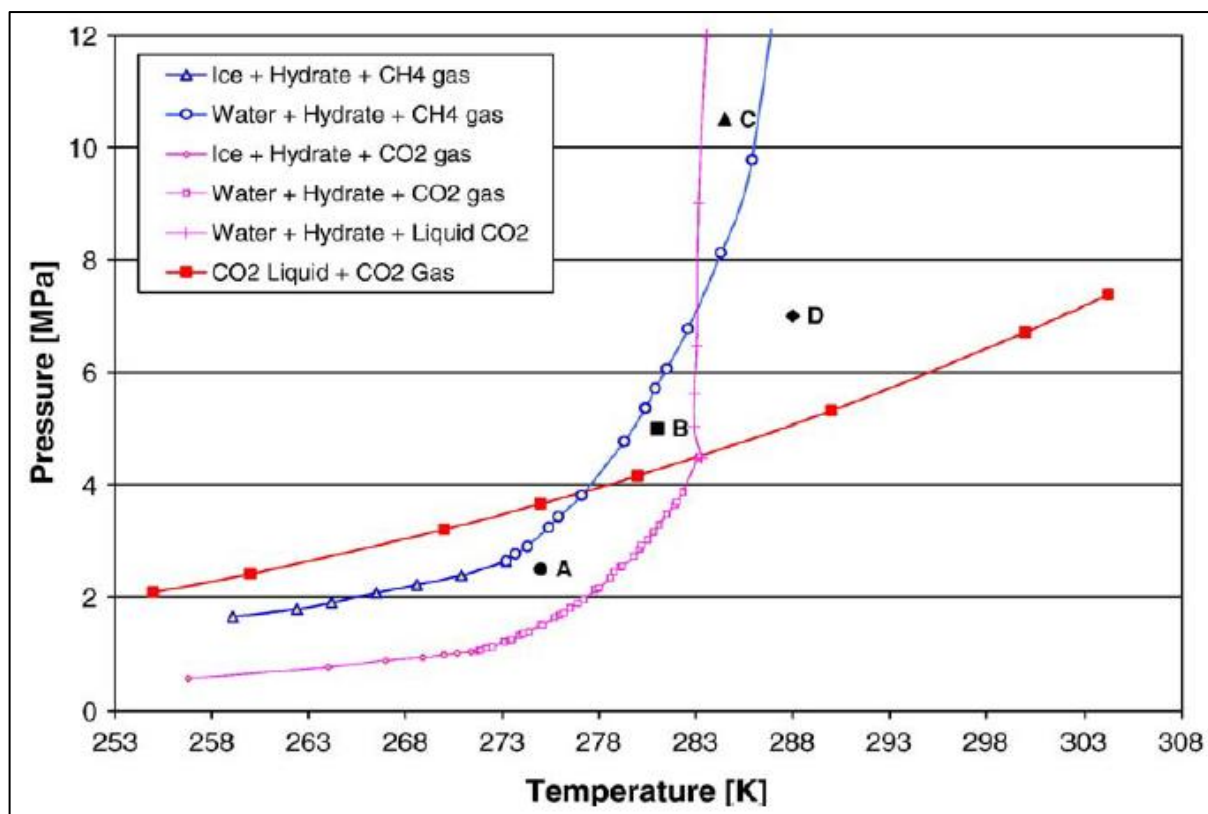
### **2.4 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΦΑΣΕΩΝ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ ΓΙΑ ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>**

Το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα σχηματίζουν υδρίτες τύπου SI. Η σύγκριση των συνθηκών ισορροπίας της φάσης των υδριτών τους υποδηλώνει την ύπαρξη μιας μεταβατικής ζώνης μεταξύ των δύο καμπυλών ισορροπίας των υδριτών, όπου μπορούν να υπάρχουν υδρίτες CO<sub>2</sub> ενώ οι υδρίτες CH<sub>4</sub> διαχωρίζονται σε αέριο μεθάνιο και νερό. Τα διαγράμματα φάσης ενυδάτωσης και των δύο ενώσεων παρουσιάζονται στην εικόνα 16. Επιπλέον, η θερμότητα σχηματισμού των υδριτών CO<sub>2</sub> (-57,98 kJ-mole<sup>-1</sup>) είναι μεγαλύτερη από τη θερμότητα διάσπασης των υδριτών CH<sub>4</sub> (54,49 kJ-mole<sup>-1</sup>). Η θερμότητα που απελευθερώνεται από το σχηματισμό του υδρίτη CO<sub>2</sub> παρουσία του υδρίτη CH<sub>4</sub> θα πρέπει να είναι επαρκής για τη διάσπαση του τελευταίου υδρίτη και την ανάκτηση αερίου μεθανίου [104]. Τέλος, έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι το CO<sub>2</sub> παγιδεύεται κατά προτίμηση έναντι του CH<sub>4</sub> στη φάση των υδριτών [105]. Οι παρατηρήσεις αυτές τροφοδοτούν το αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη χρήση του CO<sub>2</sub> για την ανάκτηση φυσικού αερίου από κοιτάσματα υδριτών αερίου.



Εικόνα 16. Συνθήκες σχηματισμού υδριτών διοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου [106]

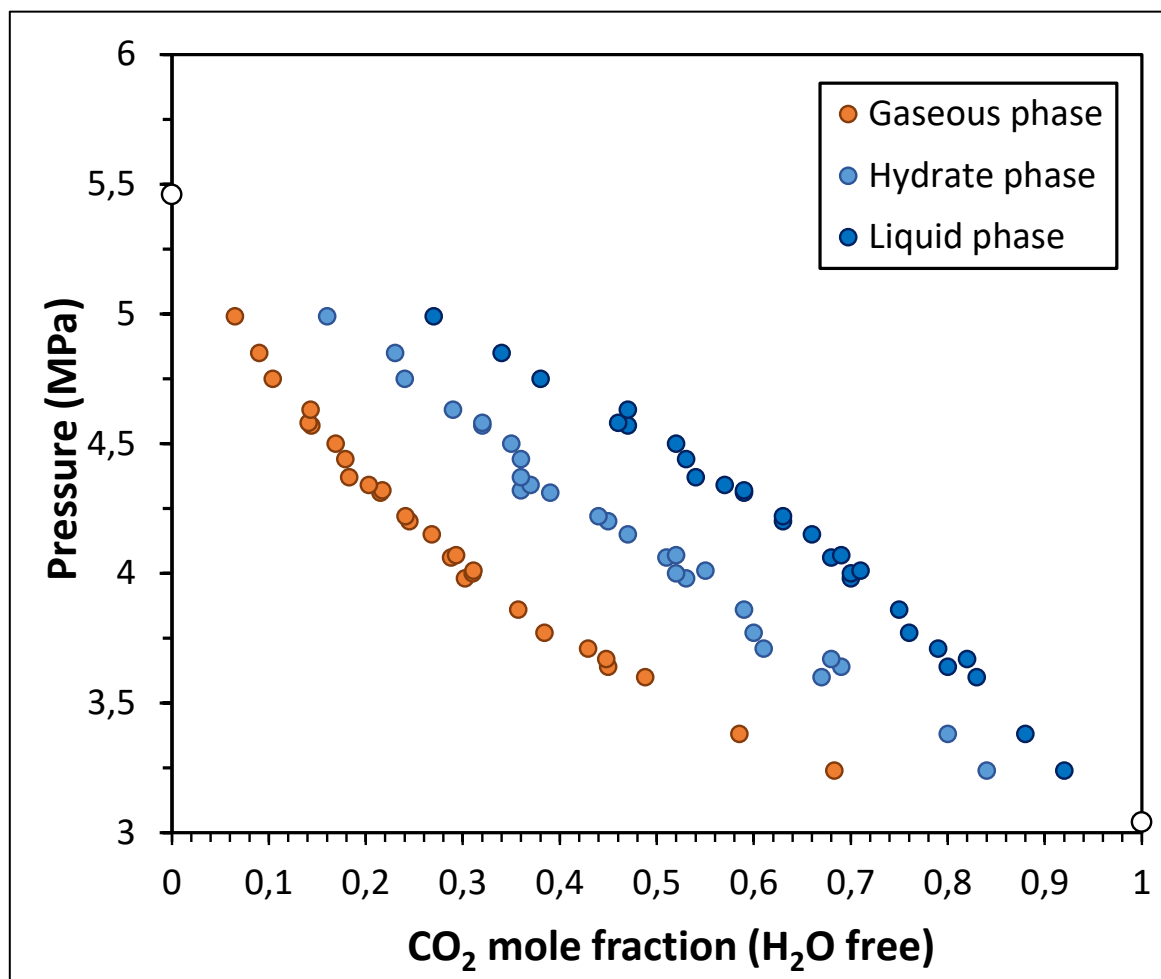
Τυπικά διαγράμματα φάσεων του δυαδικού συστήματος  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$  και του συστήματος  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  με τις συνθήκες σχηματισμού των υδριτών τους, παρουσιάζονται στην εικόνα 17 [106]. Οι συνθήκες επιλέχθηκαν με βάση το σχηματισμό υδρίτη κοντά στους 273 K, θερμοκρασία κοντά στην οποία εμφανίζονται υδρίτες μεθανίου σε φυσικά ιζήματα. Στο σχήμα αυτό παρουσιάζονται επίσης τα δεδομένα ισορροπίας φάσης υγρού-αερίου του  $\text{CO}_2$  [107]. Το κρίσιμο σημείο για το  $\text{CH}_4$  είναι 190 K, το οποίο είναι μικρότερο από το κατώτερο τετραπλό σημείο (πάγος-νερό-υδρίτης-αέριο) και συνεπώς δεν υπάρχει ανώτερο τετραπλό σημείο (νερό-υδρίτης-αέριο-υγρό) για το αέριο  $\text{CH}_4$ .



Εικόνα 17. Συνθήκες σχηματισμού υδριτών διοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου [105].

Οι Ohgaki κ.ά. [108,109] μέτρησαν τις διαλυτότητες καθαρών αερίων  $\text{CO}_2$  και  $\text{CH}_4$  σε υγρό νερό σε υψηλές πιέσεις. Μετρήθηκε επίσης η καμπύλη συνύπαρξης τριών φάσεων (σχέση πίεσης και θερμοκρασίας) του αέριου μεθανίου-κορεσμένου νερού-υδρίτη μεθανίου ( $\text{H-L}_w\text{-G}$ ), εκτός από τη σχέση πίεσης-θερμοκρασίας του συστήματος τριφασικής ισορροπίας αέριου  $\text{CO}_2$  - κορεσμένου νερού -υδρίτη  $\text{CO}_2$ . Επιπλέον, οι Ohgaki κ.ά. [109] εξακρίβωσαν τις ισορροπίες φάσεων για το σύστημα μιγμάτων υδριτών  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  υπό συνθήκες συνύπαρξης τριών φάσεων. Ο τύπος του μικτού υδρίτη γράφεται γενικά ως εξής:  $z \text{CO}_2 - (1-z)\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , όπου  $z$  είναι το μοριακό κλάσμα του  $\text{CO}_2$  στη φάση του υδρίτη. Στην εικόνα 18 παρουσιάζεται η ισορροπία φάσεων για το σύστημα μικτών υδριτών  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  στους 280 K. Τα πειραματικά σημεία που απεικονίζονται δείχνουν το μοριακό κλάσμα του  $\text{CO}_2$  στην αέρια, την υδατική και την υδριτική φάση. Οι Adisasmito κ.ά. [110] ανέφεραν τη σχέση πίεσης - μοριακού κλάσματος  $\text{CO}_2$  (μόνο στην αέρια φάση) για το ίδιο σύστημα και τα δεδομένα τους συμφωνούσαν καλά με εκείνα που παρουσιάζονται στην εικόνα 18. Η πιο σημαντική πληροφορία είναι ότι το μοριακό κλάσμα του  $\text{CO}_2$  στη μικτή υδριτική φάση είναι σημαντικά μεγαλύτερο από αυτό της αέριας φάσης υπό συνθήκες συνύπαρξης τριών φάσεων (ο μέσος συντελεστής κατανομής του μεθανίου είναι 2,5). Με άλλα λόγια, το  $\text{CH}_4$  στο κελί των υδριτών αντικαθίσταται επιλεκτικά από  $\text{CO}_2$  και το μοριακό κλάσμα του  $\text{CH}_4$  στο αέριο μίγμα γίνεται μεγαλύτερο από εκείνο της μικτής φάσης των υδριτών. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποτελέσει

πειραματική απόδειξη για την υποστήριξη της έννοιας της αναβάθμισης του βιοαερίου με τη συμμετοχή μιας διαδικασίας σχηματισμού αέριων υδριτών.

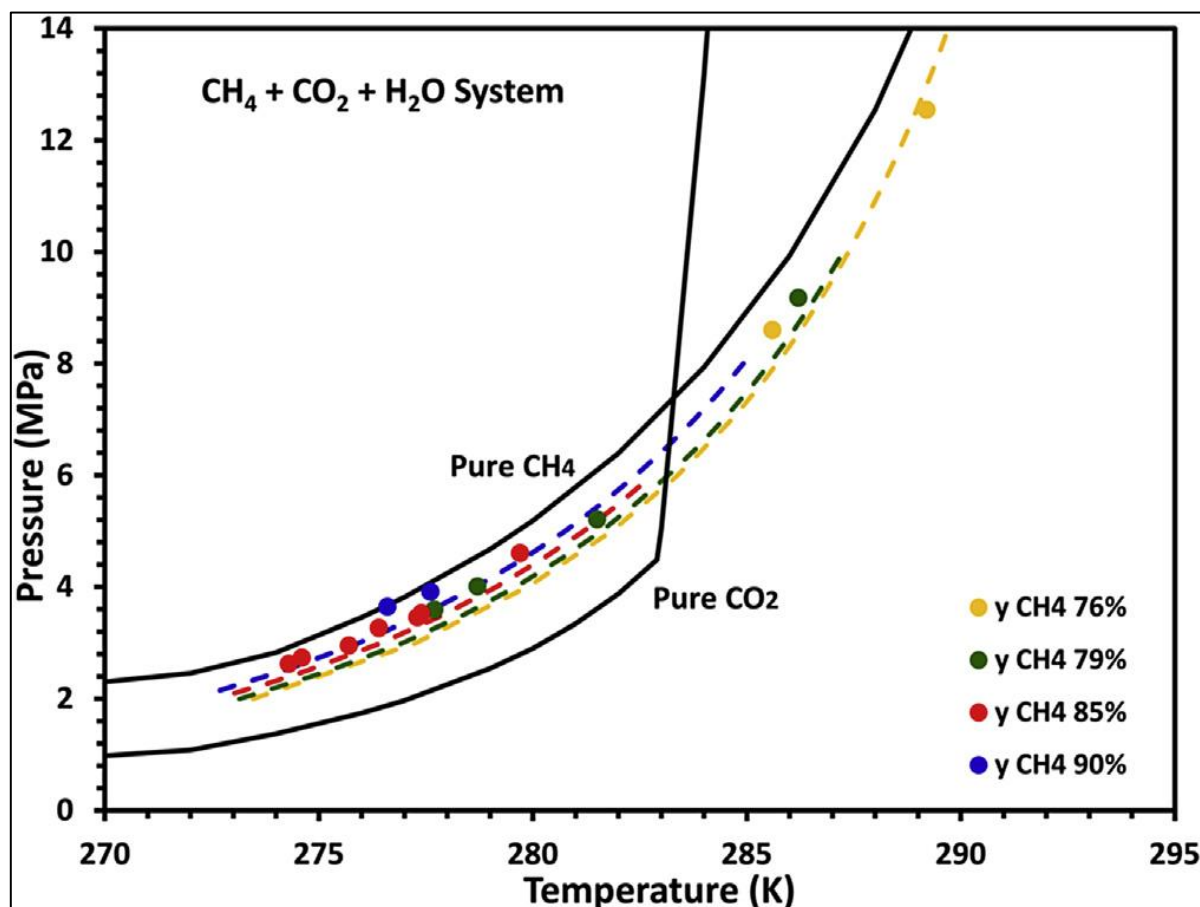


Εικόνα 18. Μοριακό κλάσμα CO<sub>2</sub> σε κάθε επιμέρους φάση σε ισορροπία, στο σύστημα τριφασικής ισορροπίας αερίου-κορεσμένου νερού-μικτών υδριτών CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (H-Lw-G) στους 280 K [108].

Οι Kastanidis et al. [111] ανέφεραν πειραματικές μετρήσεις για το τριμερές μίγμα CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> + νερό υπό συνθήκες τριφασικής ισορροπίας ενυδάτωσης. Εκτός από τη μέτρηση των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας τριφασικής ισορροπίας, αναφέρθηκαν επίσης μετρήσεις ανάλυσης ατμών και υγρής φάσης, καθώς και μετρήσεις της διαλυτότητας κάθε αερίου στην υδατική φάση υπό συνθήκες τριφασικής ισορροπίας. Επιπρόσθετα, οι μετρήσεις διαλυτότητας διφασικής ισορροπίας πραγματοποιήθηκαν επίσης σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που βρίσκονται σε κοντινή τιμή με τις συνθήκες σχηματισμού υδριτών.

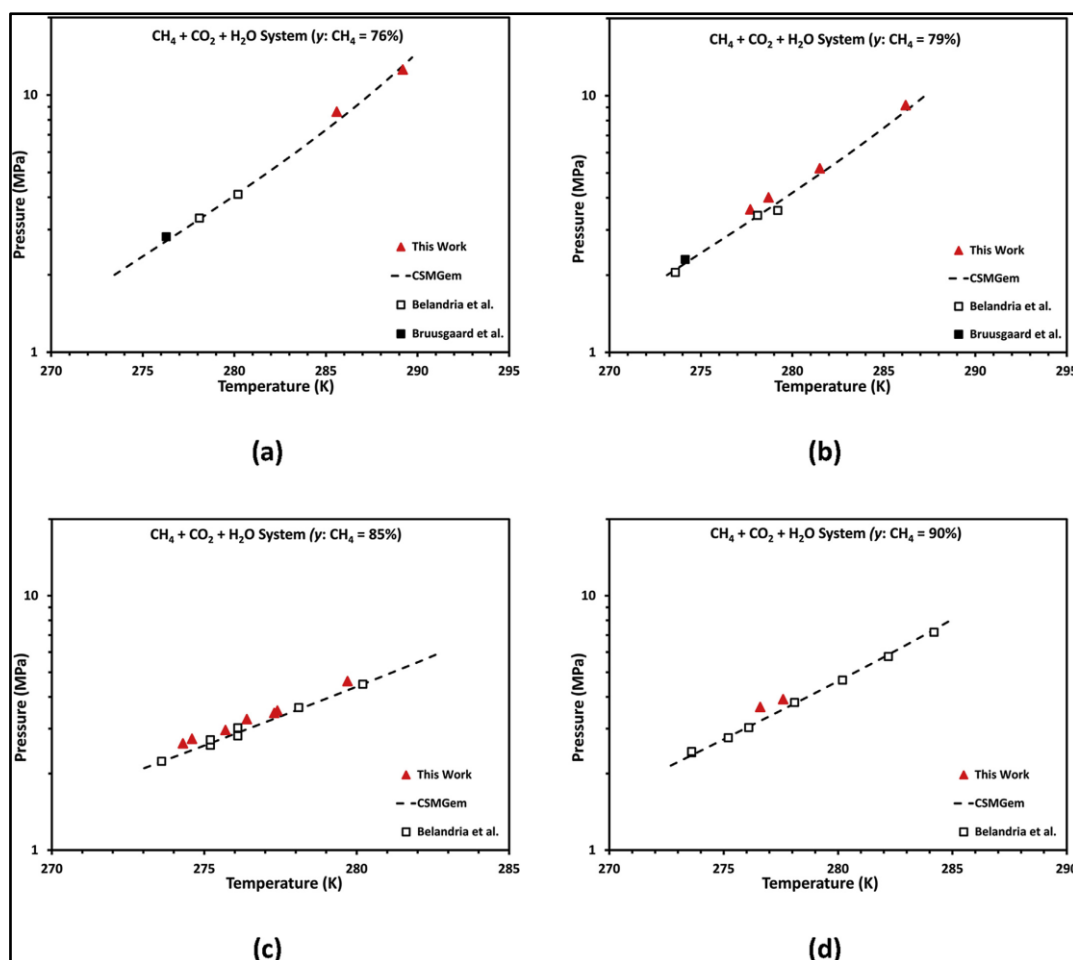
Όσον αφορά τις καμπύλες ισορροπίας φάσεων για συγκέντρωση του CH<sub>4</sub> στο δυαδικό μείγμα αερίων CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 0%, 76%, 79%, 85%, 90% και 100%, η εικόνα 19 δείχνει μια σύγκριση όλων των πειραματικών μετρήσεων που ελήφθησαν με υπολογισμούς τριφασικής ισορροπίας με τη χρήση του εμπορικού προσομοιωτή CSMGem [112]. Προκειμένου να απεικονιστούν στο σχήμα οι τιμές που

υπολογίστηκαν με το CSMGem είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν οι μέσες τιμές της σύνθεσης ατμών.



Εικόνα 19. Σύγκριση αποτελεσμάτων CSMGem (διακεκομμένες) με πειραματικά δεδομένα (κουκίδες) σε συνθήκες τριφασικής ισορροπίας συστήματος  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

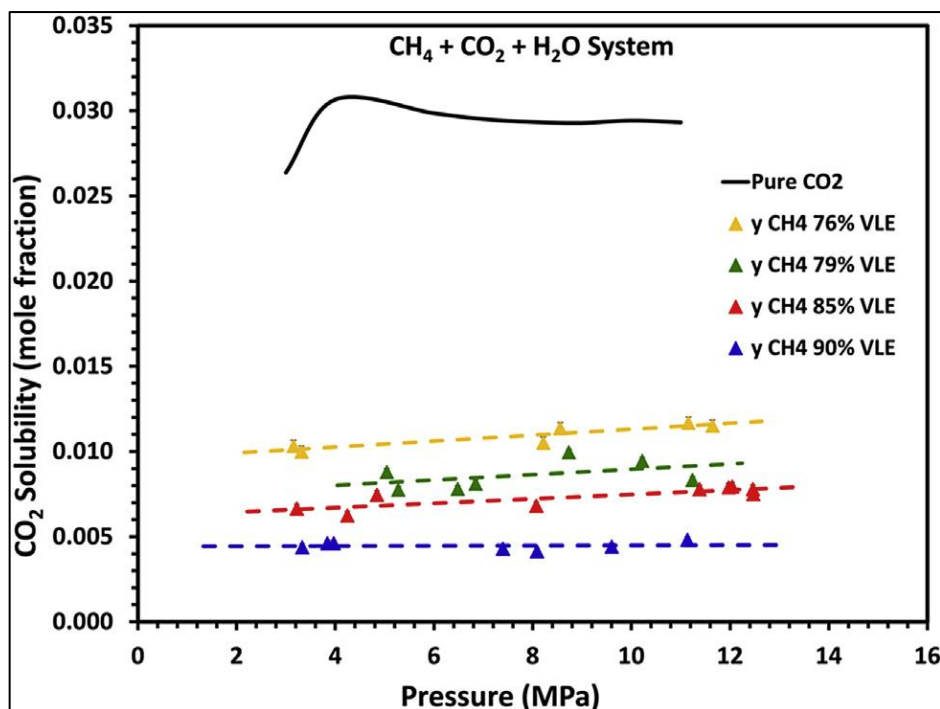
Στην εικόνα 20 παρουσιάζονται πρόσθετες συγκρίσεις με πειραματικές μετρήσεις που προέρχονται από τη βιβλιογραφία [113,114]. Κάθε ένα από τα υποδιαγράμματα δείχνει τη σύγκριση για μία από τις εξεταζόμενες συνθέσεις ατμών. Παρατηρούμε καλή συμφωνία μεταξύ όλων των πειραματικών μετρήσεων και των υπολογισμένων τιμών.



Εικόνα 20. Πίεση συναρτήσει της θερμοκρασίας σε συνθήκες τριφασικής ισορροπίας για το σύστημα  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Στην εικόνα 21 παρουσιάζονται οι διαλυτότητες του  $\text{CO}_2$  σε  $\text{H}_2\text{O}$ , σε συνθήκες διφασικής ισορροπίας ( $G - L_w$ ), ως συνάρτηση της πίεσης και της σύστασης των ατμών. Έχουν εντοπιστεί οι ακόλουθες τέσσερις ομάδες: 76%, 79%, 85% και 90%, όσον αφορά τη σύνθεση ισορροπίας του  $\text{CH}_4$  στη φάση ατμών. Στα δύο σχήματα παρουσιάζονται επίσης γραμμικές προσαρμογές των πειραματικών δεδομένων.

Σύγκριση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων που ελήφθησαν στην παρούσα εργασία (σημειώνονται με κόκκινα τρίγωνα) και των πειραματικών τιμών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (συμπαγή τετράγωνα Bruusgaard et al. [113], κενά τετράγωνα Belandria et al. [114]), με υπολογισμούς με τη χρήση του CSMGem [112] (σημειώνονται με διακεκομμένες γραμμές). Εξετάζονται τέσσερις διαφορετικές συνθέσεις ατμών για το  $\text{CH}_4$ : (α) 76%, (β) 79%, (γ) 85% και (δ) 90%.



Εικόνα 21. Διαλυτότητα του  $\text{CO}_2$  σε  $\text{H}_2\text{O}$  σε συνθήκες διφασικής ισορροπίας ( $G - L_w$ ), ως συνάρτηση της πίεσης και της σύστασης των ατμών του τριμερούς συστήματος  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τις γραμμικές προσαρμογές στα πειράματα VLE (vapor liquid equilibrium) δύο φάσεων. Οι μπάρες σφάλματος έχουν το ίδιο μέγεθος με τα σύμβολα. Η μαύρη συνεχής γραμμή υποδηλώνει τη διαλυτότητα του καθαρού  $\text{CO}_2$  στο  $\text{H}_2\text{O}$ , όπως υπολογίστηκε με το μοντέλο των Duan et al. [115] στις ίδιες συνθήκες  $P$ ,  $T$  των πειραμάτων.

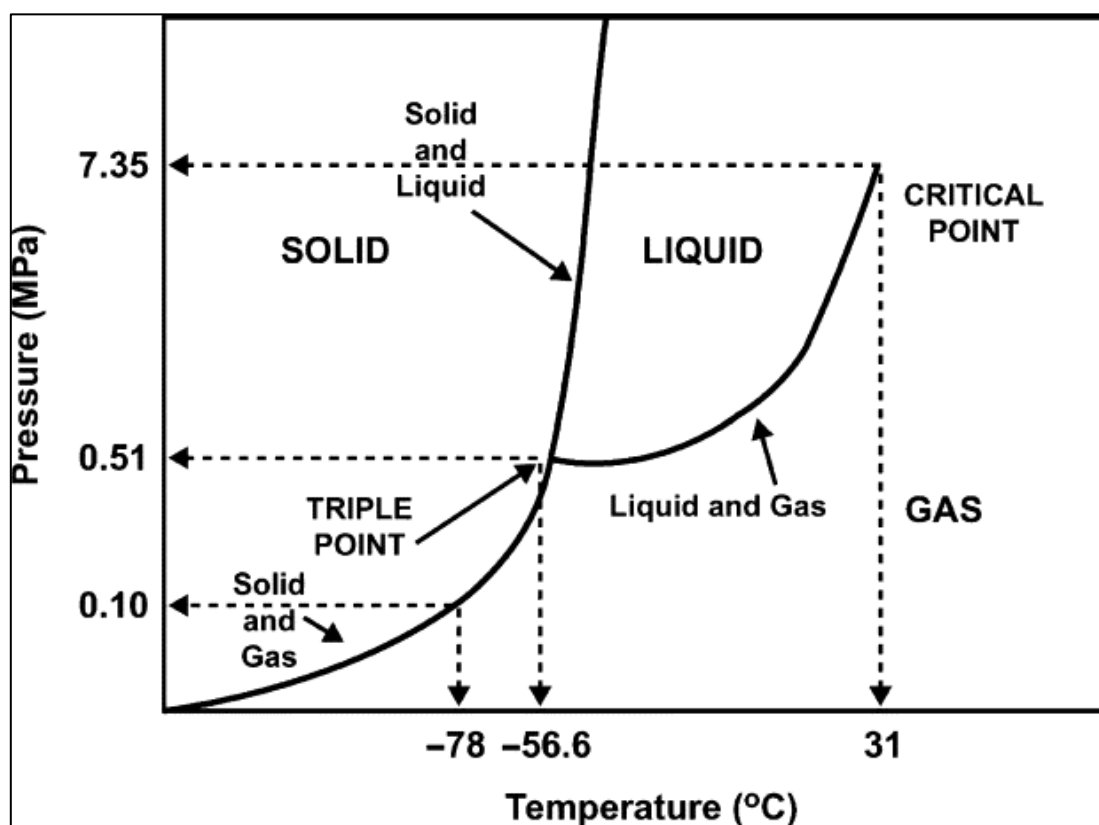
Τα εύρη σχηματισμού και σταθερότητας των υδριτών αερίων περιγράφονται από τα διαγράμματα φάσης τους και έχουν επινοηθεί διεργασίες με βάση τους υδρίτες για το διαχωρισμό του  $\text{CO}_2$  από το  $\text{H}_2$  (π.χ. σε ένα μίγμα πριν από την καύση) ή του  $\text{CO}_2$  από το  $\text{N}_2$  (όπως σε απαέρια καύσης) λόγω των πολύ διαφορετικών συνθηκών  $P$ ,  $T$  σχηματισμού των υδριτών αυτών των αερίων. Αντίθετα, οι υδρίτες μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα παρουσιάζουν διαγράμματα φάσεων που είναι αρκετά παρόμοια όσον αφορά τις πιέσεις ισορροπίας και τις θερμοκρασίες, γεγονός που καθιστά δυσκολότερη μια διαδικασία διαχωρισμού  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  που βασίζεται στον σχηματισμό των υδριτών τους [116]. Στην πραγματικότητα, η απορρόφηση του  $\text{CH}_4$  στους υδρίτες δεν μπορεί να απαγορευτεί πλήρως από τα μόρια του  $\text{CO}_2$  και τελικά μπορεί να σχηματιστούν υδρίτες που περιέχουν μόρια  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$  [117]. Από την άποψη αυτή, έχει πρόσφατα προταθεί ότι η αύξηση της "κινητήριας δύναμης" για το σχηματισμό των υδριτών, δηλαδή του βαθμού υπερπίεσης ή/και υποψύξης του συστήματος αντίδρασης, οδηγεί σχεδόν πάντα σε μείωση της ικανότητας διαχωρισμού  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  [118-120]. Ωστόσο, ορισμένοι συγγραφείς θεωρούν ότι το πρόβλημα της εκλεκτικότητας είναι πιο σύνθετο, εν



μέρει βασιζόμενοι στην παρατηρούμενη μετατόπιση της απορροφημένης ποσότητας  $\text{CO}_2$  έναντι αυτής του  $\text{CH}_4$  με το χρόνο [116,121-123].

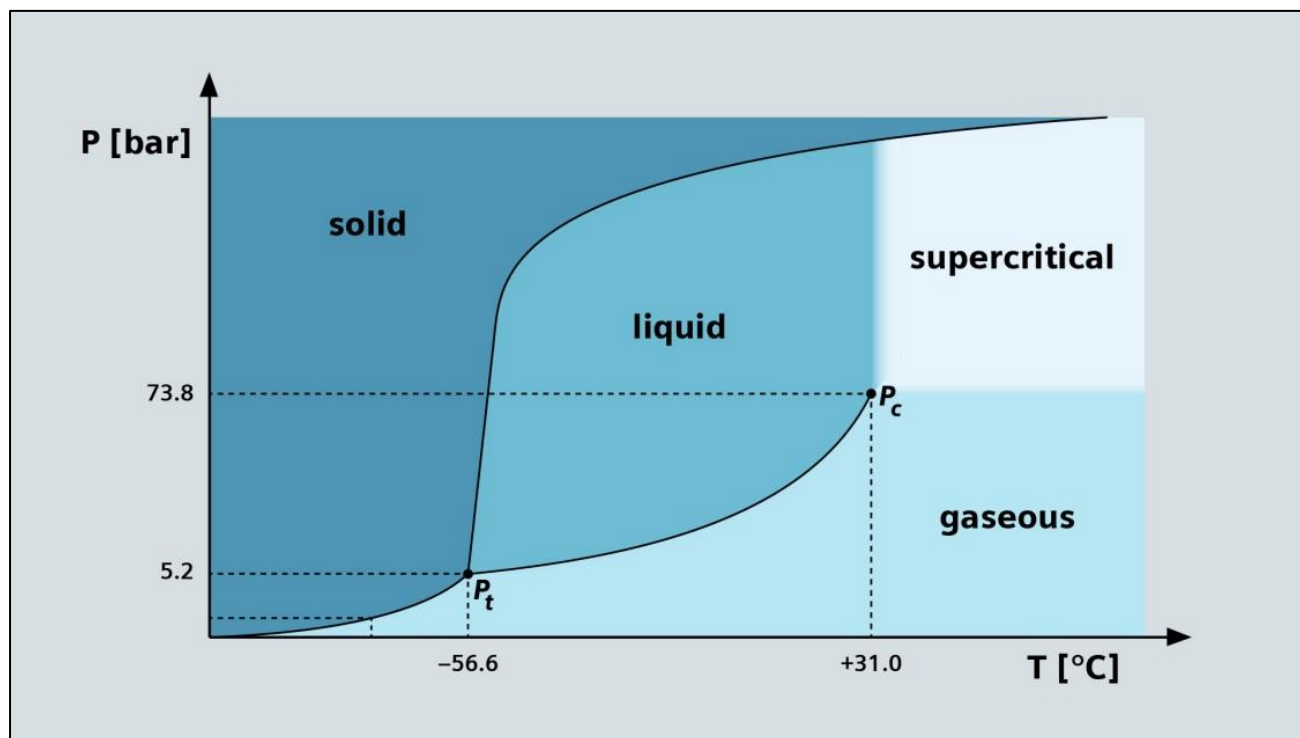
## **2.5 ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΟ $\text{CO}_2$**

Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{s CO}_2$ ) είναι μια ρευστή κατάσταση του διοξειδίου του άνθρακα, στην οποία διατηρείται όταν η θερμοκρασία και η πίεση βρίσκεται πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία και την κρίσιμη πίεσή του. Εάν η θερμοκρασία και η πίεση βρίσκονται στο κρίσιμο σημείο του διοξειδίου του άνθρακα ή πάνω από αυτό, το διοξείδιο του άνθρακα εμφανίζει ιδιότητες στο μέσο μεταξύ αερίου και υγρού. Πιο συγκεκριμένα, συμπεριφέρεται ως υπερκρίσιμο ρευστό πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία του (304,13 K, 31,0 °C) και την κρίσιμη πίεση του (7,3773 MPa, 72,8 atm, 1.070 psi, 73,8 bar), επεκτεινόμενο για να γεμίσει το δοχείο του όπως ένα αέριο αλλά με πυκνότητα όπως αυτή ενός υγρού.



Εικόνα 22. Διάγραμμα φάσεων της πίεσης (MPa) σε σχέση με τη θερμοκρασία (°C) για το  $\text{CO}_2$ .

Στην εικόνα 22 υποδεικνύονται οι περιοχές όπου υπάρχουν η στερεή, υγρή, αέρια και η υπερκρίσιμη φάση. Υποδεικνύεται το κρίσιμο σημείο ή η πίεση και η θερμοκρασία πάνω από την οποία το διοξείδιο του άνθρακα καθίσταται υπερκρίσιμο ρευστό. Υποδεικνύεται το τριπλό σημείο, η πίεση και η θερμοκρασία στην οποία το στερεό, το υγρό και το αέριο συνυπάρχουν και βρίσκονται σε ισορροπία.



Εικόνα 23. Εάν το  $\text{CO}_2$  συμπιεστεί σε πιέσεις που υπερβαίνουν τα 73,8 bar σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 31°C, το αποτέλεσμα είναι μια υπερκρίσιμη κατάσταση με συνοχή μεταξύ υγρού και αερίου.

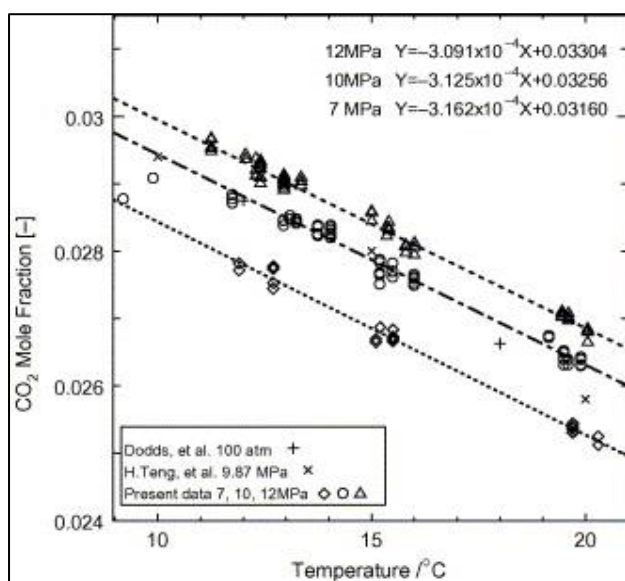
## 2.6 ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

Η διαλυτότητα, μια θεμελιώδης ιδιότητα των ουσιών, αναφέρεται στην ικανότητά τους να διαλύονται σε ένα συγκεκριμένο διαλύτη σχηματίζοντας ένα ομοιογενές διάλυμα. Το φαινόμενο αυτό διέπεται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της διαλυμένης ουσίας και του διαλύτη. Όταν αυτές οι διαμοριακές δυνάμεις είναι ευνοϊκές, τα μόρια της διαλυμένης ουσίας διασκορπίζονται ομοιόμορφα στον διαλύτη, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα σταθερό μίγμα. Παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η πίεση και η φύση των εμπλεκόμενων ουσιών επηρεάζουν τη διαλυτότητα. Ουσίες με παρόμοια πολικότητα τείνουν να διαλύονται η μία στην άλλη, ακολουθώντας την αρχή "όμοια διαλύουν όμοια". Για παράδειγμα, οι μη πολικές ουσίες είναι πιο πιθανό να διαλυθούν σε μη πολικούς διαλύτες. Η έννοια της διαλυτότητας διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο σε διάφορους τομείς, από τη χημεία και τα φαρμακευτικά προϊόντα έως την περιβαλλοντική επιστήμη, καθώς επηρεάζει διαδικασίες όπως η σύνθεση φαρμάκων, οι χημικές αντιδράσεις και η μεταφορά θρεπτικών ουσιών σε βιολογικά συστήματα.

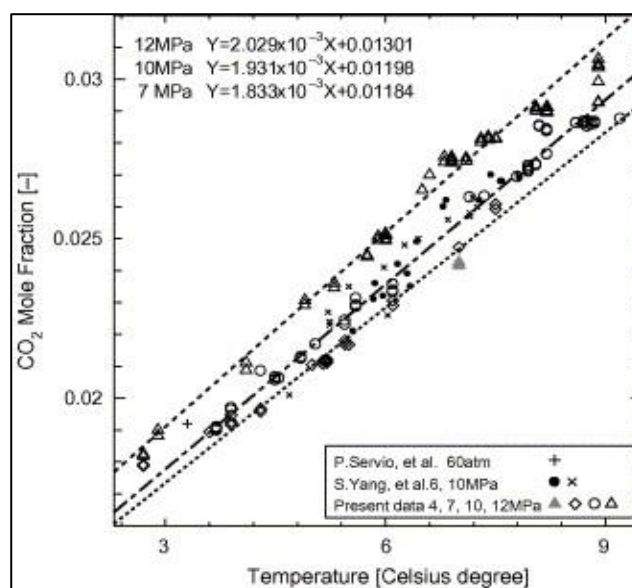
## 2.7 ΜΕΤΡΗΣΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ CO<sub>2</sub> ΣΕ ΚΑΘΑΡΟ ΝΕΡΟ

Οι Someya κ.ά. [138] διερεύνησαν τη διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> σε καθαρό νερό με και χωρίς το σχηματισμό υδριτών σε συνθήκες υψηλής πίεσης, από 7 έως 12 MPa, ενώ η θερμοκρασία κυμαινόταν μεταξύ 2,5-20 °C. Ο υδρίτης CO<sub>2</sub> σχηματίζεται σε θερμοκρασίες κάτω από περίπου 10° C. Οι συγκεντρώσεις των κορεσμένων διαλυμάτων του CO<sub>2</sub> προσδιορίστηκαν από τη διόγκωση του διαλυμένου αερίου. Η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> παρουσία του υδρίτη μειώθηκε καθολικά με τη μείωση της θερμοκρασίας και τη μείωση της πίεσης. Το γεγονός ότι η μετρούμενη διαλυτότητα μειωνόταν με την πτώση της θερμοκρασίας, σε θερμοκρασίες μικρότερες από περίπου 10° C, οφειλόταν στο σχηματισμό των υδριτών του CO<sub>2</sub>.

Στην εικόνα 24 παρουσιάζεται η μετρούμενη διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> στα 7, 10 και 12 MPa και στους 9-20°C. Παρουσιάζονται επίσης ορισμένα μετρούμενα δεδομένα που προέρχονται από άλλους ερευνητές [139,140]. Στην εικόνα 25 παρουσιάζεται η μετρούμενη διαλυτότητα στα 7, 10 και 12 MPa και στους 2,5-10 °C, με δεδομένα που έχουν αναφερθεί προηγουμένως [141,142]. Οι Yang et al. [141] εξήγησαν θεωρητικά ότι η διαλυτότητα αερίων που αφορά την υγρή φάση στους 7,0° C μειώνεται με την αύξηση της πίεσης, στην περίπτωση συνύπαρξης υδριτών και συστήματος. Οι Servio και Englezos [142] ανέφεραν ότι η επίδραση της πίεσης στη διαλυτότητα δεν ήταν ισχυρή. Η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> σε καθαρό νερό σε T > 10° C μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Εικόνα 24. Η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> σε καθαρό νερό στους 9-20 °C. [138-140]



Εικόνα 25. Η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> σε καθαρό νερό με σχηματισμό υδριτών στους 2,5-10 °C [138,141,142].

### **3.1 ΣΚΟΠΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ**

Ο σκοπός του πειράματος είναι η παρατήρηση και η μελέτη του φαινομένου δημιουργίας υδριτών αερίων, με απώτερο σκοπό τη χρήση τους για τον καθαρισμό του βιοαερίου από το CO<sub>2</sub>, έτσι ώστε να είναι αξιοποιήσιμο ως πηγή ενέργειας.

### **3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ P-V-T ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΥΔΡΙΤΩΝ ΑΕΡΙΟΥ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΕΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΦΑΣΕΩΝ**

#### **ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΣΥΣΚΕΥΗΣ PVT ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ**

Ένας αντιδραστήρας υψηλής πίεσης με ανάδευση χρησιμοποιείται για τις πειραματικές μελέτες του σχηματισμού υδριτών CO<sub>2</sub> και της ισορροπίας τριών φάσεων Υδρίτες-Υδατική φάση πλούσια σε νερό-ατμό (H-L<sub>w</sub>-G). Στη συσκευή PVT υψηλής πίεσης διαβιβάζονται σε κάθε πείραμα συγκεκριμένες ποσότητες νερού και ενός φιλοξενούμενου αερίου (καθαρά αέρια ή μείγματα αερίων).

#### **3.2.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ PARR ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΥΔΡΙΤΩΝ ΑΕΡΙΟΥ:**

Η διάταξη σχηματισμού υδριτών αερίων περιλαμβάνει έναν αντιδραστήρα υψηλής πίεσης με ανάδευση, τύπου Parr 4565, από ανοξείδωτο χάλυβα T316, εξοπλισμένο με μοτέρ και μαγνητικό αναδευτήρα με έλικα (magnetic drive) για ανάδευση του περιεχόμενου υγρού (μοντέλο κίνησης A1120HC) Ο αναδευτήρας του αντιδραστήρα συνδέεται μεμονάδα ελέγχου θερμοκρασίας (μοντέλο Parr 4565), που φέρει θερμοστοιχείο τύπου J και έχει ρυθμιζόμενη ταχύτητα του κινητήρα ανάδευσης.

Ο αντιδραστήρας Parr υψηλής πίεσης με ανάδευση περιλαμβάνει δύο βασικά μέρη: ένα ανοξείδωτο κάλυμμα το οποίο φέρει ενσωματωμένη τη διάταξη του μαγνητικού αναδευτήρα και μια κυλινδρική κυψέλη στην οποία εισάγεται το νερό. Το κάλυμμα περιλαμβάνει τρεις στραγγαλιστικές βαλβίδες υψηλής πίεσης, συγκεκριμένα βαλβίδα εισόδου αερίου, βαλβίδα δειγματοληψίας υγρού και βαλβίδα απελευθέρωσης αερίου. Οι δύο πρώτες βαλβίδες ενώνονται μεταξύ τους σε ένα σύνδεσμο, που επικοινωνεί με ειδικό σωλήνα ευρισκόμενου στην κάτω πλευρά του καλύμματος, ο οποίος μετά την εισαγωγή του νερού στην κυψέλη, βρίσκεται εν μέρει βυθισμένος μέσα στη μάζα του νερού. Το αέριο μπορεί να εισαχθεί στην κυψελίδα είτε μέσω της βαλβίδας εισόδου του αερίου, που επικοινωνεί με τον ειδικό σωλήνα, κάτω από την επιφάνεια του περιεχόμενου υγρού και κοντά στον πυθμένα της κυψέλης (οπότε διοχετεύεται στο νερό υπό μορφή φυσαλίδων) είτε μέσω της βαλβίδας εκτόνωσης του αερίου, οπότε εισέρχεται από την κορυφή της κυψέλης, επάνω από την επιφάνεια του υγρού. Το κάλυμμα επίσης περιλαμβάνει ένα έλασμα ασφαλείας (rapture disc) και αναλογικό μανόμετρο (pressure gage) το οποίο παρέχει απευθείας ένδειξη της πίεσης της αέριας φάσης.

### **ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ Parr 4565:**

Διαστάσεις κυλινδρικής κυψελίδας (I.D. x Βάθος): 2,1×2 inches

Εσωτερικός όγκος του κυλίνδρου του κελιού: 100 ml

Μέγιστη πίεση λειτουργίας: 3000 psi (207 bar)

Μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας: 350 C°

Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα υψηλής πίεσης ρυθμίζεται μέσω ψυκτικού λουτρού. Η θερμοκρασία του ψυκτικού λουτρού και αυτή εντός της κυψέλης του αντιδραστήρα μετρώνται με θερμοστοιχεία τύπου J με ακρίβεια  $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$  στο εύρος από  $0^{\circ}\text{C}$  έως  $+200^{\circ}\text{C}$ . Το θερμοστοιχείο μέτρησης της θερμοκρασίας εντός της κυψέλης είναι ενσωματωμένο αεροστεγώς στο κάλυμμα του αντιδραστήρα. Τα αναλογικά σήματα των δύο θερμοστοιχείων οδεύουν σε σύστημα μετατροπής τους σε ψηφιακά σήματα (A/D converter) και ψηφιακής ένδειξης των θερμοκρασιών, τύπου DOSTMANN P655, με έξοδο ψηφιακού σήματος. Τα ψηφιακά σήματα από τον A/D μετατροπέα διαβιβάζονται σε σειριακή θύρα H/Y και τα δεδομένα θερμοκρασίας παρακολουθούνται, καταγράφονται, αποθηκεύονται και ανακτώνται με τη χρήση ειδικού λογισμικού τύπου NI LabVIEW 2013 (32 bit). Η πίεση στο εσωτερικό του αναδευόμενου αντιδραστήρα παρακολουθείται επίσης on-line κατά τη διάρκεια κάθε πειράματος με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μανομέτρου τύπου OMEGA ENGINEERING (μοντέλο PXM4202-6KGI) ακρίβειας 0.01MPa, με εύρος μέτρησης πίεσης 0-6000 psig και έξοδο αναλογικού σήματος 4-20 mA.. Τα αναλογικά σήματα του μανομέτρου οδεύουν σε οκτακάναλη κάρτα μετατροπής A/D (Modbus TCP Module, 16-bit), τύπου ADAM 6017, η οποία διαβιβάζει τα δεδομένα πίεσης στον H/Y μέσω θύρας IP/Ethernet. Το μανόμετρο παίρνει ρεύμα από τροφοδοτικό τύπου PSS-D15B (OMEGA ENGINEERING) με σταθερή τάση +15V/-15V. Ο αντιδραστήρας σχηματισμού υδριτών τροφοδοτείται μέσω εμβολοφόρου κυλίνδρου (PROSERV, του τύπου ProLight Ti-690 64 MB, εσωτερικού όγκου 629 cc και με ανώτερο όριο πίεσης 690 barg), από μια αντλία υψηλής πίεσης και υψηλής ακρίβειας που είναι ικανή για την παροχή ακριβούς ποσότητας νερού και την παρακολούθηση, καταγραφή και αποθήκευση τόσο του παρεχόμενου όγκου νερού όσο και της πίεσης της αέριας φάσης με το χρόνο.

### **ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΘΕΡΜΟΣΤΑΤΗ:**

Ένα ψυκτικό λουτρό (Techne, τύπος RB-5A) χρησιμοποιείται για την ψύξη και τη θερμοστάθμιση του αντιδραστήρα ανάδευσης υψηλής πίεσης του σχηματισμού αερίων υδριτών.

### **ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΑΝΤΛΙΑΣ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ:**

Μια αντλία υψηλής πίεσης συνεχούς ροής, χωρίς παλμούς (μοντέλο VP-6K, Vindum Engineering Inc.) χρησιμοποιείται είτε για την παροχή νερού στην κυψέλη του αντιδραστήρα με επακριβώς ελεγχόμενο ρυθμό ροής και πίεση είτε για την ακριβή παρακολούθηση της πίεσης της αέριας φάσης καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων σχηματισμού υδριτών. Η αντλία επιτρέπει την καταγραφή, αποθήκευση και απόκτηση δεδομένων ρυθμού ροής και πίεσης και, συνεπώς, μπορεί να χρησιμοποιηθεί συμπληρωματικά με τον ηλεκτρονικό μετρητή πίεσης που παρακολουθείται από το σύστημα καταγραφής και απόκτησης δεδομένων NI LabVIEW.

Προδιαγραφές αντλίας υψηλής πίεσης:

Μοντέλο αντλίας: Περιβάλλοντος

Μέγιστη ονομαστική πίεση: 6500 psi

Ελάχιστος ρυθμός ροής: ml/min

Μέγιστος ρυθμός ροής: 54 ml/min

Ακρίβεια πίεσης: +/- της πλήρους κλίμακας

Ακρίβεια ρυθμού ροής και όγκου: +/- 0,1% του σημείου ρύθμισης

Επαναληψιμότητα ρυθμού και όγκου: +/- 0,05% του σημείου ρύθμισης

### **3.2.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΡΥΤ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΥΔΡΙΤΩΝ ΑΕΡΙΟΥ**

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για αυτά τα πειράματα ακολούθησε την πειραματική διάταξη του Ρ. Kastanidis [144]

#### **3.2.2.1 ΣΥΛΛΕΚΤΗΣ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΑΕΡΙΟΥ**

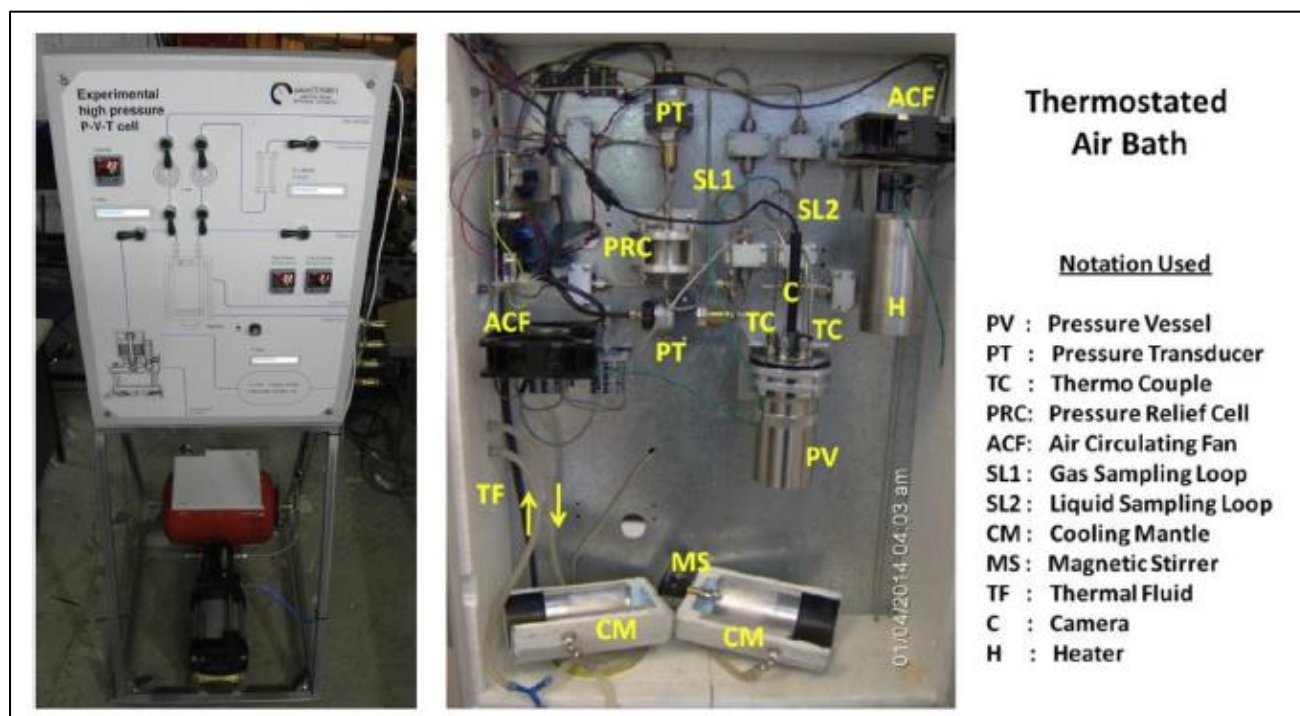
Ο συλλέκτης της συσκευής είναι το σύστημα όπου μπορεί να παρασκευαστεί ένα αέριο μίγμα της επιθυμητής σύνθεσης. Αποτελείται από 4 βαλβίδες περιστροφής (HOKE), ένα δοχείο δεξαμενής (Primary vessel) με όγκο 24 L και μέγιστη πίεση λειτουργίας 1,2 MPa, έναν ηλεκτρονικό μετατροπέα πίεσης (WICA D- 10) για χαμηλές πιέσεις (PT1) έως 2 MPa (με ακρίβεια μέτρησης  $dP = \pm 0,002$  MPa), τη βαλβίδα πιλοτικού αέρα (Swagelok) για τον ενισχυτή αερίου και τον ενισχυτή αερίου (JULY GB25) με λόγο πολλαπλασιασμού πίεσης 20. Μία από τις βαλβίδες εναλλαγής είναι συνδεδεμένη με μια στροβιλομοριακή αντλία (Edwards EXT250) που υποβοηθείται από μια περιστροφική αντλία (Edwards E2M2) και διευκολύνει την εκκένωση του δοχείου δεξαμενής μέχρι πίεση  $10^{-9}$  MPa. Οι 3 πρόσθετες βαλβίδες περιστροφής συνδέονται με τις φιάλες αερίου που είναι εξοπλισμένες με ρυθμιστές πίεσης (Linde) έως 1 MPa. Με τη βοήθεια του μετατροπέα πίεσης μπορεί να

παρασκευαστεί στο πρωτεύον δοχείο μια αέρια φάση γνωστής σύνθεσης που αποτελείται από 1, 2 ή 3 αέρια. Λαμβάνοντας υπόψη τους όγκους του κελιού PVT και του πρωτεύοντος δοχείου, η απαιτούμενη αρχική πίεση του δοχείου ( $P_{fill}$ ) μπορεί να υπολογιστεί σε σχέση με την επιθυμητή πίεση ισορροπίας στο κελί PVT ( $P_{cell}$ ) ως εξής:  $P_{fill} = P_{cell} * 0,0125 + 0,75$  (MPa). Αυτό σημαίνει ότι εάν η επιθυμητή πίεση ισορροπίας είναι 20 MPa, η απαιτούμενη αρχική πίεση στο πρωτογενές δοχείο είναι 1 MPa. Ο ενισχυτής λαμβάνει την πίεση τροφοδοσίας από το δοχείο και έχει τη δυνατότητα να την πολλαπλασιάσει με έναν συντελεστή 20 σε σχέση με την πίεση του πιλοτικού αέρα.

### **3.2.2.2 ΘΕΡΜΟΣΤΑΤΗΜΕΝΟΣ ΘΑΛΑΜΟΣ**

Το κελί PVT, 7 βαλβίδες διαφράγματος υψηλής πίεσης (24 MPa) (Swagelok), 2 πρόσθετοι ηλεκτρονικοί μετατροπείς πίεσης (WICA D- 10), δηλαδή ένας μετατροπέας υψηλής πίεσης (PT2) για πιέσεις στην περιοχή 0 - 20 MPa (με ακρίβεια μέτρησης  $dP = \pm 0,02$  MPa), και έναν μετατροπέα χαμηλής πίεσης (PT3) για πιέσεις στην περιοχή 0 - 1 MPa (με ακρίβεια μέτρησης  $dP = \pm 0,001$  MPa), τους βρόχους δειγματοληψίας αερίου και υγρού (SL) με επακριβώς καθορισμένους όγκους, και ένα κελί εκτόνωσης φιλοξενούνται όλα σε ένα μονωμένο ερμάριο (ντουλάπι) με κυκλοφορία αέρα σταθερής θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία στο ερμάριο ελέγχεται από ελεγκτή θερμοκρασίας PID (Jumo dTRON 316) και μπορεί να διατηρηθεί σε 30 - 40 °C με ακρίβεια μέτρησης  $dT = \pm 0,1$  °C. Μια εικόνα επισκόπησης όλου του εξοπλισμού που βρίσκεται στο εσωτερικό του μονωμένου θαλάμου παρουσιάζεται στη εικόνα 26. Η πρόσβαση σε όλες τις βαλβίδες παρέχεται από τον μπροστινό πίνακα του θαλάμου (βλέπε επίσης εικόνα 26) χωρίς να χρειάζεται να ανοίξει η πόρτα εργασίας που βρίσκεται στην πίσω πλευρά του. Η πόρτα ανοίγει μόνο όταν η κυψέλη PVT πρέπει να αφαιρεθεί για διαδικασίες καθαρισμού ή όταν απαιτείται διαδικασία σέρβις. Υπάρχουν επίσης 4 σύνδεσμοι τροφοδοσίας υψηλής πίεσης τοποθετημένοι στη δεξιά πλευρά του θαλάμου κυκλοφορίας αέρα. Δύο από αυτούς είναι συνδεδεμένοι με τη βαλβίδα δειγματοληψίας αερίου ενός αερίου χρωματογράφου, 6 θυρών (SRI εξοπλισμένο με TCDeFID σε σειρά), για τη διενέργεια της ανάλυσης της αέριας φάσης σε ισορροπία και επίσης της αέριας φάσης που απορροφάται από το υγρό δείγμα σε ισορροπία. Οι άλλοι δύο σύνδεσμοι τροφοδοσίας συνδέονται με το περίβλημα ελέγχου της θερμοκρασίας (μανδύας ψύξης), το οποίο είναι σταθερά τοποθετημένο γύρω από την κελί PVT. Το περίβλημα θερμοστάτησης είναι ένα δοχείο διπλού τοιχώματος που δέχεται θερμικό υγρό (Julabo Thermal G) από ένα σύστημα ψυκτικού λουτρού/αντλίας θέρμανσης (Julabo F32), μέσω των συνδέσμων τροφοδοσίας. Με αυτόν τον τρόπο, η θερμοκρασία της κυψέλης PVT μπορεί να ελέγχεται με ακρίβεια εντός του εύρους 268 - 308 K με μέγιστη απόκλιση  $\pm 0,01$  K. Το περίβλημα μπορεί εύκολα να αποσυναρμολογηθεί από το κελί PVT όταν αυτό πρέπει να αφαιρεθεί για λόγους καθαρισμού. Στο κάτω μέρος του περιβλήματος υπάρχει

ένας μαγνητικός αναδευτήρας. Ο αναδευτήρας διευκολύνει την περιστροφή ενός μαγνήτη ο οποίος είναι τοποθετημένος στο κάτω μέρος του κελιού PVT για την ενίσχυση της ανάμιξης,



Εικόνα 26. Εξωτερική και εσωτερική απεικόνιση αντιδραστήρα PVT [144]

### 3.2.2.3 ΚΕΛΙ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ

Το κελί PVT υψηλής πίεσης, το οποίο έχει όγκο 325 mL, είναι κατασκευασμένο από ειδικό κράμα (Alloy 20) και μπορεί να αντέξει πιέσεις έως και 25 MPa. Αποτελείται από το καπάκι και το δοχείο που μπορούν εύκολα να διαχωριστούν μεταξύ τους. Το καπάκι είναι σταθερά τοποθετημένο στο κιβώτιο του λουτρού αέρα και φέρει πάνω του τα ακόλουθα πέντε στοιχεία:

- 1) Δύο γραμμές τροφοδοσίας, καθε μια από τις οποίες έχει τοποθετημένο ένα θερμοστοιχείο τύπου K (NiCr - NiK) για την παρακολούθηση της θερμοκρασίας της αέριας και της υγρής φάσης στο εσωτερικό του κελιού. Τα θερμοστοιχεία έχουν ακρίβεια μέτρησης  $dT = \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- 2) Δύο πρόσθετες γραμμές τροφοδοσίας που ενώνουν την αέρια και την υγρή φάση στο εσωτερικό του δοχείου με τις βαλβίδες και τους βρόχους δειγματοληψίας αερίου και υγρού.
- 3) Μια οπή όπου είναι τοποθετημένη μια εξωτερική κάμερα που παρέχει ψηφιοποιημένη εικόνα της διεπιφάνειας αερίου/υγρού κατά τη διάρκεια του πειράματος. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μπορούν να λαμβάνονται εικόνες και βίντεο από το εσωτερικό του κελιού που επιτρέπουν την παρατήρηση της διαδικασίας σχηματισμού και διάσπασης των υδριτών.



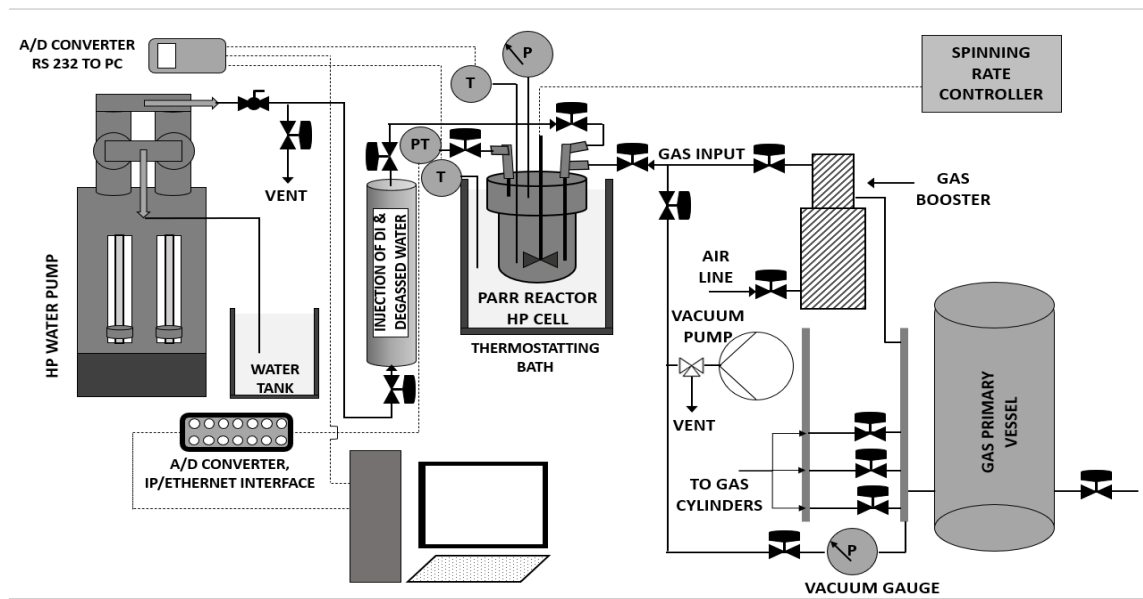
#### **3.2.2.4 ΚΕΛΙ ΕΚΤΩΝΩΣΗΣ ΠΙΕΣΗΣ**

Ένα κελί εκτόνωσης πίεσης με όγκο  $61,85 \pm 0,14$  mL, που προέκυψε από τη μέση τιμή τεσσάρων διαφορετικών τιτλοδοτήσεων σε διαφορετικές αρχικές πιέσεις, εξοπλισμένη με μετατροπέα χαμηλής πίεσης (PT3) για πιέσεις στην περιοχή 0 - 1 MPa (με ακρίβεια μέτρησης  $dP = \pm 0,001$  MPa) βρίσκεται ακριβώς μετά το βρόχο δειγματοληψίας υγρού. Οι τιτλοδοτήσεις τόσο του κελιού εκτόνωσης πίεσης όσο και των βρόχων δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκαν μέσω εισπίεσης ηλίου από γνωστό όγκο. Το κελί διευκολύνει την ανάμιξη του υγρού δείγματος (δηλαδή του υγρού με το διαλυμένο αέριο) και επιτρέπει την εκρόφηση του απορροφημένου αερίου και την επίτευξη ισορροπίας μεταξύ της αέριας και της υγρής φάσης. Γνωρίζοντας ακριβώς τον τελικό όγκο (βρόχος δειγματοληψίας + κελί εκτόνωσης πίεσης) όπου αναβλύζει το υγρό δείγμα και διαβάζοντας την πίεση και τη θερμοκρασία του θαλάμου, είναι δυνατόν να υπολογιστεί η συνολική ποσότητα αερίου που απορροφήθηκε στην υγρή φάση. Περαιτέρω, με τη διενέργεια ανάλυσης με αέρια χρωματογραφία (GC) της εκροφημένης αέριας φάσης είναι δυνατόν να υπολογιστεί η ποσότητα κάθε συστατικού ενός μίγματος αερίων που απορροφήθηκε στην υγρή φάση.

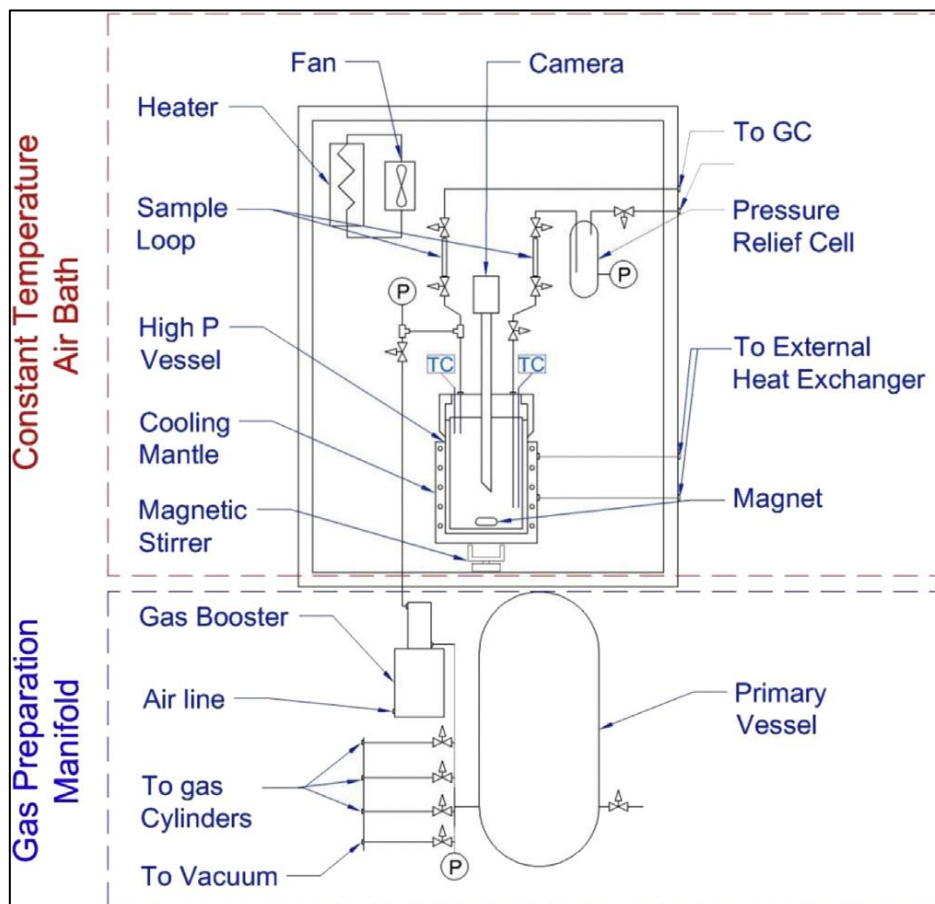
#### **3.2.2.5 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΓΡΑΦΙΚΑ**

Ο μπροστινός πίνακας του θερμοστατούμενου θαλάμου περιέχει 3 ψηφιακούς δείκτες/ελεγκτές θερμοκρασίας (Jumo), όπου παρακολουθείται η θερμοκρασία του θαλάμου, καθώς και η θερμοκρασία της αέριας και της υγρής φάσης στο εσωτερικό του κελιού PVT. Ο πίνακας περιέχει επίσης ψηφιακούς δείκτες για τις ενδείξεις πίεσης των 3 μετατροπέων πίεσης που βρίσκονται στο κελί PVT υψηλής πίεσης, στο κελί εκτόνωσης πίεσης υγρής φάσης και στο πρωτογενές δοχείο στον συλλέκτη προετοιμασίας αερίου. Οι ενδείξεις των δύο θερμοστοιχείων που βρίσκονται στο εσωτερικό του κελιού PVT, καθώς και εκείνες των μετατροπέων πίεσης του κελιού PVT και του κελιού εκτόνωσης λαμβάνονται επίσης και αποθηκεύονται στη μονάδα συλλογής δεδομένων (DAU) με τη χρήση μιας εφαρμογής εικονικού οργάνου που αναπτύχθηκε σε περιβάλλον Labview. Η επικοινωνία πραγματοποιείται μέσω διεπαφής RSe232.

### 3.2.3 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ



Εικόνα 27. Πειραματική διάταξη αντιδραστήρα PARR



Εικόνα 28. Πειραματική διάταξη PVT αντιδραστήρα [144]

### **3.3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ**

#### **3.3.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΘΕΩΡΗΤΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΑΚΡΙΒΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ**

Για ένα σύστημα αερίου/υγρού διαλύτη και δεδομένη θερμοκρασία, ο συντελεστής Henry εκφράζει τη διαλυτότητα του αερίου και ορίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$H_{21} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{y_i f_i}{x_i} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{y_i \hat{\phi}_i P}{x_i} \quad (\text{Εξ.1})$$

όπου

$x_i$ : μοριακό κλάσμα του αερίου συστατικού  $i$  στην υγρή φάση,

$y_i$ : μοριακό κλάσμα του συστατικού  $i$  στην αέρια φάση,

$f_i$ : πτητικότητα του συστατικού  $i$  στην αέρια φάση,

$\phi_i$ : ο συντελεστής πτητικότητας του συστατικού  $i$  στην αέρια φάση,

$P$ : η ολική πίεση.

Το γινόμενο  $y_i \cdot P$  είναι η μερική πίεση ( $P_i$ ) του συστατικού  $i$  (εν προκειμένω του  $\text{CO}_2$ ) στην αέρια φάση και  $f_i = \phi_i \cdot P_i$ .

Η εξίσωση Εξ. (2) εκφράζει ότι στην περιοχή πολύ χαμηλών πιέσεων ισορροπίας, όπου  $\phi_i \rightarrow 1$  και  $f_i \approx P_i$ , το μοριακό κλάσμα του αερίου στην υγρή φάση εξαρτάται γραμμικά από τη μερική πίεση του αερίου, δηλαδή  $x_i = P_i/H_{21} = y_i \cdot P/H_{21}$ .

Οι J. Carroll et al. [124] πραγματοποίησαν μια ενδελεχή επισκόπηση της ερευνητικής βιβλιογραφίας αναφορικά με τη διαλυτοποίηση  $\text{CO}_2$  στο νερό και βρήκαν περίπου 80 πειραματικές μελέτες οι οποίες ανέφεραν δεδομένα ισορροπίας σε συστήματα  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ , σε πιέσεις χαμηλότερες από 1 MPa. Οι συγγραφείς ανέπτυξαν ένα μοντέλο που βασίζεται στο νόμο του Henry προκειμένου να συσχετίσουν τα δεδομένα σε σχετικά χαμηλές πιέσεις ισορροπίας μέχρι 1 MPa. Το μοντέλο που αναπτύχθηκε συσχετίζει τις τιμές του συντελεστή Henry (εκφραζόμενες ως προς μοριακό κλάσμα) ως ακολούθως:

$$\ln H_{21} = -6.8346 + 1.2817 \times 10^4/T - 3.7668 \times 10^6/T^2 + 2.997 \times 10^8/T^3 \quad (\text{Εξ.2})$$

όπου  $H_{12}$  είναι ο συντελεστής Henry του συστήματος  $\text{H}_2\text{O}$  (διαλύτης, συστατικό 1) –  $\text{CO}_2$  (διαλυμένη ουσία, συστατικό 2), σε MPa/(mole fraction) και  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία.

Η συσχέτιση είναι έγκυρη για την περιοχή θερμοκρασιών  $273 < T < 433 \text{ K}$  ( $0 < t < 160^\circ\text{C}$ ). Τυχόν πειραματικά δεδομένα που παρέκκλιναν σημαντικά από αυτό το μοντέλο σημειώθηκαν δεόντως.

Τα πειραματικά δεδομένα διαλυτότητας χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των τιμών του συντελεστή Henry, ώστε να καταστεί δυνατόν να συγκριθούν μεταξύ τους και να συσχετισθούν. Ως αποτέλεσμα προέκυψε η παραπάνω προτεινόμενη εξίσωση για τον υπολογισμό του συντελεστή Henry ως συνάρτηση της απόλυτης θερμοκρασίας.

Η προϋπόθεση για την ισορροπία φάσης σε ένα κλειστό σύστημα είναι ότι κάθε συστατικό πρέπει να έχει το ίδιο χημικό δυναμικό σε όλες τις φάσεις. Ισοδύναμα, εξ ορισμού, οι πτητικότητες κάθε συστατικού πρέπει επίσης να είναι οι ίδιες σε όλες τις φάσεις. Από αυτό το σημείο εκκίνησης, μια προσέγγιση για την περιγραφή της ισορροπίας ατμού-υγρού είναι το λεγόμενο μοντέλο δύο υγρών, επειδή χρησιμοποιούνται διαφορετικές πρότυπες καταστάσεις για τις φάσεις ατμού και υγρού. Η ισότητα των τιμών πτητικότητας μπορεί να εκφραστεί ως προς τους συντελεστές ενεργότητας και πτητικότητας:

$$\gamma_i x_i f_i^0 = y_i P \widehat{\phi}_i \quad [i = 1, 2] \quad (\text{Εξ.3})$$

όπου  $\gamma_i$  είναι ο συντελεστής ενεργότητας,  $x_i$ : το μοριακό κλάσμα του συστατικού  $i$  στο υγρό,  $f_i^0$ : η πτητικότητα αναφοράς του συστατικού  $i$  στην υγρή φάση,  $y_i$ : μοριακό κλάσμα του συστατικού  $i$  στην αέρια φάση,  $P$ : η ολική πίεση και  $\widehat{\phi}_i$ : ο συντελεστής πτητικότητας του συστατικού  $i$  στην αέρια φάση. Υπενθυμίζεται ότι το  $i = 1$  αντιστοιχεί στον υγρό διαλύτη και το  $i = 2$  στο αέριο συστατικό.

Οι J. Carroll και A. Mather [124] χρησιμοποίησαν για την περίπτωση συστημάτων αερίου σε υγρό διαλύτη, τον τροποποιημένο νόμο του Henry για τη διαλυμένη ουσία (πτητικότητα αναφοράς με βάση τη σταθερά Henry) και τον τροποποιημένο νόμο του Raoult για τον διαλύτη (πτητικότητα αναφοράς με βάση την πίεση ατμών καθαρού συστατικού). Κατά συνέπεια, η Εξ. (3) για το διαλύτη έλαβε την ακόλουθη μορφή:

$$\gamma_1 x_1 P_1^0 \exp(v_1 [P - P_1^0]/RT) = y_1 P \widehat{\phi}_1 \quad (\text{Εξ.4})$$

όπου  $P_1^0$  είναι η πίεση ατμών του καθαρού διαλύτη και ο εκθετικός όρος είναι ο παράγοντας Poynting,  $v_i$  είναι ο μοριακός όγκος του διαλύτη,  $R$  είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων και  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία. Ο παράγοντας Poynting εκφράζει την επίδραση της πίεσης στην πτητικότητα αναφοράς. Για το διαλυμένο αέριο ισχύει η ακόλουθη σχέση:

$$\gamma_2 x_2 H_{21} \exp(v_{m,2}^\infty [P - P_1^0]/RT) = y_2 P \widehat{\phi}_2 \quad (\text{Εξ.5})$$

όπου  $H_{21}$  ο συντελεστής Henry και  $v_{m,2}^\infty$  ο μερικός μοριακός όγκος του διαλυμένου αερίου σε άπειρη αραιώση. Κατά την παραγωγή των Εξ. (4) και Εξ. (5) έχει υποτεθεί ότι οι μοριακοί όγκοι  $v_1$  και  $v_{m,2}^\infty$  είναι ανεξάρτητοι της πίεσης. Αυτή η θεωρία περιγραφής της ισορροπίας ατμού-υγρού υποθέτει για

τους συντελεστές ενεργότητας ότι στο όριο  $x_1 \rightarrow 1$  (καθαρός διαλύτης), οι συντελεστές  $\gamma_1$  και  $\gamma_2$  προσεγγίζουν τη μονάδα.

Από την ανάλυση που πραγματοποιήσαν οι J. Carroll και A. Mather [125] στα δεδομένα πειραμάτων ρόφησης  $H_2S$  σε νερό σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων καταδείχτηκε ότι, για πιέσεις μικρότερες από 1 MPa και θερμοκρασίες μεταξύ  $0^\circ C$  και  $90^\circ C$ , οι συντελεστές ενεργότητας και οι παράγοντες Poynting είναι ίσοι με τη μονάδα (ή τουλάχιστον το γινόμενο των δύο παραμέτρων είναι ίσο με τη μονάδα). Κατά συνέπεια, οι Εξ. (4) και (5) ανάγονται στις παρακάτω σχέσεις:

$$x_1 P_1^0 = y_1 P \widehat{\varphi}_1 \quad (\text{Εξ.6})$$

$$x_2 H_{21} = y_2 P \widehat{\varphi}_2 \quad (\text{Εξ.7})$$

Εάν υποθεθεί περεταίρω ότι ο συντελεστής πτητικότητας  $\varphi_i \approx 1$  τότε η Εξ. (6) ανάγεται στο νόμο του Raoult και η Εξ. (7) στο νόμο του Henry (βλ. Εξ. (1)).

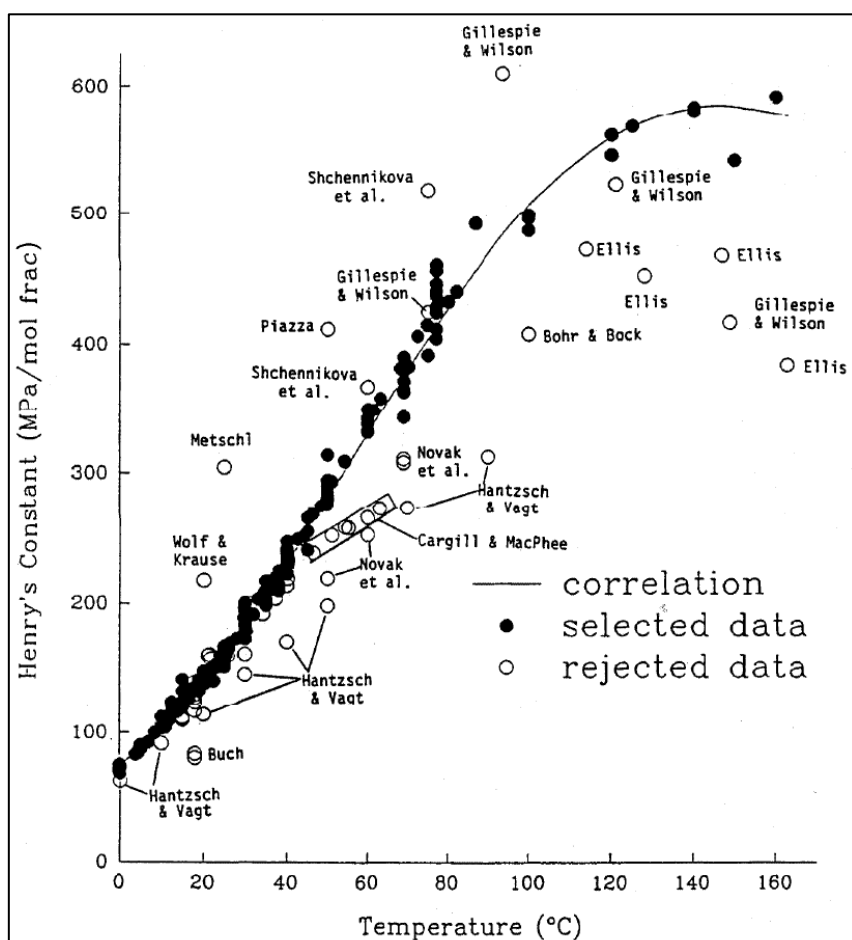
Η μέγιστη ολική πίεση όπου ελήφθησαν τα βιβλιογραφικά πειραματικά δεδομένα για την παραγωγή της Εξ. (2) στην εργασία των J. Carroll et al. [124] περιορίστηκε περίπου στο 1 MPa επειδή το μοντέλο που ανέπτυξαν παραβλέπει την απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά της υγρής φάσης, η οποία σε πιέσεις μεγαλύτερες από 1 MPa αρχίζει να γίνεται σημαντική. Σε υψηλότερες πιέσεις, η διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνεται σε σημείο που οι συντελεστές ενεργότητας δεν μπορούν πλέον να αγνοηθούν. Επίσης, σε πιέσεις πάνω από 1 MPa, η διόρθωση Poynting (η επίδραση της πίεσης στην πτητικότητα αναφοράς) γίνεται σημαντική. Το σφάλμα που προκύπτει από την παραμέληση του παράγοντα Poynting σε πίεση 1 MPa είναι κατ' εκτίμηση περίπου 1 %. Αυτό το σφάλμα συνεχίζει να αυξάνεται με περεταίρω αύξηση της πίεσης.

Κατά την εφαρμογή του μοντέλου των J. Carroll et al., για το σύστημα  $CO_2/H_2O$ , οι τιμές της τάσης ατμών του νερού ελήφθησαν από τους Haar et al. [126]. Οι τιμές του συντελεστή πτητικότητας για ένα συστατικό αέριου μείγματος υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong [127]. Για κάθε πειραματικό σημείο πίεσης, θερμοκρασίας και διαλυτότητας χρησιμοποιήθηκε μια μέθοδος διαδοχικών προσεγγίσεων (iterative method) προκειμένου να υπολογιστούν οι τιμές του συντελεστή Henry και της σύστασης της αέριας φάσης. Από τις διάφορες ερευνητικές εργασίες της βιβλιογραφίας, όλα τα λαμβανόμενα δεδομένα διαλυτότητας, σε ό,τι μονάδες και αν είχαν παρατεθεί, μετατράπηκαν σε μοριακά κλάσματα. Οι τιμές των σταθερών Henry που υπολογίστηκαν από τα πειραματικά δεδομένα συσχετίστηκαν χρησιμοποιώντας πολυωνυμική συνάρτηση με όρους αντίστροφης θερμοκρασίας.

$$\ln H_{21} = \sum_{i=0}^N A_i (1000/T)^i \quad (\text{Εξ.8})$$

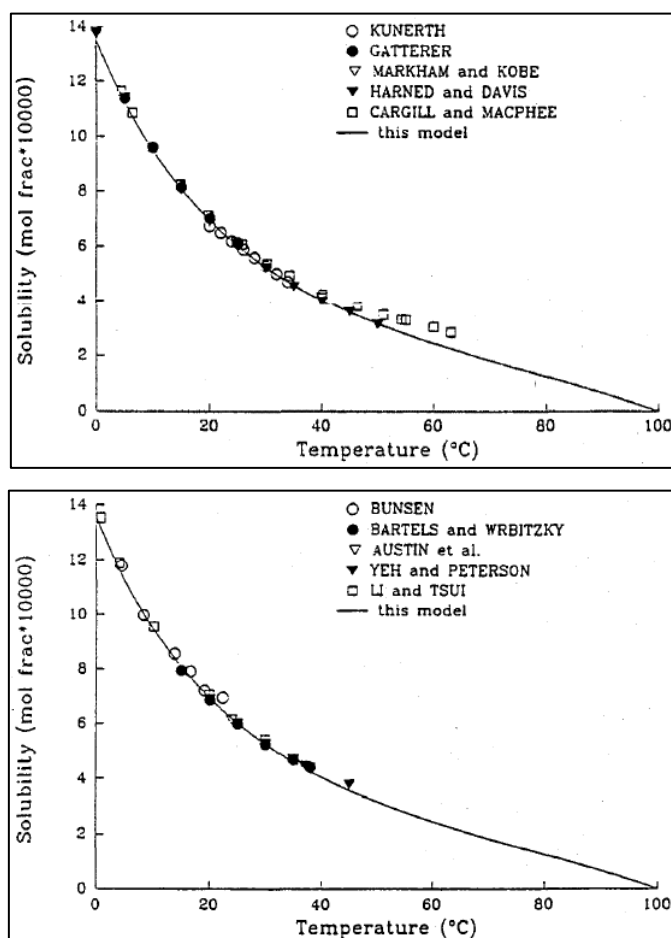
Αρχικά εφαρμόστηκε η μέθοδος της ανάλυσης παλινδρόμησης ελαχίστων τετραγώνων (least squares regression) σε όλες τις υπολογισμένες σταθερές Henry. Τέσσερις όροι (N=3) ήταν αρκετοί για ακριβή προσαρμογή (fit) στις τιμές των σταθερών Henry. Γενικά, οι τιμές που απέκλιναν σημαντικά από την ανάλυση παλινδρόμησης (εάν η μέση τιμή σφάλματος ήταν μεγαλύτερη από 5%) απορρίπτονταν και πραγματοποιούνταν επόμενη παλινδρόμηση ελαχίστων τετραγώνων. Μετά τη δεύτερη παλινδρόμηση η Εξ. (8) μετατράπηκε στην Εξ. (2) που έχει παρατεθεί προηγουμένως.

Οι υπολογιζόμενες σταθερές Henry απεικονίζονται στην εικόνα 29. Σε αυτό το σχήμα γίνεται διάκριση μεταξύ εκείνων των τιμών που θεωρήθηκαν αποδεκτές και εκείνων που δεν ήταν. Δεδομένου ότι υπάρχουν πολλά σημεία, δεν έγινε προσπάθεια να υποδειχθεί η πηγή όλων των δεδομένων. Ωστόσο, έχουν εντοπιστεί μερικά από τα πιο φτωχά δεδομένα. Όπως αναμένονταν για τη διαλυτότητα ενός αερίου στο νερό, η σταθερά Henry διέρχεται από ένα μέγιστο. Από την Εξ. (2) η θερμοκρασία του μεγίστου εντοπίζεται στους 148°C.



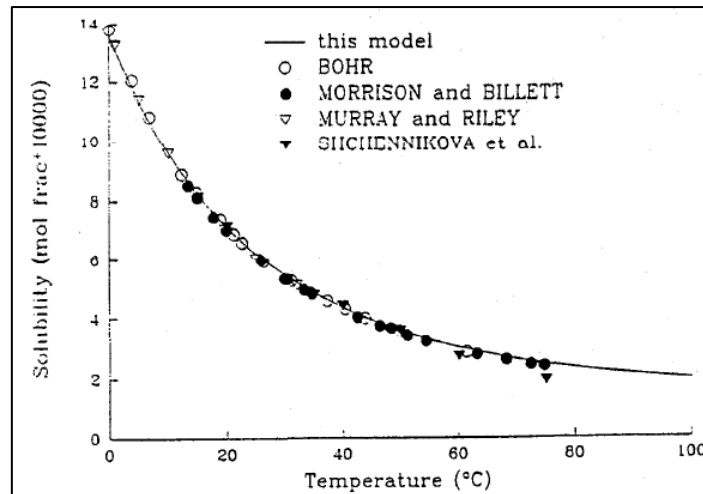
Εικόνα 29. Υπολογιζόμενες τιμές συντελεστή Henry για το σύστημα  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  με βάση πειραματικές τιμές διαλυτότητας από τη βιβλιογραφία και προσαρμογή καμπύλης (fitting).

Το μοντέλο των J. Carroll et al. [124] εφαρμόστηκε και για τον υπολογισμό της διαλυτότητας (solubility) του  $\text{CO}_2$  στο νερό. Σε δεδομένη θερμοκρασία και πίεση, η σταθερά Henry υπολογίστηκε από την Εξ. (2), η τάση ατμών του νερού από τους Haar et al. (1984) και οι συντελεστές πτητικότητας από την EoS Redlich-Kwong. Χρησιμοποιώντας μια διαδικασία διαδοχικών προσεγγίσεων, οι Εξ. (6) και (7) επιλύονται ως προς τη σύσταση της υγρής και της αέριας φάσης ( $x_1$ ,  $x_2$ ,  $y_1$  και  $y_2$ ). Η εικόνα 30 παρουσιάζει τις τιμές διαλυτότητας του  $\text{CO}_2$  για ολική πίεση 101.325 kPa, με πειραματικά δεδομένα από 10 δημοσιευμένες εργασίες.



Εικόνα 30. Η διαλυτότητα του  $\text{CO}_2$  στο νερό υπό ολική πίεση 101.325 kPa.

Η εικόνα 30 παρουσιάζει τη διαλυτότητα του  $\text{CO}_2$  για μερική πίεση του αερίου 101.325 kPa. Στο διάγραμμα περιλαμβάνονται πειραματικά δεδομένα από πηγές στη βιβλιογραφία. Ο υπολογισμός της διαλυτότητας του  $\text{CO}_2$  για μερική πίεση 101.325 kPa απαιτεί ένα δεύτερο κύκλο διαδοχικών προσεγγίσεων (iterative loop). Κατά βάση, η διαλυτότητα υπολογίστηκε όπως και στην περίπτωση της εικόνας 30, με τη διαφορά ότι εδώ η προσαρμογή της πίεσης έλαβε χώρα μέχρι το γινόμενο  $y_2 \cdot P$  να γίνει ίσο με 101.325 kPa. Γενικά, η συμφωνία μεταξύ του μοντέλου και των πειραματικών τιμών είναι καλή.



Εικόνα 31. Η διαλυτότητα του  $\text{CO}_2$  στο νερό υπό μερική πίεση  $\text{CO}_2$  ίση με 101.325 kPa

Από τις εικόνες 30 και 31 προκύπτει ότι υπάρχει σαφώς κάποια διαφορά μεταξύ της υπολογιζόμενης διαλυτότητας σε ολική πίεση 101,325 kPa και αυτής για μερική πίεση  $\text{CO}_2$  101,325 kPa. Σε χαμηλή θερμοκρασία αυτή η διαφορά είναι μικρή γιατί η τάση ατμών του νερού είναι πολύ μικρή σε αυτές τις θερμοκρασίες. Ωστόσο, η διαφορά στις διαλυτότητες αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στους 25°C η διαφορά είναι 3,2%, στους 50°C είναι 13,8% και στους 75°C είναι 61,2%. Σε 100°C και ολική πίεση 101,325 kPa η διαλυτότητα είναι, εξ ορισμού, μηδέν. Πάνω από 100°C και ολική πίεση 101.325 kPa υπάρχει μόνο φάση ατμών. Ωστόσο, σε μερικές πιέσεις 101,325 kPa η διαλυτότητα τείνει να σταθεροποιηθεί (περίπου 0,02 mol%) σε θερμοκρασίες πάνω από 100°C. Όπως σημειώθηκε προηγουμένως (εικόνα 29), η συσχέτιση των συντελεστών Henry εμφανίζει ένα μέγιστο στους 148°C ενώ η καμπύλη διαλυτότητας έχει ένα πολύ ρηχό ελάχιστο στους 149°C.

Στην περιοχή θερμοκρασιών από 130 έως 160°C η υπολογιζόμενη διαλυτότητα μεταβάλλεται κατά λιγότερο από 2%. Ο λόγος για τον οποίο η ελάχιστη διαλυτότητα και η μέγιστη τιμή σταθεράς Henry δεν αντιστοιχούν ακριβώς είναι αποτέλεσμα της επίδρασης της πτητικότητας του  $\text{CO}_2$  στην αέρια φάση, η οποία είναι διαφορετική όταν η μερική πίεση είναι 101,325 kPa από ότι όταν το αέριο είναι σε άπειρη αραίωση.

Η εικόνα 34 δείχνει την επίδραση της πίεσης καθώς και της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα. Οκτώ ισόθερμες από 0 έως 80°C περιέχονται σε αυτό το λογαριθμικό διάγραμμα, που περιλαμβάνει πειραματικά δεδομένα από πέντε πηγές. Αν και υπάρχει κάποια διασπορά, το μοντέλο ταιριάζει καλά με τα πειραματικά δεδομένα. Η διαλυτότητα του  $\text{CO}_2$  στο νερό (mole fraction) για διάφορες τιμές ολικής πίεσης και μερικής πίεσης του αερίου παρατίθενται στις εικόνες 32 και 33. Οι τιμές της διαλυτότητας έχουν προκύψει από εφαρμογή της Εξ. (2).

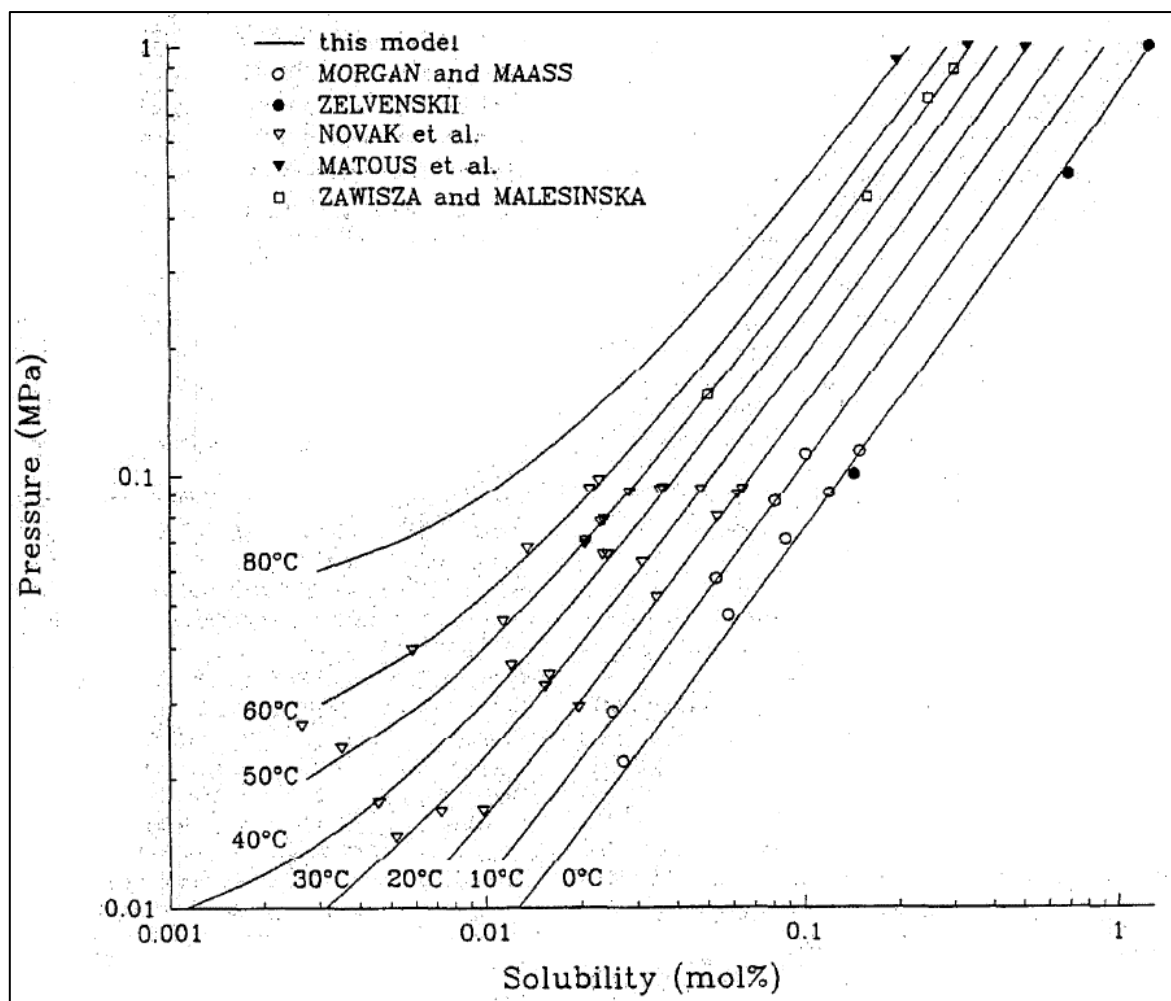


Temperature (°C)	Solubility of CO in water at various total pressures (Solubility in mole fraction $\times 1000$ , pressure in kPa)					
	50	101.325	200	500	750	1000
0	0.670	1.362	2.68	6.58	9.72	12.75
10	0.479	0.962	1.90	4.68	6.93	9.11
20	0.340	0.704	1.398	3.47	5.14	6.77
25	0.291	0.609	1.216	3.02	4.49	5.92
30	0.251	0.531	1.065	2.66	3.95	5.22
40	0.186	0.409	0.835	2.11	3.14	4.16
50	0.135	0.319	0.669	1.72	2.57	3.41
60	0.091	0.247	0.544	1.435	2.16	2.88
70	0.047	0.185	0.444	1.220	1.86	2.48
80	0.006	0.127	0.357	1.050	1.62	2.18
90	...	0.067	0.277	0.908	1.426	1.94
100	...	...	0.195	0.782	1.265	1.74
110	...	...	0.106	0.662	1.119	1.57
120	...	...	0.003	0.537	0.977	1.412
130	...	...	...	0.400	0.828	1.253
140	...	...	...	0.238	0.662	1.083
150	...	...	...	0.042	0.466	0.887
160	...	...	...	...	0.277	0.653

Εικόνα 32. Υπολογισμένες τιμές διαλυτότητας του  $\text{CO}_2$  στο νερό για διάφορες τιμές ολικής πίεσης

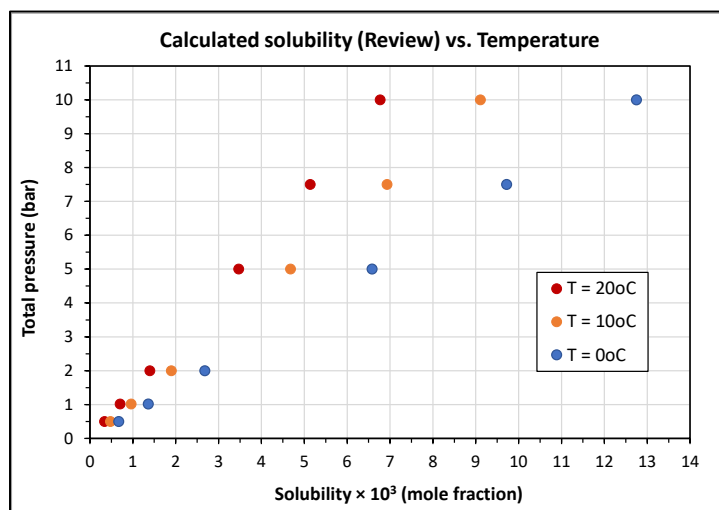
Temperature (°C)	Solubility of CO in water at various partial pressures (Solubility in mole fraction $\times 1000$ , pressure in kPa)			
	50	101.325	200	500
0	0.671	1.355	2.66	6.52
10	0.477	0.963	1.89	4.65
20	0.353	0.713	1.400	3.45
25	0.308	0.622	1.223	3.01
30	0.271	0.548	1.077	2.66
40	0.216	0.437	0.858	2.12
50	0.178	0.359	0.706	1.75
60	0.150	0.304	0.598	1.480
70	0.131	0.264	0.520	1.288
80	0.116	0.236	0.463	1.148
90	0.106	0.214	0.422	1.046
100	0.098	0.199	0.391	0.971
110	0.093	0.188	0.370	0.917
120	0.089	0.180	0.354	0.880
130	0.086	0.175	0.345	0.856
140	0.085	0.172	0.339	0.844
150	0.085	0.172	0.338	0.841
160	0.085	0.173	0.340	0.846

Εικόνα 33. Υπολογισμένες τιμές διαλυτότητας του  $\text{CO}_2$  στο νερό για διάφορες τιμές μερικής πίεσης  $\text{CO}_2$  στην αέρια φάση.

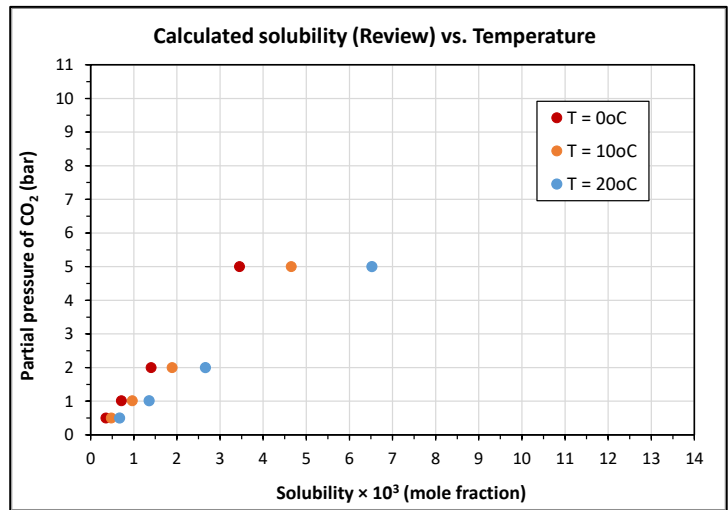


Εικόνα 34. Η διαλυτότητα του  $\text{CO}_2$  στο νερό υπό μερική πίεση  $\text{CO}_2$  ίση με 101.325 kPa.

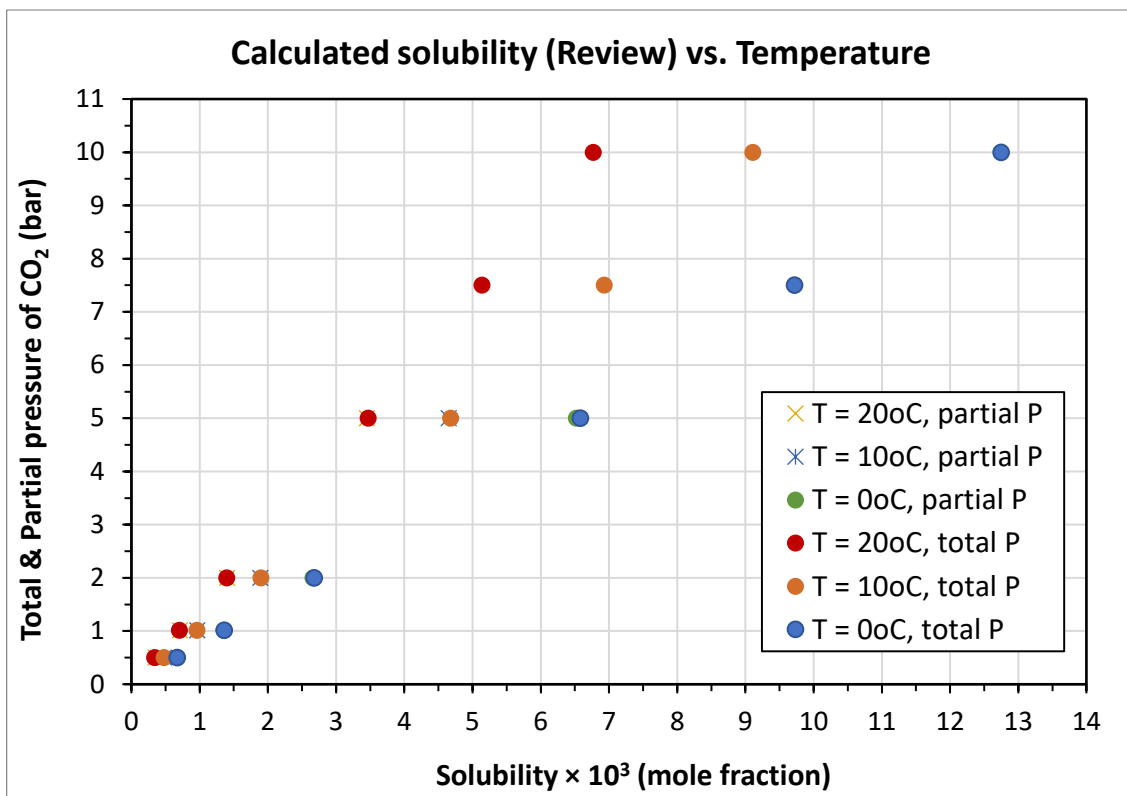
Με βάση τα δεδομένα των εικόνων 32 και 33, για τις θερμοκρασίες των 0, 10 και 20°C κατασκευάστηκαν τα παρακάτω διαγράμματα :



Εικόνα 35. Υπολογισμένες τιμές διαλυτότητας του  $\text{CO}_2$  στο νερό για διάφορες τιμές ολικής πίεσης



Εικόνα 36. Υπολογισμένες τιμές διαλυτότητας του  $\text{CO}_2$  στο νερό για διάφορες μερικής πίεσης  $\text{CO}_2$  στην αέρια φάση.



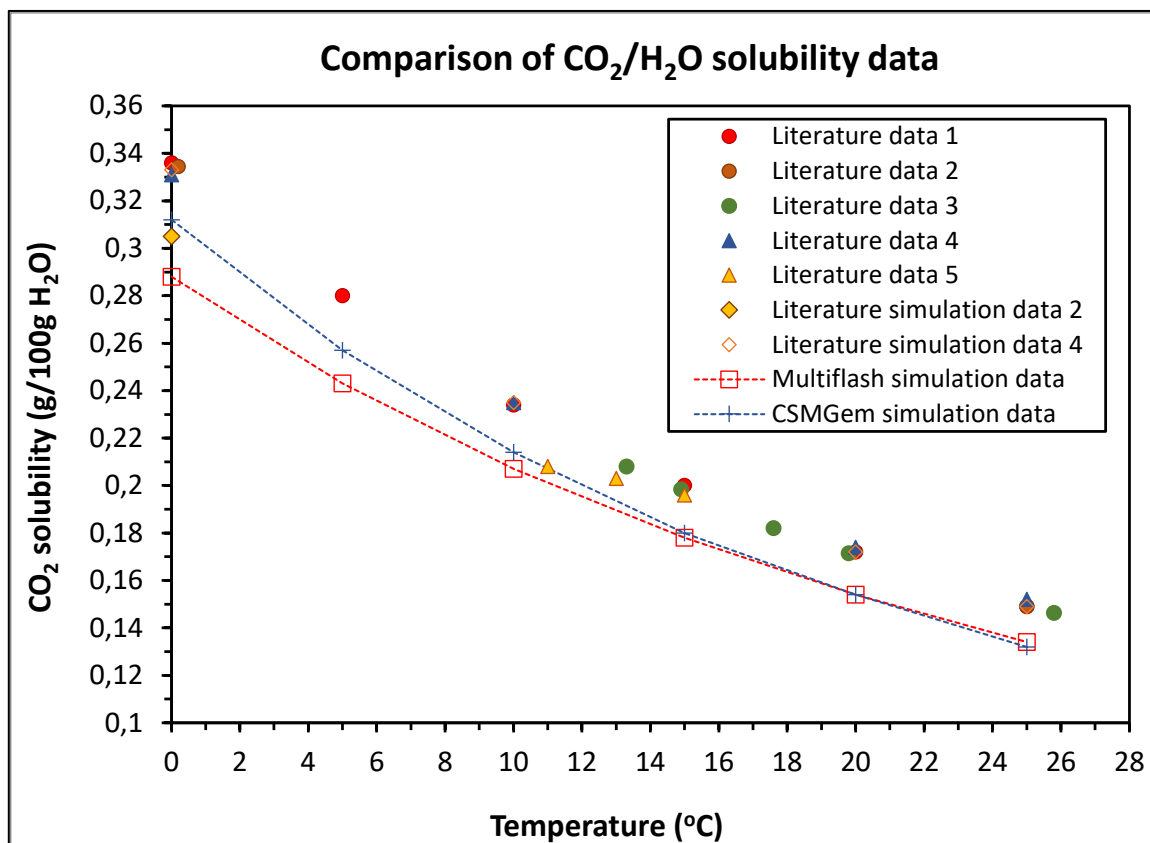
Εικόνα 37. Υπολογισμένες τιμές διαλυτότητας του  $\text{CO}_2$  στο νερό για διάφορες τιμές ολικής πίεσης και μερικής πίεσης  $\text{CO}_2$  στην αέρια φάση.

Στην εικόνα 38 παρουσιάζονται οι τιμές διαλυτότητας του  $\text{CO}_2$ , ως g  $\text{CO}_2/100\text{g H}_2\text{O}$  και σε εύρος θερμοκρασιών 0-25°C, οι οποίες έχουν ληφθεί τόσο από πειραματικά δεδομένα όσο και από μοντέλα προσομοίωσης από πηγές της βιβλιογραφίας. Οι βιβλιογραφικές πηγές, όπως παρέχονται στο σχήμα, είναι οι εξής: 1<sup>η</sup> [128], 2<sup>η</sup> [129], 3<sup>η</sup> [130], 4<sup>η</sup> [124] και 5<sup>η</sup> [131]. Σημειώνεται ότι τα δεδομένα της διαλυτότητας αντιστοιχούν σε πιέσεις ισορροπίας 1-1.02 bar, εκτός από αυτά της 5<sup>ης</sup> δημοσίευσης [131], όπου οι πιέσεις ισορροπίας ήταν λίγο χαμηλότερες και συγκεκριμένα 0.936, 0.969 και 1.005 bar. Στο ίδιο σχήμα περιλαμβάνονται οι αντίστοιχες τιμές διαλυτότητας του  $\text{CO}_2$ , που έχουν υπολογιστεί (P-T flash) χρησιμοποιώντας (i) το λογισμικό Multiflash (CPA Infochem) και (ii) το λογισμικό CSMGem.

Οι υπολογιζόμενες τιμές της διαλυτότητας που προκύπτουν από το λογισμικό CSMGem, έχουν μικρότερη απόκλιση από τα εικονιζόμενα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε σχέση με τα αποτελέσματα από το μοντέλο CPA Infochem του Multiflash. Όπως παρατηρείται, τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από δύο λογισμικά συγκλίνουν και ταυτίζονται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (> 15°C). Επίσης, το θεωρητικό μοντέλο της 4<sup>ης</sup> εργασίας συμφωνεί πολύ καλά με τα πειραματικά δεδομένα.

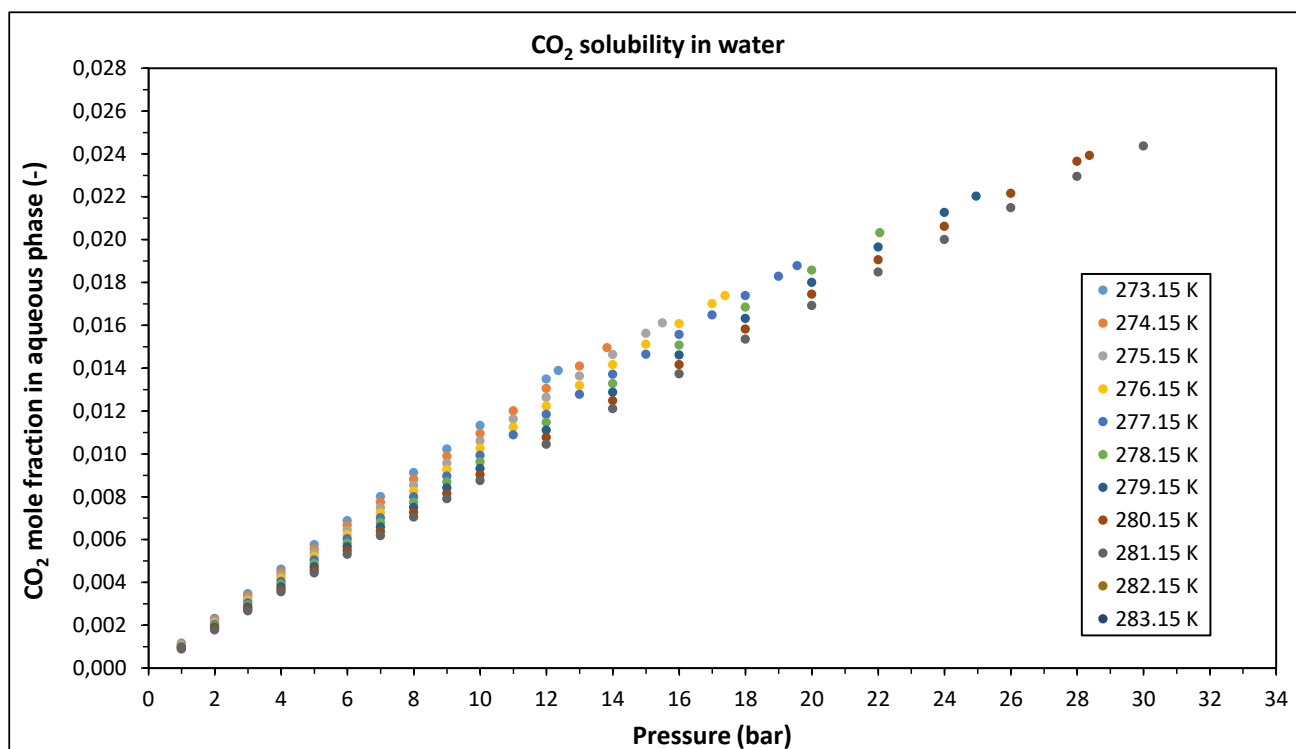
Με χρήση του λογισμικού Multiflash (P-T flash calculations) και του μοντέλου CPA Infochem υπολογίστηκαν οι ισόθερμες ρόφησης  $\text{CO}_2$  σε νερό, για μοριακή αναλογία  $\text{H}_2\text{O}: \text{CO}_2$  40:1, στην περιοχή θερμοκρασιών 0-10°C. Το εύρος ολικών πιέσεων είναι 0- $P_h$ , όπου  $P_h$  είναι η πίεση όπου

σχηματίζονται οι πρώτοι κρύσταλλοι υδριτών  $\text{CO}_2$  στη δεδομένη θερμοκρασία κάθε ισόθερμης ρόφησης, δηλαδή η incipient pressure. Αμέσως μετά την incipient pressure, το σύστημα ισορροπίας μετατρέπεται σε τριών φάσεων, H-L<sub>w</sub>-G, ή σε δύο φάσεων, H-L<sub>w</sub>, αναλόγως της θερμοκρασίας του συστήματος. Οι ισόθερμες ρόφησης που υπολογίστηκαν παρουσιάζονται στην εικόνα 39. Επίσης, στην εικόνα 40 παρέχονται οι τιμές διαλυτότητας του  $\text{CO}_2$  στο νερό (g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$ ), οι οποίες υπολογίστηκαν από τις θεωρητικές τιμές μοριακού κλάσματος του  $\text{CO}_2$  στην υδατική φάση της εικόνας 39 ως συνάρτηση της ολικής πίεσης ισορροπίας.

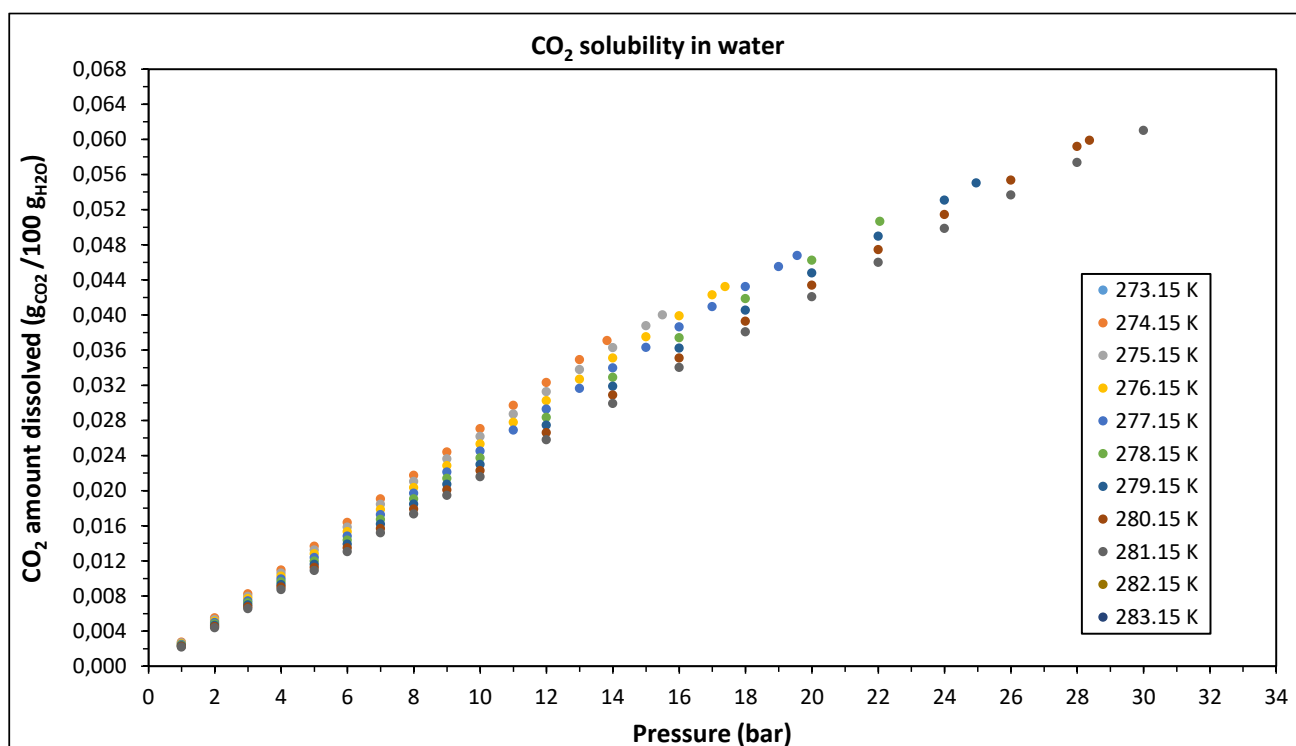


Εικόνα 38. Υπολογισμένες τιμές διαλυτότητας του  $\text{CO}_2$  στο νερό για διάφορες τιμές ολικής πίεσης και μερικής πίεσης  $\text{CO}_2$  στην αέρια φάση.

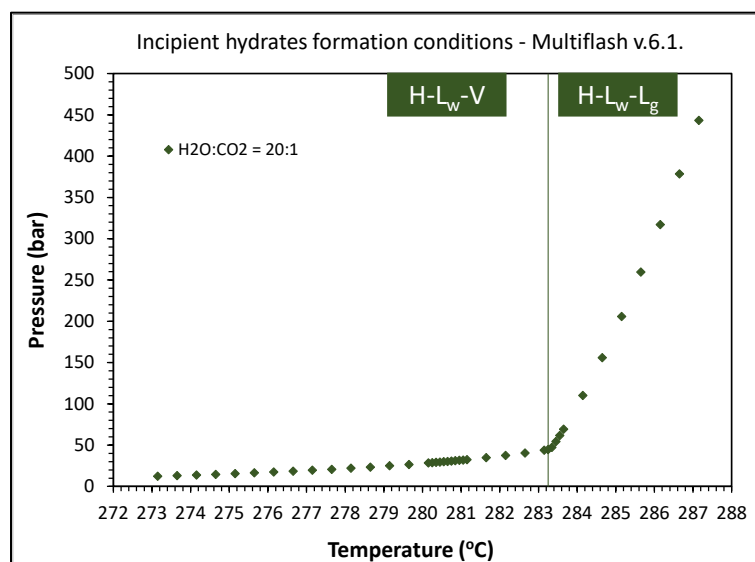
Σύμφωνα με τους υπολογισμούς (P-T flash και Hydrates @ T) που επιτελέστηκαν με βάση το μοντέλο CPA Infochem, υπάρχει μια χαρακτηριστική θερμοκρασία όπου φθάνοντας στην incipient pressure, η αέρια φάση «εξαφανίζεται» (απορροφάται εντελώς) και το σύστημα δύο φάσεων υδατικής φάσης-αερίου, L<sub>w</sub>-G, μετατρέπεται σε διφασικό σύστημα υδατικής φάσης-υδριτών, H-L<sub>w</sub>. Λίγο πιο κάτω (~0,2 bar) από την incipient pressure σε αυτή τη χαρακτηριστική θερμοκρασία, το διφασικό σύστημα L<sub>w</sub>-G είναι οριακά σταθερό.



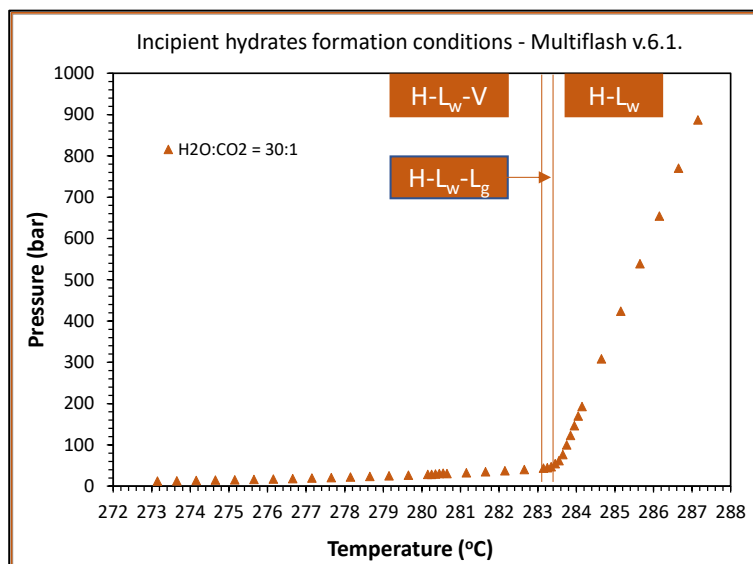
Εικόνα 39. Υπολογισμένες τιμές διαλυτότητας (ως μοριακό κλάσμα) του CO<sub>2</sub> στο νερό ως συνάρτηση της ολικής πίεσης ισορροπίας.



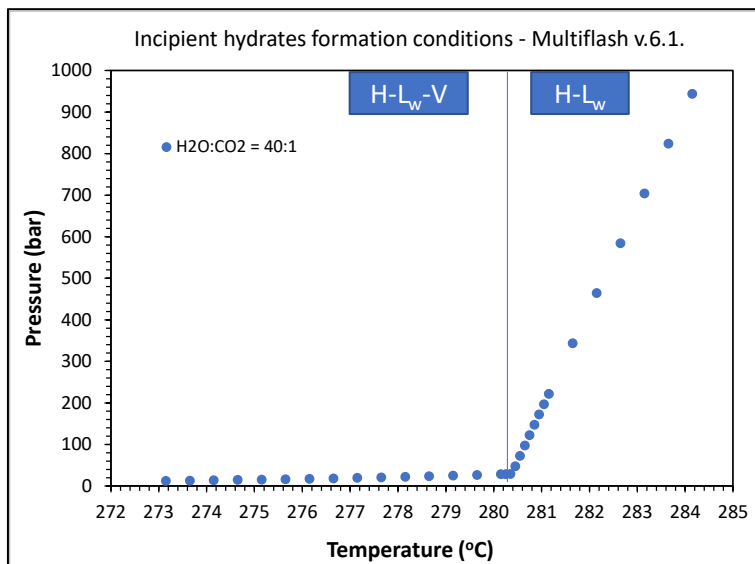
Εικόνα 40. Υπολογισμένες τιμές διαλυτότητας του CO<sub>2</sub> στο νερό (g/100 g H<sub>2</sub>O) ως συνάρτηση της ολικής πίεσης ισορροπίας.



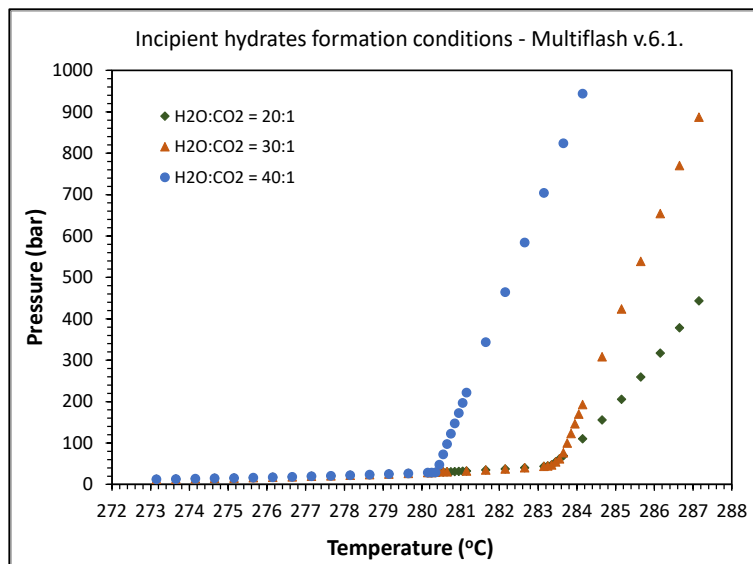
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Στις παραπάνω εικόνες παρατηρούμε την εξάρτηση της υπολογιζόμενης incipient pressure για αρχική δημιουργία φάσης υδριτών από τη θερμοκρασία του συστήματος, για μοριακή αναλογία H<sub>2</sub>O: CO<sub>2</sub> (α) 20:1, (β) 30:1, (γ) 40:1 και (δ) συνολικά για τις τρεις αναφερόμενες μοριακές αναλογίες.

Όπως είναι αναμενόμενο, η incipient pressure του CO<sub>2</sub> αυξάνεται κατά την άνοδο της θερμοκρασίας του συστήματος. Αυτό συμβαίνει έως τους 7,3°C, όπου αρχίζει απότομη άνοδος της incipient pressure με τη θερμοκρασία και η κλίση της αντίστοιχης ευθείας αλλάζει σημαντικά, όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα (α,β,γ,δ), για μοριακή αναλογία H<sub>2</sub>O: CO<sub>2</sub> 20:1, 30:1 και 40:1. Οι λεζάντες H-L<sub>w</sub>-V, H-L<sub>w</sub>-L<sub>g</sub> και H-L<sub>w</sub> δείχνουν τις φάσεις που βρίσκονται σε ισορροπία στα επιμέρους τμήματα των incipient condition curves.

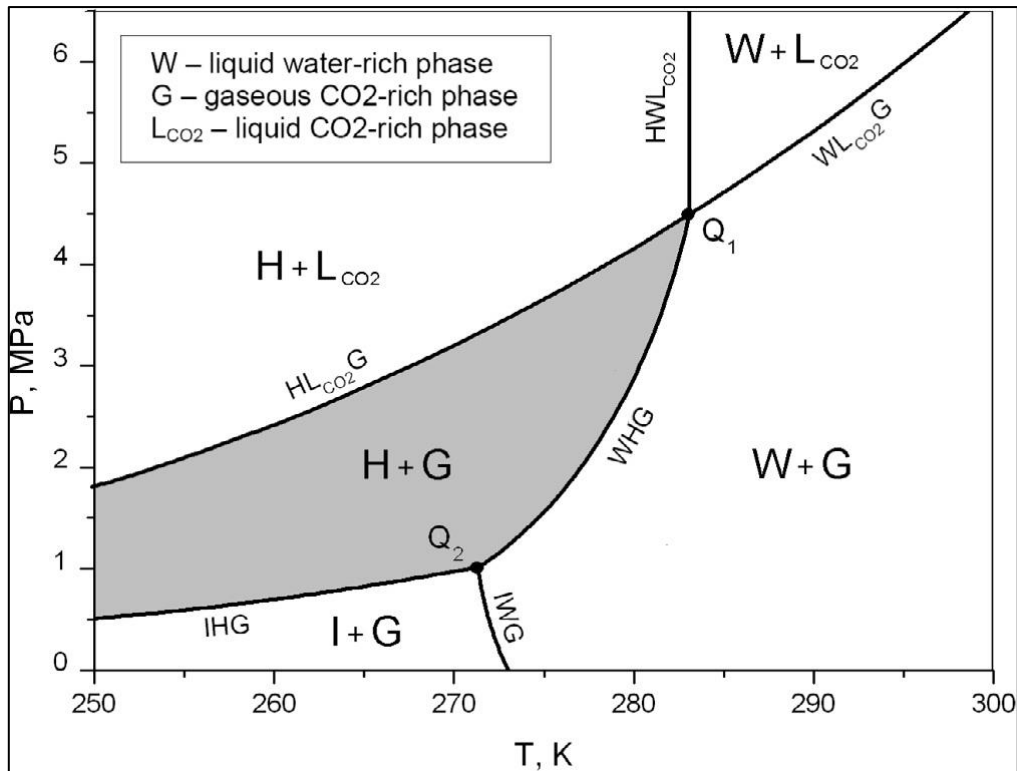
Επίσης, στα ίδια διαγράμματα μπορεί να παρατηρηθεί ότι:

i) Για κάθε μοριακή αναλογία  $H_2O: CO_2$  υπάρχει ένα κατώφλι θερμοκρασίας πάνω από την οποία η απαιτούμενη πίεση για την έναρξη σχηματισμού της φάσης υδριτών (δηλαδή για να φτάσουμε στις incipient conditions) αυξάνεται πολύ πιο απότομα. Αυτό το κατώφλι θερμοκρασίας μετατοπίζεται προς χαμηλότερες τιμές σε μεγάλες μοριακές αναλογίες (π.χ. 40:1), δηλαδή όταν υπάρχει μεγάλη ποσότητα νερού στο σύστημα σε σχέση με την αρχική πίεση του αερίου. Με άλλα λόγια, η περίσσεια νερού στο σύστημα σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες ευνοεί την πλήρη απορρόφηση του αερίου έναντι του σχηματισμού φάσης υδριτών και αυτό το φαινόμενο που είναι θερμοδυναμικό πιθανώς να ενισχύεται και από κινητικούς λόγους λόγω της μεγάλης αραίωσης των σχηματιζόμενων πυρήνων υδριτών αερίου.

ii) καθώς αυξάνεται η πίεση τροφοδοσίας για την ίδια ποσότητα νερού (περιπτώσεις (α) και (β)) υπάρχει ένα κατώφλι θερμοκρασίας πάνω από την οποία η απαιτούμενη πίεση για σχηματισμό υδριτών κάνει την αέρια φάση να υγροποιείται πλήρως και η διφασική ισορροπία  $L_w-G$  στις incipient conditions μεταπίπτει σε τριφασική ισορροπία  $H-L_w-L_g$ . Η εμπλουτισμένη σε υγροποιημένο  $CO_2$  φάση ( $L_g$ ) είναι τόσο πιο σταθερή όσο μεγαλύτερη είναι η αρχική πίεση τροφοδοσίας του αερίου για την ίδια ποσότητα νερού.

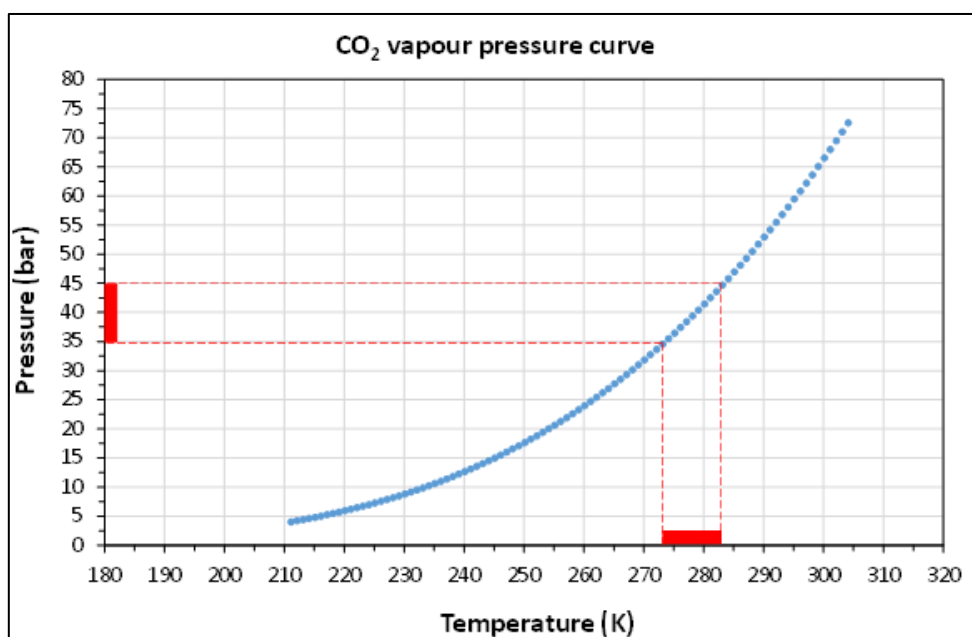
Στο διάγραμμα φάσεων P-T του δυαδικού συστήματος νερού-  $CO_2$  (εικόνα 41), η περιοχή συνύπαρξης αερίου – υδριτών ( $H+G$ ) συνορεύει με τις καμπύλες τριφασικής ισορροπίας:  $H-L_w-G$ , πάγου-υδριτών-αερίου ( $I-H-G$ ) και υδριτών-υγρού εμπλουτισμένου σε  $CO_2$ -αερίου ( $H-L_g-G$ ) [132],[133]. Η τελευταία καμπύλη βρίσκεται πολύ κοντά στην καμπύλη συνύπαρξης υγρού-ατμού του καθαρού  $CO_2$ . Η μελέτη της συνύπαρξης αερίου-φάσης υδριτών απαιτεί την απουσία υγρού  $CO_2$  στο κελί υδριτών. Οι καμπύλες συνύπαρξης φάσεων  $H-L_w-G$  και  $H-L_w-L_g$  εμφανίζονται και στα διαγράμματα φάσεων στα (α) και (β).

Οι έντονες γραμμές απεικονίζουν καμπύλες τριφασικής ισορροπίας. Η σκιασμένη περιοχή απεικονίζει την περιοχή συνύπαρξης των δύο φάσεων αερίου και υδριτών σε ισορροπία. Υπάρχουν επίσης δύο σημεία,  $Q_1$  και  $Q_2$ , που αντιστοιχούν στο άνω τετραπλό σημείο ( $H-L_w-L_g-G$ ) και το κάτω τετραπλό σημείο ( $I-H-L_w-G$ ) αντίστοιχα.



Εικόνα 41. Διάγραμμα φάσεων P-T δυαδικού συστήματος νερού- CO<sub>2</sub> (σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα από τις αναφορές [133,134]).

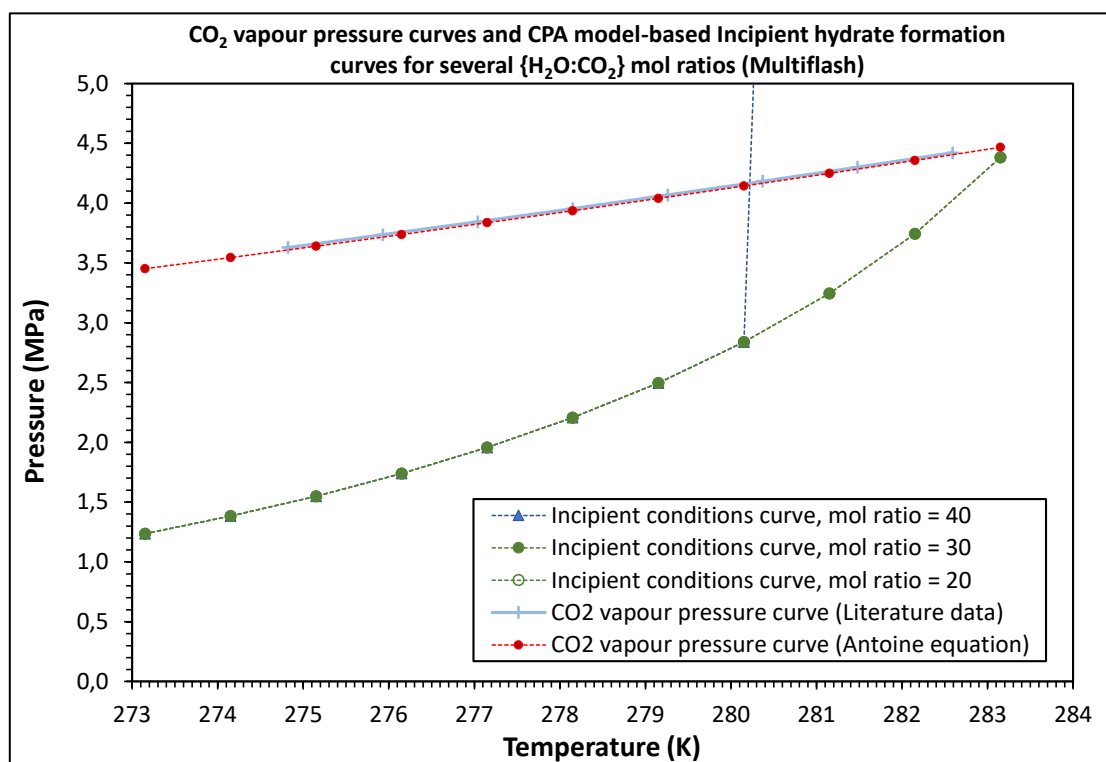
Σην εικόνα 42 δίνεται η καμπύλη της τάσης ατμών του CO<sub>2</sub> (καμπύλη συνύπαρξης υγρού-ατμού CO<sub>2</sub>) στο εύρος θερμοκρασιών 211.15 K έως 304.15 K, δηλαδή στο εύρος λίγο πάνω από το τριπλό σημείο μέχρι την κρίσιμη θερμοκρασία του αερίου. **Οι πιέσεις τροφοδοσίας του CO<sub>2</sub> στο κελί των υδριτών σε οποιαδήποτε θερμοκρασία δεν θα πρέπει να υπερβαίνουν τις αντίστοιχες τιμές της τάσης ατμών του, ώστε να μην έχουμε υγροποίηση του αερίου.**



Εικόνα 42. Καμπύλη τάσης ατμών του CO<sub>2</sub> στο εύρος θερμοκρασιών 211.15 K έως 304.15 K. Με κόκκινες ζώνες σημειώνονται το εύρος θερμοκρασιών που μας ενδιαφέρει (273.15 K - 283.15 K) και των αντίστοιχων τιμών της τάσης ατμών του CO<sub>2</sub>.



Στην εικόνα 46 δίνονται η καμπύλη της τάσης ατμών του  $\text{CO}_2$  στο εύρος θερμοκρασιών 273.15 K έως 283.15 K, η οποία έχει ληφθεί από πηγή της βιβλιογραφίας [135] και αυτή που έχει προκύψει από εφαρμογή της εξίσωσης Antoine. Μαζί με τις παραπάνω καμπύλες, περιλαμβάνονται οι καμπύλες των incipient conditions σχηματισμού υδριτών  $\text{CO}_2$ , για μοριακή αναλογία  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  ίση με 20, 30 και 40, οι οποίες έχουν υπολογιστεί με το λογισμικό Multiflash v.6.1., με βάση την καταστατική εξίσωση CPA Infochem.



Εικόνα 43.

Οι incipient pressure curves έχουν δοθεί και στα (α),(β),(γ) και (δ) για πολύ μεγαλύτερο εύρος πιέσεων και για κλίμακα θερμοκρασιών μέχρι 288 K.

## **Β.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

#### **4.1.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΓΙΑ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΥΔΡΙΤΩΝ ΣΕ ΔΥΑΔΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ**

1. Εκκένωση του πρωτεύοντος δοχείου αερίου και της συσκευής PVT
2. Φόρτωση του πειραματικού αερίου στο συλλέκτη προετοιμασίας αερίου σε συγκεκριμένη πίεση
3. Σωστός καθαρισμός της κυψέλης του αντιδραστήρα με μεθανόλη και απιονισμένο νερό, ακολουθούμενος από ξήρανση με αέρα.
4. Στεγανό κλείσιμο της κυψέλης αντιδραστήρα και σχολαστική εκκένωση της κυψέλης και της γραμμής τροφοδοσίας αερίου για την απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα.
5. Έναρξη καταγραφής και αποθήκευσης δεδομένων πίεσης και θερμοκρασίας
6. Εισαγωγή καθαρού CO<sub>2</sub> στον αντιδραστήρα και συμπίεση μέχρι οποιαδήποτε επιλεγμένη πίεση-στόχο σε θερμοκρασία δωματίου με τη χρήση αντλίας πίεσης
7. Εξασφάλιση της απουσίας πιθανών απωλειών αερίου με τη διενέργεια δοκιμών διαρροής και την παρακολούθηση της πίεσης στο εσωτερικό της κυψέλης
8. Φόρτωση ορισμένου όγκου απιονισμένου και απαερωμένου νερού στην κυψελίδα του αντιδραστήρα (μετά τη σταθεροποίηση της πίεσης του αερίου) μέσω ενός κυλίνδρου με μονό έμβολο που συνδέεται με αντλία νερού υψηλής πίεσης ακριβείας
9. Έναρξη ανάδευσης του υδατικού υγρού (είτε μαγνητικά είτε μέσω μαγνητικής κίνησης) με σταθερό ρυθμό
10. Ψύξη του συστήματος για το σχηματισμό υδριτών αερίου με εφαρμογή είτε σταδιακής (step wise) είτε συνεχούς λειτουργίας μείωσης της θερμοκρασίας
11. Σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στο επιθυμητό χαμηλότερο όριο για τη μελέτη της ισορροπίας φάσεων
12. Αγωγή ενός σταδιακού ή συνεχούς σταδίου θέρμανσης για τη θερμική αποσύνθεση της σχηματισμένης φάσης των υδριτών και το κλείσιμο του φακέλου φάσεων.

## **4.1.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

### **4.1.2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΣΥΝΕΧΟΜΕΝΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΑ ΣΤΑΔΙΑ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΨΥΞΗΣ ΚΕΛΙΟΥ**

- Στάδιο 1: Εισαγωγή συγκεκριμένων ποσοτήτων καθαρού  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$  στην κυψέλη του αντιδραστήρα
- Στάδιο 2: Ψύξη του συστήματος σε ειδική σταθερή θερμοκρασία ( $12^\circ\text{C}$ ) κάτω από τη θερμοκρασία του χώρου, για ειδικό χρονικό χρόνο
- Στάδιο 3: Συνεχής μείωση της θερμοκρασίας στους  $0^\circ\text{C}$  με ειδικό ρυθμό ψύξης, για να ερευνηθεί η διάλυση των αερίων και ο πιθανός σχηματισμός υδριτών.
- Στάδιο 4: Στάδιο ισοθεμίας στους  $0^\circ\text{C}$  για 24 ή 48 ώρες, για τη διερεύνηση της ισορροπίας των φάσεων
- Στάδιο 5: Συνεχής αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι  $12^\circ\text{C}$  με ειδικό ρυθμό θέρμανσης, για τη διερεύνηση της αποσβέσης αερίου και της θερμικής διάλυσης των υδρατών αερίων.

### **ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ**

- Μοριακή αναλογία  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{CO}_2$  στην τροφοδοσία
- Ρυθμός μείωσης και αύξησης της θερμοκρασίας
- Διαμόρφωση του συστήματος δημιουργίας υδριτών
- Memory effect

Για τα παρακατω πειραματα χρησιμοποιηθηκε ο **3.2.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ PARR ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΥΔΡΙΤΩΝ**  
**ΑΕΡΙΟΥ: Parr**

FILENAME	Temperature reduction	V <sub>total cell</sub>	V <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	n <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	V <sub>gas</sub>	P <sub>CO<sub>2</sub>, feed</sub>	P <sub>CO<sub>2</sub>, feed</sub>	T <sub>feed gas</sub>	T <sub>feed gas</sub>	Z <sub>CO<sub>2</sub></sub>	n <sub>CO<sub>2</sub></sub>	T <sub>bath</sub>	n <sub>H<sub>2</sub>O</sub> :n <sub>gas</sub>
	mode	(ml)	(ml)	(moles)	(ml)	(bara)	(psia)	(°C)	(K)		(mol)	set point	(-)
Experiment 18-9-2023	Continuous	100	60	3,33	100	33,14	480,7	24,70	297,85	0,81	0,17	15	20,09
Experiment 4-9-2023	Continuous	100	60	3,33	100	32,99	478,5	24,71	297,86	0,81	0,16	13	20,21
Experiment 11-9-2023	Continuous	100	60	3,33	100	32,75	475,0	23,83	296,98	0,81	0,16	14	20,28

Πίνακας 1. Πειράματα με συνεχόμενο ρυθμό μεταβολής θερμοκρασίας

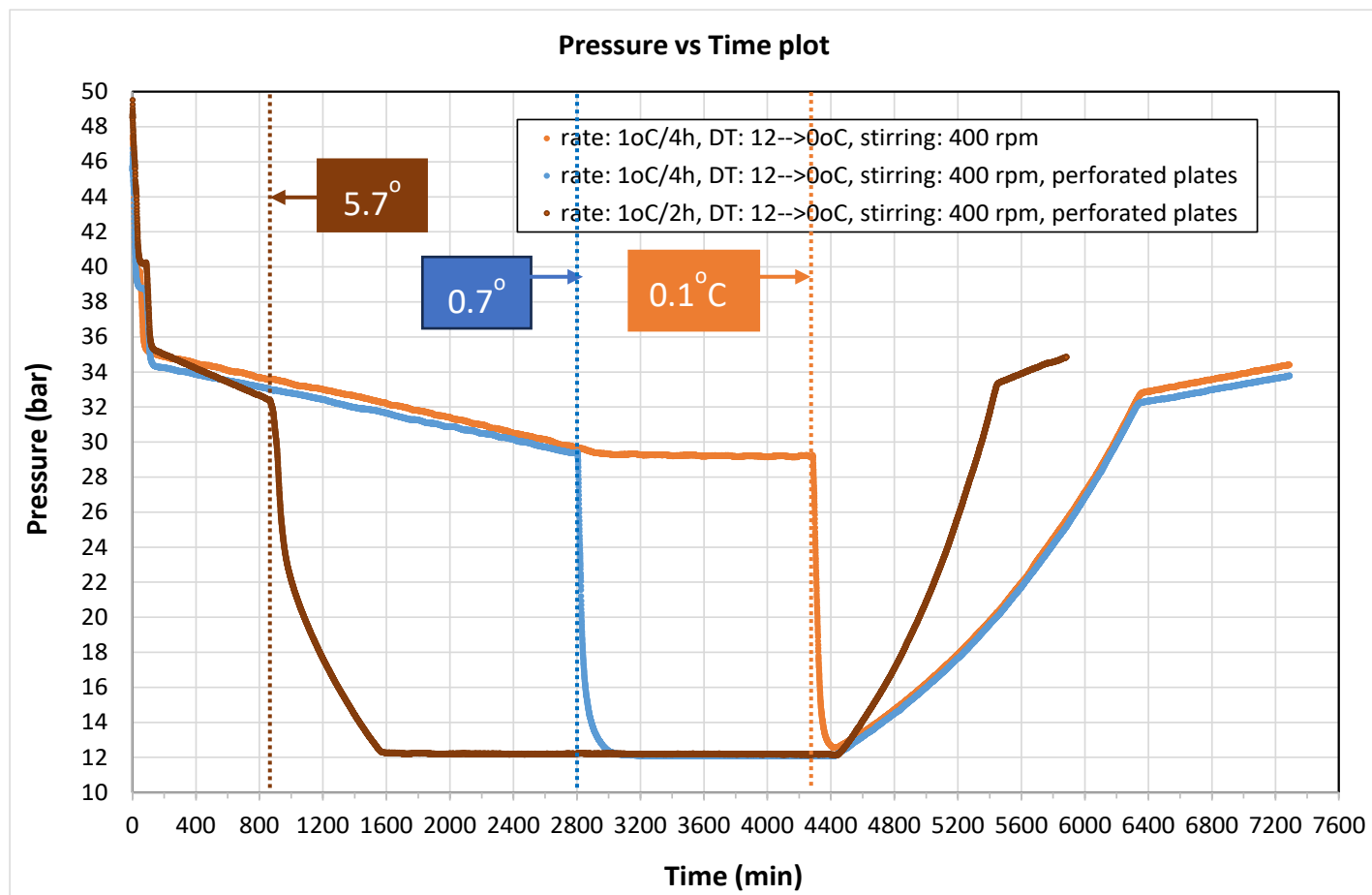
Experiment 4-9-2023: ΔT: 12→0°C; Ρυθμός μείωσης θερμοκρασίας : 1°C/4h, Ρυθμός ανάδευσης : 400 rpm

Experiment 11-9-2023: ΔT: 12→0°C; Ρυθμός μείωσης θερμοκρασίας: 1°C/4h; Ρυθμός ανάδευσης : 400 rpm; Με προσθήκη διάτρητων πλακών στον άξονα περιστροφής

Experiment 18-9-2023: ΔT: 12→0°C; Ρυθμός μείωσης θερμοκρασίας: 1°C/2h; Ρυθμός ανάδευσης: 400 rpm; Με προσθήκη διάτρητων πλακών στον άξονα περιστροφής

## ΦΑΚΕΛΟΙ ΦΑΣΕΩΝ

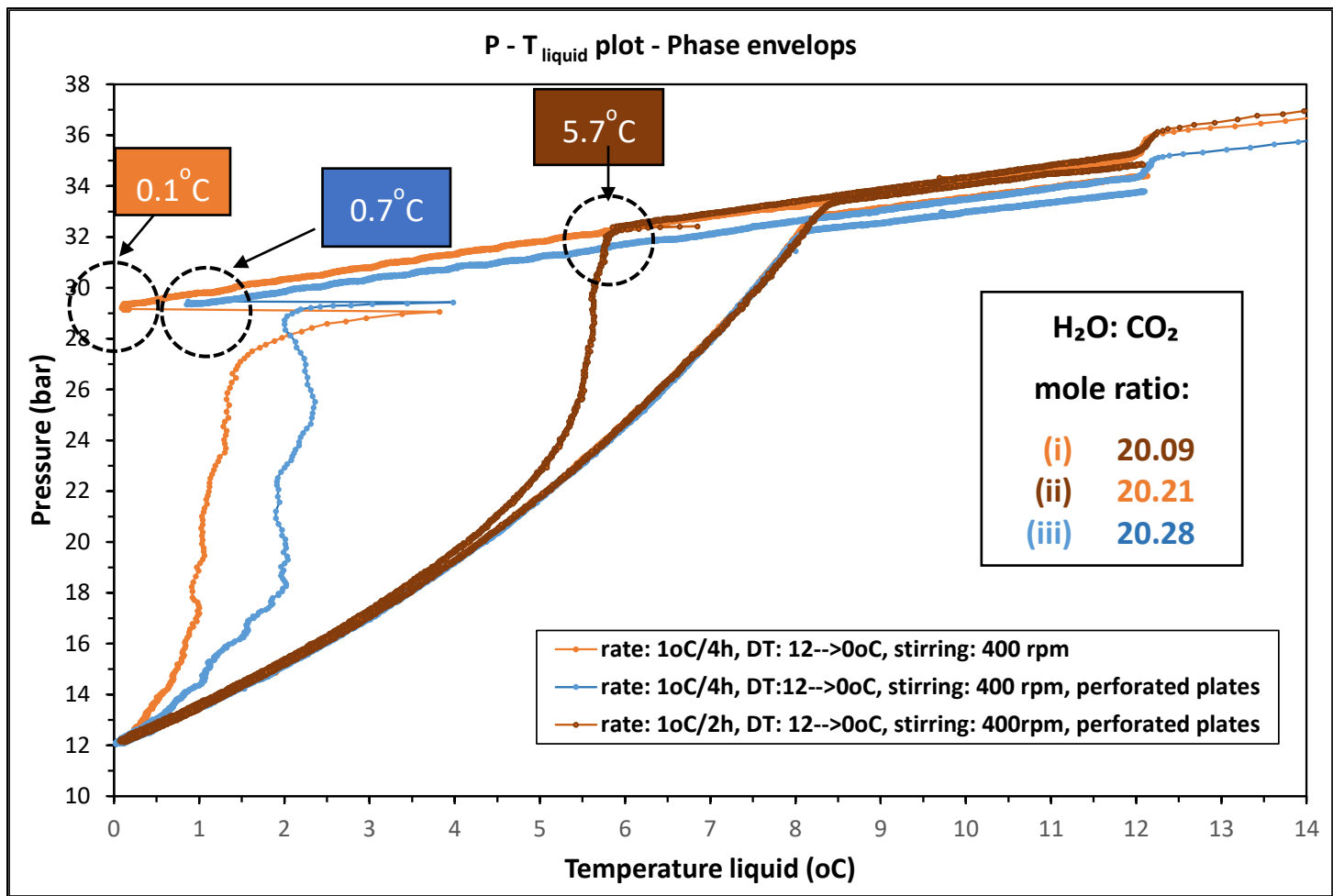
Πειραματική πίεση – χρόνος πειράματος / Εφαρμογή χαμηλής αναλογίας moles  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$



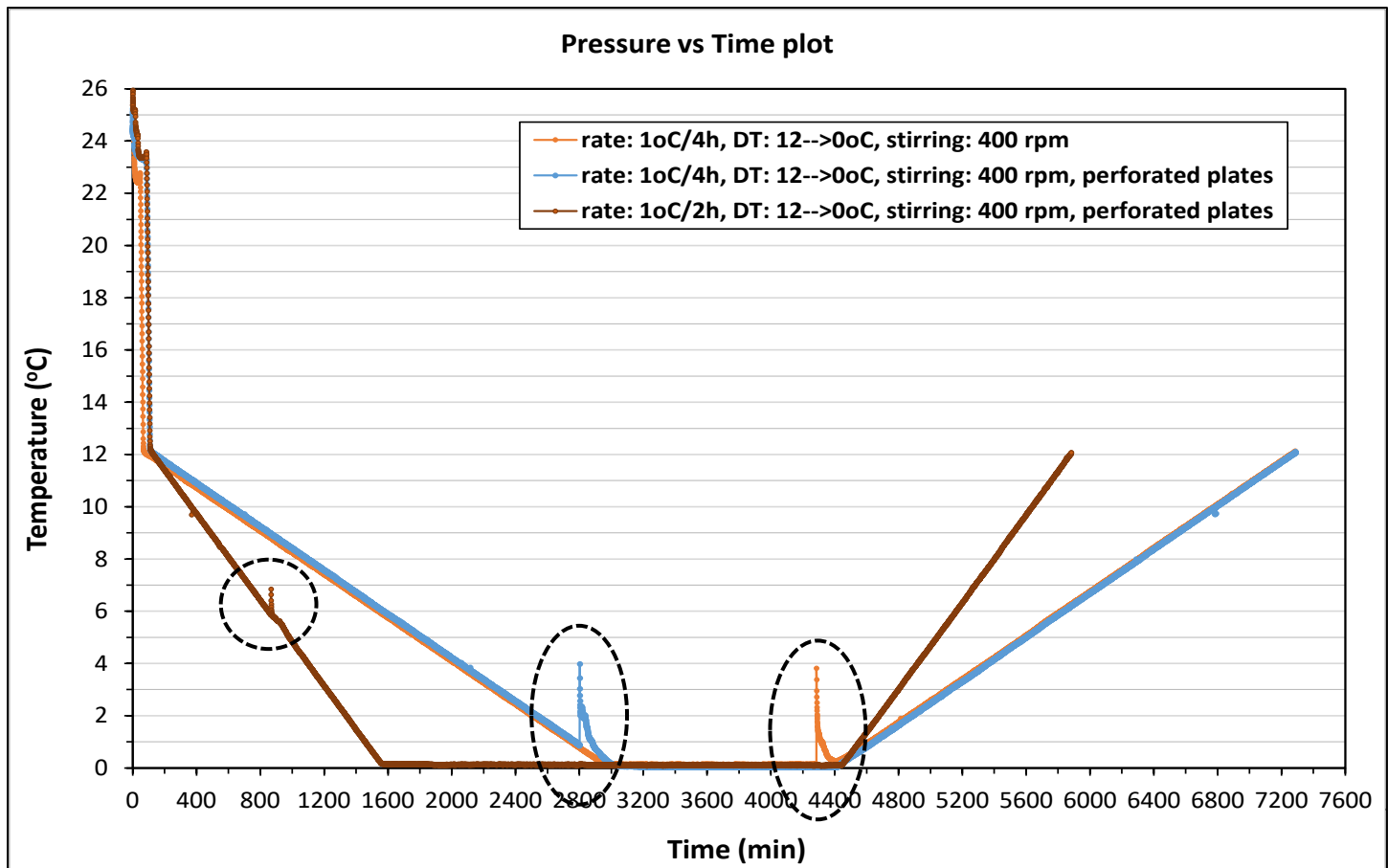
Διάγραμμα 1.

- Χαμηλές αναλογίες moles  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ :
  - (i) 20.09, (ii) 20.21, (iii) 20.28
- Πίεση τροφοδοσίας  $\text{CO}_2$  (bar(a)):
  - (i) 33.14, (ii) 32.99, (iii) 32.75
- Όγκος  $\text{H}_2\text{O}$ : 60  $\text{cm}^3$
- Όγκος  $\text{CO}_2$  μετά την προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}$ : 40  $\text{cm}^3$
- Ρυθμός ανάδευσης: 400 rpm.

## ΦΑΚΕΛΟΙ ΦΑΣΕΩΝ



Διάγραμμα 2. Φάκελοι φάσεων πειραμάτων με συνεχόμενο ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας



Διάγραμμα 3. Θερμοκρασία υγρού – Χρόνος πειράματος για πειράματα με συνεχόμενο ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας

#### **4.1.3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΣΤΑΔΙΑΚΗ (ΒΑΘΜΙΑΙΑ) ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΑ ΣΤΑΔΙΑ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΨΥΞΗΣ ΚΕΛΙΟΥ**

- Στάδιο 1: Εισαγωγή συγκεκριμένων ποσοτήτων καθαρού  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$  στην κυψέλη του αντιδραστήρα
- Στάδιο 2: Ψύξη του συστήματος σε συγκεκριμένη σταθερή θερμοκρασία κάτω από τη θερμοκρασία δωματίου, για διάστημα 12-24 ωρών
- Στάδιο 3: Σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας ακολουθούμενη από ισοθερμικά βήματα που διαρκούν μέχρι τη σταθεροποίηση της πίεσης της αέριας φάσης, για τη μελέτη της διάλυσης του αερίου και του πιθανού σχηματισμού υδριτών.
- Στάδιο 4: Ισοθερμικό στάδιο ορισμένης διάρκειας στη χαμηλότερη εφαρμοζόμενη θερμοκρασία, για τη διερεύνηση της ισορροπίας φάσεων
- Στάδιο 5: Σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας ακολουθούμενη από ισοθερμικά στάδια που διαρκούν μέχρι τη σταθεροποίηση της πίεσης της αέριας φάσης, για τη διερεύνηση της θερμικής διάσπασης των υδριτών αερίου και της εκρόφησης αερίου.

#### **ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ**

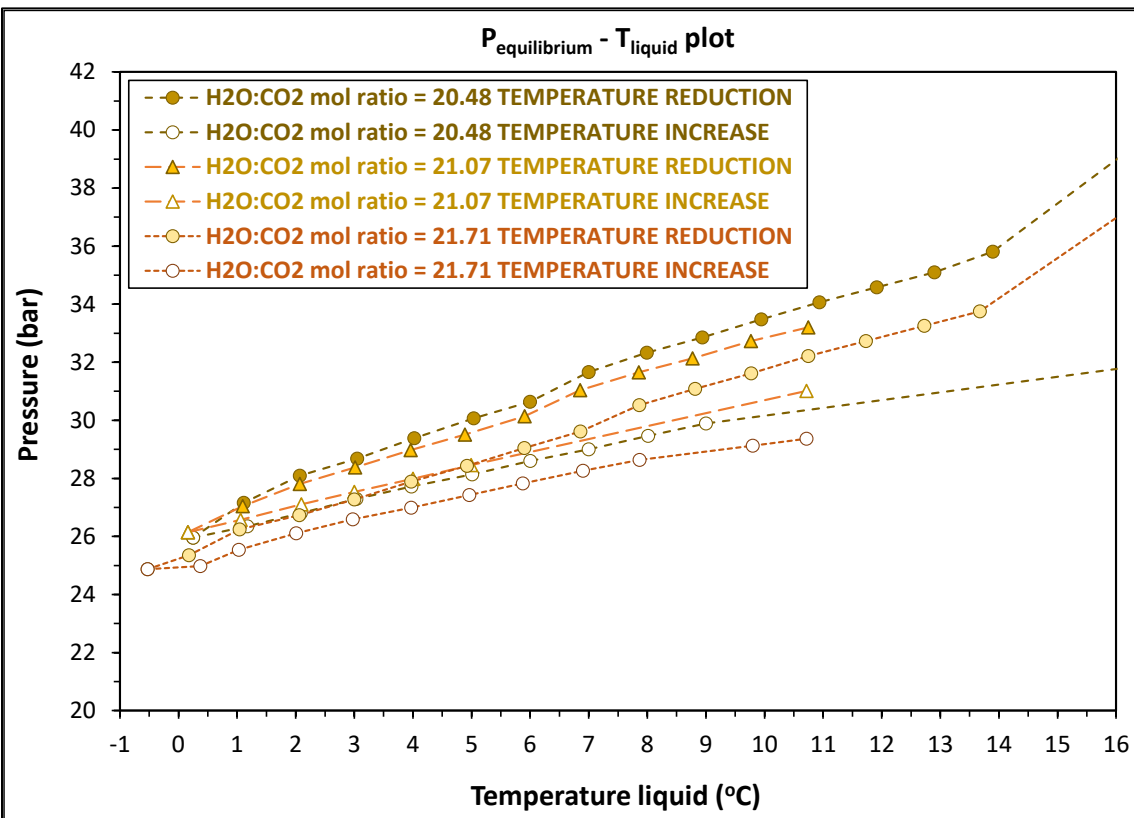
- Μοριακή αναλογία  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{CO}_2$  τροφοδοσίας
- Διάρκεια πρώτου ισόθερμου σταδίου μετά την προσθήκη  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$  στο κελί
- Διάρκεια των βημάτων μείωσης και αύξησης θερμοκρασίας
- Διαμόρφωση διάταξης σχηματισμού υδριτών
- Ρυθμός ανάδευσης

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ CO<sub>2</sub> & H<sub>2</sub>O PARR (V<sub>total cell</sub> = 100 ml) ΚΑΙ  
PVT (V<sub>total cell</sub> = 325 ml) ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ**

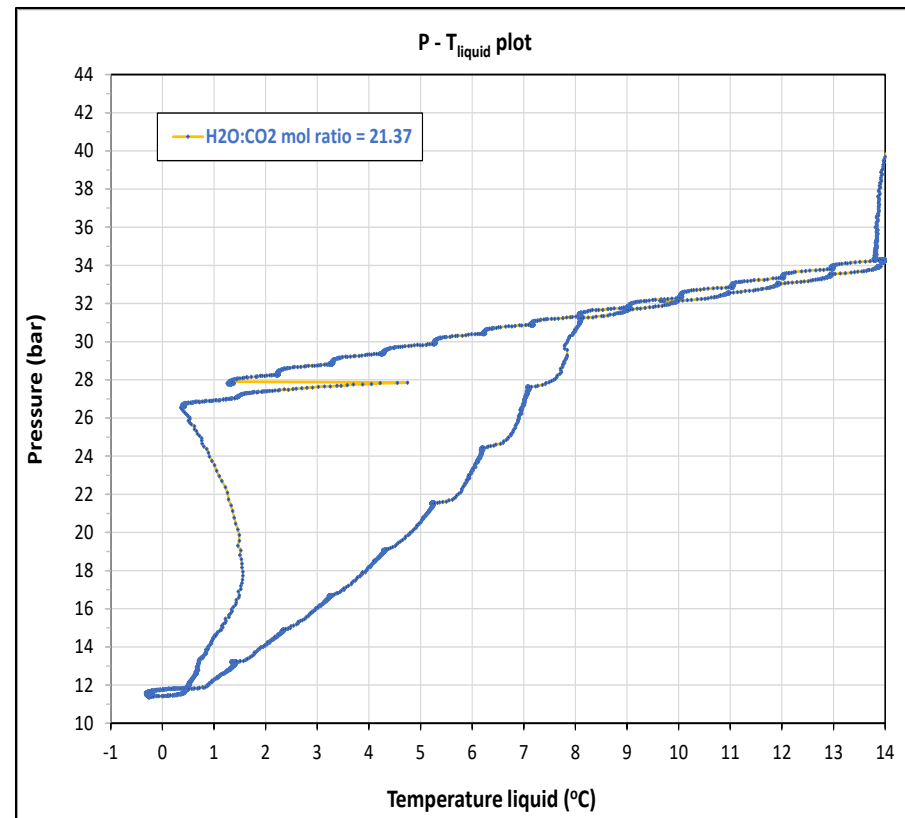
FILENAME	Temperature reduction mode	V <sub>total cell</sub> (ml)	V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (ml)	n <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (moles)	V <sub>gas</sub> (ml)	P <sub>CO<sub>2</sub>, feed</sub> (bara)	P <sub>CO<sub>2</sub>, feed</sub> (psia)	T <sub>feed gas</sub> (°C)	T <sub>feed gas</sub> (K)	Z <sub>CO<sub>2</sub></sub>	n <sub>CO<sub>2</sub></sub> (mol)	T <sub>bath</sub> set point	n <sub>H<sub>2</sub>O</sub> :n <sub>gas</sub> (-)
Experiment 4-5-2023	Step-wise reduction	100	60	3,33	100	32,09	465,4	21,36	294,51	0,81	0,16	13	20,48
Experiment 20-4-2023	Step-wise reduction	100	60	3,33	100	31,63	458,8	22,96	296,11	0,81	0,16	10	21,08
Experiment 21-7-2023	Step-wise reduction	100	60	3,33	100	31,04	450,2	21,80	294,95	0,80	0,16	13	21,15
Experiment 1-7-2023	Step-wise reduction	100	60	3,33	100	31,40	455,4	23,67	296,82	0,82	0,16	13	21,37
Experiment 8-7-2023	Step-wise reduction	100	60	3,33	100	31,40	455,4	23,67	296,82	0,82	0,16	13	21,37
Experiment 9-5-2023	Step-wise reduction	325	195	10,82	325	31,04	450,2	23,53	296,68	0,82	0,50	13	21,66
Experiment 12-7-2023	Step-wise reduction	100	60	3,33	100	31,39	455,3	25,82	298,97	0,82	0,15	13	21,68
Experiment 9-5-2023	Step-wise reduction	100	60	3,33	100	30,99	449,4	23,53	296,68	0,82	0,15	13	21,71
Experiment 20-6-2023	Step-wise reduction	325	195	10,82	325	31,19	452,4	26,21	299,36	0,82	0,49	13	21,90
Experiment 3-7-2023	Step-wise reduction	325	195	10,82	325	31,36	454,8	27,35	300,50	0,83	0,49	13	21,91
Experiment 15-5-2023	Step-wise reduction	100	60	3,33	100	16,60	240,8	25,30	298,45	0,91	0,07	13	45,35
Experiment 3-4-2023	Step-wise reduction	100	60	3,33	100	16,17	234,5	21,40	294,55	0,91	0,07	10	45,87
Experiment 6-6-2023	Step-wise reduction	325	195	10,82	325	15,54	225,4	21,61	294,76	0,91	0,23	13	47,97
Experiment 15-5-2023	Step-wise reduction	325	195	10,82	325	15,16	219,8	22,01	295,16	0,92	0,22	13	49,40
Experiment 7-6-2023	Step-wise reduction	100	70	3,89	100	13,64	197,8	14,21	287,36	0,92	0,06	13	62,47

Πίνακας 2. Πειραματικές συνθήκες τροφοδοσίας όλων των πειραμάτων



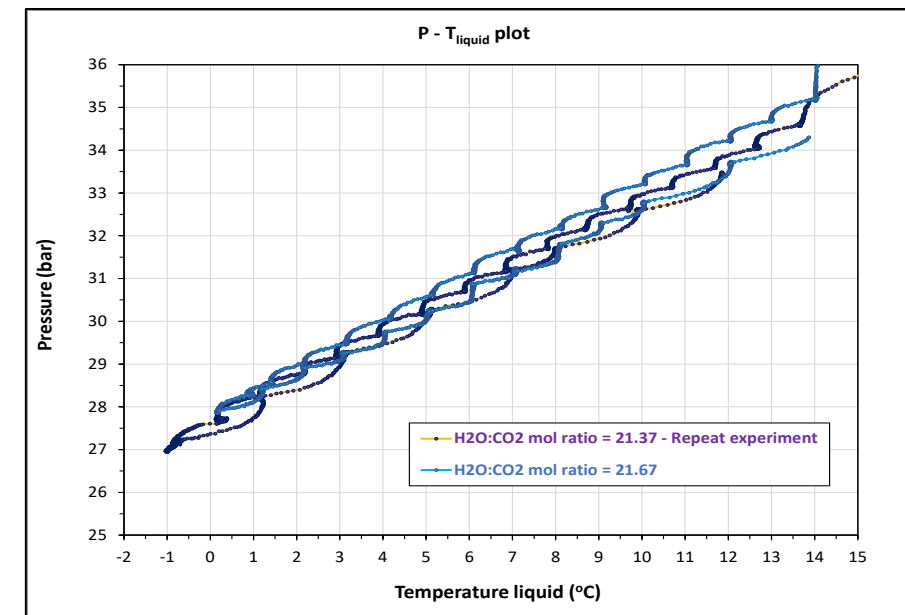


Διάγραμμα 4. Πειράματα τυπικής διάλυσης αερίου



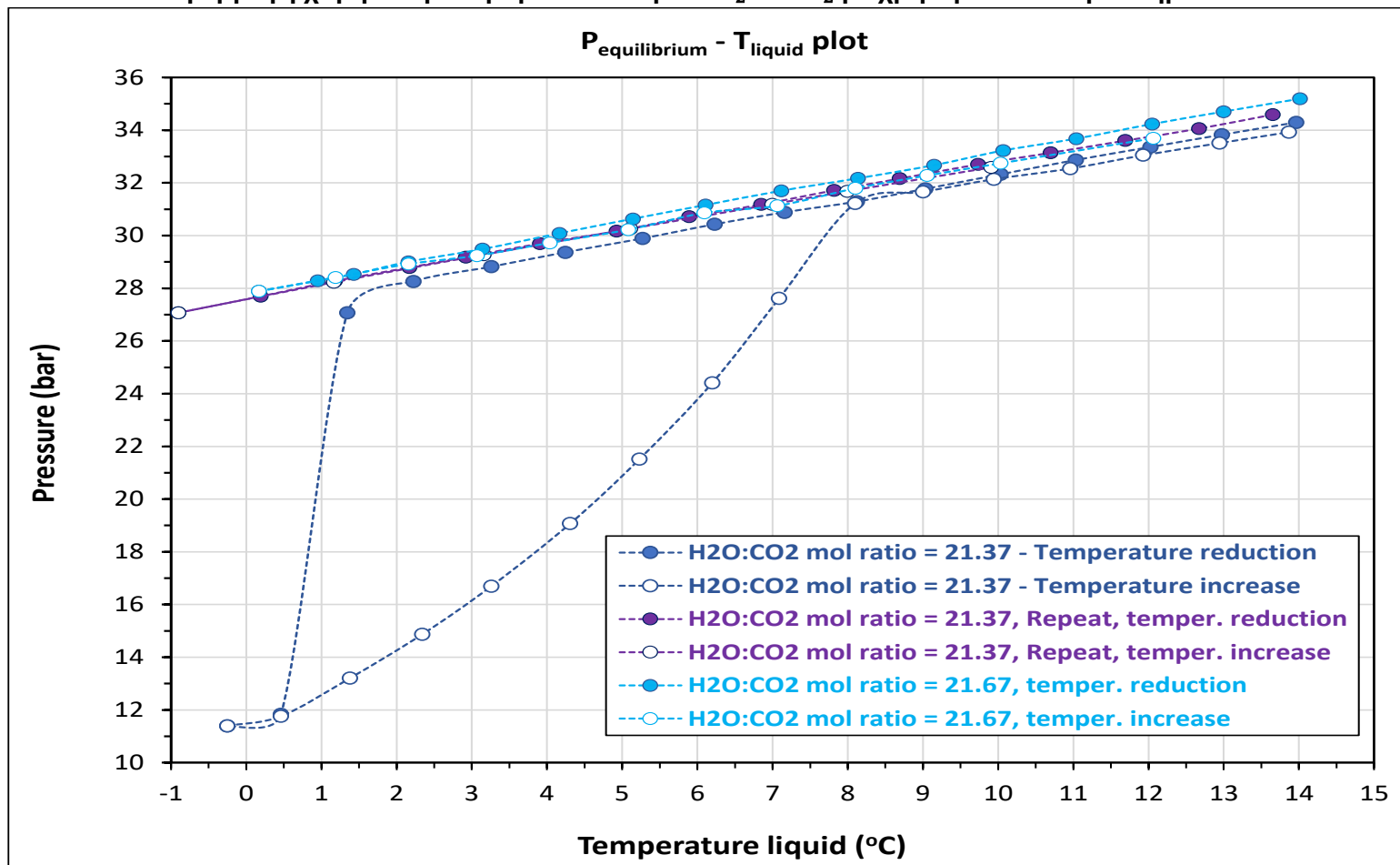
Διάγραμμα 5. Φάκελος φάσεων για πείραμα με βαθμιαίο ρυθμό μεταβολής θερμοκρασίας

- Χαμηλές αναλογίες moles  $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$ :  
(i) 20.48, (ii) 21.07, (iii) 21.37, (iv) 21.37 (repeat), (v) 21.67, (vi) 21.71
- Πίεση τροφοδοσίας  $\text{CO}_2$  (bar(a)):  
(i) 32.09, (ii) 31.63, (iii) 31.40, (iv) 31.40, (v) 31.39, (vi) 30.99
- Όγκος  $\text{H}_2\text{O}$ :  $60 \text{ cm}^3$ ; Όγκος  $\text{CO}_2$  μετά την προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}$ :  $40 \text{ cm}^3$
- Ρυθμός ανάδευσης (rpm):  
(i) 100, (ii) 100, (iii) 400, (iv) 400, (v) 900, (vi) 400.
- Ρυθμός αλλαγής θερμοκρασίας :  
Υψηλός ( $1^\circ\text{C}/0.5\text{-}1\text{h}$ ) για (i), (ii), και (vi);  
Χαμηλός ( $1^\circ\text{C}/2\text{-}3\text{h}$ ) για (iii), (iv), και (v).



Διάγραμμα 6. Πειράματα τυπικής διάλυσης αερίου

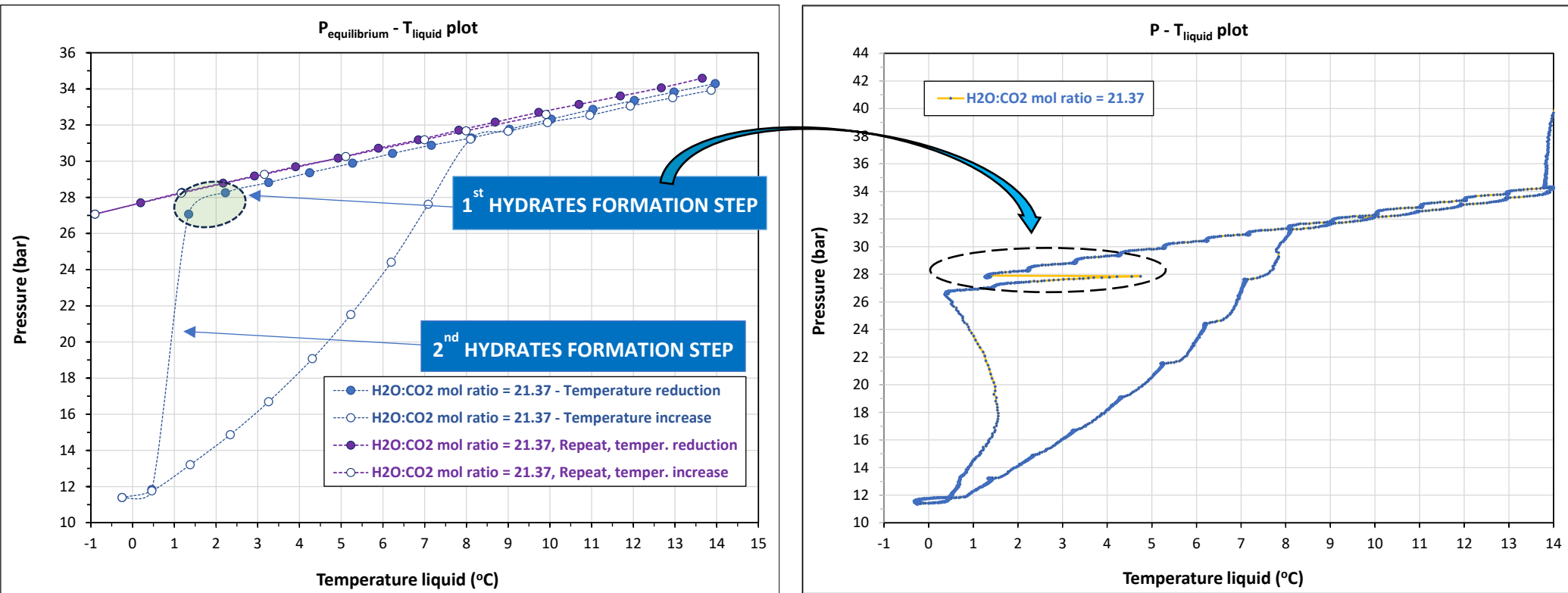
Πειραματική πίεση ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας του υγρού, συμπεριλαμβανομένων των σταδίων ψύξης και θέρμανσης - Εφαρμογή χαμηλότερων μοριακών λόγων  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  με χρήση του αντιδραστήρα Parr



Διάγραμμα 7. Πειραματική πίεση ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας του υγρού, συμπεριλαμβανομένων των σταδίων ψύξης και θέρμανσης

- Ο σχηματισμός υδρίτη  $\text{CO}_2$  δεν ήταν δυνατός στον αντιδραστήρα Parr όταν χρησιμοποιήθηκαν χαμηλές αναλογίες mol  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  και βαθμιαίος ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας. Στην πραγματικότητα, ο σχηματισμός υδριτών  $\text{CO}_2$  επιτεύχθηκε μόνο σε ένα πείραμα, όταν χρησιμοποιήθηκε μοριακή αναλογία  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  21,37.
- Η επανάληψη αυτού του πειράματος στο εύρος  $\sim 14$  έως  $-1^\circ\text{C}$  χωρίς να έχει εκκενωθεί το κελί του αντιδραστήρα από το περιεχόμενό του δεν είχε ως αποτέλεσμα την επανάληψη του σχηματισμού υδριτών αερίου. Αντίθετα, προέκυψε μια τυπική καμπύλη διάλυσης αερίου.

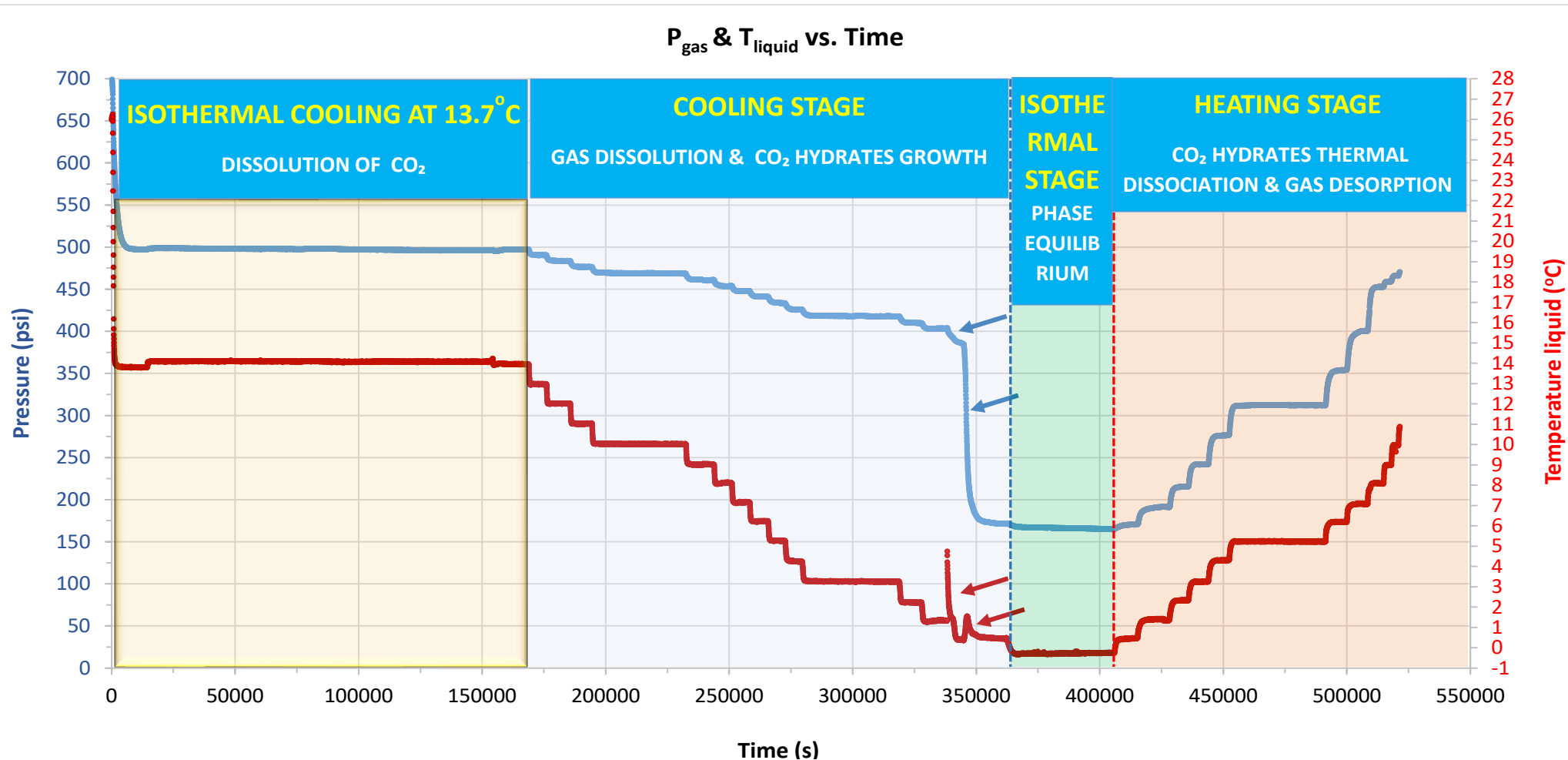
## Εφαρμογή μοριακής αναλογίας $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2 = 21,37$ με χρήση του αντιδραστήρα Parr



Διάγραμμα 8 και 9. Πειραματική πίεση ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας του υγρού, συμπεριλαμβανομένων των σταδίων ψύξης και θέρμανσης

- Μια στιγμιαία αύξηση της θερμοκρασίας του υγρού που σημειώθηκε στη θερμοκρασία του πρώτου βήματος μείωσης της πίεσης. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία αυξήθηκε αμέσως από  $1.34^{\circ}\text{C} \rightarrow 4.75^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T = 3.41^{\circ}\text{C}$ ) και στη συνέχεια το σύστημα άρχισε να ψύχεται ομαλά πριν λάβει χώρα μια απότομη δραστική πτώση της πίεσης στους  $0.46^{\circ}\text{C}$ . Η θερμοκρασία του υγρού αυξήθηκε και πάλι ομαλά λόγω του περαιτέρω σχηματισμού πρόσθετων ποσοτήτων κρυστάλλων ένυδρου αερίου και στη συνέχεια ψύχθηκε όταν μετριάστηκε η θερμότητα που απελευθερώθηκε από την κρυστάλλωση. Καθώς προχωρούσε η κρυστάλλωση, μεγάλες ποσότητες  $\text{CO}_2$  απορροφούνταν συνεχώς στους κρυστάλλους υδρίτη, με αποτέλεσμα την παρατηρούμενη δραστική πτώση της πίεσης.
- Η απότομη πτώση της πίεσης ισορροπίας σε συνδυασμό με την απότομη αύξηση της θερμοκρασίας του υγρού αποδεικνύουν την εμφάνιση μιας ταχείας διαδικασίας κρυστάλλωσης - σχηματισμού υδριτών που απορροφά πολύ μεγαλύτερη ποσότητα  $\text{CO}_2$  από την τυπική διάλυση αερίου

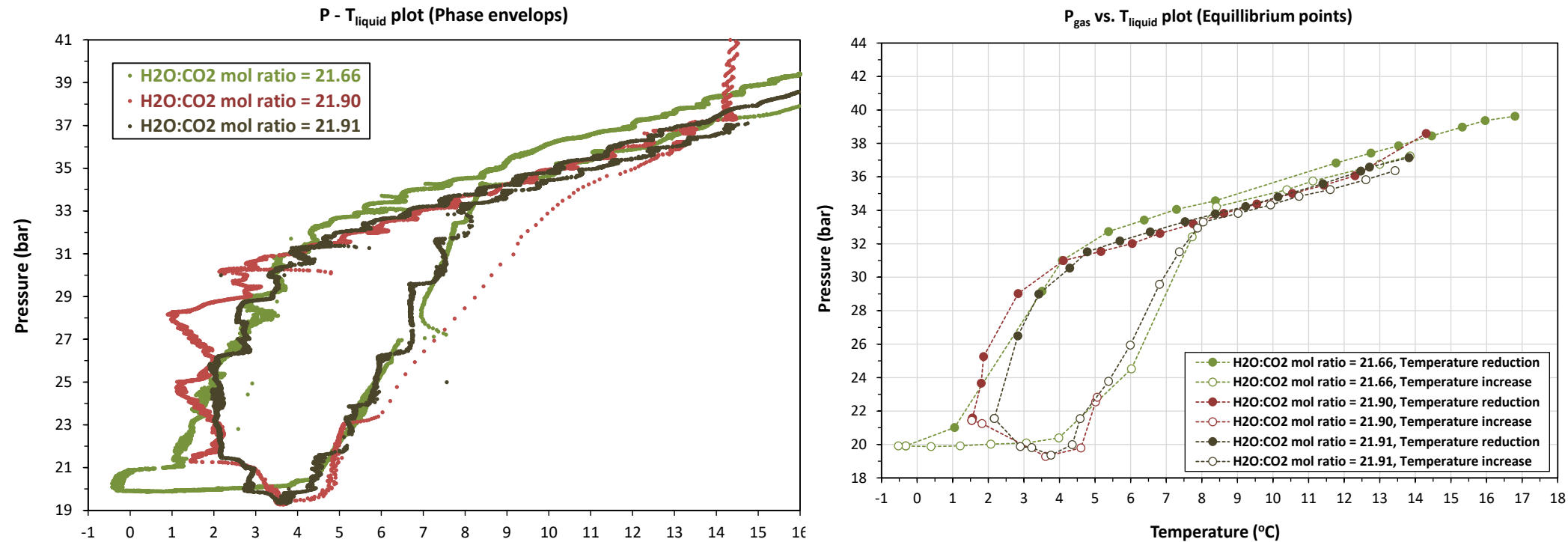
Εφαρμογή μοριακής αναλογίας  $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 21,37$  με χρήση του αντιδραστήρα Parr



Διάγραμμα 10. Πίεση  $\text{CO}_2$  & θερμοκρασία του υγρού συναρτήσει του πειραματικού χρόνου

Στάδια: Ισόθερμο, πτώση θερμοκρασίας, τριφασική ισοροπία υδρίτη-υγρού-αερίου και θερμική διασπαση

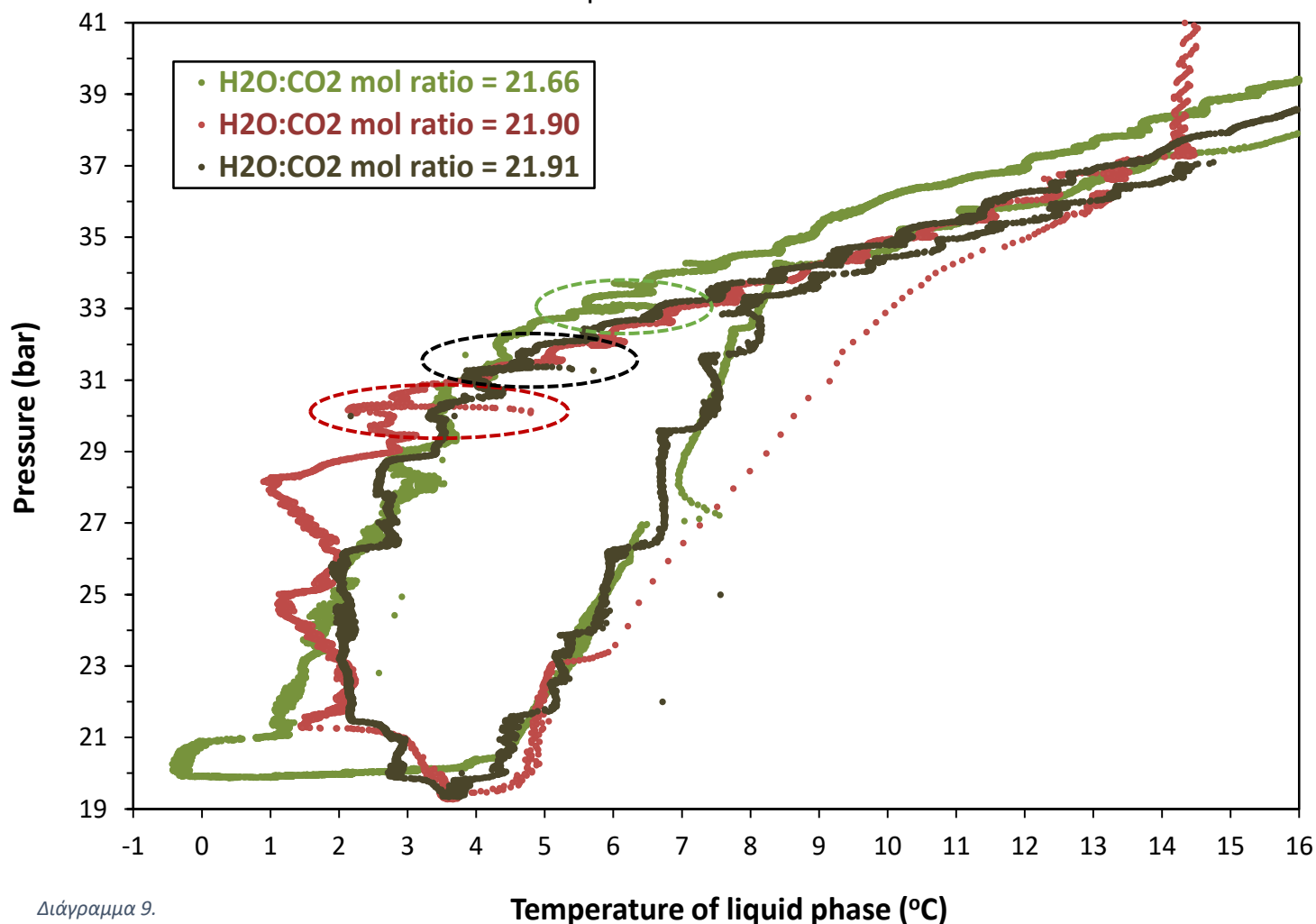
### Φάκελοι Φάσεων 3.2.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΡΥΤ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΥΔΡΙΤΩΝ ΑΕΡΙΟΥ



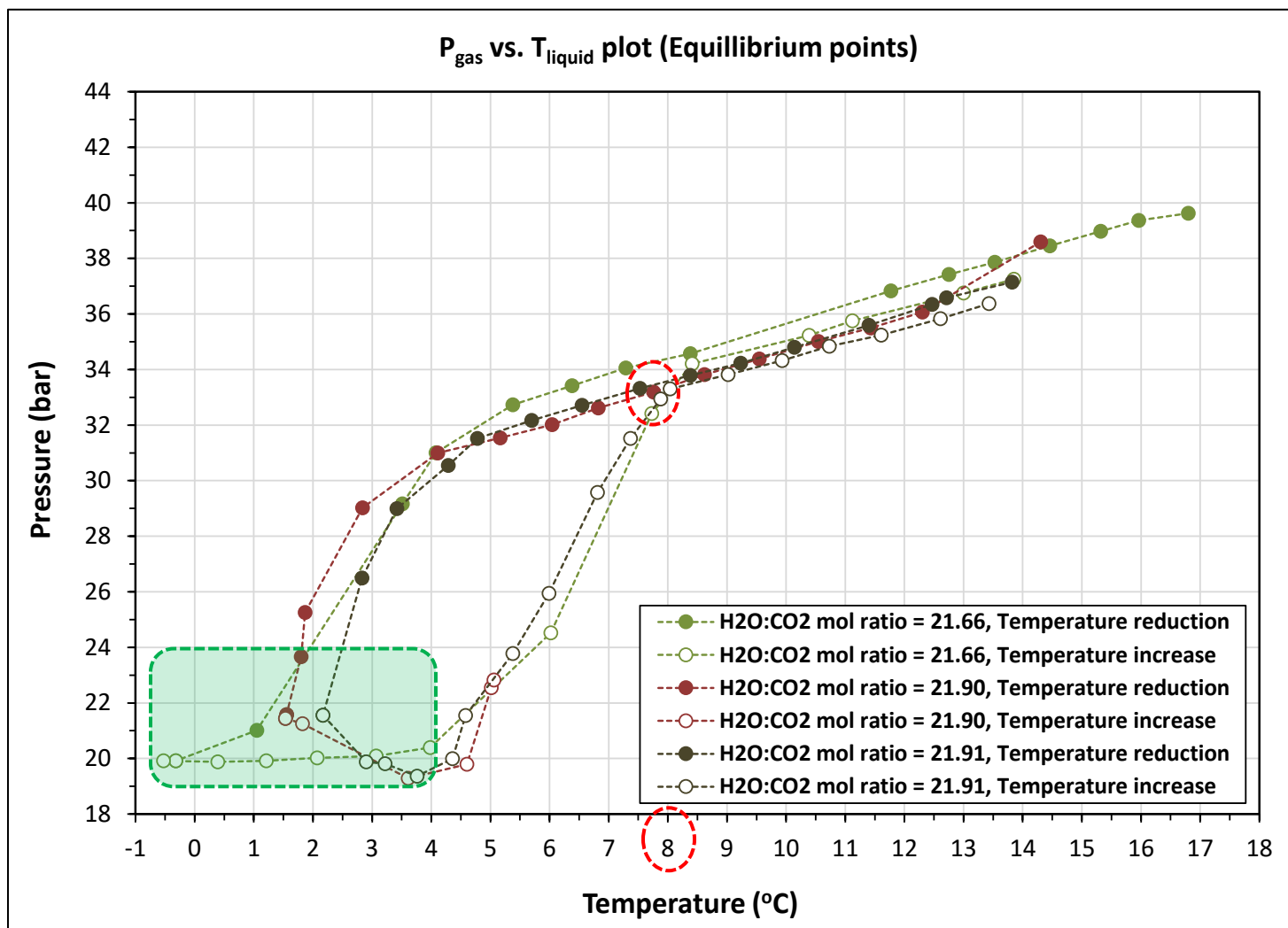
Διάγραμμα 4 και 8. Πειραματική πίεση & πίεση ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας του κελιού

- Μοριακές αναλογίες H<sub>2</sub>O: CO<sub>2</sub>: 21.66 - 21.91;
- Πιέσεις τροφοδοσίας CO<sub>2</sub>: 31.04 - 31.39 bar(a)
- Η μεταβολή του ρυθμού μείωσης της πίεσης άρχισε στους ~4-4,5 °C η πτώση της πίεσης ήταν ταχεία και εμφανής κάτω από τους ~3°C.
- Γενικά, η εμφάνιση αυτής της απότομης αλλαγής στο ρυθμό μείωσης της πίεσης σε χαμηλές θερμοκρασίες σχετίζεται με την ανάπτυξη κρυστάλλων υδριτών CO<sub>2</sub>. Με άλλα λόγια, αυτό το απότομο βήμα συνεπάγεται τη μετάβαση του συστήματος CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>O από ένα σύστημα δύο φάσεων (Lw-G) σε ένα σύστημα τριών φάσεων (H-Lw-G). Αυτές οι κρυσταλλικές δομές παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερη ικανότητα απορρόφησης CO<sub>2</sub> σε σχέση με το υγρό νερό, μειώνοντας έτσι δραστικά την πίεση του αερίου.

P - T<sub>liquid</sub> plot (Phase envelops)



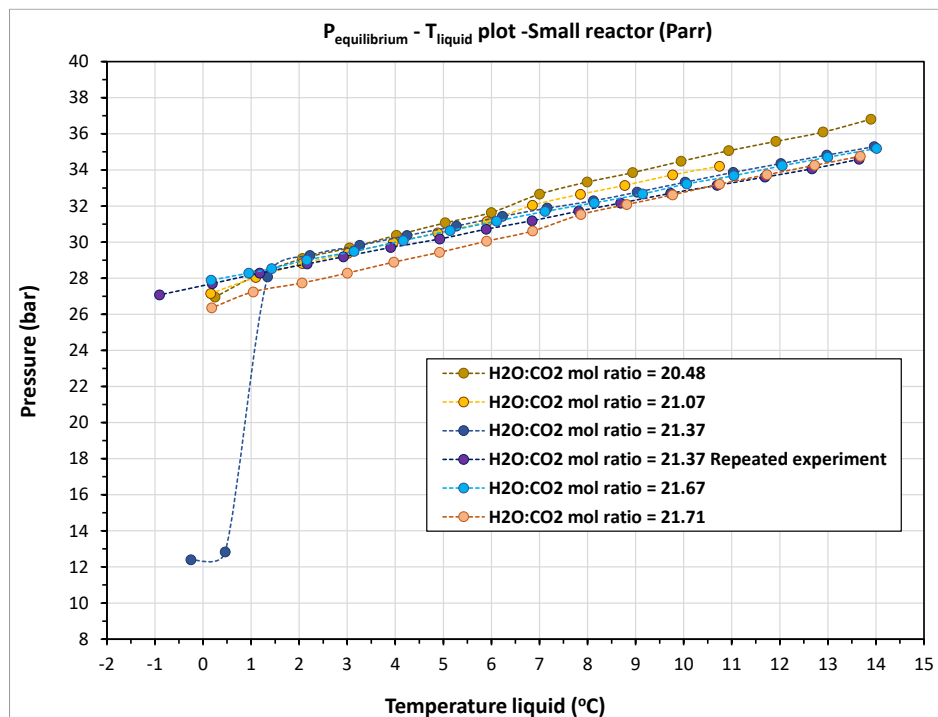
- Και για τα τρία πειράματα, καθώς η θερμοκρασία μειωνόταν, παρατηρήθηκε μια ξαφνική αύξηση (άλμα) της θερμοκρασίας της υγρής φάσης, η οποία συνέβη σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία που διέφερε για κάθε πείραμα.
- Η απότομη αύξηση της θερμοκρασίας αποδίδεται στον ξαφνικό αυθόρμητο σχηματισμό μεγάλων ποσοτήτων κρυστάλλων υδρίτη αερίου (εντός ή/και στην επιφάνεια της υγρής φάσης), που είναι μια εξώθερμη διεργασία.
- Το θερμοκρασιακό άλμα που σημειώθηκε στα πειράματα με μοριακές αναλογίες 21,66, 21,90 και 21,91 βρέθηκε να είναι  $5.67 \rightarrow 6.63^\circ\text{C}$  ( $\Delta T = 1.36^\circ\text{C}$ ),  $2.18 \rightarrow 4.79^\circ\text{C}$  ( $\Delta T = 2.61^\circ\text{C}$ ), and  $3.86 \rightarrow 5.71^\circ\text{C}$  ( $\Delta T = 1.85^\circ\text{C}$ ), αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι το χαρακτηριστικό θερμοκρασιακό άλμα είναι εντονότερο όταν η έναρξη του άλματος πραγματοποιείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία υγρού, πιθανώς λόγω της μεγαλύτερης έκτασης του φαινομένου της στιγμιαίας κρυστάλλωσης, δηλαδή της μεγαλύτερης ποσότητας κρυστάλλων αερίων υδριτών που σχηματίζονται ταυτόχρονα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερα ποσά θερμότητας που απελευθερώνονται στην υγρή μάζα.



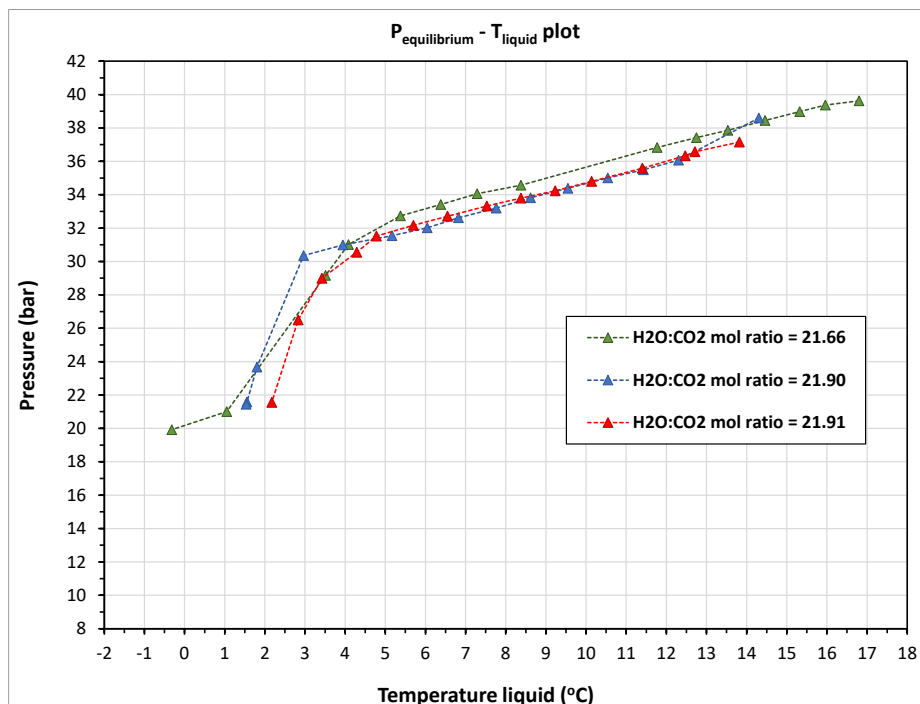
Διάγραμμα 10.

- Παρατηρείται ότι αμέσως μετά το άλμα της θερμοκρασίας, ο ρυθμός μείωσης της πίεσης αρχίζει να επιταχύνεται, απότομα κάτω από τους 3°C.
- Τα δυαδικά συστήματα διατηρήθηκαν στην ελάχιστη εφαρμοζόμενη θερμοκρασία προκειμένου να επιτευχθεί τριφασική ισορροπία (H-Lw-G) που συνεπάγεται η σταθεροποίηση της πίεσης των αερίων για μεγάλο χρονικό διάστημα σε σταθερή θερμοκρασία υγρού.
- Στο στάδιο της θερμικής διάσπασης, η πίεση παρέμεινε είτε σταθερή είτε μειώθηκε ακόμη περισσότερο μέχρι τους 4°C, αποδεικνύοντας έτσι τη θερμική σταθερότητα των κρυστάλλων υδρίτη  $\text{CO}_2$  που αναπτύχθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών μέχρι το όριο των 4°C.
- Καθώς η θερμοκρασία αυξανόταν πάνω από τους 4°C, οι κρύσταλλοι του υδρίτη άρχισαν να αποσυντίθενται και η διαδικασία αποσύνθεσης συνέχισε να εξελίσσεται μέχρι τους 8°C. Σε αυτή τη θερμοκρασία ο φάκελος φάσεων έκλεισε και το σύστημα  $\text{CO}_2$ :  $\text{H}_2\text{O}$  μετατράπηκε σε διφασικό σύστημα (Lw-G).

# **ΠΙΕΣΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΤΟΥ ΚΕΛΙΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΥΔΡΙΤΩΝ** **– ΣΤΑΔΙΟ ΜΕΙΩΣΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ**



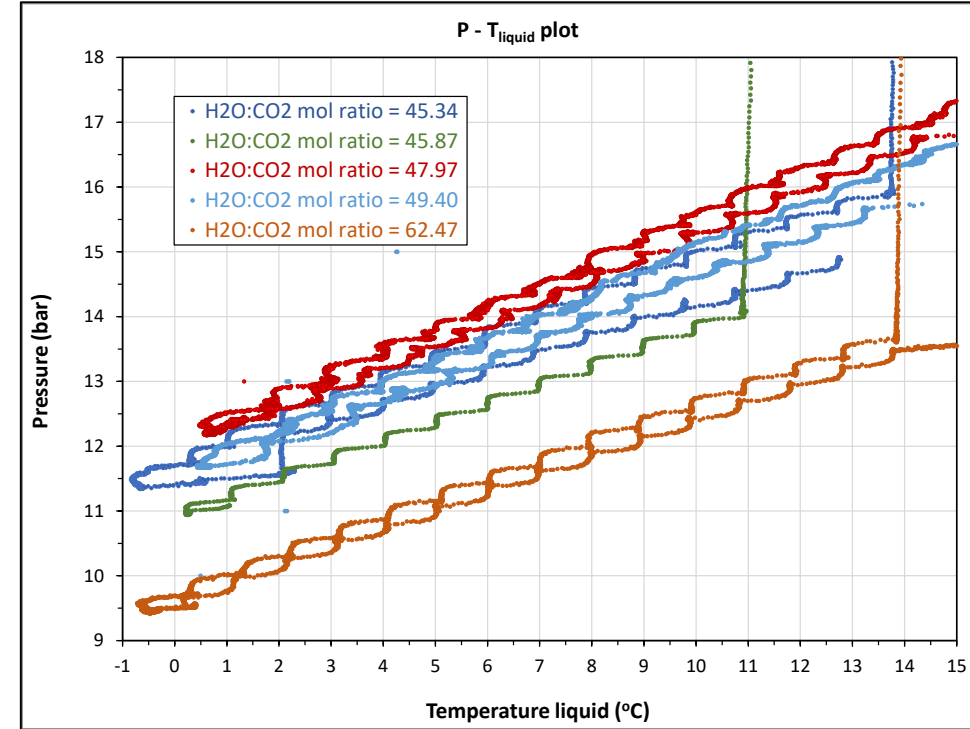
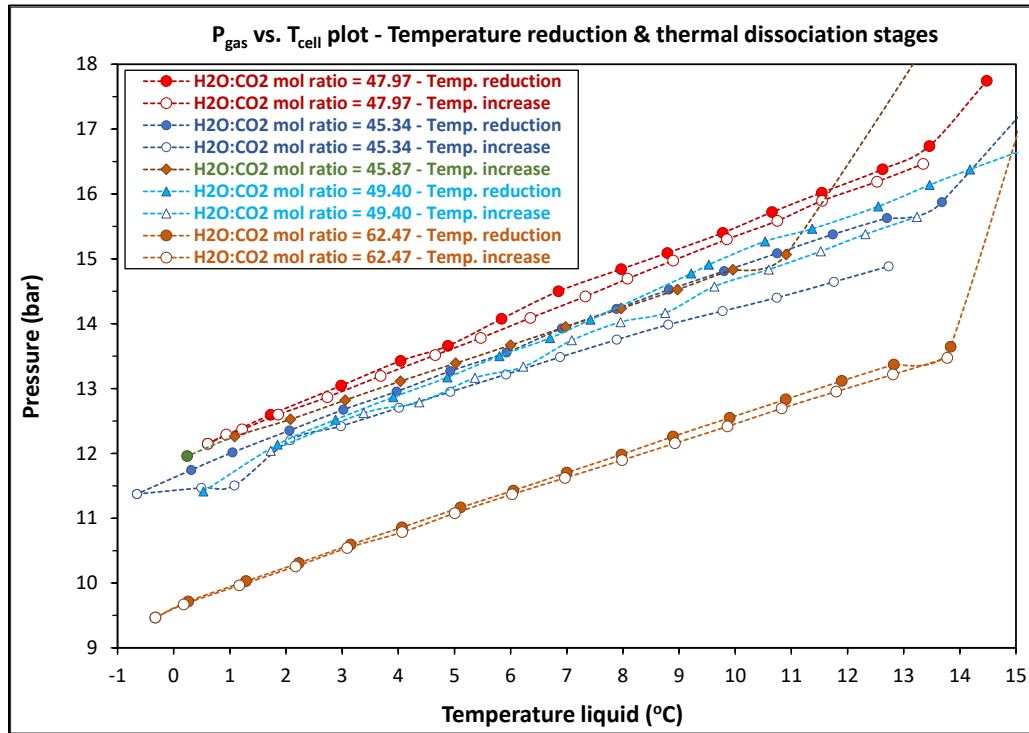
Διάγραμμα 11. Αντιδραστήρας Parr: αναλογίες moles H<sub>2</sub>O: CO<sub>2</sub> : 20.48 - 21.91 με πιέσεις τροφοδοσίας CO<sub>2</sub> : 30.99 – 32.09 bar(a)



Διάγραμμα 12. PVT αντιδραστήρας 325ml : Αναλογίες moles H<sub>2</sub>O: CO<sub>2</sub> : 21.66 έως 21.91 με πιέσεις τροφοδοσίας CO<sub>2</sub> : 31.04 - 31.36 bar(a)



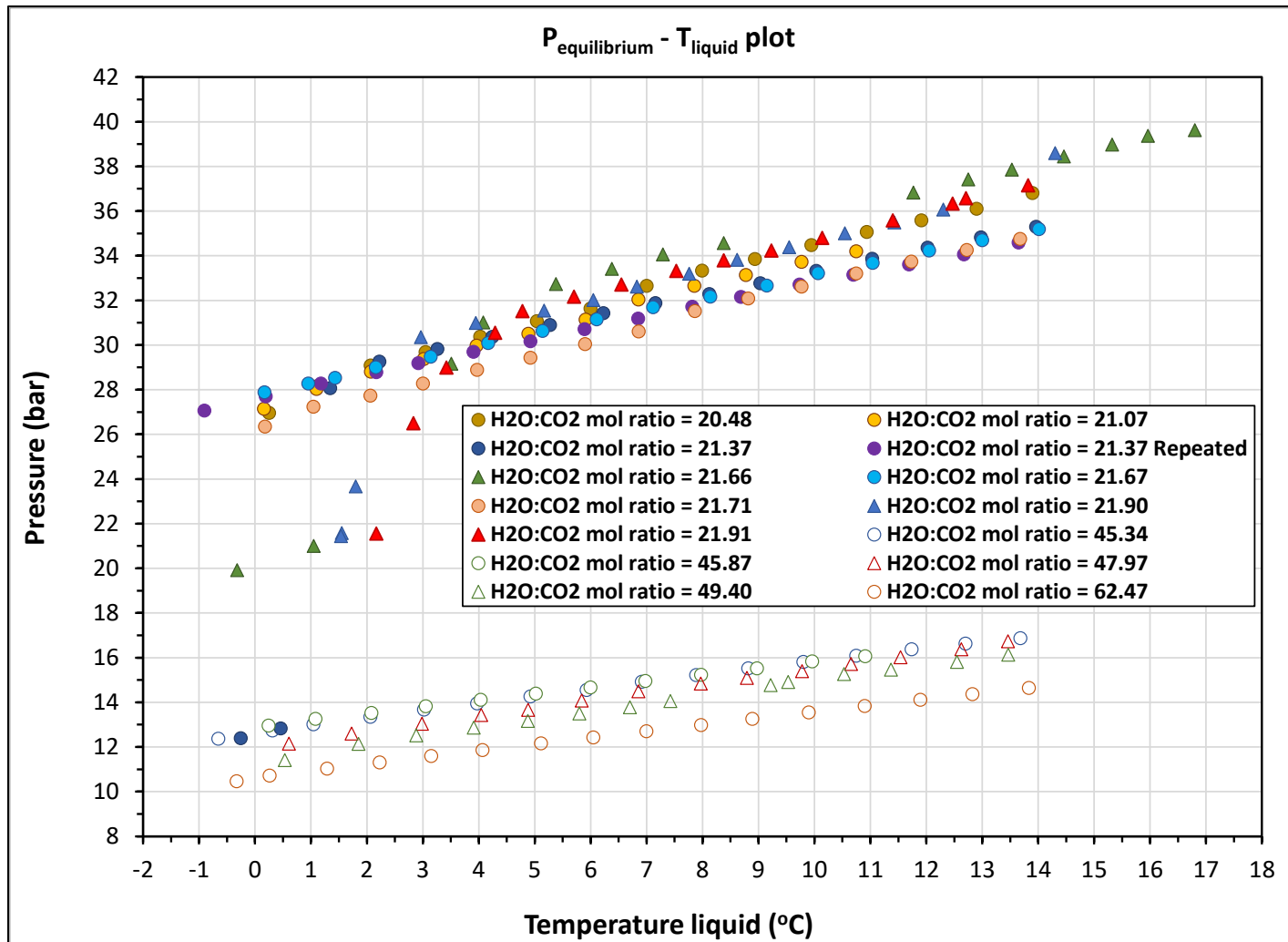
## ΥΨΗΛΕΣ ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$



Διάγραμμα 13 και 14. Πειραματική πίεση συναρτήσει της θερμοκρασίας και Πειραματική πίεση ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας υγρού, συμπεριλαμβανομένων των σταδίων μείωσης και αύξησης της θερμοκρασίας

- Ο σχεδόν σταθερός ρυθμός πτώσης της πίεσης σε όλο το εύρος θερμοκρασιών στο στάδιο της ψύξης υποδηλώνει την πρόοδο της διάλυσης του αερίου χωρίς να σχηματίζεται φάση υδριτών αερίων.
- Δεν παρατηρήθηκαν άλματα θερμοκρασίας και στο στάδιο της θέρμανσης οι τιμές της πίεσης ισορροπίας δεν διέφεραν σημαντικά (ή δεν διέφεραν καθόλου σε χαμηλές θερμοκρασίες) από τις τιμές που ελήφθησαν στο στάδιο της ψύξης.

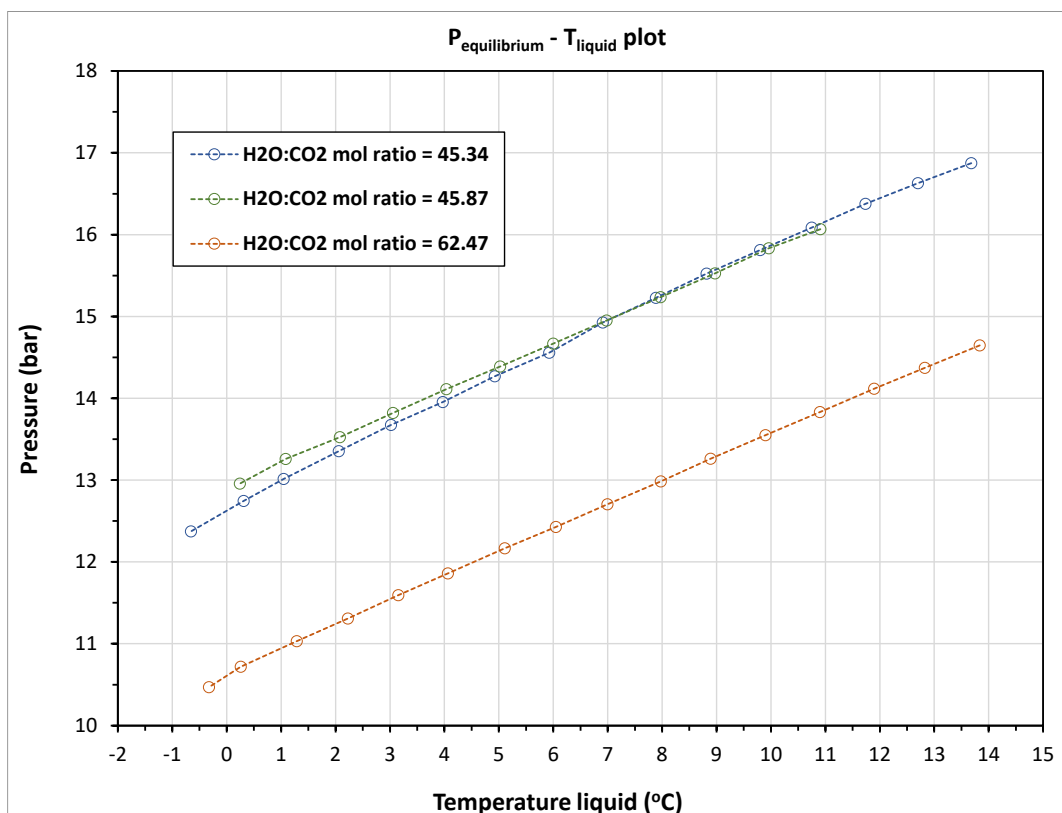
Πίεση ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα - Στάδιο μείωσης της θερμοκρασίας  
 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών αποτελεσμάτων που αποκτήθηκαν με τη χρήση χαμηλών και υψηλών μοριακών αναλογιών  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$   
 και στα δύο κελιά σχηματισμού υδριτών



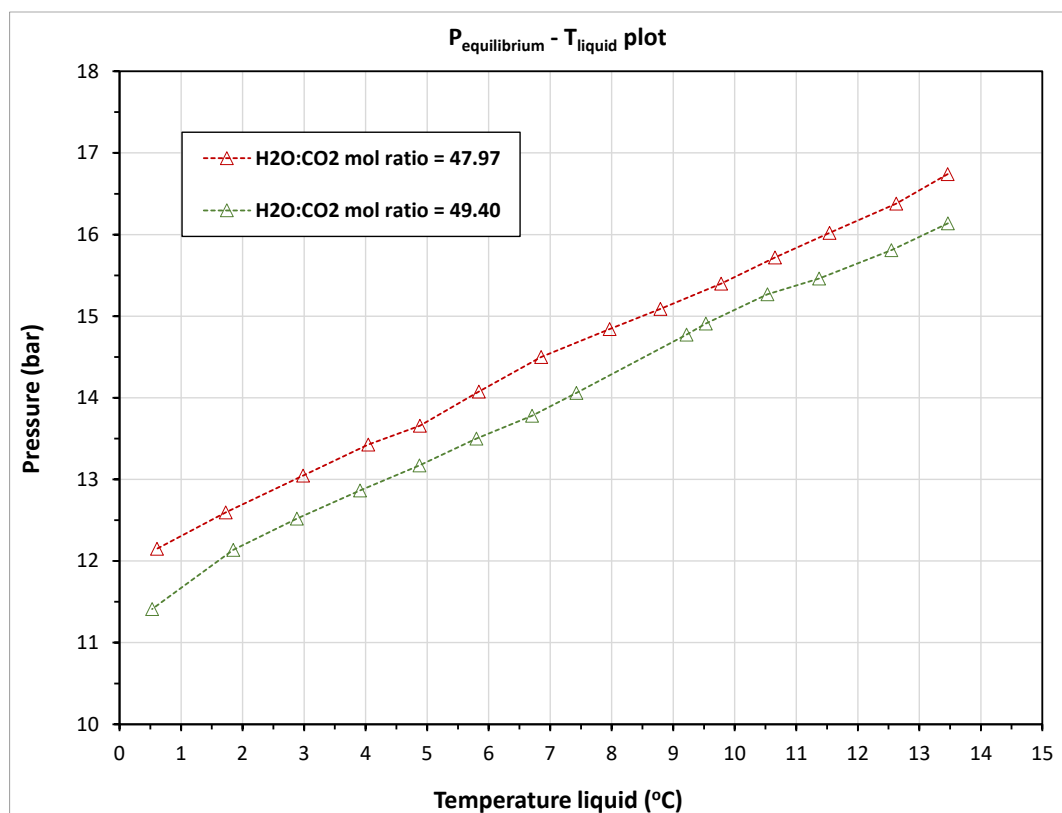
Διάγραμμα 15. Επίδραση του μοριακού λόγου  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  στην ισορροπία φάσεων και στο φάκελο φάσεων

- Παρόμοια τάση μείωσης της πίεσης ισορροπίας με τη μείωση της θερμοκρασίας για τα περισσότερα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με χαμηλές και υψηλότερες μοριακές αναλογίες  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ , από τον τύπο του κελιού που χρησιμοποιήθηκε.

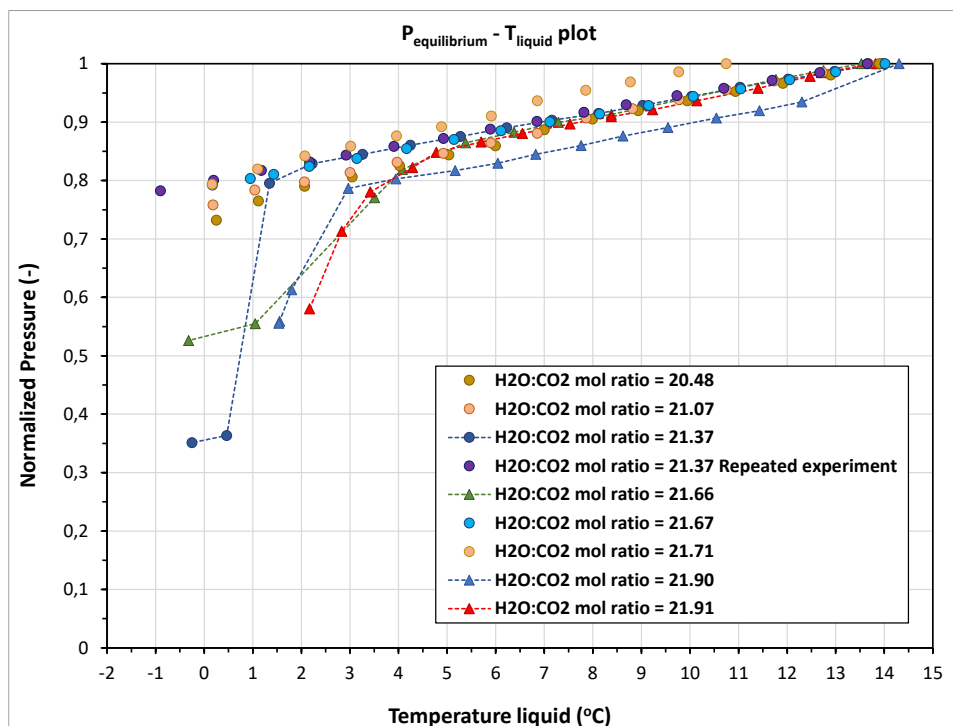
Πειραματικά δεδομένα: πίεση ισορροπίας σε σχέση με τη θερμοκρασία του κελιού σχηματισμού υδριτών - Στάδιο μείωσης της θερμοκρασίας



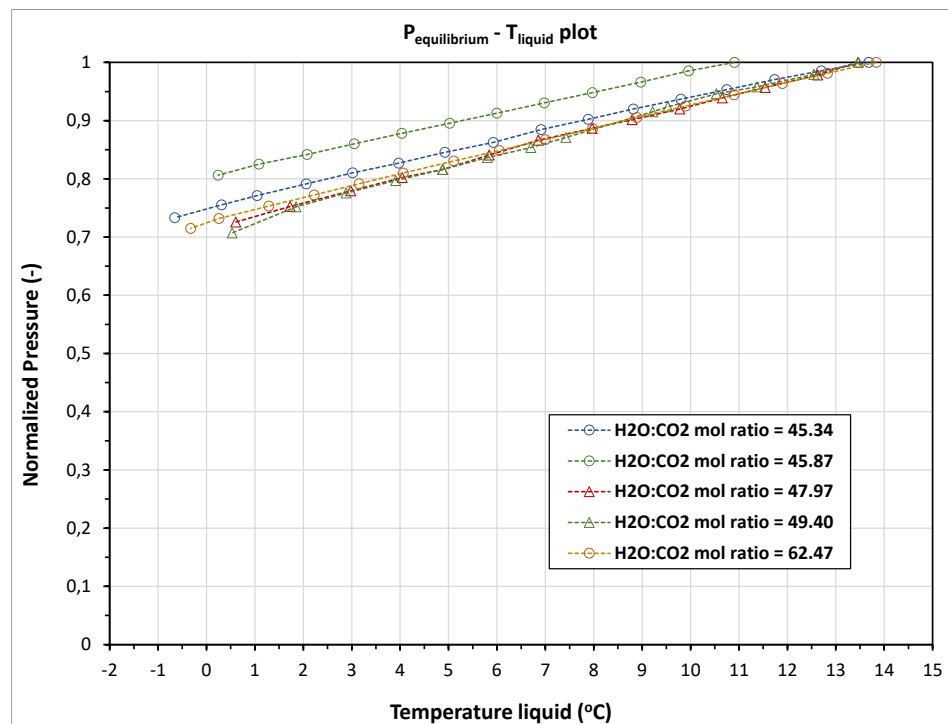
Διάγραμμα 16. Αντιδραστήρας Parr - Υψηλές αναλογίες moles H<sub>2</sub>O: CO<sub>2</sub>: 45.34 – 62.47 με πιέσεις τροφοδοσίας CO<sub>2</sub> 13,64 - 16,60 bar(a)



Διάγραμμα 17. PVT αντιδραστήρας 325ml - Υψηλές αναλογίες moles H<sub>2</sub>O: CO<sub>2</sub> : 47.97 – 49.90 με πιέσεις τροφοδοσίας CO<sub>2</sub> : 15.16 – 15.54 bar(a)



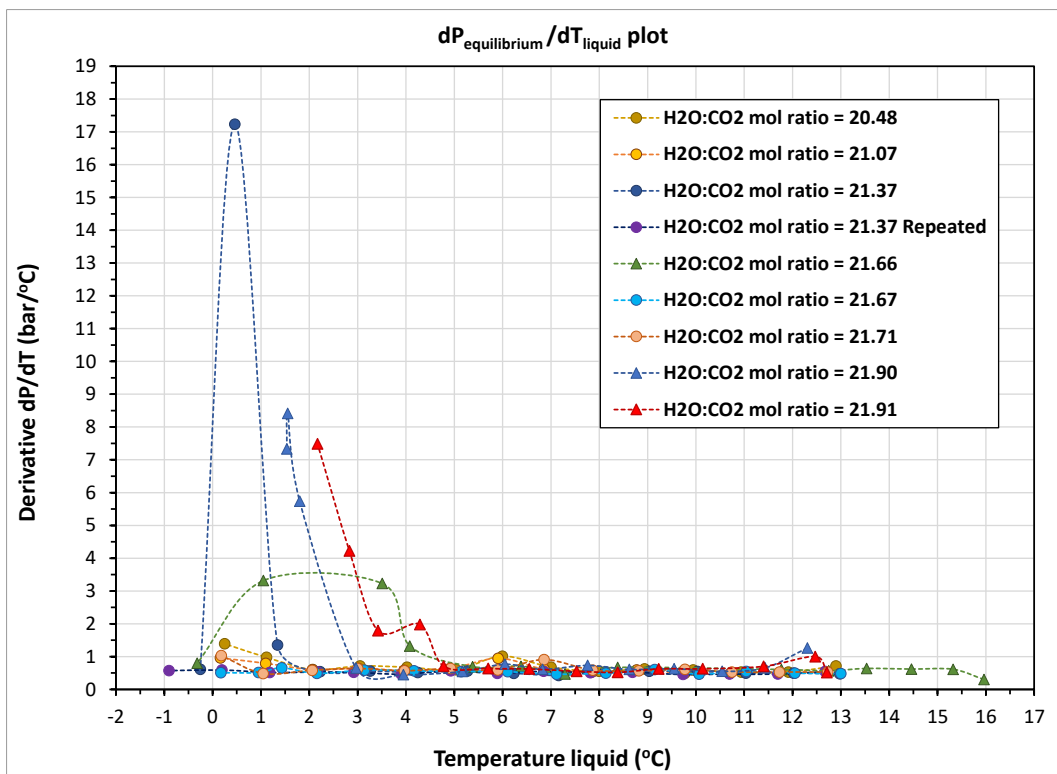
Διάγραμμα 18. Κανονικοποιημένη πίεση ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας και για τα δύο κελιά σχηματισμού υδριτών - Στάδιο μείωσης της θερμοκρασίας



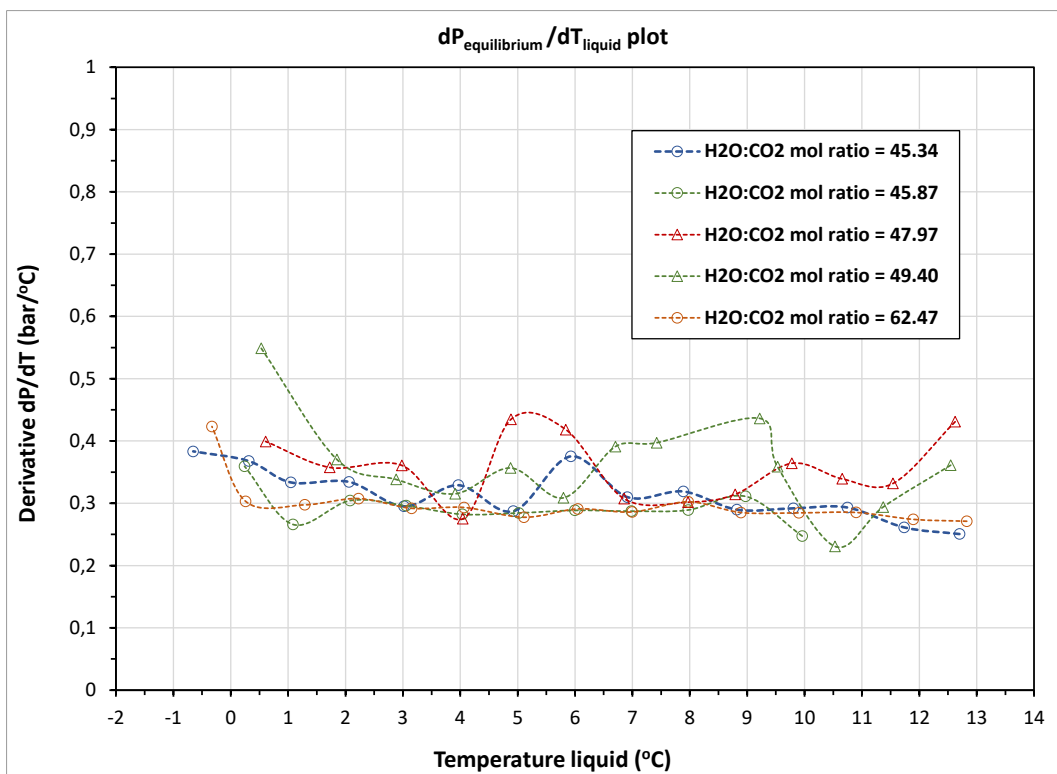
Διάγραμμα 19. Σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τα πειράματα με χαμηλό και υψηλό μοριακή αναλογία H<sub>2</sub>O: CO<sub>2</sub> στην τροφοδοσία

- Παρόμοια τάση μείωσης της πίεσης ισορροπίας κατά το στάδιο της ψύξης για όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με χαμηλές μοριακές αναλογίες H<sub>2</sub>O: CO<sub>2</sub>, με εξαίρεση εκείνα που πραγματοποιήθηκαν στο αντιδραστήρα PVT (ειδικά κάτω από τους 3-4°C) και το πείραμα που πραγματοποιήθηκε στο μικρό αντιδραστήρα με μοριακή αναλογία H<sub>2</sub>O: CO<sub>2</sub> 21,37.
- Παρόμοια τάση στη μείωση της πίεσης ισορροπίας με τη μείωση της θερμοκρασίας για όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με υψηλούς μοριακούς λόγους H<sub>2</sub>O: CO<sub>2</sub>, ανεξάρτητα από το κελί που χρησιμοποιήθηκε.

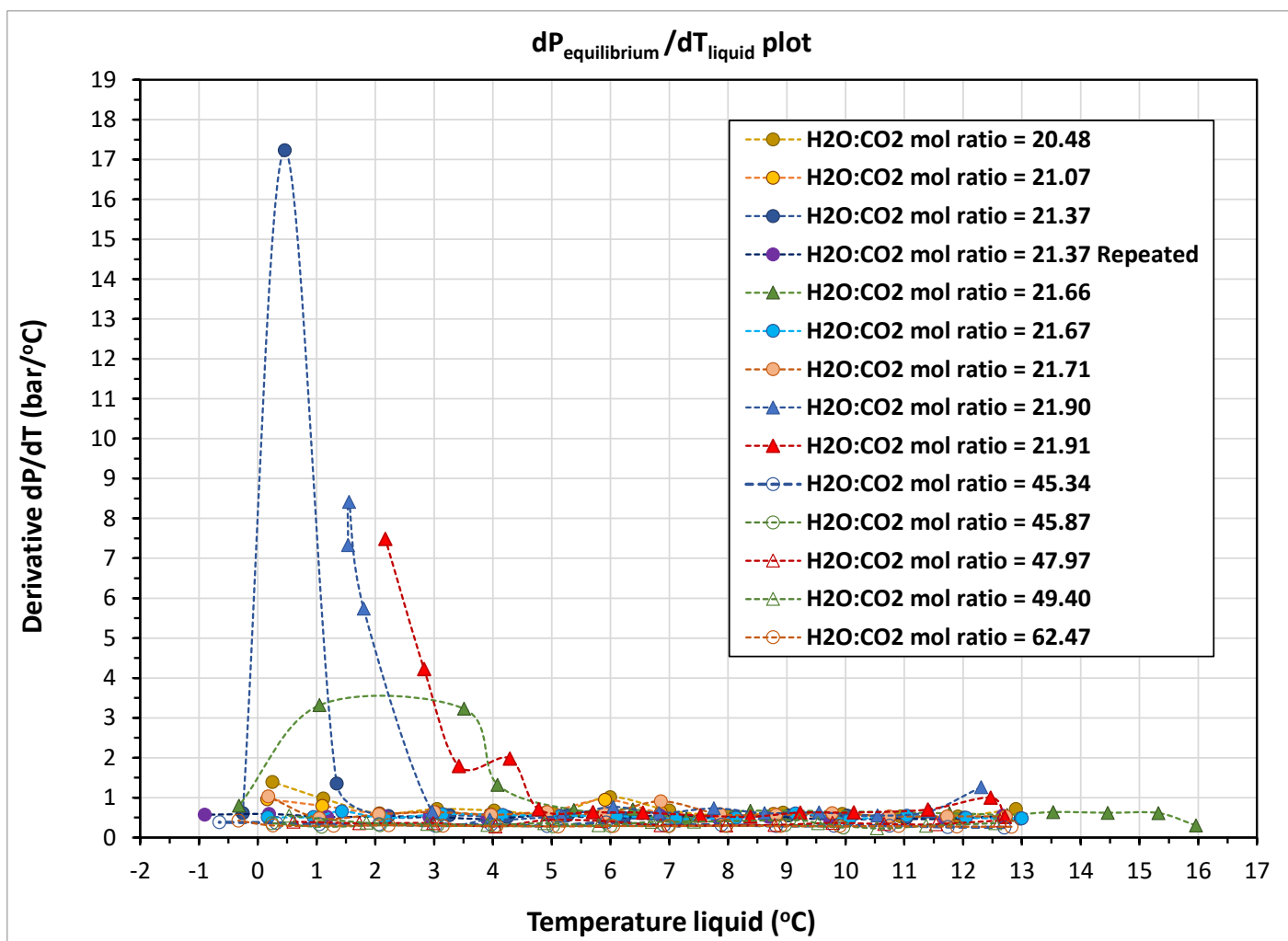
## ΣΤΑΔΙΟ ΜΕΙΩΣΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ



Διάγραμμα 20. Σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τα πειράματα με χαμηλή μοριακή αναλογία  $H_2O:CO_2$  στην τροφοδοσία



Διάγραμμα 21. Σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τα πειράματα με υψηλή μοριακή αναλογία  $H_2O:CO_2$  στην τροφοδοσία



Διάγραμμα 22. Συγκεντρωτικό διάγραμμα παραγώγων μεγάλων και μικρών μοριακών λόγων

- Η παράγωγος  $dP/dT$  παρουσίασε μια εμφανή μέγιστη κορυφή στα πειράματα με μοριακές αναλογίες τροφοδοσίας 21,37 (PARR αντιδραστήρας), 21.66, 21.90 και 21.91 (PVT αντιδραστήρας).
- Όλες οι μέγιστες κορυφές  $dP/dT$  προέκυψαν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από το αντίστοιχο θερμοκρασιακό άλμα των τεσσάρων πειραμάτων. Αυτό υποδεικνύει ότι η εξώθερμη ταχεία κρυστάλλωση προκαλεί ομαλή αύξηση του ρυθμού διάλυσης του  $\text{CO}_2$ , η οποία λαμβάνει χώρα πριν από την ώθηση της απορρόφησης/εγκλεισμού του  $\text{CO}_2$ .
- Οι τιμές της παραγώγου που προσδιορίστηκαν για τα άλλα πειράματα ήταν πολύ μικρότερες και κυμάνθηκαν ελαφρώς εντός του εύρους  $0.2 < dP/dT < 0.6$  bar/oC. Αυτό υποδηλώνει μια τυπική διαδικασία διάλυσης αερίου σε όλο το εύρος θερμοκρασιών του υγρού, ακόμη και για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με χαμηλές αναλογίες μορίων  $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$ .

### **4.1.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

- Το μέγεθος της μοριακής αναλογίας τροφοδοσίας  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  έχει την πιο καθοριστική επίδραση στη συμπεριφορά της φάσης, στη μορφή του φακέλου φάσης καθώς και στη θερμοκρασία και την πίεση ισορροπίας του αρχικού σχηματισμού των πρώτων πυρήνων και κρυστάλλων υδριτών στην υγρή φάση.
- Ο σχηματισμός υδριτών  $\text{CO}_2$  ήταν δυνατός μόνο όταν εφαρμόστηκαν χαμηλές αναλογίες mol  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  (δηλ. 20.48-21.91). Ωστόσο, όταν χρησιμοποιήθηκε ο μικρός αντιδραστήρας Parr, ο σχηματισμός των υδριτών αερίου επιτεύχθηκε μόνο σε ένα πείραμα σε αντίθεση με τη PVT διάταξη όπου οι υδρίτες  $\text{CO}_2$  και οι χαρακτηριστικοί φάκελοι φάσης τους σχηματίστηκαν εμφανώς και στα τρία πειράματα που πραγματοποιήθηκαν.
- Οι καμπύλες P-Tliquid που προέκυψαν από τα πειράματα που διεξήχθησαν στον αντιδραστήρα Parr με βαθμιαίο ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας ήταν τυπικές καμπύλες διάλυσης αερίου (απορρόφησης αερίου) σε διφασικό σύστημα δύο φάσεων (Lw-G). Η μόνη εξαίρεση ήταν ένα πείραμα με αναλογία moles 21.37 που διεξήχθη στον αντιδραστήρα.
- Σε κάθε πείραμα που διεξήχθη στο PVT αντιδραστήρα, σε θερμοκρασίες υγρής φάσης χαμηλότερες από 3-4°C, παρατηρήθηκε ταχεία πτώση της πίεσης ισορροπίας λόγω σημαντικής ενίσχυσης της διάλυσης του  $\text{CO}_2$ .
- Η εμφάνιση αυτής της απότομης μείωσης της πίεσης σε χαμηλές θερμοκρασίες (0-10°C) σχετίζεται με την ανάπτυξη κρυστάλλων υδρίτη  $\text{CO}_2$ . Με άλλα λόγια, αυτό το απότομο βήμα συνεπάγεται τη μετάβαση του δυαδικού συστήματος  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  από ένα σύστημα δύο φάσεων (Lw-G) σε ένα σύστημα τριών φάσεων (H-Lw-G). Αυτές οι κρυσταλλικές δομές παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερη ικανότητα απορρόφησης  $\text{CO}_2$  σε σχέση με το υγρό νερό, μειώνοντας έτσι δραστικά την πίεση του αερίου.
- Όσον αφορά τα πειράματα που διεξήχθησαν με υψηλές μοριακές αναλογίες  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  - και για τους δύο αντιδραστήρες - στο στάδιο της ψύξης η πίεση μειώθηκε με σχεδόν σταθερό ρυθμό σε όλο το εύρος θερμοκρασιών, χωρίς ταχεία πτώση της πίεσης και χωρίς άλματα θερμοκρασίας, ακόμη και σε θερμοκρασίες κοντά ή κάτω από τους 0 °C..
- Στα πειράματα που δεν δημιουργήθηκαν υδρίτες ήταν πολύ αργή η πυρηνοποίηση (nucleation). Δεν είχαμε φτάσει στο σημείο όπου ο υπερκορεσμός είναι τόσο μεγάλος ώστε να προκληθεί ο αυθόρμητος σχηματισμός υδριτών.

- Στο στάδιο της θέρμανσης οι πιέσεις ισορροπίας δεν διέφεραν σημαντικά από εκείνες που ελήφθησαν στο στάδιο της ψύξης (για όλες τις αντίστοιχες θερμοκρασίες). Ως αποτέλεσμα, δεν δημιουργήθηκαν οι χαρακτηριστικοί φάκελοι φάσης που παράγονται όταν λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός υδριτών .
- Τα προαναφερθέντα ευρήματα υποδεικνύουν ότι κατά τη διάρκεια των εφαρμοζόμενων διεργασιών ψύξης-θέρμανσης, η συμπεριφορά φάσης των μελετώμενων δυαδικών συστημάτων με υψηλές μοριακές αναλογίες ( $> 45$ ), περιλαμβάνει αποκλειστικά την πρόοδο της διάλυσης του αερίου χωρίς κανένα σχηματισμό φάσης υδριτών  $\text{CO}_2$ .

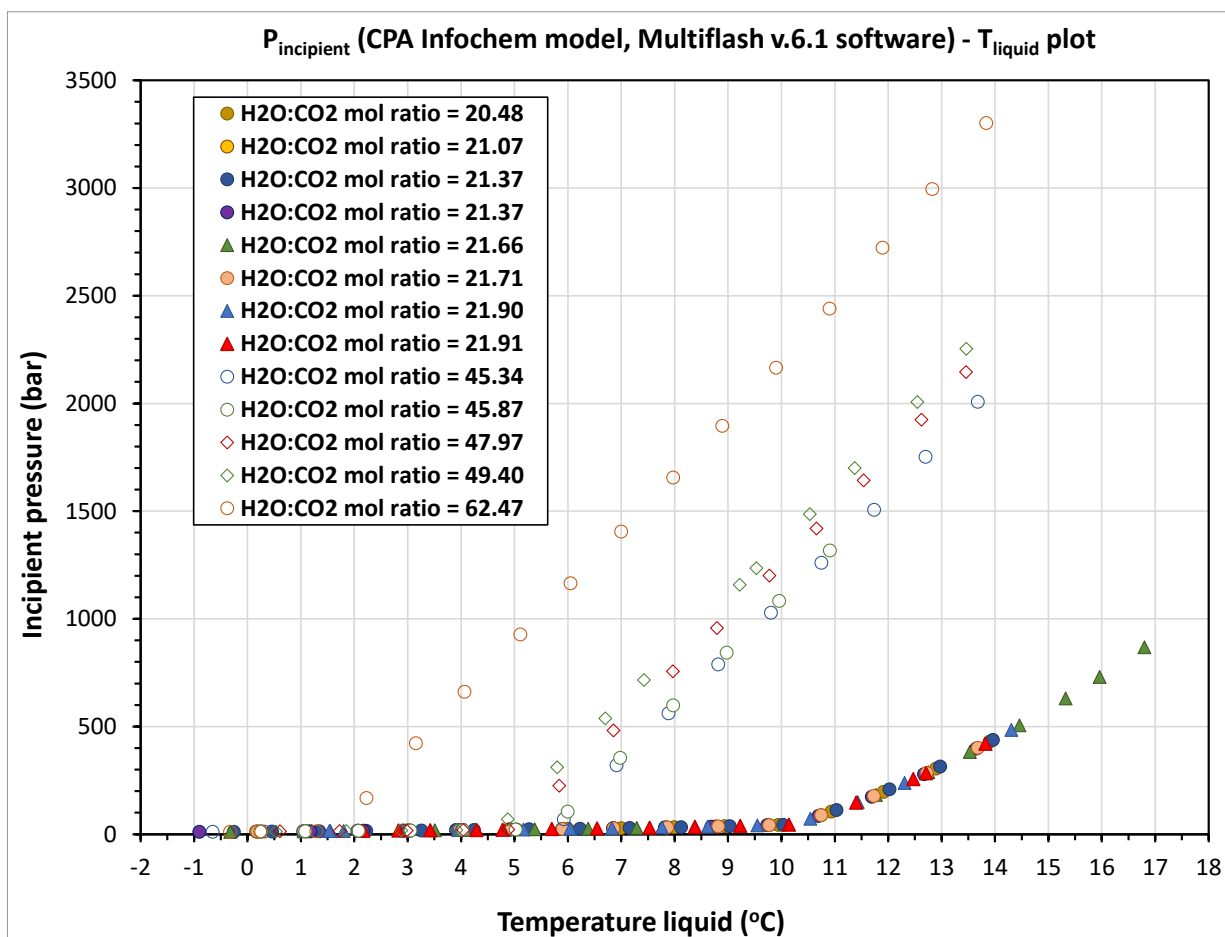


#### 4.1.4 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΙΕΣΗΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΥΔΡΙΤΩΝ

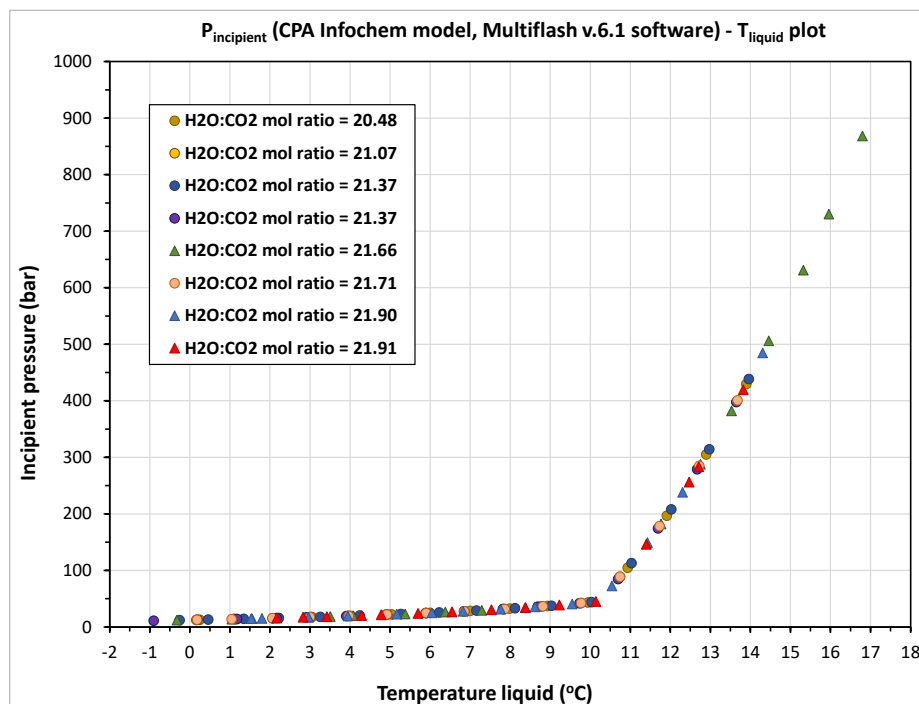
Για τον υπολογισμό των συνθηκών δημιουργίας υδριτών χρησιμοποιήσαμε το πρόγραμμα προσομοίωσης Multiflash v6.1. Ενώ, το θερμοδυναμικό μοντέλο που καθορίζει την απαραίτητη πίεση του αερίου για να σχηματιστούν υδρίτες για κάθε θερμοκρασία είναι το CPA Infochem.

Το εύρος των συνθηκών μας κυμαίνεται από :

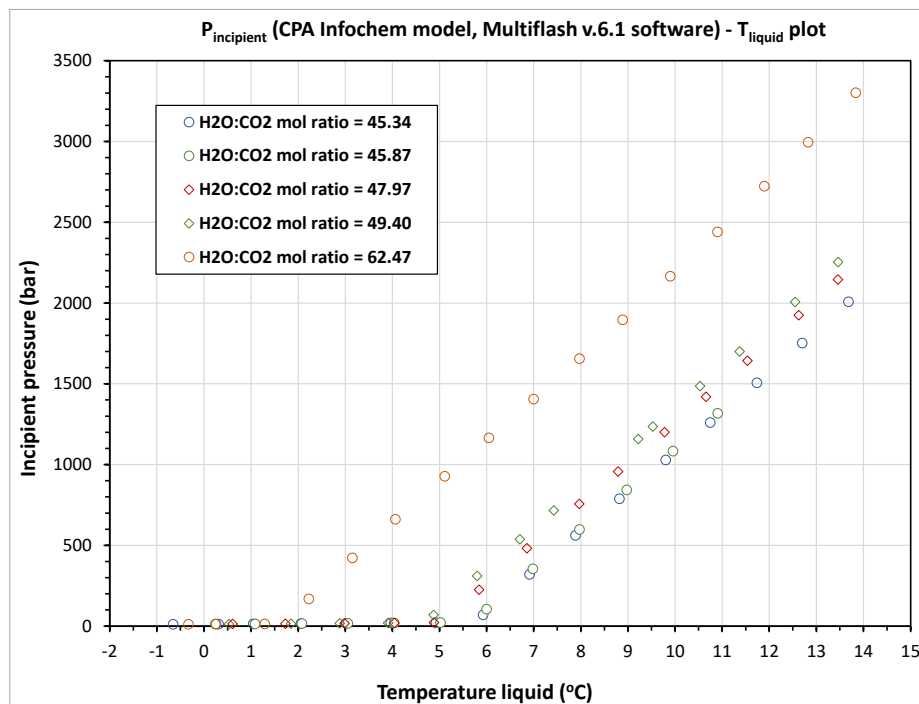
- Ογκος νερού στο κελί : 60 ή 70 ml για τον PARR αντιδραστήρα και 195 ml για τον PVT αντιδραστήρα
- Πειραματική θερμοκρασία : 272 – 290 K
- Πειραματικές μοριακές αναλογίες  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  : 20.48 - 62.47



Διάγραμμα 23. Υπολογισμένες από το μοντέλο της CPA Infochem αρχικές πιέσεις για το σχηματισμό υδριτών  $\text{CO}_2$ , στις πειραματικές θερμοκρασίες του κελιού υδριτών



Διάγραμμα 24. Σύγκριση αποτελεσμάτων που προέκυψαν από πειράματα με χαμηλή μοριακή αναλογία

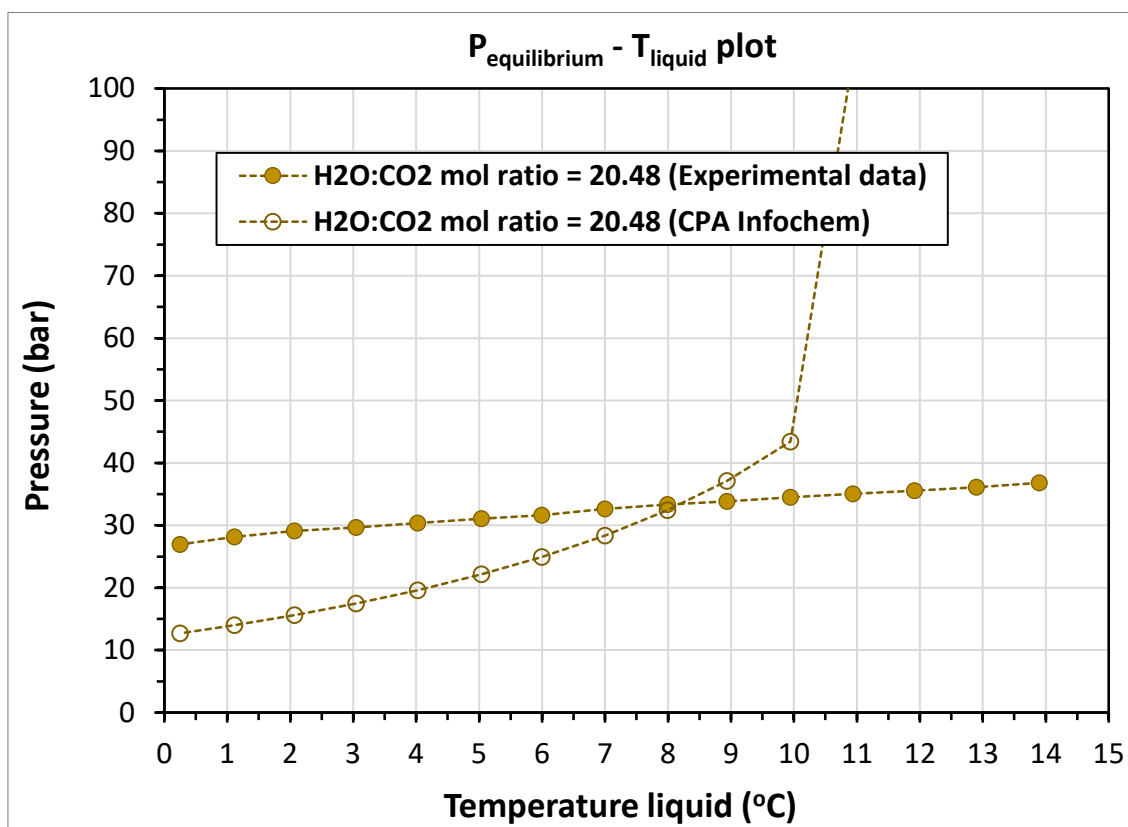


Διάγραμμα 25. Σύγκριση αποτελεσμάτων που προέκυψαν από πειράματα με υψηλή μοριακή αναλογία

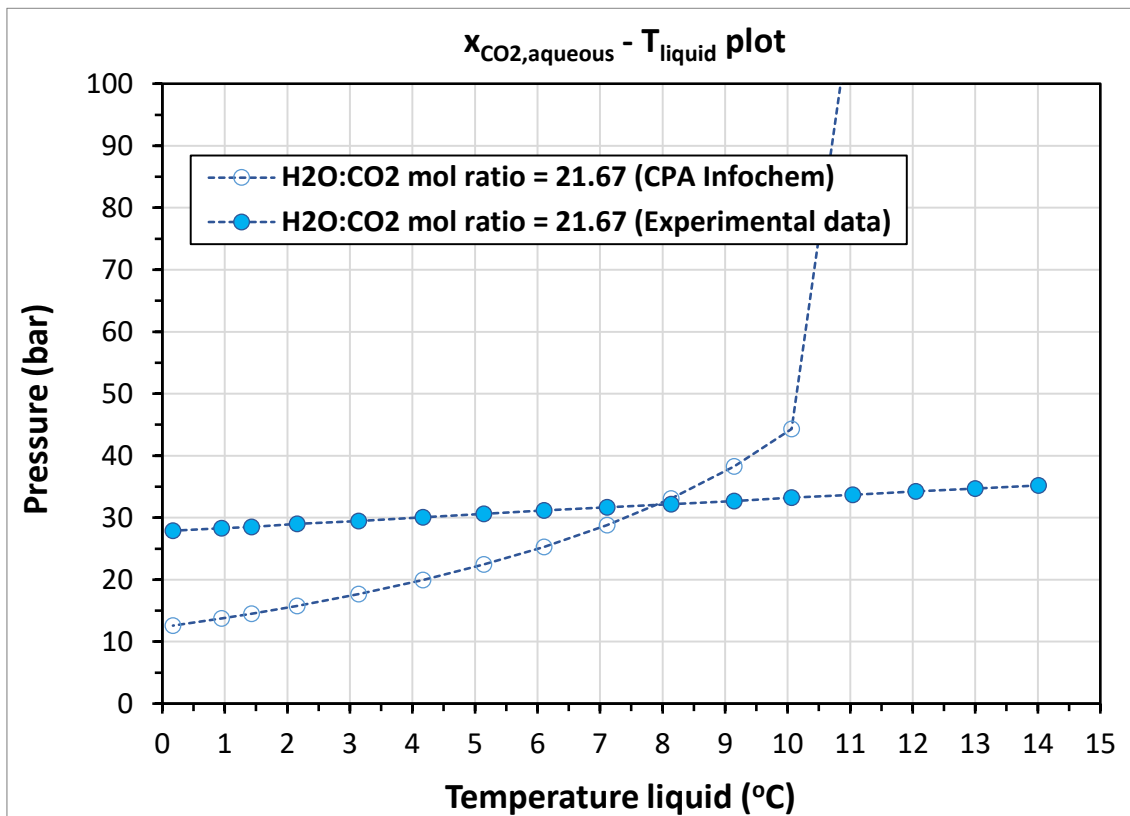
- Η θερμοκρασία μεταβολής της κλίσης της καμπύλης ισορροπίας τριών φάσεων (H-Lw-G) μειώνεται με την αύξηση του μοριακού λόγου H<sub>2</sub>O: CO<sub>2</sub> ή με τη μείωση της πίεσης του τροφοδοτούμενου CO<sub>2</sub> για δεδομένη ποσότητα προστιθέμενου νερού.
- Με άλλα λόγια, προβλέπεται ότι το εύρος θερμοκρασιών όπου μπορεί να εδραιωθεί η τριφασική ισορροπία (H-Lw-G) περιορίζεται και περιορίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όταν εφαρμόζονται υψηλοί μοριακοί λόγοι H<sub>2</sub>O: CO<sub>2</sub>

### ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ PARR

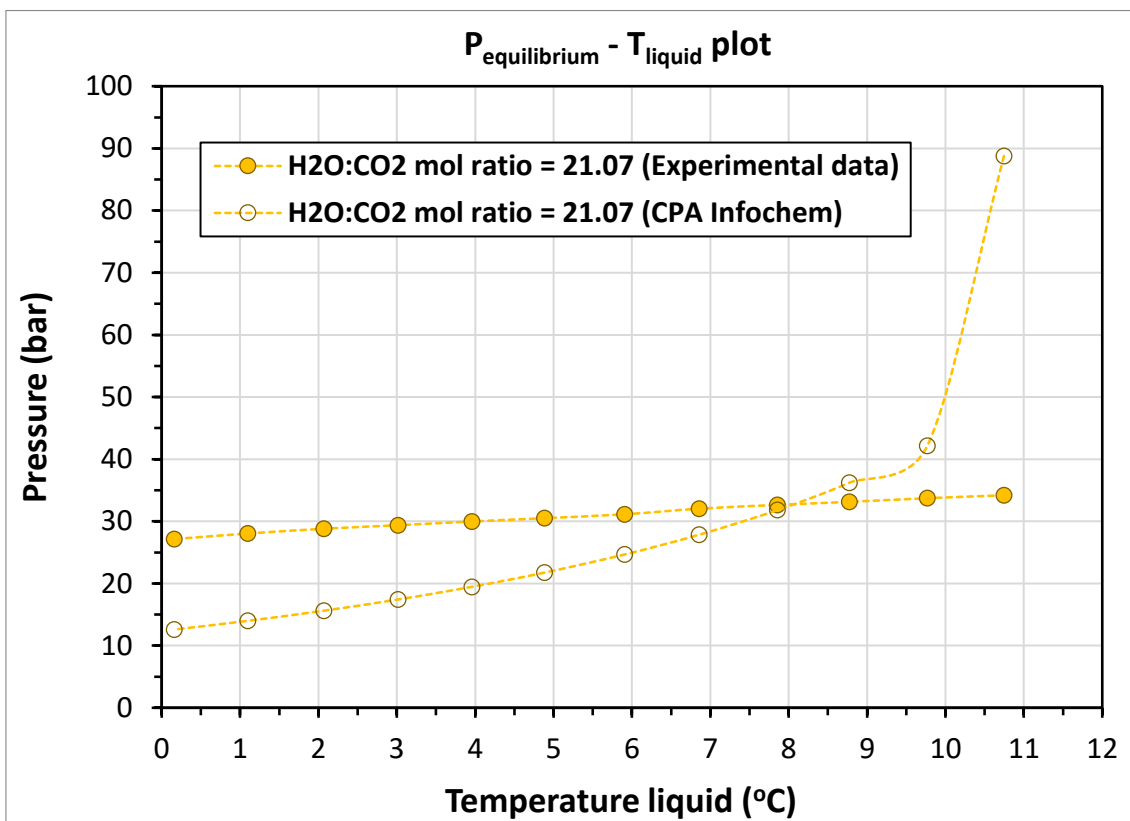
- Πίεση τροφοδοσίας  $\text{CO}_2$  : (i) 32.09 bar(a), (ii) 31.63 bar(a), (iii) 31.39 bar(a), (iv) 30.99 bar(a), (v) 31.40 bar(a), (vi) 31.40 bar(a)
- Ρυθμός ανάδευσης : (i) 100 rpm, (ii) 100 rpm, (iii) 400 rpm, (iv) 100 rpm, (v) 400 rpm, (vi) 400 rpm.
- Οι καμπύλες αρχικής πίεσης τέμνουν τις πειραματικές καμπύλες  $P_{\text{equilibrium}} - T_{\text{liquid}}$  στους  $8^\circ\text{C}$ .
- Στα πειράματα (v) και (vi) η πίεση σχηματισμού γίνεται ίση με την πίεση ισορροπίας στους  $0,46^\circ\text{C}$  στο πείραμα όπου έχουν σχηματιστεί υδρίτες  $\text{CO}_2$ .



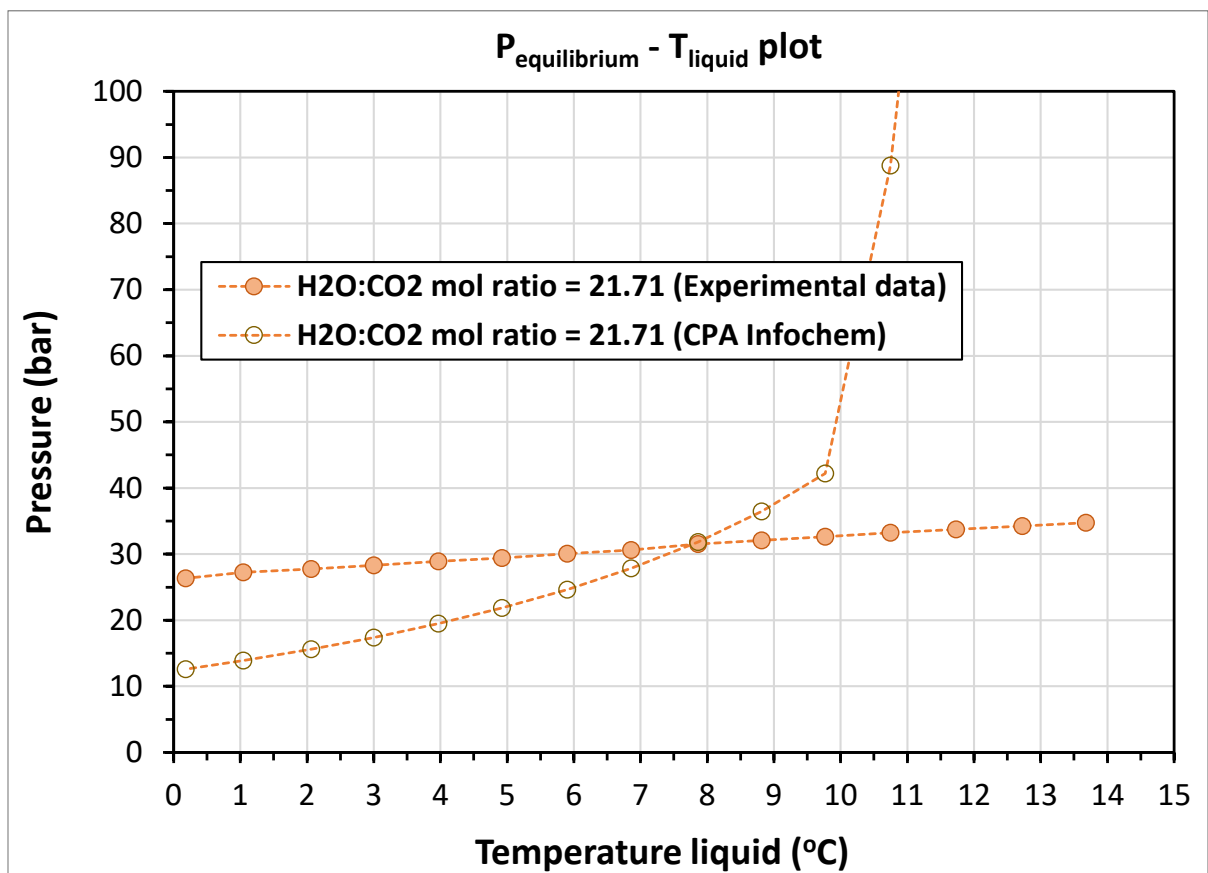
Διάγραμμα 26. (i)



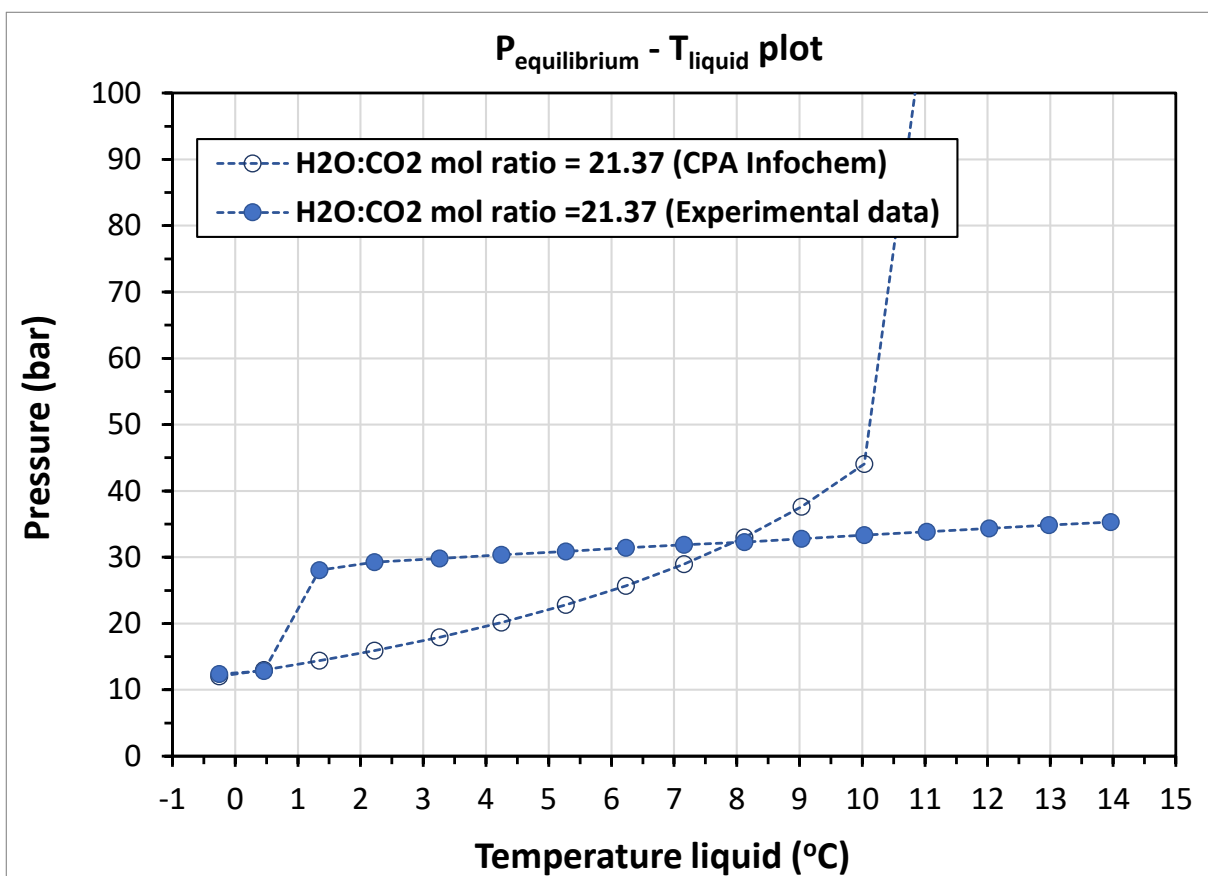
Διάγραμμα 27. (ii)



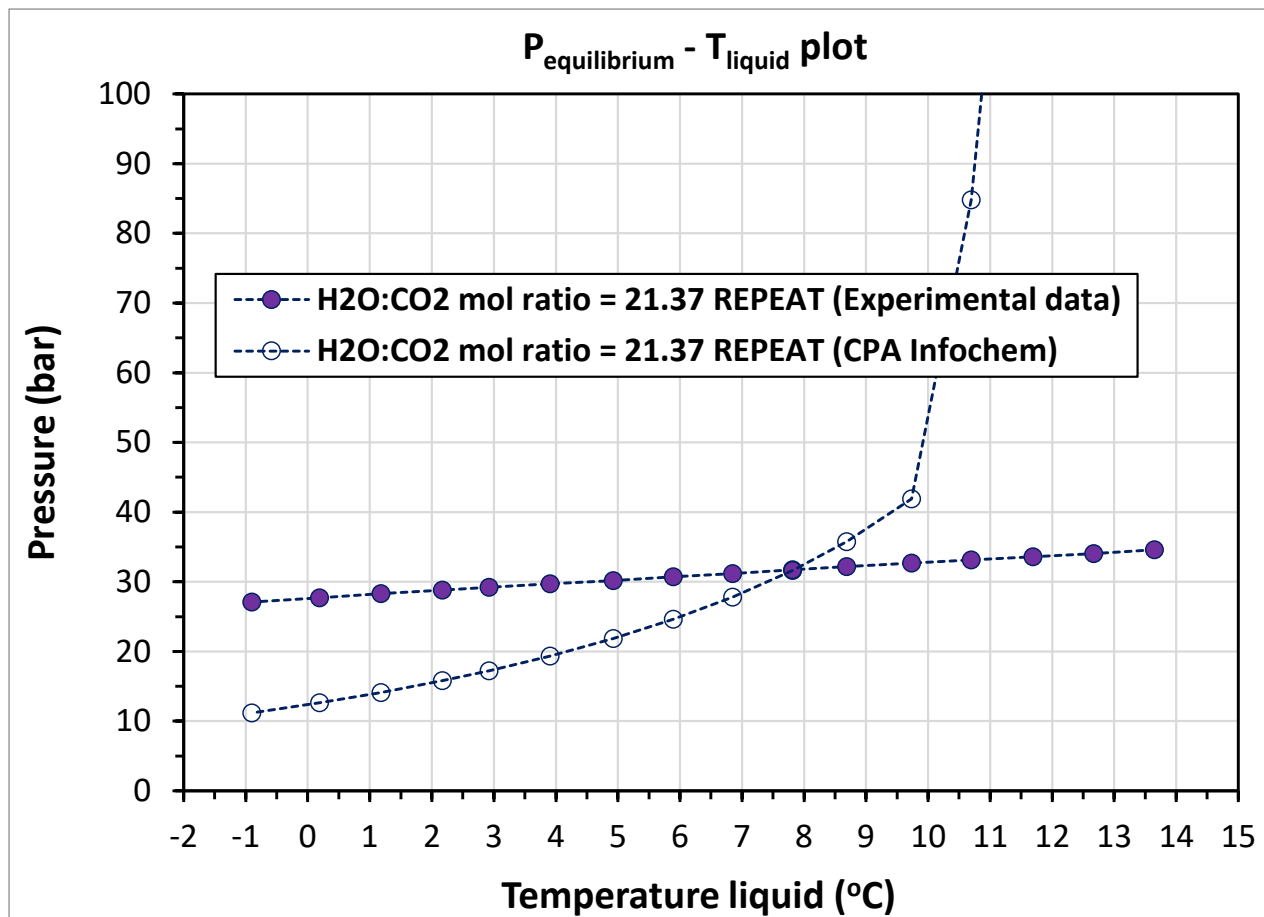
Διάγραμμα 28. (iii)



Διάγραμμα 29. (iv)

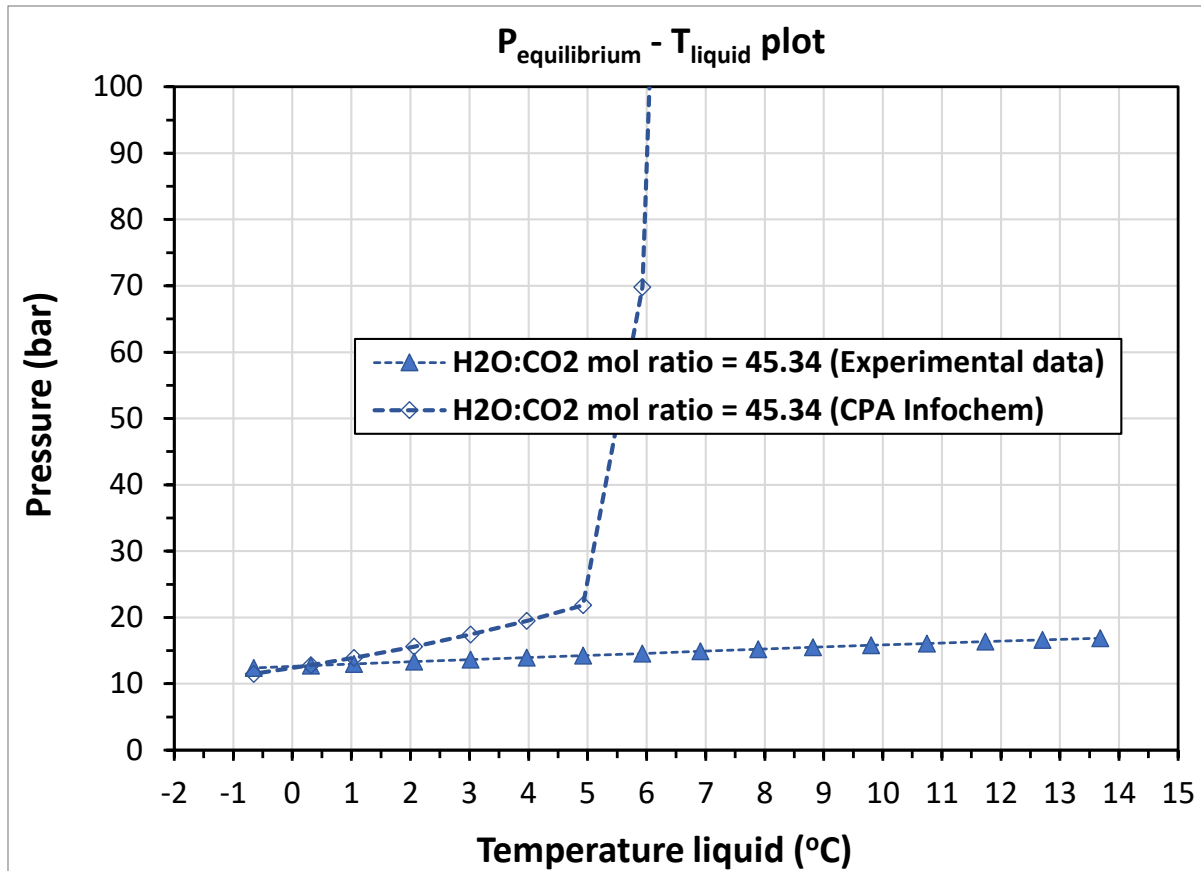


Διάγραμμα 30. (v)



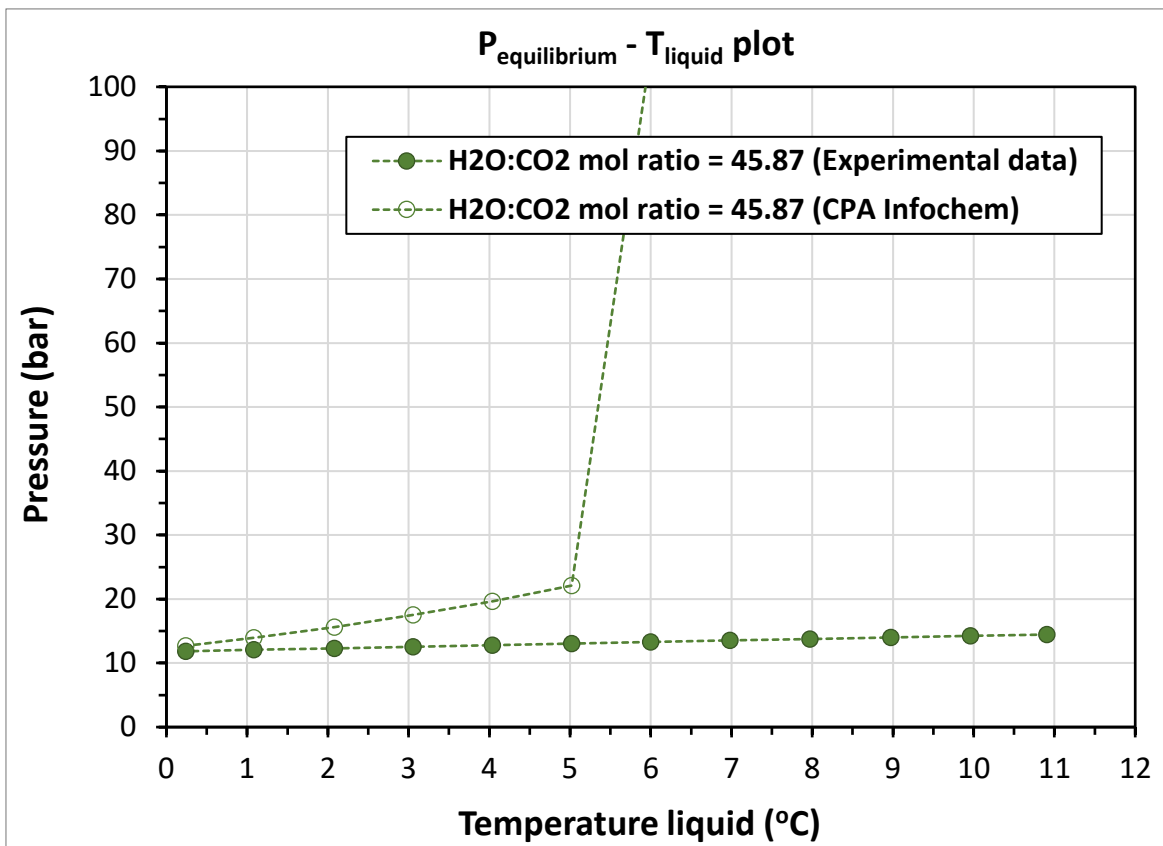
Διάγραμμα 31. (vi)

- Υψηλές μοριακές αναλογίες  $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$ : (i) 45.34, (ii) 45.87, (iii) 62.47
- Πίεση τροφοδοσίας  $\text{CO}_2$ : (i) 16.17 bar(a), (ii) 16.60 bar(a), (iii) 13.64 bar(a)
- Όγκος  $\text{H}_2\text{O}$ : 60-70  $\text{cm}^3$  @ RT
- Όγκος  $\text{CO}_2$  μετά την προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}$  στον αντιδραστήρα : 30-40  $\text{cm}^3$
- Ρυθμός ανάδευσης : (i) 100 rpm, (ii) 400 rpm, (iii) 400 rpm.

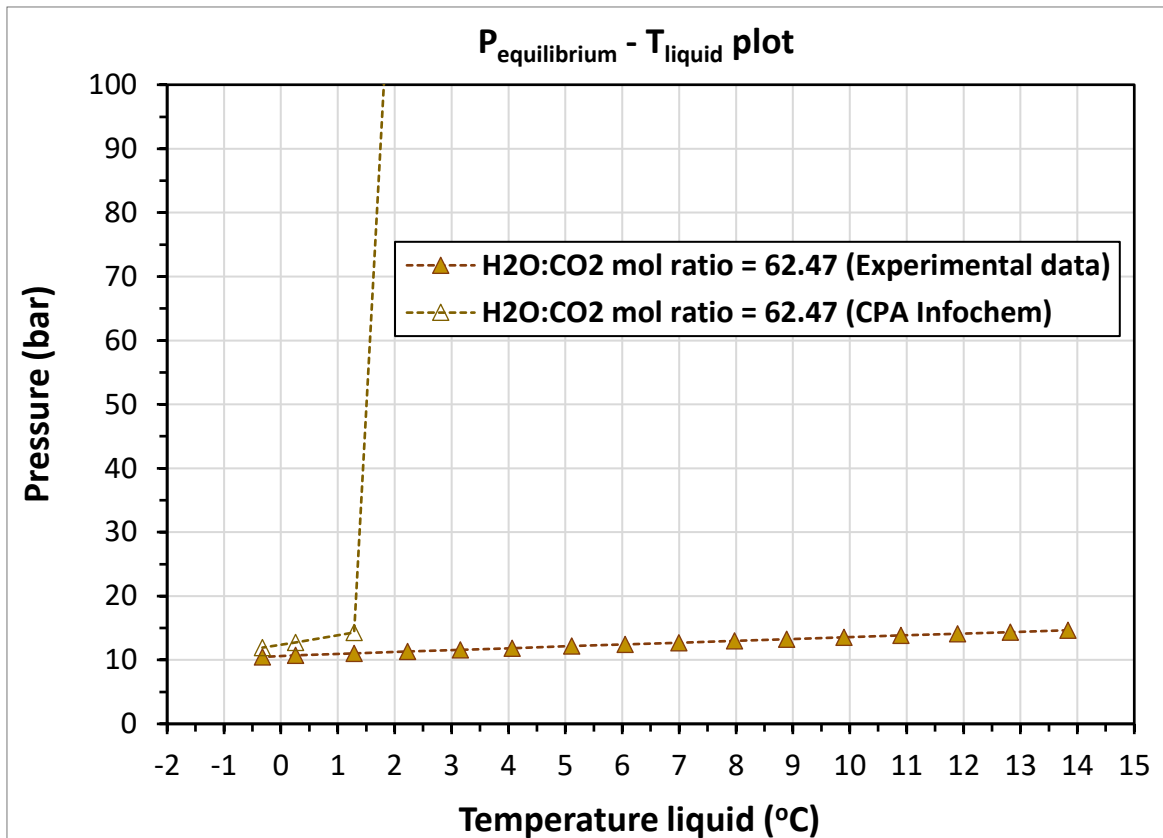


Διάγραμμα 32. (i)

- Οι καμπύλες πίεσης σχηματισμού υδριτών τέμνουν τις πειραματικές καμπύλες  $P_{\text{equilibrium}} - T_{\text{liquid}}$  στους  $\sim 0^\circ\text{C}$ . Στην περίπτωση του πειράματος με αναλογία μορίων 62,47. Το σημείο τομής είναι πιθανό να μετατοπιστεί στους  $\sim -1^\circ\text{C}$ .
- Κατά συνέπεια, ο σχηματισμός υδριτών  $\text{CO}_2$  είναι εφικτός κάτω από τη θερμοκρασία  $-1 - 0^\circ\text{C}$ .
- Σε θερμοκρασίες άνω των  $0^\circ\text{C}$ , οι πιέσεις ισορροπίας είναι κάτω από αυτές του σχηματισμού και, συνεπώς, το δυαδικό σύστημα είναι διφασικό (Lw-G) δηλαδή, λαμβάνει χώρα μόνο διάλυση αερίου.



Διάγραμμα 33. (ii)

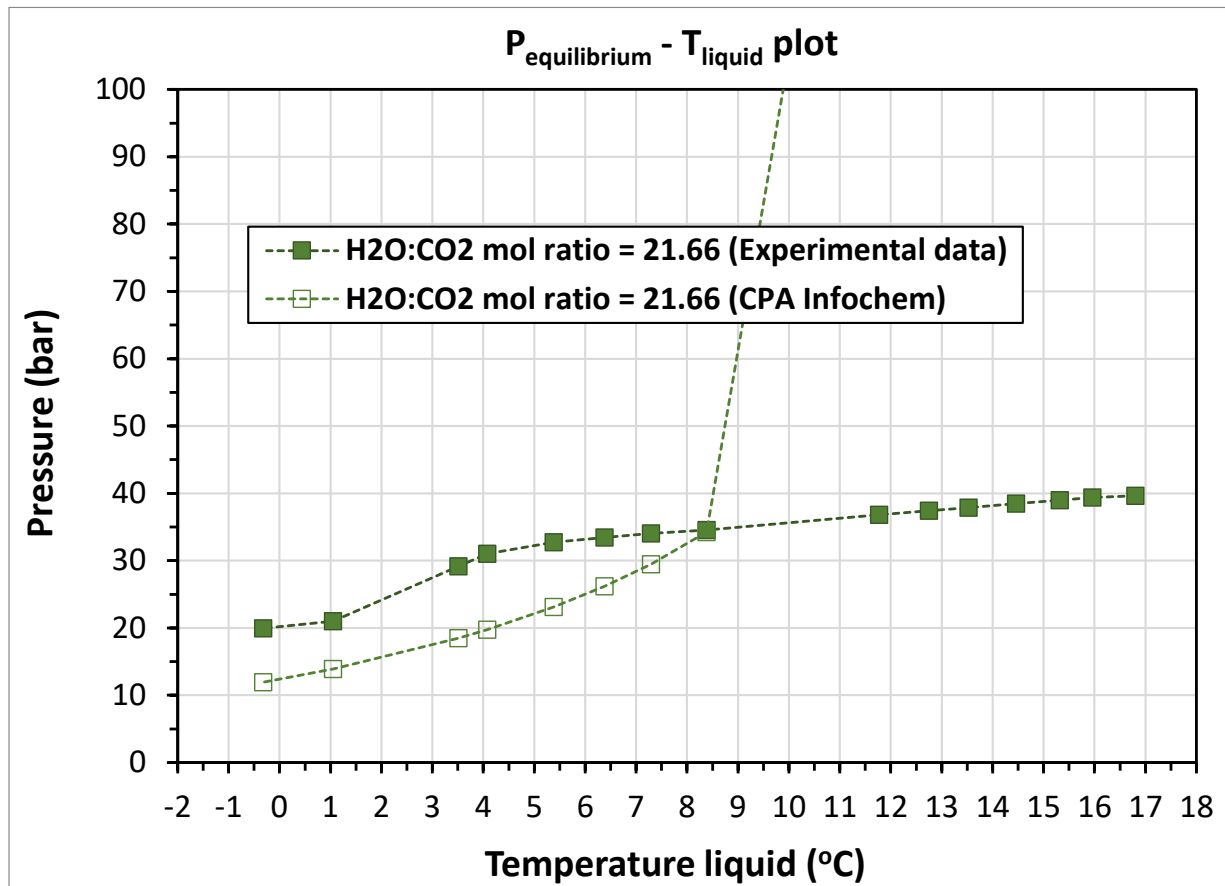


Διάγραμμα 34. (iii)

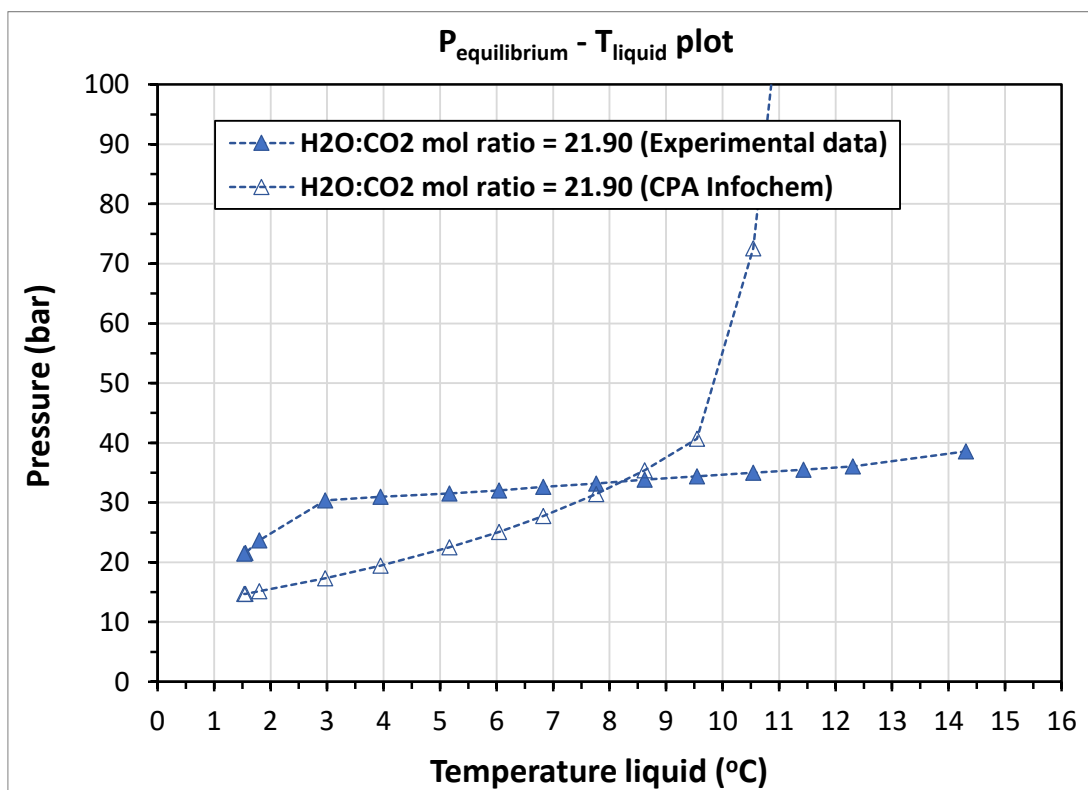


## ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ PVT

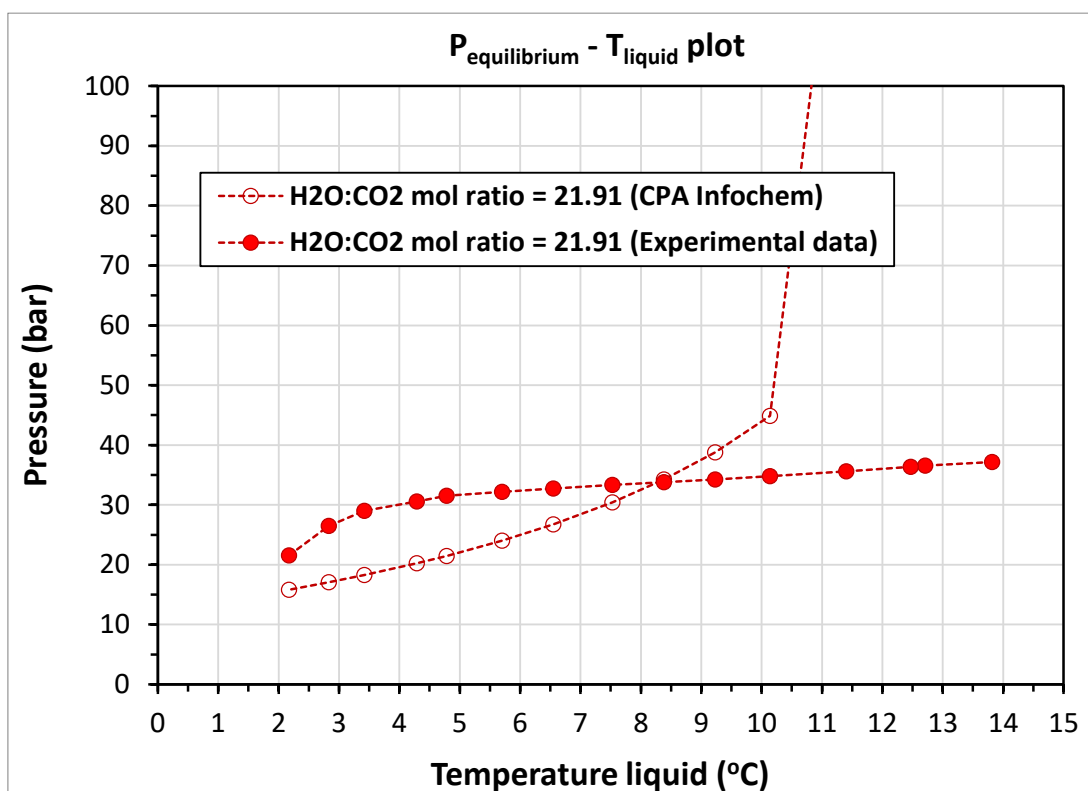
- Χαμηλές μοριακές αναλογίες  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  : (i) 21.66, (ii) 21.90, (iii) 21.91
- Πίεση τροφοδοσίας  $\text{CO}_2$  : (i) 31.04 bar(a), (ii) 31.19 bar(a), (iii) 31.36 bar(a)
- Όγκος  $\text{H}_2\text{O}$  :  $195 \text{ cm}^3$  @ RT
- Όγκος  $\text{CO}_2$  μετά την προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}$  στον αντιδραστήρα :  $130 \text{ cm}^3$
- Ρυθμός ανάδευσης : μεσσαίας κλίμακας (μαγνητική ανάδευση)



Διάγραμμα 35. (i)

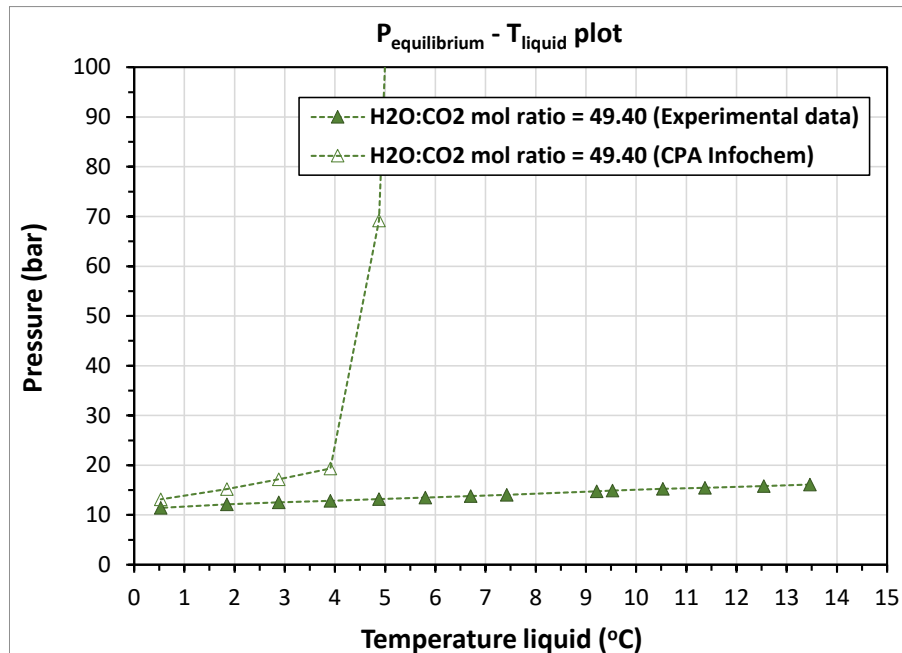


Διάγραμμα 36. (ii)

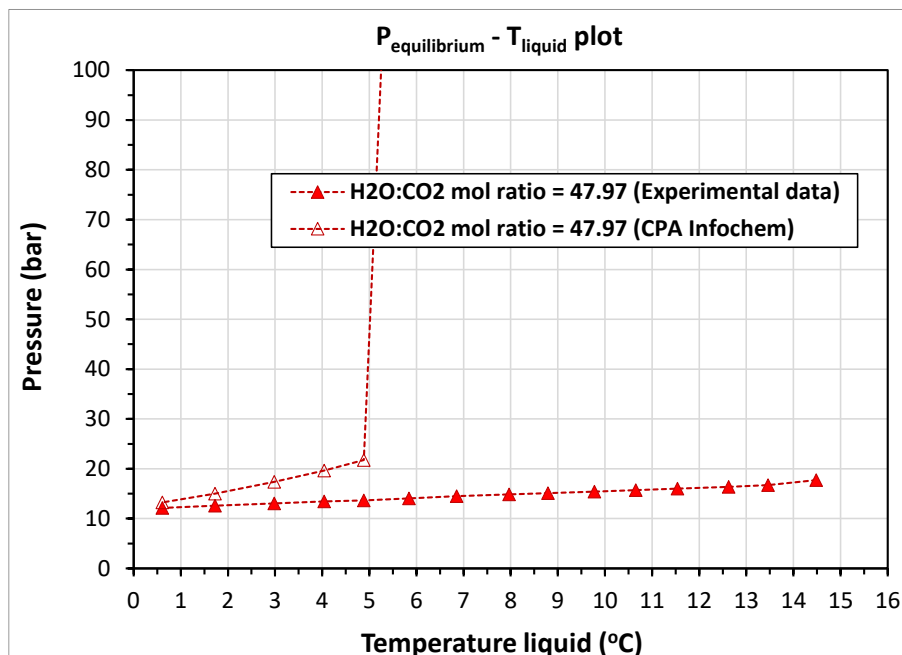


Διάγραμμα 37. (iii)

- Υψηλές μοριακές αναλογίες  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ : (i) 49.40, (ii) 47.97
- Πίεση τροφοδοσίας  $\text{CO}_2$  : (i) 15.16 bar(a), (ii) 15.54 bar(a)
- Όγκος  $\text{H}_2\text{O}$  :  $195 \text{ cm}^3$  @ RT
- Όγκος  $\text{CO}_2$  μετά την προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}$  στον αντιδραστήρα :  $130 \text{ cm}^3$
- Ρυθμός ανάδευσης : μεσσαίας κλίμακας (μαγνητική ανάδευση)
- Οι καμπύλες αρχικής πίεσης τέμνουν τις πειραματικές καμπύλες  $P_{\text{equilibrium}} - T_{\text{liquid}}$  στους  $\sim 0^\circ\text{C}$ .



Διάγραμμα 38. (i)



Διάγραμμα 39. (ii)

#### **4.1.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

- Το μοντέλο CPA Infochem χρησιμοποιήθηκε για τον θεωρητικό προσδιορισμό της πίεσης ισορροπίας στην οποία σχηματίζονται οι πρώτοι κρύσταλλοι υδριτών  $\text{CO}_2$  (δηλαδή η αρχική πίεση) σε κάθε εφαρμοζόμενη θερμοκρασία του δυαδικού συστήματος.
- Με την παράθεση των πειραματικών δεδομένων *Requilibrium – Tliquid* (Πειραματικά δεδομένα) και των δεδομένων υπολογισμού *Pincipient – Tliquid* (CPA Infochem), οι δύο καμπύλες μπορεί να τέμνονται ή να μην τέμνονται μεταξύ τους, ανάλογα με τον μοριακό λόγο  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  της τροφοδοσίας. Για χαμηλές μοριακές αναλογίες τροφοδοσίας (20,48-21,91) οι καμπύλες αρχικής πίεσης τέμνουν τις πειραματικές καμπύλες στους,  $8^\circ\text{C}$  όταν τα πειράματα πραγματοποιούνται στον αντιδραστήρα Parr και στους  $8,2^\circ\text{C}$  όταν χρησιμοποιείται η PVT διάταξη. Για τις υψηλές μοριακές αναλογίες (45,34-49,4) οι δύο καμπύλες συναντώνται (ή τείνουν να συναντηθούν) σε αρκετά χαμηλότερη θερμοκρασία, κοντά στους  $0^\circ\text{C}$ , ενώ για την πολύ υψηλή μοριακή αναλογία τροφοδοσίας 62,47 οι δύο καμπύλες τείνουν να τέμνονται στους  $\sim -1^\circ\text{C}$ .
- Κάτω από τις θερμοκρασίες τομής οι πιέσεις ισορροπίας είναι υψηλότερες από τις πιέσεις σχηματισμού, στις ίδιες θερμοκρασίες. Σε αυτές τις συνθήκες, οι υδρίτες  $\text{CO}_2$  είναι σταθεροί και θα πρέπει να υπάρχουν, ακόμη και αν η έναρξη σχηματισμού τους ανιχνεύεται σε θερμοκρασίες που είναι αρκετούς βαθμούς  $^\circ\text{C}$  κάτω από το σημείο τομής στους 8 -  $8,2^\circ\text{C}$ .
- Μόλις ολοκληρωθεί ο σχηματισμός των υδριτών, η αρχική πίεση γίνεται ίση με την πίεση ισορροπίας και οι δύο καμπύλες συμπίπτουν. Αυτό μπορεί να παρατηρηθεί στην περίπτωση του πειράματος με αναλογία μορίων  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  21,37 (Parr αντιδραστήρας), όπου οι δύο καμπύλες ταυτίζονται κάτω από τους  $0,46^\circ\text{C}$ , όπου λαμβάνει χώρα η ολοκλήρωση του σχηματισμού των υδριτών.
- Η θερμοκρασία στην οποία η αρχική πίεση είναι ίση ή υπερβαίνει τις πειραματικές τιμές, μειώνεται με την αύξηση της μοριακής αναλογίας  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ , δηλαδή είτε με τη μείωση της πίεσης τροφοδοσίας  $\text{CO}_2$  για δεδομένη ποσότητα νερού είτε με την προσθήκη μεγάλης ποσότητας  $\text{H}_2\text{O}$  στον αντιδραστήρα. Με άλλα λόγια, προβλέπεται ότι το εύρος θερμοκρασιών όπου μπορεί να επιτευχθεί η τριφασική ισορροπία (H-Lw-G), αλλά περιορίζεται με την αύξηση των εφαρμοζόμενων μοριακών λόγων  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ .
- Σε θερμοκρασίες άνω των  $8^\circ\text{C}$ , οι πιέσεις ισορροπίας είναι κάτω από τις αρχικές συνθήκες σχηματισμού και, συνεπώς, ο σχηματισμός υδριτών είναι αδύνατος. Το δυαδικό σύστημα μπορεί να είναι μόνο διφασικό (Lw-G) (δηλαδή σύστημα διάλυσης αερίου).
- Ειδικά σε  $T > 10^\circ\text{C}$ , η απαιτούμενη πίεση για τον αρχικό σχηματισμό υδριτών  $\text{CO}_2$  αυξάνεται απότομα σε υπερβολικά επίπεδα και η διεργασία καθίσταται ανέφικτη για εφαρμογές.

- Στις συνθήκες όπου κλείνει ο φάκελος φάσης, η φάση του υδρίτη  $\text{CO}_2$  γίνεται ασταθής και έχει διαχωριστεί πλήρως. Στη συνέχεια, η μόνη διεργασία που λαμβάνει χώρα στο διφασικό σύστημα (Lw-G) είναι η απορρόφηση του  $\text{CO}_2$ .

## REFERENCES

- [1] Arrhenius, S. (1896). XXXI. *On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 41(251), 237–276. <https://doi.org/10.1080/14786449608620846>
- [2] Tuckett, R. (2018). Greenhouse Gases. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14031-4>
- [3] Kweku, D., Bismark, O., Maxwell, A., Desmond, K., Danso, K., Oti-Mensah, E., Quachie, A., & Adormaa, B. (2018). Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming. *Journal of Scientific Research and Reports*, 17(6), 1–9. <https://doi.org/10.9734/JSRR/2017/39630>
- [4] Anderson, T. R., Hawkins, E., & Jones, P. D. (2016). CO<sub>2</sub>, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. *Endeavour*, 40(3), 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.endeavour.2016.07.002>
- [5] Letcher, T. M. (2020). Introduction With a Focus on Atmospheric Carbon Dioxide and Climate Change. In *Future Energy* (pp. 3–17). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102886-5.00001-3>
- [6] Whitehead, D. (2011). Forests as carbon sinks--benefits and consequences. *Tree Physiology*, 31(9), 893–902. <https://doi.org/10.1093/treephys/tpr063>
- [7] Remuzgo, L., Trueba, C., & Sarabia, J. M. (2016). Evolution of the global inequality in greenhouse gases emissions using multidimensional generalized entropy measures. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 444, 146–157. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2015.10.017>
- [8] Nolt, J. (2011). How Harmful Are the Average American's Greenhouse Gas Emissions? *Ethics, Policy & Environment*, 14(1), 3–10. <https://doi.org/10.1080/21550085.2011.561584>
- [9] Rigby, M., Prinn, R. G., O'Doherty, S., Miller, B. R., Ivy, D., Mühle, J., Harth, C. M., Salameh, P. K., Arnold, T., Weiss, R. F., Krummel, P. B., Steele, L. P., Fraser, P. J., Young, D., & Simmonds, P. G. (2014). Recent and future trends in synthetic greenhouse gas radiative forcing. *Geophysical Research Letters*, 41(7), 2623–2630. <https://doi.org/10.1002/2013GL059099>
- [10] Rigby, M., Prinn, R. G., O'Doherty, S., Miller, B. R., Ivy, D., Mühle, J., Harth, C. M., Salameh, P. K., Arnold, T., Weiss, R. F., Krummel, P. B., Steele, L. P., Fraser, P. J., Young, D., & Simmonds, P. G. (2014). Recent and future trends in synthetic greenhouse gas radiative forcing. *Geophysical Research Letters*, 41(7), 2623–2630. <https://doi.org/10.1002/2013GL059099>
- [11] Intergovernmental Panel on Climate Change. (n.d.). *Climate change 2014: synthesis report: longer report*.
- [12] Intergovernmental Panel on Climate Change. (n.d.). *Climate change 2014: synthesis report: longer report*.
- [13] Schicks, J. M. (2022). Gas hydrates in nature and in the laboratory: necessary requirements for formation and properties of the resulting hydrate phase. <https://doi.org/10.1007/s40828-022-00164-3>
- [14] Ullah Khan, I., Hafiz Dzarfan Othman, M., Hashim, H., Matsuura, T., Ismail, A. F., Rezaei-DashtArzhandi, M., & Wan Azelee, I. (2017). Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage. In *Energy Conversion and Management* (Vol. 150, pp. 277–294). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.08.035>
- [15] Andriani D, Wresta A. A review on optimization production and upgrading biogas through CO<sub>2</sub> removal using various techniques. *Appl Biochem Biotechnol* 2014;172(4):1909–28.

- [16] Rasi S, Veijanen A, Rintala J. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy* 2007;32(8):1375–80. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2006.10.018>.
- [17] Maroneze MM, Zepka LQ, Vieira JG, Queiroz MI, Jacob-Lopes E. Production and use of biogas in Europe: a survey of current status and perspectives. *Rev Ambient E Agua* 2014;9(3):445–58. <http://dx.doi.org/10.4136/1980-993X>.
- [18] Kárászová M, Sedláková Z, Izák P. Gas permeation processes in biogas upgrading: a short review. *Chem Pap* 2015;69(10):1277–83.
- [19] Hosseini S, Wahid M. Feasibility study of biogas production and utilization as a source of renewable energy in Malaysia. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;19:454–62.
- [20] González MOA, Gonçalves JS, Vasconcelos RM. Sustainable development: case study in the implementation of renewable energy in Brazil. *J Clean Prod* 2017;142:461–75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.052>.
- [21] Shane A, Gheewala SH. Missed environmental benefits of biogas production in Zambia. *J Clean Prod* 2017;142:1200–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.060>.
- [22] Yang L, Wang J, Shi J. Can China meet its 2020 economic growth and carbon emissions reduction targets? *J Clean Prod* 2017;142:993–1001. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.08.018>.
- [23] Akinyele DO, Rayudu RK. Strategy for developing energy systems for remote communities: insights to best practices and sustainability. *Sustain Energy Technol Assessments* 2016;16:106–27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seta.2016.05.001>.
- [24] Cherubini F. The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Convers Manage* 2010;51:1412–21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.015>.
- [25] Eriksson P, Olsson M. The potential of biogas as vehicle fuel in Europe: a technological innovation systems analysis of the emerging bio-methane technology. *CHALMERS Univ Technol* 2007;1:1–60.
- [26] Yang L, Ge X, Wan C, Yu F, Li Y. Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;40:1133–52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.008>.
- [27] Holm-Nielsen JB, Al Seadi TOP. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Biores Technol* 2009;100(22):5478–84.
- [28] Lim C, Kim D, Song C, Kim J, Han J, Cha JS. Performance and emission characteristics of a vehicle fueled with enriched biogas and natural gases. *Appl Energy* 2015;139:17–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.10.084>.

- [29] Antal M, van den Bergh JCJM. Macroeconomics, financial crisis and the environment: strategies for a sustainability transition. *Environ Innov Soc Transitions* 2013;6:47–66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eist.2013.01.002>.
- [30] Arto I, Capellan-Perez I, Lago R, Bueno G, Bermejo R. The energy requirements of a developed world. *Energy Sustain Dev* 2016;33:1–13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.esd.2016.04.001>.
- [31] Chen X, Shao S, Tian Z, Xie Z, Yin P. Impacts of air pollution and its spatial spillover effect on public health based on China's big data sample. *J Clean Prod* 2017;142:915–25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.119>.
- [32] Permpool N, Gheewala SH. Environmental and energy assessment of alternative fuels for diesel in Thailand. *J Clean Prod* 2017;142:1176–82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.08.081>.
- [33] Sun Q, Li H, Yan J, Liu L, Yu Z, Yu X. Selection of appropriate biogas upgrading technology – a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;51:521–32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.029>.
- [34] Nojedehe P, Heidari M, Ataei A, Nedaei M, Kurdestani E. Environmental assessment of energy production from landfill gas plants by using Long-range Energy Alternative Planning (LEAP) and IPCC methane estimation methods: a case study of Tehran. *Sustain Energy Technol Assess* 2016;16:33–42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seta.2016.04.001>.
- [35] Chen X, Vinh-Thang H, Ramirez AA, Rodrigue D, Kaliaguine S. Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. *RSC Adv* 2015;5(31):24399–448. <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA00666J>.
- [36] Cavenati S, Grande C, Rodrigues A. Upgrade of methane from landfill gas by pressure swing adsorption. *Energy Fuels* 2005;19(6):2545–55.
- [37] Ho MT, Allinson GW, Wiley DE. Reducing the cost of CO<sub>2</sub> capture from flue gases using pressure swing adsorption. *Ind Eng Chem* 2008;47:4883–90.
- [38] Hullu J, Waassen J, Van Meel P. Comparing different biogas upgrading techniques. *Eindhoven Univ Technol* 2008;56:56–100.
- [39] Gomes VG, Yee KWK. Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases. *Sep Purif Technol* 2002;28:161–71. [http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00064-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00064-3).
- [40] Krich K, Augenstein D, Batmale J, Benemann J, Rutledge B, Salour D. Chapter 3: Upgrading Dairy Biogas to Biomethane and Other Fuels. *Biomethane from Dairy Waste A Sourceb Prod Use Renew Nat Gas Calif Clear Concepts* 2005;1:21–7.



- [41] Plaza MG, García S, Rubiera F, Pis JJ, Pevida C. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with a commercial activated carbon: comparison of different regeneration strategies. *Chem Eng J* 2010;163:41–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.030>.
- [42] Mason JA, Sumida K, Herm ZR, Krishna R, Long JR. Evaluating metal–organic frameworks for post-combustion carbon dioxide capture via temperature swing adsorption. *Energy Environ Sci* 2011;4:3030. <http://dx.doi.org/10.1039/c1ee01720a>.
- [43] Yamamoto T, Endo A, Ohmori T, Nakaiwa M. Porous properties of carbon gel microspheres as adsorbents for gas separation. *Carbon N Y* 2004;42:1671–6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.02.021>.
- [44] Moon SH, Shim JW. A novel process for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas separation on activated carbon fibers-electric swing adsorption. *J Colloid Interface Sci* 2006;298:523–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2005.12.052>.
- [45] Grande CA, Ribeiro RPL, Oliveira ELG, Rodrigues AE. Electric swing adsorption as emerging CO<sub>2</sub> capture technique. *Energy Procedia* 2009;1:1219–25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.160>.
- [46] An H, Feng B, Su S. CO<sub>2</sub> capture by electrothermal swing adsorption with activated carbon fibre materials. *Int J Greenh Gas Control* 2011;5:16–25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.03.007>.
- [47] Cozma P, Ghinea C. Environmental impact assessment of high pressure water scrubbing biogas upgrading technology. *CLEAN-Soil, Air Water* 2013;41(9):917–27.
- [48] Makaruk A, Miltner M, Harasek M. Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. *Sep Purif Technol* 2010;74:83–92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2010.05.010>.
- [49] Harasimowicz M, Orluk P, Zakrzewska-Trznadel G, Chmielewski aG. Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment. *J Hazard Mater* 2007;144(3):698–702. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.098>.
- [50] Deng L, Hägg MB. Techno-economic evaluation of biogas upgrading process using CO<sub>2</sub> facilitated transport membrane. *Int J Greenh Gas Control* 2010;4(4):638–46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.12.013>.
- [51] Jiang LY, Chung TS, Kulprathipanja S. An investigation to revitalize the separation performance of hollow fibers with a thin mixed matrix composite skin for gas separation. *J Memb Sci* 2006;276:113–25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci>.

2005.09.041.

[52] Rongwong W, Boributh S, Assabumrungrat S, Laosiripojana N, Jiraratananon R.

Simultaneous absorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S from biogas by capillary membrane

contactor. J Memb Sci 2012;392–393:38–47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci>.

2011.11.050.

[53] Kentish S. Carbon dioxide separation through polymeric membrane systems for flue gas applications.

Recent Patents Chem Eng 2008;1(1):52–66.

[82] Baker R, Lokhandwala K. Natural gas processing with membranes: an overview. Ind Eng Chem Res

2008;47(7):2109–21.

[54] Basu S, Khan AL, Cano-Odena A, Liu C, Vankelecom IFJ. Membrane-based technologies for biogas

separations. Chem Soc Rev 2010;39:750–68. <http://dx.doi.org/>

10.1039/b817050a.

[55] Robeson LM. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric

membranes. J Memb Sci 1991;62:165–85. <http://dx.doi.org/10.1016/0376->

7388(91)80060-J.

[56] Scholz M, Melin T, Wessling M. Transforming biogas into biomethane using

membrane technology. Renew Sustain Energy Rev 2013;17:199–212. <http://dx>.

[doi.org/10.1016/j.rser.2012.08.009](http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.08.009).

[57] Bos a, Pünt IGM, Wessling M, Strathmann H. CO<sub>2</sub>-induced plasticization phenomena in glassy polymers.

J Memb Sci 1999;155(1):67–78. <http://dx.doi.org/10>.

1016/S0376-7388. 98)00299-3.

[58] Robeson L. The upper bound revisited. J Memb Sci 2008;320:390–400.

[59] Rezaei M, Ismail AF, Bakeri G, Hashemifard SA, Matsuura T. Effect of general

montmorillonite and Cloisite 15A on structural parameters and performance of

mixed matrix membranes contactor for CO<sub>2</sub> absorption. Chem Eng J

2015;260:875–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.027>.

- [60] Zanganeh KE, Shafeen A, Salvador C. CO<sub>2</sub> capture and development of an advanced pilot-scale cryogenic separation and compression unit. *Energy Procedia* 2009;1:247–52.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.035>.
- [61] Petersson, Anneli, and Arthur Wellinger. "Biogas upgrading technologies—developments and innovations." *IEA bioenergy* 20 (2009): 1-19.
- [62] Ryckebosch E, Drouillon M, Vervaeren H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass Bioenerg* 2011;35(5):1633–45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.033>.
- [63] Krich K, Augenstein D, Batmale J, Benemann J, Rutledge B, Salour D. Chapter 3: Upgrading Dairy Biogas to Biomethane and Other Fuels. *Biomethane from Dairy Waste A Sourceb Prod Use Renew Nat Gas Calif Clear Concepts* 2005;1:21–7.
- [64] Sun Q, Li H, Yan J, Liu L, Yu Z, Yu X. Selection of appropriate biogas upgrading technology – a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;51:521–32.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.029>.
- [65] Mondal MK, Balsora HK, Varshney P. Progress and trends in CO<sub>2</sub> capture/separation technologies: a review. *Energy* 2012;46:431–41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2012.08.006>.
- [66] Ramírez, M., & Gómez, J. M. (2015). Biogas: sources, purification and uses
- [67] Weiland, P. 2010. Biogas production: Current state and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 85(4): 849–60.
- [68] Nasir, I.M., Mohd, Ghazi. T.I. and Omar, R. 2012. Anaerobic digestion technology in livestock manure treatment for biogas production: A review. *Eng. Life Sci.*, 12(3): 258–69
- [69] Angelidaki, I. and Ellegaard, L. 2003. Codigestion of manure and organic wastes in centralized biogas plants. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 109(1–3): 95–105.
- [70] Traversi, D., Bonetta, S., Degan, R., Villa, S., Porfido, A. and Bellerio, M. 2013. Environmental advances due to the integration of food industries and anaerobic digestion for biogas production: Perspectives of the italian milk and dairy product sector. *Bioenerg. Res.*, 6(3): 851–63
- [71] Regueiro, L., Carballa, M., Alvarez, J.A. and Lema, J.M. 2012. Enhanced methane production from pig manure anaerobic digestion us
- [72] Chowdhury, P., Viraraghavan, T. and Srinivasan, A. 2010. Biological treatment processes for fish processing wastewater – A review. *Bioresour. Technol.*, 101(2): 439–49

- [73] González-González, A. and Cuadros, F. 2013. Continuous biomethanization of agrifood industry waste: A case study in Spain. *Process Biochem.*, 48(5–6): 920–5.
- [74] Abatzoglou, N. and Boivin, S. 2009. A review of biogas purification processes. *Biofuels Bioprod. Biorefin.*, 3(1): 42–71
- [75] Ajhar, M., Travesset, M., Yüce, S. and Melin, T. 2010. Siloxane removal from landfill and digester gas – A technology overview. *Bioresour. Technol.*, 101(9): 2913–23
- [76] Q. Sun, H. Li, J. Yan, L. Liu, Z. Yu, X. Yu, “Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilization”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 51 (2015) 521-532.
- [77] E. Ryckebosch, M. Drouillon, H. Vervaeren, “Techniques for transformation of biogas to biomethane”, *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011) 1633-1645.
- [78] V.K. Saini, M. Pinto, J. Pires, “Natural clay binder based extrudates of mesoporous materials: improved materials for selective adsorption of natural and biogas components”, *Green Chem.*, 13 (2011) 1251-1259.
- [79] X. Zhi-Ming, L. Xiao-Sen, C. Zhao-Yang, L. Gang, Y. Ke-Feng, X. Chun-Gang, L. Qiu-Nan, C. Jing, “Hydrate-based CO<sub>2</sub> capture and CH<sub>4</sub> purification from simulated biogas with synergic additives based on gas solvent”, *Appl. Energy*, 162 (2016) 1153-1159.
- [80] X. Zhi-Ming, C. Zhao-Yang, L. Xiao-Sen, Z. Yu, Y. Ke-Feng, L. Qiu-Nan, X. Chun-Gang, C. Jing, “Thermodynamic equilibrium conditions for simulated landfill gas hydrate formation in aqueous solutions of additives”, *J. Chem. Eng. Data*, 57 (2012) 3290-3295.
- [81] E.D. Sloan, C.A. Koh, “Clathrate hydrates of natural gases”. 3rd ed.; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, 2008.
- [82] S.E. Dendy, C.A. Koh, “Clathrate Hydrates of Natural Gas”. CRC Press, Boca Raton, Fla, USA, 2008.
- [83] “Center for gas hydrate research,” Herriot-Watt University, Institute of Petroleum Engineering, 2010, <http://www.pet.hw.ac.uk/research/hydrate/index.cfm>.
- [84] J. Carroll, “Natural Gas Hydrate: A Guide for Engineers”. Gulf Professional Publishing, 2003.
- [85] X. Zhi-Ming, C. Zhao-Yang, L. Xiao-Sen, Z. Yu, Y. Ke-Feng, L. Qiu-Nan, X. Chun-Gang, C. Jing, “Thermodynamic equilibrium conditions for simulated landfill gas hydrate formation in aqueous solutions of additives”, *J. Chem. Eng. Data*, 57 (2012) 3290-3295.
- [86] X. Zhi-Ming, L. Xiao-Sen, C. Zhao-Yang, L. Gang, Y. Ke-Feng, X. Chun-Gang, L. Qiu-Nan, C. Jing, “Hydrate-based CO<sub>2</sub> capture and CH<sub>4</sub> purification from simulated biogas with synergic additives based on gas solvent”, *Appl. Energy* 162 (2016) 1153–1159.

- [87] L. Yun-Je, K. Taro, Y. Yoshitaka, Y. Ji-Ho, "Phase Equilibrium Studies of Tetrahydrofuran (THF)+CH<sub>4</sub>, THF+ CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>+ CO<sub>2</sub>, and THF+ CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> Hydrates", 57 (2012) 3543-3548.
- [88] E.G. Hammerschmidt, "Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines", Ind. Eng. Chem. 26 (1934) 851-855.
- [89] W.G. Knox, M. Hess, G.E. Jones, H.B. Smith, "The clathrate process", Chem. Eng. Prog. 57 (1961) 66-71.
- [90] K.L.A. Pinder, "Kinetic Study of the Formation of the Tetrahydrofuran Gas Hydrate", Can. J. Chem. Eng., 271 (1965) 271-274.
- [91] S.L. Miller, W.D. Smythe, "Carbon dioxide clathrate in the martian ice cap", Science, 170 (1970) 531-533.
- [92] M. Morlat, R. Pernolet, N. Gerard, "Formation process of ethylene hydrate", Proc. Int. Symp. Fresh Water Sea, 3 (1976) 263-269.
- [93] P. Englezos, N. Kalogerakis, P.D. Dholabhai, P.R. Bishnoi, "Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates", Chem. Eng. Sci., 42 (1987) 2647-2658.
- [94] Y.F. Makogon, "Perspectives for the development of gas hydrate deposits". Proceedings, Fourth Canadian Permafrost Conference; March 2-6, 1981, Calgary, AB, French, H. M. Ed.; National Research Council of Canada: Ottawa, ON, 1982; pp 299-304.
- [95] M.J. Najafi, V. Mohebbi, "Solubility measurement of carbon dioxide in water in the presence of gas hydrate", J. Nat. Gas Sci. Eng., 21 (2014) 738-745.
- [96] H. Bruusgaard, J.G. Beltrán, P. Servio, "Solubility measurements for the CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O system under hydrate-liquid-vapor equilibrium", Fluid Phase Equilib., 296 (2010) 106-109.
- [97] J. Gholinezhad, A. Chapoy, B. Tohidi, "Separation and capture of carbon dioxide from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> syngas mixture using semi-clathrate hydrates", Chem. Eng. Res. Des., 89 (2011) 1747-1751.
- [98] S. Wang, M. Danner, T. Kuchling, M.A. Clarke, "Measurement of the three-phase (vapour + liquid + solid) equilibrium conditions of semi-clathrates formed from mixtures of CO<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub>", J. Chem. Thermodyn., 56 (2013) 149-152.
- [99] H. Ueno, H Akiba, S. Akatsu, R. Ohmura, "Crystal growth of clathrate hydrates formed with methane + carbon dioxide mixed gas at the gas/liquid interface and in liquid water", New J. Chem., 39 (2015) 8254-8262.
- [100] A. Vysniauskas, P.R. Bishnoi, "A kinetic study of methane hydrate formation", Chem. Eng. Sci., 38 (1983) 1061-1072.
- [101] A. Vysniauskas, P.R. Bishnoi, "Thermodynamics and kinetics of gas hydrate formation. In Natural gas hydrates: Properties, occurrence and recovery; J.L. Cox, Ed.; Butterworth: Woburn, MA, 1983, pp 35-48.

- [102] A. Vysniauskas, P.R. Bishnoi, "Kinetics of ethane hydrate formation", Chem. Eng. Sci., 40 (1985) 299-303.
- [103] P. Englezos, N.E. Kalogerakis, P.D. Dholabhai, P.R. Bishnoi, "Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates", Chem. Eng. Sci., 42 (1987) 2647-2658.
- [104] N. Goel, "In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: current knowledge and issues," J. Petroleum Science and Engineering, 51 (2006) 169-184.
- [105] K. Ohgaki, K. Takano, H. Sangawa, T. Matsubara, S. Nakano, "Methane exploitation by carbon dioxide from gas hydrates-phase equilibria for CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixed hydrate system," J. Chem. Engineer. Japan, 29 (1996) 478-483.
- [106] S.E. Dendy, C.A. Koh, "Clathrate Hydrates of Natural Gas". CRC Press, Boca Raton, Fla, USA, 2008.
- [107] E.D. Sloan, "Clathrate Hydrates of Natural Gases". Marcel Dekker, NY, 1990.
- [108] K. Ohgaki, Y. Makihara, K. Takano, "Formation of CO<sub>2</sub> hydrate in pure and sea waters", J. Chem. Eng. Japan, 26 (1993) 558-564.
- [109] K. Ohgaki, K. Takano, H. Sangawa, T. Matsubara, S. Nakao, "Methane exploitation by carbon dioxide from gas hydrates-phase equilibria for CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixed hydrate system", J. Chem. Eng. Japan, 29 (1996) 478-483.
- [110] S. Adisasmito, R.J. Frank III, D. Sloan, "Hydrate of carbon dioxide and methane mixtures", J. Chem. Eng. Data, 36 (1991) 68-71.
- [111] P. Kastanidis, G.E. Romanos, A.K. Stubos, I.G. Economou, I.N. Tsimpanogiannis, "Two- and three-phase equilibrium experimental measurements for the ternary CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O mixture", Fluid Phase Equilib., 451 (2017) 96-105.
- [112] E.D. Sloan, C. Koh, "Clathrate hydrates of natural gases", third ed., CRC Press, 2007.
- [113] H. Bruusgaard, J.G. Beltran, P. Servio, "Solubility measurements for the CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O system under hydrate-liquid-vapor equilibrium", Fluid Phase Equilib., 296 (2010) 106-109.
- [114] V. Belandria, A. Eslamimanesh, A.H. Mohammadi, P. Theveneau, H. Legendre, D. Richon, "Compositional analysis and hydrate dissociation conditions measurements for carbon dioxide plus methane plus water system", Ind. Eng. Chem. Res., 50 (2011) 5783-5794.
- [115] Z. Duan, R. Sun, C. Zhu, I.M. Chou, "An improved model for the calculation of CO<sub>2</sub> solubility in aqueous solutions containing Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>", Mar. Chem., 98 (2006) 131-139.

- [116] M. Golombok, E. Ineke, J.-C.R. Luzardo, Y.Y. He, P. Zitha, "Resolving CO<sub>2</sub> and methane hydrate formation kinetics", *Environ. Chem. Lett*, 7 (2009) 325-330.
- [117] H. Ueno, H Akiba, S. Akatsu, R. Ohmura, "Crystal growth of clathrate hydrates formed with methane + carbon dioxide mixed gas at the gas/liquid interface and in liquid water", *New J. Chem.*, 39 (2015) 8254-8262.
- [118] M. van Denderen, E. Ineke, M. Golombok, "CO<sub>2</sub> Removal from contaminated natural gas mixtures by hydrate formation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2009) 5802-5807.
- [119] D.-L. Zhong, Z. Li, Y.-Y. Lu, J.-L. Wang, J. Yan, "Evaluation of CO<sub>2</sub> removal from a CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> gas mixture using gas hydrate formation in liquid water and THF solutions", *Appl. Energy*, 158 (2015) 133-141.
- [120] B. Castellani, F. Rossi, M. Filippini, A. Nicolini, "Hydrate-based removal of carbon dioxide and hydrogen sulphide from biogas mixtures: Experimental investigation and energy evaluations", *Biomass and Bioenergy*, 70 (2014) 330-338.
- [121] T. Uchida, I.Y. Ikeda, S. Takeya, Y. Kamata, R. Ohmura, J. Nagao, O.Y. Zatsepina, B.A. Buffett, "Kinetics and stability of CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> mixed gas hydrates during formation and long-term storage", *ChemPhysChem*, 6 (2005) 646-654.
- [122] C. Giraldo, B. Maini, P.R. Bishnoi, "A simplified approach to modeling the rate of formation of gas hydrates formed from mixtures of gases", *Energy and Fuels*, 27 (2013) 1204-1211.
- [123] C. Giraldo, M. Clarke, "Stoichiometric approach toward modeling the decomposition kinetics of gas hydrates formed from mixed gases", *Energy and Fuels*, 27 (2013) 4534-4544.
- [124] J.J. Carroll, J.D. Slupsky, A.E. Mather, "The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20 (1991) 1201-1209.
- [125] J.J. Carroll, A.E. Mather, "The solubility of hydrogen sulphide in water from 0 to 90°C and pressures to 1 MPa", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53 (1989) 1163-1170.
- [126] Haar L., J. S. Gallagher, and G. S. Kell, '1984 NBS/NRC Steam Tables, 'Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI Units, Hemisphere.
- [127] O. Redlich, J.N.S. Kwong, *Chem. Rev.* 44 (1949) 233-244.
- [128] C. Bohr, *Ann. Physik* 9 (No. 3), 500 (1899).
- [129] A.E. Markham, K.A. Kobe, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 449-454
- [130] T.J. Morrison, F. Billett, *J. Chem. Soc.* (1952) 3819-3822.
- [131] G.K. Anderson, *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002) 219-222.

- [132] V.P. Voronov, E.E. Gorodetskii, V.E. Podnek, B.A. Grigoriev, "Properties of equilibrium carbon dioxide hydrate in porous medium", Chemical Physics 476 (2016) 61-68.
- [133] M. Wendland, H. Hasse, G. Maurer, J. Chem. Eng. Data 44 (1999) 901.
- [134] E.D. Sloan, C.A. Koh, Clathrate Hydrates of Natural Gas, 3rd ed., Marcel Dekker, NY, 2008.
- [135] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 44th ed. pages 2560-2561.
- [136] Schicks, J. M. (2022). Gas hydrates in nature and in the laboratory: necessary requirements for formation and properties of the resulting hydrate phase. ChemTexts, 8(2). <https://doi.org/10.1007/s40828-022-00164-3>
- [137] Marinakis D. (2011) Μελέτη των συνθηκών σχηματισμού και αποδόμησης των υδριτών πολυσυστατικού φυσικού αερίου εντός ιζημάτων σε περιβάλλον βαθυπελαγικής ζώνης: Η περίπτωση του υποθαλάσσιου όρους «Αναξίμανδρος».
- [138] S. Someya, S. Bando, B. Chen, Y. Song, M. Nishio, "Measurement of CO<sub>2</sub> solubility in pure water and the pressure effect on it in the presence of clathrate hydrate", Int. J. Heat and Mass Transfer, 48 (2005) 2503-2507.
- [139] H. Teng, A. Yamasaki, M.K. Chun, H. Lee, "Solubility of liquid CO<sub>2</sub> in water at temperatures from 278 K to 293 K and pressures from 6.44 MPa to 29.49 MPa and densities of the corresponding aqueous solutions", J. Chem. Thermodyn., 29 (1997) 1301-1310.
- [140] W.S. Dodds, L.F. Stutzman, B.J. Sollami, "Carbon dioxide solubility in water", Ind. Eng. Chem. Chem. Eng. Data Ser., 1 (1956) 92-95.
- [141] S.O. Yang, I.M. Yang, Y.S. Kim, C.S. Lee, "Measurement and prediction of phase equilibria for water + CO<sub>2</sub> in hydrate forming conditions", Fluid Phase Equilibr., 175 (2000) 75-89.
- [142] P. Servio, P. Englezos, "Effect of temperature and pressure on the solubility of carbon dioxide in water in the presence of gas hydrate", Fluid Phase Equilibr., 190 (2001) 127-134.
- [143] D. Marinakis, N. Varotsis, M. Lazaridis.(2007).Effect of gas hydrate stability on climatic change. The case of "Anaximander" mud volcanoes. Presented at in 10th International Conference on Environmental Science and Technology. <http://purl.tuc.gr/dl/dias/03B0FFD4-0E8C-41E9-A8C3-52FA9D82ED07>
- [144] P. Kastanidis et al. / Fluid Phase Equilibria 424 (2016)
- [145] [https://www.big-east.eu/index\\_gre.html](https://www.big-east.eu/index_gre.html)