

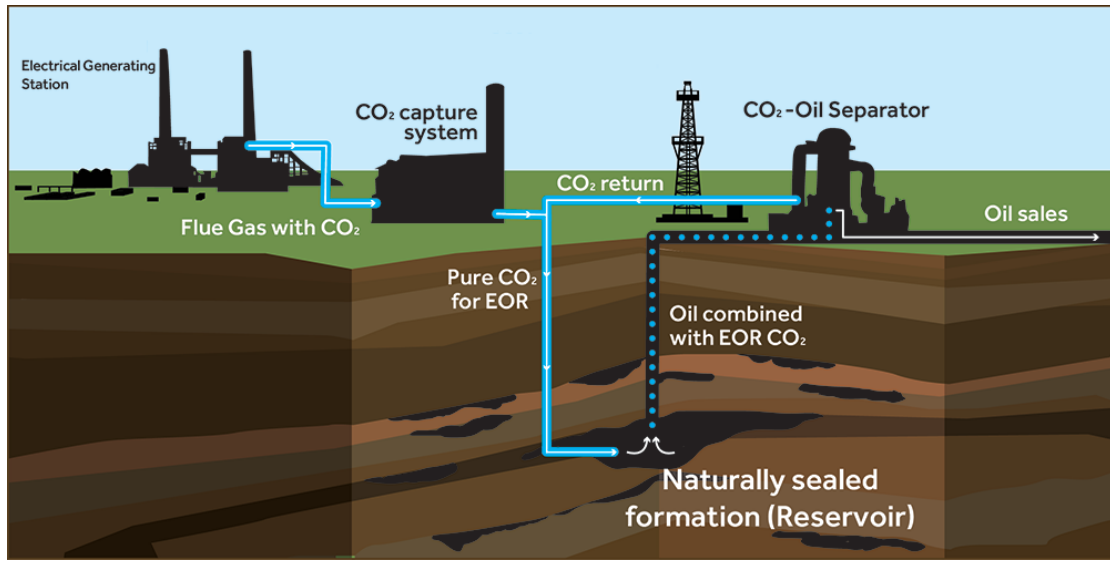
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ-ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ-ΕΘΝΙΚΟ & ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ-ΔΗΜΟΚΡΙΤΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΡΑΚΗΣ



ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία



**«ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (CO₂) ΑΠΟ ΜΟΝΑΔΕΣ
ΗΛΕΚΤΡΟΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΕΙΣΠΙΕΣΗΣ ΣΕ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ»**

Επιβλέπουσες Καθηγήτριες : Λεμονίδου Αγγελική (Καθ. Α.Π.Θ) – Σοφία Σταματάκη
(Καθ. Ε.Μ.Π.)

Δόντης Γεώργιος (ΑΕΜ:4)

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2017





Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Δ.Π.Μ.Σ. "Έρευνα και Εκμετάλλευσης Υδρογονανθράκων" με επισπεύδων τμήμα το Γεωλογικό του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η ολοκληρωμένη μελέτη ενός συστήματος δέσμευσης, μεταφοράς και εισπίεσης του διοξειδίου του άνθρακα σε ταμειυτήρα πετρελαίου με στόχο την επαύξηση του συντελεστή απόληψης του. Αρχικά, γίνεται μια περιγραφή των μεθόδων δέσμευσης, μεταφοράς και γεωλογικής αποθήκευσης του CO₂. Στην συνέχεια με τη βοήθεια του προγράμματος ASPEN PLUS πραγματοποιείται η προσομοίωση δύο κύριων μεθόδων δέσμευσης του CO₂ εφαρμόσιμων σε πραγματική μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση φυσικού αερίου. Τέλος, με τη χρήση του προγράμματος CMG WINPROP και έχοντας μια πραγματική εργαστηριακή ανάλυση (PVT analysis) ρευστού από ταμειυτήρα πετρελαίου, πραγματοποιείται αρχικά προσομοίωση της ογκομετρικής συμπεριφοράς του και της συμπεριφοράς φάσεων αυτού με χρήση κατάλληλης καταστατικής εξίσωσης για τον υπολογισμό της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας του εισπνεζόμενου CO₂ με το πετρελαϊκό ρευστό του ταμειυτήρα, συνθήκη που θεωρείται πολύ σημαντική για τη βέλτιστη απόδοση αυτής της μεθόδου επαύξησης απόληψης πετρελαίου (enhanced oil recovery).

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την καθηγήτριά μου και διευθύντρια του Εργαστηρίου Πετροχημικής Τεχνολογίας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών Α.Π.Θ, Αγγελική Λεμονίδου καθώς και την καθηγήτριά μου και διευθύντρια του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Γεωφυσικής του τμήματος Μεταλλειολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π., Σοφία Σταματάκη για την εμπιστοσύνη τους καθώς και την στήριξή τους κατά την διάρκεια εκτέλεσης της παρούσας διπλωματικής και όχι μόνο. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Δημήτρη Ιψάκη και την Ευαγγελία Κόφφα για την πολύτιμη βοήθειά τους όλο αυτό το διάστημα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την αδερφή μου Ιωάννα και τους γονείς μου Νίκο και Αμαλία για την ευκαιρία που μου έδωσαν να σπουδάσω και που όλα αυτά τα χρόνια ήταν δίπλα μου και με στήριζαν τόσο ηθικά όσο και οικονομικά. Χωρίς αυτούς τίποτα δεν θα είχε συμβεί.

Η εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου από την παραγωγή ενέργειας αποτελεί στις μέρες μας μείζον θέμα επιστημονικής συζήτησης αλλά και έρευνας. Το αέριο το οποίο εκλύεται σε τεράστιες ποσότητες και αποτελεί την κύρια αιτία της κλιματικής αλλαγής είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) το οποίο είναι το κύριο προϊόν της καύσης των ορυκτών καυσίμων. Τις τελευταίες δεκαετίες γίνεται μια προσπάθεια δέσμευσης, μεταφοράς και γεωλογικής αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα με σκοπό τον μετριασμό των ποσοτήτων που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα.

Το πρώτο τμήμα της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας εστιάζεται κυρίως στην προσομοίωση μονάδας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση φυσικού αερίου στην οποία το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα δεσμεύεται με κύκλους ενανθράκωσης-ασβεστοποίησης καθώς και με τη χρήση αμινών. Επιπλέον, στη μέθοδο με κύκλους ενανθράκωσης-ασβεστοποίησης μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα ενανθράκωσης (600°C , 620°C και 650°C) ως προς την παραγόμενη ποσότητα CO_2/MWh , το ποσοστό δέσμευσης του CO_2 , τη καθαρότητα του CO_2 και τη παραγόμενη ενέργεια της μονάδας MWh/Kg CH_4 . Οι ίδιοι παράγοντες μελετήθηκαν και στην μέθοδο δέσμευσης με χρήση αμινών για διαφορετικούς λόγους επαναρροής του αναβραστήρα στον απογυμνωτή (0,7 και 3). Από την σύγκριση μεταξύ των δύο μεθόδων, προέκυψε ότι η δέσμευση με κύκλους ενανθράκωσης-ασβεστοποίησης υπερτερεί αυτής των αμινών σε όλα τα κριτήρια αξιολόγησης.

Το δεύτερο τμήμα αφορά τη βιβλιογραφική ανασκόπηση για τους τρόπους μεταφοράς του διοξειδίου του άνθρακα. Αναλύονται οι τεχνολογίες μεταφοράς του CO_2 , τα ποιοτικά κριτήρια-καθαρότητα του CO_2 , οι κίνδυνοι μεταφοράς καθώς και το κόστος.

Στο τρίτο τμήμα, αναλύονται οι επιλογές που υπάρχουν για γεωλογική αποθήκευση του CO_2 και επιλέγεται για επιπλέον μελέτη η μέθοδος της επαυξημένης απόληψης πετρελαίου (EOR). Με στόχο τον υπολογισμό της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας (minimum miscibility pressure) του CO_2 (100% καθαρότητας) με το ρευστό ενός πετρελαϊκού ταμειυτήρα, πραγματοποιείται αρχικά προσομοίωση της ογκομετρικής συμπεριφοράς και ισορροπίας φάσεων του πετρελαϊκού ρευστού με χρήση κατάλληλης καταστατικής εξίσωσης. Για την προσομοίωση της ογκομετρικής συμπεριφοράς και της συμπεριφοράς φάσεων του πετρελαϊκού ρευστού, πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των

συστατικών του πετρελαϊκού μίγματος (καθορισμός κρίσιμων ιδιοτήτων ψευδοσυστατικού), διερεύνηση της επίδρασης των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης του μίγματος, χρήση συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου καθώς και χρήση συσχετίσεων για την καλύτερη εκτίμηση του ιξώδους. Επίσης πραγματοποιήθηκε κατάτμηση (splitting) του αρχικού ψευδοσυστατικού του μίγματος σε επιμέρους ψευδοσυστατικά (τρία ψευδοσυστατικά) για τον καλύτερο χαρακτηρισμό του μίγματος και καλύτερη πρόρρηση κατ'επέκταση των πειραματικών δεδομένων από την καταστατική εξίσωση. Σε κάθε περίπτωση είτε ενός είτε περισσότερων ψευδοσυστατικών, πραγματοποιήθηκε τελικά ρύθμιση (tuning) της καταστατικής εξίσωσης με ανάλυση παλινδρόμησης (regression analysis). Τέλος, στη βάση της καταστατικής εξίσωσης που περιγράφει καλύτερα τη συμπεριφορά του πετρελαϊκού ρευστού, υπολογίστηκε η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας του καθαρού CO₂ με το πετρελαϊκό ρευστό με τη χρήση της μεθοδολογίας "cell to cell" αλλά και με τη χρήση δημοφιλών συσχετίσεων στην πετρελαϊκή βιομηχανία. Διαπιστώθηκε ότι είναι εφικτή η αναμιξιμότητα του εισπνεζόμενου CO₂ με το πετρελαϊκό ρευστό που μελετήθηκε, αναπτύσσοντας αναμιξιμότητα πολλαπλών επαφών, και προσδιορίστηκαν η τιμή της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας μέσω πολλαπλών επαφών και με την πρώτη επαφή.



Nowadays, the emission of greenhouse gases from power stations is a major topic of scientific debate and research. The gas which is emitted in large quantities and is the main reason for the climate change is carbon dioxide (CO₂), which is the main product of combustion of fossil fuels. In recent decades an effort has been made to capture, transport and geologically store the carbon dioxide in order to mitigate the quantities emitted into the atmosphere.

The first part of this postgraduate diploma thesis focuses mainly on the simulation of Calcium Looping capture method as well as the Amine based capture method applied to gas-fired power plants. In addition, a sensitivity analysis was performed to assess the influence of the carbonator temperature (600 ° C, 620 ° C and 650 ° C) on the amount of CO₂ / MWh produced, the CO₂ capture rate, the CO₂ purity and the energy produced in MWh / Kg CH₄. The same factors were also studied in the amine based method for different refluxing ratios of the reboiler in the stripper (0.7 and 3). The comparison between the two methods concluded that capture with Calcium Looping is superior in all factors.

The second section refers to a bibliographic review of carbon dioxide transport. It analyzes CO₂ transport methods, quality criteria - CO₂ purity, transport risks as well as costs.

In the third section, the options for geological storage of CO₂ are analyzed and the enhanced oil recovery (EOR) method is selected for further study. In order to compute the minimum miscibility pressure of the pure CO₂, a simulation of the volumetric behavior and phase equilibrium of the oil fluid is performed. The simulation included the characterization of the components of the petroleum mixture (determination of critical properties of the pseudo-constituent) the investigation of the effect of the binary interaction coefficients of the mixture, the use of volume shift factors and the use of correlations for the better viscosity assessment. These steps were progressively assessed by the experimental data from the equation of state. In the next phase, the splitting of the original pseudo-component of the mixture into three individual pseudo-components (three pseudo-constituents) was performed to better characterize the mixture and better predicted by experimental data from the equation of state. In each case of either one or more pseudo-constituents, the tuning of the EOS was done by the regression analysis used by the software. Finally, the minimum miscibility pressure of pure CO₂ with the oil fluid was calculated, and the result was compared with established correlations of the oil industry to ensure the validity of the computational outcome within the acceptable range.

Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος	2
Περίληψη	3
Abstract	5
1. Παγκόσμια Παραγωγή Ενέργειας- Εκπομπές Διοξειδίου του Άνθρακα	12
1.1 Εισαγωγικά στοιχεία	12
1.2 Χρήση του Φυσικού Αερίου στην Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας στην Ευρώπη.	14
1.3 Χρήση του Φυσικού Αερίου στην Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας στην Ελλάδα.	15
1.4 Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας – Εκπομπές Διοξειδίου του Άνθρακα	17
2. Τρόποι Δέσμευσης του Διοξειδίου του Άνθρακα	18
2.1 Δέσμευση μετά την καύση (Post-Combustion Capturing)	19
2.1.1 Διεργασίες απορρόφησης	19
2.1.2 Δέσμευση CO ₂ με χρήση μεμβρανών	22
2.1.3 Ιοντικά Ρευστά (ILs)	23
2.1.4 Δομές οργανικών μετάλλων (Metal organic frameworks, MOFs)	24
2.1.5 Δέσμευση CO ₂ με κύκλους ενανθράκωσης-ασβεστοποίησης (Calcium Looping)	24
2.2 Δέσμευση πριν την καύση (Pre-combustion Capturing)	26
2.3 Καύση με οξυγόνο αντί αέρα (Oxy-Combustion Capturing)	29
2.3.1 Δέσμευση μέσω της καύσης με καθαρό οξυγόνο από αέρα	29
2.3.2 Καύση με χημική ανάδραση (Chemical looping combustion)	30
2.4 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα Μεθόδων Δέσμευσης	31
2.5 Κόστος Δέσμευσης CO ₂	33
3. Μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα (CO₂)	35
3.1 Τρέχουσα κατάσταση	35
3.2 Ποιοτικά κριτήρια και καθαρότητα CO ₂ στην μεταφορά	38
3.3 Κίνδυνοι μεταφοράς CO ₂	39
3.4 Κόστος μεταφοράς	40
4. Γεωλογική αποθήκευση του CO₂	42
4.1 Εισαγωγή	42
4.2 Επιλογές αποθήκευσης CO ₂	44
4.2.1 Εισπίεση του CO ₂ για την ενίσχυση της ανάκτησης πετρελαίου (EOR)	45
4.2.2 Εισπίεση CO ₂ σε εξαντλημένα κοιτάσματα υδρογονανθράκων.	47
4.2.3 Εισπίεση CO ₂ σε βαθείς υφάλμυρους υδροφόρους	48
4.2.4 Ανάκτηση μεθανίου από άνθρακα (ECBM)	49
4.2.5 Ανάκτηση φυσικού αερίου (EGR)	50
4.3 Η επίδραση των προσμίξεων στην ικανότητα αποθήκευσης του CO ₂	51
4.4 Μηχανισμοί παγίδευσης του CO ₂ σε γεωλογικούς σχηματισμούς	52
4.5 Κόστος αποθήκευσης	54
5. Επαύξηση Απόληψης Πετρελαίου (EOR)	55
5.1 Εισαγωγή	55
5.4 Μέθοδοι Ενισχυμένης Ανάκτησης Πετρελαίου	57
5.4.1 Θερμικές Μέθοδοι	57
5.4.2 Μη Θερμικές Μέθοδοι	58
5.5 Εισπίεση CO ₂ ή Κατάκλυση CO ₂ (CO ₂ Flooding)	59
5.5.1 Η Διαλυτότητα του CO ₂ στο πετρέλαιο	59
5.5.2 Μηχανισμοί εκτόπισης του πετρελαίου από το εισπνεζόμενο CO ₂	60

5.6 Εισπίεση CO ₂ σε Συνθήκες Αναμιξιμότητας (Miscible Displacement)	61
5.6.1 Αναμιξιμότητα με την πρώτη επαφή (First Contact Miscibility)	62
5.6.2 Αναμιξιμότητα δια πολλαπλών επαφών (Multiple Contact Miscibility)	63
5.7 Εισπίεση CO ₂ σε συνθήκες μερικής αναμιξιμότητας (Near Miscibility)	66
5.8 Εισπίεση CO ₂ σε συνθήκες μη αναμιξιμότητας (Immiscible Displacement)	66
5.9 Ελάχιστη Πίεση Αναμιξιμότητας (Minimum Miscibility Pressure, MMP)	66
5.9.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας	67
5.9.2 Προσδιορισμός της Ελάχιστης Πίεσης Αναμιξιμότητας.	70
6. Προσομοίωση Διεργασιών Δέσμευσης του CO₂ και Μελέτη Συνθηκών Λειτουργίας	74
6.1 Προσομοίωση Μονάδας Παραγωγής Ηλεκτρικής Ενέργειας με Καύση Φυσικού Αερίου (Τυπική Μονάδα).	74
6.1.1 Διάγραμμα ροής – Περιγραφή Λειτουργίας	74
6.2 Προσομοίωση Μονάδας Δέσμευσης CO ₂ με κύκλους ενανθράκωσης-ασβεστοποίησης	78
6.2.1 Διάγραμμα ροής – Περιγραφή Λειτουργίας	78
6.2.3 Μελέτη Συνθηκών Λειτουργίας Αντιδραστήρα Ενανθράκωσης	81
6.3 Προσομοίωση Μονάδας Δέσμευσης CO ₂ με Χρήση Αμινών	84
6.3.1 Διάγραμμα ροής-Περιγραφή Λειτουργίας	84
6.3.2 Μελέτη του Λόγου Επαναρροής του Αναβραστήρα στον Απογυμνωτή	86
6.4 Σύγκριση της μεθόδου δέσμευσης με κύκλους ενανθράκωσης-ασβεστοποίησης με την μέθοδο δέσμευσης με χρήση αμινών.	89
7. Προσομοίωση της ογκομετρικής συμπεριφοράς και ισορροπίας φάσεων ρευστού πετρελαϊκού ταμιευτήρα– Υπολογισμός της CO₂ MMP	93
7.1 Πειραματικά δεδομένα (PVT analysis) του πετρελαϊκού Ρευστού του Ταμιευτήρα	94
7.2 Κυβική καταστατική εξίσωση(EoS) Peng-Robinson (PR)	95
7.3 Μεθοδολογία δημιουργίας μοντέλου χαρακτηρισμού του ρευστού	96
7.4 Ανάλυση παλινδρόμησης καταστατικών εξισώσεων – Σύγκριση ρυθμισμένων (tuned) καταστατικών εξισώσεων	121
7.4 Υπολογισμός της Ελάχιστης Πίεσης Ανάμιξης (MMP)	127
Βιβλιογραφία	133
Παράρτημα	138

Πίνακας Σχημάτων

Σχήμα 1 : Κατανομή των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου ανά τομέα (IEA, 2015).....	12
Σχήμα 2 : Παγκόσμια προσφορά ενέργειας (IEA, 2015).	13
Σχήμα 3: Η τάση των εκπομπών CO ₂ από την καύση ορυκτών καυσίμων (Boden, Marland and Andres, 2013).	13
Σχήμα 4: Παγκόσμιες εκπομπές CO ₂ ανά τομέα (IEA, 2015).....	14
Σχήμα 5: Ποσοστό της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στην Ελλάδα με φυσικό αέριο ως καύσιμο κατά την περίοδο 2007-2010 (IEA, 2011).	16
Σχήμα 6 : Διαγράμματα Ροής των μεθόδων post-combustion, pre-combustion και oxy-combustion (Figueroa et al., 2008).....	18
Σχήμα 7 : Τεχνολογίες δέσμευσης του CO ₂ (Figueroa et al., 2008).	19
Σχήμα 8 : Τυπικό διάγραμμα ροής δέσμευσης του CO ₂ με αμίνες (Yeh et al., 2005).....	21
Σχήμα 9: Τυπικό διάγραμμα ροής δέσμευσης του CO ₂ με υγρή αμμωνία (Yeh et al., 2005). ..	22
Σχήμα 11 : Σχηματική απεικόνιση της αλληλεπίδρασης ιοντικού ρευστού με το CO ₂	23
Σχήμα 12 : Βασικό διάγραμμα ροής για τον συνδυασμένο κύκλο φυσικού αερίου με ενσωματωμένη δέσμευση CO ₂ μετά την καύση με βρόχο CaO / CaCO ₃ (Berstad, Anantharaman and Jordal, 2012).	25

Σχήμα 13 : Σχηματική απεικόνιση δέσμευσης προ καύσης για μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (Jansen et al., 2015).	28
Σχήμα 14: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής καύσης με οξυγόνο αντί αέρα.	29
Σχήμα 15: Καύση με χημική ανάδραση (Linderholm and Lyngfelt, 2015).	30
Σχήμα 16: Εκπομπές CO ₂ με και χωρίς δέσμευση ανά παραγόμενη kWh (Kanniche et al., 2010).....	33
Σχήμα 17: Διάγραμμα φάσης καθαρού CO ₂ (Kuckshinrichs and Hake, 2015).....	35
Σχήμα 18 : Πλοίο Μεταφοράς CO ₂	36
Σχήμα 19: Κόστος μεταφοράς για χερσαίους και υπεράκτιους αγωγούς, σε US \$ ανά tCO ₂ ανά 250 km ως συνάρτηση της μαζικής παροχής του CO ₂ . Το γράφημα δείχνει υψηλές εκτιμήσεις (διακεκομμένες γραμμές) και χαμηλές εκτιμήσεις (σταθερές γραμμές) (B. Metz et al., 2005).....	41
Σχήμα 20 : Κόστος, που υπολογίζεται ως US \$ / tCO ₂ που μεταφέρεται σε απόσταση, για αγωγούς χερσαίων αγωγών, υπεράκτιους αγωγούς και μεταφορά πλοίων. Τα κόστη των αγωγού δίδονται για μια ροή μάζας 6 MtCO ₂ yr ⁻¹ . Στα έξοδα του πλοίου περιλαμβάνουν ενδιάμεσες εγκαταστάσεις αποθήκευσης, λιμενικά τέλη, κόστος καυσίμων και δραστηριότητες φόρτωσης και εκφόρτωσης.	41
Σχήμα 21: Επιλογές αποθήκευσης CO ₂ σε υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς (Cook, 1999).....	44
Σχήμα 22: Σχηματική αναπαράσταση της επαύξησης απόληψης πετρελαίου με εισπίεση CO ₂ (Bert Metz et al., 2005).	45
Σχήμα 23: Διάγραμμα διαδικασίας διαχωρισμού και επανεισπίεσης CO ₂ σε υπερκείμενο υδροφόρο.	49
Σχήμα 24 : Καθαρή ποσότητα απορροφημένου αερίου από άνθρακα (Tiffany Coal) σε m ³ /τόνο (Hall et al., 1994).	50
Σχήμα 25 : Ασφάλεια αποθήκευσης σχετιζόμενη με τις φυσικές και γεωχημικές μεθόδους παγίδευσης.	52
Σχήμα 26: Γενική σχηματική απεικόνιση της μεθόδου EOR (Lyons, Plisga and Lorenz, 2015).	56
Σχήμα 27: Διαλυτότητα CO ₂ στο πετρέλαιο	59
Σχήμα 28: Επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης του ταμειυτήρα στους μηχανισμούς εκτόπισης του πετρελαίου από το CO ₂ (Klins, 1984).....	60
Σχήμα 29: Τυπική απεικόνιση τριγωνικού διαγράμματος.	62
Σχήμα 30: Σχηματική απεικόνιση της ανάμιξης με την πρώτη επαφή.	63
Σχήμα 31 : Επίτευξη αναμιξιμότητας με εξάτμιση (vaporizing gas drive).....	64
Σχήμα 32 : Επίτευξη αναμιξιμότητας με συμπύκνωση (condensing gas drive).	65
Σχήμα 33 : Σχέση θερμοκρασίας – Ελάχιστης Πίεσης Αναμιξιμότητας του CO ₂ (Yellig and Metcalfe, 1980).	67
Σχήμα 34: Επίδραση των προσμίξεων στο εισπιεζόμενο CO ₂ στην MMP για το Weyburn Reservoir Fluid στους 59 °C (Zhang et al.,2004).	69
Σχήμα 35: Επίδραση των προσμίξεων στο εισπιεζόμενο CO ₂ στην MMP για το Steelman Stock Tank Oil στους 61 °C (Zhang et al.,2004).	70
Σχήμα 36: Καύση μεθανίου και εκμετάλλευση των απαερίων σε αεριοτουρμπίνα.	76
Σχήμα 37: Προσομοίωση του συστήματος ατμοτουρμπίνων.	76
Σχήμα 38: Τροφοδοσία απαερίων και ροφητικών στον αντιδραστήρα	79
Σχήμα 39: Διεργασία ρόφησης-εκρόφησης CO ₂	80
Σχήμα 40 : Εκμετάλλευση ατμού προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε σύστημα ατμοτουρμίνων.	80
Σχήμα 41: Διαδοχική συμπίεση και ψύξη του CO ₂	81
Σχήμα 42 : Σύγκριση θερμοκρασιών του αντιδραστήρα ενανθράκωσης ως προς το ποσοστό δέσμευσης.	82

Σχήμα 43: Σύγκριση θερμοκρασιών ως προς την κατανάλωση καυσίμου.....	82
Σχήμα 44 : Διάγραμμα Ροής ΜΕΑ-CO ₂	86
Σχήμα 45: Ποσοστό Δέσμευσης για λόγους επαναρροής 0,7 και 3	87
Σχήμα 46: Καθαρότητα CO ₂ για λόγους επαναρροής 0,7 και 3	87
Σχήμα 47: Παραγόμενη Ενέργεια (MWh/Kg CH ₄) για λόγους επαναρροής 0,7 και 3	87
Σχήμα 48: Σύγκριση με βάση το ποσοστό δέσμευσης.	90
Σχήμα 49: Σύγκριση με βάση την καθαρότητα.	90
Σχήμα 50: Σύγκριση με βάση την παραγόμενη ενέργεια	91
Σχήμα 51: Σύγκριση με βάση τα παραγόμενα και εκλυόμενα Kg CO ₂ /sec	91
Σχήμα 52: Σύγκριση με βάση τα παραγόμενα και εκλυόμενα Kg CO ₂ /MWh	92
Σχήμα 53: Μεθοδολογία υπολογισμού MMP.....	93
Σχήμα 54: PT Phase diagram	99
Σχήμα 55: Πειραματικός και υπολογιζόμενος σχετικός όγκος (relative volume) (CCE) και υπολογιζόμενη πίεση κορεσμού (κίτρινο σημείο).	100
Σχήμα 56: Πειραματικός και υπολογιζόμενος λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (Gas-oil Ratio (scf/stb)) ή Rs) και σχετικός όγκος πετρελαίου (Bo -relative oil volume) (DLE) για το ρευστό του ταμιευτήρα.	100
Σχήμα 57: Πειραματικός και υπολογιζόμενος συντελεστής συμπιεστότητας αερίου (gas compressibility factor) και συντελεστής μεταβολής όγκου του αερίου (Gas FVF ή Bg) για το ρευστό του ταμιευτήρα.	101
Σχήμα 58: Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή ειδικής πυκνότητας πετρελαίου (Oil SG) και αερίου (Gas SG) για το ρευστό του ταμιευτήρα.....	102
Σχήμα 59: : Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή του ιξώδους του πετρελαίου και αερίου για το ρευστό του ταμιευτήρα.	102
Σχήμα 60: Πειραματικός και υπολογιζόμενος σχετικός όγκος (relative volume) (CCE) και υπολογιζόμενη πίεση κορεσμού (κίτρινο σημείο), (Twu, Lee-Kesler and Riazi-Daubert).	104
Σχήμα 61: Πειραματικός και υπολογιζόμενος λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (Gas-oil Ratio (scf/stb)) ή Rs) και σχετικός όγκος πετρελαίου (Bo -relative oil volume) (DLE) για το ρευστό του ταμιευτήρα (Twu, Lee-Kesler and Riazi-Daubert).	105
Σχήμα 62: Πειραματικός και υπολογιζόμενος συντελεστής συμπιεστότητας αερίου (gas compressibility factor) και συντελεστής μεταβολής όγκου του αερίου (Gas FVF ή Bg) για το ρευστό του ταμιευτήρα (Twu, Lee-Kesler and Riazi-Daubert).	106
Σχήμα 63: Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή ειδικής πυκνότητας πετρελαίου (Oil SG) και αερίου (Gas SG) για το ρευστό του ταμιευτήρα (Twu, Lee-Kesler and Riazi-Daubert).	107
Σχήμα 64: Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή του ιξώδους του πετρελαίου και αερίου για το ρευστό του ταμιευτήρα (Twu, Lee-Kesler and Riazi-Daubert).	108
Σχήμα 65 : Πειραματικός και υπολογιζόμενος σχετικός όγκος (relative volume) (CCE) και υπολογιζόμενη πίεση κορεσμού (κίτρινο σημείο) ($\vartheta=0,8$, $\vartheta=1,1$, $\vartheta=0,8+ kij$ of nonHCS/C7+ και $\vartheta=1,1+ kij$ of nonHCS/C7+)	110
Σχήμα 66: : Πειραματικός και υπολογιζόμενος σχετικός όγκος (relative volume) (CCE) και υπολογιζόμενη πίεση κορεσμού (κίτρινο σημείο) (χωρίς και με volume translation).	112
Σχήμα 67: Πειραματικός και υπολογιζόμενος λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (Gas-oil Ratio (scf/stb)) ή Rs) και σχετικός όγκος πετρελαίου (Bo -relative oil volume) (DLE) για το ρευστό του ταμιευτήρα (χωρίς και με volume translation).	113
Σχήμα 68: Πειραματικός και υπολογιζόμενος συντελεστής συμπιεστότητας αερίου (gas compressibility factor) και συντελεστής μεταβολής όγκου του αερίου (Gas FVF ή Bg) για το ρευστό του ταμιευτήρα (χωρίς και με volume translation).	113
Σχήμα 69 : Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή ειδικής πυκνότητας πετρελαίου (Oil SG) και αερίου (Gas SG) για το ρευστό του ταμιευτήρα (χωρίς και με volume translation). ...	114

Σχήμα 70 : Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή του ιξώδους του πετρελαίου και αερίου για το ρευστό του ταμιευτήρα (χωρίς και με volume translation).	114
Σχήμα 71 : Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή του ιξώδους του πετρελαίου και αερίου για το ρευστό του ταμιευτήρα.	115
Σχήμα 72: Πειραματικός και υπολογιζόμενος σχετικός όγκος (relative volume) (CCE) και υπολογιζόμενη πίεση κορεσμού (κίτρινο σημείο).	118
Σχήμα 73 : Πειραματικός και υπολογιζόμενος λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (Gas-oil Ratio (scf/stb)) ή Rs) και σχετικός όγκος πετρελαίου (Bo -relative oil volume) (DLE) για το ρευστό του ταμιευτήρα.	119
Σχήμα 74 : Πειραματικός και υπολογιζόμενος συντελεστής συμπίεστικότητας αερίου (gas compressibility factor) και συντελεστής μεταβολής όγκου του αερίου (Gas FVF ή Bg) για το ρευστό του ταμιευτήρα.	119
Σχήμα 75 : Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή ειδικής πυκνότητας πετρελαίου (Oil SG) και αερίου (Gas SG) για το ρευστό του ταμιευτήρα.	120
Σχήμα 76 : Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή του ιξώδους του πετρελαίου και αερίου για το ρευστό του ταμιευτήρα	120
Σχήμα 77 : Πειραματικός και υπολογιζόμενος σχετικός όγκος (relative volume) (CCE) και υπολογιζόμενη πίεση κορεσμού	122
Σχήμα 78 : Πειραματικός και υπολογιζόμενος λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (Gas-oil Ratio (scf/stb)) ή Rs) και σχετικός όγκος πετρελαίου (Bo -relative oil volume) (DLE) για το ρευστό του ταμιευτήρα.	123
Σχήμα 79 : Πειραματικός και υπολογιζόμενος συντελεστής συμπίεστικότητας αερίου (gas compressibility factor) και συντελεστής μεταβολής όγκου του αερίου (Gas FVF ή Bg) για το ρευστό του ταμιευτήρα.	123
Σχήμα 80: Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή ειδικής πυκνότητας πετρελαίου (Oil SG) και αερίου (Gas SG) για το ρευστό του ταμιευτήρα.	124
Σχήμα 81 : Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή του ιξώδους του πετρελαίου και αερίου για το ρευστό του ταμιευτήρα.	124
Σχήμα 82 : Πειραματικός και υπολογιζόμενος λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (Gas-oil Ratio (scf/stb)) ή Rs) και σχετικός όγκος πετρελαίου (Bo -relative oil volume) (DLE) για το ρευστό του ταμιευτήρα.	125
Σχήμα 83 : Πειραματικός και υπολογιζόμενος συντελεστής συμπίεστικότητας αερίου (gas compressibility factor) και συντελεστής μεταβολής όγκου του αερίου (Gas FVF ή Bg) για το ρευστό του ταμιευτήρα.	125
Σχήμα 84 : Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή ειδικής πυκνότητας πετρελαίου (Oil SG) και αερίου (Gas SG) για το ρευστό του ταμιευτήρα.	126
Σχήμα 85 : Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή του ιξώδους του πετρελαίου και αερίου για το ρευστό του ταμιευτήρα.	126
Σχήμα 86 : Διάγραμμα φάσεων του ρευστού του ταμιευτήρα χρησιμοποιώντας καθαρό CO ₂ σαν ρευστό εισπίεσης @ 1000psia.	129
Σχήμα 87 : Διάγραμμα φάσεων του ρευστού του ταμιευτήρα χρησιμοποιώντας καθαρό CO ₂ σαν ρευστό εισπίεσης @ 3625psia (Ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας).	130
Σχήμα 88 : Αποτελέσματα CMG-WINPROP για την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας και την πίεση αναμιξιμότητας με την πρώτη επαφή.	130

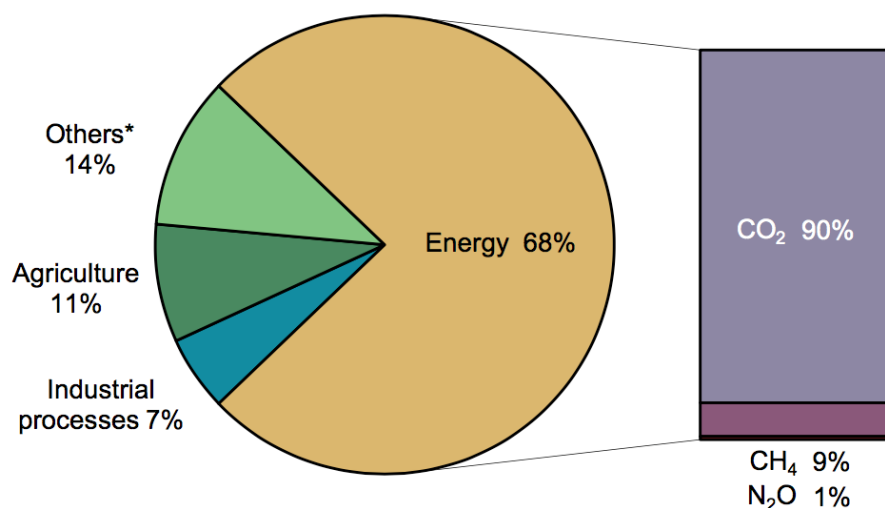
Πίνακας 1: Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από φυσικό αέριο το 2008,2009,2011 (Pedraza, 2014).	15
Πίνακας 2 : Χαρακτηριστικά των αμινών στην απορρόφηση CO ₂ (Bailey and Feron, 2005).	20
Πίνακας 3: Πλεονεκτήματα, Μειονεκτήματα και Εφαρμογή μεθόδων δέσμευσης	31
Πίνακας 4: Κόστος Δέσμευσης CO ₂ (Rubin, Davison and Herzog, 2015)	34
Πίνακας 5 : Τεχνικά χαρακτηριστικά αγωγών μεταφοράς CO ₂ (Kuckshinrichs and Hake, 2015).	37
Πίνακας 6 : Τυπικές προσμίξεις απαερίων (Kuckshinrichs and Hake, 2015).	38
Πίνακας 7 : Ενδεικτικοί περιορισμοί σύστασης αερίου μίγματος CO ₂	39
Πίνακας 8: Επίδραση των υψηλών συγκεντρώσεων CO ₂ στην υγεία (DNV 2008).	39
Πίνακας 9: Ευνοϊκά χαρακτηριστικά ταμειωτήρων πετρελαίου για αποθήκευση CO ₂ σε συνδυασμό με επαύξηση της απόληψης πετρελαίου (EOR) υπό συνθήκες πλήρους ανάμιξης (οι τιμές στο μετρικό σύστημα δίνονται εντός παρενθέσεως) (IEAGHG, 2009)..	47
Πίνακας 10: Κόστος αποθήκευσης CO ₂ σε διάφορους ταμειωτήρες EUR/tCO ₂ (E.Rubin et al., 2015)	54
Πίνακας 11: Διάφορες συστάσεις εισπιεζόμενων αερίων (Zhang et al.,2004).	69
Πίνακας 12 : Σύσταση και Χαρακτηριστικά εισόδου καυσίμου	74
Πίνακας 13: Σύσταση και χαρακτηριστικά εξόδου απαερίων	75
Πίνακας 14: Αποτελέσματα προσομοίωσης συγκρινόμενα με τις πραγματικές τιμές	77
Πίνακας 15: Σύσταση και χαρακτηριστικά εξόδου απαερίων στο διάγραμμα ροής Calcium Looping (ρευμα 64).	79
Πίνακας 16: Σύσταση και χαρακτηριστικά εξόδου απαερίων	84
Πίνακας 17 : Παραγόμενη ενέργεια, ενεργειακές ανάγκες και εκπομπές CO ₂	89
Πίνακας 18: AEER% - Twu, Lee-Kesler και Riazi-Daubert	104
Πίνακας 19: CCE-AEER% -($\theta=0,8$, $\theta=1,1$, $\theta=0,8 + k_{ij}$ of nonHCS/C ₇₊ και $\theta=1,1 + k_{ij}$ of nonHCS/C ₇₊)	110
Πίνακας 20: DLE-AEER% -($\theta=0,8$, $\theta=1,1$, $\theta=0,8 + k_{ij}$ of nonHCS/C ₇₊ και $\theta=1,1 + k_{ij}$ of nonHCS/C ₇₊)	111
Πίνακας 21: CCE-AEER%-(χωρίς και με volume translation)	112
Πίνακας 22: Σφάλματα μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών του ιξώδους του πετρελαίου και αερίου για το ρευστό του ταμειωτήρα.	116
Πίνακας 23 : Αποτελέσματα από την ανάλυση της παλινδρόμησης για ένα ψευδοσυστατικό.	121
Πίνακας 24 : Αποτελέσματα από την ανάλυση της παλινδρόμησης για τρία ψευδοσυστατικά.	122
Πίνακας 25: Αποτελέσματα συσχετίσεων ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας - σύγκριση με υπολογιστικό αποτέλεσμα.	131
Πίνακας 26: Ροές ρευμάτων τυπικής μονάδας	138
Πίνακας 27 : Ροές ρευμάτων της μεθόδου δέσμευσης με κύκλους ενανθράκωσης-ασβεστοποίησης	140
Πίνακας 28: Ροές ρευμάτων της μεθόδου δέσμευσης με αμίνες.	147

1. Παγκόσμια Παραγωγή Ενέργειας- Εκπομπές Διοξειδίου του Ανθρακα

1.1 Εισαγωγικά στοιχεία

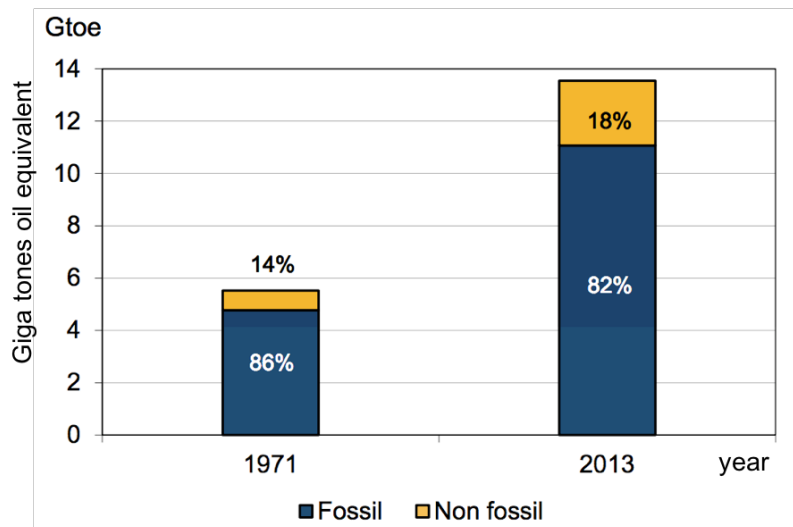
Οι επιστήμονες τον τελευταίο αιώνα έχουν παρατηρήσει μια σημαντική αύξηση στην συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα σε σχέση με την προ-βιομηχανική περίοδο (περίπου 280 ppm ως σύνολο). Ειδικότερα, το 2016 η μέση συγκέντρωση του CO₂ (402ppm) στην ατμόσφαιρα ήταν περίπου 40 % υψηλότερη από αυτή στα μέσα του 1800, με μια μέση αύξηση 2 ppm/χρόνο την τελευταία δεκαετία (NOAA, 2017). Επιπλέον, σημαντικές αυξήσεις έχουν σημειωθεί στις συγκεντρώσεις του μεθανίου (CH₄) και του υποξειδίου του αζώτου (N₂O).

Σύμφωνα με την 5^η Έκθεση Αξιολόγησης της Διακυβερνητικής Επιτροπής για την κλιματική αλλαγή, είναι φανερό η ανθρωπογενής επίδραση στο κλιματικό σύστημα (IPCC, 2013). Μεταξύ των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων που παράγουν αέρια του θερμοκηπίου, η παραγωγή ενέργειας αποτελεί την μεγαλύτερη πηγή εκπομπών. Μικρότερο μερίδιο εκπομπών αντιστοιχεί στον γεωργικό τομέα, ο οποίος ευθύνεται κυρίως για την παραγωγή CH₄ και N₂O, καθώς και σε βιομηχανικές διεργασίες που δεν σχετίζονται με την παραγωγή ενέργειας, οι οποίες παράγουν κυρίως φθοριούχα αέρια και N₂O. Τα παραπάνω αποτυπώνονται επαρκώς στο Σχήμα 1 που ακολουθεί.



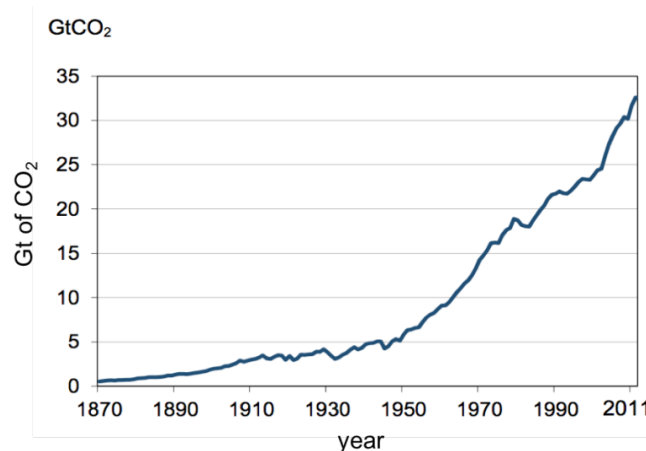
Σχήμα 1 : Κατανομή των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου ανά τομέα (IEA, 2015).

Η αύξηση στην ζήτηση ενέργειας οφείλεται στην παγκόσμια οικονομική ανάπτυξη, καθώς η συνολική παγκόσμια προσφορά ενέργειας έχει αυξηθεί κατά 150 % από το 1971 μέχρι το 2013 και προέρχεται κυρίως από ορυκτά καύσιμα όπως φαίνεται στην Σχήμα 2.



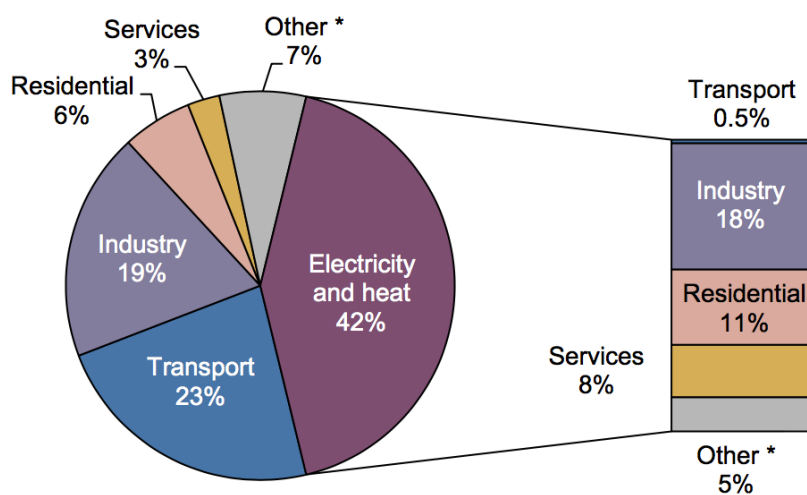
Σχήμα 2 : Παγκόσμια προσφορά ενέργειας (IEA, 2015).

Παρά την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για την παραγωγή ενέργειας όπως ηλιακή, αιολική, πυρηνική και υδροηλεκτρική ενέργεια, οι οποίες έχουν πολύ χαμηλό αποτύπωμα άνθρακα, το ποσοστό της ενέργειας που προέρχεται από ορυκτά καύσιμα είναι σχεδόν αμετάβλητο μεταξύ του διαστήματος 1971 και 2013. Γίνεται επομένως αντιληπτό, πως η αύξηση στην παγκόσμια ζήτηση για ενέργεια από ορυκτά καύσιμα, έχει άμεσο αντίκτυπο στην ανοδική πορεία των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα (Σχήμα 3). Μετά την Βιομηχανική Επανάσταση, οι ετήσιες εκπομπές CO₂ από την καύση ορυκτών καυσίμων έχουν αυξηθεί δραματικά από σχεδόν μηδενικές τιμές στις αρχές του 1870 μέχρι και 32 GtCO₂ το 2013, ακολουθώντας μία εκθετική τάση.



Σχήμα 3: Η τάση των εκπομπών CO₂ από την καύση ορυκτών καυσίμων (Boden, Marland and Andres, 2013).

Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας είναι οι δύο τομείς με το μεγαλύτερο ποσοστό εκπομπών σε CO₂ (42%) και ακολουθεί ο τομέας των μεταφορών με ποσοστό 23 % (Σχήμα 4). Παγκοσμίως η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας προέρχεται κυρίως από την καύση γαιανθράκων, οι οποίοι έχουν την μεγαλύτερη συγκέντρωση σε στοιχειακό άνθρακα σε σχέση με άλλα ορυκτά καύσιμα όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Χώρες όπως η Αυστραλία, η Κίνα, η Ινδία, η Πολωνία και η Νότια Αφρική παράγουν πάνω από τα δύο τρίτα (2/3) της συνολικής τους ηλεκτρικής ενέργειας από την καύση γαιανθράκων (IEA, 2015).



Σχήμα 4: Παγκόσμιες εκπομπές CO₂ ανά τομέα (IEA, 2015).

1.2 Χρήση του Φυσικού Αερίου στην Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας στην Ευρώπη.

Όσον αφορά τη χρήση φυσικού αερίου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, η κατάσταση που επικρατεί στην Ευρώπη είναι η ακόλουθη: Κατά την περίοδο 2007 έως 2035, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με φυσικό αέριο αναμένεται να αυξηθεί κατά 2,1% ετησίως. Ειδικότερα, η παραγωγή φυσικού αερίου παγκοσμίως αναμένεται να αυξηθεί από 3,9 τρισεκατομμύρια kWh το 2007 σε 6,8 τρισεκατομμύρια kWh το 2035. Αυτό αντιστοιχεί σε μία αύξηση 74,4%. Εντούτοις, η συνολική ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας που θα παράγεται από φυσικό αέριο θα εξακολουθεί να είναι λιγότερη από το ήμισυ του συνόλου που παράγεται από γαιάνθρακα, ακόμη και το 2035. Ουσιαστικά και σύμφωνα με την έκθεση ΙΕΟ (2011), το μερίδιο φυσικού αερίου στην παγκόσμια αγορά παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας αναμένεται να αυξηθεί από 22% το 2008 σε 24% το 2035.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 1, το 2011 η Ιταλία ήταν η χώρα με τη μεγαλύτερη συμμετοχή του φυσικού αερίου στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στο ενεργειακό της μίγμα στην ευρωπαϊκή περιφέρεια, ακολουθούμενη από την Ισπανία, την Πορτογαλία και το Βέλγιο. Αναμένεται ότι η χρήση φυσικού αερίου σε αυτές τις ομάδες ευρωπαϊκών χωρών δεν θα υποστεί σημαντικές αλλαγές κατά τα επόμενα έτη. Η συμμετοχή του φυσικού αερίου στην παραγωγή ηλεκτρισμού σε άλλες ευρωπαϊκές χώρες είναι πολύ μικρή (Pedraza, 2014).

Πίνακας 1: Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από φυσικό αέριο το 2008,2009,2011 (Pedraza, 2014).

	Electricity production from natural gas in billion kWh in 2008	Electricity production from natural gas in billion kWh in 2009	Electricity Production from natural gas in billion kWh in 2011
Eleven European countries	372.5	346	260.73
Austria	10.9	12	11.67
Belgium	23	26.8	23.8
Czech Republic	4.3	4.1	1.42
France	14.6	24	20.42
Greece	13.3	9.4	8.5
Italy	174.5	143.1	142.06
Luxembourg	2.4	2.8	2.34
Poland	3.9	3.9	5.81
Portugal	14.4	13.9	23.8
Slovakia	1.7	1.6	2.2
Spain	109.6	104.5	84.52

1.3 Χρήση του Φυσικού Αερίου στην Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας στην Ελλάδα.

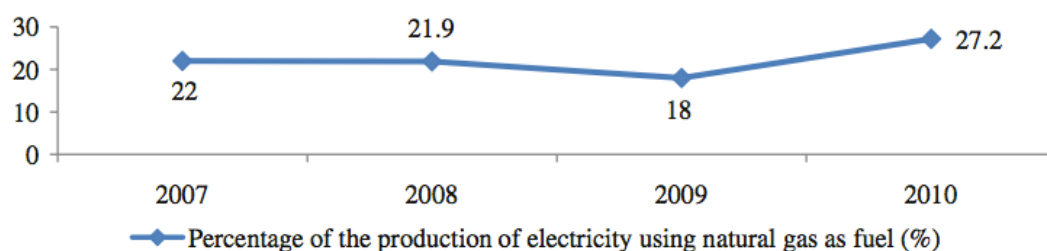
Η ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας στην Ελλάδα αναμένεται να αυξηθεί στο 3,5% ετησίως από το 2010 έως το 2020 αλλά αυτή η πρόβλεψη μπορεί να αλλάξει σημαντικά ανάλογα με το βαθμό που η τρέχουσα οικονομική και χρηματοπιστωτική κρίση θα μπορούσε να επηρεάσει την οικονομία της χώρας κατά τα επόμενα χρόνια. Σύμφωνα με την Ρυθμιστική Αρχή Ενέργειας της Ελλάδος (ΡΑΕ), θα χρειαστεί επιπλέον δυναμικότητα 6.000 MW για την ικανοποίηση της προβλέψιμης ενεργειακής ζήτησης στο εγγύς μέλλον.

Μία από τις σημαντικότερες χρήσεις του φυσικού αερίου στη χώρα είναι η λειτουργία μονάδων συμπαραγωγής για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Το κυρίαρχο καύσιμο που χρησιμοποιείται σήμερα σε αυτό το είδος μονάδων παραγωγής ενέργειας, τόσο για περιβαλλοντικούς όσο και για οικονομικούς λόγους, είναι το φυσικό αέριο. Η αποδοτικότητα μιας μονάδας συμπαραγωγής μπορεί να υπερβαίνει το 90% και η συμπαραγωγή προσφέρει εξοικονόμηση ενέργειας μεταξύ 15% και 40% σε σύγκριση με την

ενέργεια που προέρχεται από πιο συμβατικά μέσα. Η συμπαραγωγή σήμερα παράγει περίπου το 4% της συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας στην Ελλάδα, ποσοστό που αναμένεται να αυξηθεί σημαντικά στο εγγύς μέλλον. Τα ακόλουθα στοιχεία αποτελούν βασικούς παράγοντες για την επέκταση του ρόλου της συμπαραγωγής στην Ελλάδα :

- Η απελευθέρωση της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας έχει προσελκύσει πολλές προτάσεις έργων, οι περισσότερες από τις οποίες είναι τροφοδοτούμενες με φυσικό αέριο.
- Η ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας στην Ελλάδα αναμένεται να αυξηθεί στο 3,5% ετησίως από το 2010 έως το 2020. Σύμφωνα με την Ρυθμιστική Αρχή Ενέργειας (ΡΑΕ) της Ελλάδας, θα απαιτηθεί επιπλέον δυναμικότητα 6000 MW.
- Διεξάγονται μεγάλα έργα διαρθρωτικού φυσικού αερίου για τη σύνδεση της Ελλάδας και της Ιταλίας με την περιοχή της Κασπίας (ΤΑΠ).
- Η απελευθέρωση της αγοράς φυσικού αερίου με νέα τιμολόγια.
- Η κυβέρνηση προωθεί τη χρήση φυσικού αερίου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και για τη θέρμανση, τη συμμόρφωση με την πολιτική εφοδιασμού και τις περιβαλλοντικές δεσμεύσεις.
- Ευρωπαϊκή πολιτική και προγράμματα στήριξης για τη δημιουργία ενιαίας ηλεκτρικής ενέργειας και αγοράς φυσικού αερίου στην Ευρώπη.

Τέλος, είναι σημαντικό να τονιστεί ότι το ποσοστό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από φυσικό αέριο στην Ελλάδα κατά την περίοδο 2007-2010 αυξήθηκε κατά 5,2%. Το μεγαλύτερο ποσοστό στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από φυσικό αέριο επιτεύχθηκε το 2010 κατά την περίοδο που η Ελλάδα αντιμετώπιζε σοβαρές οικονομικές και χρηματοπιστωτικές κρίσεις, ιδίως στον τομέα της ενέργειας, και παρά τα μέτρα που έλαβε η κυβέρνηση. Ωστόσο, παρά την κατάσταση αυτή, αναμένεται ότι η χρήση φυσικού αερίου στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στη χώρα θα συνεχίσει να αυξάνεται κατά τα επόμενα χρόνια. Το φυσικό αέριο είναι το δεύτερο ενεργειακό μίγμα της χώρας μετά τον άνθρακα.



Σχήμα 5: Ποσοστό της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στην Ελλάδα με φυσικό αέριο ως καύσιμο κατά την περίοδο 2007-2010 (IEA, 2011).

1.4 Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας – Εκπομπές Διοξειδίου του Άνθρακα

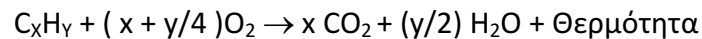
Η καύση των ορυκτών καυσίμων όπως οι γαιάνθρακες, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο αποτελούν όπως αναφέρθηκε την κύρια πηγή για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Παγκοσμίως το 80 % της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας προέρχεται από ορυκτά καύσιμα. Πιο συγκεκριμένα σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας (International Energy Agency), για το έτος 2015, το 28,6% της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας προέρχεται από γαιάνθρακες, ενώ το 31,3% και 21,2% από πετρέλαιο και φυσικό αέριο αντίστοιχα.

Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι υπεύθυνη για το 42,5% των παγκόσμιων εκπομπών CO₂. Από αυτά, το 73% μπορεί να αποδοθεί σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα, οι οποίοι εκπέμπουν 950 gr CO₂ για κάθε kWh ηλεκτρικής ενέργειας που παράγονται, σε σύγκριση με τα 350 gr για σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής που λειτουργούν με φυσικό αέριο (Hartmann, et al., 2013). Για τις μονάδες παραγωγής ενέργειας που λειτουργούν με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η υδροηλεκτρική, η αιολική, και η ηλιακή ενέργεια, οι μοναδικές εκπομπές CO₂ οφείλονται στην κατασκευή τους. Κατά συνέπεια, για κάθε kWh παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας, ένα ηλιακό φωτοβολταϊκό σύστημα "εκπέμπει" μεταξύ 60 και 150 gr CO₂ (ανάλογα με το πού κατασκευάστηκαν οι ηλιακοί συλλέκτες), μια ανεμογεννήτρια μεταξύ 3 και 22 gr και μια υδροηλεκτρική μονάδα 4 gr. Όσον αφορά τους πυρηνικούς σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής, ακόμη και αφού ληφθούν υπόψη οι μελλοντικές ανάγκες για την εξουδετέρωση των εγκαταστάσεων, οι εκπομπές CO₂ αντιπροσωπεύουν μόνο 6 gr ανά kWh παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας - σε αντίθεση με τα 950 gr που εκπέμπονται από σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα.

Τέλος, ενώ η πυρηνική ενέργεια εκπέμπει μόνο μια μικρή ποσότητα CO₂, ορισμένες χώρες αρνούνται να την χρησιμοποιήσουν υπό το φόβο των πυρηνικών ατυχημάτων και των ραδιενεργών αποβλήτων, ειδικά μετά την καταστροφή της Φουκουσίμα το 2011 στην Ιαπωνία. Άλλες χώρες, συμπεριλαμβανομένου του Ηνωμένου Βασιλείου και της Κίνας, επενδύουν σε πυρηνικές εγκαταστάσεις νέας γενιάς, ενώ η Γαλλία καταφέρνει να παράγει ηλεκτρική ενέργεια, έχοντας χαμηλό αποτύπωμα άνθρακα, χάρη στις πολλές μονάδες πυρηνικής και υδροηλεκτρικής ενέργειας (*Electricity Generation and Related CO₂ Emissions*, 2016). Στο επόμενο κεφάλαιο αναλύονται οι τρόποι δέσμευσης του CO₂ με διάφορες μεθόδους καθώς και τα πλεονεκτήματα/μειονεκτήματα αυτών.

2. Τρόποι Δέσμευσης του Διοξειδίου του Άνθρακα

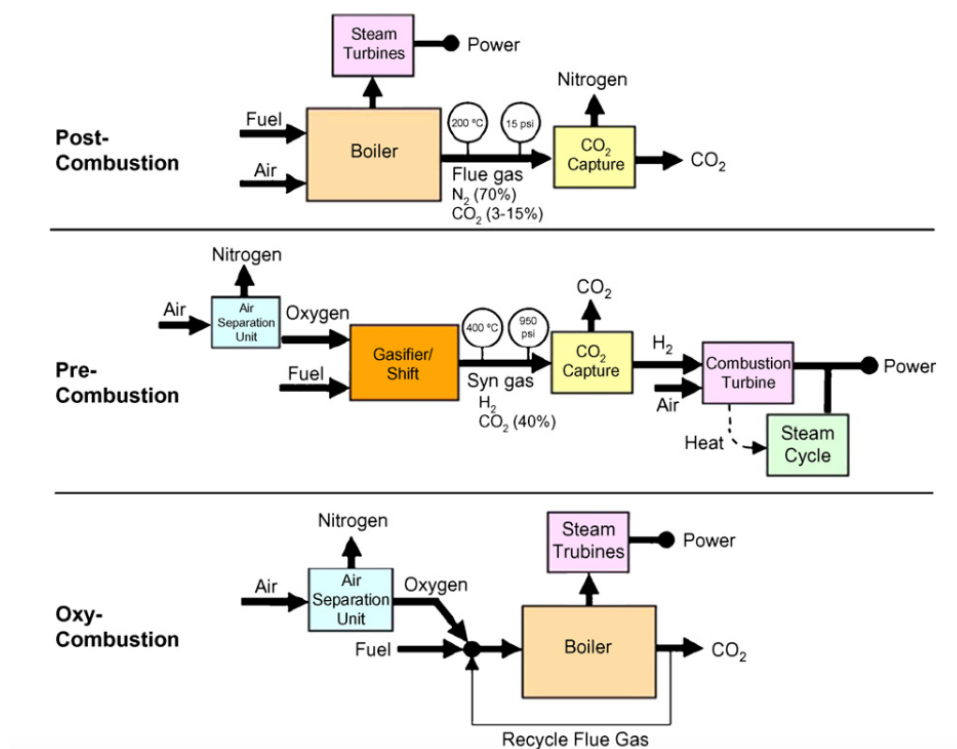
Με τον όρο καύση εννοείται η μετατροπή της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε θερμική ενέργεια μέσα από μία σειρά εξώθερμων χημικών αντιδράσεων. Η γενική μορφή της αντίδρασης για πλήρη καύση ενός μορίου υδρογονάνθρακα είναι :



Το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της καύσης και ο τύπος της καύσης επηρεάζει άμεσα την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου δέσμευσης του. Υπάρχουν διάφορες τεχνολογίες δέσμευσης του CO₂ αλλά γενικά έχουν μεγάλο κόστος και αποτελούν το 70-80% του συνολικού κόστους ενός ολοκληρωμένου συστήματος δέσμευσης, μεταφοράς και αποθήκευσης του CO₂ (Blomen, Hendriks and Neele, 2009). Ωστόσο, σημαντικές προσπάθειες έρευνας γίνονται με στόχο την μείωση του λειτουργικού κόστους αυτών των μονάδων.

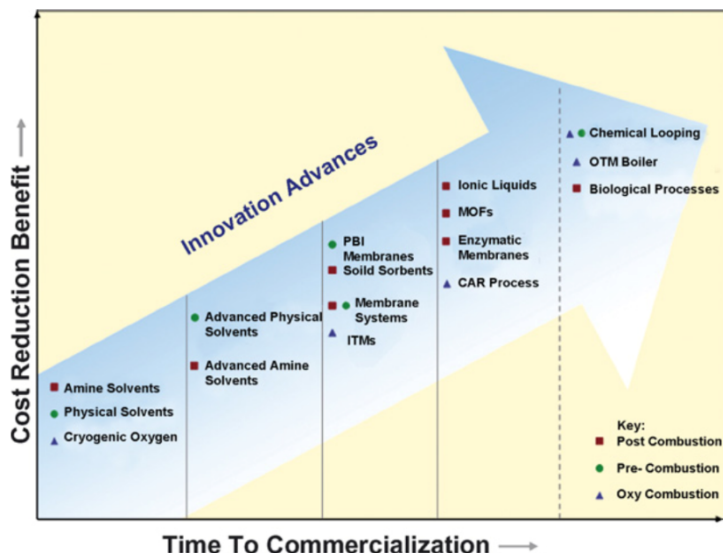
Η ταξινόμηση των μεθόδων-τεχνολογιών δέσμευσης στη βιβλιογραφία γίνεται με βάση το στάδιο που εφαρμόζεται η κάθε μέθοδος και είναι :

- 1) Δέσμευση μετά την καύση (Post-Combustion)
- 2) Δέσμευση πριν την καύση (Pre-Combustion)
- 3) Καύση με οξυγόνο αντί αέρα (Oxy-Combustion)



Σχήμα 6 : Διαγράμματα Ροής των μεθόδων *post-combustion*, *pre-combustion* και *oxy-combustion* (Figueroa et al., 2008).

Στο Σχήμα 7 απεικονίζονται οι μέχρι σήμερα διαθέσιμες τεχνολογίες δέσμευσης του CO₂. Στον οριζόντιο άξονα από αριστερά προς δεξιά αυξάνεται ο χρόνος που χρειάζεται ώστε η κάθε τεχνολογία να καταστεί εμπορικά ώριμη ενώ, στον κατακόρυφο άξονα από κάτω προς τα πάνω μειώνεται το κόστος λειτουργίας.



Σχήμα 7 : Τεχνολογίες δέσμευσης του CO₂ (Figueroa et al., 2008).

Παρακάτω αναλύονται οι τρεις κύριες μέθοδοι δέσμευσης του CO₂ που σχετίζονται με τα διάφορα στάδια της καύσης.

2.1 Δέσμευση μετά την καύση (Post-Combustion Capturing)

Η βασική αρχή αυτής της μεθόδου είναι ο διαχωρισμός του CO₂ από τα απαέρια της καύσης (flue gases). Σε μια τυπική μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, το καύσιμο καίγεται σε έναν καυστήρα μαζί με περίσσια αέρα με στόχο την παραγωγή ατμού, ο οποίος στην συνέχεια τροφοδοτείται σε σύστημα τουρμπινών για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Κατά την διάρκεια της παραπάνω διεργασίας τα απαέρια στην έξοδο του καυστήρα περιέχουν κυρίως διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), άζωτο (N₂) και ατμό (H₂O). Για τον σκοπό της μείωσης των εκπομπών του CO₂ στην ατμόσφαιρα, το τελευταίο θα πρέπει να διαχωριστεί από τα υπόλοιπα συστατικά, παρέχοντας έτσι ένα όσο το δυνατόν καθαρότερο ρεύμα CO₂ κατάλληλο για συμπίεση και αποθήκευση.

2.1.1 Διεργασίες απορρόφησης

Σήμερα, οι διεργασίες με την πιο ευρεία χρήση στην βιομηχανία είναι βασισμένες στην απορρόφηση του CO₂ με την χρήση ενός διαλύτη (Chakma, 1997; Desideri and Proietti, 2002; Bailey and Feron, 2005; Mofarahi et al., 2008). Αυτό συμβαίνει λόγω της εφαρμογής

της σε χαμηλές θερμοκρασίες και της εξίσου υψηλής απόδοσης της σε σχέση με άλλες διεργασίες δέσμευσης του CO₂ μετά την καύση. Επιπλέον η αναβάθμιση μιας μονάδας για την δέσμευση του CO₂ είναι αρκετά απλή διαδικασία και έχει εφαρμοστεί σε εμπορικό επίπεδο. Η χημική απορρόφηση μπορεί να εφαρμοστεί σε αέρια ρεύματα, χαμηλής ή υψηλής πίεσης, στα οποία η μερική πίεση του CO₂ είναι χαμηλή. Εντούτοις, παραμένει ως ερωτηματικό το κόστος των διαλυτών και η ενεργειακή κατανάλωση της αναγέννησης αυτών.

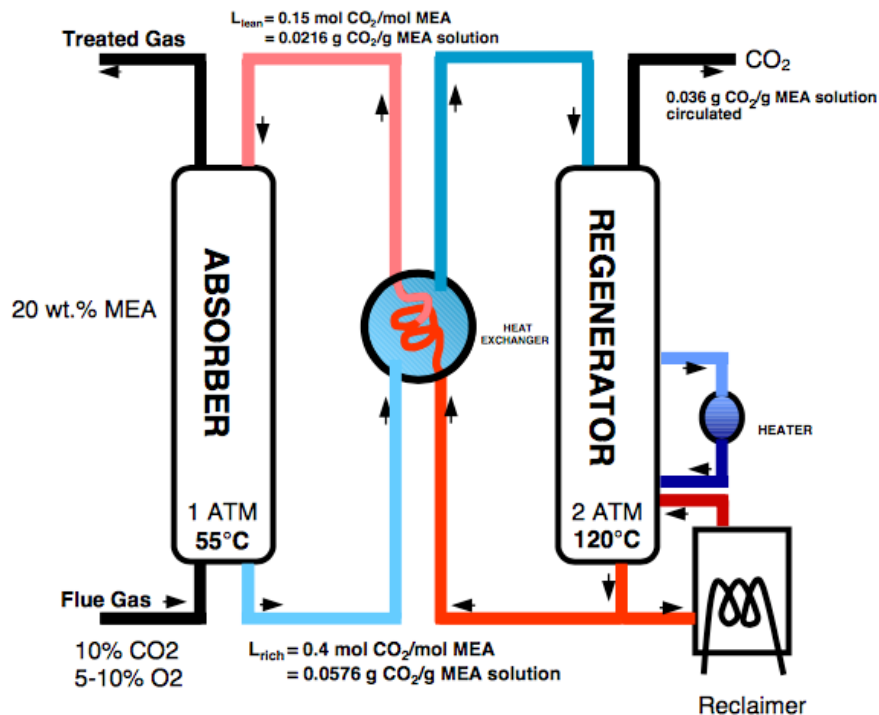
2.1.1.1 Απορρόφηση με χρήση αμινών.

Στην οργανική χημεία, οι αμίνες είναι αζωτούχες ενώσεις με τουλάχιστον μια αμινομάδα, δηλαδή -NH₂ ή -NH ή -N, ως κύρια χαρακτηριστική ομάδα. Οι αμίνες αντιδρούν με το CO₂ και σχηματίζουν υδατοδιαλυτές ενώσεις. Λόγω της δομής αυτών των ενώσεων, οι αμίνες μπορούν να δεσμεύσουν το CO₂ από αέρια ρεύματα χαμηλής μερικής πίεσης σε CO₂, αλλά το ποσοστό δέσμευσης επηρεάζεται σαφώς από την θερμοδυναμική ισορροπία. Έτσι, συστήματα βασισμένα στην χρήση των αμινών είναι σε θέση να ανακτήσουν το CO₂ από τα απαέρια μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Αν και οι αμίνες έχουν χρησιμοποιηθεί για πολλά χρόνια στην απομάκρυνση των όξινων αερίων από το φυσικό αέριο υπάρχει περιθώριο για την βελτίωση της διαδικασίας (Figuerola *et al.*, 2008).

Οι αμίνες είναι διαθέσιμες σε τρεις μορφές (πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς), η κάθε μια με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά της ως διαλύτης του CO₂. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά διαφόρων τύπων αμινών. Περισσότερα στοιχεία για το ολοκληρωμένο διάγραμμα ροής αυτής της διεργασίας καθώς και τις συνθήκες λειτουργίας δίνονται στο Κεφάλαιο 6.

Πίνακας 2 : Χαρακτηριστικά των αμινών στην απορρόφηση CO₂ (Bailey and Feron, 2005).

Διαλύτης	Μονοαιθανολαμίνη (MEA)	Διγλυκολαμίνη (DGA)	Διεθανολαμίνη (DEA)	Διδοπροπυλαμίνη (DIPA)	Μεθυλδιεθανολαμίνη (MDEA)
Συγκέντρωση (% μάζα)	< 30	< 60	< 40	< 40	< 50
Φόρτιση διαλύτη (mole/mole)	0,30	0,35	0,30-0,70	0,45	0,45
Ενέργεια αναγέννησης (MJ/kg CO ₂)	2,0	2,0	1,5	1,5	1,3
Χημικός τύπος	C ₂ H ₇ NO	C ₄ H ₁₁ NO ₂	C ₄ H ₁₁ NO ₂	C ₆ H ₁₅ NO ₂	C ₅ H ₁₃ NO ₂



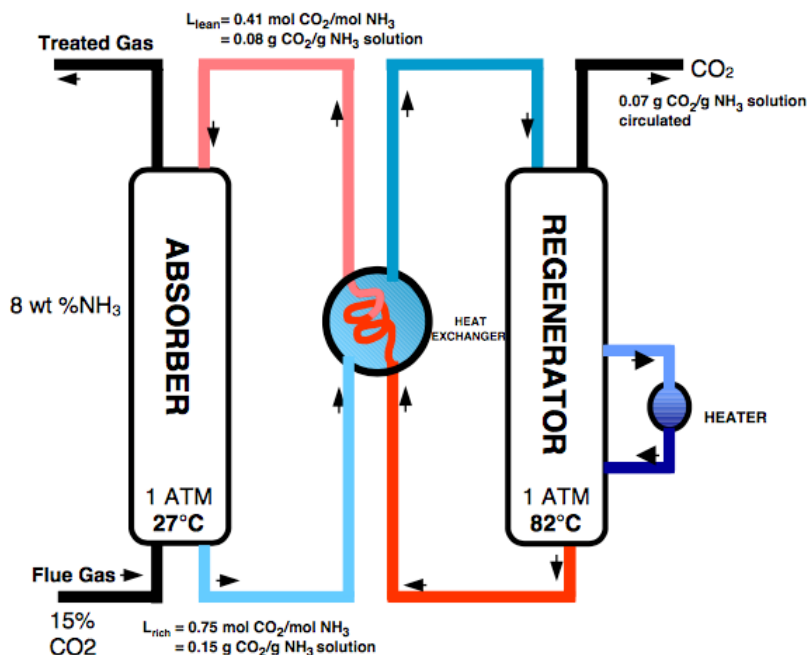
Σχήμα 8 : Τυπικό διάγραμμα ροής δέσμευσης του CO₂ με αμίνες (Yeh et al., 2005).

2.1.1.2 Απορρόφηση με χρήση υγρής αμμωνίας.

Η τεχνολογία αυτή, παρουσιάζει πολλές ομοιότητες, ως λειτουργία, με την απορρόφηση με χρήση αμινών. Η αμμωνία και τα παράγωγά της αντιδρούν με το CO₂ με διάφορους μηχανισμούς, ένας εκ των οποίων είναι η αντίδραση του ανθρακικού αμμωνίου, CO₂, και νερού όπου σχηματίζουν διττανθρακικό αμμώνιο.



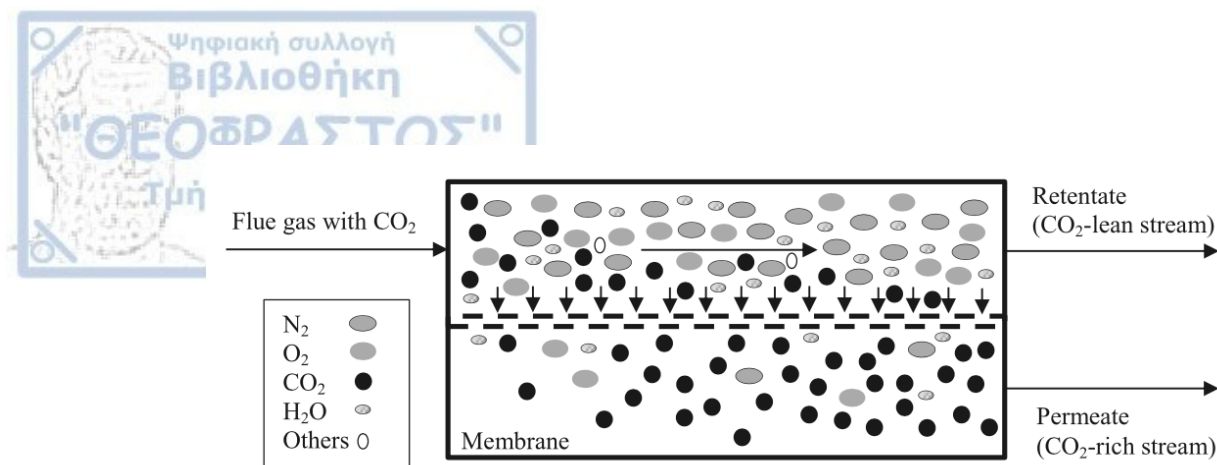
Η ενέργεια ενεργοποίησης αυτής της αντίδρασης είναι σημαντικά χαμηλότερη από τις αντιδράσεις των αμινών, έχοντας σαν αποτέλεσμα την εξοικονόμηση ενέργειας στον κύκλο απορρόφησης / εκρόφησης του CO₂. Επιπλέον πλεονεκτήματα της απορρόφησης με την χρήση υγρής αμμωνίας σε σχέση με τις αμίνες είναι η ικανότητα δέσμευσης μεγάλων ποσοτήτων CO₂, η έλλειψη αποδόμησης στον κύκλο απορρόφησης/αναγέννησης, η ανοχή σε οξυγόνο στα απαέρια και το χαμηλότερο κόστος της. Αντίθετα, τα μειονεκτήματα αυτής ενέχονται στην υψηλή πτητικότητα της αμμωνίας με αποτέλεσμα το ρεύμα των απαερίων να πρέπει να ψύχεται στους 60-80 °F και επιπλέον υπάρχουν σημαντικές απώλειες κατά το στάδιο της αναγέννησης όπου πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (Resnik, Yeh and Pennline, 2004; Yeh et al., 2005).



Σχήμα 9: Τυπικό διάγραμμα ροής δέσμευσης του CO₂ με υγρή αμμωνία (Yeh et al., 2005).

2.1.2 Δέσμευση CO₂ με χρήση μεμβρανών

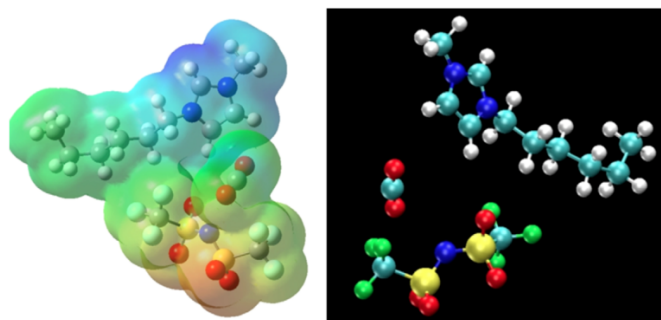
Οι μεμβράνες διαχωρισμού του CO₂ τα τελευταία χρόνια έχουν αποκτήσει ιδιαίτερο επιστημονικό και ερευνητικό ενδιαφέρον στον τομέα της δέσμευσης και αποθήκευσης του άνθρακα (CCS). Ο διαχωρισμός με την χρήση μεμβρανών είναι συνεχής διεργασία και είναι ιδιαίτερα ελκυστικός σε σχέση με τις τεχνολογίες απορρόφησης, επειδή δεν απαιτείται θερμότητα για αναγέννηση και ως εκ τούτου δεν επηρεάζει την λειτουργία των ατμοτουρμπίνων στα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Οι μεμβράνες μπορούν να εφαρμοστούν πριν και μετά την καύση του φυσικού αερίου. Η πρόκληση στην ανάπτυξη μεμβρανών για τον διαχωρισμό του CO₂ είναι τόσο η χαμηλή μερική πίεση αυτού στα καυσαέρια όσο και η επιλογή του κατάλληλου υλικού προκειμένου να υπάρχει η βέλτιστη διαπερατότητα και επιλεκτικότητα (Turi et al., 2017). Στις μεμβράνες η επιλεκτικότητα είναι συνήθως αντιστρόφως ανάλογη με την διαπερατότητα. Με άλλα λόγια, μεμβράνες με υψηλή διαπερατότητα έχουν χαμηλή επιλεκτικότητα και αντίστροφα (Freeman, 1999). Όσον αφορά τον τρόπο λειτουργίας, οι μεμβράνες συμπεριφέρονται σαν φίλτρα τα οποία επιτρέπουν επιλεκτικά την διέλευση ορισμένων μορίων, π.χ μορίων CO₂. Στο Σχήμα 10 φαίνεται σχηματικά ο τρόπος λειτουργίας των μεμβρανών.



Σχήμα 10: Λειτουργία μεμβράνης διαχωρισμού του CO₂ (Khalilpour *et al.*, 2015).

2.1.3 Ιοντικά Ρευστά (ILs)

Τα ιοντικά ρευστά αποτελούν μια ευρεία κατηγορία αλάτων, που τυπικά περιέχουν ένα οργανικό κατιόν και ένα οργανικό ή ανόργανο ανιόν. Το Σχήμα 11 δείχνει την απαιτούμενη πυκνότητα ηλεκτρονίων για ένα μόριο CO₂ που αλληλοεπιδρά με το ιοντικό ρευστό. Το κατιόν έχοντας φορτίο +1 εμφανίζεται στο πάνω μέρος, το ανιόν έχοντας φορτίο -1 φαίνεται στο κάτω μέρος, ενώ ανάμεσα στα δύο παραπάνω είναι το μόριο του CO₂. Με μπλε χρώμα απεικονίζονται περιοχές με υψηλό θετικό φορτίο ενώ με κόκκινο χρώμα είναι οι περιοχές με υψηλό αρνητικό φορτίο. Τα ιοντικά ρευστά μπορούν να υγροποιήσουν το CO₂ ακόμα και σε θερμοκρασίες της τάξης των εκατοντάδων βαθμών Κελσίου. Η καλή σταθερότητα που παρουσιάζουν σε μεγάλες θερμοκρασίες τους επιτρέπει την δέσμευση του CO₂ από τα απαέρια χωρίς αυτά να χρειάζεται να ψυχθούν. Επιπλέον επειδή τα ιοντικά ρευστά είναι φυσικοί διαλύτες, για την αναγέννησή τους δεν απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες (Figueroa *et al.*, 2008). Σύμφωνα με έρευνα που διεξήχθη στο University of Notre Dame, τα ιοντικά ρευστά διαλυτοποιούν το SO₂, 8 με 25 φορές περισσότερο από το CO₂, επιτρέποντας σε αυτά την παράλληλη χρήση τους για την απομάκρυνση-διαλυτοποίηση του SO₂ (Anderson *et al.*, 2006).



Σχήμα 11 : Σχηματική απεικόνιση της αλληλεπίδρασης ιοντικού ρευστού με το CO₂.

Τα ιοντικά ρευστά είναι εμπορικά διαθέσιμα, όμως αυτά που είναι τα πλέον κατάλληλα για διαχωρισμό του CO₂ έχουν συντεθεί σε μικρές ποσότητες μόνο σε ακαδημαϊκά εργαστήρια. Έτσι, προς το παρόν το κόστος τους είναι αρκετά υψηλό και λόγω των μεγάλων ποσοτήτων που χρειάζονται, καθίσταται ανέφικτη η χρήση τους σε βιομηχανικής κλίμακας μονάδες. Επιπλέον το ιξώδες των περισσότερων ιοντικών ρευστών είναι αρκετά υψηλό σε σχέση με τους συμβατικούς διαλύτες και κυμαίνεται από 66 έως και 110 cP στους 20-25 °C , κάτι που δυσκολεύει ακόμα περισσότερο την χρήση τους σε πρακτικές εφαρμογές (McIntosh, Griffith and Gräsvik, 2016).

2.1.4 Δομές οργανικών μετάλλων (Metal organic frameworks, MOFs)

Τα MOFs είναι μια νέα γενιά υβριδικών υλικών κατασκευασμένα από μεταλλικά ιόντα με καθορισμένη γεωμετρία. Πρόκειται για εκτεταμένες δομές με μεγάλου μεγέθους κοιλότητες που μπορούν να απορροφούν το CO₂, έχοντας υψηλή χωρητικότητα και η απαιτούμενη θερμοκρασία για ανάκτηση του CO₂ είναι αρκετά χαμηλή. Πάνω από 600 χημικά και δομικά διαφοροποιημένα MOFs έχουν αναπτυχθεί μέχρι σήμερα με τα MOFs - 177 να έχουν την μεγαλύτερη επιφάνεια και την βέλτιστη δυνατότητα απορρόφησης του CO₂. Ωστόσο και αυτή η τεχνολογία χρήζει έρευνα και ανάπτυξη για την εμπορευματοποίησή της, κυρίως λόγω των διαφόρων προσμίξεων που υπάρχουν στα απαέρια (Figuerola *et al.*, 2008).

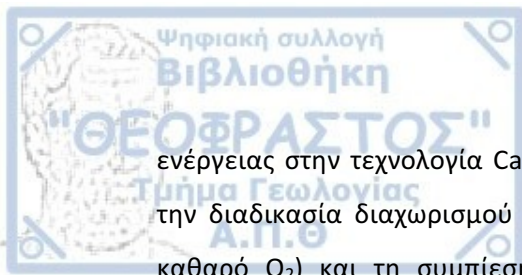
2.1.5 Δέσμευση CO₂ με κύκλους ενανθράκωσης-αβεστοποίησης (Calcium Looping)

Ως εναλλακτική και πολλά υποσχόμενη λύση στις διεργασίες χημικής απορρόφησης, προτείνεται η δέσμευση CO₂ (από βιομηχανικές διεργασίες) με χρήση CaO (οξειδίο του ασβεστίου) και εν συνεχεία αναγέννηση του CaCO₃ (ανθρακικού ασβεστίου, κύκλος CaO / CaCO₃) σε μία συνεχή λειτουργία μεταξύ ενός αντιδραστήρα ενανθράκωσης και αναγέννησης (carbonation and calcination). Ένα από τα προφανή πλεονεκτήματα αυτής της διαδικασίας είναι η αποφυγή εκπομπής δυνητικά επιβλαβών χημικών ουσιών στο περιβάλλον, ένα πιθανό ζήτημα που σχετίζεται με απώλειες ατμών και την χημική αποικοδόμηση σε διεργασίες καθαρισμού με αμίνες (Karl *et al.*, 2011; Singh, Strømman and Hertwich, 2011).

Το CaO προέρχεται από ασβεστόλιθο που απαντάται στη φύση και αποτελεί ένα ελπιδοφόρο στερεό προσροφητικό υλικό CO₂. Για τα προσροφητικά υλικά με βάση το CaO, ισχύει η παρακάτω αντιστρεπτή αντίδραση:

The diagram illustrates a pre-combustion CO₂ capture process integrated with a gas turbine. The process involves two main chemical reactors: a Carbonator (600°C) and a Calciner (950°C). The Carbonator receives a "Secondary steam cycle" feed and produces "Cleaned exhaust" and "Exhaust". The Calciner receives "Exhaust" from the Carbonator and "Make-up CaCO₃" (labeled F₀). It produces a "Raw CO₂ stream" and "Substituted CaO". The "Raw CO₂ stream" is processed by a "Secondary steam cycle" and then "Conditioning and compression". The "Substituted CaO" is processed by a "Cryogenic air separation unit" to produce "Oxygen" and "Fuel". The "Oxygen" is then used in a "Gas Turbine" along with "Air" and "Fuel" to produce "Exhaust". The "Exhaust" from the Gas Turbine is fed into the Carbonator. The "Cryogenic air separation unit" also produces "Recycled CO₂" which is fed into the Calciner. The "Gas Turbine" is connected to a generator (represented by a circle with a sine wave).

Πιο συγκεκριμένα τόσο το προσροφητικό υλικό (CaO) όσο και τα καυσάεiria εισέρχονται στο αντιδραστήρα ενανθράκωσης, ο οποίος λειτουργεί σε θερμοκρασίες 600-670 °C και πίεση 1 atm. Η μερική πίεση του CO₂ (ουσιαστικά το ποσοστό του CO₂ στα απαέiria καύσης) και οι λειτουργικές συνθήκες του αντιδραστήρα καθορίζουν την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης του CO₂. Ένας λογικός στόχος για αυτήν την τεχνολογία είναι η δέσμευση του 80 % έως 90% του συνολικού CO₂. Η αναγέννηση του CO₂ από το CaCO₃ αποτελεί ενδόθερμη αντίδραση που λαμβάνει χώρα ταχέως στους 900-950 °C σε ατμοσφαιρική πίεση. Μετά την αναγέννηση παράγεται ένα ρεύμα μεγάλης καθαρότητας σε CO₂ ενώ το ροφητικό υλικό επιστρέφει στον αντιδραστήρα ενανθράκωσης ώστε να ξεκινήσει ένας νέος κύκλος (Linderholm and Lyngfelt, 2015). Η κύρια κατανάλωση



ενέργειας στην τεχνολογία CaL προέρχεται από τις απαιτήσεις καυσίμου του αναγεννητή, την διαδικασία διαχωρισμού του οξυγόνου από τον αέρα (αν χρησιμοποιηθεί καύση με καθαρό O_2) και τη συμπίεση του δεσμευμένου CO_2 . Τυχόν μείωση των ενεργειακών αναγκών του αναγεννητή μπορεί να επιφέρει μείωση στις ανάγκες καθαρού οξυγόνου αλλά και της ποσότητας του CO_2 που προχωρά για συμπίεση.

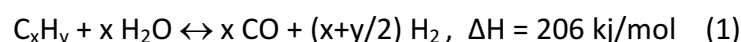
2.2 Δέσμευση πριν την καύση (Pre-combustion Capturing)

Η δέσμευση πριν από την καύση συνεπάγεται την αντίδραση καυσίμου με οξυγόνο ή αέρα ή / και ατμό για να παραχθεί «αέριο σύνθεσης» (syngas). Το αέριο σύνθεσης, αποτελεί ένα μίγμα υδρογόνου (H_2), μονοξειδίου του άνθρακα (CO), διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και μικρότερων ποσοτήτων άλλων αερίων συστατικών, όπως το μεθάνιο (CH_4). Το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με ατμό σε καταλυτικό αντιδραστήρα, που ονομάζεται αντιδραστήρας μετάθεσης νερού (water shift reactor), για να αποδώσει CO_2 και περισσότερο H_2 . Το CO_2 στη συνέχεια διαχωρίζεται, συνήθως με φυσική ή χημική διαδικασία απορρόφησης, με αποτέλεσμα το πλούσιο σε υδρογόνο καύσιμο να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές, όπως λέβητες, αεριοστρόβιλους, κινητήρες και κυψέλες καυσίμου ή εν τέλει αποθήκευση και πώληση.

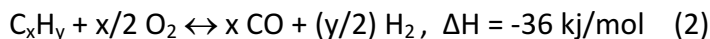
Η δέσμευση CO_2 προ της καύσης στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας βασίζεται σε διαδικασίες που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα για την παραγωγή υδρογόνου και χημικών προϊόντων. Εδώ, το CO_2 είναι ένα παραπροϊόν που αφαιρείται. Από την άποψη αυτή, η δέσμευση CO_2 προ της καύσης στη χημική βιομηχανία είναι ώριμη και χρησιμοποιείται για πάνω από 90 χρόνια. Στην πραγματικότητα, ο διαχωρισμός του CO_2 στα διωλιστήρια και τη χημική βιομηχανία αποτελεί ένα βήμα για την δέσμευση και αποθήκευση του άνθρακα (CCS).

Οι δύο κύριες διαδρομές για την παραγωγή αερίου σύνθεσης είναι:

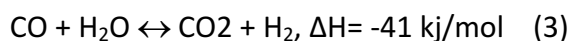
- 1) Να προστεθεί ατμός στο πρωτεύον καύσιμο, οπότε η διαδικασία ονομάζεται «αναμόρφωση με ατμό» (Αντίδραση 1).



- 2) Να προστεθεί οξυγόνο στο πρωτεύον καύσιμο, οπότε η διαδικασία ονομάζεται «μερική οξείδωση» όταν εφαρμόζεται σε αέρια και υγρά καύσιμα και «αεριοποίηση» όταν εφαρμόζεται σε στερεό καύσιμο (Αντίδραση 2).



Η μερική οξείδωση πραγματοποιείται με οξυγόνο, το οποίο διαχωρίζεται από τον αέρα. Σε περίπτωση που χρησιμοποιείται ατμός και O_2 , η διαδικασία ονομάζεται αυτοθερμική αναμόρφωση, καθώς οι αντιδράσεις ενδοθερμικής αναμόρφωσης εξισορροπούνται με τις εξώθερμες μερικές αντιδράσεις οξείδωσης. Η παραγωγή αερίου σύνθεσης ακολουθείται από την αντίδραση μετατόπισης του νερού-αερίου (WGS) για να μετατραπεί το CO σε CO_2 και H_2 με την προσθήκη ατμού (Αντίδραση 3).



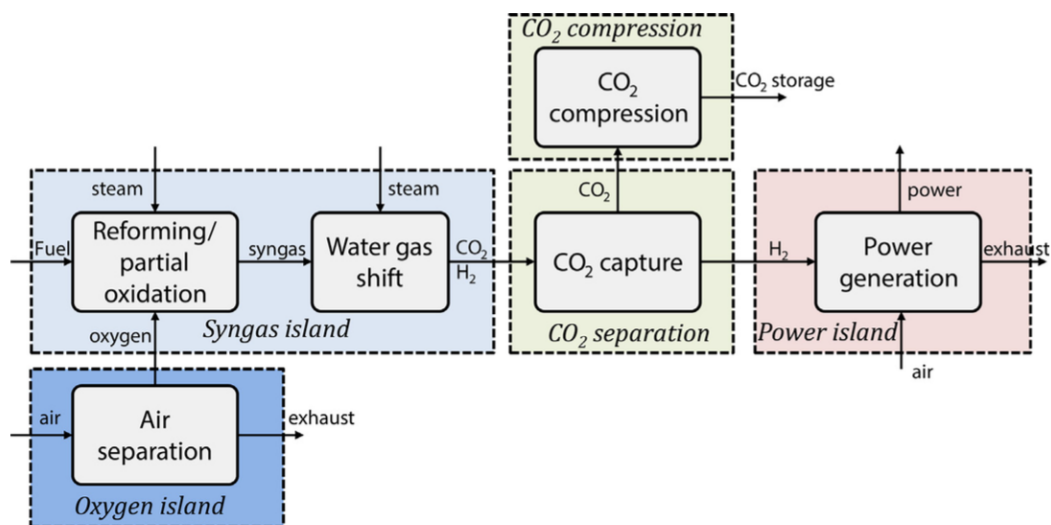
Χρησιμοποιώντας τις συμβατικές μεθόδους δέσμευσης, το CO_2 διαχωρίζεται κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το πλούσιο σε υδρογόνο αέριο χρησιμοποιείται ως καύσιμο χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα σε ένα εργοστάσιο συνδυασμένου κύκλου (Brayton+Rankine cycle), για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (Jansen *et al.*, 2015).

Η υψηλή πίεση του ρεύματος αερίου προϊόντος της αντίδρασης μετατόπισης (WGS) διευκολύνει την απομάκρυνση του CO_2 . Η συγκέντρωση του CO_2 στην είσοδο του σταδίου διαχωρισμού CO_2 / H_2 μπορεί να κυμαίνεται από 15-60% (σε ξηρή βάση) με συνολική πίεση τυπικά μεταξύ 2 και 7 MPa, πράγμα που σημαίνει ότι η διαδικασία διαχωρισμού και συμπίεσης CO_2 είναι λιγότερο ενεργοβόρα σε σχέση με τις μεθόδους δέσμευσης μετά την καύση, όπου η συνολική πίεση και η συγκέντρωση του CO_2 είναι χαμηλότερες (Gazzani, Macchi and Manzolini, 2013; Manzolini, Macchi and Gazzani, 2013). Αυτή η μικρότερη ζήτηση ενέργειας, ωστόσο, εξισορροπείται από τις ενεργειακές απαιτήσεις για διαχωρισμό του οξυγόνου από αέρα, τον μετασχηματισμό-αεριοποίηση και απώλειες στην ανάκτηση ενέργειας κατά την μεταβίβαση του συνθετικού αερίου σε διαφορετικές θερμοκρασίες (Jansen *et al.*, 2015).

Η διαδικασία δέσμευσης προ-καύσης είναι η ίδια για τους γαιάνθρακες, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Ωστόσο, όταν χρησιμοποιείται γαιάνθρακας ή πετρέλαιο, χρειάζονται περισσότερα στάδια καθαρισμού αερίων για την απομάκρυνση σωματιδίων τέφρας, ενώσεων θείου και άλλων (μικρών) ακαθαρσιών. Η αρχή της δέσμευσης προ-καύσης για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας φαίνεται στο Σχήμα 13. Στις εφαρμογές

άνθρακα και φυσικού αερίου, η εγκατάσταση μπορεί να χωριστεί σε πέντε διαφορετικά τμήματα:

- 1) Διαχωρισμός οξυγόνου από αέρα (ASU unit)
- 2) Παραγωγή αερίου σύνθεσης
- 3) Διαχωρισμός CO₂
- 4) Συμπίεση CO₂
- 5) Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας



Σχήμα 13 : Σχηματική απεικόνιση δέσμευσης προ καύσης για μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (Jansen et al., 2015).

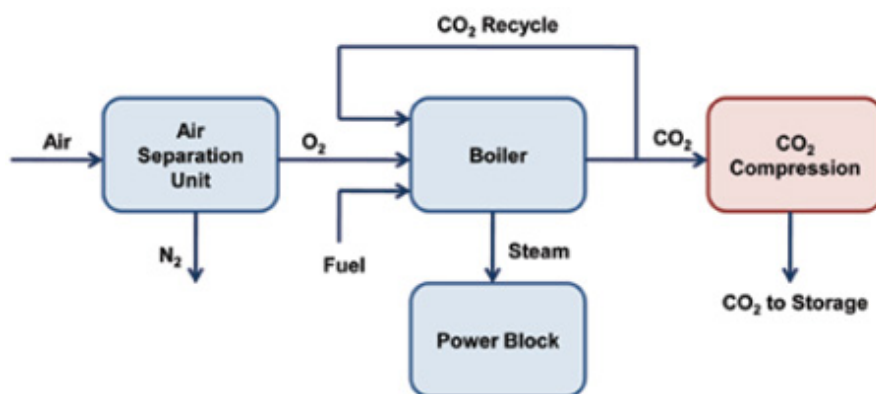
Επί του παρόντος, οι συνεχιζόμενες δραστηριότητες έρευνας και ανάπτυξης στον τομέα της δέσμευσης προ καύσης αφορούν όλα τα στάδια της διαδικασίας, δηλαδή την παραγωγή αερίου σύνθεσης, την παραγωγή οξυγόνου, το τμήμα WGS, τον διαχωρισμό H₂ / CO₂, το τμήμα συμπίεσης και καθαρισμού CO₂ και τέλος την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τουρμπίνα αερίου.

2.3 Καύση με οξυγόνο αντί αέρα (Oxy-Combustion Capturing)

2.3.1 Δέσμευση μέσω της καύσης με καθαρό οξυγόνο από αέρα

Μια εναλλακτική λύση για τη δέσμευση του CO₂ από το αέριο καύσιμο ή τα καυσάεiria είναι η τροποποίηση της διαδικασίας καύσης έτσι ώστε τα καυσάεiria να έχουν υψηλή συγκέντρωση CO₂. Μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την επίτευξη αυτού του στόχου είναι η καύση με οξυγόνο, στην οποία το καύσιμο καίγεται με σχεδόν καθαρό οξυγόνο (πάνω από 95%) αναμεμειγμένο με ανακυκλωμένο καυσάεiria. Στην πιο συχνά προτεινόμενη εκδοχή αυτής της έννοιας, μια κρυογονική μονάδα διαχωρισμού αέρα (ASU) χρησιμοποιείται για την παροχή οξυγόνου υψηλής καθαρότητας. Αυτό το οξυγόνο υψηλής καθαρότητας αναμειγνύεται με ανακυκλωμένα καυσάεiria πριν από την καύση ή στον λέβητα για να διατηρεί συνθήκες καύσης παρόμοιες με την συμβατική καύση με αέρα. Αυτό είναι απαραίτητο επειδή τα διαθέσιμα σήμερα υλικά κατασκευής δεν μπορούν να αντέξουν τις υψηλές θερμοκρασίες που προκύπτουν από την καύση του άνθρακα σε καθαρό οξυγόνο. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της διαδικασίας είναι ότι παράγει καυσάεiria, το οποίο είναι κατά κύριο λόγο CO₂ και νερό. Το νερό απομακρύνεται εύκολα με συμπύκνωση και το υπόλοιπο CO₂ μπορεί να καθαριστεί σχετικά ανέξοδα. Λόγω της απλότητας του συστήματος CO₂ στην καύση με οξυγόνο, η απόδοση δέσμευσης CO₂ είναι πολύ υψηλή (περίπου 90%) (B. Metz *et al.*, 2005). Τα καυσάεiria υπόκεινται στην ξήρανση του CO₂, την απομάκρυνση του O₂ για την πρόληψη της διάβρωσης στον αγωγό και ενδεχομένως την απομάκρυνση άλλων ρύπων και αραιωτικών, όπως Ar, N₂, SO₂ και NO_x.

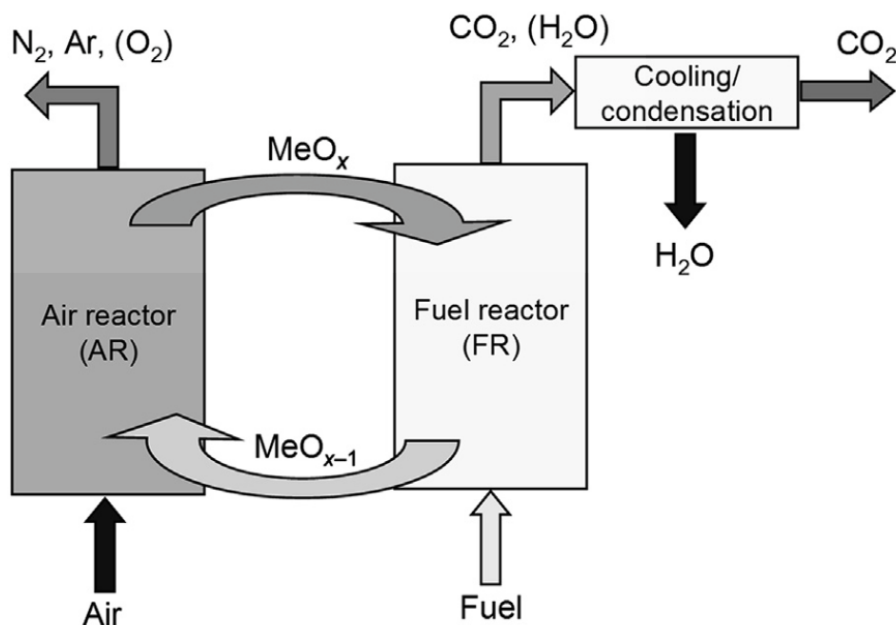
Το κόστος της δέσμευσης CO₂ σε μια μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με οξυγόνο είναι χαμηλότερο από ό,τι για ένα συμβατικό εργοστάσιο, ως αποτέλεσμα του μειωμένου όγκου καυσάεiriων και της αυξημένης συγκέντρωσης του CO₂, όμως το κόστος του διαχωρισμού αέρα και της επανακυκλοφορίας καυσάεiriων μειώνει αισθητά το οικονομικό όφελος.



Σχήμα 14: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής καύσης με οξυγόνο αντί αέρα.

2.3.2 Καύση με χημική ανάδραση (Chemical looping combustion)

Ο όρος «Chemical Looping Combustion (καύση με χημική ανάδραση_» χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τους Ishida, Zheng και Akehata (1987) στο πλαίσιο έρευνας μιας διαδικασίας καύσης που χρησιμοποιεί οξειδία μετάλλων. Ουσιαστικά πρόκειται για μία διεργασία κατά την οποία ένα υλικό φορέας οξυγόνου αποδίδει το περιεχόμενο οξυγόνο με σκοπό την καύση ενός υδρογονάνθρακα σε έναν αντιδραστήρα καυσίμου (fuel reactor). Έτσι επιτυγχάνεται η πλήρης οξείδωσης ενός καυσίμου σε CO_2 και H_2O στον πρώτο αντιδραστήρα. Ο φορέας οξυγόνου στην συνέχεια μεταφέρεται στον αντιδραστήρα αναγέννησης για την οξείδωση και επαναχρησιμοποίηση του. Το Σχήμα 15 απεικονίζει την αρχή της καύσης με χημική ανάδραση (CLC). Το CO_2 μπορεί να ληφθεί από το ρεύμα εκροής του αντιδραστήρα καυσίμου μετά από απλή συμπύκνωση του ατμού.



Σχήμα 15: Καύση με χημική ανάδραση (Linderholm and Lyngfelt, 2015).

Συνολικά, οι τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα απαιτούν στάδια διαχωρισμού αερίου-αερίου: είτε διαχωρισμό του CO_2 (δέσμευση πριν και μετά την καύση) είτε διαχωρισμό του O_2 από τον αέρα (καύση οξυγόνου). Στην καύση με χημική ανάδραση όπως φαίνεται στο Σχήμα 15, ωστόσο, το καύσιμο και ο αέρας δεν αναμειγνύονται ποτέ. Επομένως, η έννοια μπορεί να χαρακτηριστεί ως «μη αναμειγμένη καύση» σύμφωνα με τους (Lyon and Cole, 2000). Τα οξείδια μετάλλων μεταφέρουν επιλεκτικά οξυγόνο από τον αέρα προς το καύσιμο στη στερεά φάση. Εάν ένα κατάλληλο οξείδιο μετάλλου χρησιμοποιηθεί ως φορέας οξυγόνου, το σύστημα καύσης με χημική ανάδραση μπορεί να

λειτουργήσει με τέτοιο τρόπο ώστε το καυσαέριο του αντιδραστήρα καυσίμου να αποτελείται ιδανικά μόνο από CO_2 και H_2O με τέτοιον τρόπο ώστε να επιτρέπει την επακόλουθη συμπύκνωση, συμπίεση και αποθήκευση του CO_2 . Οι δαπανηρές διεργασίες διαχωρισμού αερίου-αερίου αποφεύγονται και ως εκ τούτου, η καύση με χημική ανάδραση έχει χαρακτηριστεί ως μία από τις πιο ενεργειακά αποδοτικές προσεγγίσεις για τη δέσμευση άνθρακα από την παραγωγή ενέργειας ή την αναβάθμιση των καυσίμων (Bolland, 2006).

Οι φορείς οξυγόνου (oxygen-carrier materials) αποτελούν το σημαντικότερο τμήμα της καύσης με χημική ανάδραση. Σημαντικά κριτήρια για έναν φορέα οξυγόνου που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε ένα σύστημα αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης είναι τα ακόλουθα:

- Υψηλή αντιδραστικότητα με το καύσιμο και το οξυγόνο και δυνατότητα μετατροπής του καυσίμου πλήρως σε CO_2 και H_2O
- Χαμηλός κατακερματισμός και φθορά, καθώς και χαμηλή τάση συσσώρευσης
- Χαμηλό κόστος
- Χαμηλός κίνδυνος για την υγεία και την ασφάλεια
- Επαρκής ικανότητα μεταφοράς οξυγόνου

Στον Πίνακα 4 αναλύονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μεθόδων δέσμευσης ανάλογα με το στάδιο της δέσμευσης όπου διακρίνεται η αξιόπιστη λύση της. Η παρούσα διπλωματική πραγματεύεται την δέσμευση του CO_2 από ήδη εγκατεστημένη μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση φυσικού αερίου. Για αυτό τον λόγο, οι προτεινόμενες μέθοδοι που αναλύονται στο Κεφάλαιο 6 ανήκουν στην κατηγορία δέσμευσης πριν την καύση αφού αυτές οι μέθοδοι έχουν την ικανότητα εφαρμογής σε ήδη εγκατεστημένες μονάδες.

2.4 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα Μεθόδων Δέσμευσης

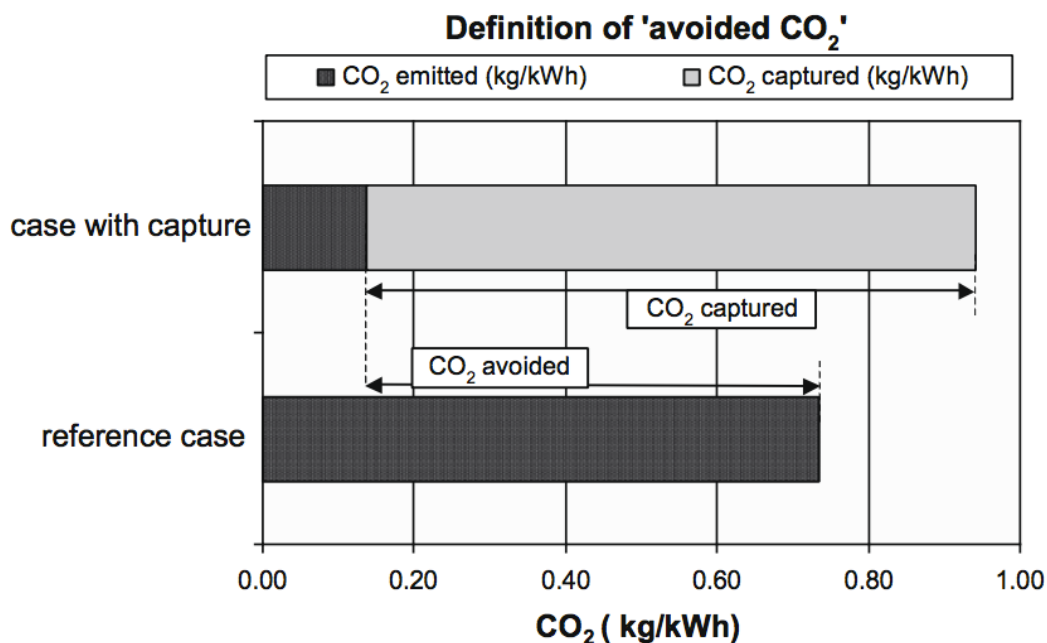
Πίνακας 3: Πλεονεκτήματα, Μειονεκτήματα και Εφαρμογή μεθόδων δέσμευσης

Μέθοδος Δέσμευσης	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	Εφαρμογή
<u>Δέσμευση μετά την καύση</u> (<i>Post-combustion</i>)	• Ικανότητα εφαρμογής στην πλειοψηφία των ήδη εγκατεστημένων μονάδων. • Δυνατότητα τροποποίησης της τεχνολογίας (retrofit) ανάλογα με τις ανάγκες της εγκατάστασης. • Τα ποσοστά δέσμευσης είναι αρκετά υψηλά και κυμαίνονται μεταξύ 80-90%.	• Η συγκέντρωση του CO₂ στο ρεύμα των απαερίων είναι αρκετά χαμηλή (5-15%) και σε πίεση 1 atm. Έτσι το CO₂ θα πρέπει να διαχωριστεί από το υπόλοιπο ρεύμα και να συμπιεστεί στις πρότυπες συνθήκες μεταφοράς και αποθήκευσής του, κάτι το οποίο αυξάνει το πάγιο και το λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης. • Η απαίτηση για επιπλέον ενέργεια για το διαχωρισμό και την συμπίεση του CO₂ μειώνει την συνολική απόδοση της μονάδας ηλεκτροπαραγωγής περίπου 20-30%.	• Συμβατικές μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. • Διυλιστήρια και πετροχημική βιομηχανία. • Μονάδες παραγωγής τσιμέντου.

<u>Δέσμευση πριν την καύση</u> <u>(Pre-combustion)</u>	• Το παραγόμενο CO₂ λαμβάνεται σε σχετικά υψηλή συγκέντρωση (20-60% κ.ο) και σε υψηλή πίεση με αποτέλεσμα την ικανότητα διαχωρισμού του με φυσικές διεργασίες. • Μικρή έως μηδενική ενεργειακή ανάγκη για συμπίεση. • Τα ποσοστά δέσμευσης είναι αρκετά υψηλά και κυμαίνονται μεταξύ 80-90%.	• Εφαρμόζεται κυρίως σε νέες μονάδες, καθώς λίγες μονάδες αεριοποίησης βρίσκονται σε λειτουργία • Τα εμπόδια στην εμπορική εφαρμογή της αεριοποίησης όπως: ○ Διαθεσιμότητα ○ Κόστος Εξοπλισμού ○ Ανάγκη για υποστηρικτικά συστήματα • Δεν υπάρχει δυνατότητα τροποποίησης της τεχνολογίας.	• Μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας. • Παραγωγή τσιμέντου. • Μονάδες παραγωγής αιθανόλης.
<u>Καύση με οξυγόνο αντί αέρα</u> <u>(Oxy-Combustion)</u>	• Το παραγόμενο CO₂ λαμβάνεται σε πολύ υψηλή συγκέντρωση (>85 %). • Δυνατότητα τροποποίησης της τεχνολογίας καθώς και της ενέργειας που παράγει (repowering). • Τα ποσοστά δέσμευσης μπορεί να αγγίξουν και το 100%	• Μεγάλες ενεργειακές απαιτήσεις λόγω της μονάδας διαχωρισμού του O₂ από τον αέρα (ASU unit). • Απαίτηση από υψηλής αντοχής εξοπλισμό λόγω της ανάπτυξης μεγάλων θερμοκρασιών. • Μειωμένη απόδοση της διεργασίας	• Ευρεία εφαρμογή

2.5 Κόστος Δέσμευσης CO₂

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 16, η δέσμευση του CO₂ συνεπάγεται μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας, γεγονός που προκαλεί πτώση στην συνολική απόδοση του σταθμού ηλεκτροπαραγωγής. Ως εκ τούτου, πρέπει να καταναλώνεται μεγαλύτερη ποσότητα καυσίμου για την παραγωγή της ίδιας ποσότητας ηλεκτρικής ενέργειας. Με άλλα λόγια, ένας σταθμός ηλεκτροπαραγωγής με δέσμευση του CO₂ παράγει στην πραγματικότητα περισσότερο CO₂ ανά kWh από έναν σταθμό παραγωγής ενέργειας χωρίς δέσμευση. Όμως η ποσότητα που δεσμεύεται είναι πάνω από το 85% του παραγόμενου CO₂, έχοντας σαν τελικό αποτέλεσμα την εκπομπή μικρότερων ποσοτήτων συγκριτικά με σταθμούς χωρίς δέσμευση.



Σχήμα 16: Εκπομπές CO₂ με και χωρίς δέσμευση ανά παραγόμενη kWh (Kanniche et al., 2010).

Πρόσφατες μελέτες έχουν επίσης αναφερθεί στο κόστος της CCS μετά την καύση για μονάδες NGCC. Το ενδιαφέρον για τις τεχνολογίες CCS στις μονάδες παραγωγής φυσικού αερίου (NGCC) έχει αυξηθεί σε χώρες όπως οι ΗΠΑ, όπου οι χαμηλές τιμές φυσικού αερίου έχουν οδηγήσει σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής από φυσικό αέριο που αντικαθιστούν τους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής από γαιάνθρακες. Ο Πίνακας 4 συνοψίζει τα αποτελέσματα για το κόστος δέσμευσης από διάφορες μελέτες νέων σταθμών ηλεκτροπαραγωγής από φυσικό αέριο στις ΗΠΑ και την Ευρώπη.

Πίνακας 4: Κόστος Δέσμευσης CO₂ (Rubin, Davison and Herzog, 2015)

Performance and Cost Measures for New Natural Gas Combined Cycle Plants (NGCC)	Current values	
	Range	
	Low	High
Plant performance measures		
NGCC reference plant net power output (MW)	512	910
Emission rate w/o capture (t CO ₂ /MWh)	0.348	0.370
Emission rate with capture (t CO ₂ /MWh)	0.040	0.043
Percent CO ₂ reduction per MWh (%)	88	89
Total CO ₂ captured or stored (Mt/yr)	1.1	2.3
Plant efficiency w/o capture, HHV basis (%)	48.7	53.2
Plant efficiency w/ capture, HHV basis (%)	42.4	47.0
Capture energy reqm't. (% more input/MWh)	13	18
Plant cost measures		
Total capital reqm't. w/o capture (USD/kW)	808	1378
Total capital reqm't. with capture (USD/kW)	1422	2626
Percent increase in capital cost for capture (%)	76	121
LCOE w/o capture (USD/MWh)	42	83
LCOE with capture (USD/MWh)	63	115
Increase in LCOE with capture (USD/MWh)	19	40
Percent increase in LCOE for capture (%)	27	61
Cost of CO ₂ captured (USD/t CO ₂)	48	111
Cost of CO ₂ avoided, excl. T&S (USD/t CO ₂)	58	121

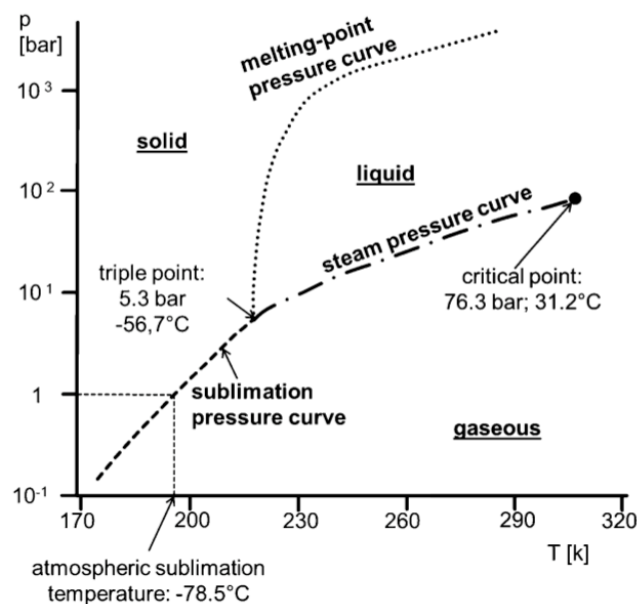
3. Μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα (CO₂)

Το CO₂ που συλλέγεται από σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής και μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις δεν μπορεί γενικά να αποθηκευτεί κοντά στην μονάδα από όπου παράγεται. Οι κατάλληλες επιλογές αποθήκευσης μπορούν να τοποθετηθούν μέχρι και αρκετές χιλιάδες χιλιόμετρα μακριά από την πηγή εκπομπής CO₂. Η επιλογή της τεχνολογίας μεταφοράς εξαρτάται ουσιαστικά από οικονομικά κριτήρια, καθώς και από άλλες συνθήκες πλαισίου (π.χ. γεωλογία, υπάρχουσες υποδομές). Μια μακροπρόθεσμη εναλλακτική επιλογή, είναι η μεταφορά των πηγών εκπομπών πλησιέστερα σε κατάλληλους τόπους αποθήκευσης, αποφεύγοντας έτσι την ανάγκη μεταφοράς CO₂.

Το παρόν κεφάλαιο εξετάζει τις τεχνικές επιλογές μεταφοράς CO₂. Θα περιγραφεί η τρέχουσα κατάσταση καθώς και οι πιθανοί κίνδυνοι μεταφοράς CO₂ μέσω αγωγών. Επιπλέον, θα συζητηθούν οι απαιτήσεις καθαρότητας για το CO₂ που θα μεταφερθεί.

3.1 Τρέχουσα κατάσταση

Για μια οικονομικά αποδοτική μεταφορά του CO₂ που συλλέγεται από τους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής ή τη βιομηχανία, η μόνη βιώσιμη επιλογή για υλικοτεχνικούς και οικονομικούς λόγους είναι η μεταφορά του σε υψηλές πυκνότητες. Το Σχήμα 17 δείχνει το διάγραμμα φάσης για καθαρό CO₂ με την καμπύλη πίεσης σημείου τήξης και πίεσης ατμών.



Σχήμα 17: Διάγραμμα φάσης καθαρού CO₂ (Kuckshinrichs and Hake, 2015).

Καθώς γενικά δεν είναι δυνατό να ψύχονται αγωγοί μεταφοράς ή φορτηγά δεξαμενής πίεσης, τόσο η πίεση λειτουργίας του αγωγού όσο και η θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι καθοριστικοί παράγοντες για τη συνολική κατάσταση του CO₂ κατά τη μεταφορά. Πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία 304,2 K (31,2 °C), το CO₂ βρίσκεται σε υπερκρίσιμη κατάσταση και η πυκνότητα και η ροή του είναι παρόμοια με εκείνη ενός υγρού. Το CO₂ εξαχνώνεται υπό πίεση περιβάλλοντος σε θερμοκρασία 194,5 K (-78,5 °C). Στην υπερκρίσιμη κατάσταση, το CO₂ έχει υψηλή ισχύ διάλυσης για αρκετές υδρόφοβες ουσίες και χρησιμοποιείται ήδη ως διαλύτης σε τεχνικές εφαρμογές, για παράδειγμα στη βιομηχανία τροφίμων ή στην πετροχημεία.

Η μεταφορά CO₂ με αγωγούς και πλοία έχει ήδη εφαρμοστεί σε μεγάλη βιομηχανική κλίμακα. Για μικρές ποσότητες (λίγα kt CO₂ ανά έτος) ή μικρές αποστάσεις, τα φορτηγά δεξαμενών πίεσης (pressure tank trucks) είναι επίσης μια πιθανή δυνατότητα μεταφοράς. Τα κριτήρια για την επιλογή κατάλληλης τεχνολογίας μεταφοράς δεν περιλαμβάνουν μόνο το κόστος και τις δυναμικότητες (kt CO₂ / έτος) αλλά και τις γεωγραφικές συνθήκες, τα θέματα ασφάλειας, τον τύπο αποθήκευσης CO₂ και την ευελιξία των μέσων μεταφοράς.



Σχήμα 18 : Πλοίο Μεταφοράς CO₂

Η σημερινή καθιερωμένη πρακτική είναι η μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων CO₂ μέσω αγωγού, κυρίως για την ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου (EOR). Παρόλο που υπάρχουν σήμερα αγωγοί μεταφοράς CO₂ σε ολόκληρο τον κόσμο, η καλυπτόμενη περιοχή και οι διασυνδέσεις τους δεν είναι συγκρίσιμες με τα δίκτυα αγωγών φυσικού αερίου ή αργού πετρελαίου. Το συνολικό μήκος του δικτύου αγωγών υπολογίζεται ότι είναι πάνω από 3.000 χλμ. και βρίσκεται κυρίως στις ΗΠΑ και τον Καναδά. Η δυναμικότητα μεταφοράς σήμερα είναι ελαφρώς κάτω από 4 Mt CO₂ ανά έτος. Ο Πίνακας 5 περιέχει μια σειρά αγωγών μεταφοράς CO₂ που λειτουργούν σήμερα παγκοσμίως.

Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι καθώς η μεταφορά μέσω αγωγών εξαρτάται από την τοποθεσία, δεν έχει την ίδια ευελιξία με τη μεταφορά με πλοίο. Αν και η μεταφορά του CO₂ σε μεγάλη κλίμακα από πλοίο είναι τεχνικά εφικτή, εξακολουθεί να υπάρχει έλλειψη λειτουργικής εμπειρίας (Aspelund, Mølnvik and Koeijer, 2006). Σήμερα, το CO₂ μεταφέρεται κυρίως σε μικρά πλοία ή φορτηγίδες.

Οι αναλύσεις του τεχνικού σχεδιασμού και της ανταγωνιστικότητας των πλοίων για μεταφορά CO₂ προϋποθέτουν ότι η μεταφορά με πλοίο θα είναι εμπορικά επωφελής από ημερήσια μεταφορική ικανότητα 20.000 t CO₂ και απόσταση 700 km. Έχοντας την δυνατότητα μεταφοράς μεγαλύτερων ποσοτήτων το break-even point θα μετατοπιστεί προς μεγαλύτερες αποστάσεις (IPCC, 2005).

Πίνακας 5 : Τεχνικά χαρακτηριστικά αγωγών μεταφοράς CO₂ (Kuckshinrichs and Hake, 2015).

Αγωγός	Τοποθεσία	Διαχειριστής	Δυναμικότητα (Mt/έτος)	Μήκος (Km)	Διάμετρος (mm)	Πίεση (bar)	Έτος Λειτουργίας
Weyburn	USA/CAN	North Dakota Gasification	5	328	305-356	152	2000
Cortez	USA	Kinder Morgan	19.3	803	762	186	1984
Sheep Mountain	USA	BP Amoco	NA	296	508	NA	1983
Sheep Mountain North	USA	BP Amoco	NA	360	610	132	1983
Bravo	USA	Kinder Morgan	7.3	350	508	165	1984
Central Basin	USA	Kinder Morgan	20	278	400-650	170	1985
Bati Raman	Turkey	Turkish Petroleum	1.1	90	NA	170	1983
Canyon Reef Barriers	USA	Kinder Morgan	4.4	352	400	140	1972
Val Verde	USA	Petro Source	2.5	130	250	NA	1986
Bairoil	USA	ND	8.3	180	NA	NA	1986
Sleipner	North Sea	Statoil	1	160	NA	NA	1996
Snohvit	North Sea	Statoil	0.7	153	200	100	2006

3.2 Ποιοτικά κριτήρια και καθαρότητα CO₂ στην μεταφορά

Το ρεύμα CO₂ που δεσμεύεται από σταθμούς παραγωγής ενέργειας περιέχει συστατικά άλλων ουσιών, τα οποία συνήθως αναφέρονται ως ακαθαρσίες. Το δεσμευμένο CO₂ καθαρίζεται και στην συνέχεια συμπιέζεται για την μεταφορά. Ο καθαρισμός του CO₂ γίνεται με χρήση αποστάξεων και / ή τεχνικών φλας, απομακρύνοντας τις ακαθαρσίες (H₂O, SO₂, κλπ.) που μπορεί να προκαλέσουν βλάβες στους αγωγούς (πχ διάβρωση). Επιπλέον, ένα υψηλότερο ποσοστό ακαθαρσιών αυξάνει την απαιτούμενη ενέργεια για συμπίεση (Markewitz *et al.*, 2012).

Εκτός από τη μεταφορά CO₂, η αποθήκευση και ορισμένοι τύποι χρήσης CO₂ έχουν κάποιες προδιαγραφές για την καθαρότητα του CO₂. Δεν έχουν ακόμη καθοριστεί λεπτομερείς περιορισμοί για τις επιτρεπόμενες ποσότητες ακαθαρσιών για την κάλυψη των απαιτήσεων μεταφοράς, αποθήκευσης και χρησιμοποίησης. Η οδηγία CCS της Ευρωπαϊκής Ένωσης ορίζει ότι το μείγμα αερίων που πρόκειται να αποθηκευτεί πρέπει να αποτελείται κυρίως από CO₂ και η συγκέντρωση των προσμείξεων δεν πρέπει να επηρεάζει δυσμενώς την ακεραιότητα της εγκατάστασης αποθήκευσης ή της υποδομής μεταφοράς. Η οδηγία δεν προβλέπει συγκεκριμένα όρια για τις προσμείξεις.

Η σύνθεση των προσμείξεων στο ρεύμα CO₂ που δεσμεύεται εξαρτάται τόσο από το καύσιμο του σταθμού παραγωγής ενέργειας όσο και από τη διαδικασία δέσμευσης CO₂ που χρησιμοποιείται. Ο Πίνακας 6 περιέχει την σύσταση τυπικών ακαθαρσιών, κατανεμημένων σύμφωνα με την τεχνολογία δέσμευσης και τον φορέα ενέργειας.

Πίνακας 6 : Τυπικές προσμείξεις απαερίων (Kuckshinrichs and Hake, 2015).

Τύπος Δέσμευσης	Συστατικά	Γαϊάνθρακες (vol.%)	Φυσικό Αέριο (vol.%)
Μετά-καύσης	SO ₂	<0.01	<0.01
	NO _x	<0.01	<0.01
	N ₂ /Ar/O ₂	0.01	0.01
Προ-καύσης	H ₂ O	0.01-0.06	<0.01
	H ₂	0.8-2.0	1
	CO	0.03-0.4	0.04
	CH ₄	0.01	2
Καύση με O₂	SO ₂	0.5	<0.01
	NO _x	0.01	<0.01
	N ₂ /Ar/O ₂	3.7	4.1

Ο κάθε φορέας εκμετάλλευσης αγωγών CO₂ θεσπίζει τις ελάχιστες προδιαγραφές για τη σύσταση του αέριου μίγματος. Στο Πίνακα 8 παρατίθεται ένα παράδειγμα από το έργο Canyon Reef. Οι προδιαγραφές αυτές αφορούν το εισπνεζόμενο ρεύμα για αύξηση της ανάκτησης πετρελαίου (EOR), και ορισμένες από αυτές δεν ισχύουν αναγκαστικά για ένα έργο αποθήκευσης CO₂. Η χαμηλή περιεκτικότητα σε άζωτο είναι σημαντική για την EOR, αλλά δεν θα ήταν τόσο σημαντική για την αποθήκευση. Ένας αγωγός μεταφοράς CO₂ μέσω των κατοικημένων περιοχών μπορεί να έχει χαμηλότερη ειδική περιεκτικότητα σε H₂S για λόγους ασφαλείας.

Πίνακας 7 : Ενδεικτικοί περιορισμοί σύστασης αέριου μίγματος CO₂

Συστατικό-Ένωση	Περιορισμός
CO ₂	> 95% καθαρότητα
H ₂ O	0< και <0,489 m ⁻³ στην αέρια φάση
H ₂ S	<1500 ppm
Συνολικό θείο (S)	<1450 ppm
Θερμοκρασία	< 48,9 °C
N ₂	<4%
O ₂	<10 ppm

3.3 Κίνδυνοι μεταφοράς CO₂

Το CO₂ είναι βαρύτερο από τον αέρα και συνεπώς μπορεί να συσσωρευτεί κοντά στο έδαφος σε υψηλές συγκεντρώσεις. Οι επιδράσεις των αυξημένων συγκεντρώσεων διοξειδίου του άνθρακα στους ανθρώπους περιγράφονται στον Πίνακα 8. Άλλα πιθανά αποτελέσματα περιλαμβάνουν την οξίνιση των αποθεμάτων πόσιμου νερού και τις αρνητικές επιπτώσεις στη χλωρίδα και την πανίδα.

Πίνακας 8: Επίδραση των υψηλών συγκεντρώσεων CO₂ στην υγεία (DNV 2008).

Συγκέντρωση CO ₂	Αποτέλεσμα
0.05%	Συγκέντρωση στον αέρα
0.5%	Μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση για 8 ώρες/ημέρα
4%	Συγκέντρωση στην εκπνεόμενη αναπνοή
5%	Πονοκέφαλοι, ζάλη, απώλεια αισθήσεων.
8%	Απώλεια των αισθήσεων, ο θάνατος μετά από 30-60 λεπτά
>17%	Απώλεια των αισθήσεων, ο θάνατος μετά από 1 λεπτό

Ανάλογα με τις διαστάσεις και τα μήκη τους, οι αγωγοί διοξειδίου του άνθρακα μπορούν να περιέχουν χιλιάδες τόνους συμπιεσμένου CO_2 . Συσκευές αυτόματης απομόνωσης κατά διαστήματα π.χ. 8 km μπορούν να περιορίσουν σημαντικά πιθανές διαρροές. Ένας αγωγός διαμέτρου 400 χιλιοστών, μέσω του οποίου μεταφέρονται περίπου 3 εκατομμύρια τόνοι CO_2 (που ισοδυναμεί με εκπομπές από σταθμό ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα 700 MW), περιέχει περίπου 850 τόνους CO_2 σε κάθε τμήμα μήκους 8 km (για αγωγό μήκους 1000 χιλιομέτρων, αυτό θα ήταν περίπου 5.300 t). Σε περίπτωση που υπάρξει διαρροή στον αγωγό η περιοχή αυτή διακόπτεται αυτόματα από το υπόλοιπο δίκτυο, έχοντας σαν αποτέλεσμα την διαρροή συγκεκριμένης ποσότητας σε συγκεκριμένο τμήμα του αγωγού.

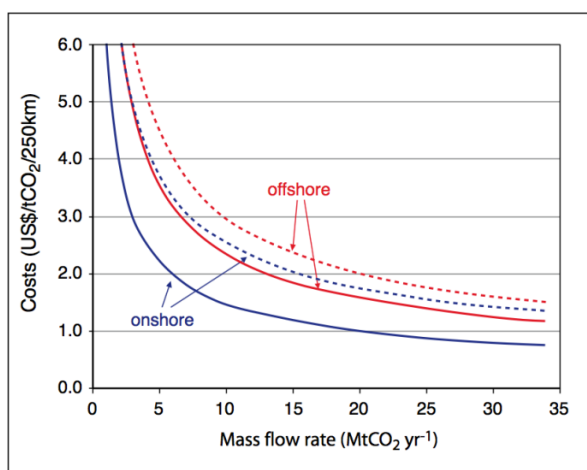
Προκειμένου να αποφευχθεί η πρόκληση ζημιών στους αγωγούς διοξειδίου του άνθρακα ή να περιοριστεί ο αντίκτυπος των ζημιών, είναι δυνατή μια σειρά τεχνικών και διοικητικών μέτρων:

- Απαιτήσεις καθαρότητας CO_2
- Συνεχής παρακολούθηση της καθαρότητας του αερίου
- Παρακολούθηση διαρροών
- Μέτρα συντήρησης
- Βαλβίδες διακοπής
- Πώμα ρωγμών για τον περιορισμό της διάδοσης της ρωγμής
- Παρακολούθηση των διαδρόμων του αγωγού
- Ζώνες ασφαλείας

3.4 Κόστος μεταφοράς

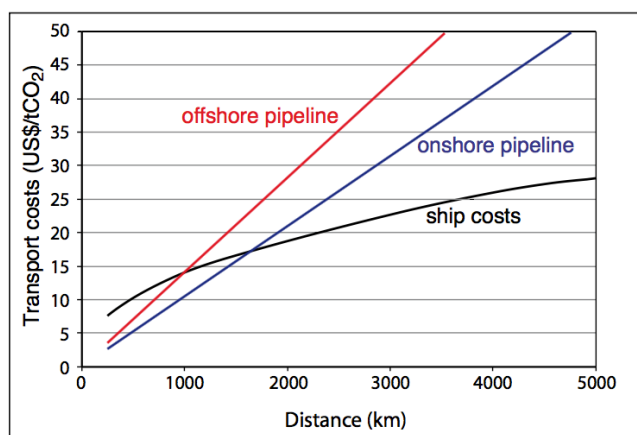
Σε αυτή την ενότητα θα εκτιμηθούν το κόστος μεταφοράς του CO_2 τόσο μέσα από αγωγούς όσο και με πλοία. Σε κάθε περίπτωση, το κόστος εξαρτάται έντονα από την απόσταση και τη μεταφερόμενη ποσότητα. Στην περίπτωση των αγωγών, το κόστος εξαρτάται από το κατά πόσον ο αγωγός είναι χερσαίος ή υπεράκτιος, εάν η περιοχή είναι σε συμφόρηση και αν υπάρχουν βουνά, μεγάλοι ποταμοί ή παγωμένα εδάφη στη διαδρομή. Όλοι αυτοί οι παράγοντες θα μπορούσαν να διπλασιάσουν το κόστος ανά μονάδα μήκους, με ακόμα μεγαλύτερες αυξήσεις για αγωγούς σε κατοικημένες περιοχές. Οποιοδήποτε πρόσθετο κόστος για την επανασυμπίεση του CO_2 που μπορεί να χρειαστεί για μεγαλύτερους αγωγούς θα υπολογίζεται ως μέρος του κόστους μεταφοράς.

Το Σχήμα 19 δείχνει το κόστος μεταφοράς με αγωγούς σε ονομαστική απόσταση 250 km. Αυτό είναι συνήθως 1-8 US \$ / tCO₂. Το γράφημα δείχνει επίσης πως το κόστος του αγωγού εξαρτάται από την μαζική παροχή του CO₂. Το κόστος χάλυβα αντιπροσωπεύει ένα σημαντικό ποσοστό του κόστους ενός αγωγού, συνεπώς οι διακυμάνσεις αυτού του κόστους (όπως ο διπλασιασμός των ετών από το 2003 έως το 2005) θα μπορούσαν να επηρεάσουν τη συνολική οικονομία των αγωγών.



Σχήμα 19: Κόστος μεταφοράς για χερσαίους και υπεράκτιους αγωγούς, σε US \$ ανά tCO₂ ανά 250 km ως συνάρτηση της μαζικής παροχής του CO₂. Το γράφημα δείχνει υψηλές εκτιμήσεις (διακεκομμένες γραμμές) και χαμηλές εκτιμήσεις (σταθερές γραμμές) (B. Metz et al., 2005).

Το κόστος που συνδέεται με τη συμπίεση και την υγροποίηση του CO₂ λογίζεται στο κόστος δέσμευσης που παρουσιάστηκε προηγουμένως. Το Σχήμα 20 συγκρίνει το κόστος μεταφοράς χερσαίων και θαλάσσιων αγωγών με την μεταφορά με πλοία και δείχνει την απόσταση εξισορρόπησης.



Σχήμα 20 : Κόστος, που υπολογίζεται ως US \$ / tCO₂ που μεταφέρεται σε απόσταση, για αγωγούς χερσαίων αγωγών, υπεράκτιους αγωγούς και μεταφορά πλοίων. Τα κόστη των αγωγού δίδονται για μια ροή μάζας 6 MtCO₂ yr⁻¹. Στα έξοδα του πλοίου περιλαμβάνουν ενδιάμεσες εγκαταστάσεις αποθήκευσης, λιμενικά τέλη, κόστος καυσίμων και δραστηριότητες φόρτωσης και εκφόρτωσης.

4. Γεωλογική αποθήκευση του CO₂

4.1 Εισαγωγή

Με την δέσμευση και την αποθήκευση του CO₂ σε γεωλογικούς σχηματισμούς αποφεύγεται η εκπομπή CO₂ στην ατμόσφαιρα. Το παρόν κεφάλαιο εξετάζει τους τύπους αποθήκευσης του CO₂ σε γεωλογικούς σχηματισμούς.

Θα πρέπει να αναφερθεί ωστόσο ότι σε επίπεδο Ευρωπαϊκής Ένωσης έχει εκδοθεί ειδική Οδηγία (Οδηγία CCS) το 2009 που αφορά στη γεωλογική αποθήκευση CO₂ (Οδηγία 2009/31/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23ης Απριλίου 2009 σχετικά με την αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα σε γεωλογικούς σχηματισμούς και για την τροποποίηση της οδηγίας 85/337/EOK του Συμβουλίου, των οδηγιών του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου 2000/60/EK, 2001/80/EK, 2004/35/EK, 2006/12/EK και 2008/1/EK, και του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1013/2006)¹. Η Οδηγία CCS επικεντρώνεται στο να δημιουργήσει ένα ολοκληρωμένο πλαίσιο για εργασίες που αφορούν καθαρά σε γεωλογική αποθήκευση CO₂, αλλά διαθέτει ευελιξία στο να εφαρμοστεί και σε έργα CO₂-EOR, αν ένα κράτος-μέλος επιλέξει να το κάνει.

Το υπέδαφος είναι η μεγαλύτερη δεξαμενή άνθρακα της Γης, όπου η συντριπτική πλειοψηφία του παγκόσμιου άνθρακα εντοπίζεται εκεί με την μορφή γαιάνθρακα, πετρελαίου, φυσικού αερίου και πετρωμάτων πλούσια σε οργανικά. Η γεωλογική αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα είναι μια φυσική διαδικασία στον ανώτερο φλοιό της Γης για εκατοντάδες εκατομμύρια χρόνια. Το διοξείδιο του άνθρακα που προέρχεται από τη βιολογική δραστηριότητα, την πυριγενή δραστηριότητα και τις χημικές αντιδράσεις μεταξύ πετρωμάτων και υγρών συσσωρεύεται στο φυσικό υπόγειο περιβάλλον ως ανθρακικά άλατα, σε διάλυμα ή σε αέρια ή σε υπερκρίσιμη μορφή, είτε ως μείγμα αερίων είτε ως καθαρό CO₂. Η μηχανική έγχυση του CO₂ σε υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά στο Τέξας, στις ΗΠΑ στις αρχές της δεκαετίας του 1970, στο πλαίσιο έργων επαυξημένης απόληψης πετρελαίου (EOR) και συνεχίζεται εκεί αλλά και σε πολλές άλλες τοποθεσίες από τότε.

¹ Ενσωματώθηκε στην εθνική νομοθεσία με την ΚΥΑ Η.Π. 48416/2037/Ε.103/07-11-2011 (ΦΕΚ 2516/Β/07-11-2011).

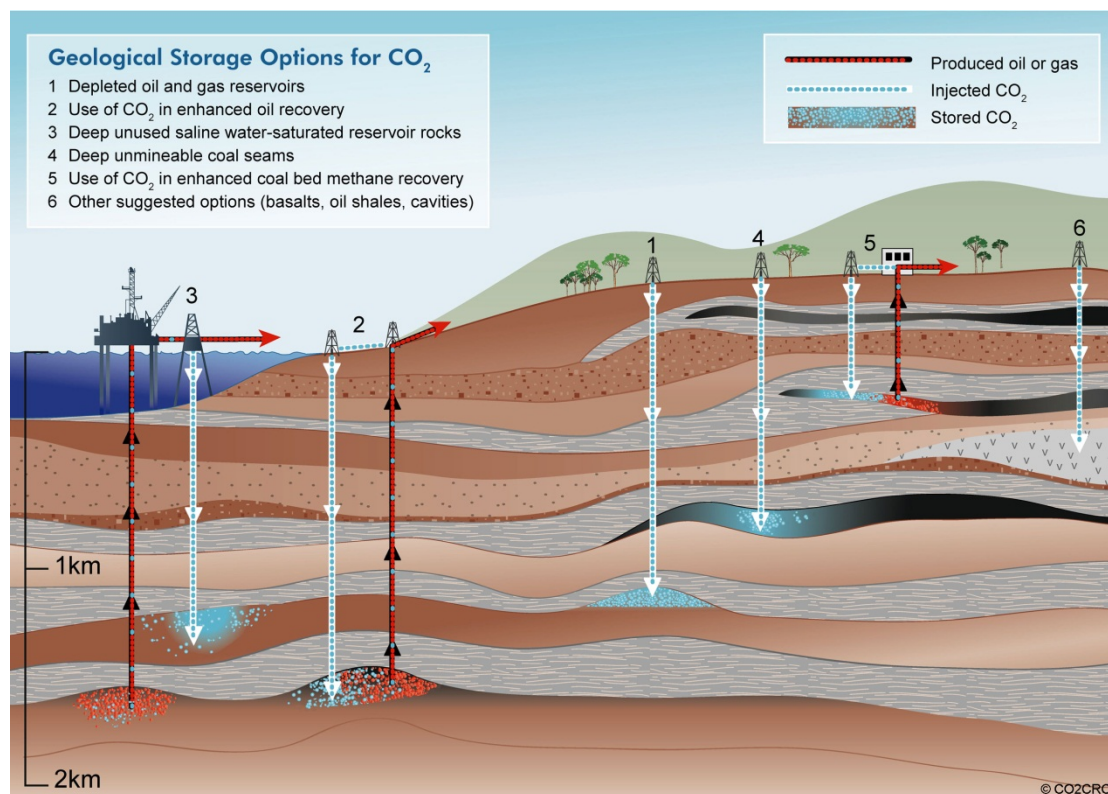
Η γεωλογική αποθήκευση του ανθρωπογενούς CO₂ ως αέριο του θερμοκηπίου προτάθηκε αρχικά στη δεκαετία του '70, όμως ερευνητικά βρισκόταν σε πρώιμο στάδιο μέχρι τις αρχές 1990, όταν η ιδέα κέρδισε την αξιοπιστία μέσω διάφορων ερευνητικών εργασιών (Marchetti, 1977, Baes et al., 1980, Kaarstad, 1992, Koide Et al., 1992, van der Meer, 1992, Gunter et al., 1993, Holloway and Savage, 1993, Bachu et al., 1994, Korbol and Kaddour, 1994). Το 1996, το πρώτο παγκόσμιο έργο αποθήκευσης στον κόσμο ξεκίνησε από την Statoil στο πεδίο Sleipner West field της Νορβηγίας στη Βόρεια Θάλασσα, όπου για περιβαλλοντικούς/φορολογικούς λόγους το παραγόμενο CO₂ επανεισπιδόταν εντός σχηματισμού περίπου 1000μ κάτω από τον πυθμένα της θάλασσας. Στη συνέχεια το έργο Weyburn-Midale Carbon Dioxide Project το οποίο ξεκίνησε το 2000, αποτέλεσε το μόνο έργο μεγάλης κλίμακας κατά το οποίο CO₂ που δεσμεύεται από μονάδα παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου (SNG, Synthetic Natural Gas), κυρίως μεθάνιο, μεταφέρεται διασυννοριακά με αγωγούς 330χλμ από την Βόρεια Ντακότα και εισπιδίζεται σε βάθος περίπου 1500m σε ταμιευτήρα πετρελαίου με στόχο την επαύξηση της απόληψης πετρελαίου αλλά και της γεωλογικής αποθήκευσης του CO₂. Το έργο αυτό αποτελεί οδηγό για έργα τέτοιας μορφής γεωλογικής αποθήκευσης δεδομένης της παρακολούθησης (monitoring) που πραγματοποιείται σε όλα τα χρόνια λειτουργίας του.

Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 1990, πραγματοποιήθηκαν αρκετά δημόσια και ιδιωτικά χρηματοδοτούμενα ερευνητικά προγράμματα στις Ηνωμένες Πολιτείες, τον Καναδά, την Ιαπωνία, την Ευρώπη και την Αυστραλία. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου οι εταιρείες πετρελαίου ενδιαφέρθηκαν όλο και περισσότερο για αποθήκευση σε γεωλογικούς σχηματισμούς ως εναλλακτική λύση για μετριασμό, ιδιαίτερα για τις περιοχές φυσικού αερίου με υψηλή περιεκτικότητα σε CO₂ όπως η Natuna στην Ινδονησία, η Salah στην Αλγερία και η Gorgon στην Αυστραλία. Πιο πρόσφατα, οι εταιρείες εξόρυξης άνθρακα και οι εταιρείες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας έχουν αρχίσει να διερευνούν την αποθήκευση σε γεωλογικούς σχηματισμούς ως επιλογή μετριασμού που σχετίζεται με τη βιομηχανία τους (Bert Metz *et al.*, 2005).

4.2 Επιλογές αποθήκευσης CO₂

Μέχρι σήμερα οι διαθέσιμες επιλογές αποθήκευσης του CO₂ σε γεωλογικούς σχηματισμούς είναι οι ακόλουθες :

- Εξοφλημένα κοιτάσματα πετρελαίου και φυσικού αερίου (Depleted oil and gas reservoirs)
- Χρήση του CO₂ στην Επαύξηση της απόληψης Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου (Enhanced Oil Recovery (EOR), Enhanced Gas Recovery (EGR))
- Μεγάλου βάθους σχηματισμοί κορεσμένοι σε αλατούχο νερό (Deep unused saline water-saturated reservoir rocks)
- Μεγάλου βάθους μη εκμεταλλεύσιμα στρώματα γαιάνθρακα (Deep unminable coal seams)
- Χρήση του CO₂ για την Επαύξηση της Απόληψης Μεθανίου (Enhanced coal bed methane recovery, ECBM))
- Άλλες δυνατότητες (βασάλτες, κοιλότητες, βιτουμενιούχοι σχιστόλιθοι)

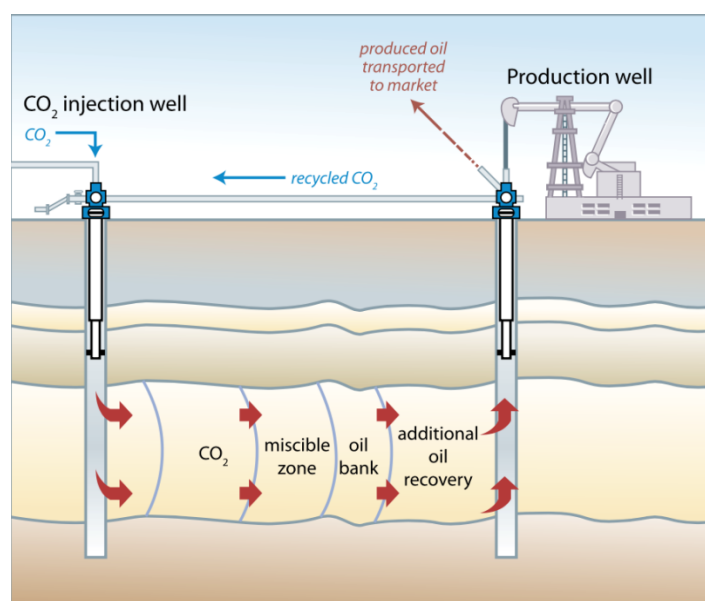


Σχήμα 21: Επιλογές αποθήκευσης CO₂ σε υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς (Cook, 1999).

4.2.1 Εισπίεση του CO₂ για την ενίσχυση της ανάκτηση πετρελαίου (EOR)

Η επαύξηση απόληψης πετρελαίου (EOR) μέσω της εισπίεσης CO₂ προσφέρει δυνητικό οικονομικό όφελος από την αύξηση της παραγωγής πετρελαίου. Από το αρχικό πετρέλαιο εντός του ταμιευτήρα (oil in place), το 5-40% συνήθως ανακτάται με συμβατική πρωτογενή παραγωγή (Holt, Jensen and Lindeberg, 1995). Ένα επιπλέον 10-20% του πετρελαίου δύναται να παραχθεί δευτερογενώς με εισπίεση νερού, διεργασία που μπορεί να λάβει χώρα ακόμη και πρωτογενώς (Bondor, 1992). Διάφοροι αναμίξιμοι παράγοντες, μεταξύ των οποίων και το CO₂, έχουν χρησιμοποιηθεί για επαύξηση απόληψης πετρελαίου (τριτογενής παραγωγή ή EOR), με μια επιπρόσθετη ανάκτηση πετρελαίου 7-23% (μέση τιμή 13,2%) του αρχικού πετρελαίου (Martin and Taber, 1992; Moritis, 2002).

Έχουν προταθεί πολλά συστήματα εισπίεσης CO₂, συμπεριλαμβανομένης της συνεχούς εισπίεσης (κατάκλυσης (flooding)) CO₂ ή εναλλαγής εισπίεσης νερού και εισπίεσης αερίου CO₂ (water alternating gas (WAG)) (Klins and Farouq Ali, 1982, Klins, 1984). Η εκτόπιση του πετρελαίου με την εισπίεση CO₂ βασίζεται στην συμπεριφορά της φάσης του μειγμάτων CO₂ και πετρελαίου που εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία, την πίεση του ταμιευτήρα και τη σύσταση του αργού πετρελαίου. Σε αυτές τις εφαρμογές, περισσότερο από 50% και έως 67% του εισπιεζόμενου CO₂ επιστρέφει με το παραγόμενο πετρέλαιο (Bondor, 1992) και συνήθως διαχωρίζεται και επανεισάγεται εντός του ταμιευτήρα για να ελαχιστοποιηθεί το λειτουργικό κόστος.



Σχήμα 22: Σχηματική αναπαράσταση της επαύξησης απόληψης πετρελαίου με εισπίεση CO₂ (Bert Metz et al., 2005).

Για την εφαρμογή μεθόδου επαύξησης απόληψης πετρελαίου με εισπίεση CO₂, οι ταμειευτήρες πετρελαίου μπορεί να χρειαστεί να πληρούν επιπρόσθετα κριτήρια (Klins, 1984, Taber et al., 1997, Kovscek, 2002, Shaw and Bachu, 2002).

Γενικά, ο ταμειευτήρας θα πρέπει να βρίσκεται σε βάθος μεγαλύτερο των 800 μέτρων (όριο που σχετίζεται με την αλλαγή της πυκνότητας του CO₂ σε σχέση με το βάθος). Επίσης η πίεση που βρίσκεται ο εκάστοτε ταμειευτήρας αποτελεί σημαντική παράμετρο, καθώς παίζει σημαντικό ρόλο στη δυνατότητα επίτευξης αναμιξιμότητας του εισπνευζόμενου CO₂ με το πετρελαϊκό ρευστό και κατ' επέκταση στην τελική ανάκτηση πετρελαίου. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η περίπτωση μη αναμιξιμότητας μπορεί να επαρκεί για βαριά έως μέτριας βαρύτητας πετρέλαια (15-25 API), ενώ η περίπτωση πλήρους ανάμιξης εφαρμόζεται συνήθως σε ελαφρά, χαμηλού ιξώδους πετρέλαια (25-48 API). Για την επίτευξη των συνθηκών πλήρους ανάμιξης, η πίεση του ταμειευτήρα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας των δυο φάσεων (Minimum Miscibility Pressure). Η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας εξαρτάται από την σύσταση του πετρελαίου, το ειδικό βάρος του, την θερμοκρασία του ταμειευτήρα καθώς και την καθαρότητα του CO₂ (Metcalf, 1982).

Για να επιτευχθεί όσο το δυνατόν πιο αποδοτική ανάκτηση του πετρελαίου από τον ταμειευτήρα, ασχέτως με τις συνθήκες ανάμιξης ή μη, είναι επιθυμητό να έχουμε λεπτό ταμειευτήρα (πάχους μικρότερο από 20m), κεκλιμένο ταμειευτήρα, ομογενή σχηματισμό και μικρή κατακόρυφη διαπερατότητα.

Η ετερογένεια του ταμειευτήρα επηρεάζει επίσης την αποτελεσματικότητα της αποθήκευσης CO₂. Η διαφορά πυκνότητας μεταξύ του ελαφριού CO₂, του πετρελαίου και του νερού οδηγεί στην κίνηση του CO₂ κατά μήκος της κορυφής του ταμειευτήρα, ιδιαίτερα εάν ο ταμειευτήρας είναι σχετικά ομοιογενής και έχει υψηλή διαπερατότητα, επηρεάζοντας αρνητικά την αποθήκευση CO₂ και την ανάκτηση του πετρελαίου. Συνεπώς, η ετερογένεια του ταμειευτήρα μπορεί να έχει θετική επίδραση, επιβραδύνοντας την άνοδο του CO₂ στην κορυφή και εξαναγκάζοντάς το να εξαπλωθεί πλευρικά, δίνοντας έτσι πιο πλήρη εισβολή στο σχηματισμό και μεγαλύτερο δυναμικό αποθήκευσης (Bondor, 1992, Kovscek, 2002, Flett Et al., 2005).

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται συγκεντρωτικά ευνοϊκά χαρακτηριστικά ταμιευτήρων πετρελαίου για αποθήκευση CO₂ σε συνδυασμό με επαύξηση της απόληψης πετρελαίου (EOR) υπό συνθήκες πλήρους ανάμιξης.

Πίνακας 9: Ευνοϊκά χαρακτηριστικά ταμιευτήρων πετρελαίου για αποθήκευση CO₂ σε συνδυασμό με επαύξηση της απόληψης πετρελαίου (EOR) υπό συνθήκες πλήρους ανάμιξης (οι τιμές στο μετρικό σύστημα δίνονται εντός παρενθέσεως) (IEAGHG, 2009)..

Παράμετρος ταμιευτήρα	Ευνοϊκή τιμή για CO ₂ -EOR
Μέγεθος (ROIP ¹ σε MMstb ή Mt CO ₂)	≥1 (όποιος από τους όρους πληρείται πρώτος)
Βάθος σε ft (m)	>1500 (>450)
Θερμοκρασία σε °F (°C)	82 to 250 (28 to 121)
Πίεση	> MMP ² and < Pf ³
Πορώδες σε %	≥3
Διαπερατότητα σε mD	≥5
Πυκνότητα πετρελαίου σε API	27 ως 45
Ιξώδες πετρελαίου σε cP (mPa·s)	≤6
Ποσοστό πετρελαίου που παραμένει στον ταμιευτήρα	≥0,30

1 ROIP: Remaining Oil in Place – Πετρέλαιο που παραμένει εντός του ταμιευτήρα

2 MMP: Minimum Miscibility Pressure – Ελάχιστη Πίεση Αναμιξιμότητας

3 Pf: Formation Pressure – Πίεση σχηματισμού

Αυτή η μέθοδος γεωλογικής αποθήκευσης, αποτελεί την κύρια επιλογή εκμετάλλευσης του παραγόμενου CO₂ από την μελετώμενη στην παρούσα διπλωματική εργασία μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση φυσικού αερίου. Έτσι κρίνεται αναγκαία η εκτενής ανάλυση της μεθόδου και θα αφιερωθεί ειδικό κεφάλαιο για αυτή.

4.2.2 Εισπίεση CO₂ σε εξαντλημένα κοιτάσματα υδρογονανθράκων.

Υπάρχουν αρκετά πλεονεκτήματα για τη χρήση εξαντλημένων κοιτασμάτων πετρελαίου και αερίου ως χώροι αποθήκευσης του CO₂, καθώς οι μηχανισμοί παγίδευσης και οι ιδιότητες του ταμιευτήρα είναι γνωστά από το στάδιο της έρευνας και εκμετάλλευσης του κοιτάσματος. Επιπλέον μπορεί να χρησιμοποιηθεί η υπάρχουσα υποδομή, όπως για παράδειγμα οι υπάρχουσες γεωτρήσεις και ο μηχανολογικός εξοπλισμός. Εντούτοις, θα μπορούσαν να υπάρχουν πιθανά προβλήματα με τους ταμιευτήρες που έχουν ένα μεγάλο αριθμό πηγαδιών-γεωτρήσεων που διεισδύουν εντός αυτού, καθώς θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως οδοί διαρροής για το CO₂.

Ένας εγκαταλελειμμένος ταμιευτήρας υδρογονανθράκων μπορεί συχνά να περιέχει μεγάλη ποσότητα πετρελαίου που παραμένει σε αυτόν. Ως εκ τούτου, θεωρείται απίθανο να χρησιμοποιηθεί ως αποθηκευτικός χώρος, εκτός εάν ενσωματωθεί κάποια μορφή επαύξησης απόληψης πετρελαίου, στο σύστημα αποθήκευσης CO₂. Αντίθετα σε έναν

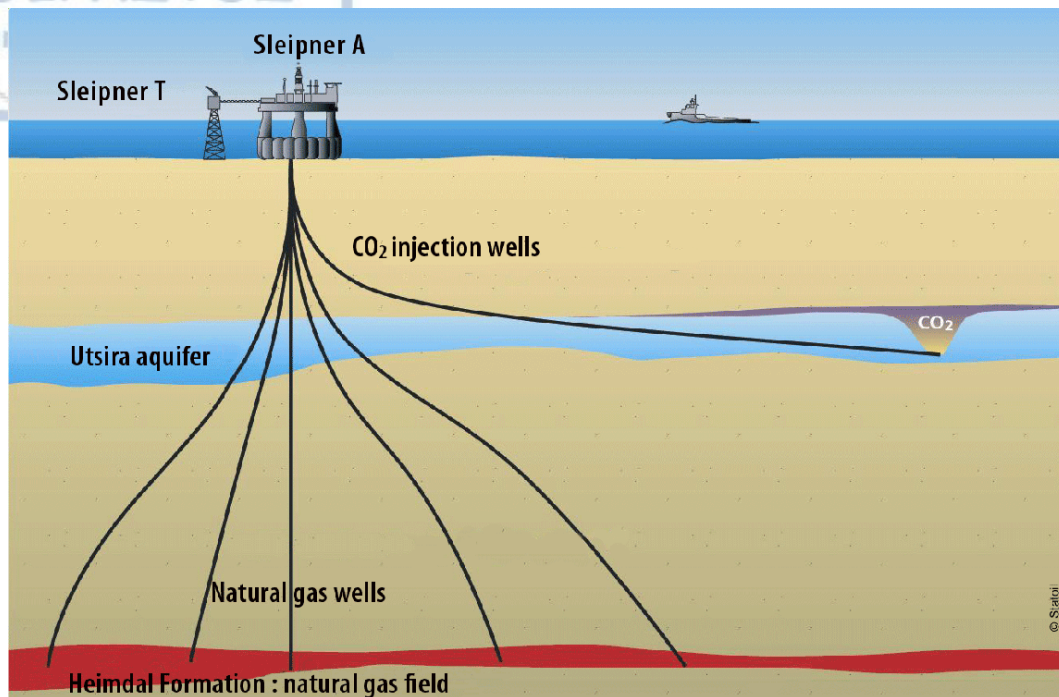
ταμιευτήρα αερίου, όπου ο συντελεστής ανάκτησης μπορεί να φτάσει μέχρι και το 90% υπάρχει ο κατάλληλος αποθηκευτικός χώρος για αποθήκευση CO₂ (Bachu and Shaw, 2013).

Η ελάχιστη εκτίμηση χωρητικότητας των κοιτασμάτων πετρελαίου και φυσικού αερίου στον κόσμο εκτιμάται ότι είναι 670 Gt CO₂ (180 Gt ισοδύναμα άνθρακα C), με μέγιστη εκτίμηση τα 900 Gt CO₂. Οι τιμές αυτές θεωρείται ότι υποεκτιμούνται κατά περίπου 25%. Η κατανομή μεταξύ πετρελαίου και αερίου είναι στην περίπτωση της ελάχιστης εκτίμησης είναι 150 Gt CO₂ (40 Gt C) και 520 Gt CO₂ (140 Gt C) αντίστοιχα (W. D. Gunter, 2015, Intergovernmental Panel on Climate Change, (IPCC) Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, 2005).

4.2.3 Εισπίεση CO₂ σε βαθείς υφάλμυρους υδροφόρους

Η αποθήκευση του CO₂ σε βαθείς υδροφόρους χαμηλής έως υψηλής διαπερατότητας σε ιζηματογενείς λεκάνες, έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί τεχνικά μια εφικτή επιλογή αποθήκευσης. Το CO₂ μπορεί να αποθηκευτεί σχετικά εύκολα λόγω της υψηλής πυκνότητας και της υψηλής διαλυτότητάς του στο νερό στις σχετικά υψηλές πιέσεις που υπάρχουν σε βαθύτερους υδροφόρους. Οι βαθείς υδροφόροι περιέχουν νερό υψηλής αλατότητας και μπορούν να φιλοξενήσουν μεγάλες ποσότητες CO₂ παγιδευμένες από την πίεση σχηματισμού. Καθοριστικοί παράγοντες είναι η πίεση και η θερμοκρασία του ταμιευτήρα και η ακεραιότητα της δομής παγίδευσης. Σε βάθη 800 μέτρων και άνω, η θερμοκρασία και η πίεση του CO₂ θα είναι πάνω από την υπερκρίσιμη κατάσταση, η οποία είναι επιθυμητή από την άποψη της αποθήκευσης. Οι συνολικές εκτιμήσεις της χωρητικότητας αυτής της επιλογής αποθήκευσης ποικίλλουν σημαντικά λόγω διαφορετικών παραδοχών όσον αφορά τους όγκους των υδροφόρων, το ποσοστό της πλήρωσης του ταμιευτήρα, την πυκνότητα του CO₂ υπό συνθήκες ταμιευτήρα και τον όγκο που είναι διαθέσιμος για αποθήκευση.

Μια πρώτη προσπάθεια ξεκίνησε το 1996 με ένα εκατομμύριο τόνους CO₂ ετησίως να εκχύεται σε ένα βαθύ υδροφόρο. Είναι η πρώτη βιομηχανική αποστολή της αποθήκευσης CO₂ σε γεωλογικούς σχηματισμούς με περιβαλλοντική πρόθεση - για την καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής. Το CO₂ προέρχεται από το πεδίο φυσικού αερίου του Sleipner που βρίσκεται στη Βόρεια Θάλασσα σε απόσταση περίπου 200 χιλιομέτρων από τη Νορβηγική ακτή και λειτουργεί από το 1996 από την Statoil. Το φυσικό αέριο, που αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, περιέχει επίσης 4 έως 10% CO₂, ποσοστό που πρέπει να μειωθεί στο 2,5% προκειμένου να τηρηθούν τα εμπορικά πρότυπα. Αυτή η διαδικασία μείωσης γίνεται υπεράκτια.

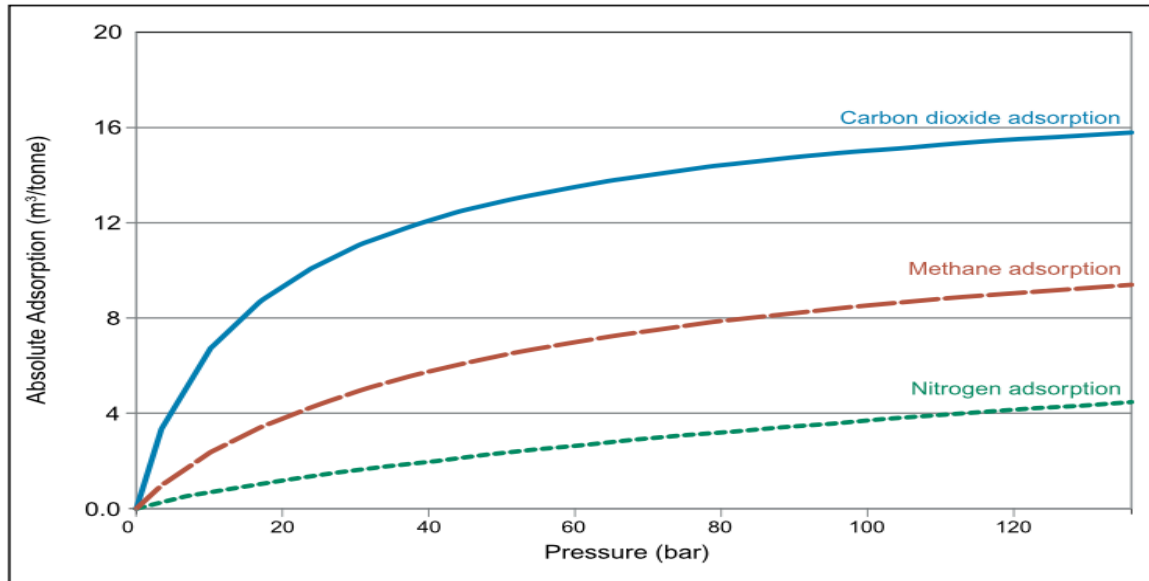


Σχήμα 23: Διάγραμμα διαδικασίας διαχωρισμού και επανεισπίεσης CO₂ σε υπερκείμενο υδροφόρο.

Το εκχυλισμένο CO₂ εγχέεται απευθείας στον μεγαλύτερο τοπικό υδροφόρο ορίζοντα, περίπου 1.000 μέτρα βάθος κάτω από τον πυθμένα, στον ψαμμιτικό σχηματισμό Utsira. Κάθε χρόνο, ένα εκατομμύριο τόνοι CO₂ ενταφιάζονται στο ωκεάνιο υπόστρωμα αντί να απορρίπτονται στην ατμόσφαιρα, όπως συνήθως συμβαίνει. Τα τέλη εισπίεσης αντισταθμίζονται από τον Νορβηγικό φόρο επί των εκπομπών CO₂ που αποθηκεύονται (www.captage.com).

4.2.4 Ανάκτηση μεθανίου από άνθρακα (ECBM)

Οι γαιάνθρακες περιέχουν ρηγματώσεις-σχισμές που τους προσδίδουν αυξημένη διαπερατότητα. Μεταξύ των σχισμών αυτών υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός μικροπόρων, ικανός να απορροφά διάφορα μόρια αερίου. Οι γαιάνθρακες έτσι απορροφούν αέρια και μπορεί να περιέχουν έως και 25 Nm³ μεθανίου ανά τόνο γαιάνθρακα. Επιπλέον έχουν την δυνατότητα να απορροφούν μεγαλύτερες ποσότητες CO₂ παρά μεθανίου (Σχήμα 24). Ο ογκομετρικός λόγος CO₂/CH₄ κυμαίνεται από ένα, για ώριμους γαιάνθρακες όπως ο ανθρακίτης, μέχρι 10 για τους νεότερους σε ηλικία και μη ώριμους γαιάνθρακες, όπως ο λιγνίτης. Το αέριο CO₂ το οποίο εισάγεται μέσω των πηγαδιών εντός των ρωγμών του άνθρακα, διαχέεται και απορροφάται από την επιφάνεια των μικροπόρων, απελευθερώνοντας έτσι μόρια άνθρακα μικρότερης επιλεκτικότητας (π.χ μεθάνιο).



Σχήμα 24 : Καθαρή ποσότητα απορροφημένου αερίου από άνθρακα (Tiffany Coal) σε m^3 /τόνο (Hall et al., 1994).

Η διαφορά σε σχέση με τους υπόλοιπους γεωλογικούς σχηματισμούς αποθήκευσης είναι ότι η αποθήκευση εξαρτάται από μηχανισμούς προσρόφησης αερίου και όχι από τα δεδομένα της πυκνότητας του CO_2 και της κατάστασης που βρίσκεται αυτό. Δυσκολίες που αντιμετωπίζονται πηγάζουν κυρίως από την αλλοίωση της διαπερατότητας του γαιάνθρακα λόγω διαφόρων φαινομένων που μπορούν να λάβουν χώρα όταν το CO_2 συνυπάρξει με το γαιάνθρακα.

4.2.5 Ανάκτηση φυσικού αερίου (EGR)

Αν και μπορεί να παραχθεί μέχρι 95% του αρχικού αερίου που βρίσκεται εντός του ταμιευτήρα, το CO_2 θα μπορούσε ενδεχομένως να εγχυθεί σε εξαντλημένα κοιτάσματα αερίου για να ενισχυθεί η ανάκτηση αερίου ανεβάζοντας την πίεση του ταμιευτήρα (Hitoshi and Kenichi, 2001). Η ενισχυμένη ανάκτηση αερίου έχει μέχρι στιγμής εφαρμοστεί μόνο σε πιλοτική κλίμακα (Gaz de France K12B project, Ολλανδία) και ορισμένοι επιστήμονες υποστηρίζουν ότι η εισπίεση CO_2 μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλότερους συντελεστές ανάκτησης, ιδιαίτερα για πολύ ετερογενείς περιοχές (Clemens and Wit, 2002).

4.3 Η επίδραση των προσμίξεων στην ικανότητα αποθήκευσης του CO₂

Η παρουσία προσμίξεων στο ρεύμα CO₂ επηρεάζει τις διεργασίες δέσμευσης, μεταφοράς και εισπίεσης, καθώς και τους μηχανισμούς παγίδευσης και την ικανότητα αποθήκευσης CO₂ σε γεωλογικούς σχηματισμούς. Ορισμένοι ρύποι στο ρεύμα CO₂ (π.χ. SO_x, NO_x, H₂S) μπορεί να απαιτούν διαφορετικές διαδικασίες και μέσα, ως επικίνδυνα αέρια, επιβάλλοντας διαφορετικές απαιτήσεις για εισπίεση από ότι αν το ρεύμα ήταν καθαρό (Bergman, Winter and Chen, 1997). Οι προσμίξεις αερίων στο ρεύμα CO₂ επηρεάζουν τη συμπιεστότητά του (και συνεπώς τον όγκο που απαιτείται για την αποθήκευση μιας δεδομένης ποσότητας) και μειώνουν την ικανότητα αποθήκευσης, λόγω του αποθηκευτικού χώρου που λαμβάνουν αυτά τα αέρια. Επιπλέον, ανάλογα με τον τύπο της γεωλογικής αποθήκευσης, η παρουσία ακαθαρσιών μπορεί να έχει κάποια άλλα ειδικά αποτελέσματα.

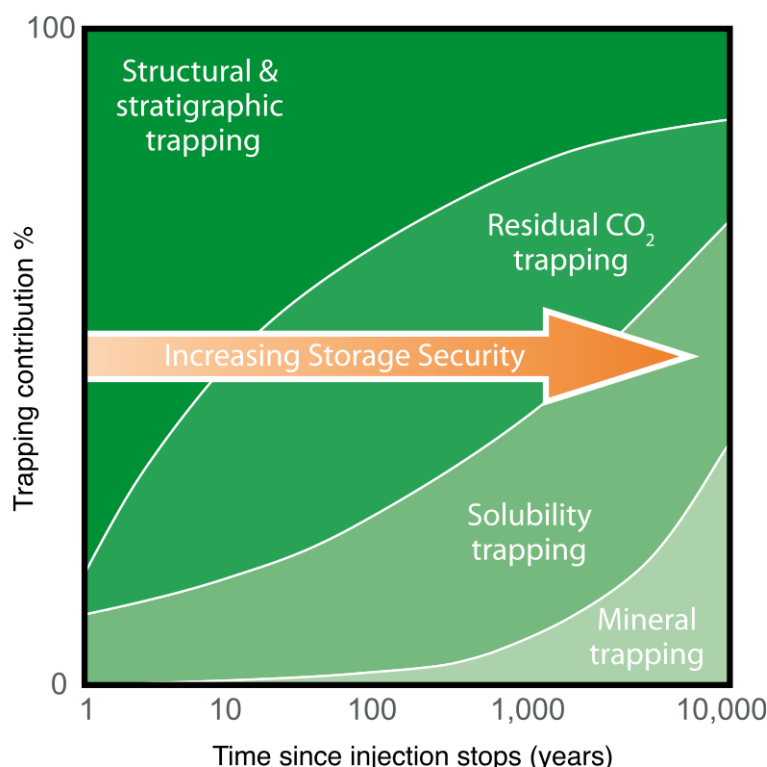
Στην μέθοδο ενισχυμένης ανάκτησης πετρελαίου (EOR) οι προσμίξεις επηρεάζουν την ανάκτηση πετρελαίου επειδή μεταβάλλουν τη διαλυτότητα του CO₂ στο πετρέλαιο και την ικανότητα του CO₂ να μεταφέρει στην αέρια φάση συστατικά του πετρελαίου (Zhang et al., 2013). Το μεθάνιο και το άζωτο μειώνουν την ανάκτηση πετρελαίου, ενώ το αντίθετο αποτέλεσμα έχει το υδρόθειο, το προπάνιο και οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες (Alston et al., 1985). Η παρουσία SO_x μπορεί να βελτιώσει την ανάκτηση πετρελαίου, ενώ η παρουσία NO_x μπορεί να επιβραδύνει τη δυνατότητα αναμίξεως και έτσι να μειώσει την ανάκτηση πετρελαίου (Bryant and Lake, 2005). Τέλος, το O₂ μπορεί να αντιδράσει εξώθερμα με το πετρέλαιο μέσα στον ταμιευτήρα.

Στην περίπτωση αποθήκευσης CO₂ σε βαθιούς αλατούχους σχηματισμούς, η παρουσία προσμίξεων στο αέριο επηρεάζει την ταχύτητα και την ποσότητα αποθήκευσης CO₂ μέσω της διάλυσης και της καθίζησης. Επιπροσθέτως, είναι δυνατή η έκπλυση βαρέων μετάλλων από τα ορυκτά στο συγκολλητικό υλικό του πετρώματος με ρύπους SO₂ ή O₂. Η εμπειρία μέχρι σήμερα με την έγχυση όξινου αερίου δείχνει ότι η επίδραση των προσμίξεων δεν είναι σημαντική, αν και οι Knauss et al. (2005) ισχυρίζονται ότι η έγχυση SO_x με CO₂ παράγει ουσιαστικά διαφορετικές χημικές αντιδράσεις, κινητοποιήσεις και ανόργανες αντιδράσεις. Απαιτείται σαφήνεια σχετικά με το εύρος συστάσεων του αερίου που η βιομηχανία μπορεί να επιθυμεί να αποθηκεύσει, εκτός από το καθαρό CO₂ (Anheden et al., 2005), διότι, μολονότι μπορεί να υπάρχουν περιβαλλοντικά ζητήματα προς αντιμετώπιση, μπορεί να υπάρξει εξοικονόμηση κόστους στη συν-αποθήκευση CO₂ και προσμίξεων.

Στην περίπτωση αποθήκευσης CO₂ σε σχισμές γαιάνθρακα, οι προσμίξεις μπορούν επίσης να έχουν θετικό ή αρνητικό αποτέλεσμα, παρόμοιο με τις μεθόδους EOR. Εάν ένα ρεύμα αερίου που περιέχει H₂S ή SO₂ εισπνέζεται σε κοιτάσματα γαιάνθρακα, αυτά πιθανότατα θα απορροφηθούν κατά προτίμηση επειδή έχουν υψηλότερη επιλεκτικότητα από το CO₂, μειώνοντας έτσι την ικανότητα αποθήκευσης CO₂ (Chikatarla and Bustin, 2003).

4.4 Μηχανισμοί παγίδευσης του CO₂ σε γεωλογικούς σχηματισμούς

Η αποτελεσματικότητα της γεωλογικής αποθήκευσης εξαρτάται από ένα συνδυασμό φυσικών και γεωχημικών μηχανισμών παγίδευσης (Σχήμα 25). Οι πλέον αποτελεσματικοί τύποι αποθήκευσης είναι αυτοί όπου το CO₂ είναι ακίνητο επειδή είναι παγιδευμένο μόνιμα κάτω από μεγάλου πάχους και χαμηλής διαπερατότητας δομή παγίδευσης ή μετατρέπεται σε στερεά ορυκτά ή απορροφάται στις επιφάνειες των μικροπόρων γαιάνθρακα ή μέσω ενός συνδυασμού φυσικών και χημικών μηχανισμών παγίδευσης.



Σχήμα 25 : Ασφάλεια αποθήκευσης σχετιζόμενη με τις φυσικές και γεωχημικές μεθόδους παγίδευσης.

Οι βασικοί μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα στους γεωλογικούς σχηματισμούς που πρόκειται να αποθηκευτεί και να παγιδευτεί, διακρίνονται σε φυσικούς και σε χημικούς - γεωχημικούς μηχανισμούς.

- Οι φυσικοί μηχανισμοί παγίδευσης λαμβάνουν χώρα όταν το CO_2 ακινητοποιείται είτε ως ελεύθερο αέριο είτε ως υπερκρίσιμο ρευστό και ως διεργασία εξαρτάται από το διαθέσιμο χώρο αποθήκευσης. Υπάρχουν δύο τύποι μηχανισμών φυσικής παγίδευσης
 - Στατική παγίδευση του CO_2 σε στρωματογραφικές και τεκτονικές παγίδες (Stratigraphic and structural trapping) ή ανθρωπογενείς κοιλότητες. Οι παγίδες αναφέρονται σε περατούς σχηματισμούς που καλύπτονται ή περιβάλλονται από άλλους χαμηλής διαπερατότητας με διαμόρφωση που να αποκλείει την ανοδική και πλευρική κίνηση του ρευστού.
 - Παγίδευση υπολειμματικού CO_2 (residual CO_2 trapping). Λαμβάνει χώρα κυρίως μετά το πέρας της εισπίεσης CO_2 . Μέρος του ρευστού παραμένει παγιδευμένο στους πόρους του σχηματισμού ως κορεσμένο αέριο και παραμένει παγιδευμένο λόγω της διεπιφανειακής τάσης μεταξύ CO_2 και νερού που περιέχεται στο σχηματισμό.

Οι χημικοί - γεωχημικοί μηχανισμοί παγίδευσης του CO_2 είναι οι εξής:

- Παγίδευση με προσρόφηση (adsorption trapping), αποτελεί τη χημική παγίδευση όταν το CO_2 προσροφάται από οργανικό υλικό που υπάρχει σε γαιάνθρακες και σχιστόλιθους
- Παγίδευση μέσω διαλυτοποίησης και παραγωγής ιόντων (solubility trapping and ionic trapping), όταν το CO_2 κινούμενο μέσα στο χώρο αποθήκευσης σταδιακά διαλυτοποιείται στα ρευστά του σχηματισμού, κατά βάση σε νερό.
- Ορυκτολογική παγίδευση (mineral trapping), όταν μέσω διαδοχικών ορυκτολογικών αλληλεπιδράσεων μπορεί να προκύψουν ανθρακικά ορυκτά (carbonate minerals), τα οποία αποτελούν και επιθυμητή μορφή, καθώς θεωρούνται η μόνιμη μορφή γεωλογικής αποθήκευσης CO_2 .

Ο συνδυασμός αυτών των μηχανισμών λαμβάνει χώρα με την πάροδο του χρόνου από την στιγμή της εισπίεσης και συντελούν στην αποτελεσματικότητα της γεωλογικής αποθήκευσης.

4.5 Κόστος αποθήκευσης

Το κόστος αποθήκευσης εξαρτάται κυρίως από το γεωλογικό σχηματισμό στον οποίο θα γίνει η αποθήκευση, από την ύπαρξη ή μη γεωτρήσεων, η οποία επιδρά στο κόστος σημαντικά καθώς και από την τοποθεσία του σχηματισμού. Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται τα κόστη σε σχέση με τον τύπο του σχηματισμού στον οποίο θα αποθηκευτεί το CO₂ σε μονάδες ευρώ ανά τόνο CO₂.

Πίνακας 10: Κόστος αποθήκευσης CO₂ σε διάφορους ταμιευτήρες EUR/tCO₂ (E.Rubin et al., 2015)

Τύπος Ταμιευτήρα	On/Off Shore	Χαμηλό Σενάριο	Μεσαίο Σενάριο	Υψηλό Σενάριο
Εξαντλημένο κοίτασμα Υ/Δ- επαναχρησιμοποιώντας τις υπάρχουσες γεωτρήσεις	Χερσαίο	1	3	7
Εξαντλημένο κοίτασμα Υ/Δ- χωρίς υπάρχουσες γεωτρήσεις	Χερσαίο	1	4	10
Αλατούχοι σχηματισμοί	Χερσαίο	2	5	12
Εξαντλημένο κοίτασμα Υ/Δ- επαναχρησιμοποιώντας τις υπάρχουσες γεωτρήσεις	Υπεράκτιο	2	6	9
Εξαντλημένο κοίτασμα Υ/Δ- χωρίς υπάρχουσες γεωτρήσεις	Υπεράκτιο	3	10	14
Αλατούχοι σχηματισμοί	Υπεράκτιο	6	14	20

Στον Πίνακα 10 γίνεται αισθητή η διαφορά μεταξύ του κόστους αποθήκευσης σε χερσαία κοιτάσματα και σε υπεράκτια. Το κόστος αυξάνεται στα υπεράκτια κοιτάσματα λόγω του επιπλέον μηχανισμού που θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί.

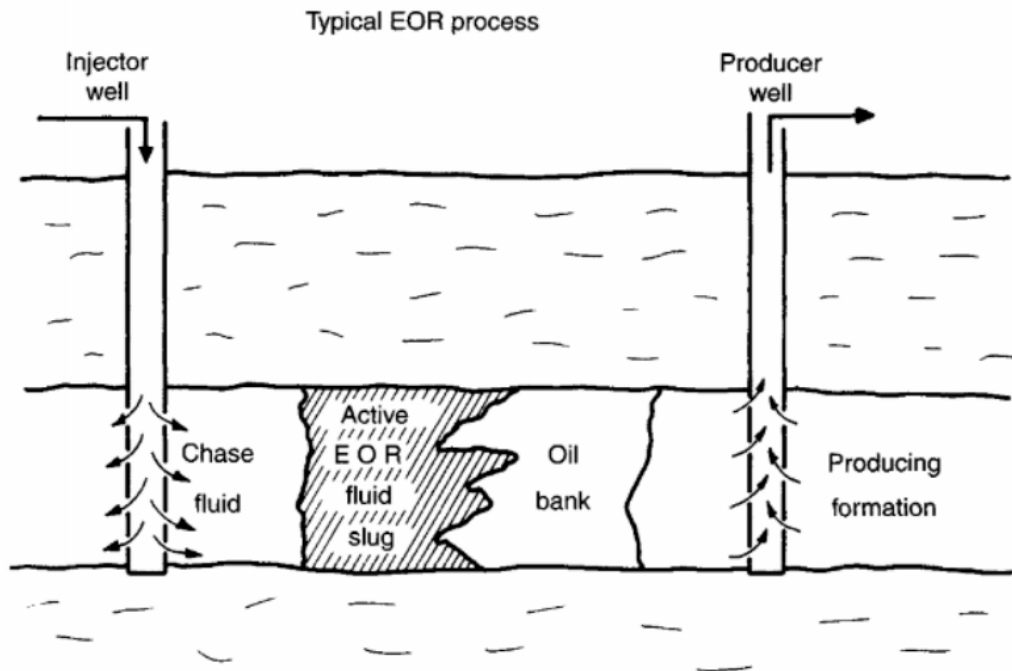
5. Επαύξηση Απόληψης Πετρελαίου (EOR)

5.1 Εισαγωγή

Η ανάπτυξη και παραγωγή κοιτασμάτων πετρελαίου μπορεί να περιλαμβάνει έως τρεις φάσεις: πρωτογενής παραγωγή, δευτερογενής παραγωγή και τριτογενής παραγωγή επίσης γνωστή ως επαύξηση απόληψης πετρελαίου (enhanced oil recovery, EOR). Κατά την πρωτογενή παραγωγή, το πετρέλαιο ανακτάται χρησιμοποιώντας την αρχική φυσική ενέργεια του ταμιευτήρα. Κινητήρια δύναμη αποτελεί η σταδιακή και ελεγχόμενη πτώση πίεσης του ταμιευτήρα ενώ οι μηχανισμοί παραγωγής μπορεί να είναι η αλλαγή συμπίεστικότητας του πετρώματος και του υγρού που περιέχει, η παρουσία πιθανού υδροφόρου ορίζοντα, η εκτόνωση του αερίου που βρίσκεται διαλελυμένο μέσα στο πετρέλαιο, η ύπαρξη ελεύθερου αερίου ή συνδυασμός αυτών των μηχανισμών. Αυτή η φυσική ενέργεια οδηγεί πετρέλαιο προς την παραγωγική γεώτρηση. Το τέλος της φυσικής αυτής διεργασίας επιτυγχάνεται όταν η πίεση του ταμιευτήρα είναι πολύ χαμηλή για να παράγει, είτε όταν ξεπεραστεί ένα όριο αναλογίας αερίου ή νερού στο παραγόμενο ρευστό.

Για να παραχθεί περισσότερο πετρέλαιο, η πίεση στον ταμιευτήρα πρέπει να διατηρηθεί με εισπίεση άλλων ρευστών. Αυτή η περίοδος παραγωγής ονομάζεται δευτερογενής παραγωγή. Κατά τη δευτερογενή παραγωγή, το πετρέλαιο παράγεται με εισπίεση νερού ή / και αερίου. Η εισπίεση ρευστών έχει δύο κύριους στόχους: τη διατήρηση της πίεσης του ταμιευτήρα και τη σάρωση του υπολειμματικού πετρελαίου του ταμιευτήρα της προς την παραγωγική γεώτρηση. Μετά από αρκετά χρόνια δευτερογενούς παραγωγής, το εισπιεζόμενο ρευστό φθάνει στην παραγωγική γεώτρηση. Η δευτερογενής ανάκτηση φθάνει στο τέλος της όταν η παραγωγή δεν είναι πλέον αποδοτική από πλευράς κόστους. Η πρωτογενής και δευτερογενής ανάκτηση μαζί μπορούν να ανακτήσουν περίπου το 1/3 του αρχικού πετρελαίου στον ταμιευτήρα.

Η επαύξηση απόληψης πετρελαίου (EOR) αναφέρεται σε όποια μέθοδο δεν στηρίζεται αποκλειστικά στη φυσική ενέργεια του ταμιευτήρα και χρησιμοποιείται για την ελάττωση του υπολειμματικού πετρελαίου που μένει στο κοίτασμα. Ιδιαίτερα, το EOR αναφέρεται στην ανάκτηση πετρελαίου με την εισπίεση συστατικών που δεν υπάρχουν κανονικά στον ταμιευτήρα. Υπάρχει ένας άλλος όρος "IOR" που πρέπει να διακρίνεται από το EOR. Γενικά, το IOR (βελτιωμένη απόληψη πετρελαίου) συχνά αναφέρεται στην ανάκτηση πετρελαίου με οποιαδήποτε διαδικασία. Η παραγωγή πετρελαίου με EOR συνεχίζει να παρέχει ένα αυξανόμενο ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής πετρελαίου. Περίπου το 3% της παγκόσμιας παραγωγής πετρελαίου προέρχεται από την EOR (Hitoshi and Kenichi, 2001).



Σχήμα 26: Γενική σχηματική απεικόνιση της μεθόδου EOR (Lyons, Plisga and Lorenz, 2015).

Γενικά, οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την επαύξηση απόληψης πετρελαίου θα πρέπει να βελτιώνουν τη φυσική ενέργεια του ταμιευτήρα ενώ τα μέσα που χρησιμοποιούνται να αλληλεπιδρούν με το πέτρωμα του ταμιευτήρα ή το πετρελαϊκό ρευστό για να παρέχουν μια ευνοϊκή κατάσταση για την ανάκτηση του υπολειμματικού πετρελαίου.

5.4 Μέθοδοι Ενισχυμένης Ανάκτησης Πετρελαίου

Έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι EOR για την επαύξηση απόληψης ελαφρών και βαρέων πετρελαϊκών μιγμάτων. Γενικά ταξινομούνται σε δύο κύριες κατηγορίες: α) Θερμικές μεθόδους και β) μη θερμικές μέθοδοι. Οι θερμικές μέθοδοι εφαρμόζονται συνήθως σε βαριά πετρέλαια ενώ οι μη θερμικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται για ελαφριά πετρέλαια.

5.4.1 Θερμικές Μέθοδοι

Οι θερμικές μέθοδοι είναι οι πιο προηγμένες μέθοδοι EOR και έχουν μεγάλη επιτυχία στις ΗΠΑ και τον Καναδά. Η βασική αρχή που στηρίζονται είναι η αύξηση της θερμοκρασίας των πετρωμάτων του ταμιευτήρα και των υγρών που εμπεριέχονται στους πόρους του σχηματισμού, που έχουν ως επιθυμητό αποτέλεσμα μείωση του ιξώδους και την αύξηση της σχετικής κινητικότητας του πετρελαίου. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες θερμικές μέθοδοι είναι η κατάκλυση ή διέγερση με ατμό (steam flooding or stimulation), η κυκλική διέγερση με ατμό (cyclic steam stimulation) και η επιτόπου καύση (in-situ combustion). Σε κάθε περίπτωση υπάρχουν διάφοροι παράγοντες του εκάστοτε ταμιευτήρα και του περιεχόμενου πετρελαϊκού ρευστού που επηρεάζουν σημαντικά την εφαρμοσιμότητα της κάθε μεθόδου και θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη.

Για την κατάκλυση με ατμό, διοχετεύεται θερμός ατμός στο σχηματισμό και το πετρέλαιο του ταμιευτήρα θερμαίνεται. Το ιξώδες του πετρελαίου μειώνεται λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας και της σχετικής κινητικότητας του πετρελαίου (mobility ratio). Εκτός από τη θερμική διόγκωση του πετρελαίου, η μείωση των διεπιφανειακών δυνάμεων και η «απόσταξη» με ατμό των ελαφρότερων συστατικών του πετρελαίου συμβάλλουν επίσης στην επαύξηση απόληψης πετρελαίου. Οι εφαρμογές κατάκλυσης με ατμό περιορίζονται σε ρηχούς και λεπτούς ταμιευτήρες.

Η διαδικασία κυκλικής διέγερσης με ατμό χρησιμοποιείται συνήθως σε ταμιευτήρες που περιέχουν βαρύ πετρέλαιο κατά την έναρξη των έργων EOR. Η κυκλική διέγερση ατμού αποτελείται από τρία στάδια: ο ατμός εισάγεται συνεχώς μέσα από τη γεώτρηση, η οποία στη συνέχεια κλείνει για μια χρονική περίοδο μετά από αυτό, και ανοίγει για παραγωγή. Η κυκλική διέγερση ατμού έχει σχετικά γρήγορη απόσβεση και αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται στην αρχή ενός θερμικού έργου EOR.

Η επί τόπου καύση είναι μια διαδικασία που στοχεύει στην αυθόρμητη ανάφλεξη του πετρελαίου και άνοδο της θερμοκρασίας, μέσω της διοχέτευσης οξυγόνου ή αέρα στο κοίτασμα. Το μέτωπο καύσης διαδίδεται από την περιοχή ανάφλεξης προς τις παραγωγικές

γεωτρήσεις (forward combustion). Αυτή η διαδικασία έχει πολύ υψηλή θερμική απόδοση με μεγάλη μείωση του ιξώδους κοντά στη ζώνη καύσης.

Τα κύρια προβλήματα που σχετίζονται με τις θερμικές μεθόδους είναι η απώλεια θερμότητας, η χαμηλή εισπиеισιμότητα (injectivity) του ατμού ή του αέρα και η χαμηλή αποτελεσματικότητα σάρωσης (sweep efficiency). Μερικές φορές περιβάλλοντα υψηλής θερμοκρασίας προκαλούν προβλήματα διάβρωσης (Economides et al., 2004).

5.4.2 Μη Θερμικές Μέθοδοι

Οι μη θερμικές μέθοδοι είναι οι πλέον κατάλληλες για ταμειυτήρες ελαφριών υδρογονανθράκων. Οι δύο κύριες κατηγορίες μη θερμικών μεθόδων είναι: αναμίξιμη/μη αναμίξιμη εισπίεση αερίου και οι χημικές μέθοδοι. Οι κύριοι στόχοι στις μη θερμικές μεθόδους είναι η μείωση των διεπιφανειακών τάσεων και η βελτίωση της σχετικής κινητικότητας του πετρελαίου. Μεταξύ όλων των μη θερμικών μεθόδων, οι μέθοδοι εισπίεσης CO₂ έχουν εμπορική επιτυχία στη Βόρεια Αμερική εδώ και δεκαετίες ενώ οι χημικές μέθοδοι είναι αξιοσημείωτες, ειδικά στην Κίνα.

Η εισπίεση αερίου σε αναμίξιμες συνθήκες (Gas miscible flooding) σημαίνει ότι το αέριο εκτόπισης είναι αναμίξιμο με το πετρέλαιο του ταμειυτήρα είτε με την πρώτη επαφή (First Contact Miscibility) είτε μετά από πολλαπλές επαφές (Multiple Contact Miscibility). Μία μεταβατική ζώνη δημιουργείται μεταξύ του πετρελαίου και του αερίου μετατόπισης. Οι μηχανισμοί της εισπίεσης αερίου σε αναμίξιμες συνθήκες περιλαμβάνουν τη μείωση του ιξώδους του πετρελαίου, αεριοποίηση ενώσεων του πετρελαίου και τη μείωση της διεπιφανειακής τάσης. Γενικά, τα αέρια που χρησιμοποιούνται σε αυτή την μέθοδο είναι CH₄, N₂ και CO₂. Μεταξύ όλων των μεθόδων εισπίεσης αερίου, η εισπίεση του CO₂ σε αναμίξιμες συνθήκες, είναι αναμφισβήτη η πιο επιτυχημένη και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος. Όταν δεν υπάρχει επαρκής αρχική πίεση στον ταμειυτήρα ή η σύνθεση του πετρελαίου του ταμειυτήρα δεν είναι ευνοϊκή, το εισπиеζόμενο αέριο είναι μη αναμίξιμο με το πετρέλαιο του ταμειυτήρα. Οι κύριοι μηχανισμοί που εμπλέκονται στη μη αναμίξιμη κατάκλυση (Immiscible flooding) είναι: η μείωση του ιξώδους του πετρελαίου, η διόγκωση της πετρελαϊκής φάσης, η αεριοποίηση των ελαφρύτερων συστατικών και η κίνηση υγρών.

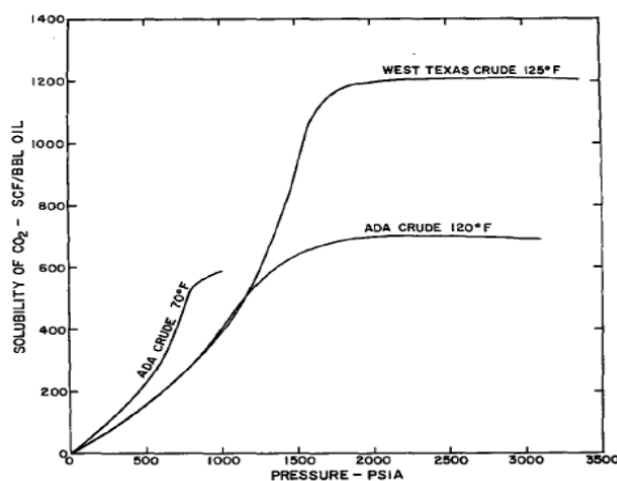
Οι χημικές μέθοδοι χρησιμοποιούν χημικά μέσα (πολυμερή, αλκαλικά διαλύματα, επιφανειοδραστικά (τασιενεργά) συστατικά) στο ρευστό εισπίεσης τα οποία αποσκοπούν πιο στοχευμένα στη μείωση των διεπιφανειακών τάσεων, στην αλλαγή της προτίμησης διαβροχής του αποθηκευτικού πετρώματος, στη μείωση του λόγου κινητικότητας νερού/πετρελαίου, κλπ. Τα οποία συντελούν είτε στην καλύτερη ανάκτηση του υπολειμματικού πετρελαίου είτε στην καλύτερη ογκομετρική σάρωση του κοιτάσματος.

5.5 Εισπίεση CO₂ ή Κατάκλυση CO₂ (CO₂ Flooding)

Η ιδέα της χρήσης του CO₂ για τη βελτίωση της ανάκτησης του πετρελαίου προτάθηκε τη δεκαετία του 1950 όταν οι Whorton και Brownscombe έλαβαν δίπλωμα ευρεσιτεχνίας (Holm, 1987). Από τότε, έχουν διεξαχθεί πολλές εργαστηριακές έρευνες αλλά και πρακτικές εφαρμογές.

5.5.1 Η Διαλυτότητα του CO₂ στο πετρέλαιο

Η διάλυση του CO₂ στο πετρέλαιο συμβάλλει στην επαύξηση της απόληψης πετρελαίου και εξαρτάται από την πίεση, τη θερμοκρασία και τα χαρακτηριστικά του πετρελαίου όπως φαίνεται στο Σχήμα 27. Το αργό πετρέλαιο ADA έχει βαρύτητα 30,3 ° API ενώ το West Texas έχει 39 ° API. Σύμφωνα με το Σχήμα 27, το CO₂ έχει υψηλότερη διαλυτότητα στο ελαφρύτερο πετρέλαιο. Η διαλυτότητα αυξάνεται ελαφρώς όταν αυξάνεται η θερμοκρασία ενώ μεγαλύτερη αύξηση έχει καθώς η πίεση μεγαλώνει (Crawford et al. 1963).



Σχήμα 27: Διαλυτότητα CO₂ στο πετρέλαιο

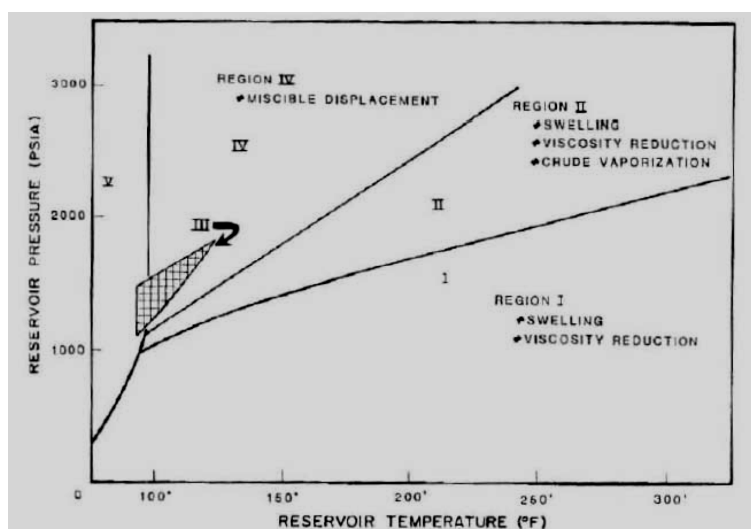
Ως αποτέλεσμα της διάλυσης του CO₂ στο αργό πετρέλαιο είναι η αύξηση του όγκου του πετρελαίου από 10 έως και 60%. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο στα ελαφριά πετρέλαια και οδηγεί σε χαμηλότερο κορεσμό (Holm, 1987).

Η διάλυση του CO₂ στο αργό πετρέλαιο έχει επίσης ως αποτέλεσμα τη μείωση του ιξώδους του πετρελαίου. Οι υπολογισμοί έδειξαν ότι αυτή η μείωση του ιξώδους είναι ο κύριος μηχανισμός για την μέθοδο EOR. Επιπλέον, εργαστηριακά πειράματα δείχνουν ότι, για οποιαδήποτε δεδομένη πίεση κορεσμού, η μείωση του ιξώδους είναι σχετικά μεγαλύτερη για πετρέλαια με υψηλότερο αρχικό ιξώδες (Klins and Bardon, 1991).

5.5.2 Μηχανισμοί εκτόπισης του πετρελαίου από το εισπνεζόμενο CO₂

Οι μηχανισμοί εκτόπισης του πετρελαίου από το CO₂ διαμέσου ενός πορώδους μέσου βασίζονται στην ογκομετρική συμπεριφορά του συστήματος CO₂ – πετρελαίου, η οποία εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τη θερμοκρασία του ταμιευτήρα, την πίεση και τη σύσταση του πετρελαίου, όπως προαναφέρθηκε. Οι μηχανισμοί εκτόπισης ή και παραγωγής πετρελαίου συνήθως συγκεντρώνονται σε μία εκ των πέντε περιοχών που απεικονίζονται στο Σχήμα 28, όπως διαμορφώθηκε από τον Klins (1984). Πρέπει να σημειωθεί ότι οι καμπύλες που διαχωρίζουν τις επιμέρους περιοχές είναι ενδεικτικές και ενδεχομένως να παρουσιάζουν κάποιες διαφοροποιήσεις ανάλογα με τον τύπο του πετρελαίου.

Στην περιοχή I (region I) που πρακτικά καλύπτει τις εφαρμογές σε χαμηλές πιέσεις, το εισπνεζόμενο CO₂ επιτυγχάνει τη διόγκωση του πετρελαίου, μειώνει το ιξώδες του και συνεισφέρει στη δημιουργία ενός εσωτερικού μηχανισμού «οδήγησης» της παραγωγής βασισμένου στο διαλυμένο αέριο (solution gas drive). Η διόγκωση του πετρελαίου είναι εξαιρετικά σημαντική, καθώς ο όγκος του πετρελαίου που παραμένει στον ταμιευτήρα μετά την πλημμύριση (flooding) με CO₂ είναι αντιστρόφως ανάλογος του συντελεστή διόγκωσης αυτού (swelling factor). Η μείωση του ιξώδους επιτρέπει την καλύτερη ροή του πετρελαίου. Όσον αφορά στο μηχανισμό solution gas drive, πρόκειται ουσιαστικά για το αέριο, το οποίο κατά τη φάση της εισπνοής διαλύεται στην υγρή φάση, ενώ μετά την παύση της πλημμύρισης, επανεμφανίζεται ως αέριο, ωθώντας το πετρέλαιο προς τις παραγωγικές γεωτρήσεις.



Σχήμα 28: Επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης του ταμιευτήρα στους μηχανισμούς εκτόπισης του πετρελαίου από το CO₂ (Klins, 1984)

Στην περιοχή II (region II), η οποία οριοθετείται σε υψηλότερες πιέσεις από την περιοχή I αλλά χαμηλότερες από την περιοχή IV, εμφανίζονται επιπρόσθετοι μηχανισμοί παραγωγής πετρελαίου. Σε αυτή την περιοχή διατηρούνται υψηλότερες πιέσεις, πραγματοποιείται διόγκωση του πετρελαίου, μείωση του ιξώδους του, ενώ υδρογονάνθρακες δύναται πλέον να εμφανιστούν στην αέρια φάση.

Στην περιοχή III (region III) όπου παρατηρούνται εφαρμογές κατά τις οποίες διατηρούνται ενδιάμεσες τιμές πιέσεων και χαμηλές θερμοκρασίες, το ρεύμα CO₂ αφαιρεί (stripping) τους ελαφρούς υδρογονάνθρακες από το πετρέλαιο, δημιουργώντας υγρά μίγματα πλούσια σε CO₂, τα οποία θεωρούνται ότι μπορούν να εξάγουν στη συνέχεια περισσότερο και πιο βαρύ πετρέλαιο σε σχέση με τα αντίστοιχα αέρια ομόλογά του που διαμορφώνονται στην περιοχή II.

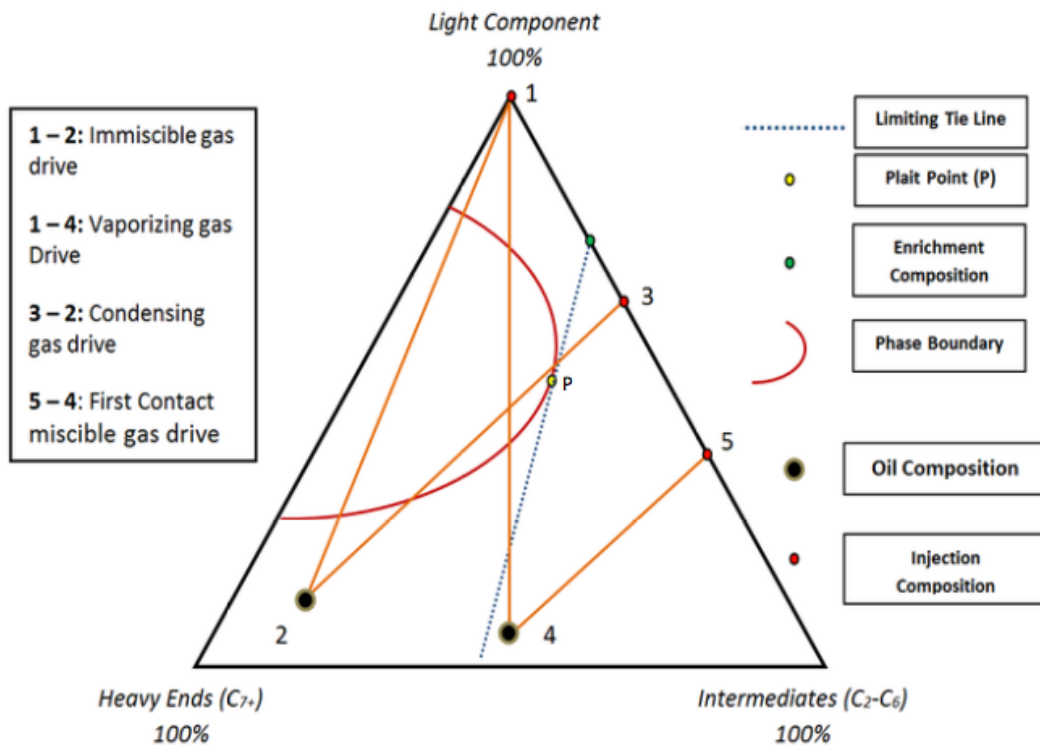
Η περιοχή IV (region IV) θεωρείται η πιο σημαντική καθώς σε αυτή το CO₂, αεριοποιεί ή αφαιρεί ένα μεγάλο ποσοστό υδρογονανθράκων από το πετρέλαιο τόσο γρήγορα ώστε να δημιουργείται αναμιξιμότητα δια πολλαπλών επαφών (multiple-contact miscibility) σε ένα πολύ μικρό χρονικό διάστημα και κατά μήκος ενός μικρού τμήματος του ταμιευτήρα.

5.6 Εισπίεση CO₂ σε Συνθήκες Αναμιξιμότητας (Miscible Displacement)

Η εισπίεση αερίου σε αναμίξιμες συνθήκες έχει εφαρμοστεί ευρέως σε πολλούς ταμιευτήρες. Η πίεση του ταμιευτήρα πρέπει να είναι αρκετά υψηλή ώστε να επιτρέπει την αναμιξιμότητα πολλαπλών επαφών του εισπιεζόμενου ρευστού με το πετρελαϊκό μίγμα. Η πίεση ταμιευτήρα, σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, χαμηλότερη από την MMP θα είχε σαν αποτέλεσμα τη μη αναμίξιμη έγχυση αερίου και κατά συνέπεια την μικρότερη ανάκτηση πετρελαίου (Poettmann et al., 1992).

Ένα τριγωνικό διάγραμμα χρησιμοποιείται για την απεικόνιση της αναμιξιμότητας και της συμπεριφοράς των φάσεων σε ένα σύστημα τριών ψευδο-συστατικών σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία. Τα σημεία του τριαδικού διαγράμματος αντιπροσωπεύουν το 100% ενός δεδομένου συστατικού, το κορυφαίο σημείο είναι συνήθως το υγρό εισπίεσης (CO₂, Άζωτο, Μεθάνιο κ.λπ.). Τα άλλα δύο σημεία αντιπροσωπεύουν τα ενδιάμεσα συστατικά C₂-C₆ και τα βαριά συστατικά C₇₊ αντίστοιχα. Η καμπύλη εντός του τριγωνικού διαγράμματος περιγράφει την περιοχή ή το όριο δύο φάσεων με τη καμπύλη του σημείου φυσαλίδας και τη καμπύλη του σημείου δρόσου να συναντώνται στο σημείο πλεύσης (P-Plait point) ή κρίσιμο σημείο. Η διακεκομμένη γραμμή που είναι εφαπτόμενη στο κρίσιμο σημείο θέτει

την προϋπόθεση για την ελάχιστη σύσταση εμπλουτισμού (Mihcakan 1993). Η τοποθέτηση των διαφόρων σημείων που συνθέτουν το τριαδικό διάγραμμα και τη σύσταση του πετρελαίου καθορίζει τη μορφή με την οποία θα πραγματοποιηθεί η ανάμιξη (βλ. Σχήμα 29).

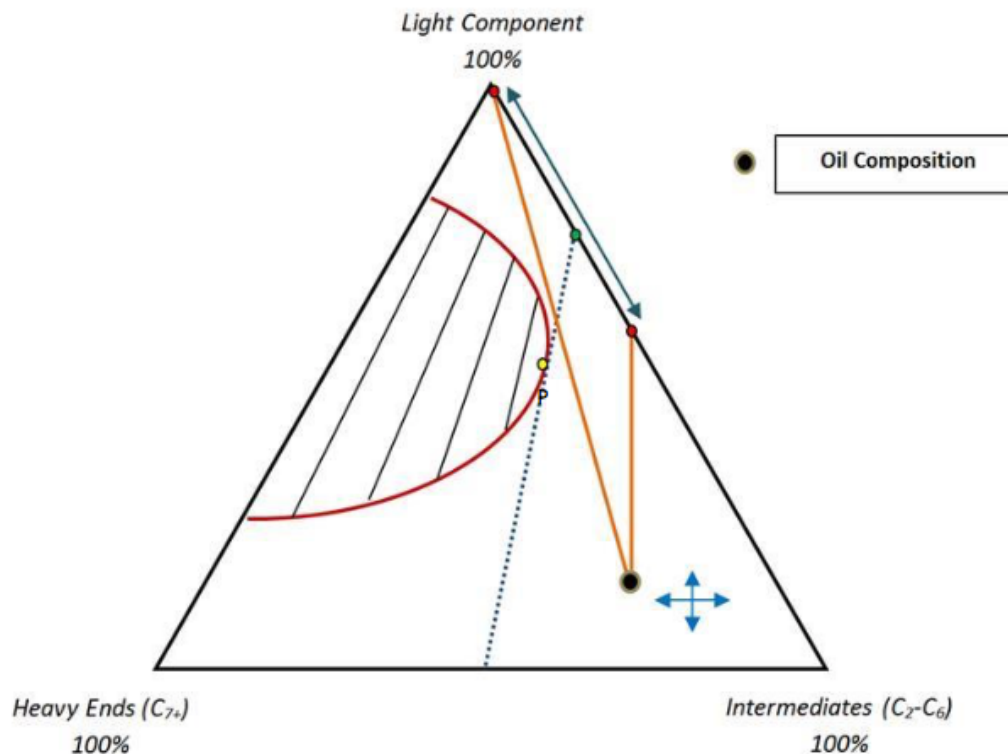


Σχήμα 29: Τυπική απεικόνιση τριγωνικού διαγράμματος.

5.6.1 Αναμιξιμότητα με την πρώτη επαφή (First Contact Miscibility)

Όταν ένα εισπνεζόμενο ρευστό γίνεται στιγμιαία αναμίξιμο με το ρευστό του ταμειυτήρα, το εισπνεζόμενο ρευστό λέγεται ότι είναι «αναμίξιμο με την πρώτη επαφή» (First Contact Miscibility) με το ρευστό του ταμειυτήρα στις συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (Mihcakan et al., 1993). Η σύσταση του ρευστού του ταμειυτήρα πρέπει να τοποθετηθεί κατά τέτοιο τρόπο στη δεξιά πλευρά της περιοριστικής γραμμής σύνδεσης, ώστε να επιτρέπει να διέρχεται μια ευθεία γραμμή από το εισπνεζόμενο ρευστό στο πετρέλαιο του ταμειυτήρα χωρίς να αγγίζει ή να διασχίζει το όριο φάσης εντός του τριμερούς διαγράμματος. Το εισπνεζόμενο ρευστό είναι ως επί το πλείστον καθαρό συστατικό ή έχει πολύ υψηλή εκατοστιαία (95-100%) καθαρότητα της δεδομένης ουσίας. Η

αναμίξιμη με την πρώτη επαφή μπορεί ακόμη να επιτευχθεί με την μεγαλύτερη ποσότητα ενδιάμεσων συστατικών στο εισπνεζόμενο ρευστό όπως φαίνεται στο Σχήμα 30.

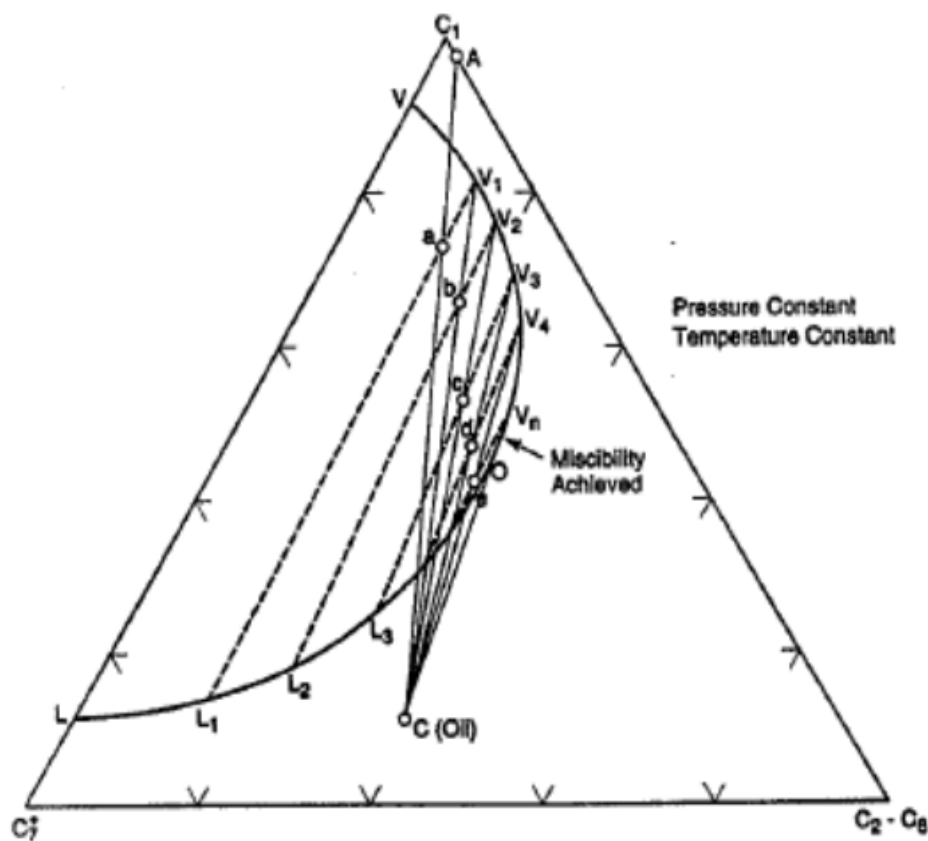


Σχήμα 30: Σχηματική απεικόνιση της ανάμιξης με την πρώτη επαφή.

5.6.2 Αναμιξιμότητα δια πολλαπλών επαφών (Multiple Contact Miscibility)

Η αναμιξιμότητα δια πολλαπλών επαφών μπορεί να λάβει χώρα με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς, είτε με εξάτμιση (που περιγράφει την αεριοποίηση υδρογονανθράκων και τη δημιουργία μηχανισμού «οδήγησης» της παραγωγής δια του προκύπτοντος αέριου μετώπου) είτε με συμπύκνωση (όταν κυριαρχεί ως μηχανισμός η μεταφορά CO₂ στην υγρή πετρελαϊκή φάση) (Bui 2010). Η αναμιξιμότητα δια πολλαπλών επαφών με εξάτμιση λαμβάνει χώρα όταν η σύνθεση του ρευστού εισπίεσης είναι μεταξύ του καθαρού συστατικού και την σύσταση που τίθεται από την περιοριστική γραμμή

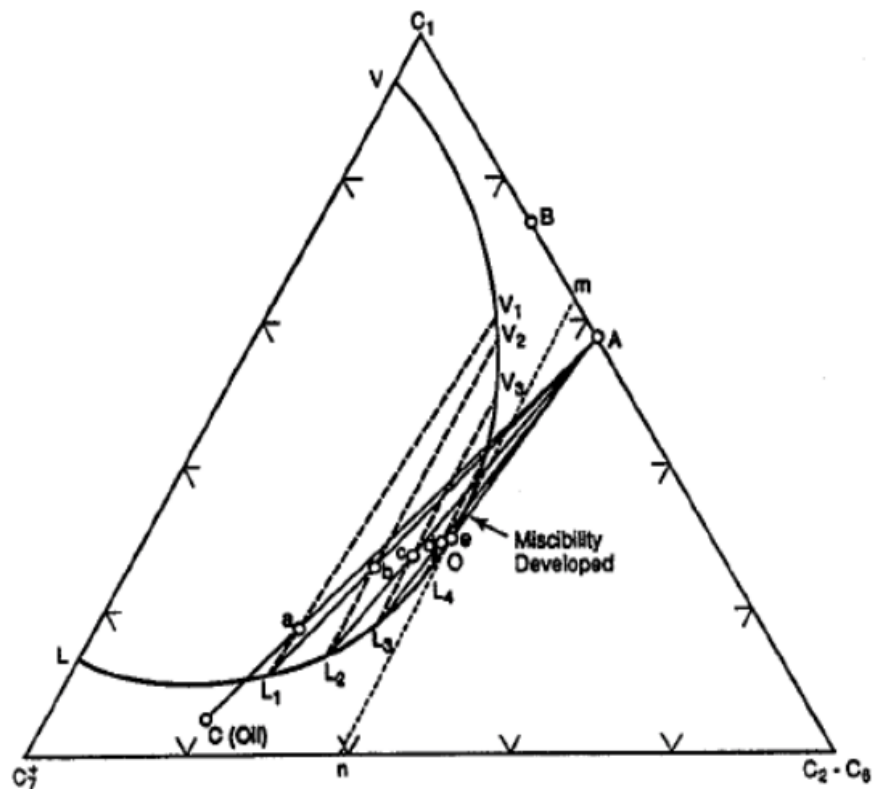
σύνδεσης (Σχήμα 31). Το εισπνεζόμενο ρευστό είναι ως επί το πλείστον CO_2 και μπορεί να περιέχει επίσης μικρές ποσότητες ενδιάμεσων συστατικών. Η σύσταση του πετρελαίου πρέπει να είναι στη δεξιά πλευρά από την περιοριστική γραμμή σύνδεσης. Καθώς το εισπνεζόμενο ρευστό έρχεται σε επαφή με το ρευστό του ταμειυτήρα, σχηματίζονται πολλαπλές φάσεις, αλλά καθώς η εκτόπιση συνεχίζεται με συνεχή επαφή, σχηματίζεται τελικά μία μόνο φάση και επιτυγχάνεται αναμιξιμότητα. Κυρίως τα ελαφριά και ενδιάμεσα συστατικά του πετρελαίου, εξατμίζονται στο εισπνεζόμενο ρευστό καθώς κινείται διαμέσου αυτού. Αυτό εμπλουτίζει το καθαρό ρευστό εισπίεσης, με αποτέλεσμα το υγρό να γίνει βαρύτερο με τα εξατμισμένα συστατικά του πετρελαίου μέχρι να επιτευχθεί ανάμιξη. Η αναμιξιμότητα μέσω της εξάτμισης (vaporizing gas drive) τυπικά αναπτύσσεται στο μπροστινό μέτωπο της ζώνης ανάμιξης και ονομάζεται "πρόσθια επαφή" (forward contact miscibility) (Sritvastava and Huang 1998).



Σχήμα 31 : Επίτευξη αναμιξιμότητας με εξάτμιση (vaporizing gas drive).

Στην αναμιξιμότητα δια πολλαπλών επαφών με συμπύκνωση, το εισπνεζόμενο ρευστό θα πρέπει να έχει μεγαλύτερη ποσότητα ενδιάμεσων συστατικών και βρίσκεται συνήθως στη δεξιά πλευρά του σημείου σύνθεσης εμπλουτισμού. Η σύσταση του ρευστού

του ταμειυτήρα πρέπει να τοποθετείται κάπου στην αριστερή πλευρά από την περιοριστική γραμμή σύνδεσης, όπως φαίνεται στην Σχήμα 32. Τα ενδιαμέσα συστατικά μέσα στο εισπνεζόμενο ρευστό συμπυκνώνονται στο πετρέλαιο. Υπό κατάλληλες συνθήκες η σύσταση του πετρελαίου θα διαμορφωθεί έτσι ώστε να γίνει αναμίξιμο με επιπρόσθετη ποσότητα εισπνεζόμενου ρευστού. Ως διαδικασία μοιάζει με αυτή του vaporizing gas drive μόνο που σε αυτή την περίπτωση, το μέρος της αέριας φάσης προχωρεί αφήνοντας την ακίνητη υγρή φάση να αναμιχθεί με επιπλέον εισπνεζόμενο αέριο. Η αναμιξιμότητα σε μια κλασική διαδικασία συμπύκνωσης (condensing gas drive) συνήθως συμβαίνει στο άκρο της καμπύλης κοντά στο κρίσιμο σημείο.



Σχήμα 32 : Επίτευξη αναμιξιμότητας με συμπύκνωση (condensing gas drive).

5.7 Εισπίεση CO₂ σε συνθήκες μερικής αναμιξιμότητας (Near Miscibility)

Όταν η πίεση αναμιξιμότητας δεν μπορεί να επιτευχθεί ή αποτύχει να διατηρηθεί λόγω τεχνικών ή οικονομικών παραγόντων, το εισπνεζόμενο CO₂ είναι σχεδόν αναμίξιμο ή μερικώς αναμίξιμο (near miscibility or near miscible displacement) με το πετρελαϊκό μίγμα. Ως φαινόμενο οριοθετείτε μεταξύ της μη αναμιξιμότητας (immiscibility) και της αναμιξιμότητας. Ωστόσο ως διεργασία μελετάται πλέον έντονα και ειδικά στις περιπτώσεις που αναφέρθηκαν αρχικά δεδομένου ότι η ποσότητα του CO₂ που απαιτείται θα είναι μικρότερη από την περίπτωση της αναμιξιμότητας επιτυγχάνοντας χαμηλότερες ανακτήσεις πετρελαίου, αλλά τέτοιες που να κάνουν το έργο οικονομικά ελκυστικό (Klins and Bardon, 1991).

5.8 Εισπίεση CO₂ σε συνθήκες μη αναμιξιμότητας (Immiscible Displacement)

Όταν δεν υπάρχει η επαρκής πίεση στον ταμειυτήρα ή η σύσταση του πετρελαίου του ταμειυτήρα δεν είναι ευνοϊκή, το εγχυμένο CO₂ είναι μη αναμίξιμο με το ρευστό του ταμειυτήρα. Ακόμη και αν δεν είναι δυνατή η ανάμιξη, υψηλό ποσοστό ανάκτησης μπορεί να επιτευχθεί κυρίως λόγω:

- Το πετρέλαιο διογκώνεται λόγω του κορεσμού του σε CO₂
- Το ιξώδες μειώνεται
- Της συμβολής του ελεύθερου αερίου στην παραγωγή (Solution gas drive)

5.9 Ελάχιστη Πίεση Αναμιξιμότητας (Minimum Miscibility Pressure, MMP)

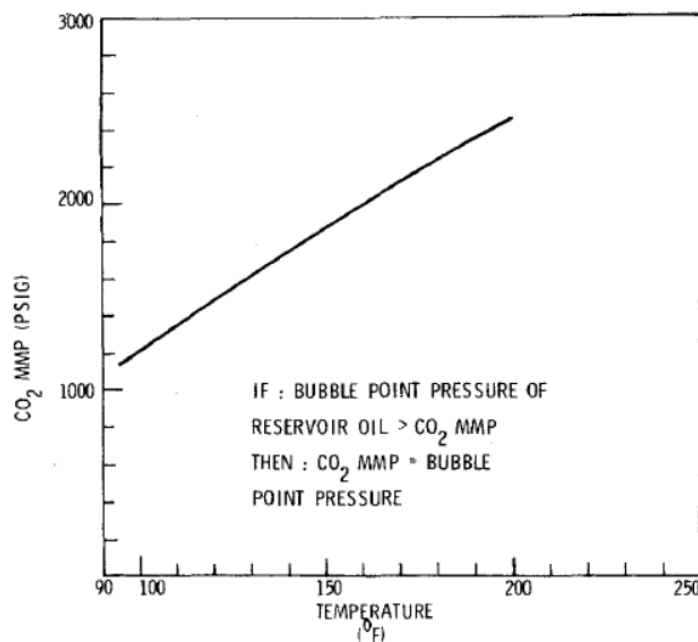
Η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας (MMP-Minimum Miscibility Pressure) είναι η ελάχιστη πίεση στην οποία το αέριο εισπίεσης και το ρευστό του ταμειυτήρα μπορούν να αναμειχθούν και να γίνουν μία φάση. Πάνω από την MMP, οι διεπιφανειακές τάσεις μεταξύ του ρευστού του ταμειυτήρα και του εισπνεζόμενου αερίου είναι πολύ μικρές έως και αμελητέες. Ως εκ τούτου, η MMP είναι σημαντική σχεδιαστική παράμετρος για την επιλογή των υποψηφίων κοιτασμάτων και τον έλεγχο της διεργασίας. Τυπικά, η ελάχιστη πίεση ανάμιξης του CO₂ είναι μεγαλύτερη από 1.400 psia και επηρεάζεται από την επίδραση πολλών παραγόντων οι οποίοι θα αναλυθούν παρακάτω.

5.9.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας

Η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της σύστασης του ρευστού του ταμιευτήρα. Οι προσμίξεις στο εγχυμένο CO₂ έχουν επίσης αντίκτυπο στην MMP.

Α.Θερμοκρασία του ταμιευτήρα

Η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας του CO₂ εξαρτάται από τη θερμοκρασία, πράγμα που σημαίνει ότι η θερμοκρασία του ταμιευτήρα για μια συγκεκριμένη σύσταση πετρελαίου έχει σημαντική επίδραση στον προσδιορισμό της. Συνήθως, η MMP αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Από την Σχήμα 33, η σχέση της θερμοκρασίας με την MMP φαίνεται να είναι γραμμική. Θα πρέπει να τονιστεί ότι όταν η πίεση του σημείου φυσαλίδας είναι μεγαλύτερη από την MMP για το CO₂ τότε λαμβάνεται σαν νέα MMP η πίεση του σημείου φυσαλίδας (Yellig and Metcalfe, 1980).



Σχήμα 33 : Σχέση θερμοκρασίας – Ελάχιστης Πίεσης Αναμιξιμότητας του CO₂ (Yellig and Metcalfe, 1980).

Β.Σύσταση ρευστού ταμιευτήρα

Η ελάχιστη πίεση ανάμιξης μεταξύ του διοξειδίου του άνθρακα και του ρευστού του ταμιευτήρα αυξάνεται όταν τα πτητικά συστατικά στο πετρέλαιο, όπως το C₁, έχουν υψηλότερο ποσοστό. Τα ενδιάμεσα συστατικά όπως το C₂ - C₄ μέσα στον ταμιευτήρα

μειώνουν την MMP. Επιπλέον, συστατικά υψηλότερου μοριακού βάρους όπως κλάσμα C_{5+} ή C_{7+} έχουν ως αποτέλεσμα να αυξάνουν την MMP (Alston et al., 1985).

Γ.Καθαρότητα του εισπνεζόμενου CO_2

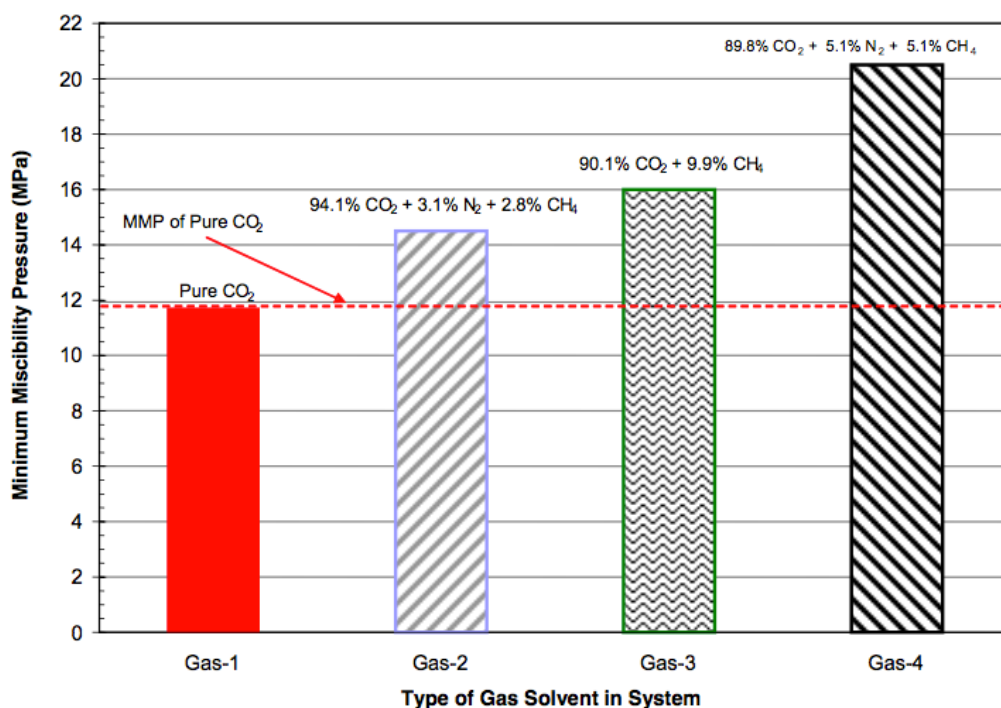
Το καθαρό CO_2 δεν είναι πάντα διαθέσιμο ως αέριο εισπίεσης στη βιομηχανία. Φυσικές πηγές CO_2 και ρεύματα από βιομηχανίες σχεδόν πάντα περιέχουν προσμίξεις. Μια άλλη πιθανή πηγή ακάθαρτου CO_2 είναι το παραγόμενο αέριο από τις παραγωγικές γεωτρήσεις κατά την διάρκεια της διεργασίας εισπίεσης CO_2 . Επειδή ο καθαρισμός αυτού του ρεύματος είναι κοστοβόρος, επαναεισπνέζεται στον ταμιευτήρα ώστε να μειωθεί το κόστος.

Συνήθως, το CO_2 περιέχει σημαντικές ποσότητες αζώτου, υδροθείου και υδρογονανθράκων. Το παραγόμενο αέριο περιέχει μεγάλη ποικιλία συστατικών από μεθάνιο (CH_4), άζωτο, H_2S και ενδιάμεσους υδρογονάνθρακες ($C_2 - C_4$). Η παρουσία αυτών των προσμίξεων μπορεί να επηρεάσει την πίεση που απαιτείται για την επίτευξη αναμίξιμων συνθηκών.

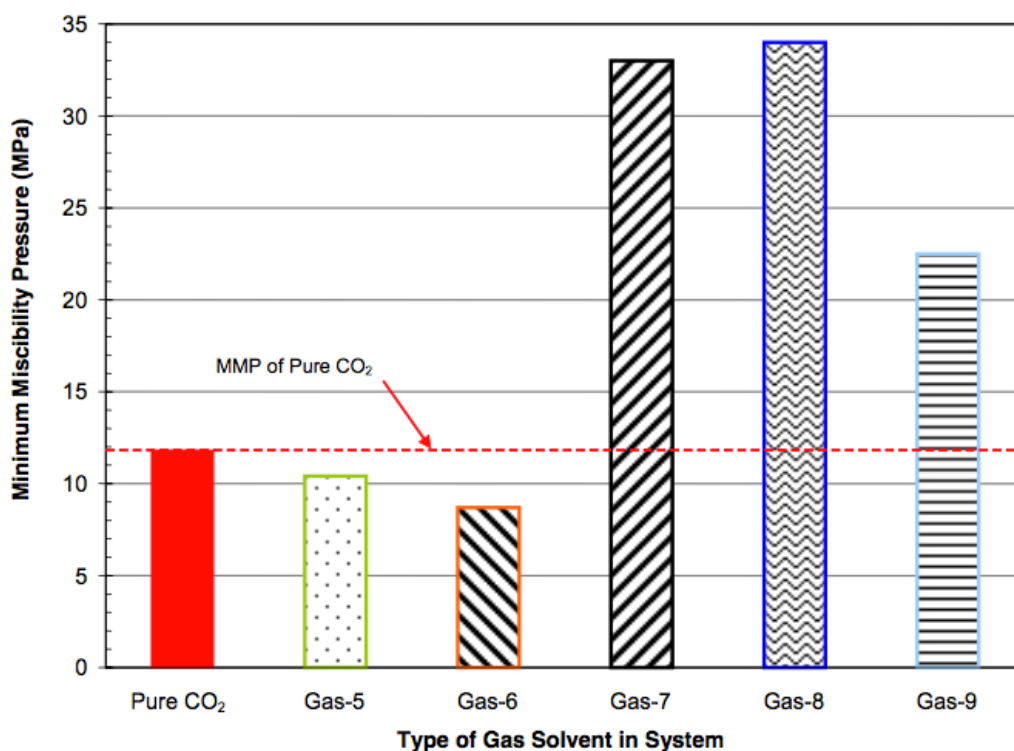
Πολλοί ερευνητές μελέτησαν την επίδραση των προσμίξεων στη MMP και παρείχαν διάφορες συσχετίσεις. Οι Yellig και Metcalfe (1980) διεξήγαγαν μια σειρά από πειράματα λεπτού σωλήνα (slim tube experiments) για να μετρήσουν αυτή την επίδραση. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι το CO_2 που έχει επιμολυνθεί από C_1 ή N_2 έχει αρνητική επίδραση στη MMP, δηλαδή την αυξάνει. Αντίθετα, η προσθήκη των C_2-C_4 και H_2S έχει αποδειχθεί ότι έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της MMP. Οι Zhang et al διεξήγαγαν πειράματα για την MMP χρησιμοποιώντας τη διάταξη αναδυόμενης φυσαλίδας (Rising Bubble Apparatus) για ελαφρύ πετρέλαιο αναμεμειγμένο με καθαρό ή μη-καθαρό CO_2 . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όταν το CO_2 επιμολυνθεί με 10% CH_4 και / ή N_2 , η MMP θα μπορούσε να αυξηθεί έως και 70% (Zhang et al, 2004). Το CO_2 που περιέχει 37% C_3H_8 θα μπορούσε να μειώσει την MMP κατά 45%. Οι επιδράσεις διαφόρων προσμίξεων με το CO_2 , στην MMP φαίνονται στις ακόλουθες εικόνες. Οι συνθέσεις αερίων παρατίθενται στον Πίνακα 11.

Πίνακας 11: Διάφορες συστάσεις εισπνεζόμενων αερίων (Zhang et al., 2004)

Αέριο	Σύσταση
Gas 1	Καθαρό CO ₂
Gas 2	94.1%CO ₂ + 3.1%N ₂ + 2.8% CH ₄
Gas 3	90.1%CO ₂ + 9.9% CH ₄
Gas 4	89.8%CO ₂ + 5.1%N ₂ + 5.1% CH ₄
Gas 5	70%CO ₂ + 30% H ₂ S
Gas 6	70%CO ₂ + 30% SO ₂
Gas 7	85%CO ₂ + 15% N ₂
Gas 8	65%CO ₂ + 15%N ₂ + 20% SO ₂
Gas 9	80%CO ₂ + 5%N ₂ + 5% CH ₄ + 10%SO ₂



Σχήμα 34: Επίδραση των προσμίξεων στο εισπνεζόμενο CO₂ στην MMP για το Weyburn Reservoir Fluid στους 59 °C (Zhang et al., 2004).



Σχήμα 35: Επίδραση των προσμίξεων στο εισπνεζόμενο CO₂ στην MMP για το Steelman Stock Tank Oil στους 61 °C (Zhang et al., 2004).

5.9.2 Προσδιορισμός της Ελάχιστης Πίεσης Αναμιξιμότητας.

Για τον προσδιορισμό της τιμής της MMP, υπάρχουν διάφορες μεθοδολογίες στη βιβλιογραφία. Αποτελούν πρακτικά τεχνικές εκτόπισης, χωρίς ωστόσο να υπάρχει κάποια πρότυπη τεχνική που να σχετίζεται με τον προσδιορισμό της τιμής της MMP. Μάλιστα ως τεχνικές μπορούν να παράγουν διαφορετικά αποτελέσματα. Διακρίνονται σε πειραματικές, υπολογιστικές μεθόδους αλλά και συσχετίσεις (correlations) που έχουν αναπτυχθεί από διάφορους ερευνητές.

A. Πειραματικές μέθοδοι

Οι πειραματικές μέθοδοι αποτελούν τεχνικές εκτόπισης που πραγματοποιούνται σε οριζόντιους ή κάθετους πειραματικούς πυρήνες (σωλήνες), ποικίλων διαμέτρων και με χρήση διαφόρων μέσων πλήρωσης. Μία μέθοδος αποτελεί το πείραμα λεπτού σωλήνα (Slim tube experiment), η οποία αποτελεί και τη μοναδική τεχνική προσδιορισμού MMP η οποία είναι γενικά αποδεκτή από την πετρελαϊκή βιομηχανία. Ο λεπτός σωλήνας του

πειράματος που αποτελεί ένα μονοδιάστατο μοντέλο ταμιευτήρα, είναι ένας μικρής διαμέτρου σωλήνας με μήκος από 5 ως 40μ., πληρωμένος με άμμο ή υαλοσφαιρίδια. Οι συνθήκες αναμιξιμότητας καθορίζονται πραγματοποιώντας την εκτόπιση σε διάφορες πιέσεις ή επίπεδα εμπλουτισμένου αερίου παρακολουθώντας την προκύπτουσα ανάκτηση πετρελαίου. Αυτό επίσης μπορεί να βοηθηθεί με την οπτική παρατήρηση της ροής στην έξοδο του σωλήνα. Η επίτευξη της αναμιξιμότητας αναμένεται να συνοδεύεται από μία βαθμιαία αλλαγή του χρώματος του ρέοντος ρευστού. Επομένως αν παρατηρείται διφασική ροή αυτή είναι και ένδειξη μη αναμίξιμης εκτόπισης. Η εκτόπιση συνήθως τερματίζεται με την εισπίεση όγκου αερίου ίσου με το 1,2 του όγκου των πόρων (PV). Η ανάκτηση σε αυτό το σημείο αναφέρεται ως τελική ανάκτηση. Ο χρόνος που απαιτείται για την πραγματοποίηση ενός τέτοιου πειράματος εκτιμάται περίπου στις δύο εβδομάδες.

Άλλη επίσης πειραματική μέθοδο αποτελεί η διάταξη της αναδυόμενης φυσαλίδας (Rising bubble apparatus) που αποτελεί μια χρήσιμη τεχνική κατά την οποία γίνεται οπτική παρακολούθηση του εισπνεζόμενου ρευστού καθώς αυτό εισέρχεται και ανέρχεται στη στήλη του πετρελαίου σε συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία και ανάλογα με το είδος και τη δημιουργία φυσαλίδας. Ως μέθοδος είναι πιο γρήγορη σε σχέση με τη μέθοδο του λεπτού σωλήνα, αλλά η εμπειρία του ανθρώπινου παράγοντα (χειριστή) έχει βαρύνουσα σημασία.

B. Συσχετίσεις (Correlations) υπολογισμού της MMP

Οι περισσότερες συσχετίσεις που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της MMP αναπτύχθηκαν από αναλύσεις παλινδρόμησης πειραματικών δεδομένων (Alston et al., 1985). Οι συσχετίσεις συνήθως απαιτούν λίγες παραμέτρους εισόδου, συμπεριλαμβανομένων των ιδιοτήτων του ρευστού του ταμιευτήρα, των ιδιοτήτων του υγρού εισπίεσης ή και των δύο, καθιστώντας τους ως έναν γρήγορο και εύκολο τρόπο για τον υπολογισμό της MMP. Αυτές οι εμπειρικές εξισώσεις είναι αξιόπιστες για μια αρχική εκτίμηση της MMP, όμως δεν θα πρέπει να βασίζεται το αποτέλεσμα εξολοκλήρου σε αυτές (Farzad et al., 2012). Παρακάτω δίνονται οι βασικότερες συσχετίσεις οι οποίες προκύπτουν από την βιβλιογραφία και θα χρησιμοποιηθούν για να γίνει σύγκριση με το αποτέλεσμα της προσομοίωσης.

α) Alston (1985)

Η MMP για καθαρό CO₂ είναι:

$$MMP_{CO_2} = 0.000878 \cdot T^{1.06} \cdot M_{C_{5+}}^{1.78} \left[\frac{X_{vol}}{X_{int}} \right]^{0.136}$$

Όπου,

T_{cm} = η μέση ψευδοκρίσιμη θερμοκρασία του μίγματος, °F [K]

$MW_{C_{5+}}$ = το μοριακό βάρος του ψευδοσυστατικού C_{5+}

X_{vol} = η σύσταση κατά mol των πτητικών συστατικών του πετρελαίου (C_1, N_2)

X_{int} = η σύσταση των ενδιάμεσων συστατικών στο μίγμα (C_2-C_4 και H_2S)

Περιορισμός

- Αν η $MMP < P_B$ τότε η πίεση κορεσμού είναι η MMP

β) Cronquist (1978)

$$MMP = 16T^{0.744+0.0011MW_{C_{5+}}+0.0015X_{vol}}$$

Όπου,

X_{vol} = η σύσταση κατά mol των πτητικών συστατικών του πετρελαίου (C_1, N_2)

$MW_{C_{5+}}$ = το μοριακό βάρος του ψευδοσυστατικού C_{5+}

T = Η θερμοκρασία του ταμιευτήρα °F

Περιορισμοί

- Η πυκνότητα του πετρελαίου να είναι μεταξύ 23.7 °API και 44 °API
- Η θερμοκρασία του ταμιευτήρα να είναι μεταξύ 21,67 °C με 120 °C

γ) Yuan (2004), SPE 89359

$$MMP_{pure} = a_1 + a_2 M_{C_{7+}} + a_3 P_{C_{2-6}} + \left(a_4 + a_5 M_{C_{7+}} + a_6 \frac{P_{C_{2-6}}}{M_{C_{7+}}^2} \right) T + \left(a_7 + a_8 M_{C_{7+}} + a_9 M_{C_{7+}}^2 + a_{10} P_{C_{2-6}} \right) T^2$$

όπου,

MW_{C7+} = το μοριακό βάρος του ψευδοσυστατικού C_{7+}

$\alpha_1-\alpha_{10}$ = σταθερές που προέκυψαν από παλινδρόμηση

P_{C2-6} = το άθροισμα της σύστασης των συστατικών C_2-C_6

T = Η θερμοκρασία του ταμιευτήρα $^{\circ}F$

Περιορισμοί

- Το MW_{C7+} να είναι μεταξύ 140 και 245
- Το P_{C2-6} να είναι μεταξύ 11,3 και 40,3%
- Η θερμοκρασία του ταμιευτήρα να είναι μεταξύ $120^{\circ}F$ με $300^{\circ}C$

(Yuan *et al.*, 2004)

δ) Lee (1979)

$$MMP = 7.3942 \times 10^b,$$

Όπου

$$b = 2.772 - \frac{1519}{(492 + 1.8T_R)}$$

Γ. Υπολογιστικές Μέθοδοι

Οι υπολογιστικές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια κυρίως λόγω των μειονεκτημάτων που παρουσιάζουν οι πειραματικές μέθοδοι και που εντοπίζονται κυρίως στο κόστος και στο χρόνο που απαιτείται για την εκτέλεσή τους. Οι υπολογιστικές μέθοδοι βασίζονται στη χρήση καταστατικών εξισώσεων και στη θεωρητική παραδοχή ότι η συμπεριφορά φάσεων των ρευστών μπορεί να περιγραφεί επακριβώς με τη χρήση μίας ρυθμισμένης καταστατικής εξίσωσης (tuned equation of state, EOS). Η χρήση τους ουσιαστικά είναι υποκατάστατο της πειραματικής διαδικασίας μέτρησης της MMP και η κάθε μία από αυτές παρουσιάζει διάφορες αδυναμίες, καθιστώντας πολλές φορές δύσκολη τη χρήση τους για την εξαγωγή ενός ασφαλούς αποτελέσματος. Τέτοιες υπολογιστικές μέθοδοι είναι η προσομοίωση της πειραματικής διαδικασίας λεπτού σωλήνα, αναλυτικές και πολύπλοκες μαθηματικές μεθοδολογίες (method of characteristics, mocs) που σε υπολογιστικό επίπεδο προσπαθούν να βοηθήσουν στην κατανόηση των φαινομένων κατά την εκτόπιση με αέριο αλλά και μοντέλα κελιών ανάμιξης πολλαπλών επαφών όπου σε σειρά εικονικών κελιών πραγματοποιούνται υπολογισμοί ισορροπίας φάσεων από επαναλαμβανόμενες επαφές εισπιεζόμενου αερίου με πετρέλαιο.

6. Προσομοίωση Διεργασιών Δέσμευσης του CO₂ και Μελέτη Συνθηκών Λειτουργίας

Στο κεφάλαιο αυτό θα πραγματοποιηθεί αναλυτική περιγραφή των διαγραμμάτων ροής των προτεινόμενων μεθόδων δέσμευσης του CO₂, θα δοθούν αναλυτικά τα χαρακτηριστικά λειτουργίας των επιμέρους τμημάτων και τέλος θα γίνει μια παραμετρική ανάλυση βασικών συνθηκών λειτουργίας.

6.1 Προσομοίωση Μονάδας Παραγωγής Ηλεκτρικής Ενέργειας με Καύση Φυσικού Αερίου (Τυπική Μονάδα).

6.1.1 Διάγραμμα ροής – Περιγραφή Λειτουργίας

Με σκοπό την προσομοίωση της μονάδας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση φυσικού αερίου, ελήφθησαν δεδομένα βιβλιογραφίας από πραγματικές μονάδες όπου στόχο αποτέλεσε η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας τόσο από καύση φυσικού αερίου (με χρήση αεριοτουρμπίνας) όσο και από ατμό υψηλής πίεσης (με χρήση ατμοτουρμπίνας) που παράγεται από τα θερμά απαέρια. Ειδικότερα, η συγκεκριμένη μονάδα κατά την τυπική της λειτουργία περιλαμβάνει μέγιστη παραγόμενη ισχύ ίση με 400MW μέσω αεριοτουρμπίνας και ατμοτουρμπίνας. Όπως προαναφέρθηκε, το είδος του καυσίμου που χρησιμοποιείται είναι φυσικό αέριο με προδιαγραφές που δίνονται στον Πίνακα 12. Η καύση του φυσικού αερίου με τον εισερχόμενο αέρα προκαλούν την παραγωγή αερίων (βρίσκονται σε υψηλή πίεση) και φυσικά την εν γένει παραγωγή ισχύος σε αεριοτουρμπίνα. Εν συνεχεία, το ρεύμα των απαερίων (οι συνθήκες παρουσιάζονται στον Πίνακα 13) οδηγείται προς εκμετάλλευση της υψηλής θερμότητας για την παραγωγή HP (high pressure) ατμού (315-320°C, 80bar) που οδηγείται σε ατμοτουρμπίνα.

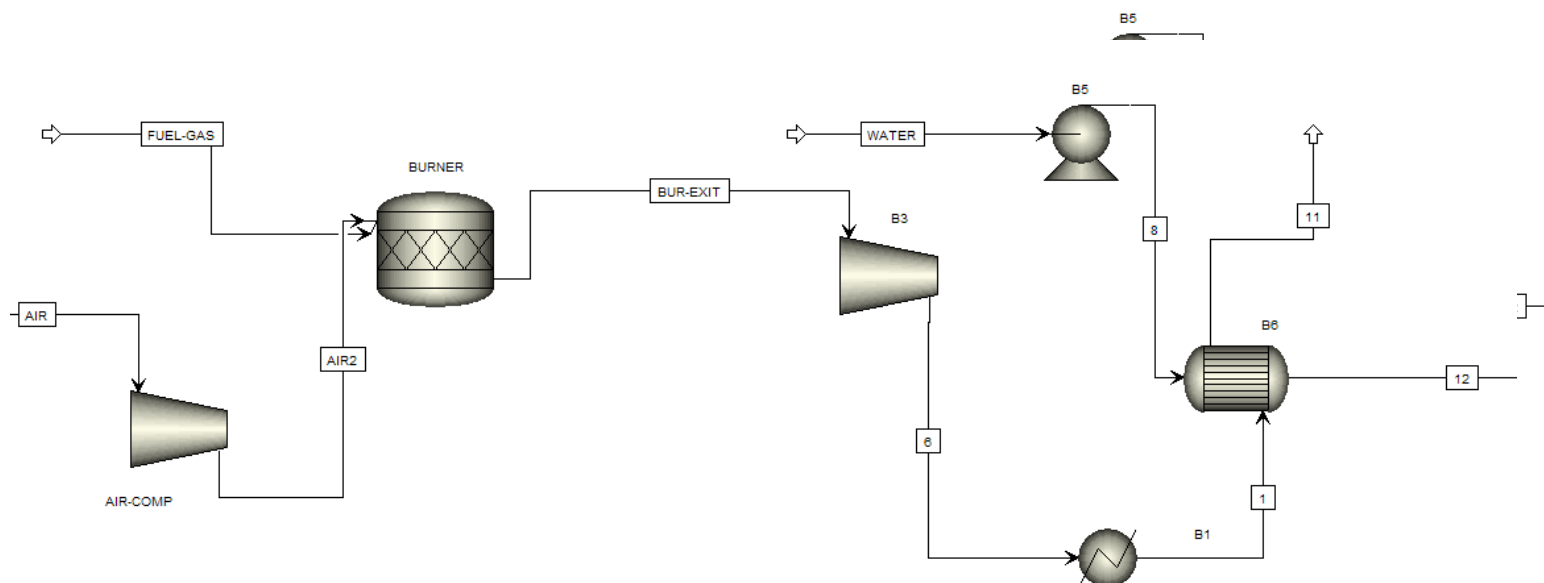
Πίνακας 12 : Σύσταση και Χαρακτηριστικά εισόδου καυσίμου.

Αέριο	Σύσταση
CH ₄	97.9%
N ₂ , CO ₂ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₄ / C ₅ , C ₄ / C ₅	2.1%
Συνολική ροή	14kg/s (0.855kmol/s)
Θερμοκρασία/Πίεση Εισόδου	185°C/32bar

Πίνακας 13: Σύσταση και χαρακτηριστικά εξόδου απαερίων

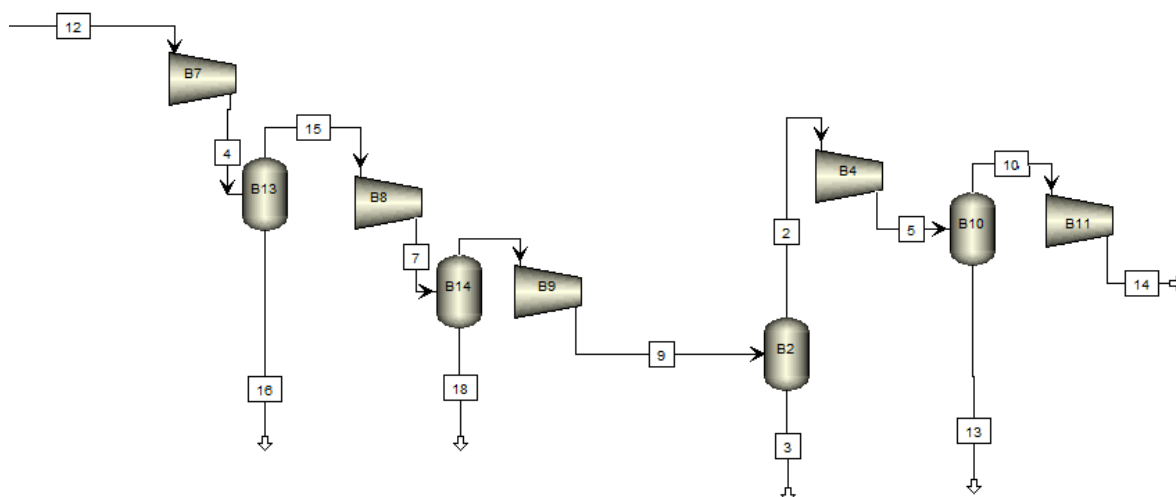
Αέριο	Σύσταση
CO ₂	3.74%
N ₂	74.39%
H ₂ O	8.42%
O ₂	12.56%
Ar	0.89%
Συνολική ροή	675kg/s (23.78 kmol/s)
Θερμοκρασία	600°C

Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε η προσομοίωση της μονάδας με την χρήση του προγράμματος ASPEN PLUS σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Το ολοκληρωμένο διάγραμμα ροής βρίσκεται στα Παραρτήματα (Σχήμα Π1). Κύριος σκοπός αυτής της προσομοίωσης είναι η επιβεβαίωση της ορθότητας των διαθέσιμων στοιχείων. Όπως παρατηρείται (Σχήμα 36), στο διάγραμμα ροής της μονάδας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση φυσικού αερίου και ειδικότερα στον καυστήρα **BURNER** εισέρχεται ως είσοδος α) η πραγματική σύσταση, ροή, θερμοκρασία και πίεση του καυσίμου **FUEL-GAS** (Πίνακας 12) καθώς και β) αέρας σύστασης 21% O₂ και 79% N₂ μετά από την συμπίεσή του από το 1 bar στα 32 bar μέσω του **AIR-COMP**. Η απαιτούμενη ποσότητα αέρα υπολογίστηκε έτσι ώστε ο στοιχειομετρικός λόγος αέρα/CH₄ να είναι ίσος με 2. Το **ρεύμα BUR-EXIT** αποτελείται από τα απαέρια της καύσης, η σύσταση, ροή και θερμοκρασία του οποίου φαίνονται στον Πίνακα 13. Εν συνεχεία, το ρεύμα **BUR-EXIT** οδηγείται στην **αεριοτουρμπίνα B3** όπου παράγεται ηλεκτρική ενέργεια λόγω της εκτόνωσης των απαερίων της καύσης από τα 32 bar στο 1 bar. Το **ρεύμα WATER** που περιέχει νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πίεση 1 bar συμπιέζεται στην **αντλία B5** στα 80 bar. Η κατάθλιψη της αντλίας είναι το **ρεύμα 8**. Στην συνέχεια το **ρεύμα 8** θερμαίνεται στους 480 °C (**ρεύμα 12**) στον **εναλλάκτη θερμότητας B6** με την χρήση του **ρεύματος 1** με σκοπό την παραγωγή ατμού υψηλής πίεσης. Τέλος το **ρεύμα 11** όπου περιέχει τα απαέρια της καύσης απορρίπτεται στην ατμόσφαιρα και περιλαμβάνει 38.02 Kg CO₂/sec. Στα παρακάτω προτεινόμενα διαγράμματα ροής δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα το **ρεύμα 11** αποτελεί την είσοδο του διαγράμματος ροής για δέσμευση με αμίνες, ενώ το ρεύμα 6 αποτελεί την είσοδο του διαγράμματος ροής για δέσμευση με χρήση ροφητικών (πριν την χρήση της ατμοτουρμπίνας).



Σχήμα 36: Καύση μεθανίου και εκμετάλλευση των απαερίων σε αεριοτουρμπίνα.

Για λόγους προσομοίωσης, στην παρούσα μελέτη παράγεται ένα ρεύμα ατμού υψηλής πίεσης (**ρεύμα 12**) το οποίο και εκτονώνεται σε πολλά στάδια ώστε τελικά να προσομοιώνει την λειτουργία μίας συνολικά ατμοτουρμπίνας (Σχήμα 37). Ειδικότερα, το **ρεύμα 12** εκτονώνεται διαδοχικά σε πέντε στάδια και η πίεσή του πέφτει από τα 80 bar στο 1 bar (**ρεύμα 14**). Ενδιάμεσα από τις ατμοτουρμπίνες **B7** έως **B11** είναι τοποθετημένοι διαχωριστές, ώστε να απομακρύνουν από το ρεύμα τυχόν συμπυκνώματα, τα οποία επηρεάζουν αρνητικά την λειτουργία τους.



Σχήμα 37: Προσομοίωση του συστήματος ατμοτουρμπίνων.

Στο σημείο αυτό γίνεται μια σύγκριση μεταξύ των πραγματικών δεδομένων και των δεδομένων που προέκυψαν από την προσημείωση για το ρεύμα εξόδου (**BUR-EXIT**) του καυστήρα. Στον Πίνακα 14 δίνονται οι δυο παραπάνω συστάσεις καθώς και το ποσοστιαίο σφάλμα υπολογισμένο με τον ακόλουθο τύπο:

$$\text{Σφάλμα \%} = \frac{\text{Χπροσομοίωσης} - \text{Χπραγματικό}}{\text{Χπροσομοίωσης}} 100$$

Πίνακας 14: Αποτελέσματα προσομοίωσης συγκρινόμενα με τις πραγματικές τιμές

Ενώσεις	Σύσταση Προσομοίωσης	Πραγματική Σύσταση	Σφάλμα %
N ₂	76.21%	74.39 %	2.39 %
CO ₂	3.57%	3.74 %	-4.76%
H ₂ O	7.08%	8.42 %	-18.92%
O ₂	13.14%	12.56 %	4.41%
Συνολική Ροή	687,75 Kg/s (24.21 kmol/sec)	675 Kg/s (23.78 kmol/sec)	1.85% (1.78%)
Θερμοκρασία/Πίεση	660 °C / 32 bar	660 °C / 32 bar	-

Παρατηρείται ότι στα περισσότερα συστατικά πέρα του νερού τα σφάλματα είναι ασήμαντα. Ωστόσο και για την περίπτωση του νερού το σφάλμα είναι αποδεκτό αφού τα δεδομένα της πραγματικής σύστασης προκύπτουν από μια στιγμιαία μέτρηση, η οποία μπορεί να ενέχει και σφάλματα. Στην περίπτωση που είχαμε πραγματικά δεδομένα που προέκυπταν από μέσους όρους δυναμικών μετρήσεων τότε τα δεδομένα αυτά θα ήταν πιο ακριβή. Αναλυτικές συστάσεις και ροές των ρευμάτων βρίσκονται στο Παράρτημα στο Πίνακα 26.

6.2 Προσομοίωση Μονάδας Δέσμευσης CO₂ με κύκλους ενανθράκωσης-ασβεστοποίησης

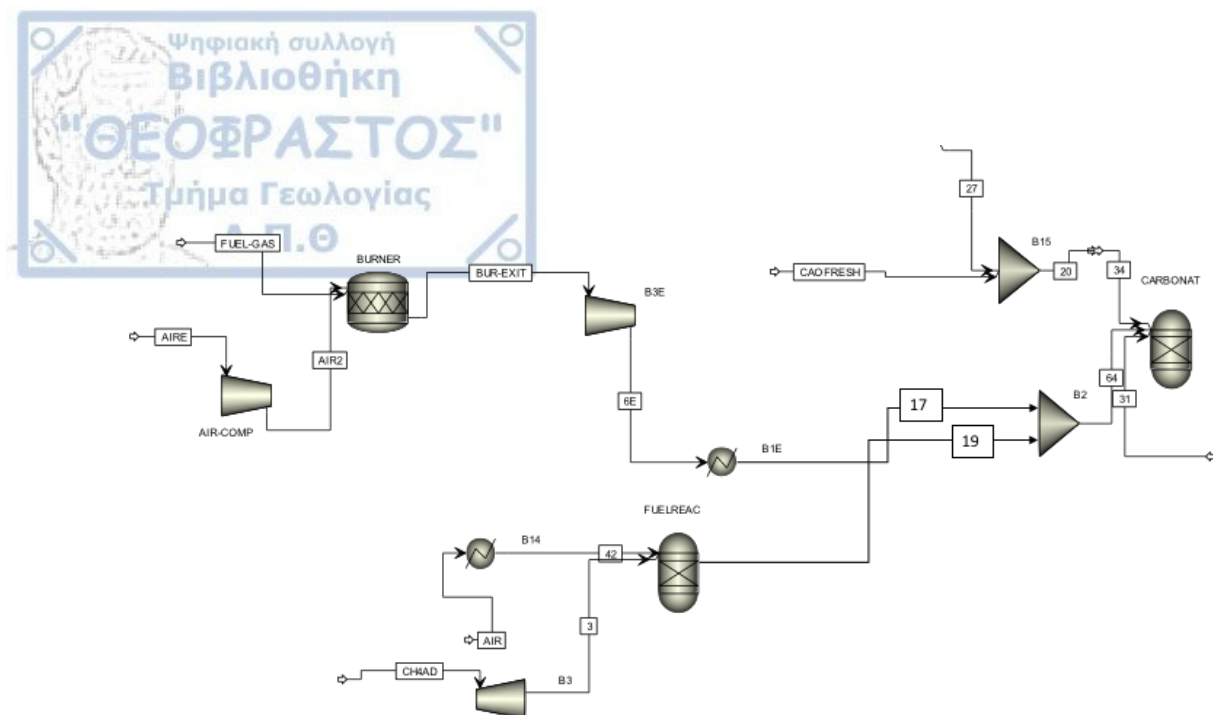
Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αναπτύχθηκε και προσομοιώθηκε στο λογισμικό ASPEN PLUS το διάγραμμα ροής Calcium Looping που περιλαμβάνει την δέσμευση CO₂ από προκαθορισμένο ρεύμα απαερίων (ρεύμα 6, σχήματος Π1) με χρήση ροφητικών υλικών βασισμένων σε CaO. Όπως θα αναλυθεί και στην συνέχεια, το συγκεκριμένο διάγραμμα ροής περιλαμβάνει 3 διακριτά τμήματα.

- *Ρόφηση CO₂ σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης και αναγέννηση (με παροχή θερμότητας) του ροφητικού σε δεύτερο συνδεδεμένο αντιδραστήρα ίδιας λειτουργίας.*
- *Απομάκρυνση-ψύξη απαερίων (περιέχουν CO₂) και αξιοποίηση CO₂ προς αποθήκευση (CCS).*
- *Θερμική ολοκλήρωση ρευμάτων της διεργασίας με στόχο την παραγωγή ατμού υψηλής πίεσεως και θερμοκρασίας (HP steam).*
- *Παραγωγή ισχύος σε ατμοτουρμπίνα.*

6.2.1 Διάγραμμα ροής – Περιγραφή Λειτουργίας

Στο Σχήμα Π2 παρουσιάζεται το **διάγραμμα ροής της μεθόδου δέσμευσης του CO₂ με κύκλους ενανθράκωσης-ασβεστοποίησης** όπως αυτό αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής. Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 38, στον αντιδραστήρα ενανθράκωσης εισέρχεται :

- 1) Το ρεύμα 64 (Πίνακας 15) – το οποίο αποτελείται από την ανάμιξη των απαερίων της τυπικής μονάδας (Πίνακας 14) με τα απαέρια του φούρνου FUELREAC, ο οποίος χρησιμοποιείται για να καλύψει τις ενεργειακές ανάγκες του αντιδραστήρα ασβεστοποίησης (CALCINER).
- 2) Το ρεύμα 34 – το οποίο αποτελείται από την ανάμιξη του ανακυκλωμένου CaO μαζί με φρέσκο CaO ώστε η μοριακή αναλογία CaO/CO₂ να είναι 1,2..
- 3) Το ρεύμα 31- το οποίο αποτελείται από αδρανές υλικό και χρησιμοποιείται για τους σκοπούς της προσομοίωσης ώστε η τελική κατά βάρος σύσταση του CaO που εισέρχεται στον αντιδραστήρα να είναι 66% κβ, (Antzara, Heracleous and Lemonidou, 2015; Skoufa *et al.*, 2016)

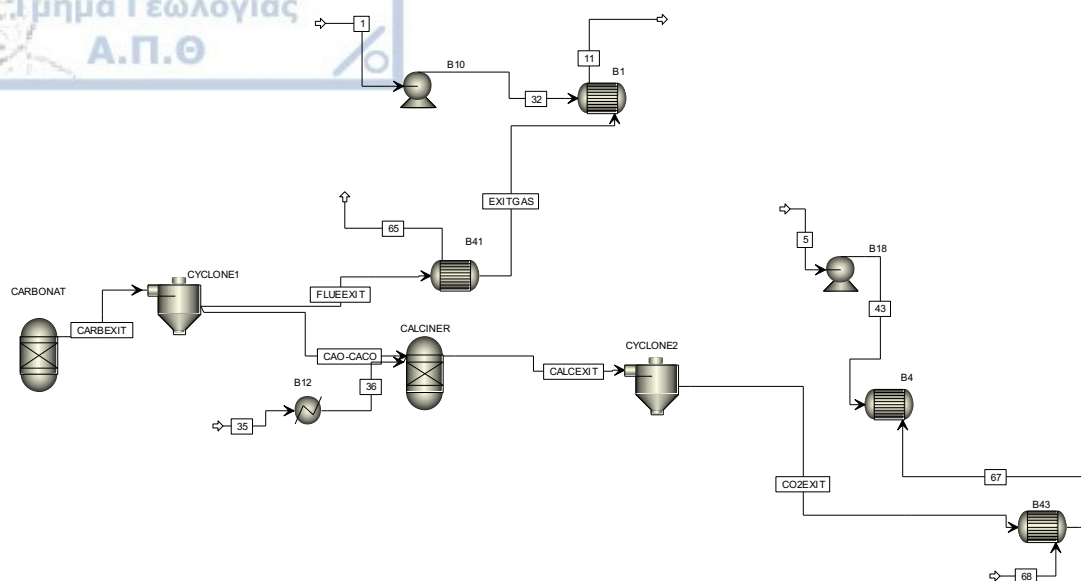


Σχήμα 38: Τροφοδοσία απαερίων και ροφητικών στον αντιδραστήρα

Πίνακας 15: Σύσταση και χαρακτηριστικά εξόδου απαερίων στο διάγραμμα ροής Calcium Looping (ρεύμα 64).

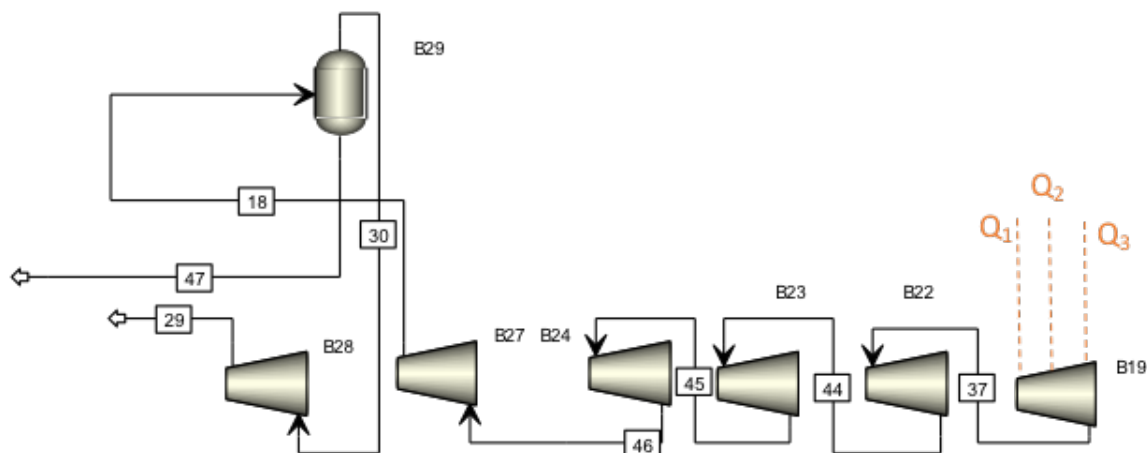
Αέριο	Σύσταση
CO ₂	4.38%
N ₂	75.56%
H ₂ O	8,73%
O ₂	11.33%
Συνολική ροή	869.05kg/s (30.71 kmol/s)
Θερμοκρασία/Πίεση Εισόδου	656.3°C/1bar

Στον αντιδραστήρα ενανθράκωσης λαμβάνει χώρα η αντίδραση της ρόφησης του CO₂ στο CaO και παράγεται CaCO₃ (Σχήμα 39). Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα είναι 600 °C και η πίεση 1 bar. Στην συνέχεια η έξοδος του αντιδραστήρα (ρεύμα CARBEXITI) οδηγείται στον κυκλώνα **CYCLONE 1** όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός τα αέριας από την στερεή φάση. Η αέρια φάση οδηγείται προς την παραγωγή ατμού με την χρήση εναλλάκτη θερμότητας ενώ η στερεή φάση οδηγείτε στον αντιδραστήρα ασβεστοποίησης (CALCINER). Στον αντιδραστήρα ασβεστοποίησης λαμβάνει χώρα η αντίδραση της διάσπασης του ανθρακικού ασβεστίου και έκλυσης του CO₂ σε θερμοκρασία 850 °C και πίεση 1 bar. Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα ασβεστοποίησης οδηγείται σε κυκλώνα (CYCLONE 2) για τον διαχωρισμό της αέριας και της στερεής φάσης. Η στερεή φάση ανακυκλώνεται στον αντιδραστήρα ενανθράκωσης ενώ η αέρια φάση χρησιμοποιείται για την παραγωγή ατμού.



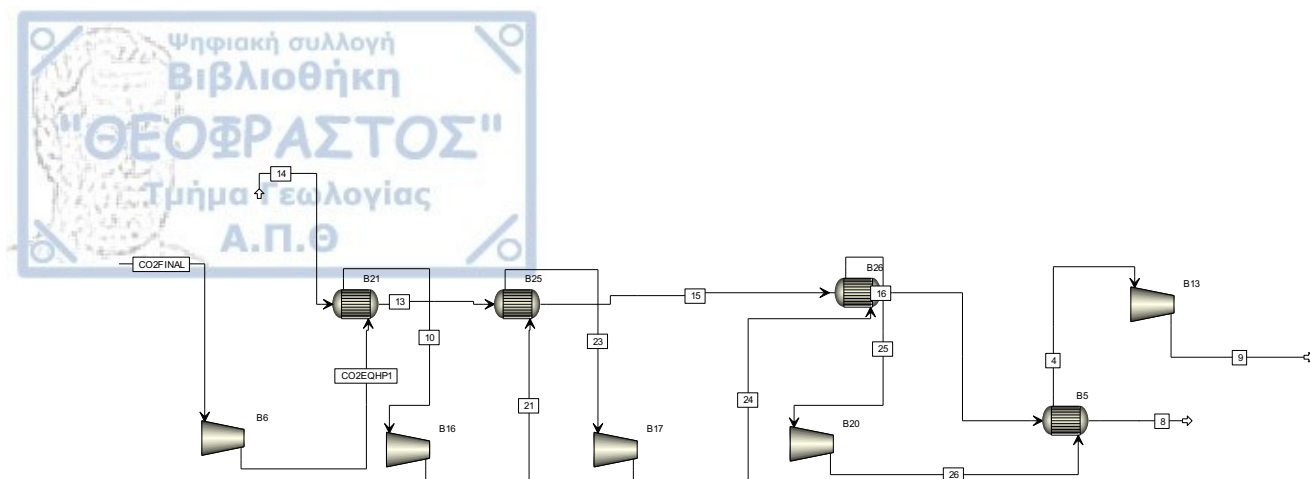
Σχήμα 39: Διεργασία ρόφησης-εκρόφησης CO₂.

Στο σύστημα ατμοτουρμπίνων εισέρχεται ο ατμός ο οποίος παράχθηκε από τα προηγούμενα στάδια. Η εκτόνωση του ατμού γίνεται σε 6 επιμέρους στάδια (80/60/40/20/10/5/1.5bar). Η συνολικά προσδιδόμενη ηλεκτρική ισχύς από την εκμετάλλευση ατμού είναι 164.4MW.



Σχήμα 40 : Εκμετάλλευση ατμού προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε σύστημα ατμοτουρμπίνων.

Τέλος, το δεσμευμένο CO₂ οδηγείται σε σύστημα συμπίεστών με διαδοχική συμπίεση και ψύξη σε 5 επιμέρους στάδια (1/3/9.5/29/90/110bar). Η συνολικά απαιτούμενη ηλεκτρική ισχύς είναι 31MW. Αναλυτικές συστάσεις και ροές των ρευμάτων βρίσκονται στο Παράρτημα στο Πίνακα 27.

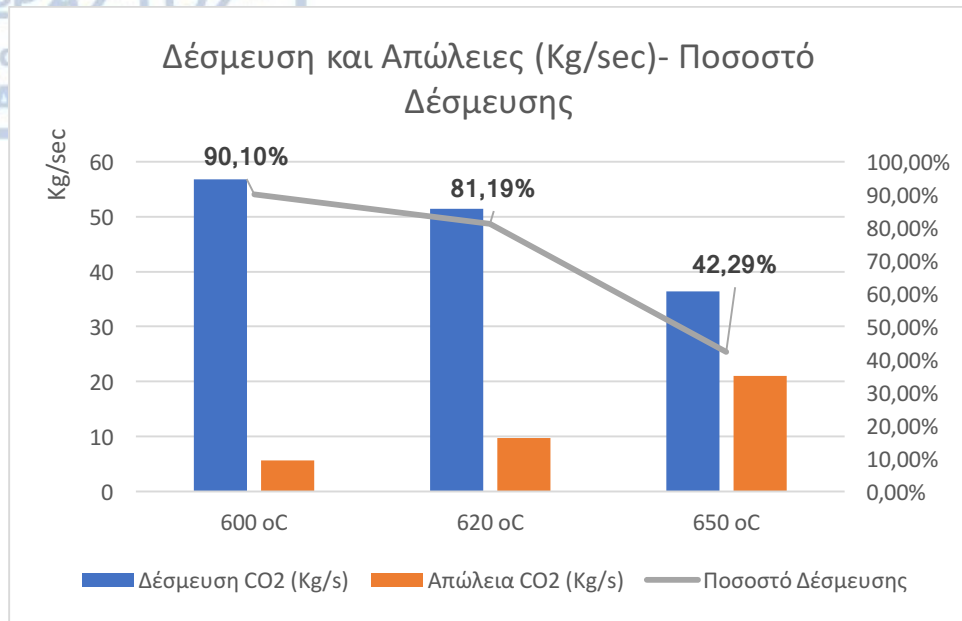


Σχήμα 41: Διαδοχική συμπίεση και ψύξη του CO₂.

6.2.3 Μελέτη Συνθηκών Λειτουργίας Αντιδραστήρα Ενανθράκωσης

Στο σημείο αυτό έγινε μια μελέτη των συνθηκών λειτουργίας του αντιδραστήρα ενανθράκωσης (Carbonator). Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν οι θερμοκρασίες λειτουργίας του αντιδραστήρα Carbonator για 600, 625 και 650 °C και διαπιστώθηκε η επίδραση της σε τρεις παράγοντες : α) Την καθαρότητα του CO₂ β) το ποσοστό δέσμευσης του CO₂ γ) την ενεργειακή απόδοση ανηγμένη προς την κατανάλωση του CH₄. Θα πρέπει να σημειωθεί πως για κάθε θερμοκρασία έγιναν και οι αντίστοιχες αλλαγές στις λειτουργικές συνθήκες του επιμέρους εξοπλισμού (Εναλλάκτες , Αντλίες κτλπ.) καθώς και των βοηθητικών παροχών. Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα και επιλέγεται η βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας.

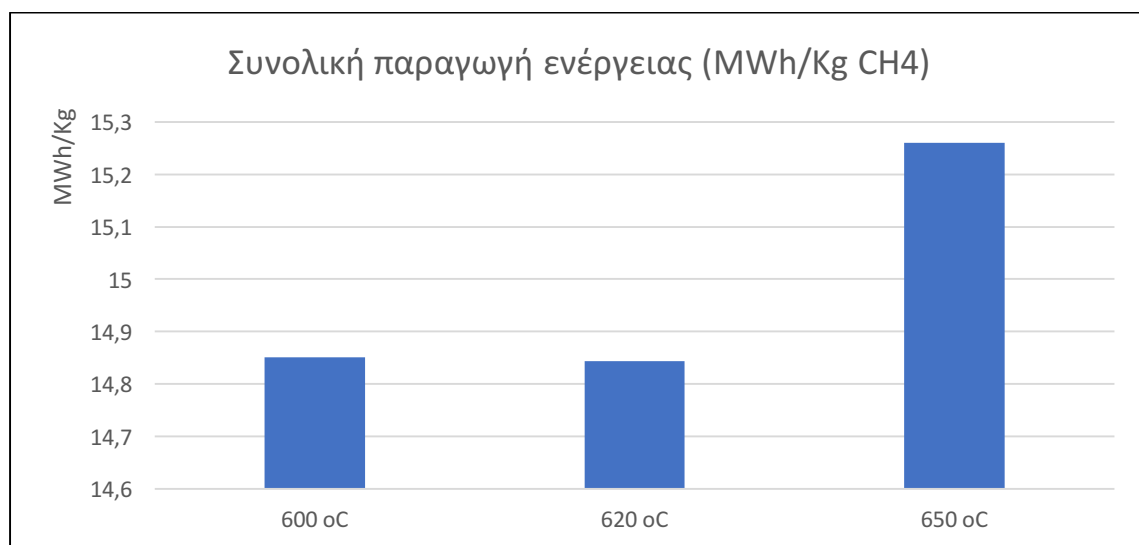
Η καθαρότητα του CO₂ στο ρεύμα εξόδου της μονάδας δέσμευσης παίζει καθοριστικό ρόλο για τις μετέπειτα διεργασίες μεταφοράς και αποθήκευσής του. Όπως διαπιστώθηκε η θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα ενανθράκωσης (carbonator) δεν επιδρά στην **τελική καθαρότητα**, η οποία είναι γύρο στο **90%** και για τις 3 περιπτώσεις.



Σχήμα 42 : Σύγκριση θερμοκρασιών του αντιδραστήρα ενανθράκωσης ως προς το ποσοστό δέσμευσης.

Σύμφωνα με το Σχήμα 43, το μεγαλύτερο ποσοστό δέσμευσης επιτυγχάνεται στην θερμοκρασία των 600 °C με 90 % περίπου, ενώ αυξάνοντας την θερμοκρασία του αντιδραστήρα ενανθράκωσης στους 650 °C η δέσμευση μειώνεται στο 42,29%, μια μείωση της τάξης του 53 %. Αντίστροφα, αυξάνεται η ποσότητα του CO₂ που εκλύεται στην ατμόσφαιρα που σχεδόν τετραπλασιάζεται για αύξηση 50°C.

Τέλος, υπολογίστηκε η συνολική παραγόμενη ενέργεια σε MWh/Kg CH₄ για κάθε μια από τις τρεις θερμοκρασίες λειτουργίας του αντιδραστήρα ενανθράκωσης.



Σχήμα 43: Σύγκριση θερμοκρασιών ως προς την κατανάλωση καυσίμου.

Με βάση το Σχήμα 44, η ενέργεια που παράγεται στους 650°C ανέρχεται στις $15,26 \text{ KWh/Kg CH}_4$ (λόγω υψηλότερης εκμετάλλευσης της αυξημένης θερμοκρασίας για παραγωγή ατμού) ενώ για τις θερμοκρασίες 600°C και 620°C η συνολικά παραγόμενη ενέργεια είναι $14,85 \text{ KWh/Kg CH}_4$ (μειωμένη κατά μόλις 2.7%). Η διαφορά μεταξύ της παραγόμενης ενέργειας μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα διότι στην θερμοκρασία των 600°C επιτυγχάνεται και μεγαλύτερη καθαρότητα σε CO_2 στο τελικό ρεύμα αλλά και καλύτερο ποσοστό δέσμευσης του συνολικού CO_2 . Έτσι αξιολογώντας συνολικά τα παραπάνω αποτελέσματα η κατάλληλη θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα ενανθράκωσης είναι οι 600°C . Τονίζεται, ότι χαμηλότερες θερμοκρασίες δεν μελετήθηκαν καθότι σε αυτές, παρατηρούνται χαμηλοί ρυθμοί ρόφησης λόγω της κινητικής.

6.3 Προσομοίωση Μονάδας Δέσμευσης CO₂ με Χρήση Αμινών

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αναπτύχθηκε και προσομοιώθηκε στο λογισμικό ASPEN PLUS το διάγραμμα ροής MEA-CO₂ που περιλαμβάνει την δέσμευση CO₂ με χρήση αμινών σε στήλη απορρόφησης σε χαμηλές θερμοκρασίες <80°C. Όπως θα περιγραφεί και στην συνέχεια αναλυτικά, το συγκεκριμένο διάγραμμα ροής περιλαμβάνει τα εξής διακριτά τμήματα:

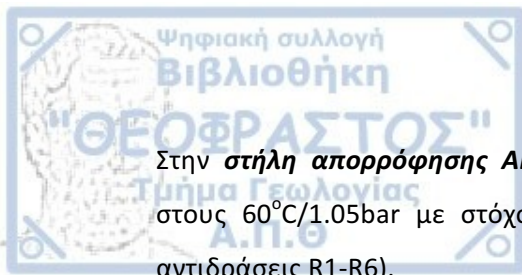
- Δέσμευση CO₂ σε στήλη απορρόφησης με χρήση αμινών (τέλεση χημικών αντιδράσεων) και αναγέννηση αμίνης σε στήλη εκρόφησης.
- Απομάκρυνση-ψύξη απαερίων (περιέχουν CO₂) και αξιοποίηση CO₂ προς αποθήκευση (CCS).
- Θερμική ολοκλήρωση ρευμάτων της διεργασίας με στόχο την μείωση των λειτουργικών αναγκών (όχι παραγωγής ατμού).

6.3.1 Διάγραμμα ροής-Περιγραφή Λειτουργίας

Στο **Σχήμα 45** παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής που αφορά την δέσμευση CO₂ μέσω μονοαιθανολαμίνης (MEA). Όπως παρατηρείται λοιπόν, στο διάγραμμα ροής MEA-CO₂ εισέρχεται ως είσοδος α) η πραγματική σύσταση, ροή και θερμοκρασία του ρεύματος απαερίων **FLUEGAS** (**Πίνακας 16**) αφού πρώτα υποστεί μια μικρή αύξηση στην πίεση στον **BLOWER** και αφορά την έξοδο των απαερίων όχι πλέον από την αεριοτουρμπίνα αλλά μετά και την εκμετάλλευση της θερμότητας τους (με μειωμένη θερμοκρασία **ρεύμα 11 Σχήμα 36**), καθώς β) η είσοδος του υδατικού διαλύματος της MEA (34%w/w) ως **ρεύμα LEANSOL2** με συνολική ροή ίση 384kg/s (MEA+H₂O) και γ) Το **ρεύμα ΜΚΕΥΡΗ20** αποτελούμενο από 100% H₂O με συνολική ροή 19 kg/s (7% της αρχικής εισόδου του νερού).

Πίνακας 16: Σύσταση και χαρακτηριστικά εξόδου απαερίων

Αέριο	Σύσταση
CO ₂	3.74%
N ₂	75.28%
H ₂ O	8.42%
O ₂	12.56%
Συνολική ροή	675,1kg/s (23.88 kmol/s)
Θερμοκρασία/Πίεση Εισόδου	70°C/1bar



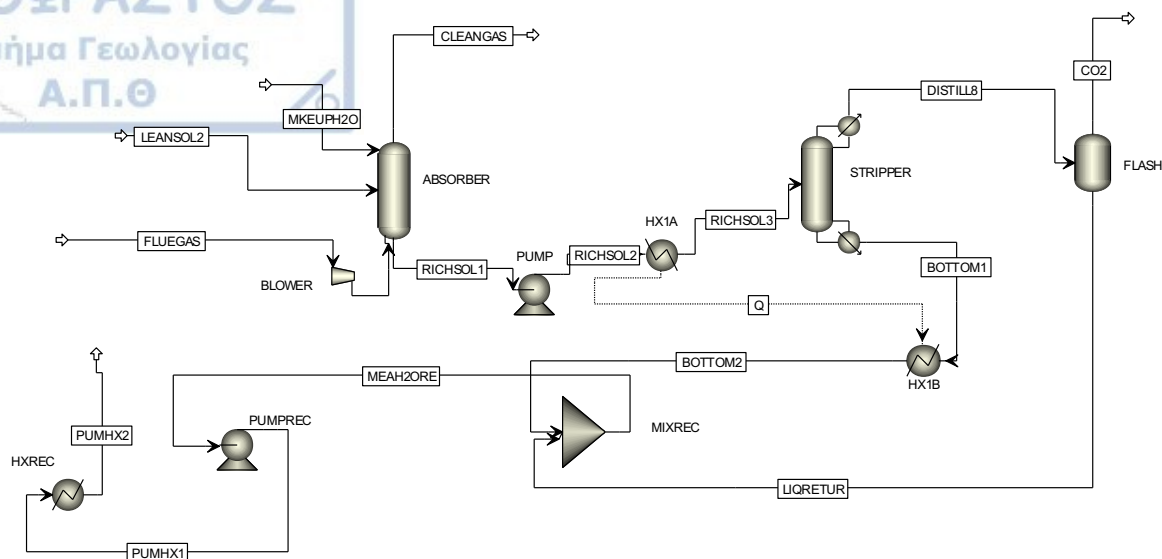
Στην **στήλη απορρόφησης ABSORBER** λαμβάνει χώρα μία σειρά χημικών αντιδράσεων στους 60°C/1.05bar με στόχο την δέσμευση του περιεχόμενου στα απαέρια CO₂ (βλ. αντιδράσεις R1-R6).



Σαν έξοδος του ABSORBER έχουμε δύο ρεύματα :

- 1) **CLEANGAS** - που αποτελείται από τα αέρια του ρεύματος FLUEGAS εκτός του CO₂
- 2) **RICHSOL1** – που αποτελείται από τις αμίνες μαζί με το δεσμευμένο CO₂

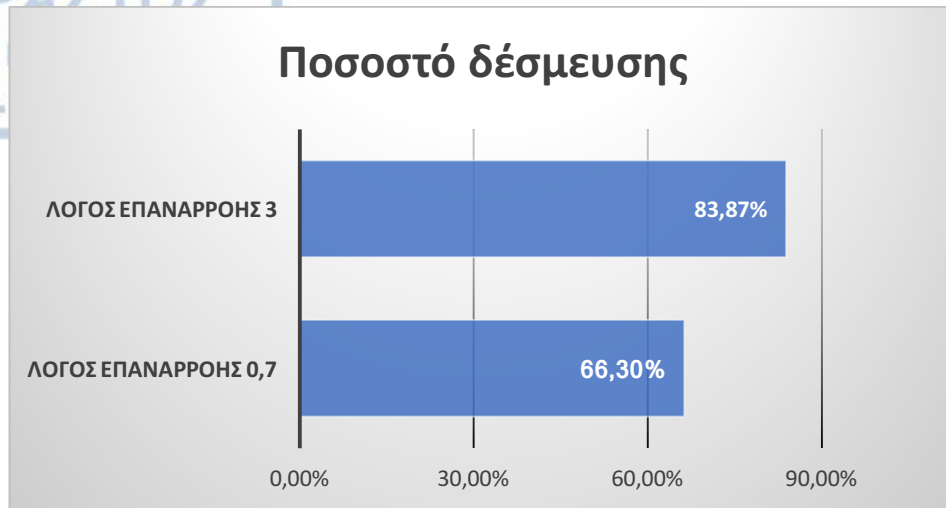
Στην συνέχεια στο ρεύμα **RICHSOL1** αυξάνεται η πίεση στα 1.1 bar στην αντλία **PUMP** και θερμαίνεται στον εναλλάκτη **HX1A** στους 80 °C πριν την είσοδό του στην στήλη εκρόφησης **STRIPPER**. Στην στήλη εκρόφησης (στους 105°C / 1bar) αναγεννάται η αμίνη που περιέχεται στο ρεύμα **RICHSOL3** και συνεπώς εκροφάται το δεσμευμένο CO₂. Το ρεύμα **DISTILL8** που περιέχει CO₂ και H₂O οδηγείται στον διαχωριστή FLASH (35 °C / 1 bar) ενώ το ρεύμα **BOTTOM1** αναμιγνύεται με το ρεύμα **LIQRETUR** και ανακυκλώνεται μετά από μικρή αύξηση της πίεσης και μείωση της θερμοκρασίας. Τέλος θα πρέπει να αναφερθεί ότι το **ρεύμα CO₂** συμπιέζεται με παρόμοιο τρόπο όπως στο Σχήμα 41 με την χρήση διαδοχικών συμπιεστών και δοχείων για την απομάκρυνση του νερού. Αναλυτικές συστάσεις και ροές των ρευμάτων βρίσκονται στο Παράρτημα στο Πίνακα 23.



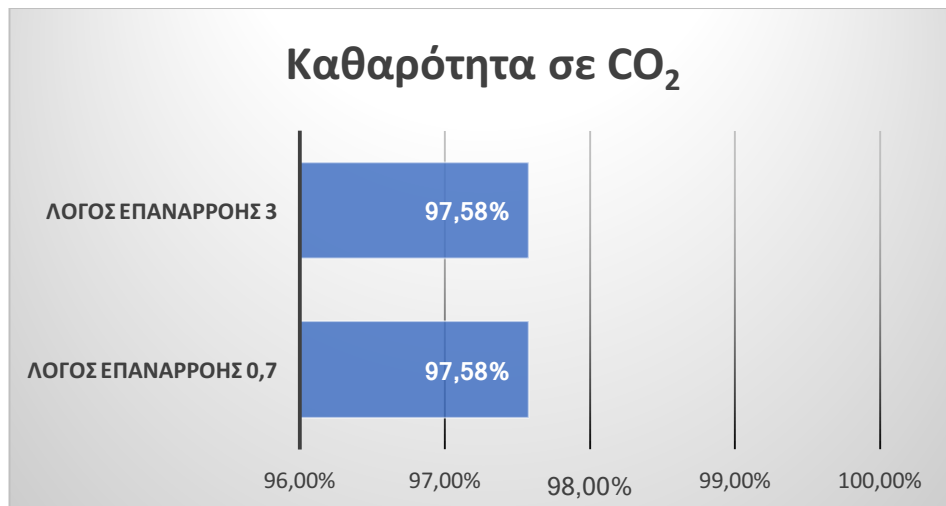
Σχήμα 44 : Διάγραμμα Ροής MEA-CO₂

6.3.2 Μελέτη του Λόγου Επαναρροής του Αναβραστήρα στον Απογυμνωτή

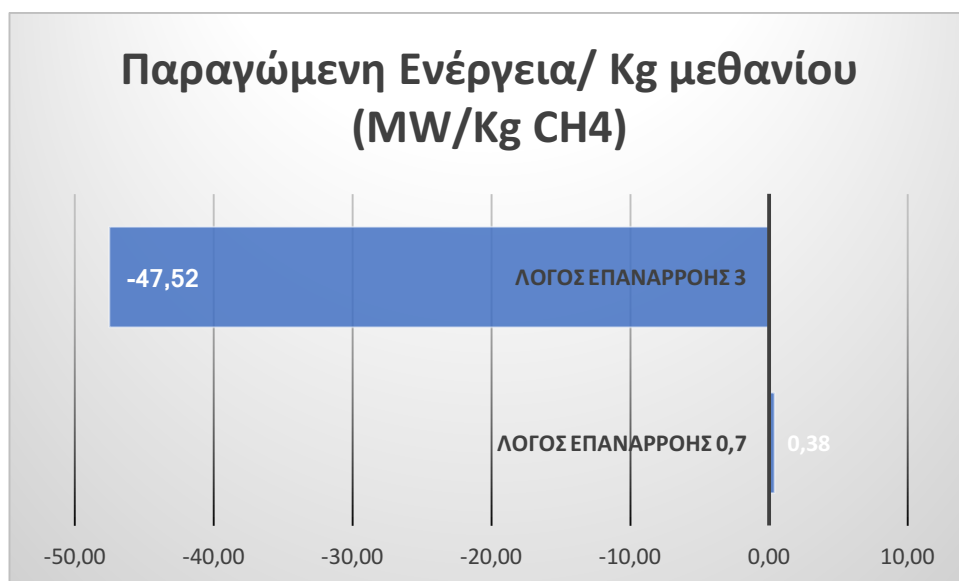
Σε αντίθεση με την προηγούμενη διεργασία, οι μεταβλητές λειτουργίας αυτής της μονάδας είναι ως επί το πλείστον προκαθορισμένες και δεν δύνανται πολλές μετατροπές σε αυτές. Ως παράδειγμα, αναφέρεται η μεταβολή της ροής MEA στην στήλη απορρόφησης που βρέθηκε μέσω Off-line προσομοιώσεων στην κατάλληλη τιμή που αναφέρεται στην παρούσα εργασία. Εντούτοις, το θερμικό καθήκον του αναβραστήρα (ουσιαστικά η θερμοκρασία εντός του απογυμνωτή) μπορεί να επηρεάσει την δέσμευση του CO₂. Το θερμικό καθήκον του αναβραστήρα είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με τον λόγο επαναρροής αυτού. Παρακάτω γίνεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων για λόγο επαναρροής 0,7 (θερμικό καθήκον αναβραστήρα 351 MWh) και 3 (θερμικό καθήκον αναβραστήρα 1107,60 MWh). Ο λόγος επαναρροής 3 χρησιμοποιήθηκε ώστε τελικά το ποσοστό της δέσμευσης να είναι παρόμοιο με αυτό της μεθόδου με κύκλους ενανθράκωσης-αβεστοποίησης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα.



Σχήμα 45: Ποσοστό Δέσμευσης για λόγους επαναρροής 0,7 και 3



Σχήμα 46: Καθαρότητα CO₂ για λόγους επαναρροής 0,7 και 3



Σχήμα 47: Παραγόμενη Ενέργεια (MWh/Kg CH₄) για λόγους επαναρροής 0,7 και 3

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 46 με αύξηση του λόγου επαναρροής από 0.7 σε 3 έχουμε μια αύξηση του ποσοστού δέσμευσης του CO_2 από 66,30% σε 83,70%. Το ποσοστό δέσμευσης για λόγο επαναρροής 3 είναι παρόμοιο με το 90, 10% της δέσμευσης με κύκλους ενανθράκωσης-ασβεστοποίησης στους 600 °C. Από το Σχήμα 47 εξάγεται το συμπέρασμα ότι η μεταβολή του λόγου επαναρροής και κατά συνέπεια του θερμικού καθήκοντος του αναβραστήρα δεν έχει καμία επίδραση στην καθαρότητα σε CO_2 του τελικού ρεύματος. Ενώ για λόγο επαναρροής 0,7 η μονάδα παράγει 0,38 MWh/Kg CH_4 , όταν ο λόγος επαναρροής αυξάνεται σε 3 φαίνεται πως η μονάδα χρειάζεται επιπλέον 47,52 MWh/Kg CH_4 ώστε να είναι ουδέτερη ενεργειακά (ουσιαστικά απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα καυσίμου). Έτσι από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι όσο αυξάνεται ο λόγος επαναρροής η παραγόμενη ενέργεια από την μονάδα μειώνεται, διότι οι ενεργειακές ανάγκες του αναβραστήρα αυξάνονται (θεωρούμε ότι η ενέργεια του αναβραστήρα προσδίδεται από την παραγόμενη ενέργεια της μονάδας και δεν καλύπτεται από κάποιο εξωτερικό ρεύμα ατμού). Στην επόμενη υποενότητα η σύγκριση της μεθόδου με χρήση αμινών με την μέθοδο ενανθράκωσης-ασβεστοποίησης θα γίνει για λόγο επαναρροής του αναβραστήρα 0.7.

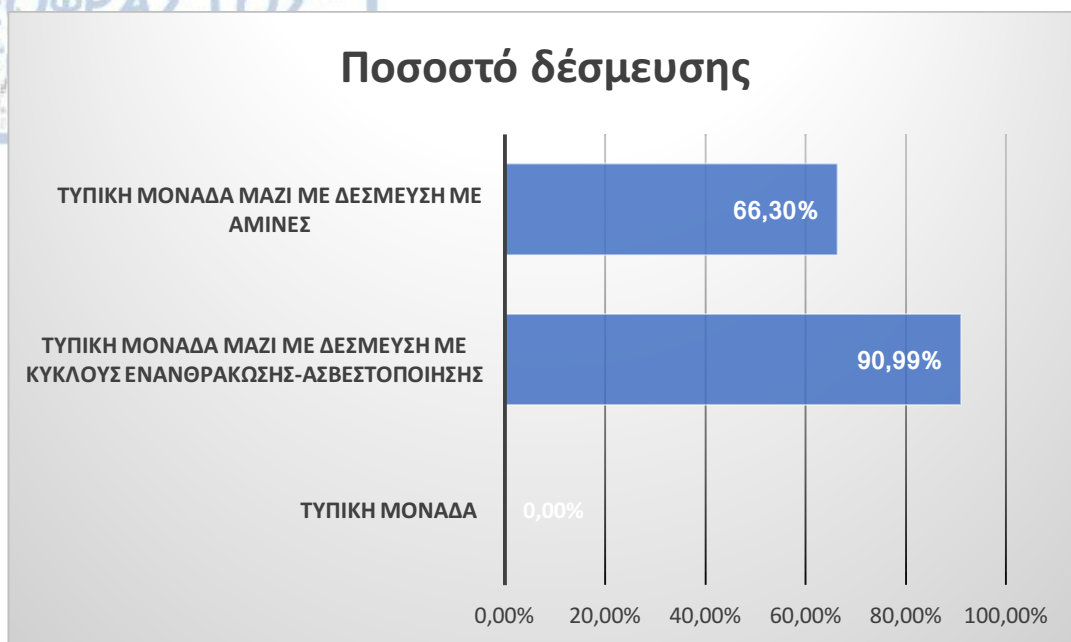
6.4 Σύγκριση της μεθόδου δέσμευσης με κύκλους ενανθράκωσης-αβεστοποίησης με την μέθοδο δέσμευσης με χρήση αμινών.

Σε αυτή την ενότητα γίνεται μια σύγκριση μεταξύ της μεθόδου δέσμευσης με κύκλους ενανθράκωσης-αβεστοποίησης με την μέθοδο δέσμευσης με χρήση αμινών καθώς και με την τυπική μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας χωρίς την χρήση κάποιας μεθόδου δέσμευσης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην μέθοδο δέσμευσης με χρήση αμινών έγινε η υπόθεση ότι η απαιτούμενη ενέργεια για τον αναβραστήρα προέρχεται από ήδη υπάρχον ρεύμα ατμού. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

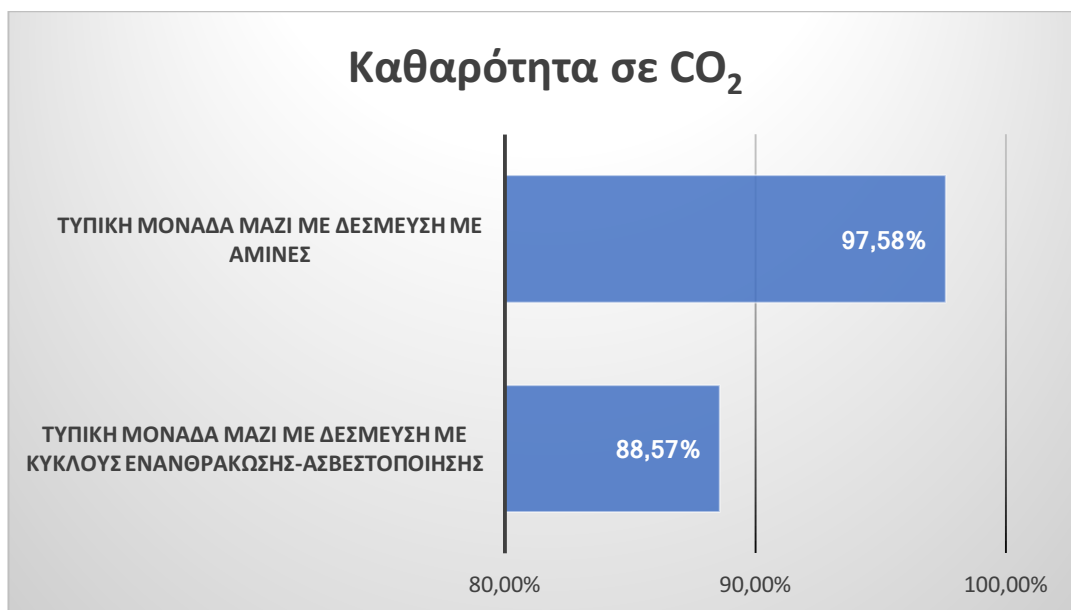
1. Το ποσοστό δέσμευσης
2. Η καθαρότητα του CO₂
3. Η παραγόμενη ενέργεια ανά κιλό μεθανίου σε MWh/Kg CH₄
4. Τα συνολικά δεσμευόμενα και τα εκλυόμενα στην ατμόσφαιρα Kg CO₂/sec
5. Τα συνολικά δεσμευόμενα και τα εκλυόμενα στην ατμόσφαιρα Kg CO₂/MWh

Πίνακας 17 : Παραγόμενη ενέργεια, ενεργειακές ανάγκες και εκπομπές CO₂

	MWh	Θερμικές Ανάγκες (MWth)	Ηλεκτρικές Ανάγκες (MWeI)	Kg/s CH ₄	CO ₂ , kg/s ως εκπομπές	CO ₂ , kg/s ως δέσμευση
Τυπική Μονάδα	367,87	-	-	14.1	38.02	0
Δέσμευση με κύκλους	401.01	-	25.05	22.287	5.62	56.73
Δέσμευση με αμίνες	367.87	351.00	11.51	14.1	13.24	26.06

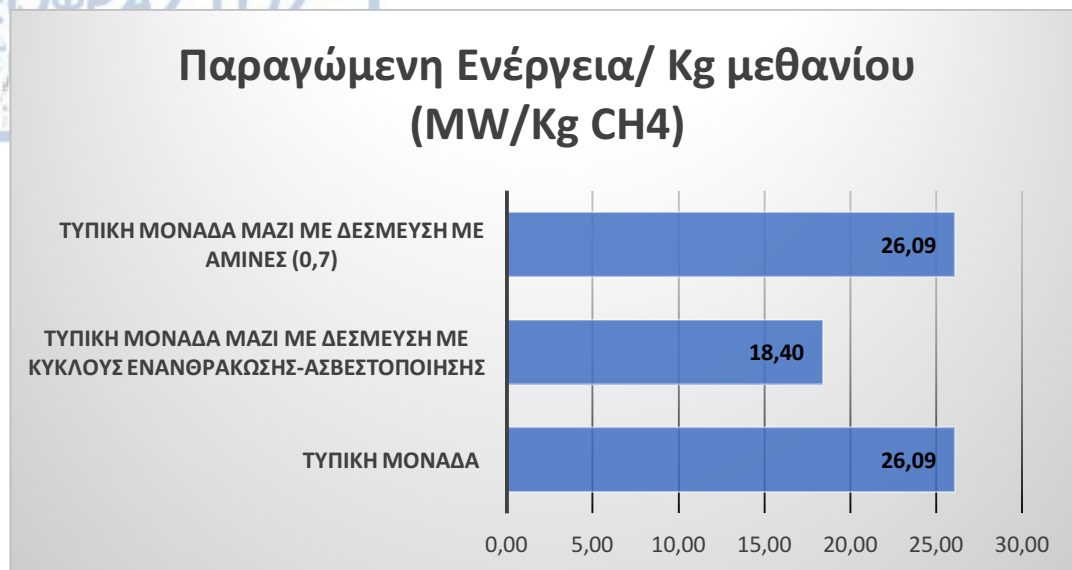


Σχήμα 48: Σύγκριση με βάση το ποσοστό δέσμευσης.



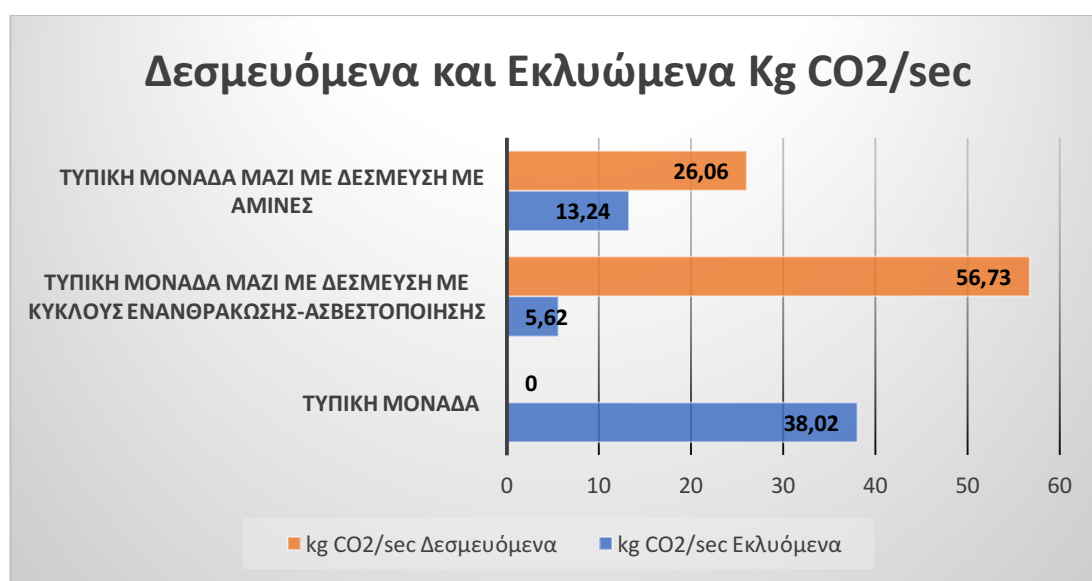
Σχήμα 49: Σύγκριση με βάση την καθαρότητα.

Στο Σχήμα 49 απεικονίζεται το ποσοστό δέσμευσης του CO₂ επί του συνολικά παραγόμενου CO₂. Η μέθοδος με χρήση αμινών δεσμεύει το 66,30% του συνολικά παραγόμενου CO₂ εξαγοντας ένα ρεύμα καθαρότητας 97,58% (Σχήμα 50), ενώ το ποσοστό δέσμευσης της μέθοδος με τους κύκλους ενανθράκωσης-ασβεστοποίησης ανέρχεται στο 91%, με την καθαρότητα του εξερχόμενου CO₂ να είναι στο 88,57% (Σχήμα 50). Συγκριτικά υπερτερεί η μέθοδος δέσμευσης με κύκλους ενανθράκωσης-ασβεστοποίησης λόγω της πολύ καλής ικανότητας δέσμευσης αλλά και της ικανοποιητικής καθαρότητας στο εξερχόμενο ρεύμα CO₂.

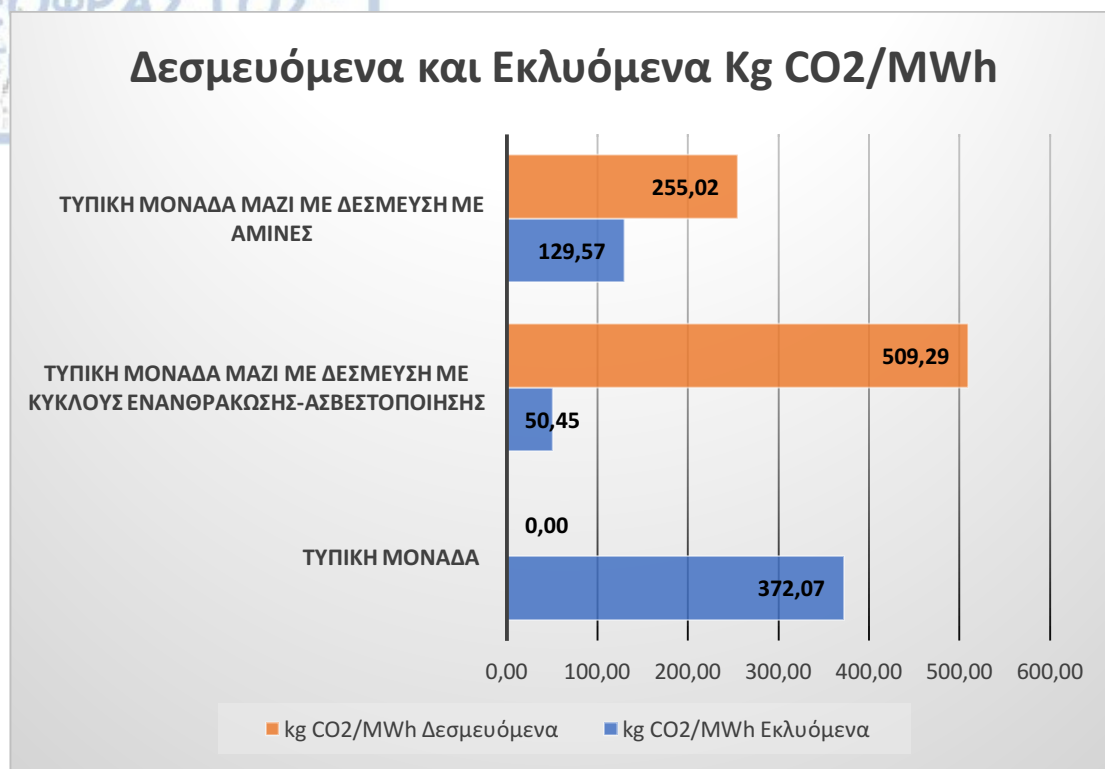


Σχήμα 50: Σύγκριση με βάση την παραγόμενη ενέργεια

Από το Σχήμα 51 εξάγεται το συμπέρασμα ότι και οι δύο μέθοδοι δέσμευσης έχουν ένα ενεργειακό αντίκτυπο στο σύνολο της διεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, η τυπική μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας έχει την ικανότητα να παράγει 26,09 θερμικές MWh/Kg CH₄ (περίπου 13 ηλεκτρικές MWh/Kg CH₄), ενώ η ίδια τυπική μονάδα έχοντας εγκατεστημένη την μέθοδο δέσμευσης με κύκλους ενανθράκωσης-ασβεστοποίησης παράγει 18,40 MWh/Kg CH₄ και 0,38 MWh/Kg CH₄ έχοντας εγκατεστημένη την μέθοδο δέσμευσης με τις αμίνες. Συγκριτικά, η μέθοδος δέσμευσης με κύκλους ενανθράκωσης-ασβεστοποίησης παράγει ή καταναλώνει 98 % περισσότερη ή λιγότερη ενέργεια αντίστοιχα σε σχέση με την μέθοδο δέσμευσης με χρήση αμινών. Έτσι η μέθοδος δέσμευσης με χρήση αμινών είναι ενεργειακά μη συμφέρουσα αν δεν υπάρχει κάποιο ρεύμα ατμού διαθέσιμο για να καλύψει τις ανάγκες του αναβραστήρα.



Σχήμα 51: Σύγκριση με βάση τα παραγόμενα και εκλυόμενα Kg CO₂/sec

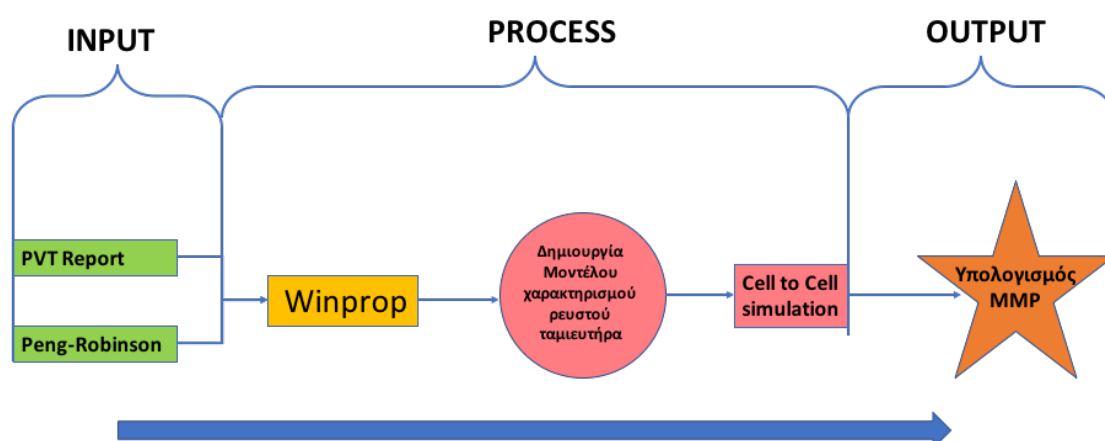


Σχήμα 52: Σύγκριση με βάση τα παραγόμενα και εκλυόμενα Kg CO₂/MWh

Σύμφωνα με το Σχήμα 52 και 53, η τυπική μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας παράγει συνολικά 38,02 Kg CO₂/sec (372,07 Kg CO₂/MWh) τα οποία εκλύονται στην ατμόσφαιρα λόγω της απουσίας κάποιας μεθόδου δέσμευσης. Η ίδια μονάδα χρησιμοποιώντας την μέθοδο δέσμευσης με κύκλους ενανθράκωσης-ασβεστοποίησης δεσμεύει 56,73 Kg CO₂/sec (509,29 Kg CO₂/MWh) από τα οποία μόνο τα 5,62 (50,45 Kg CO₂/MWh) εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα ενώ αν χρησιμοποιηθεί η δέσμευση με αμίνες τότε δεσμεύονται 26,06 Kg CO₂/sec (255,02 Kg CO₂/MWh) από τα οποία εκλύονται στην ατμόσφαιρα τα 13,24 Kg CO₂/sec (129,57 Kg CO₂/MWh). Παρατηρείται ότι στην βάση του χρόνου η μέθοδος δέσμευσης με κύκλους ενανθράκωσης-ασβεστοποίησης παράγει συνολικά 37 % περισσότερα Kg CO₂ όμως εκλύει στην ατμόσφαιρα περίπου 58 % λιγότερο CO₂ σε σχέση με την μέθοδο με τις αμίνες. Τέλος θα πρέπει να τονιστεί, ότι τα παραγόμενα και εκλυόμενα Kg CO₂/MWh στην μέθοδο δέσμευσης με τις αμίνες θα είναι σαφώς περισσότερα αν για την παραγωγή της απαιτούμενης ενέργειας στον αναβραστήρα γίνεται καύση φυσικού αερίου.

7. Προσομοίωση της ογκομετρικής συμπεριφοράς και ισορροπίας φάσεων ρευστού πετρελαϊκού ταμιευτήρα–Υπολογισμός της CO₂ MMP

Για τον υπολογισμό της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας (MMP) του εισπνεζόμενου CO₂ και του πετρελαϊκού ρευστού του ταμιευτήρα ακολουθήθηκαν τα βήματα του Σχήματος 54.



Σχήμα 53: Μεθοδολογία υπολογισμού MMP.

Στο πρώτο στάδιο, έχοντας μια πραγματική εργαστηριακή ανάλυση ογκομετρικής συμπεριφοράς πίεσης – όγκου- θερμοκρασίας (PVT) ενός ρευστού πετρελαϊκού ταμιευτήρα και χρησιμοποιώντας ως εργαλείο την κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson επιτεύχθηκε η προσομοίωση της ογκομετρικής συμπεριφοράς του ρευστού του ταμιευτήρα με τη χρήση του προγράμματος CMG-Winprop της εταιρείας CMG. Το συγκεκριμένο πρόγραμμα αποτελεί ένα ευέλικτο «εργαλείο» για τον χαρακτηρισμό πολυσυστατικών μινμάτων με τη χρήση των πλέον συχνά χρησιμοποιούμενων καταστατικών εξισώσεων στην πετρελαϊκή βιομηχανία. Επιπλέον, είναι δυνατή η επιλογή μεθοδολογιών για τον χαρακτηρισμό ενός μίγματος υδρογονανθράκων καθώς και για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των συστατικών και «ψευδосυστατικών» αυτού. Στην συνέχεια πραγματοποιώντας την προσομοίωση «Cell to Cell Simulation», η οποία διακρίνεται από το γεγονός ότι προσεγγίζει μόνο τους μηχανισμούς του vaporizing or condensing drive mechanisms για εισπίεση CO₂ καθαρότητας 100% , υπολογίστηκε η ελάχιστη πίεση που θα πρέπει να έχει ο ταμιευτήρας ώστε να επιτευχθούν εντός αυτού συνθήκες ανάμιξης του CO₂ με το ρευστό το οποίο περιέχει.



7.1 Πειραματικά δεδομένα (PVT analysis) του πετρελαϊκού Ρευστού του Ταμιευτήρα

Οι αρχικές συνθήκες του ταμιευτήρα είναι: $P_i = 5735$ psig και $T = 245$ °F. Η πίεση του σημείου φυσαλίδας (Bubble Point Pressure) που προσδιορίστηκε στο δείγμα που υποβλήθηκε σε πλήρη μελέτη PVT είναι 1910 psig στα 245 °F. Επιπλέον για το ρευστό του ταμιευτήρα ήταν διαθέσιμα τα δεδομένα από τα εργαστηριακά πειράματα :

- 1) Πείραμα εκτόνωσης υπό σταθερή μάζα ή σύσταση (constant mass or composition expansion (CCE)) το οποίο πραγματοποιείται για τον υπολογισμό της ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας της υγρής φάσης και του σχετικού της όγκου σε θερμοκρασία ταμιευτήρα, ενώ προσδιορίζεται η πίεση κορεσμού (bubble point) του ρευστού.

Ως σχετικός όγκος (relative oil volume, ROV) ορίζεται ο λόγος του κορεσμένου πετρελαίου σε μια οποιαδήποτε πίεση προς τον όγκο του στο σημείο κορεσμού.

- 2) Πείραμα Διαφορικής Εκτόνωσης (Differential Liberation Expansion (DLE)): Σκοπός του οποίου είναι η εκτίμηση των ογκομετρικών αλλαγών καθώς και των μεταβολών της σύστασης κατά την διάρκεια της παραγωγής του κοιτάσματος. Σε κάθε στάδιο DLE προσδιορίζονται :

- Οι ογκομετρικές παράμετροι B_o , R_s , B_g υγρής και αέριας φάσης σε κάθε στάδιο εκτόνωσης (μεταβολή πίεσης).
- Η πυκνότητα της υγρής φάσης σε κάθε στάδιο εκτόνωσης

Οι ογκομετρικές παράμετροι είναι ιδιαίτερα σημαντικές για τη συσχέτιση του όγκου των παραγόμενων στην επιφάνεια ρευστών με τον όγκο που απολαμβάνεται (αντλείται) από τον ταμιευτήρα και ορίζονται ως ακολούθως:

- R_s : Λόγος διαλυμένου αερίου προς πετρέλαιο (Solution Gas-Oil Ratio): Είναι ο όγκος του αερίου (scf) που θα διαλυθεί σε ένα βαρέλι (stb) πετρελαίου όταν αυτά μεταφερθούν στις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του ταμιευτήρα.

$$R_s = \frac{V_{gsc}}{V_{osc}} \text{ (scf/stb)}$$

- B_o : Συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου (Oil Formation Volume Factor): Είναι ο όγκος σε βαρέλια (reservoir barrels-rb) που καταλαμβάνει μέσα στον ταμιευτήρα ένα βαρέλι πετρελαίου σε κανονικές συνθήκες (stb) πετρελαίου μαζί με το αέριο που είναι διαλυμένο σε αυτό.

$$B_o = \frac{V_{orc}}{V_{osc}} \text{ (rb/stb)}$$

όπου rc: reservoir conditions

- Bg: Συντελεστής μεταβολής όγκου του αερίου (Gas Formation Volume Factor): Είναι ο όγκος σε βαρέλια (rb) που ένα κυβικό πόδι αερίου σε κανονικές συνθήκες (scf) θα καταλαμβάνει σαν ελεύθερο αέριο μέσα στον ταμιευτήρα.

$$B_g = \frac{V_{grc}}{V_{gsc}} \text{ (rb/scf)}$$

Και οι τρεις αυτές παράμετροι είναι αυστηρά συναρτήσει της πίεσης, δεδομένου ότι η θερμοκρασία του ταμιευτήρα θεωρείται σταθερή. Ως εκ τούτου, προσδιορίζονται πειραματικά για κάθε τιμή πίεσης κατά τη διαδικασία DLE.

7.2 Κυβική καταστατική εξίσωση(EoS) Peng-Robinson (PR)

Η κυβική καταστατική εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της συμπεριφοράς των φάσεων του ρευστού του ταμιευτήρα είναι η Peng-Robinson (1978) (που αποτελεί τροποποιημένη μορφή της αρχικής PR του 1976), η οποία έχει πολύ αξιόπιστα αποτελέσματα για τα ρευστά ταμιευτήρων πετρελαίου, μπορεί να περιγράψει με ακρίβεια την ισορροπία φάσεων μιγμάτων πολυφασικών ρευστών υδρογονανθράκων σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, παρέχει, συγκριτικά με τις άλλες EOS, πιο αξιόπιστες τιμές κορεσμένων όγκων αερίου και υγρού, και χρησιμοποιείται κατά βάση στην πετρελαϊκή βιομηχανία. Η μορφή της εξίσωσης Peng-Robinson είναι:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2}$$

Όπου,

R = Η παγκόσμια σταθερά των αερίων

a,b= παράμετροι της καταστατικής εξίσωσης. Η σταθερά 'a' προσπαθεί να διορθώσει την πίεση για τις δυνάμεις έλξης μεταξύ μορίων και η σταθερά 'b' χρησιμοποιείται για τη διόρθωση του γραμμομοριακού όγκου. Για μίγματα οι σταθερές αυτές υπολογίζονται από τις παρακάτω εξισώσεις :

$$a(T) = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} y_i y_j a_{ij}$$

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \text{ (for } i \neq j, \quad a_{ii} = a_i)$$

$$a_i = \frac{0.45724 R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \left[1 + m_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right) \right]^2$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2$$

$$b = \sum_{i=1}^{n_c} y_i b_i \quad b_i = \frac{0.07780 R T_{ci}}{P_{ci}}$$

Όπου,

i & j = Οι αριθμοί των συστατικών στο μίγμα

y_j = η ποσοστιαία σύσταση του συστατικού j στο μίγμα

δ_{ij} = ο συντελεστής αλληλεπίδρασης του i συστατικού με το j (binary interaction coefficient)

ω_i = ο ακεντρικός παράγοντας του συστατικού i

T_c = Κρίσιμη θερμοκρασία

P_c = Κρίσιμη πίεση

7.3 Μεθοδολογία δημιουργίας μοντέλου χαρακτηρισμού του ρευστού

Ως πρώτο στάδιο επηλέχθησαν και εισήχθησαν τα ακόλουθα δεδομένα :

- 1) Η καταστατική εξίσωση που θα χρησιμοποιηθεί για την προσομοίωση (Peng-Robinson 1978).
- 2) Οι αρχικές συνθήκες του ταμιευτήρα και σημεία κορεσμού του μίγματος σε διάφορες θερμοκρασίες
- 3) Τα συστατικά του μίγματος, η ποσοστιαία συμμετοχή τους στο μίγμα, οι κρίσιμες ιδιότητες και τα μοριακά τους βάρη.
- 4) Η ποσοστιαία συμμετοχή του ψευδοσυστατικού C_{7+} στο μίγμα, το μοριακό του βάρος και το ειδικό βάρος (SG).
- 5) Η πίεση κορεσμού του μίγματος στη θερμοκρασία του ταμιευτήρα (245 °F).

Σε επόμενα στάδια πραγματοποιείται χαρακτηρισμός των συστατικών του πετρελαϊκού μίγματος (καθορισμός κρίσιμων ιδιοτήτων ψευδοσυστατικού), διερεύνηση της επίδρασης των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης του μίγματος, χρήση συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου καθώς και χρήση συσχετίσεων για την καλύτερη εκτίμηση του ιξώδους. Τα βήματα αυτά πραγματοποιούνται σταδιακά εκτιμώντας την πρόρρηση των πειραματικών δεδομένων από την καταστατική εξίσωση.

Σε επόμενη φάση πραγματοποιείται κατάτμηση (splitting) του αρχικού ψευδοσυστατικού του μίγματος σε επιμέρους ψευδοσυστατικά (τρία ψευδοσυστατικά) για τον καλύτερο χαρακτηρισμό του μίγματος και καλύτερη πρόρρηση κατ'επέκταση των πειραματικών δεδομένων από την καταστατική εξίσωση. Ως βήμα κρίθηκε αναγκαίο δεδομένου του σημαντικού ποσοστού συμμετοχής του ψευδοσυστατικού στην αρχική σύσταση του μίγματος. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκαν οι βέλτιστες επιλογές (για τις κρίσιμες ιδιότητες του ψευδοσυστατικού, για τους δυαδικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης, χρήση συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου καθώς για το ιξώδες) που προέκυψαν κατά τη μελέτη με το ένα ψευδοσυστατικό.

Σε κάθε περίπτωση είτε ενός είτε περισσότερων ψευδοσυστατικών, πραγματοποιείται τελικά ρύθμιση (tuning) της καταστατικής εξίσωσης με την ανάλυση παλινδρόμησης (regression analysis) που χρησιμοποιεί το λογισμικό, η οποία αποτελεί μία δυναμική επιλογή παραμέτρων κυρίως των κρίσιμων ιδιοτήτων (κρίσιμη πίεση και κρίσιμη θερμοκρασία) των βαρύτερων συστατικών επιχειρώντας την επίτευξη αντιστοίχισης (matching) αρχικά με την πίεση κορεσμού ή πίεση φυσαλίδας (bubble point pressure), στη συνέχεια με τα πειραματικά δεδομένα CCE και τέλος με τα πειραματικά δεδομένα DLE. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παλινδρόμησης σε κάθε μία περίπτωση παρουσιάζονται μαζί στο τέλος και συγκριτικά για την περίπτωση της καταστατικής εξίσωσης με ένα ψευδοσυστατικό και με τρία ψευδοσυστατικά, για την τελική επιλογή της βέλτιστης καταστατικής εξίσωσης.

Για την εκτίμηση των κρίσιμων ιδιοτήτων του ψευδοσυστατικού C_{7+} , χρησιμοποιήθηκαν οι εμπειρικές σχέσεις T_{wu} , οι οποίες δίνονται παρακάτω:

Twu (1984)

Critical temperature:

$$T_c = T_c^o \left[(1 + 2f_T) / (1 - 2f_T) \right]^2$$

$$f_T = \Delta SG_i \left[-0.362456 / T_b^{1/2} + (0.0398285 - 0.948125 / T_b^{1/2}) \Delta SG_i \right]$$

$$\Delta SG_T = \exp \left[5(SG^o - SG^1) \right] - 1$$

Critical volume:

$$V_c = V_c^o \left[(1 + 2f_v) / (1 - 2f_v) \right]^2$$

$$f_v = \Delta SG_v \left[0.466590 / T_b^{1/2} + (-0.182421 + 3.01721 / T_b^{1/2}) \Delta SG_v \right]$$

$$\Delta SG_v = \exp \left[4(SG^o - SG^2) \right] - 1$$

Critical pressure:

$$p_c = p_c^o \left(T_c / T_c^o \right) \left(V_c^o / V_c \right) \left[(1 + 2f_p) / (1 - 2f_p) \right]^2$$

$$f_p = \Delta SG_p \left[(2.53262 - 46.1955 / T_b^{1/2} - 0.00127885 T_b) \right. \\ \left. + (-11.4277 + 252.140 / T_b^{1/2} + 0.00230535 T_b) \Delta SG_p \right]$$

$$\Delta SG_p = \exp \left[0.5(SG^o - SG) \right] - 1$$

Molecular weight:

$$\ln MW = \ln MW^o \left[(1 + 2f_M) / (1 - 2f_M) \right]^2$$

$$f_M = \Delta SG_M \left[|x| + (-0.0175691 + 0.193168 / T_b^{1/2}) \Delta SG_M \right]$$

$$|x| = \left| 0.0123420 - 0.328086 / T_b^{1/2} \right|$$

$$\Delta SG_M = \exp \left[5(SG^o - SG) \right] - 1$$

where

$$T_c^o = T_b \left(0.533272 + 0.191017 \times 10^{-3} T_b + 0.779681 \times 10^{-7} T_b^2 \right. \\ \left. - 0.284376 \times 10^{-10} T_b^3 + 0.959468 \times 10^{28} / T_b^{13} \right)^{-1}$$

$$V_c^o = \left(1 - 0.419869 - 0.505839 \alpha - 1.56436 \alpha^3 - 9481.70 \alpha^{14} \right)^{-8}$$

$$p_c^o = \left(3.83354 + 1.19629 \alpha^{1/2} + 34.8888 \alpha + 36.1952 \alpha^2 + 104.193 \alpha^4 \right)^2$$

$$T_b = \exp \left(5.71419 + 2.71579 \theta - 0.286590 \theta^2 - 39.8544 / \theta \right. \\ \left. - 0.122488 / \theta^2 \right) - 24.7522 \theta + 35.3155 \theta^2$$

with

$$\theta = \ln MW^o$$

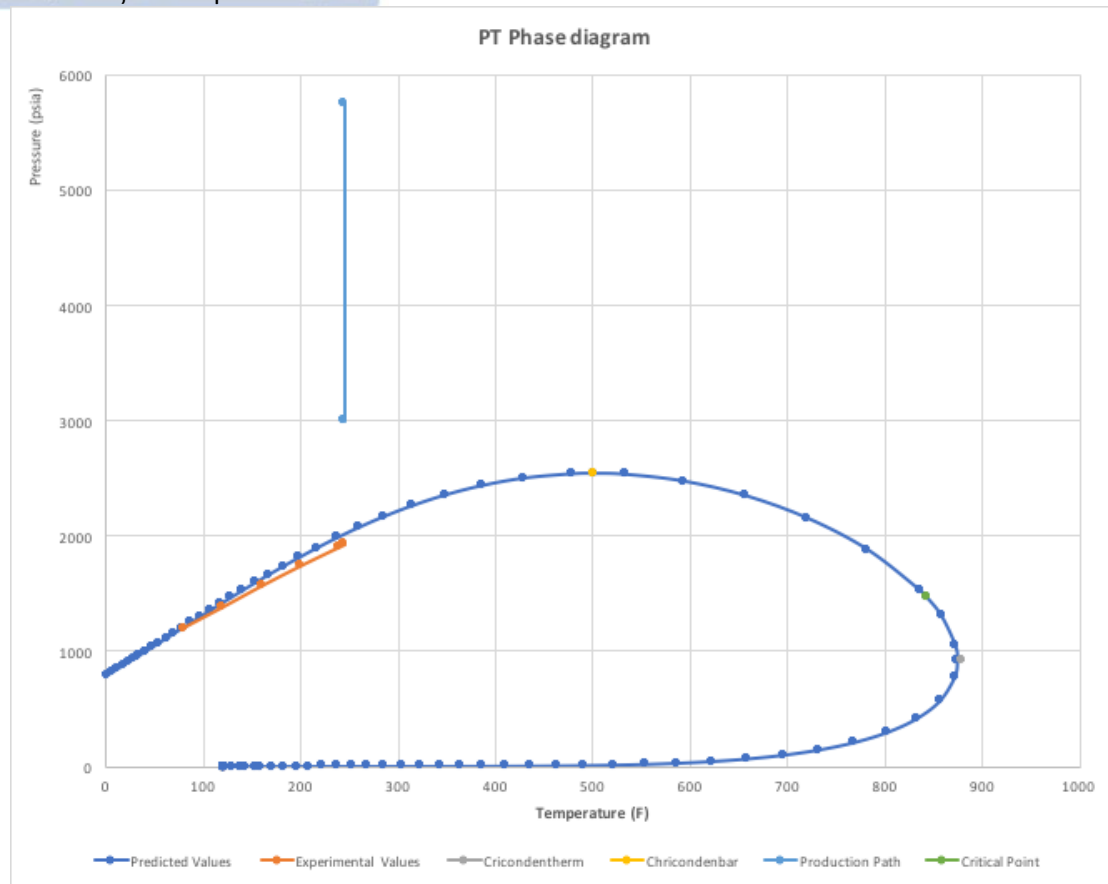
$$\alpha = 1 - T_b / T_c^o \quad (2.17.2)$$

All temperatures in °R, volume in ft³lb-mol and pressures in psia.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αξιοπιστία των συσχετίσεων του Twu είναι για $T_b < 715^\circ \text{C}$ και C_{7+} $SG < 1.4$ κάτι το οποίο ικανοποιεί τις συνθήκες που υπάρχουν στο δεδομένο πετρελαϊκό σύστημα. Επιπλέον οι συντελεστές αλληλεπίδρασης (interaction parameters kij) που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονταν από τη βιβλιοθήκη του λογισμικού Winprop.

Στάδιο 1

Το διάγραμμα φάσεων πίεσης- θερμοκρασίας (PT) που προέκυψε από το πρώτο στάδιο απεικονίζεται παρακάτω :

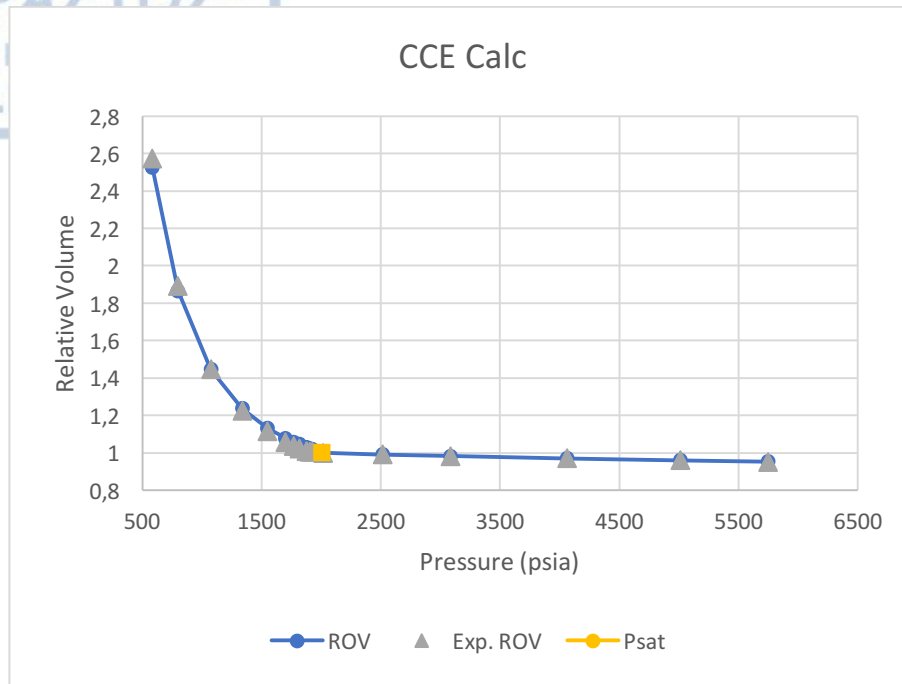


Σχήμα 54: PT Phase diagram

Στο παραπάνω διάγραμμα με γαλάζιο χρώμα φαίνεται η ισοθερμοκρασιακή παραγωγή του ταμιευτήρα από τις αρχικές συνθήκες πίεσης $P_i = 5749,7$ psia μέχρι την σημερινή πίεση $P = 3000$ psia. Παρατηρούμε ότι οι συνθήκες παραγωγής μέχρι σήμερα είναι πάνω από το σημείο κορεσμού (bubble point), με αποτέλεσμα να έχουμε μόνο μία φάση, την υγρή (oil) εντός του ταμιευτήρα. Τέλος, η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης φαίνεται να ακολουθεί με μικρή απόκλιση τις πειραματικές τιμές του σημείου κορεσμού, με μέσο απόλυτο σφάλμα² AAEP% = 3,48%.

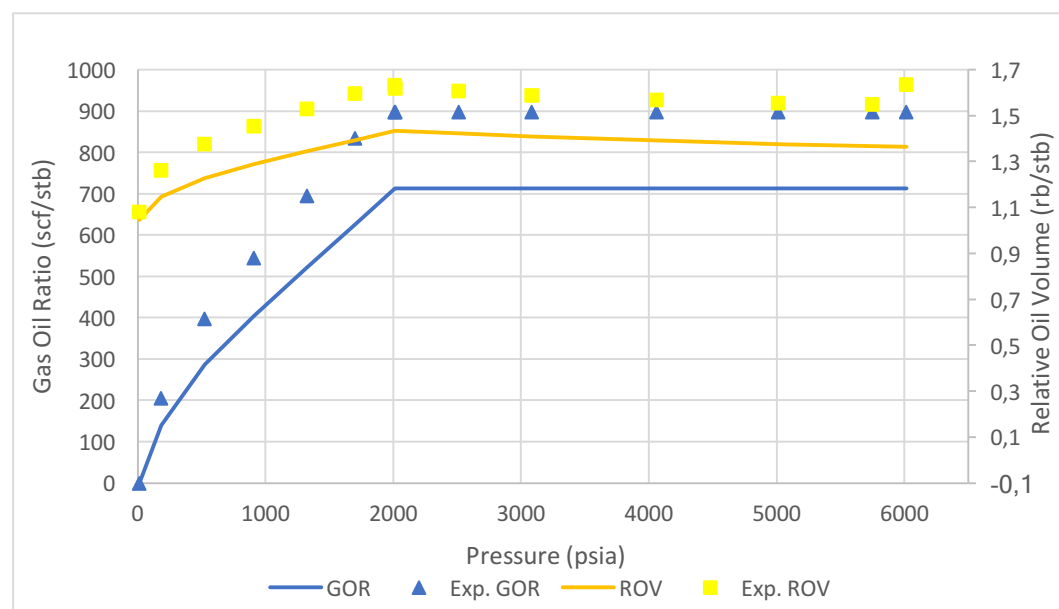
Για τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από πειράματα CCE και DLE στην θερμοκρασία των 245 °F και με βάση τις επιλογές που έγιναν στο προηγούμενο στάδιο, εξήχθησαν τα ακόλουθα αποτελέσματα (Σχήματα 56 ως 60) σχετικά με τη δυνατότητα της καταστατικής εξίσωσης να αναπαράγει τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα:

² Το μέσο απόλυτο σφάλμα (% average absolute error, % AAEP) πειραματικής και υπολογιζόμενης τιμής, ορίζεται ως: $\%AAEP = \frac{100}{NS} \sum \frac{|p^{exp} - p^{cal}|}{p^{exp}}$, όπου NS:ο αριθμός των πειραματικών σημείων



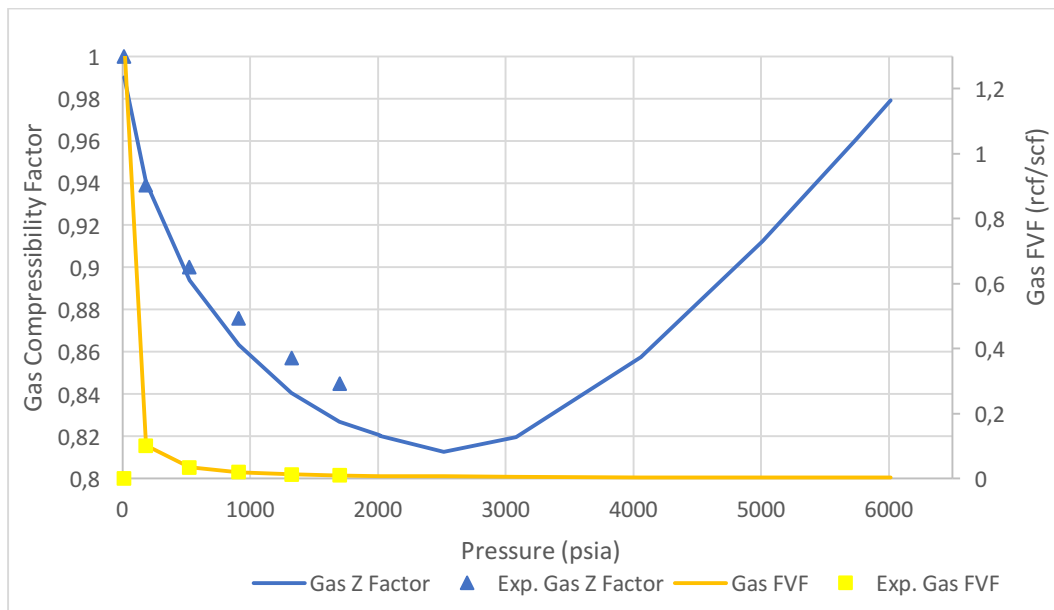
Σχήμα 55: Πειραματικός και υπολογιζόμενος σχετικός όγκος (relative volume) (CCE) και υπολογιζόμενη πίεση κορεσμού (κίτρινο σημείο).

Η πρόρρηση της καταστατικής για το σχετικό όγκο της υγρής φάσης (πετρελαίου) παρουσιάζει απόλυτο μέσο ποσοστιαίο σφάλμα **AEEP%= 0,93%** στο σύνολο των δεδομένων ενώ για την πίεση κορεσμού έχει σφάλμα **AEE%= 4,40%**. Τα σφάλματα αυτά γενικά δείχνουν μια καλή πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης.



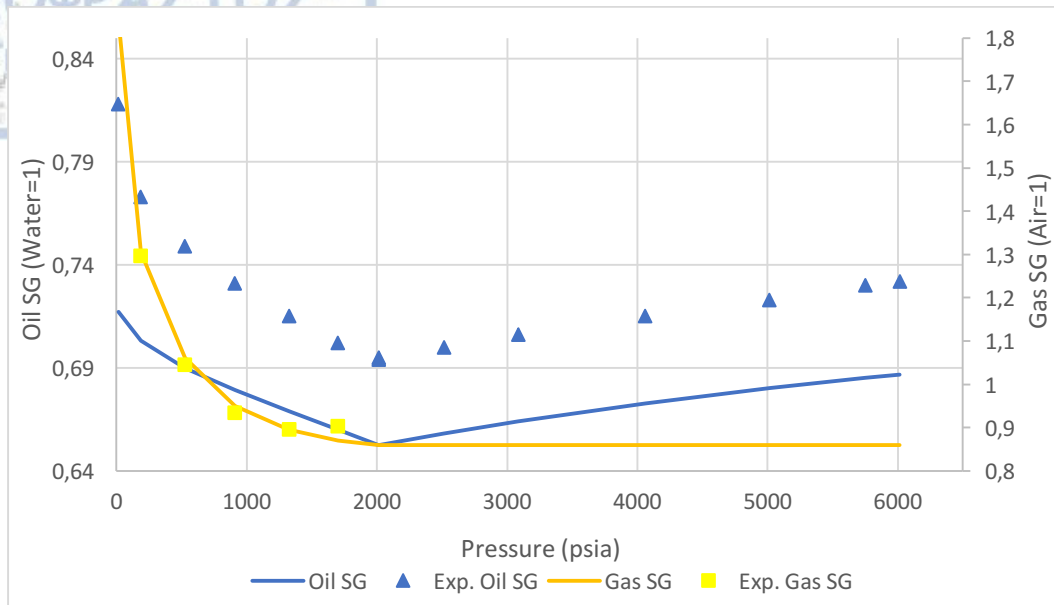
Σχήμα 56: Πειραματικός και υπολογιζόμενος λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (Gas-oil Ratio (scf/stb)) ή Rs) και σχετικός όγκος πετρελαίου (Bo -relative oil volume) (DLE) για το ρευστό του ταμιευτήρα.

Για το GOR έχουμε $AEER\% = 23,12\%$, ενώ για το ROV $AEER\% = 11,28\%$. Οι αποκλίσεις αυτές εμπεριέχουν αρκετά μεγάλο σφάλμα και χρήζουν βελτίωσης στα επόμενα στάδια. Αξίζει να σημειωθεί ότι η καταστατική για το GOR πάνω από το bubble point έχει σταθερό σφάλμα $AEER\% = 20,60\%$ που σημαίνει ότι προβλέπει έστω και με σφάλμα ότι το GOR πάνω από το bubble point είναι σταθερό.



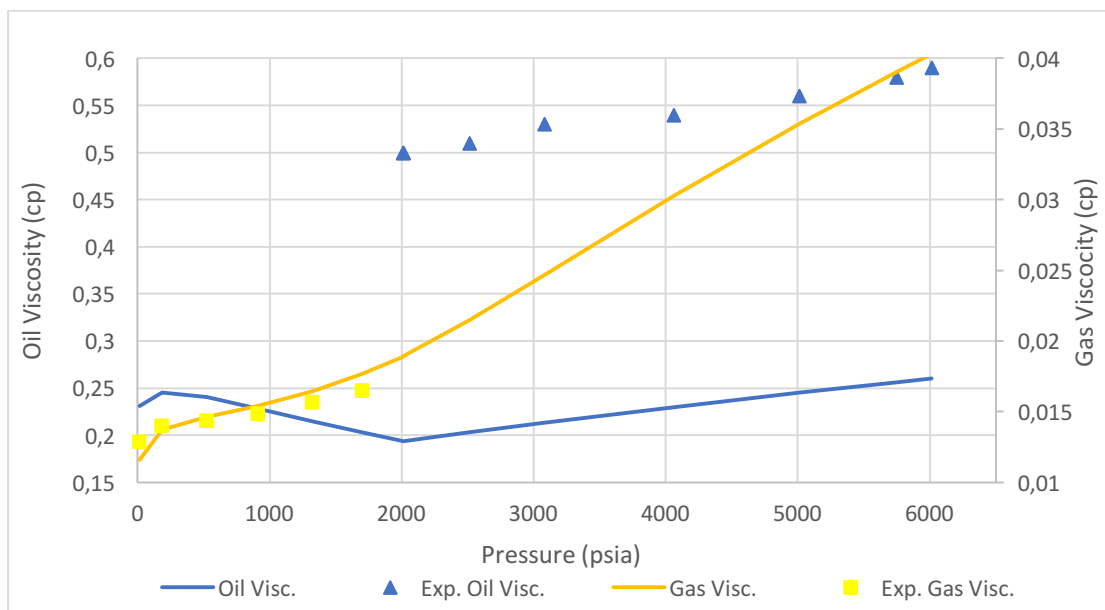
Σχήμα 57: Πειραματικός και υπολογιζόμενος συντελεστής συμπίεστικότητας αερίου (gas compressibility factor) και συντελεστής μεταβολής όγκου του αερίου (Gas FVF ή Bg) για το ρευστό του ταμιευτήρα.

Για το συντελεστή συμπίεστικότητας του αερίου το $AEER\% = 1,27\%$, ενώ για το συντελεστή μεταβολής όγκου του αερίου το $AEER\% = 1,29\%$, για πιέσεις κάτω από το σημείο κορεσμού (ή φυσαλίδας), οι τιμές σφάλματος είναι πολύ μικρές. Αξίζει να σημειωθεί πως για πιέσεις πάνω από την πίεση κορεσμού οι εκτιμήσεις της καταστατικής δεν λαμβάνονται υπόψη διότι δεν υπάρχει αέριο.



Σχήμα 58: Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή ειδικής πυκνότητας πετρελαίου (Oil SG) και αερίου (Gas SG) για το ρευστό του ταμειωτήρα.

Για την ειδική πυκνότητα του πετρελαίου έχουμε σφάλμα **AEER%=6,51%** ενώ για την ειδική πυκνότητα του αερίου κάτω από την πίεση κορεσμού έχουμε σφάλμα **AEER%=2,81%**.



Σχήμα 59: : Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή του ιξώδους του πετρελαίου και αερίου για το ρευστό του ταμειωτήρα.

Για πιέσεις πάνω από την πίεση κορεσμού όπου υπάρχει μόνο η υγρή φάση, η πρόβλεψη της καταστατικής παρουσιάζει σφάλμα **AEER%= 58,49%** ενώ για πιέσεις κάτω από την πίεση όπου υπάρχει μόνο αέριο, η καταστατική φαίνεται να εκτιμά με σφάλμα **AEER%=4,80%** το ιξώδες του αερίου. Σαν συμπέρασμα εξάγεται η δυσκολία της καταστατικής να προβλέψει την υγρή φάση. Σε επόμενο στάδιο θα γίνει η βελτιστοποίηση

της εκτίμησης της καταστατικής όσον αφορά το ιξώδες της υγρής αλλά και της αέριας φάσης.

Στάδιο 2

Το παρακάτω στάδιο πραγματεύεται το χαρακτηρισμό των κρίσιμων ιδιοτήτων του ψευδοσυστατικού C_{7+} του μίγματος βάσει των διαθέσιμων συσχετίσεων των T_{bu} , Lee-Kesler και Riazi-Daubert. Η τελική επιλογή γίνεται βάσει της πρόρρησης των πειραματικών δεδομένων από την καταστατική εξίσωση.

Οι εξισώσεις του Lee-Kesler είναι:

Kesler and Lee (1976)

$$\begin{aligned} \ln p_c = & 8.3634 - 0.0566 SG \\ & - \left(0.24244 + 2.2898/SG + 0.11857/SG^2 \right) 10^{-3} T_b \\ & + \left(1.46850 + 3.6480/SG + 0.47227/SG^2 \right) 10^{-7} T_b^2 \\ & - \left(0.42019 + 0.0000/SG + 1.69777/SG^2 \right) 10^{-10} T_b^3 \\ T_c = & 341.7 + 811 SG + (0.4244 + 0.1174 SG) T_b \\ & + (0.4669 - 3.2623 SG) 10^5 / T_b \end{aligned}$$

For $\theta > 0.8$

$$\begin{aligned} \omega = & -7.904 + 0.1352 K_c - 0.007465 K_c^2 + 8.359\theta \\ & + (1.408 - 0.01063 K) / \theta \end{aligned}$$

For $\theta < 0.8$

$$\omega = \frac{-\ln(p_c / 14.7) - 5.92714 + 6.09648/\theta + 1.28862 \ln \theta - 0.169347\theta^6}{15.2518 - 15.6875/\theta - 13.4721 \ln \theta + 0.43577\theta^2}$$

where

$$\begin{aligned} p_c & \text{ in psia} \\ T_b, T_c & \text{ in } ^\circ R \\ \theta = T_b / T_c & \\ K_c = (CABP)^{1/3} / SG & \\ CABP = \text{cubic average boiling point in } ^\circ R & \end{aligned} \quad (2.17.1)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αξιοπιστία των συσχετίσεων του Lee-Kesler είναι για $T_b < 650^\circ C$.

Ενώ οι εξισώσεις του Riazi-Daubert είναι:

Riazi and Daubert (1980)

$$p_c = 3.12281 \times 10^9 T_b^{-2.315} SG^{2.3201}$$

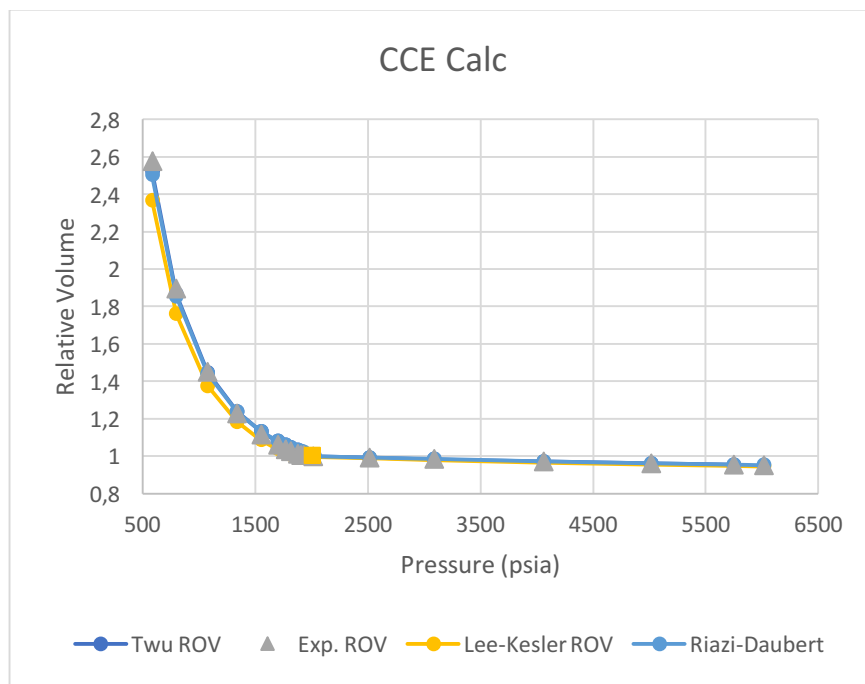
$$T_c = 24.2787 T_b^{0.58848} SG^{0.3596}$$

where

$$\begin{aligned} p_c & \text{ in psia} \\ T_b, T_c & \text{ in } ^\circ R \end{aligned} \quad (2.17.3)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αξιοπιστία των συσχετίσεων του Riazi- Daubert είναι για $T_b < 455^\circ C$ και $30 < MW_{C7+} < 300$.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 61 ως 65



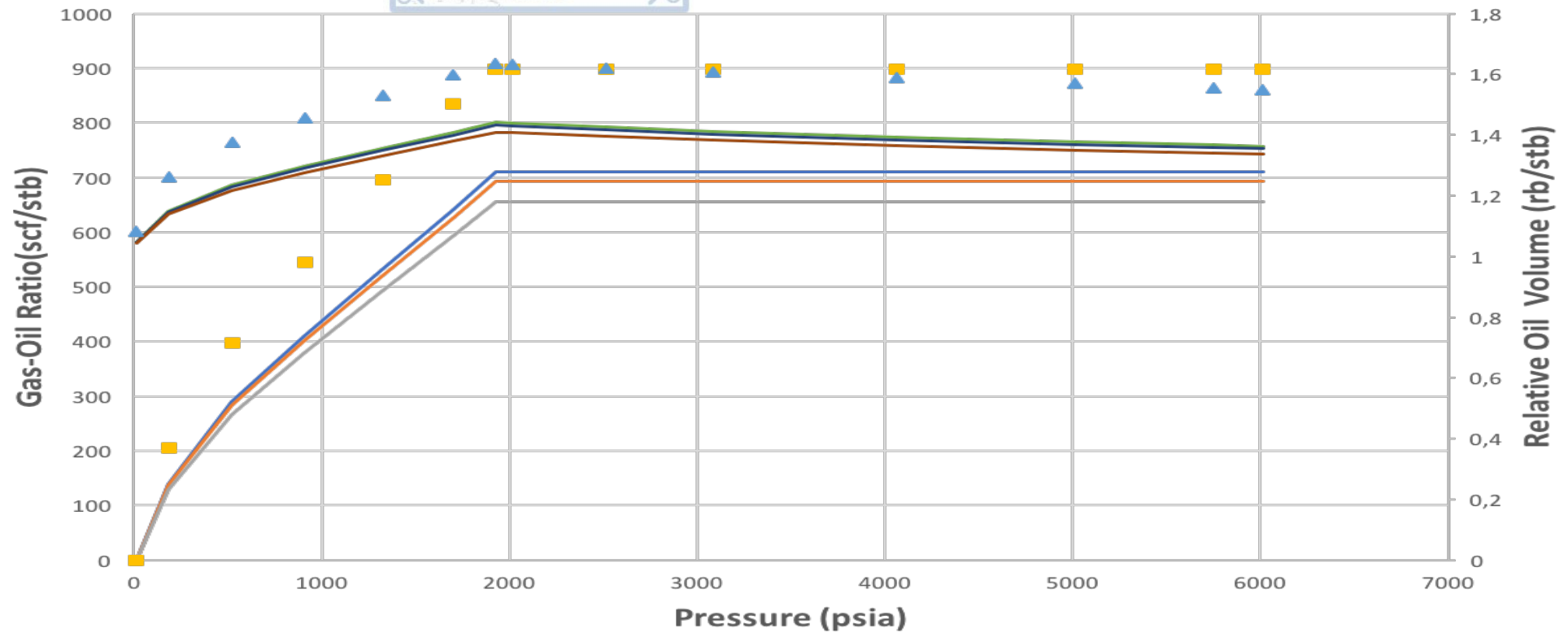
Σχήμα 60: Πειραματικός και υπολογιζόμενος σχετικός όγκος (relative volume) (CCE) και υπολογιζόμενη πίεση κορεσμού (κίτρινο σημείο), (Twu, Lee-Kesler and Riazi-Daubert).

Στον Πίνακα 18 φαίνονται τα ολικά AEEP% για κάθε συσχέτιση καθώς και η απόκλιση AEE% για την πίεση κορεσμού. Ως προς την πίεση κορεσμού, η επιλογή της συσχέτισης του Twu, για τις κρίσιμες ιδιότητες παρουσιάζει καλύτερη προσέγγιση σε σχέση με τις άλλες δυο συσχετίσεις.

Πίνακας 18: AEEP% - Twu, Lee-Kesler και Riazi-Daubert

	Twu	Lee-Kesler	Riazi-Daubert
AEEP%	0,98%	1,94%	1,13%
Estimated Saturation Pressure (psia)	2013,29	1841,67	2023,21
Saturation Pressure AEE%	4,40%	4,31%	6,33%

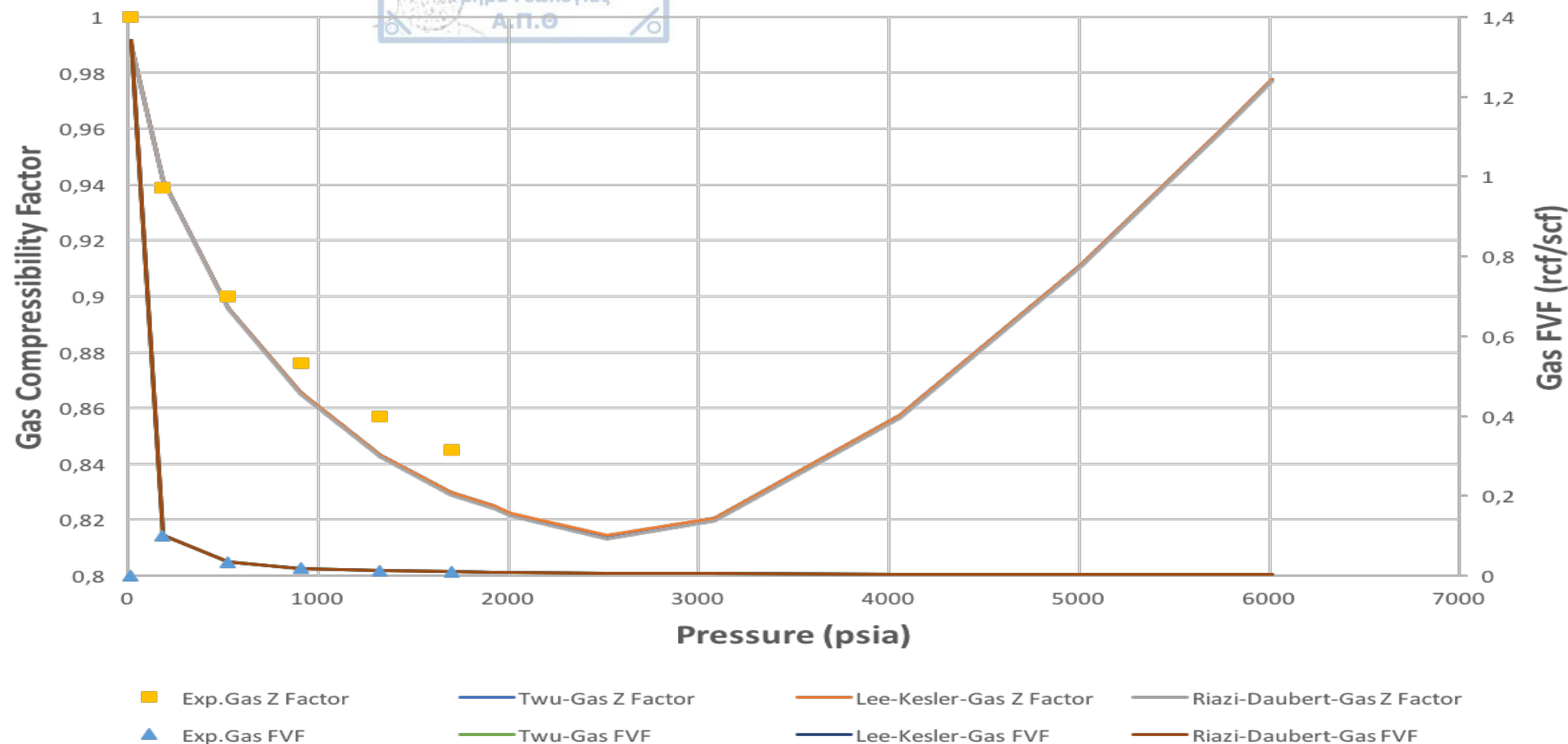
DLE



■ Exp.GOR — Twu-GOR — Lee-Kesler-GOR — Riazi-Daubert-GOR
▲ Exp.ROV — Twu-ROV — Lee-Kesler-ROV — Riazi-Daubert-ROV

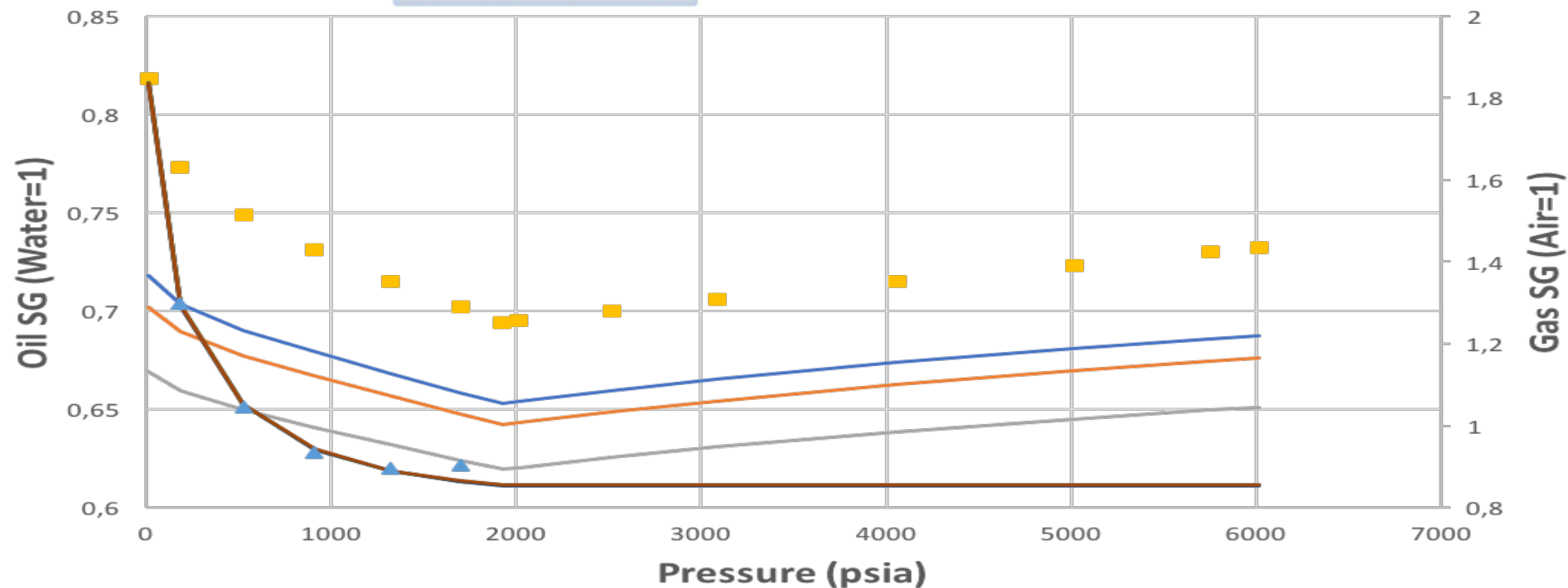
	Twu	Lee-Kesler	Riazi-Daubert
GOR - AEEP%	22,94 %	24,70%	28,79%
ROV – AEEP%	10,95%	11,39%	12,50%

Σχήμα 61: Πειραματικός και υπολογιζόμενος λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (Gas-oil Ratio (scf/stb)) ή R_s και σχετικός όγκος πετρελαίου (B_o -relative oil volume) (DLE) για το ρευστό του ταμιευτήρα (Twu, Lee-Kesler and Riazi-Daubert).



	Twu	Lee-Kesler	Riazi-Daubert
Gas Z Factor - AEEP%	1,06 %	1,05 %	1,10 %
Gas FVF – AEEP%	1,09 %	1,08 %	1,15 %

Σχήμα 62: Πειραματικός και υπολογιζόμενος συντελεστής συμπίεστικότητας αερίου (gas compressibility factor) και συντελεστής μεταβολής όγκου του αερίου (Gas FVF ή Bg) για το ρευστό του ταμειευτήρα (Twu, Lee-Kesler and Riazi-Daubert).

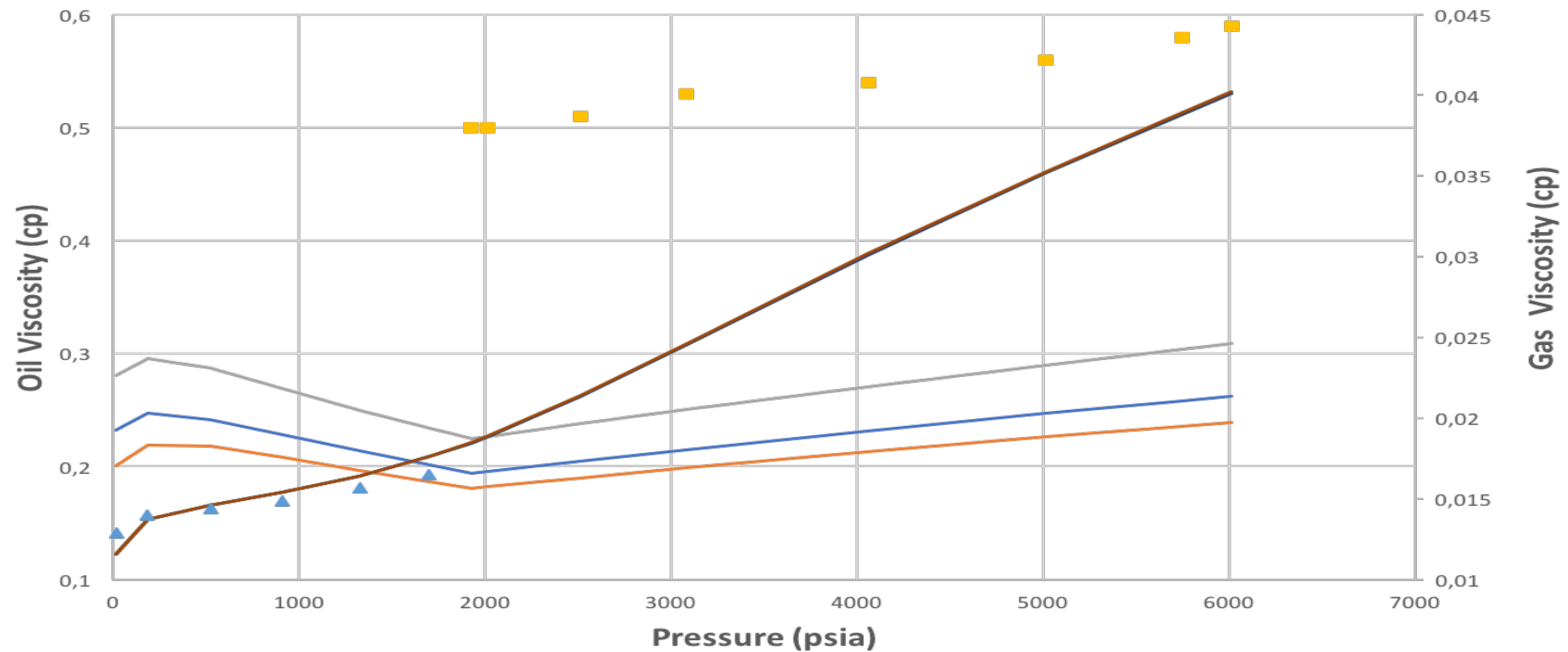


■ Exp.Oil SG — Twu-Oil SG — Lee-Kesler-Oil SG — Riazi-Daubert-Oil SG
▲ Exp.Gas SG — Twu-Gas SG — Lee-Kesler-Gas SG — Riazi-Daubert-Gas SG

	Twu	Lee-Kesler	Riazi-Daubert
Oil SG - AEPP%	7,38 %	9,14 %	12,88 %
Gas SG – AEPP%	2,76 %	2,79 %	2,76 %

Σχήμα 63: Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή ειδικής πυκνότητας πετρελαίου (Oil SG) και αερίου (Gas SG) για το ρευστό του ταμιευτήρα (Twu, Lee-Kesler and Riazi-Daubert).

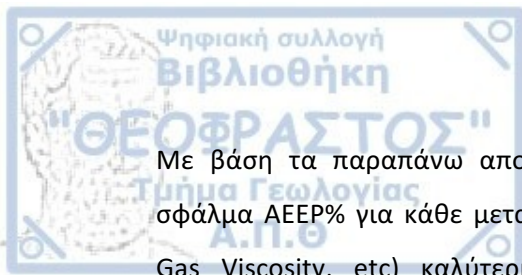
DLE



■ Exp.Oil Visc — Twu-Oil Visc — Lee-Kesler-Oil Visc — Riazi-Daubert-Oil Visc
▲ Exp.Gas Visc — Twu-Gas Visc — Lee-Kesler-Gas Visc — Riazi-Daubert-Gas Visc

	Twu	Lee-Kesler	Riazi-Daubert
Oil Viscosity - AEEP%	58,13 %	61,45 %	51,14 %
Gas Viscosity— AEEP%	4,78 %	4,77 %	4,82 %

Σχήμα 64: Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή του ιξώδους του πετρελαίου και αερίου για το ρευστό του ταμειυτήρα (Twu, Lee-Kesler and Riazi-Daubert).



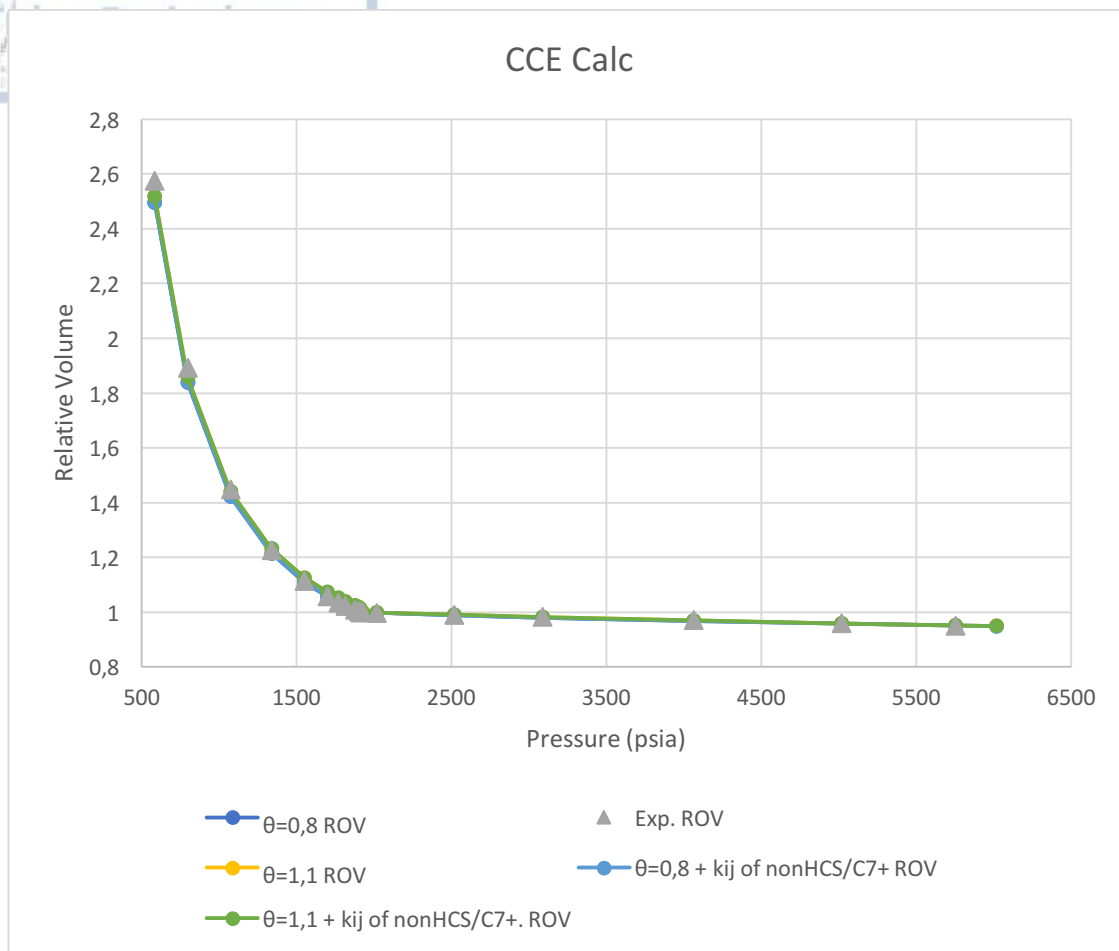
Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα και διαγράμματα και λαμβάνοντας υπόψιν το σφάλμα AEEP% για κάθε μεταβλητή (Gas Oil Ratio, Relative Volume, Relative Oil Volume, Gas Viscosity, etc) καλύτερη συσχέτιση υπολογισμού των κρίσιμων ιδιοτήτων του ψευδοσυστατικού αποτελεί η συσχέτιση του Twu.

Σταδιο 3

Στην συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης (interaction coefficients k_{ij}) που εκφράζουν τις πιθανές αλληλεπιδράσεις σε κάθε ζεύγος συστατικών του μίγματος και υπεισέρχονται στον ελκτικό όρο της καταστατικής εξίσωσης. Χρησιμοποιήθηκαν τα εξής σενάρια που αφορούν τους δυαδικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης για τα δυαδικά συστήματα μη υδρογονανθράκων (non-HCs) – ψευδοσυστατικού C_{7+} και τους δυαδικούς συντελεστές HCs-HCs μέσω του συντελεστή θ που υπεισέρχεται στη συσχέτιση του Prausnitz (1976) που χρησιμοποιεί το λογισμικό. Οι τιμές των δυαδικών συντελεστών που χρησιμοποιήθηκαν για την περίπτωση μη υδρογονανθράκων (non-HCs) – ψευδοσυστατικού C_{7+} , είναι τιμές που προτείνονται στη βιβλιογραφία (Pedersen, 2007).

- 1) $\theta = 0,8$
- 2) $\theta = 1,1$
- 3) $\theta = 0,8 + k_{ij} \text{ of nonHCS}/C_{7+}$
- 4) $\theta = 1,1 + k_{ij} \text{ of nonHCS}/C_{7+}$.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω :



Σχήμα 65 : Πειραματικός και υπολογιζόμενος σχετικός όγκος (*relative volume*) (*CCE*) και υπολογιζόμενη πίεση κορεσμού (κίτρινο σημείο) ($\theta=0,8$, $\theta=1,1$, $\theta=0,8 + k_{ij}$ of nonHCS/C7+ και $\theta=1,1 + k_{ij}$ of nonHCS/C7+)

Πίνακας 19: CCE-AEEP% -($\theta=0,8$, $\theta=1,1$, $\theta=0,8 + k_{ij}$ of nonHCS/C7+ και $\theta=1,1 + k_{ij}$ of nonHCS/C7+)

	$\theta=0,8$	$\theta=1,1$	$\theta=0,8 + k_{ij}$ of nonHCS/C7+	$\theta=1,1 + k_{ij}$ of nonHCS/C7+.
AEEP%	0,53 %	0,84 %	0,51 %	0,87 %
Estimated Saturation Pressure (psia)	1911,01	1911,01	1915,43	1911,01
Saturation Pressure AEE%	0,68%	0,68%	0,46%	0,68%

Λόγω ότι οι διαφορές μεταξύ των μεταβλητών για κάθε μια από τις 4 περιπτώσεις είναι μικρές και δύσκολο να διακριθούν οπτικά, κρίθηκε σκόπιμο να παρουσιαστεί μόνο ένας πίνακας (Πίνακας 20) με τα σφάλματα.

Πίνακας 20: $DLE-AEPP\%$ - ($\theta=0,8$, $\theta=1,1$, $\theta=0,8 + k_{ij}$ of nonHCS/C₇₊ και $\theta=1,1 + k_{ij}$ of nonHCS/C₇₊)

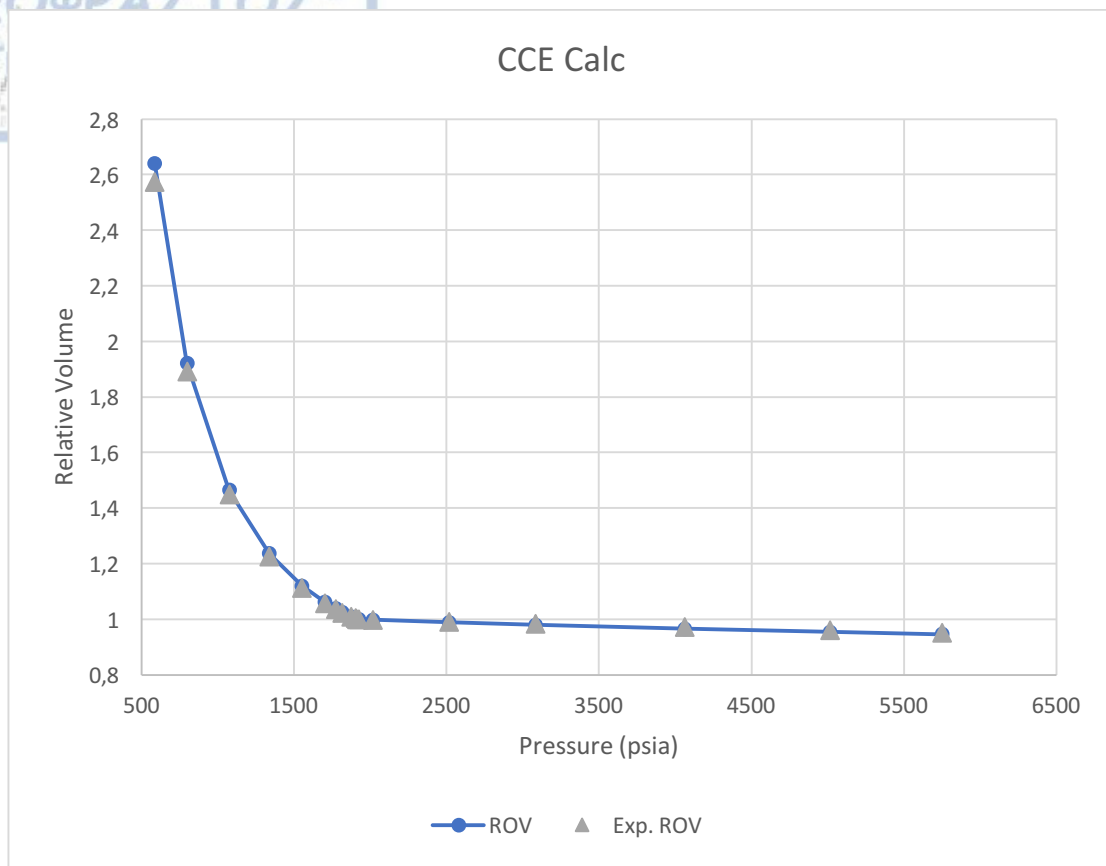
	$\theta=0,8$	$\theta=1,1$	$\theta=0,8 + k_{ij}$ of nonHCS/C ₇₊	$\theta=1,1 + k_{ij}$ of nonHCS/C ₇₊
GOR	22,59%	22,99%	22,61%	23,01%
ROV	11,21%	11,26%	11,22%	11,27%
Z Factor	1,04%	1,21%	1,04%	1,21%
FVF	1,07%	1,24%	1,07%	1,24%
Oil SG	6,55%	6,51%	6,55%	6,51%
Gas SG	2,78%	2,77%	2,77%	2,76%
Oil Viscosity	58,4%	58,46%	58,4%	58,47%
Gas Viscosity	4,77%	4,79%	4,80%	4,82%

Από τον Πίνακα 20, καλύτερη συνολική εκτίμηση όλων των παραμέτρων γίνεται χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις του Prausnitz με συντελεστή $\theta=0,8$ και μηδενικές τιμές δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης για τα nonHCS/C₇₊.

Στάδιο 4

Όπως παρατηρήθηκε και στα προηγούμενα στάδια, η καταστατική εξίσωση παρουσιάζει αδυναμία προσέγγισης των πειραματικών παραμέτρων της υγρής φάσης και ειδικά σε υψηλότερες πιέσεις, οπότε χρησιμοποιείται στο σημείο αυτό ο συντελεστής διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου (volume translation) των Jhaveri and Youngren (1984) για τους βαρύς υδρογονάνθρακες, τον οποίο έχουν αναπτύξει για την PR EoS.

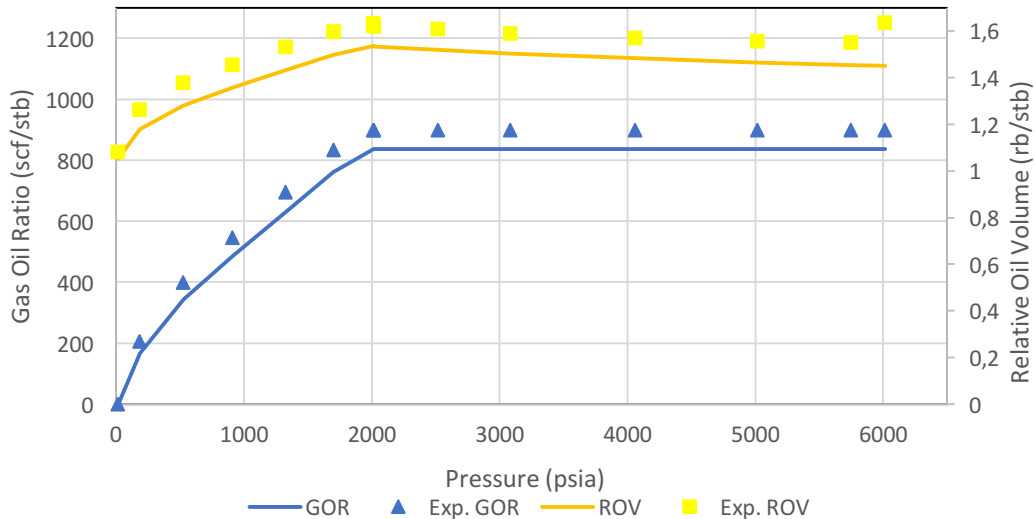
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 67 ως 71.



Σχήμα 66: : Πειραματικός και υπολογιζόμενος σχετικός όγκος (relative volume) (CCE) και υπολογιζόμενη πίεση κορεσμού (κίτρινο σημείο) (χωρίς και με volume translation).

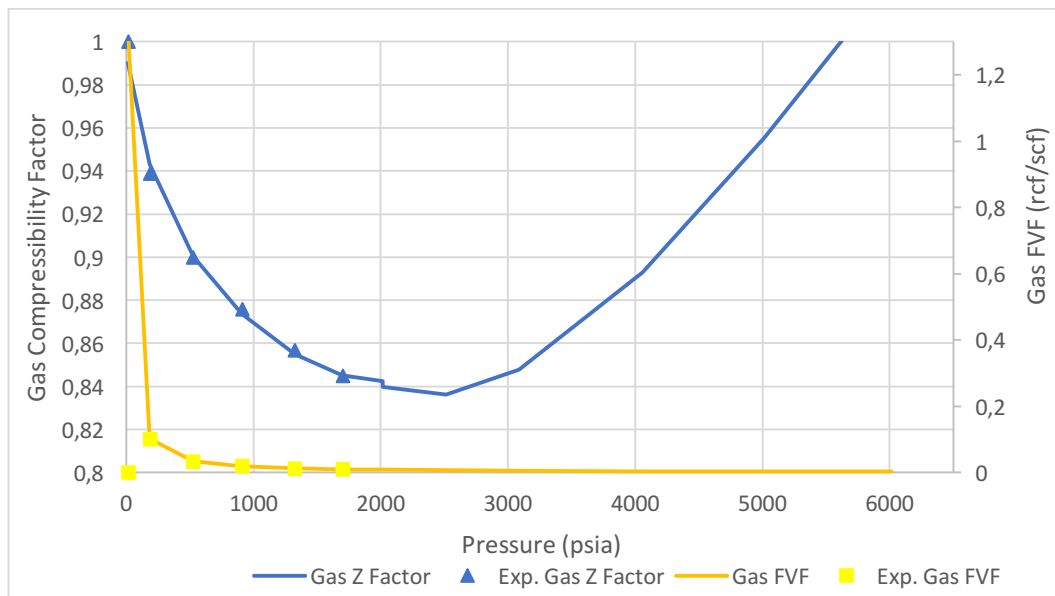
Πίνακας 21: CCE-AEEP%- (χωρίς και με volume translation)

	Χωρίς volume translation	Με volume translation
AEEP%	0,93%	0,57%
Estimated Saturation Pressure (psia)	2013,29	1911,01
Saturation Pressure AEE%	4,40%	0,68%



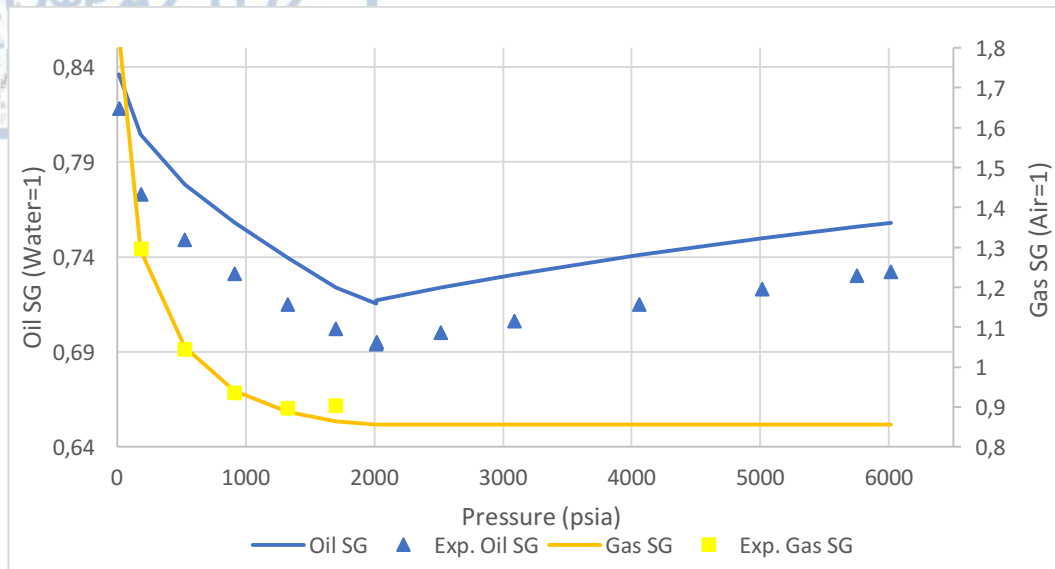
	Χωρίς volume translation	Με volume translation
GOR-AEEP%	23,12%	9,04%
ROV-AEEP%	11,28%	6,22%

Σχήμα 67: Πειραματικός και υπολογιζόμενος λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (Gas-oil Ratio (scf/stb)) ή R_s) και σχετικός όγκος πετρελαίου (B_o -relative oil volume) (DLE) για το ρευστό του ταμιευτήρα (χωρίς και με volume translation).



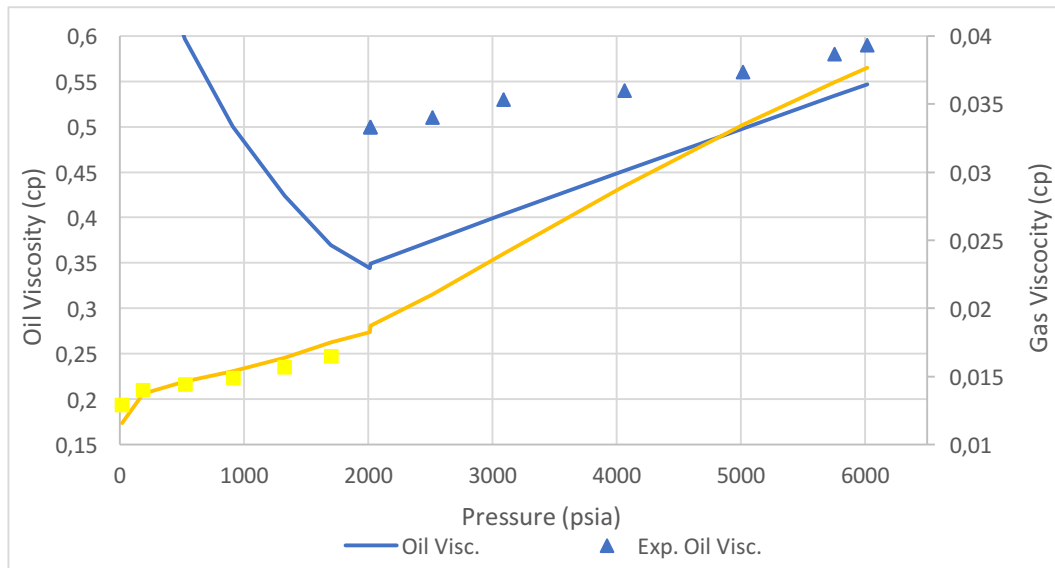
	Χωρίς volume translation	Με volume translation
Gas Z Factor-AEEP%	1,27%	0,20%
Gas FVF-AEEP%	1,29%	0,23%

Σχήμα 68: Πειραματικός και υπολογιζόμενος συντελεστής συμπίεστικότητας αερίου (gas compressibility factor) και συντελεστής μεταβολής όγκου του αερίου (Gas FVF ή B_g) για το ρευστό του ταμιευτήρα (χωρίς και με volume translation).



	Χωρίς volume translation	Με volume translation
Oil SG-AEEP%	6,50%	3,53%
Gas SG-AEEP%	2,81%	2,78%

Σχήμα 69 : Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή ειδικής πυκνότητας πετρελαίου (Oil SG) και αερίου (Gas SG) για το ρευστό του ταμειευτήρα (χωρίς και με volume translation).



	Χωρίς volume translation	Με volume translation
Oil Viscosity-AEEP%	58,49%	19,31%
Gas Viscosity-AEEP%	4,80%	4,58%

Σχήμα 70 : Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή του ιξώδους του πετρελαίου και αερίου για το ρευστό του ταμειευτήρα (χωρίς και με volume translation).

Από τα αποτελέσματα φαίνεται πως μετά την εφαρμογή του συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου η καταστατική εξίσωση προσεγγίζει πολύ καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα, κάτι το οποίο παρατηρείται και στα διαγράμματα αλλά και στα μέσα απόλυτα σφάλματα που προκύπτουν τελικά. Η συσχέτιση του Jhaveri and Youngren (1988) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του συντελεστή διόρθωσης για όλα τα συστατικά.

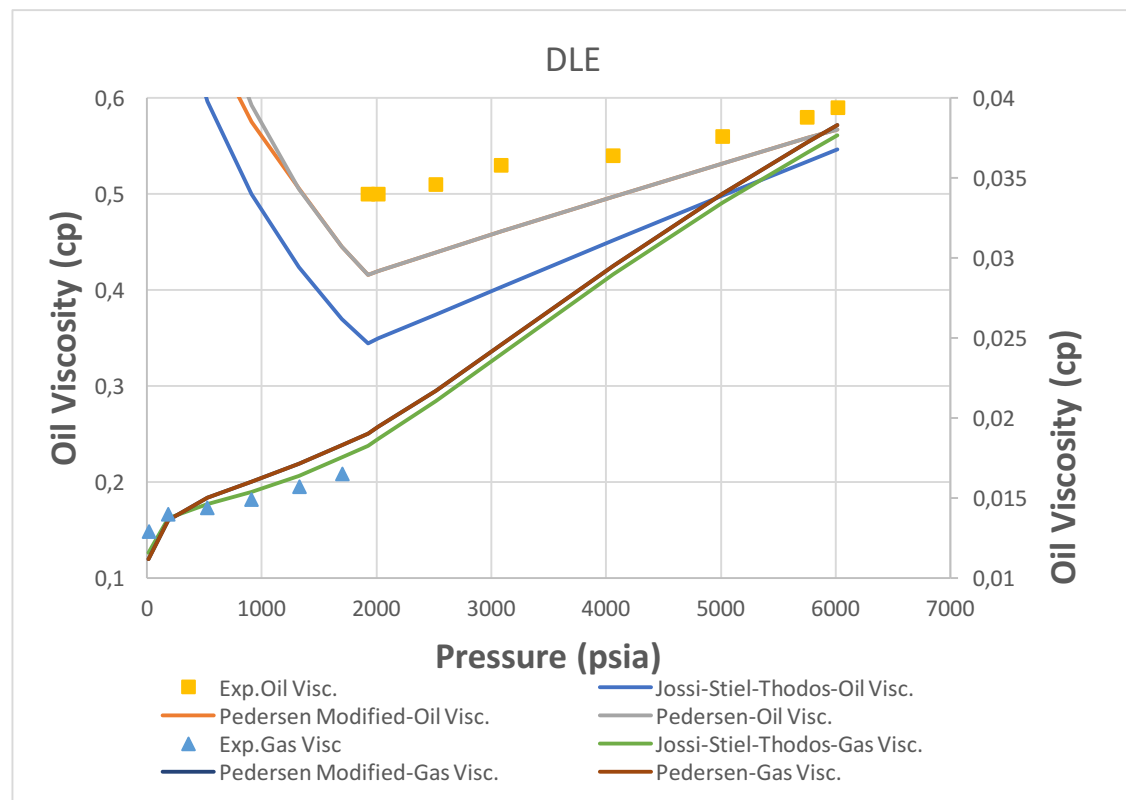
Στάδιο 5

Παρά τη σημαντική βελτίωση της πρόρρησης των πειραματικών δεδομένων από την καταστατική εξίσωση με τη χρήση του συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου, η παράμετρος του ιξώδους και ειδικά του πετρελαίου παρουσιάζει μία ιδιαίτερη απόκλιση. Για το λόγο αυτό ως τελευταίο στάδιο μελετώνται οι συσχετίσεις των:

- Jossi-Stiel-Thodos
- Pedersen (1984)
- Modified Pedersen (1987)

ως επιλογές που δίνει το πρόγραμμα CMG-Winprop όσον αφορά την εκτίμηση του ιξώδους της αέριας και υγρής φάσης του μίγματος κρατώντας ότι επιλογή έχουμε κάνει μέχρι τώρα στα προηγούμενα στάδια.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 72 και στον Πίνακα 22.



Σχήμα 71 : Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή του ιξώδους του πετρελαίου και αερίου για το ρευστό του ταμειευτήρα.

Πίνακας 22: Σφάλματα μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών του ιξώδους του πετρελαίου και αερίου για το ρευστό του ταμειευτήρα.

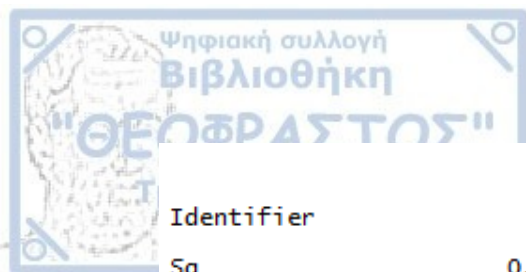
	Jossi-Stiel-Thodos	Pedersen Modified	Pedersen
Oil Visc.-AEEP%	19,31%	10,02%	10,02%
Gas Visc.-AEEP%	4,58%	7,95%	7,85%

Αρχικά, δεν παρατηρείται σχεδόν καμία διαφορά μεταξύ της Pedersen Modified και της Pedersen. Όσον αφορά την σύγκριση μεταξύ Jossi-Stiel-Thodos και Pedersen Modified ή Pedersen, φαίνεται πως στις τελευταίες έχουμε καλύτερα αποτελέσματα στο ιξώδες του πετρελαίου κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικά για ελαφριά και μέσης πυκνότητας πετρέλαια, αντίθετα έχει ελαφρώς χειρότερα αποτελέσματα για το ιξώδες του αερίου. Η συσχέτιση του Jossi et al θεωρείται μια εμπειρική συσχέτιση η οποία παρουσιάζει αδυναμία στην περιγραφή της μεταβολής του ιξώδους κατά τη διάρκεια της παραγωγής λόγω της πτώσης πίεσης του κοιτάσματος. Επίσης οι δύο συσχετίσεις της Pedersen δίνουν τα ίδια αποτελέσματα στην περίπτωση συστατικών με μεγάλο μοριακό στην υγρή φάση, ενώ η modified Pedersen υπερεκτιμά το ιξώδες στην περίπτωση των ελεφρών συστατικών. Τελικά επιλέχθηκε για τα επόμενα στάδια η συσχέτιση της Pedersen (1984).

Στάδιο 6

Σε αυτό το στάδιο έγινε διαχωρισμός (splitting) του ψευδοσυστατικού C7+ και ομαδοποίηση σε τρία ψευδοσυστατικά τα οποία θα περιγράφουν αναλυτικότερα το κλάσμα αυτό του πετρελαίου. Η κατάτμηση του C7+ πραγματοποιήθηκε με την μεθοδολογία Whitson (1980). Ταυτόχρονα, απαιτείται και ο προσδιορισμός των ψευδο-ιδιοτήτων (T_c , P_c και ω) για κάθε νέο ψευδοσυστατικό, τα οποία έγιναν με βάση τη συσχέτιση του T_{wu} , που έχει ήδη επιλεγεί σε προηγούμενο στάδιο.

Βάσει των παραπάνω μεθόδων προέκυψαν οι φυσικοχημικές και κρίσιμες ιδιότητες των τριών νέων ψευδοσυστατικών καθώς και η σύστασή τους στο μίγμα.



	NC6	HYP01	HYP02	HYP03
Identifier	HC 8	HC-11	HC-11	HC-11
Sg	0.66400	0.80749	0.89819	0.99679
Tb, deg F	155.750	305.198	689.288	1118.409
Pc, atm	29.3000	28.3071	15.0214	9.0719
vc, m3/kmol	0.37000	0.46578	1.01161	1.68877
Tc, deg K	507.400	622.057	824.845	1037.294
Zc	0.260369	0.258294	0.224503	0.179986
Acentric Factor	0.29600	0.33686	0.76412	1.24069
Molecular Weight	86.178	121.924	267.613	577.500
Omega A	0.4572355	0.4572355	0.4572355	0.4572355
Omega B	0.0777961	0.0777961	0.0777961	0.0777961
vc for viscosity	0.37000	0.46578	1.01161	1.68877
Parachor	271.0000	349.7111	695.4336	1120.2112
Rackett Const, Zra	0.263500	0.259299	0.236668	0.233008
Vol Shift/b	0.0000000	0.0439792	0.2018472	0.2318665
Vol Shift, m3/kmol	0.0000000	0.0061698	0.0707574	0.1692495
Vol Shift/b, 1/F	0.0000000	-0.0001169	-0.0001460	-0.0001435
Vol Shift, m3/kmol-F	0.0000000	-0.0000164	-0.0000512	-0.0001048
VSHIFT Tref, deg F	60.000	60.000	60.000	60.000
EOS bc, m3/kmol	0.11055	0.14029	0.35055	0.72994
EOS Cappa Term	0.80750	0.86354	1.42581	2.00083
H-ideal parameter A	1.299E+01	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
H-ideal parameter B	8.971E-02	-6.849E-02	-3.778E-02	-2.171E-02
H-ideal parameter C	2.653E-04	4.306E-04	4.084E-04	3.887E-04
H-ideal parameter D	5.778E-08	-6.817E-08	-6.124E-08	-5.667E-08
H-ideal parameter E	-4.522E-11	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
H-ideal parameter F	7.026E-15	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
H-ideal parameter G	2.124E-01	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
Primary Composition	0.036189	0.177342	0.144389	0.040569

Τα νέα αυτά ψευδοσυστατικά με τις παραμέτρους που τα συνοδεύουν αντικαθιστούν το αρχικό ψευδοσυστατικό όπως φαίνεται στις παρακάτω εικόνες.

Component

Int. Coef.

Viscosity

Aqueous Phase

Model Option

Comments

Default Reservoir Temperature (deg F)

245

No. of components: 14

Constant Volume Shift

Ins Lib

Ins Own

Copy

Paste

Delete

▲

▼

No	Component	HC	Pc (atm)	Tc (K)	Acentric fact.	Mol. weight	Vol. Shift	V Shift Coef1 (1/deg F)	V Shift Tref (deg F)	Z (Rackett)	Vc (l/mol)	Vc(viscosity)	Omeg
1	N2	0	33.5	126.2	0.04	28.013	-0.1927	0	60	0.2905	0.0895	0.0895	0.4572
2	CO2	3	72.8	304.2	0.225	44.01	-0.0817	0	60	0.2736	0.094	0.094	0.4572
3	H2S	4	88.2	373.2	0.1	34.08	-0.1288	0	60	0.2851	0.0985	0.0985	0.4572
4	CH4	1	45.4	190.6	0.008	16.043	-0.1595	0	60	0.2876	0.099	0.099	0.4572
5	C2H6	1	48.2	305.4	0.098	30.07	-0.1134	0	60	0.2789	0.148	0.148	0.4572
6	C3H8	1	41.9	369.8	0.152	44.097	-0.0863	0	60	0.2763	0.203	0.203	0.4572
7	IC4	1	36	408.1	0.176	58.124	-0.0844	0	60	0.275	0.263	0.263	0.4572
8	NC4	1	37.5	425.2	0.193	58.124	-0.0675	0	60	0.2728	0.255	0.255	0.4572
9	IC5	1	33.4	460.4	0.227	72.151	-0.0608	0	60	0.2716	0.306	0.306	0.4572
10	NC5	1	33.3	469.6	0.251	72.151	-0.039	0	60	0.2685	0.304	0.304	0.4572
11	NC6	1	29.3	507.4	0.296	86.178	-0.008	0	60	0.2635	0.37	0.37	0.4572
12	hypo1	1	28.306988990	622.05515107	0.3368626873	121.924	0.0593460662	0	60	0.2592990979	0.4657778512	0.4657778512	0.4572
13	hypo2	1	15.021295759	824.84283608	0.7641140916	267.613	0.1849403872	0	60	0.2366680374	1.0116129334	1.0116129334	0.4572
14	hypo3	1	9.0719931361	1037.2958107	1.2406861044	577.5	0.2915764171	0	60	0.2330079279	1.6887655158	1.6887655158	0.4572

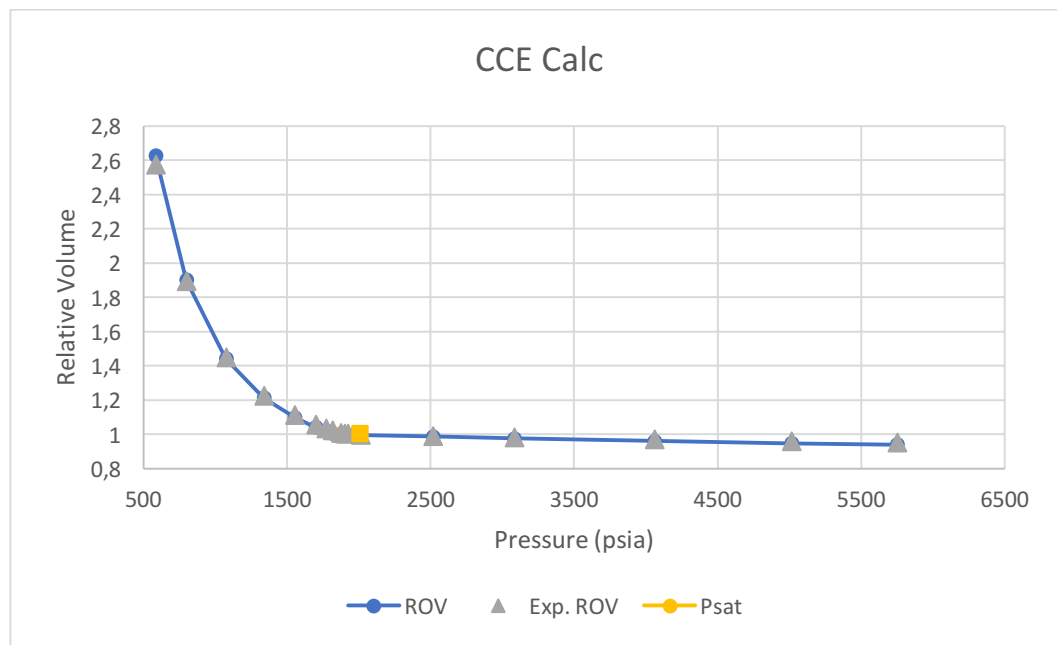
Comments

Enter the composition in mole fraction or percent. Normally, "Primary" corresponds to the reservoir fluid and "Secondary" corresponds to the injection fluid (if applicable). Blanks will be replaced by zeros.

Component	Primary	Secondary
N2	0.229937351269096	0.0
CO2	1.39961865990102	0.0
H2S	17.6951787716321	0.0
CH4	21.3041954588741	0.0
C2H6	4.70871706294635	0.0
C3H8	5.47850732589741	0.0
IC4	1.46959959289657	0.0
NC4	3.48904937360532	0.0
IC5	2.15941164669985	0.0
NC5	2.21939530355318	0.0
NC6	3.6190139634542	0.0
hypo1	17.7329153298875	0.0
hypo2	14.4378540422863	0.0
hypo3	4.05660611709695	0.0
Sum	100	0

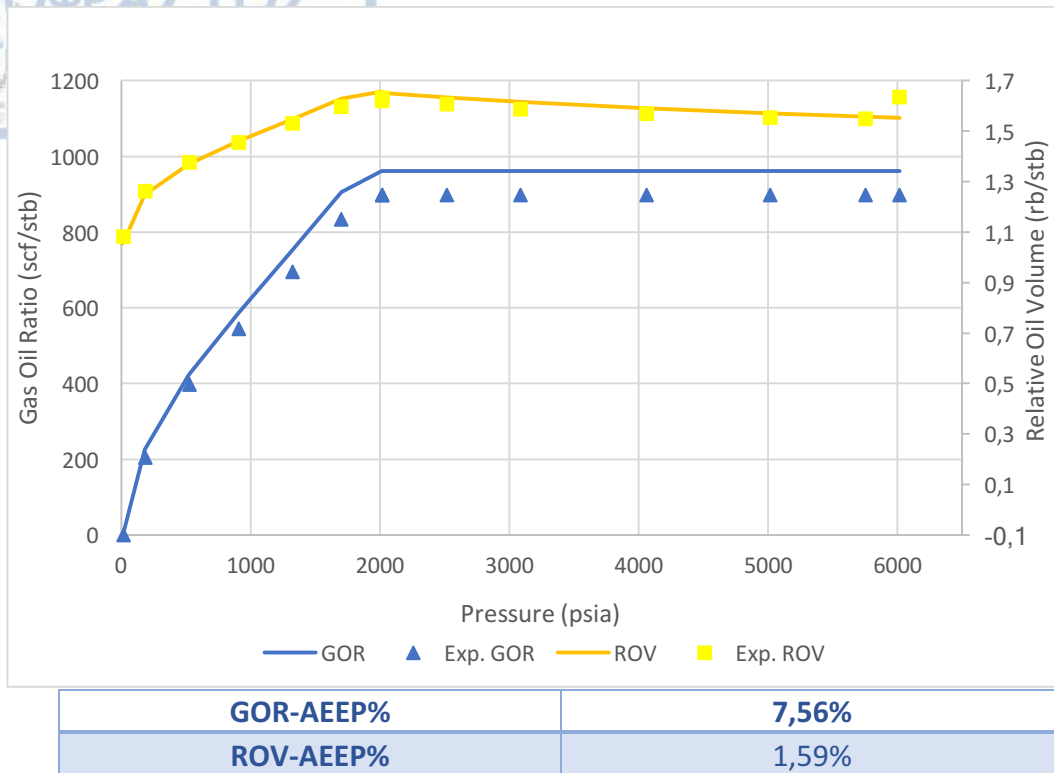
Normalize Composition

Το μίγμα μας πλέον διαθέτει τρία ψευδοσυστατικά και η καταστατική εξίσωση με τις βέλτιστες επιλογές που προέκυψαν από τα προηγούμενα στάδια καλείται να αναπαράγει τα πειραματικά δεδομένα. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω στα Σχήματα 73 έως 77:

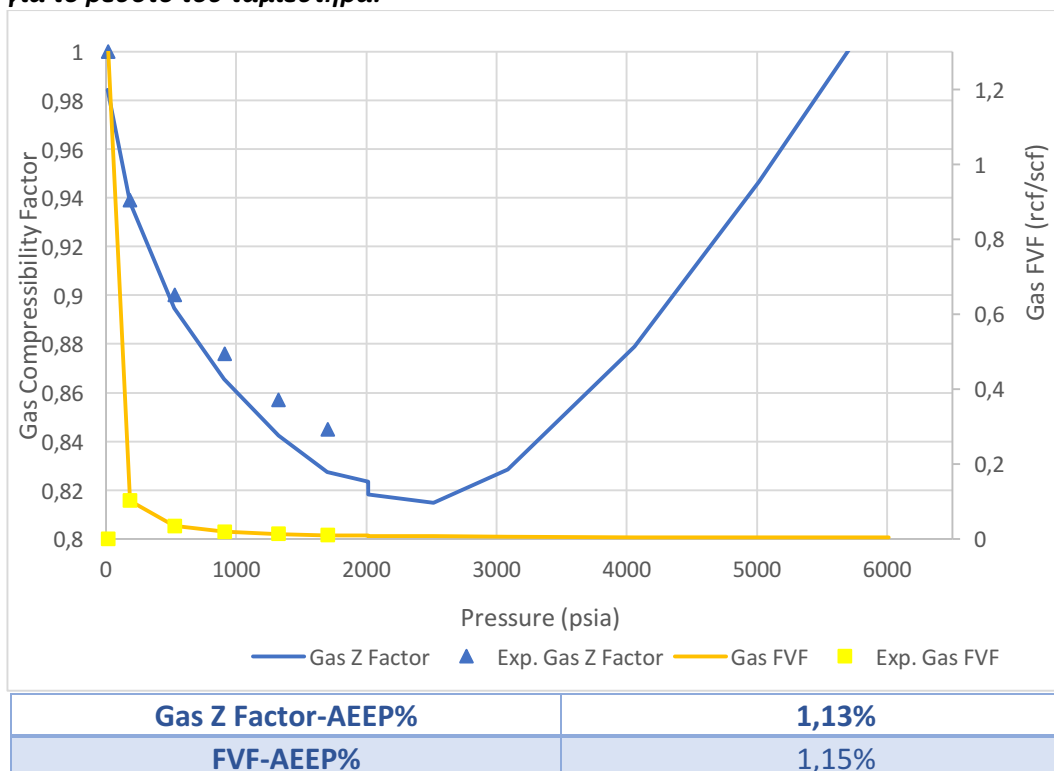


AEEP%	0,92%
Saturation Pressure(psia)	1836,21
AEE%-Saturation Pressure	4,60%

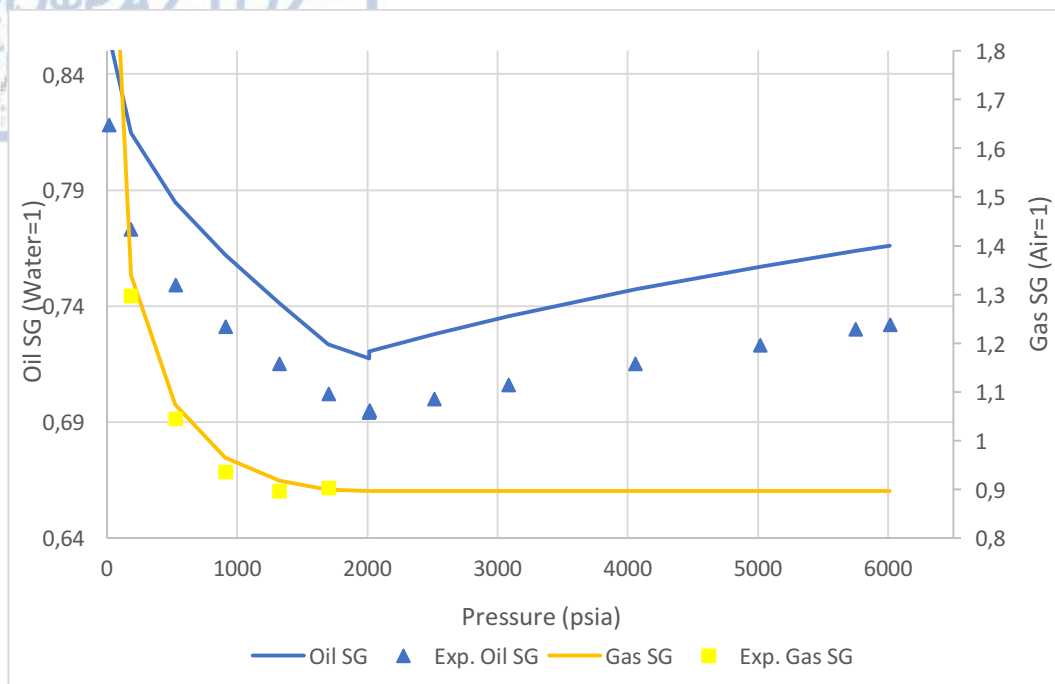
Σχήμα 72: Πειραματικός και υπολογιζόμενος σχετικός όγκος (relative volume) (CCE) και υπολογιζόμενη πίεση κορεσμού (κίτρινο σημείο).



Σχήμα 73 : Πειραματικός και υπολογιζόμενος λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (Gas-oil Ratio (scf/stb)) ή Rs) και σχετικός όγκος πετρελαίου (Bo -relative oil volume) (DLE) για το ρευστό του ταμειυτήρα.

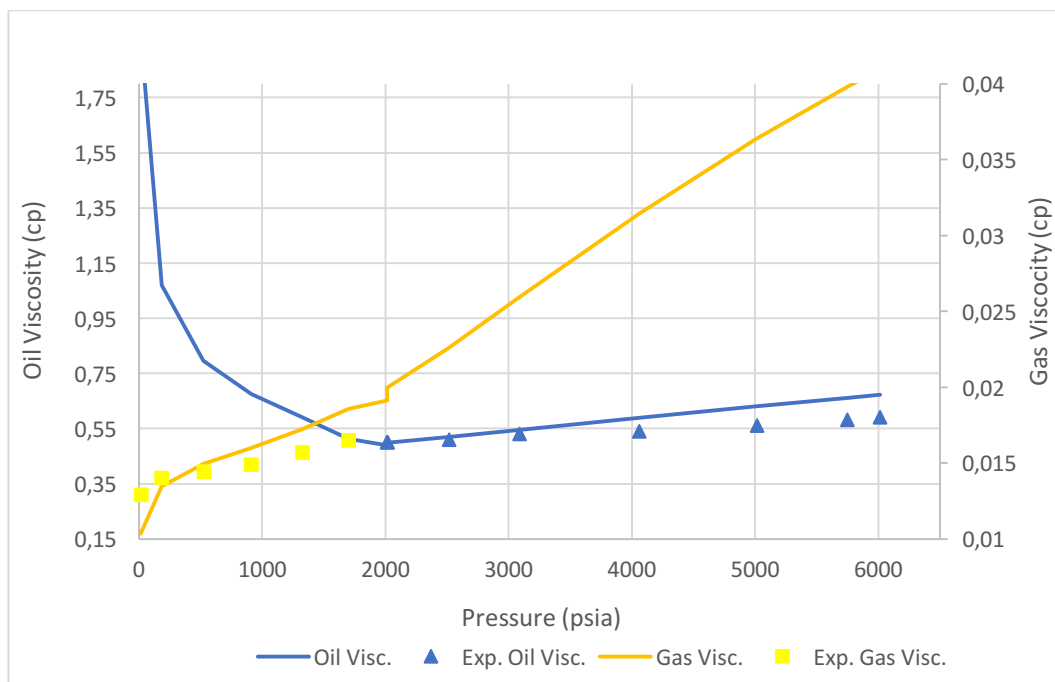


Σχήμα 74 : Πειραματικός και υπολογιζόμενος συντελεστής συμπίεστικότητας αερίου (gas compressibility factor) και συντελεστής μεταβολής όγκου του αερίου (Gas FVF ή Bg) για το ρευστό του ταμειυτήρα.



Oil SG-AEEP%	4,22%
Gas SG-AEEP%	4,03%

Σχήμα 75 : Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή ειδικής πυκνότητας πετρελαίου (Oil SG) και αερίου (Gas SG) για το ρευστό του ταμιευτήρα.



Oil Viscosity -AEEP%	7,15%
Gas Viscosity -AEEP%	9,50%

Σχήμα 76 : Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή του ιξώδους του πετρελαίου και αερίου για το ρευστό του ταμιευτήρα

Με την χρήση τριών ψευδοσυστατικών στο μίγμα η πρόρρηση της καταστατικής δίνει καλύτερα συνολικά αποτελέσματα σε σχέση με το ένα ψευδοσυστατικό. Αυτό έχει να κάνει με την επίτευξη καλύτερου προσδιορισμού των ιδιοτήτων του ψευδοσυστατικού.

7.4 Ανάλυση παλινδρόμησης καταστατικών εξισώσεων – Σύγκριση ρυθμισμένων (tuned) καταστατικών εξισώσεων

Για κάθε καταστατική εξίσωση που προέκυψε στην περίπτωση τους ενός και των τριών ψευδοσυστατικών προέκυψε ανάγκη ρύθμισης τους με ανάλυση παλινδρόμησης (regression analysis) συγκεκριμένων παραμέτρων κυρίως των κρίσιμων ιδιοτήτων (κρίσιμη πίεση και κρίσιμη θερμοκρασία) των βαρύτερων συστατικών. Όπως προαναφέρθηκε, η ανάλυση παλινδρόμησης γίνεται επιχειρώντας την επίτευξη αντιστοίχισης (matching) αρχικά πίεση φυσαλίδας (bubble point pressure), στη συνέχεια με τα πειραματικά δεδομένα CCE και τέλος με τα πειραματικά δεδομένα DLE.

Στην περίπτωση της καταστατικής εξίσωσης με ένα ψευδοσυστατικό, η ανάλυση παλινδρόμησης παρουσίασε τη βέλτιστη αντιστοίχιση επηρεάζοντας τους παράγοντες των κρίσιμων ιδιοτήτων του ψευδοσυστατικού καθώς και των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης για τα δυαδικά συστήματα μη υδρογονανθράκων. Οι ακριβείς αλλαγές φαίνονται στον Πίνακα 23 :

Πίνακας 23 : Αποτελέσματα από την ανάλυση της παλινδρόμησης για ένα ψευδοσυστατικό.

Μεταβλητή	Αρχική Τιμή	Τελική Τιμή	Μεταβολή
$P_{c\ C7+}$	17.602	18.811	6.87%
$T_{c\ C7+}$	798.56	821.46	2.87%
$k_{ij\ N_2}$	0	0.20	100%
$k_{ij\ CO_2}$	0,0000369	0	-100%
$k_{ij\ H_2S}$	0,000277	0	-100%

Στην περίπτωση της καταστατικής εξίσωσης με τρία ψευδοσυστατικό, η ανάλυση παλινδρόμησης παρουσίασε τη βέλτιστη αντιστοίχιση επηρεάζοντας τους παράγοντες των κρίσιμων ιδιοτήτων των ψευδοσυστατικών χωρίς την μεταβολή των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης για τα δυαδικά συστήματα μη υδρογονανθράκων.

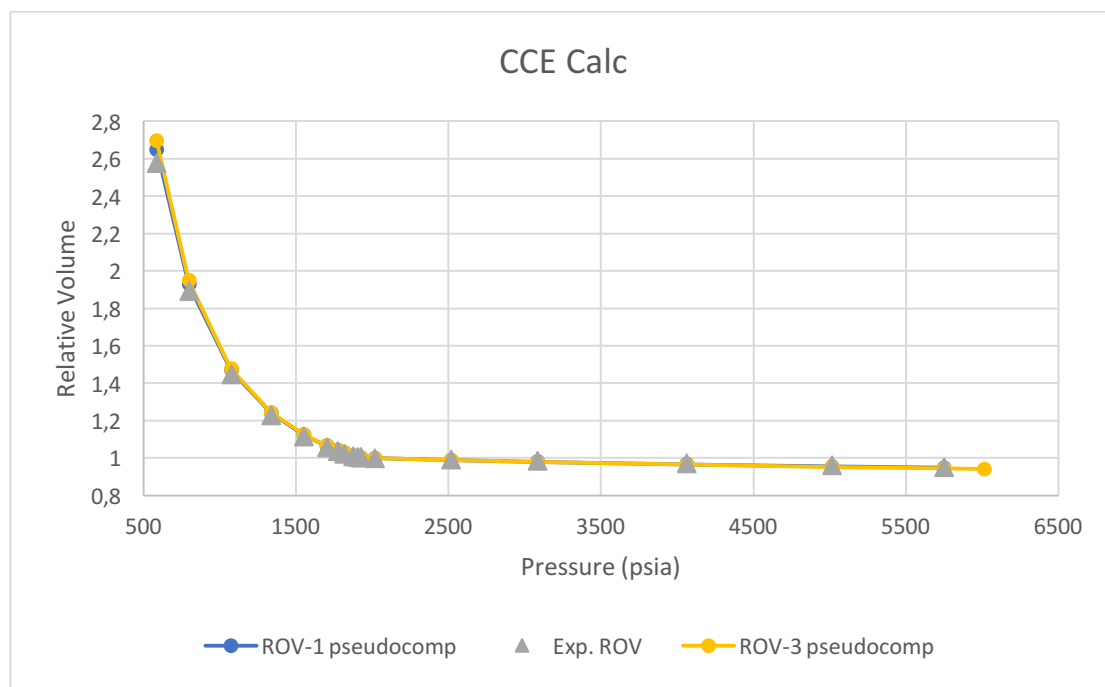
Οι ακριβείς αλλαγές φαίνονται στον Πίνακα 24 :

Πίνακας 24 : Αποτελέσματα από την ανάλυση της παλινδρόμησης για τρία ψευδοσυστατικά.

Μεταβλητή	Αρχική Τιμή	Τελική Τιμή	Μεταβολή
$P_{c\text{ hypo1}}$	28.307	27.375	-3.29%
$T_{c\text{ hypo1}}$	622.06	606.47	-2.51%
$P_{c\text{ hypo2}}$	15.796	15.331	-2.95%
$T_{c\text{ hypo2}}$	834.48	833.19	-0.15%
$P_{c\text{ hypo3}}$	9.2742	7.2575	-21.75%
$T_{c\text{ hypo3}}$	1055.8	929.25	-11.98%

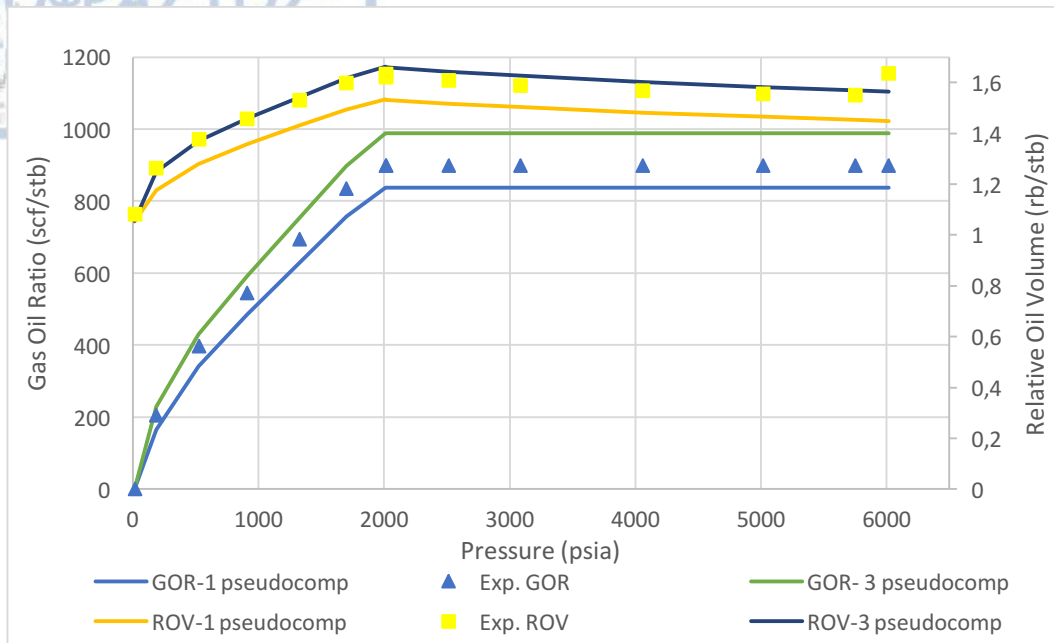
Για λόγους παρουσίασης τα αποτελέσματα των προρρήσεων των ρυθμισμένων καταστατικών εξισώσεων παρουσιάζονται συγκριτικά μεταξύ τους στα παρακάτω διαγράμματα.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα :



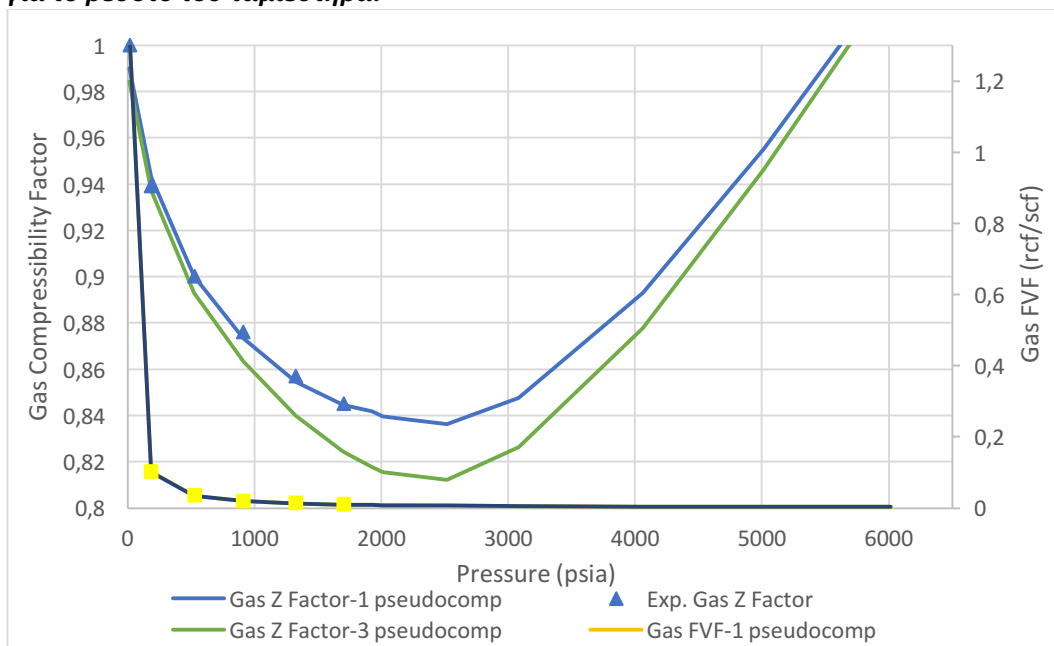
	One PseudoComponent	Three PseudoComponents
AEEP%	0,59%	0,78%
Saturation Pressure(psia)	1924,7	1924,7
AEE%-Saturation Pressure	0%	0%

Σχήμα 77 : Πειραματικός και υπολογιζόμενος σχετικός όγκος (relative volume) (CCE) και υπολογιζόμενη πίεση κορεσμού



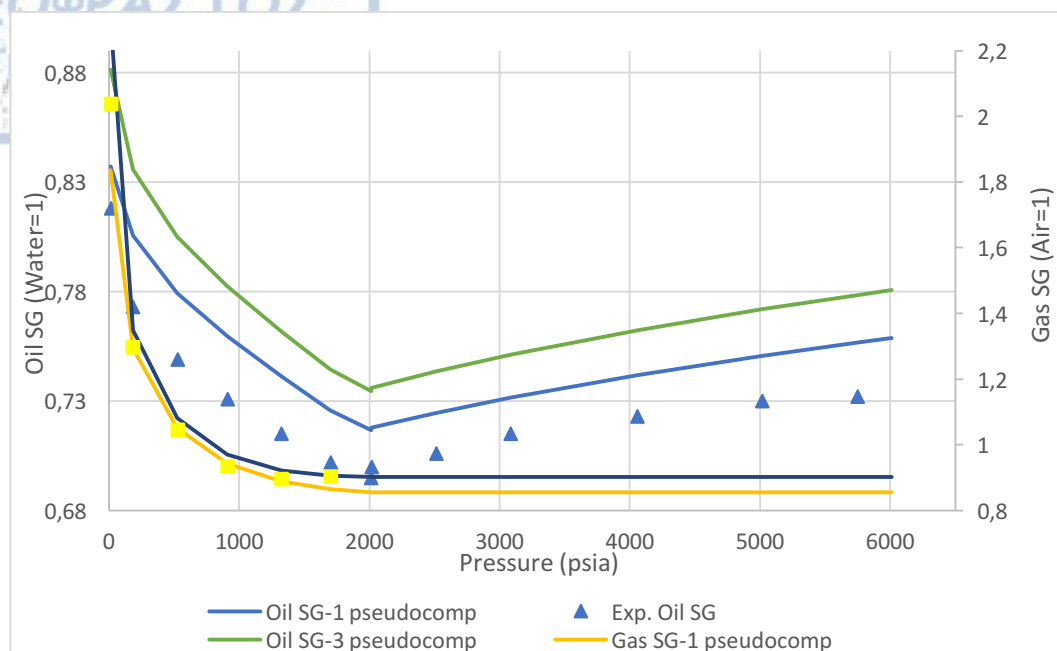
	One PseudoComponent	Three PseudoComponents
GOR-AEEP%	9,07%	9,63%
ROV-AEEP%	6,27%	1,75%

Σχήμα 78 : Πειραματικός και υπολογιζόμενος λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (Gas-oil Ratio (scf/stb)) ή R_s και σχετικός όγκος πετρελαίου (B_o -relative oil volume) (DLE) για το ρευστό του ταμιευτήρα.



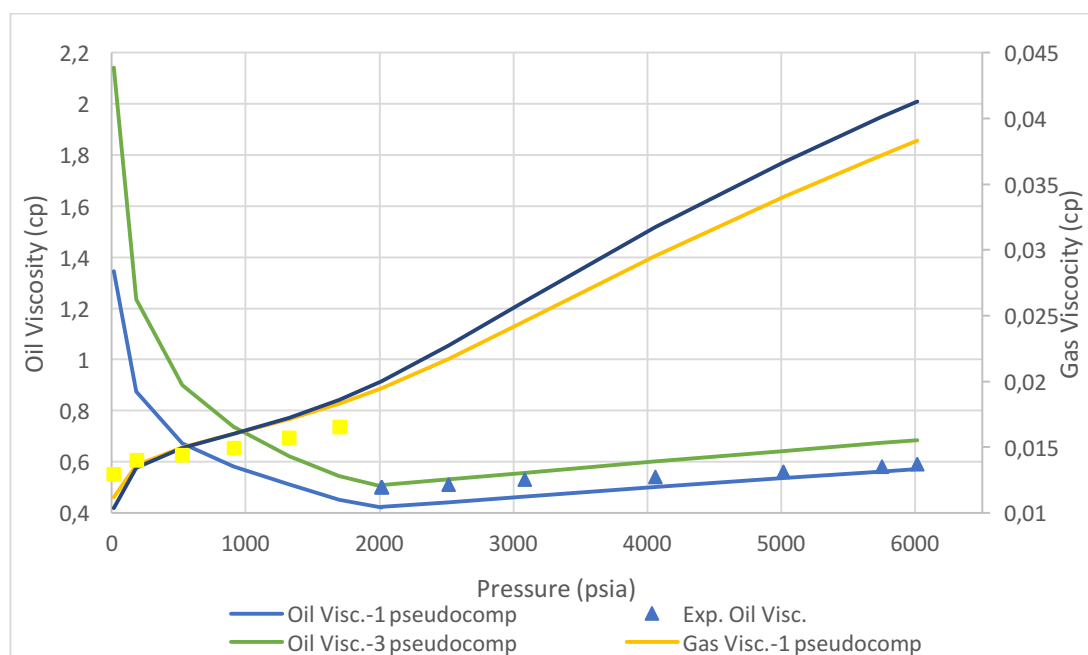
	One PseudoComponent	Three PseudoComponents
Gas Z Factor-AEEP%	0,21%	1,37%
FVF-AEEP%	0,24%	1,39%

Σχήμα 79 : Πειραματικός και υπολογιζόμενος συντελεστής συμπίεστικότητας αερίου (gas compressibility factor) και συντελεστής μεταβολής όγκου του αερίου (Gas FVF ή B_g) για το ρευστό του ταμιευτήρα.



	One PseudoComponent	Three PseudoComponents
Oil SG-AEEP%	3,22%	5,80%
Gas SG-AEEP%	2,76%	4,17%

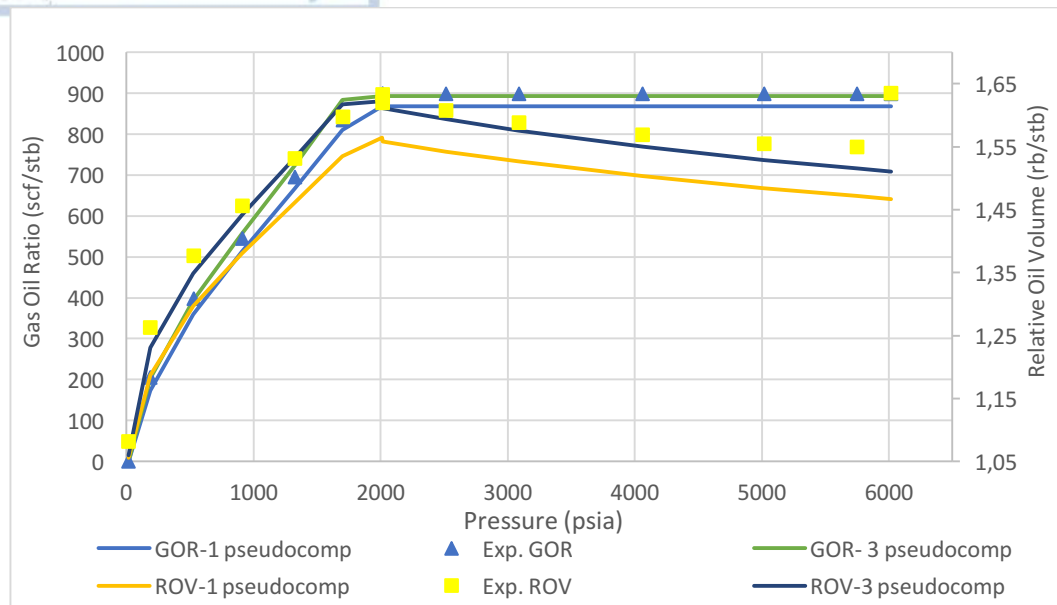
Σχήμα 80: Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή ειδικής πυκνότητας πετρελαίου (Oil SG) και αερίου (Gas SG) για το ρευστό του ταμειευτήρα.



	One PseudoComponent	Three PseudoComponents
Oil Visc-AEEP%	7,15%	6,00%
Gas Visc-AEEP%	9,50%	8,83%

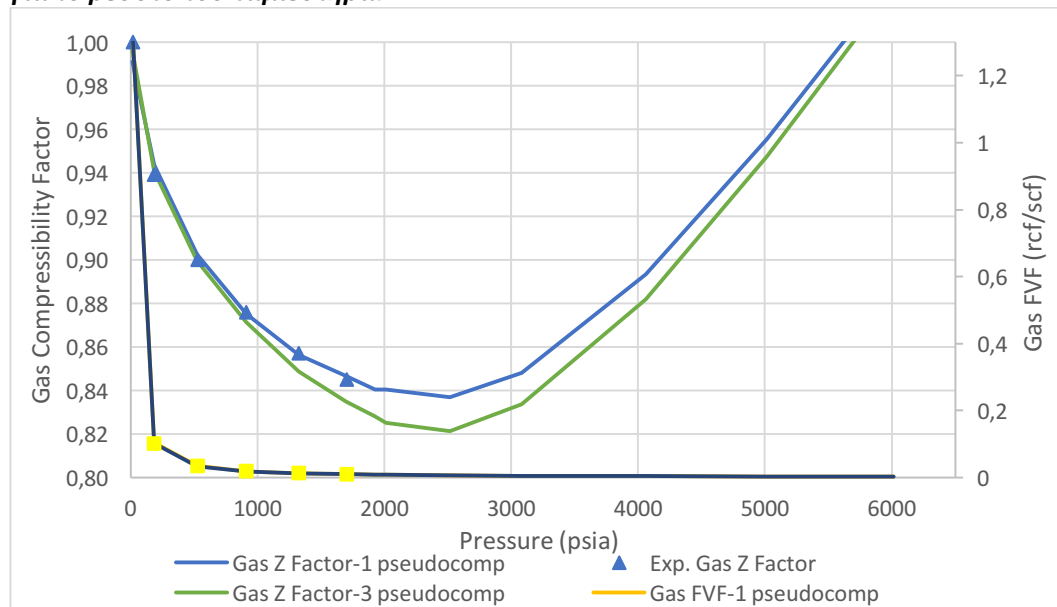
Σχήμα 81 : Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή του ιξώδους του πετρελαίου και αερίου για το ρευστό του ταμειευτήρα.

Στην συνέχεια αφού κρατήθηκαν οι τιμές από το προηγούμενο στάδιο (update component) έγινε παλινδρόμηση (regression) με βάση το DLE. Επιλέγοντας πάλι τις ίδιες μεταβλητές βελτιστοποίησης. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω.



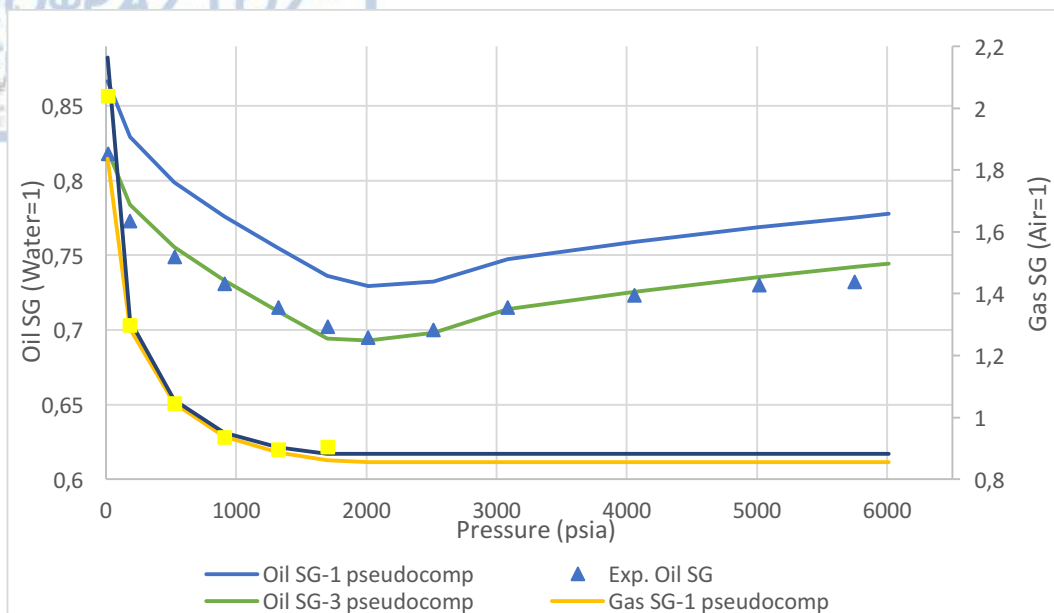
	One PseudoComponent	Three PseudoComponents
GOR-AEEP%	5,00%	1,42%
ROV-AEEP%	4,87%	1,75%

Σχήμα 82 : Πειραματικός και υπολογιζόμενος λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (Gas-oil Ratio (scf/stb)) ή Rs) και σχετικός όγκος πετρελαίου (Bo -relative oil volume) (DLE) για το ρευστό του ταμειευτήρα.



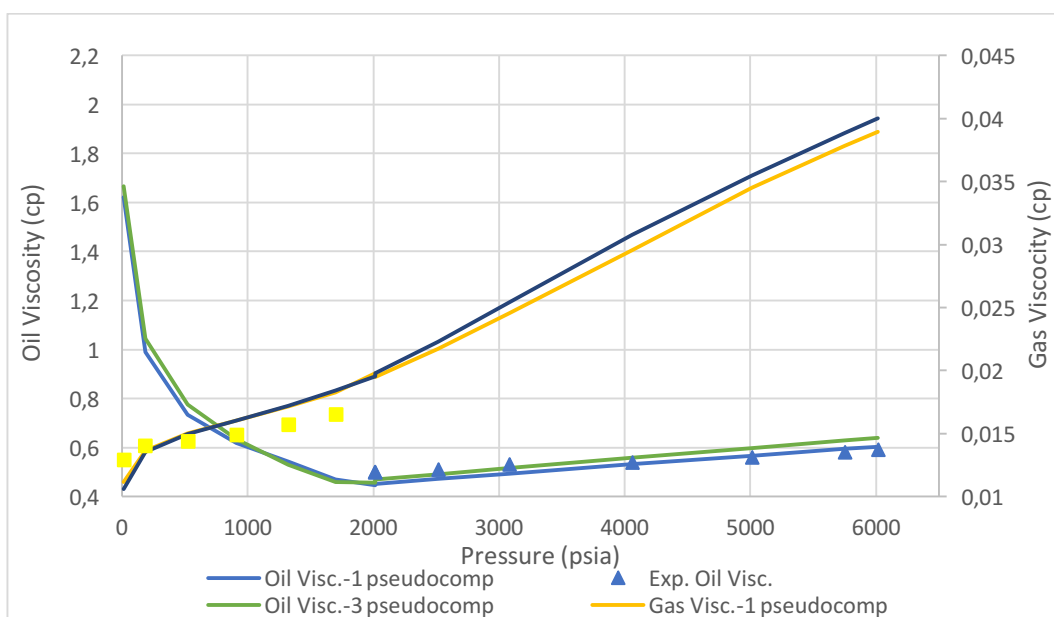
	One PseudoComponent	Three PseudoComponents
Gas Z Factor-AEEP%	0,34%	0,55%
FVF-AEEP%	1,17%	0,64%

Σχήμα 83 : Πειραματικός και υπολογιζόμενος συντελεστής συμπίεστικότητας αερίου (gas compressibility factor) και συντελεστής μεταβολής όγκου του αερίου (Gas FVF ή Bg) για το ρευστό του ταμειευτήρα.



	One PseudoComponent	Three PseudoComponents
Oil SG-AEEP%	5,48%	0,61%
Gas SG-AEEP%	2,78%	2,12%

Σχήμα 84 : Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή ειδικής πυκνότητας πετρελαίου (Oil SG) και αερίου (Gas SG) για το ρευστό του ταμειευτήρα.



	One PseudoComponent	Three PseudoComponents
Oil Visc.-AEEP%	5,33%	6,02%
Gas Visc.-AEEP%	7,94%	8,97%

Σχήμα 85 : Πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή του ιξώδους του πετρελαίου και αερίου για το ρευστό του ταμειευτήρα.

Η καταστατική με τα τρία ψευδοσυστατικά δίνει καλύτερα αποτέλεσμα σχεδόν στο σύνολο των ιδιοτήτων σε σχέση με την καταστατική με το ένα ψευδοσυστατικό. Αυτό είναι λογικό διότι το ψευδοσυστατικό C_{7+} διαιρείται σε τρία ψευδοσυστατικά των οποίων οι κρίσιμες ιδιότητες μπορούν να αποδοθούν καλύτερα, έχοντας τελικά πιο ακριβή χαρακτηρισμό του μίγματος. Επιπλέον ελέγχθηκαν οι μεταβολές τις οποίες προκάλεσε η παλινδρόμηση (regression) στις κρίσιμες ιδιότητες των ψευδοσυστατικών καθώς και στα interaction coefficient να μην είναι υπερβολικές και να μπορούν να εξηγηθούν φυσικά. Για τον υπολογισμό της ελάχιστης πίεσης ανάμιξης του CO_2 με το ρευστό του ταμειυτήρα, χρησιμοποιήθηκε η καταστατική με τα τρία ψευδοσυστατικά.

7.4 Υπολογισμός της Ελάχιστης Πίεσης Αναμιξιμότητας (MMP)

Για τον υπολογισμό της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας όπως προαναφέρθηκε, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα WINPROP της CMG πραγματοποιώντας την προσομοίωση «Cell to Cell Simulation» για εισπίεση CO_2 καθαρότητας 100% και έχοντας ήδη επιλέξει την καταστατική εξίσωση που προσομοιώνει καλύτερα την συμπεριφορά του ρευστού του ταμειυτήρα (Βέλτιστη Επιλογή Κεφάλαιο 7.3). Η προσομοίωση Cell to Cell διεξάγεται με την πραγματοποίηση εκτόνωσης ενός μίγματος πετρελαίου και αερίου εισπίεσης, στην προκειμένη CO_2 , σε δύο φάσεις. Πραγματοποιεί ουσιαστικά υπολογισμούς εκτονώσεων για το μέγιστο 100 μιγμάτων αερίου εισπίεσης και πετρελαίου. Σε αυτή τη φάση αν δεν εντοπιστεί διφασική περιοχή τότε θεωρείται ότι υπάρχει αναμιξιμότητα με την πρώτη επαφή. Σε περίπτωση που εντοπιστεί διφασική περιοχή οι υπολογισμοί αυτοί σταματούν προκειμένου να ελεγχθεί η αναμιξιμότητα πολλαπλών επαφών και συγκεκριμένα να προσδιορίσει το μηχανισμό αναμιξιμότητας (vaporizing or condensing drive). Στην περίπτωση του μηχανισμού vaporizing drive, η προσομοίωση αυτού γίνεται ξεκινώντας από ένα σημείο της διφασικής περιοχής που εντοπίστηκε στο προηγούμενο βήμα, από όπου αφαιρείται όλη η υγρή φάση. Το παραμένον αέριο συνδυάζεται με αρχικό πετρέλαιο, πραγματοποιείται εκτόνωση του μίγματος και αφαιρείται πάλι το υγρό. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για το μέγιστο των 50 εκτονώσεων (διαμόρφωση Σχήματος 31), Αντίστοιχα για την περίπτωση του μηχανισμού condensing drive, από το ίδιο σημείο της διφασικής περιοχής αφαιρείται όλη η αέρια φάση. Το παραμένον υγρό συνδυάζεται με το αρχικό αέριο εισπίεσης. Πραγματοποιείται εκτόνωση και αφαιρείται η αέρια φάση. Η διαδικασία σταματά όταν το πετρέλαιο δεν μπορεί να εμπλουτιστεί περαιτέρω ή όταν ένα μέγιστο 50 υπολογισμών εκτονώσεων πραγματοποιηθούν (διαμόρφωση Σχήματος 32).

Η διευρεύνηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας πραγματοποιήθηκε σε ένα σημαντικό εύρος πιέσεων μεταξύ 1000 – 5500 psia (που είναι κοντά στην αρχική πίεση του ταμιευτήρα).

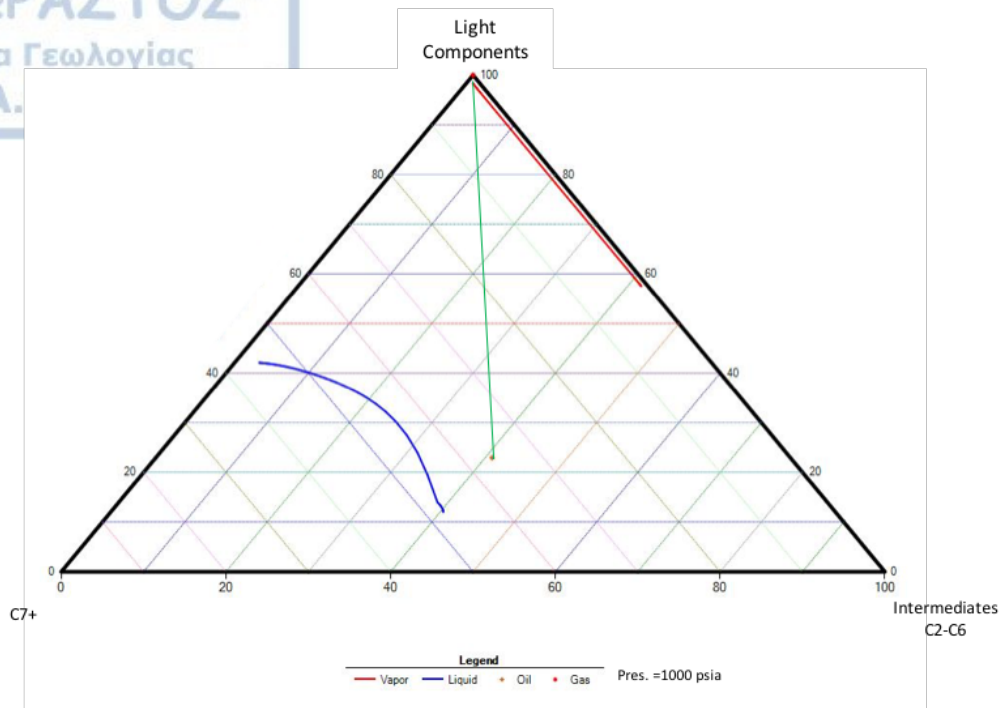
Τα αποτελέσματα του προγράμματος αποτελούνται από :

1. Μια σειρά τριγωνικών διαγραμμάτων σε κάθε πίεση που μελετά
2. Την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας (Minimum Miscibility Pressure)
3. Την πίεση αναμιξιμότητας με την πρώτη επαφή (First Miscibility Pressure)

Στα τριγωνικά διαγράμματα πραγματοποιείται ομαδοποίηση των συστατικών σε τρία ψευδοσυστατικά. Στην Η επάνω κορυφή ομαδοποιούνται τα ελαφριά συστατικά ($\text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{N}_2$) που περιλαμβάνει και το αέριο εισπίεσης, στην κάτω δεξιά κορυφή ομαδοποιούνται τα ενδιάμεσα συστατικά ($\text{C}_2\text{-C}_6$) και στην κάτω αριστερά κορυφή τα βαρέα συστατικά (αναφερόμενα ως $\text{C}7+$, αλλά αφορούν τα τρία ψευδοσυστατικά που προέκυψαν από την ανάπτυξη της καταστατικής εξίσωσης)

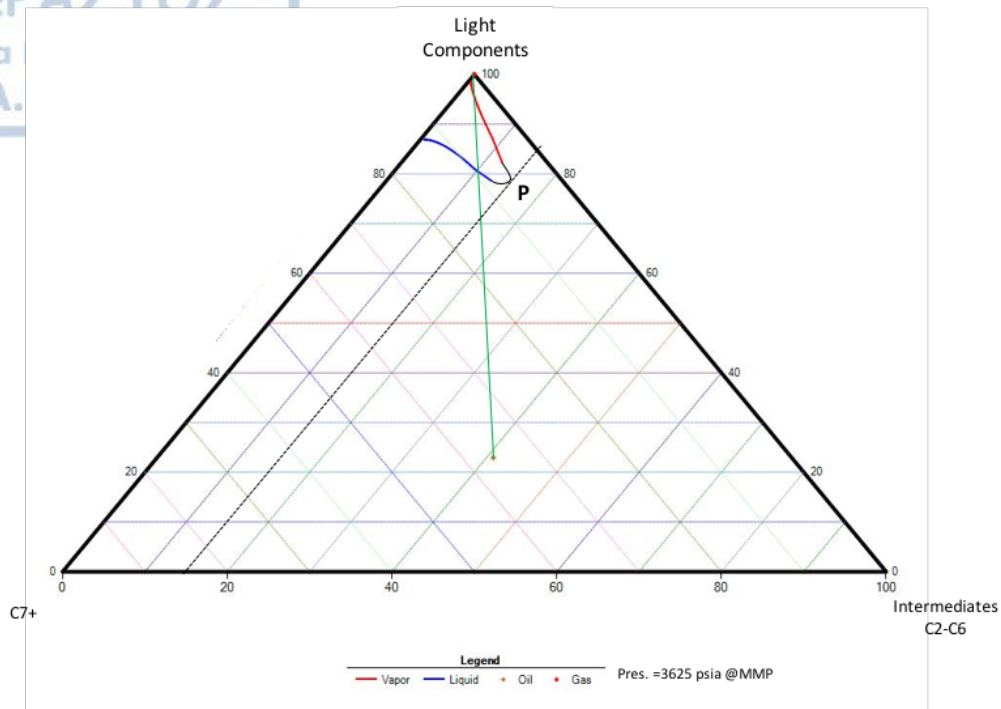
Ενδεικτικά παρατίθενται τα τριγωνικά διαγράμματα (Σχήμα 87 και 88) στην πίεση των 1000 psia και στην πίεση των 3.625 psia, όπου εντόπισε ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας του πετρελαϊκού ρευστού με το εισπνεζόμενο CO_2 όπου η αναμιξιμότητα αυτή δια πολλαπλών επαφών πραγματοποιείται με το μηχανισμό vaporizing gas drive.

Στο Σχήμα 87 απεικονίζεται η καμπύλη της υγρής (μπλε χρώμα) και της αέριας φάσης (κόκκινο χρώμα) καθώς και η γραμμή που ενώνει την σύσταση του εισπνεζόμενου αερίου (κόκκινη κουκίδα) με την σύσταση του ρευστού του ταμιευτήρα. Για πίεση 1000 psia η σύσταση του ρευστού του ταμιευτήρα "πέφτει" εντός της διφασικής περιοχής με αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνονται συνθήκες αναμιξιμότητας μεταξύ του εισπνεζόμενου ρευστού και του ρευστού του ταμιευτήρα.



Σχήμα 86 : Διάγραμμα φάσεων του ρευστού του ταμιευτήρα χρησιμοποιώντας καθαρό CO_2 σαν ρευστό εισπίεσης @ 1000psia.

Αντίστοιχα, στο Σχήμα 88, η γραμμή που ενώνει την σύσταση του εισπνεζόμενου αερίου με την σύσταση του ρευστού του ταμιευτήρα, διαπερνά την διφασική περιοχή όμως η σύσταση του ρευστού του ταμιευτήρα βρίσκεται εκτός αυτής με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται αναμιξιμότητα των δυο φάσεων δια πολλαπλών επαφών. Επιπλέον επειδή η σύσταση του ρευστού του ταμιευτήρα βρίσκεται δεξιά της εφαπτόμενης στο σημείο P ο μηχανισμός ανάμιξης που εντοπίζεται είναι αναμιξιμότητα με εξάτμιση (vaporizing gas drive). Ο μηχανισμός αυτός θεωρείται συνήθης στα έργα επαύξησης πετρελαίου με κατάκλυση CO_2 . Η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας για το συγκεκριμένο ρευστό του ταμιευτήρα με το καθαρό CO_2 είναι τα 3.625 psia.



Σχήμα 87 : Διάγραμμα φάσεων του ρευστού του ταμιευτήρα χρησιμοποιώντας καθαρό CO₂ σαν ρευστό εισπίεσης @ 3625psia (Ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας).

Επίσης η προσομοίωση υπέδειξε ότι υπάρχει ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας με την πρώτη επαφή (FCM) εντός του εύρους των πιέσεων που του τέθηκε και η οποία εντοπίστηκε στα 4.250 psia (Σχήμα 89). Αυτό σημαίνει πρακτικά ότι αν η πίεση του ταμιευτήρα είναι $Pres \geq 4250$ psia τότε το εισπνεζόμενο καθαρό CO₂ αναμιγνύεται πλήρως με το ρευστό του ταμιευτήρα από την πρώτη επαφή.

```
*****
*                               *
*               WINPROP  2016.10   *
*           2016-Oct-13   17:56:31   *
* Computer Modelling Group Ltd., Calgary, Canada *
*                               17   *
*****
Multiple contact calculations

SUMMARY OF FIRST CONTACT MISCIBILITY
CALCULATIONS AT TEMPERATURE =    245.000 deg F

-----
FIRST CONTACT MISCIBILITY ACHIEVED
AT PRESSURE  0.42500E+04 psia
MAKE UP GAS      MOLE FRACTION =  0.00000E+00

SUMMARY OF MULTIPLE CONTACT MISCIBILITY
CALCULATIONS AT TEMPERATURE =    245.000 deg F

-----
MULTIPLE CONTACT MISCIBILITY ACHIEVED
AT PRESSURE =  0.36250E+04 psia
MAKE UP GAS      MOLE FRACTION =  0.00000E+00
BY FORWARD CONTACTS - VAPORIZING GAS DRIVE
```

Σχήμα 88 : Αποτελέσματα CMG-WINPROP για την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας και την πίεση αναμιξιμότητας με την πρώτη επαφή.

Για τον υπολογισμό της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας του εισπνεζόμενου 100% CO₂ με το πετρελαϊκό μίγμα του ταμειυτήρα χρησιμοποιήθηκαν επίσης συσχετίσεις δημοφιλείς στην πετρελαϊκή βιομηχανία που αναπτύχθηκαν για αυτόν τον υπολογισμό. Οι συσχετίσεις αυτές χρησιμοποιούν στοιχεία του πετρελαϊκού ρευστού, όπως κλάσματα βαρέων συστατικών (C5+), κλάσματα βαρέων συστατικών (C7+), λόγο πτητικών συστατικών προς ενδιάμεσα συστατικά, θερμοκρασία, ταμειυτήρα, προσμίξεις στο εισπνεζόμενο ρεύμα. Η εφαρμογή αξιόπιστων συσχετίσεων οι οποίες παρατίθενται στην ενότητα 5.9 μαζί με τους περιορισμούς που έχουν, γίνεται συνήθως για έλεγχο και για διαμόρφωση ενός εύρους πιέσεων που εντάσσουν την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας του πετρελαϊκού ρευστού υπό μελέτη με το 100% CO₂. Τα χαρακτηριστικά του πετρελαϊκού ρευστού βρίσκονται εντός των ορίων των περιορισμών που τίθενται από τις συσχετίσεις.

Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή των συσχετίσεων δίνονται στον Πίνακα 25, όπου επίσης παρατίθεται ο υπολογισμός της προσομοίωσης Cell – to – Cell του CMG-WINPROP.

Πίνακας 25: Αποτελέσματα συσχετίσεων ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας - σύγκριση με υπολογιστικό αποτέλεσμα.

Συσχετίσεις	MMP (psia)	ΑΕΕΡ%
CMG-WINPROP	3625	-
Cronquist DOE (1978)	3452	4.77%
Alston (1985)	2689	25.90%
Yellig-Metcalf (1980)	3042	16.08%
PRI	4441	-22.50%
Yuan (2004)	3153	13,02%

Οι συσχετίσεις δίνουν ένα εύρος για την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας του πετρελαϊκού ρευστού υπό μελέτη που κυμαίνεται από 2689 – 4441 psia το οποίο εκτιμάται ως ένα σημαντικό εύρος πιέσεων. Η τιμή που υπολογίζεται από την προσομοίωση Cell – to – Cell είναι σαφώς εντός του εύρους των πιέσεων που καθορίζουν οι χρησιμοποιούμενες συσχετίσεις. Πιο κοντά στο υπολογιστικό αποτέλεσμα είναι η συσχέτιση του Cronquist (1978) με ένα σφάλμα της τάξης του 5%.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η εκτιμώμενη ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας των 3.625 psia είναι υψηλότερη από την πίεση που ευρίσκεται ο ταμιευτήρας υπό μελέτη (3.000 psia).

Αυτό σημαίνει ότι η εφαρμογή ενός σχήματος επαύξησης απόληψης πετρελαίου στον ταμιευτήρα αυτό με εισπίεση CO₂ καθαρότητας 100%, θα απαιτούσε διερεύνηση εναλλακτικών για την αύξηση της πίεσης του ταμιευτήρα πάνω από αυτήν την τιμή προκειμένου να υπάρξει πλήρης αναμιξιμότητα των δύο ρευστών που μπορεί να οδηγήσει και στη μέγιστη τιμή απόληψης πετρελαίου.

Τέλος, θα πρέπει να επισημανθεί ότι προκειμένου να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά η υπολογιστική μέθοδος υπολογισμού της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας είναι απολύτως αναγκαία η υλοποίηση πειραματικών δοκιμών διόγκωσης του πετρελαίου (swelling tests) με το αέριο εισπίεσης αλλά και πειραμάτων λεπτού σωλήνα (slim tube test) ή έστω δοκιμών αναδυσόμενης φυσαλίδας (rising bubble tests), προκειμένου να υπάρχει μία πραγματική βάση δεδομένων για τα μοντέλα προσομοίωσης της συμπεριφοράς των ρευστών αλλά και για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων που υπολογίζουν.. Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας δεν υπήρχαν καθόλου διαθέσιμα τέτοια δεδομένα αλληλεπίδρασης του πετρελαϊκού ρευστού με το αέριο εισπίεσης που εξετάστηκε. Κατ'επέκταση ο υπολογισμός της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας συγκρίνεται στη βάση των διαθέσιμων και σχετικών συσχετίσεων δίνοντας ένα αρκετά αξιόπιστο αποτέλεσμα για το πετρελαϊκό ρευστό που εξετάστηκε.

Alston, R. B., Kokolis, G. P. and James, C. F. (1985) 'CO₂ Minimum Miscibility Pressure: A Correlation for Impure CO₂ Streams and Live Oil Systems', *Society of Petroleum Engineers Journal*, 25(2), pp. 268–274. doi: 10.2118/11959-PA.

Anderson, J. L., Dixon, J. K., Maginn, E. J. and Brennecke, J. F. (2006) 'Measurement of SO₂ solubility in ionic liquids', *Journal of Physical Chemistry B*, 110(31), pp. 15059–15062. doi: 10.1021/jp063547u

Antzara, A., Heracleous, E. and Lemonidou, A. A. (2015) 'Improving the stability of synthetic CaO-based CO₂ sorbents by structural promoters', *Applied Energy*, 156, pp. 331–343. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.026>.

Aspelund, A., Møltnvik, M. J. and Koeijer, G. De (2006) 'Ship Transport of CO₂: Technical Solutions and Analysis of Costs, Energy Utilization, Exergy Efficiency and {CO₂} Emissions', *Chemical Engineering Research and Design*, 84(9), pp. 847–855. doi: <http://dx.doi.org/10.1205/cherd.5147>.

Bachu, S. and Shaw, J. (no date) 'Evaluation of the CO₂ Sequestration Capacity in Alberta's Oil and Gas Reservoirs at Depletion and the Effect of Underlying Aquifers'. Petroleum Society of Canada. doi: 10.2118/03-09-02.

Bailey, D. W. and Feron, P. H. M. (2005) 'Post-combustion decarbonisation processes', *Oil and Gas Science and Technology*, 60(3), pp. 461–474. doi: 10.2516/ogst:2005028.

Bergman, P. D., Winter, E. M. and Chen, Z.-Y. (1997) 'Disposal of power plant CO₂ in depleted oil and gas reservoirs in Texas', *Energy Conversion and Management*, 38, pp. S211–S216. doi: 10.1016/0196-8904(95)00058-L.

Berstad, D., Anantharaman, R. and Jordal, K. (2012) 'Post-combustion CO₂ capture from a natural gas combined cycle by CaO/CaCO₃ looping', *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 11, pp. 25–33. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.07.021>.

Blomen, E., Hendriks, C. and Neele, F. (2009) 'Capture technologies: Improvements and promising developments', *Energy Procedia*, 1(1), pp. 1505–1512. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.197>.

Boden, T. A., Marland, G. and Andres, R. J. (2013) 'Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO₂ Emissions', *Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.*, 53(9), pp. 1689–1699. doi: 10.3334/CDIAC/00001_V2013.

Bondor, P. L. (1992) 'Applications of carbon dioxide in enhanced oil recovery', *Energy Conversion and Management*, 33(5), pp. 579–586. doi: 10.1016/0196-8904(92)90059-6.

Bryant, S. and Lake, L. W. (2005) 'Effect of Impurities on Subsurface CO₂ Storage Processes', in *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations*, pp. 983–996. doi: 10.1016/B978-008044570-0/50145-8.

Chakma, A. (1997) 'CO₂ capture processes — Opportunities for improved energy efficiencies', *Energy Conversion and Management*, 38(96), pp. S51–S56. doi: 10.1016/S0196-8904(96)00245-2.

Clemens, T. and Wit, K. (2002) 'CO₂ Enhanced Gas Recovery Studied for an Example Gas Reservoir', *Proceedings SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, pp. 161–168. doi: 10.2118/77348-MS.

Cook, P. J. (1999) 'Sustainability and nonrenewable resources', *Environmental Geosciences*, 6(4), pp. 185–190. doi: 10.1046/j.1526-0984.1999.64004.x.

Desideri, U. and Proietti, S. (2002) 'CO₂ CAPTURE AND REMOVAL SYSTEM FOR A GAS-STEAM COMBINED CYCLE', in *Advanced Energy Systems*, pp. 275–282. doi: 10.1115/IMECE2002-33296.

Economides, M., Glowacki, K., Kashmiri, R. G., LaBlanc, J. V., Langlinais, J. P., Nathan, C., Salzberg, O., Preston, F., Russell, C. S., Shahraki, A. K., Permadi, P., Beck, F. E., Boone, D. E., DesBrandes, R., Wojtanowicz, A. K., Johnson, P. W., Miska, S. and Mujeeb, A. (2004) *Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas Engineering*, *Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas Engineering*. doi: 10.1016/B978-088415642-0.50005-9.

Electricity Generation and Related CO₂ Emissions (2016) *Planète Énergies*.

Figueroa, D., Fout, T., Plasynski, S., Mcilvried, H. and Srivastava, R. D. (2008) 'Advances in CO₂ capture technology — The U . S . Department of Energy ' s Carbon Sequestration Program §', *Transportation*, 2, pp. 9–20. doi: 10.1016/S1750-5836(07)00094-1.

Freeman, B. D. (1999) 'Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes', *Macromolecules*. American Chemical Society, 32(2), pp. 375–380. doi: 10.1021/ma9814548.

Gazzani, M., Macchi, E. and Manzolini, G. (2013) 'CO₂ capture in natural gas combined cycle with SEWGS. Part A: Thermodynamic performances', *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 12, pp. 493–501. doi: 10.1016/j.ijggc.2012.06.010.

Hall, F. E., Chunhe, Z., Gasem, K. A. M., Robinson, R. L. and Dan, Y. (1994) 'Adsorption of Pure Methane, Nitrogen, and Carbon Dioxide and Their Binary Mixtures on Wet Fruitland Coal', in *SPE Eastern Regional Meeting*. doi: 10.2118/29194-MS.

Hartmann, D. L., Tank, a. M. G. K. and Rusticucci, M. (2013) *IPCC Fifth Assessment Report, Climate Change 2013: The Physical Science Basis*, IPCC.

Hitoshi, K. and Kenichi, Y. (2001) 'Subsurface CO₂ disposal with enhanced gas recovery and biogeochemical carbon recycling', *Environmental Geosciences*, 8(3), pp. 218–224. doi: 10.1046/j.1526-0984.2001.008003218.x.

Holt, T., Jensen, J. I. and Lindeberg, E. (1995) 'Underground storage of CO₂ in aquifers and oil reservoirs', *Energy Conversion and Management*, 36(6–9), pp. 535–538. doi: 10.1016/0196-8904(95)00061-H.

IEA (2015) *CO₂ EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION*, IEA.

IPCC (2005) *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*.

IPCC (2013) 'IPCC Fifth Assessment Report', IPCC.

Jansen, D., Gazzani, M., Manzolini, G., Dijk, E. Van and Carbo, M. (2015) 'Pre-combustion CO₂ capture', *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40, pp. 167–187. doi: 10.1016/j.ijggc.2015.05.028.

Kanniche, M., Gros-Bonnivard, R., Jaud, P., Valle-Marcos, J., Amann, J.-M. and Bouallou, C. (2010) 'Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture', *Applied Thermal Engineering*, 30(1), pp. 53–62. doi: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.05.005>.

Karl, M., Wright, R. F., Berglen, T. F. and Denby, B. (2011) 'Worst case scenario study to assess the environmental impact of amine emissions from a CO₂ capture plant', *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(3), pp. 439–447. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.11.001>.

Khalilpour, R., Mumford, K., Zhai, H., Abbas, A., Stevens, G. and Rubin, E. S. (2015) 'Membrane-based carbon capture from flue gas: A review', *Journal of Cleaner Production*, pp. 286–300. doi: 10.1016/j.jclepro.2014.10.050.

Kuckshinrichs, W. and Hake, J. F. (2015) *Carbon capture, storage and use: Technical, economic, environmental and societal perspectives, Carbon Capture, Storage and Use: Technical, Economic, Environmental and Societal Perspectives*. doi: 10.1007/978-3-319-11943-4.

Linderholm, C. and Lyngfelt, A. (2015) *Calcium and Chemical Looping Technology for Power Generation and Carbon Dioxide (CO₂) Capture, Calcium and Chemical Looping Technology for Power Generation and Carbon Dioxide (CO₂) Capture*. doi: 10.1016/B978-0-85709-243-4.00014-8.

Lyon, R. K. and Cole, J. A. (2000) 'Unmixed combustion: An alternative to fire', *Combustion and Flame*, 121(1–2), pp. 249–261. doi: 10.1016/S0010-2180(99)00136-4.

Lyons, W. C., Plisga, G. J. and Lorenz, M. D. (2015) *Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas Engineering*, *Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas Engineering*. doi: 10.1016/C2010-0-64695-5.

Manzolini, G., Macchi, E. and Gazzani, M. (2013) 'CO₂ capture in natural gas combined cycle with SEWGS. Part B: Economic assessment', *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 12, pp. 502–509. doi: 10.1016/j.ijggc.2012.06.021.

Markewitz, P., Kuckshinrichs, W., Leitner, W., Linssen, J., Zapp, P., Bongartz, R., Schreiber, A. and Müller, T. E. (2012) 'Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂', *Energy & Environmental Science*, 5(6), p. 7281. doi: 10.1039/c2ee03403d.

Martin, D. F. and Taber, J. J. (1992) 'Carbon Dioxide Flooding', *Journal of Petroleum Technology*, 44(4), pp. 396–400. doi: 10.2118/23564-PA.

McIntosh, A. J. S., Griffith, J. and Gräsvik, J. (2016) *Application, Purification, and Recovery of Ionic Liquids*, *Application, Purification, and Recovery of Ionic Liquids*. doi: 10.1016/B978-0-444-63713-0.00002-X.

Metz, B., Davidson, O., De Coninck, H., Loos, M. and Meyer, L. (2005) 'IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by working group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change', in *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, p. 442. doi: 10.1002/anie.201000431.

Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M., Meyer, L. and Change, W. G. I. I. I. of the I. P. on C. (2005) 'Carbon dioxide capture and storage'. Cambridge University Press.

Mofarahi, M., Khojasteh, Y., Khaledi, H. and Farahnak, A. (2008) 'Design of CO₂ absorption plant for recovery of CO₂ from flue gases of gas turbine', *Energy*, 33(8), pp. 1311–1319. doi: 10.1016/j.energy.2008.02.013.

Moritis, G. (2002) 'Special Report—Enhanced Oil Recovery', *Oil & Gas Journal*.
NOAA (2017) <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/>, NOAA ESRL Global Monitoring. Available at: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/>.

Pedraza, J. M. (2014) *Electrical Energy Generation in Europe: The Current and Future Role of Conventional Energy Sources in the Regional Generation of Electricity*. Springer International Publishing. Available at: <https://books.google.gr/books?id=YfVWBQAAQBAJ>.

Resnik, K. P., Yeh, J. T. and Pennline, H. W. (2004) 'Aqua ammonia process for simultaneous removal of CO₂, SO₂ and NO_x', *International Journal of Environmental Technology and Management*, 4(1–2), pp. 89–104. doi: 10.1021/ef501686j.

Rubin, E. S., Davison, J. E. and Herzog, H. J. (2015) 'The cost of CO₂ capture and storage', *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40, pp. 378–400. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.018>.

Singh, B., Strømman, A. H. and Hertwich, E. (2011) 'Life cycle assessment of natural gas combined cycle power plant with post-combustion carbon capture, transport and storage', *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(3), pp. 457–466. doi: 10.1016/j.ijggc.2010.03.006.

Skoufa, Z., Antzara, A., Heracleous, E. and Lemonidou, A. A. (2016) 'Evaluating the Activity and Stability of CaO-based Sorbents for Post-combustion CO₂ Capture in Fixed-bed Reactor Experiments', *Energy Procedia*, 86, pp. 171–180. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2016.01.018>.

Turi, D. M., Ho, M., Ferrari, M. C., Chiesa, P., Wiley, D. E. and Romano, M. C. (no date) 'CO₂ capture from natural gas combined cycles by CO₂ selective membranes', *International Journal of Greenhouse Gas Control*. doi: <http://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.03.022>.

Yeh, J. T., Resnik, K. P., Rygle, K. and Pennline, H. W. (2005) 'Semi-batch absorption and regeneration studies for CO₂ capture by aqueous ammonia', in *Fuel Processing Technology*, pp. 1533–1546. doi: 10.1016/j.fuproc.2005.01.015.

Yuan, H., Johns, R. T., Egwuenu, A. M. and Dindoruk, B. (no date) 'Improved MMP Correlations for CO₂ Floods Using Analytical Gas Flooding Theory'. Society of Petroleum Engineers. doi: 10.2118/89359-MS.

Zhang, P. Y., Huang, S., Sayegh, S. and Zhou, X. L. (2013) 'Effect of CO₂ Impurities on Gas-Injection EOR Processes', *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery*. doi: 10.2118/89477-MS.

Zhang, P.Y., Huang, S., Sayegh, S., and Zhou, X. L. (2004) "Effect of Impurities on Gas-Injection Processes," paper SPE/DOE 89477, presented at the SPE/DOE Fourteenth Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, April 17- 24.

Παράρτημα

Τυπική Μονάδα

Πίνακας 26: Ροές ρευμάτων τυπικής μονάδας

Αριθμός Ρεύματος	1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15	17
	VAPOR	VAPOR	VAPOR	MIXED	VAPOR	VAPOR	LIQUID	MIXED	VAPOR	VAPOR	VAPOR	MIXED	VAPOR	VAPOR
CH₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N₂	18,46	0,00	0,00	0,00	18,46	0,00	0,00	0,00	0,00	18,46	0,00	0,00	0,00	0,00
CO₂	0,86	0,00	0,00	0,00	0,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,86	0,00	0,00	0,00	0,00
C₂H₆	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C₃H₈	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ISOBU-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N-BUT-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N-PEN-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2-MET-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O₂	3,18	0,00	0,00	0,00	3,18	0,00	0,00	0,00	0,00	3,18	0,00	0,00	0,00	0,00
H₂O	1,72	7,49	7,49	7,49	1,72	7,49	7,49	7,49	7,49	1,72	7,49	7,49	7,49	7,49
Total Flow kmol/sec	24,22	7,49	7,49	7,49	24,22	7,49	7,49	7,49	7,49	24,22	7,49	7,49	7,49	7,49
Total Flow kg/sec	687,76	135,00	135,00	135,00	687,76	135,00	135,00	135,00	135,00	687,76	135,00	135,00	135,00	135,00
Total Flow cum/sec	1859,24	26,79	9,66	50,14	1083,79	14,79	0,14	26,69	51,46	680,17	5,38	220,02	8,22	14,79
Temperature C	650,00	180,40	390,11	152,81	265,02	239,67	25,49	180,40	152,81	64,88	480,00	101,54	313,18	239,67
Pressure bar	1,00	10,00	40,00	5,00	1,00	20,00	80,00	10,00	5,00	1,00	80,00	1,00	40,00	20,00
Vapor Frac	1,00	1,00	1,00	0,97	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,95	1,00	1,00
Liquid Frac	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00
Solid Frac	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Ονομασία Ρεύματος	AIR	AIR2	BUR- EXIT	FUEL- GAS	WATER
	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR	LIQUID
CH4	0,00	0,00	0,00	0,84	0,00
N2	18,45	18,45	18,46	0,01	0,00
CO2	0,00	0,00	0,86	0,00	0,00
C2H6	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
C3H8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ISOBU-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N-BUT-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N-PEN-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2-MET-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2	4,90	4,90	3,18	0,00	0,00
H2O	0,00	0,00	1,72	0,00	7,49
Total Flow kmol/sec	23,35	23,35	24,22	0,86	7,49
Total Flow kg/sec	673,66	673,66	687,76	14,10	135,00
Total Flow cum/sec	578,52	290,99	59,21	1,02	0,14
Temperature C	25,00	176,24	660,00	185,00	25,00
Pressure bar	1,00	3,00	32,00	32,00	1,00
Vapor Frac	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00
Liquid Frac	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00
Solid Frac	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Μέθοδος με κύκλους ενανθράκωσης-ασβεστοποίησης

Πίνακας 27 : Ροές ρευμάτων της μεθόδου δέσμευσης με κύκλους ενανθράκωσης-ασβεστοποίησης

Αριθμός Ρεύματος	1	2	3	4	5	6	6E	7	8	9
Temperature C	25,00	480,00	10,60	28,00	25,00	455,10	265,00	25,00	25,40	42,10
Pressure bar	1,00	80,00	1,00	90,00	1,01	80,00	1,00	1,01	1,00	110,00
Vapor Frac	0,00	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00
Mole Flow kmol/hr	28440,00	28440,00	1983,60	5360,56	1800,00	1800,00	87181,24	32400,00	143999,99	5360,56
Mass Flow kg/hr	512354,54	512354,54	32479,28	224399,56	32427,50	32427,50	2475920,00	934752,83	2594200,00	224399,57
Volume Flow cum/hr	515,47	20421,81	46679,68	735,42	32,63	1234,11	3901630,00	792237,18	2610,94	679,42
CO2	0,00	0,00	1,03	4640,54	0,00	0,00	3110,10	0,00	0,00	4640,54
CAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAC03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	0,00	0,00	20,69	720,00	0,00	0,00	66439,73	25596,00	0,00	720,00
H2O	28440,00	28440,00	0,00	0,00	1800,00	1800,00	6174,60	0,00	143999,99	0,00
CH4	0,00	0,00	1942,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	11456,82	6804,00	0,00	0,01
CO	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
C2H6	0,00	0,00	14,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C3H8	0,00	0,00	3,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ISOBU-01	0,00	0,00	0,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N-BUT-01	0,00	0,00	0,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N-PEN-01	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2-MET-01	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CALCI-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Αριθμός Ρεύματος	10	11	13	14	15	16	17	18	19
Temperature C	28,00	38,00	17,40	15,00	19,60	21,80	600,00	183,40	850,00
Pressure bar	3,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	5,00	1,00
Vapor Frac	1,00	0,96	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00
Mole Flow kmol/hr	5360,56	106137,85	143999,99	143999,99	143999,99	143999,99	87181,24	48420,00	23597,16
Mass Flow kg/hr	224399,56	2927340,00	2594200,00	2594200,00	2594200,00	2594200,00	2475920,00	872299,82	655647,83
Volume Flow cum/hr	44141,29	2630260,00	2590,92	2585,02	2596,30	2601,99	6330770,00	358385,75	2204060,00
CO2	4640,54	459,57	0,00	0,00	0,00	0,00	3110,10	0,00	1990,03
CAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CACO3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	720,00	83524,42	0,00	0,00	0,00	0,00	66439,73	0,00	17084,69
H2O	0,00	10125,47	143999,99	143999,99	143999,99	143999,99	6174,60	48420,00	3950,88
CH4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2	0,01	12028,38	0,00	0,00	0,00	0,00	11456,82	0,00	571,57
CO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C2H6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C3H8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ISOBU-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N-BUT-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N-PEN-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2-MET-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CALCI-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Αριθμός Ρεύματος	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Temperature C	146,90	25,60	28,00	143,60	28,00	146,30			113,10	182,70
Pressure bar	9,50	80,00	9,50	29,00	29,00	90,00	1,00	1,00	1,50	5,00
Vapor Frac	1,00	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00			0,99	1,00
Mole Flow kmol/hr	5360,56	18180,00	5360,56	5360,56	5360,56	5360,56	0,00	0,00	48420,00	48420,00
Mass Flow kg/hr	224399,56	327517,78	224399,56	224399,56	224399,56	224399,56	0,00	0,00	872299,82	872299,82
Volume Flow cum/hr	19450,66	329,69	13522,91	6151,85	3999,76	1857,26	0,00	0,00	1008780,00	357804,06
CO2	4640,54	0,00	4640,54	4640,54	4640,54	4640,54	0,00	0,00	0,00	0,00
CAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4920,44	4920,44	0,00	0,00
CACO3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	720,00	0,00	720,00	720,00	720,00	720,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O	0,00	18180,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	48420,00	48420,00
CH4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
C2H6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C3H8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ISOBU-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N-BUT-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N-PEN-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2-MET-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CALCI-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Αριθμός Ρεύματος	31	32	34	35	36	37	40	41	42	43
<i>Temperature C</i>	600,00	25,50	25,00	25,00	100,00	439,80	25,00	480,00	100,00	26,40
<i>Pressure bar</i>	1,00	80,00	1,00	1,00	1,00	60,00	1,01	80,00	1,00	80,00
<i>Vapor Frac</i>		0,00		1,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	0,00
<i>Mole Flow kmol/hr</i>	0,00	28440,00	0,00	720,00	720,00	48420,00	18180,00	18180,00	21600,00	1800,00
<i>Mass Flow kg/hr</i>	0,00	512354,54	0,00	20169,71	20169,71	872299,82	327517,78	327517,78	623168,55	32427,50
<i>Volume Flow cum/hr</i>	0,00	515,71	0,00	17840,60	22339,35	44198,03	329,51	13054,45	670129,36	32,67
<i>CO2</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>CAO</i>	0,00	0,00	4920,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>CACO3</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>N2</i>	0,00	0,00	0,00	720,00	720,00	0,00	0,00	0,00	17064,00	0,00
<i>H2O</i>	0,00	28440,00	0,00	0,00	0,00	48420,00	18180,00	18180,00	0,00	1800,00
<i>CH4</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>O2</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4536,00	0,00
<i>CO</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>C2H6</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>C3H8</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>ISOBU-01</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>N-BUT-01</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>N-PEN-01</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>2-MET-01</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>CALCI-01</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Αριθμός Ρεύματος	44	45	46	64	65	67	68	69	AIR
<i>Temperature C</i>	388,50	310,70	242,90	656,30	382,80	500,00	25,00	462,40	25,00
<i>Pressure bar</i>	40,00	20,00	10,00	1,00	1,01	1,00	1,00	1,00	1,00
<i>Vapor Frac</i>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
<i>Mole Flow kmol/hr</i>	48420,00	48420,00	48420,00	110778,40	32400,00	5360,56	7200,00	7200,00	21600,00
<i>Mass Flow kg/hr</i>	872299,82	872299,82	872299,82	3131570,00	934752,83	224399,56	207722,85	207722,85	623168,55
<i>Volume Flow cum/hr</i>	62210,00	111752,61	200387,53	8562900,00	1744570,00	344638,60	178386,66	440468,34	535159,99
<i>CO2</i>	0,00	0,00	0,00	5100,13	0,00	4640,54	0,00	0,00	0,00
<i>CAO</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>CACO3</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>N2</i>	0,00	0,00	0,00	83524,42	25596,00	720,00	5688,00	5688,00	17064,00
<i>H2O</i>	48420,00	48420,00	48420,00	10125,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>CH4</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>O2</i>	0,00	0,00	0,00	12028,38	6804,00	0,01	1512,00	1512,00	4536,00
<i>CO</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
<i>C2H6</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>C3H8</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>ISOBU-01</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>N-BUT-01</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>N-PEN-01</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>2-MET-01</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>CALCI-01</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

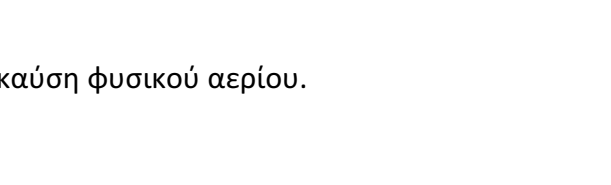
Ονομασία Ρεύματος	AIR2	AIRE	BUR-EXIT	CACO- CAO	CALCEXIT	CAO- CACO	CAOFRESH	CARBEXIT	CH4AD
Temperature C	176,20	25,00	660,00		850,00		650,00	600,00	185,00
Pressure bar	3,00	1,00	32,00		1,00		1,01	1,00	32,00
Vapor Frac	1,00	1,00	1,00		1,00			1,00	1,00
Mole Flow kmol/hr	84060,00	84060,00	87181,24	0,00	5360,56	0,00	0,00	106137,84	1983,60
Mass Flow kg/hr	2425160,00	2425160,00	2475920,00	0,00	224399,56	0,00	0,00	2927340,00	32479,28
Volume Flow cum/hr	1047560,00	2082660,00	213166,67	0,00	500702,00	0,00	0,00	7707280,00	2338,28
CO2	0,00	0,00	3110,10	0,00	4640,54	0,00	0,00	459,57	1,03
CAO	0,00	0,00	0,00	4920,44	4920,44	279,89	0,00	279,89	0,00
CACO3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4640,55	0,00	4640,55	0,00
N2	66407,40	66407,40	66439,73	0,00	720,00	0,00	0,00	83524,42	20,69
H2O	0,00	0,00	6174,60	0,00	0,00	0,00	0,00	10125,47	0,00
CH4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1942,14
O2	17652,60	17652,60	11456,82	0,00	0,01	0,00	0,00	12028,38	0,00
CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
C2H6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,28
C3H8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,77
ISOBU-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,77
N-BUT-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,67
N-PEN-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12
2-MET-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12
CALCI-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

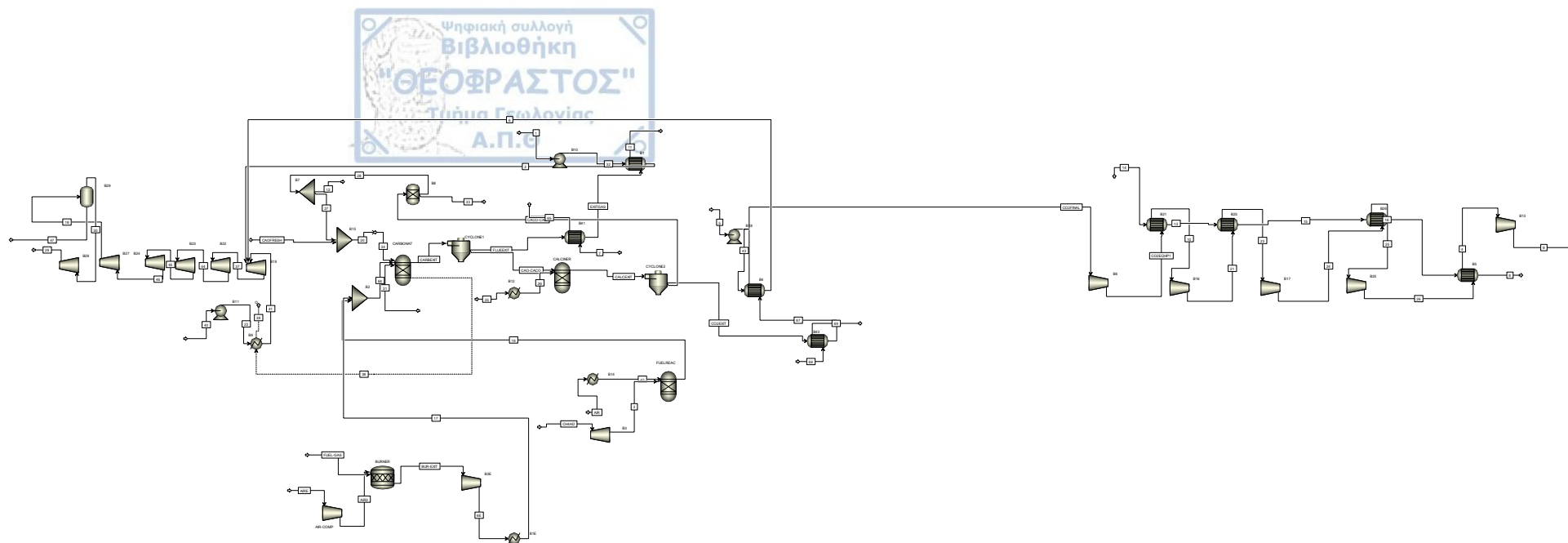
Ονομασία Ρεύματος	CO2EQHP1	CO2EXIT	CO2FINAL	EXITGAS	FLUEEXIT	FUEL- GAS
Temperature C	161,70	850,00	45,00	500,00	600,00	185,00
Pressure bar	3,00	1,00	1,00	1,00	1,00	32,00
Vapor Frac	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Mole Flow kmol/hr	5360,56	5360,56	5360,56	106137,84	106137,84	3100,06
Mass Flow kg/hr	224399,56	224399,56	224399,56	2927340,00	2927340,00	50760,00
Volume Flow cum/hr	64365,99	500702,00	141268,34	6824590,00	7707280,00	3654,36
CO2	4640,54	4640,54	4640,54	459,57	459,57	1,61
CAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CACO3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	720,00	720,00	720,00	83524,42	83524,42	32,33
H2O	0,00	0,00	0,00	10125,47	10125,47	0,00
CH4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3035,26
O2	0,01	0,01	0,01	12028,38	12028,38	0,00
CO	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
C2H6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	22,32
C3H8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,89
ISOBU-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,21
N-BUT-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,05
N-PEN-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19
2-MET-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19
CALCI-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Πίνακας 28: Ροές ρευμάτων της μεθόδου δέσμευσης με αμίνες

	Units	BOTTOM1	BOTTOM2	CLEANGAS	CO2	DISTILL8	FLUEGAS	LEANSOL2
<i>Phase</i>		Liquid	Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Liquid
<i>Temperature</i>	C	107,7650832	78,24435218	52,85881916	35	95,9870352	70	37
<i>Pressure</i>	bar	1,05	1,05	1	1	1	1	1,08
<i>Mass Flows</i>	kg/hr	1135600,019	1135600,019	2384404,999	96154,13116	359656,0002	2430360	1380987,076
<i>CO2</i>	kg/hr	47367,92994	47367,92994	2,34E-31	93823,90496	94132,86593	141500,7959	0
<i>H2O</i>	kg/hr	618755,629	618755,629	225922,8775	2324,494256	265490,9295	130404,0241	911451,4702
<i>O2</i>	kg/hr	1,13E-47	1,13E-47	345508,9979	1,475481081	1,475668218	345510,4735	0
<i>N2</i>	kg/hr	1,96E-49	1,96E-49	1812940,45	4,256463302	4,256745296	1812944,706	0
<i>MEA</i>	kg/hr	469476,4596	469476,4596	32,67384526	7,95E-08	26,47240774	0	469535,6058
<i>MEA+</i>	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0
<i>H3O+</i>	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0
<i>MEACOO-</i>	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0
<i>HCO3-</i>	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0
<i>OH-</i>	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0
<i>CO3--</i>	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0

	LIQRETUR	MEA H2O RE	MKEUPH2O	PUMHX1	PUMHX2	RICH SOL1	RICH SOL2	RICH SOL3
Phase	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Mixed
Temperature	35	68,95781413	37	68,95946219	37	56,09690735	56,09813398	80
Pressure	1	1	1,08	1,08	1,08	1,05	1,1	1,05
Mass Flows	263501,8691	1399101,888	68313,94176	1399101,888	1399101,888	1495256,019	1495256,019	1495256,019
CO2	308,9609671	47676,89091	0	47676,89091	47676,89091	141500,7959	141500,7959	141500,7959
H2O	263166,4352	881922,0642	68313,94176	881922,0642	881922,0642	884246,5585	884246,5585	884246,5585
O2	0,000187138	0,000187138	0	0,000187138	0,000187138	1,475668218	1,475668218	1,475668218
N2	0,000281994	0,000281994	0	0,000281994	0,000281994	4,256745296	4,256745296	4,256745296
MEA	26,47240766	469502,932	0	469502,932	469502,932	469502,932	469502,932	469502,932
MEA+	0	0	0	0	0	0	0	0
H3O+	0	0	0	0	0	0	0	0
MEACOO-	0	0	0	0	0	0	0	0
HCO3-	0	0	0	0	0	0	0	0
OH-	0	0	0	0	0	0	0	0
CO3--	0	0	0	0	0	0	0	0





Σχήμα Π2 : Σχηματική αναπαράσταση της δέσμευσης CO_2 με χρήση ροφητικών.