

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΘΕΡΜΟΦΥΣΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ/ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ ΚΑΙ ΡΕΥΣΤΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΕΓΧΥΣΗΣ H₂ ΣΤΟ ΔΙΚΤΥΟ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Β. Κουλοχέρης*, Ι. Αβιζιώτης, Ε. Παρτσαλίδη, Γ. Γάκης, Β. Λούλη, Γ. Παππά, Ε. Βουτσάς

Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(*vkoul@chemeng.ntua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην πορεία προς την απανθρακοποίηση του ενεργειακού τομέα, το υδρογόνο (H₂) αναμένεται να διαδραματίσει καθοριστικό ρόλο ως φορέας ενέργειας, αντικαθιστώντας εν μέρει τα ορυκτά καύσιμα. Το υδρογόνο που παράγεται μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού χρησιμοποιώντας ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ηλιακή, αιολική, βιομάζα κλπ.) αποκαλείται «πράσινο» καθότι έχει σχεδόν μηδενικό ανθρακικό αποτύπωμα. Η καύση του υδρογόνου δεν παράγει CO₂ ή άλλους ρύπους και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ηλεκτροπαραγωγή, για βιομηχανική ή οικιακή χρήση ή ως καύσιμο σε οχήματα. Για τη μεταφορά του υδρογόνου από τα σημεία παραγωγής προς τους τελικούς καταναλωτές προτείνεται η έγχυση του στο δίκτυο μεταφοράς φυσικού αερίου (ΦΑ) προκειμένου να αξιοποιηθούν οι υφιστάμενες υποδομές, καθώς δεν απαιτείται κάποια τροποποίηση του εξοπλισμού έως και για 10% κ.ό. συγκέντρωση H₂ στο μίγμα με ΦΑ. Εντούτοις, η έγχυση υδρογόνου στο δίκτυο ΦΑ παρουσιάζει αρκετές προκλήσεις εξαιτίας των διαφορετικών ιδιοτήτων ανάμεσα στο H₂ και το ΦΑ. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, αναπτύσσονται γενικευμένες συσχετίσεις για τον ακριβή υπολογισμό των θερμοφυσικών ιδιοτήτων (πυκνότητα, ιξώδες, θερμοχωρητικότητα, θερμική αγωγιμότητα) του υδρογόνου και των μιγμάτων H₂/ΦΑ με τη βοήθεια πειραματικών δεδομένων και δεδομένων πρόρρησης προηγμένων θερμοδυναμικών μοντέλων, όπως το REFPROP (NIST). Στη συνέχεια, οι συσχετίσεις εισάγονται σε υπολογιστικό μοντέλο ρευστοδυναμικής με στόχο τη μελέτη της έγχυσης του υδρογόνου στο δίκτυο ΦΑ για διάφορες αναλογίες H₂/ΦΑ.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: υδρογόνο, φυσικό αέριο, έγχυση, θερμοδυναμικές ιδιότητες, υπολογιστική μηχανική

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με την Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία, η ΕΕ έχει δεσμευτεί να επιτύχει κλιματική ουδετερότητα έως το 2050, με ενδιάμεσο στόχο τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά 55% έως το 2030. Το υδρογόνο αναμένεται να διαδραματίσει καθοριστικό ρόλο στο πλαίσιο της μετάβασης σε μια οικονομία μηδενικού άνθρακα. Κατά την πάροδο του χρόνου, το υδρογόνο έχει βρει εκτεταμένη εφαρμογή σε σημαντικούς βιομηχανικούς τομείς, όπως στην πετρελαϊκή και τη χημική βιομηχανία. Τις τελευταίες δεκαετίες, το υδρογόνο έχει προταθεί ως αντικαταστάτης των ορυκτών καυσίμων στον ενεργειακό τομέα. Η καύση του υδρογόνου δεν παράγει αέρια του θερμοκηπίου, όπως το CO₂, ούτε τοξικούς ρύπους, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ως καύσιμο σε αυτοκίνητα ή για οικιακή χρήση. Το υδρογόνο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε κυψέλες καυσίμου για εφαρμογές σε οχήματα, καθώς και ως πρώτη ύλη για την παραγωγή καυσίμων και χημικών, όπως το μεθάνιο, η αμμωνία, η μεθανόλη κ.α.^[1]

Το υδρογόνο χαρακτηρίζεται ως φορέας ενέργειας και όχι ως πρωτογενές καύσιμο, διότι δεν απαντάται σε καθαρή μορφή στη φύση. Μπορεί να παραχθεί από ορυκτά καύσιμα, με την πιο διαδεδομένη μέθοδο να αποτελεί η αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (steam methane reforming – SMR), κατά την οποία το φυσικό αέριο μετατρέπεται σε H₂ και CO₂. Όταν το υδρογόνο παράγεται

από ορυκτά καύσιμα με ταυτόχρονη απελευθέρωση CO₂ στο περιβάλλον, τότε χαρακτηρίζεται ως «γκρίζο». Στην περίπτωση όπου το παραγόμενο CO₂ δεσμεύεται και αποθηκεύεται ή χρησιμοποιείται, τότε το παραγόμενο υδρογόνο χαρακτηρίζεται ως «μπλε». Το υδρογόνο που παράγεται με τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) χαρακτηρίζεται ως «πράσινο». Για παράδειγμα, μέθοδοι παραγωγής πράσινου υδρογόνου αποτελούν η ηλεκτρόλυση του νερού με ΑΠΕ, η αεριοποίηση βιομάζας, καθώς και βιοχημικές διεργασίες.

Το πράσινο υδρογόνο μετά την παραγωγή του θα πρέπει στη συνέχεια να αποθηκευτεί, να μεταφερθεί ή να χρησιμοποιηθεί επί τόπου. Το υδρογόνο μπορεί να αναμειχθεί με το φυσικό αέριο και να μεταφερθεί μέσω του εκτεταμένου δικτύου αγωγών που υφίσταται ήδη σε πολλές χώρες. Η μέθοδος αυτή προσφέρει το πλεονέκτημα ότι η καύση του μίγματος υδρογόνου/φυσικού αερίου έχει μικρότερες εκπομπές άνθρακα σε σχέση με το φυσικό αέριο, ενώ δεν απαιτεί την τροποποίηση των υφιστάμενων υποδομών ή του εξοπλισμού έως και για 10% vol. συγκέντρωση υδρογόνου στο μίγμα^[2]. Παρόλα αυτά, η έγχυση υδρογόνου στο δίκτυο μεταφοράς φυσικού αερίου παρουσιάζει τεχνικές προκλήσεις εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς ανάμεσα στις ιδιότητες του υδρογόνου και του φυσικού αερίου^[3]. Το υδρογόνο έχει πολύ μικρότερη πυκνότητα από το ΦΑ με αποτέλεσμα να υπάρχει ενδεχόμενο στρωμάτωσης εσωτερικά του αγωγού κοντά στο σημείο της έγχυσης^[4]. Επίσης, λόγω του πολύ μικρού μεγέθους των μορίων υδρογόνου, αυτό μπορεί να διαχυθεί μέσω του τοιχώματος των μεταλλικών αγωγών και να αντιδράσει με το υλικό, προκαλώντας διάβρωση (hydrogen embrittlement)^[5].

Για τον σχεδιασμό, τη βελτιστοποίηση και την παρακολούθηση της έγχυσης του υδρογόνου στο δίκτυο μεταφοράς φυσικού αερίου, είναι απαραίτητη η γνώση των ιδιοτήτων του αερίου μίγματος. Πληροφορίες για τις ιδιότητες μπορούν να αντληθούν από πειραματικά δεδομένα, ή απουσία αυτών, από θερμοδυναμικά μοντέλα, όπως οι καταστατικές εξισώσεις (ΚΕ). Όσον αφορά το καθαρό υδρογόνο, η ΚΕ που θεωρείται ως αναφορά είναι αυτή που έχει αναπτυχθεί από τους Leachman et al.^[6], η οποία περιλαμβάνεται στο πακέτο REFPROP που παρέχεται από το Εθνικό Ινστιτούτο Τεχνολογίας των ΗΠΑ (NIST). Η εν λόγω ΚΕ είναι εκφρασμένη σε όρους ενέργειας Helmholtz, περιλαμβάνει 14 όρους και έχει εύρος εφαρμογής από τριπλό σημείο του υδρογόνου (13.957 K) έως τα 1000 K και πιέσεις έως 2000 MPa.

Στην παρούσα εργασία, αναπτύσσονται γενικευμένες συσχετίσεις με τη βοήθεια πειραματικών δεδομένων για τις θερμοφυσικές ιδιότητες του καθαρού υδρογόνου. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται ακριβή θερμοδυναμικά μοντέλα, όπως η REFPROP, για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων των μιγμάτων υδρογόνου/φυσικού αερίου. Στις μελετώμενες ιδιότητες περιλαμβάνεται η πυκνότητα, το ιξώδες, η θερμοχωρητικότητα και η θερμική αγωγιμότητα. Οι αναπτυχθείσες συσχετίσεις, οι οποίες είναι απλές και δεν απαιτούν επαναληπτικές μεθόδους επίλυσης, στη συνέχεια εισάγονται σε λογισμικό υπολογιστικής ρευστοδυναμικής (CFD), το οποίο χρησιμοποιείται για τη μελέτη της έγχυσης του υδρογόνου εντός του δικτύου μεταφοράς του φυσικού αερίου.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Για την ανάπτυξη γενικευμένων συσχετίσεων για τις θερμοφυσικές ιδιότητες του υδρογόνου χρησιμοποιούνται πειραματικά δεδομένα από τη βάση δεδομένων του NIST^[7] στο εύρος λειτουργικών συνθηκών που επικρατούν συνήθως στο δίκτυο μεταφοράς ΦΑ (10-30°C και 5-100 bar). Οι συσχετίσεις αναπτύσσονται με τη βοήθεια του στατιστικού λογισμικού Minitab[®] v17 με τη διεξαγωγή πολύ-παραμετρικής ανάλυσης παλινδρόμησης. Ο στόχος του αλγορίθμου είναι η ελαχιστοποίηση του αθροίσματος των τετραγώνων των διαφορών ανάμεσα στις υπολογισμένες και τις πειραματικές τιμές. Οι συσχετίσεις επιλέχθηκε να έχουν τη μορφή:

$$\text{ιδιότητα} = A + B * P + C * T + D * P^2 + E * T^2 + F * P * T + G * P^3 \quad (1)$$

όπου A έως G είναι οι παράμετροι που προκύπτουν από την παλινδρόμηση, P η πίεση σε bar και T η θερμοκρασία σε Kelvin. Τα σφάλματα του μοντέλου σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Παρατηρείται ότι τα σφάλματα είναι πολύ ικανοποιητικά καθώς είναι μικρότερα από 0.1% για όλες τις ιδιότητες.

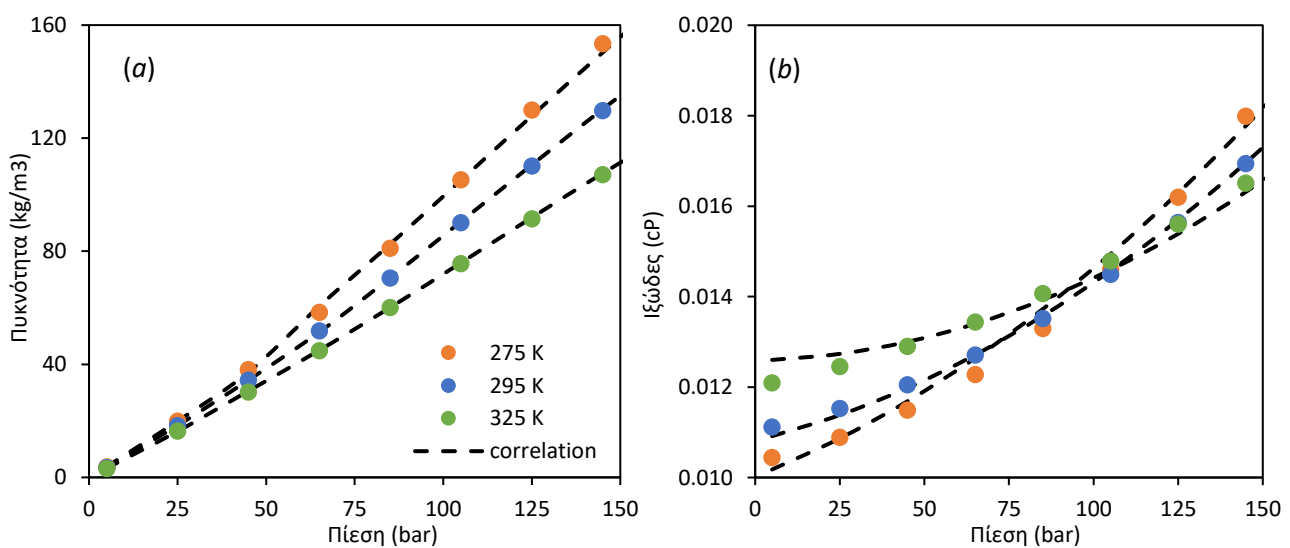
Πίνακας 1. Αποκλίσεις (AARD%¹) των υπολογισμένων μεγεθών μέσω της Εξ. 1 από πειραματικά δεδομένα θερμοφυσικών ιδιοτήτων H_2 , ΦΑ και μιγμάτων $H_2/ΦΑ$.

| | Πυκνότητα (mol/L) | Ιξώδες (μPa s) | Θερμοχωρητικότητα (J/mol K) | Θερμική αγωγιμότητα (W/m K) |
|------------|----------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| H_2 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| ΦΑ | 0.39 | 1.09 | 1.52 | 0.88 |
| $H_2/ΦΑ^2$ | 1.33 | 2.60 | 3.14 | 2.14 |

$$^1 AARD\% = 100/NP \sum_{i=1}^{NP} \frac{abs(x_{i,calc} - x_{i,exp})}{x_{i,exp}}, NP: \text{αριθμός δεδομένων}, x: \text{ιδιότητα}$$

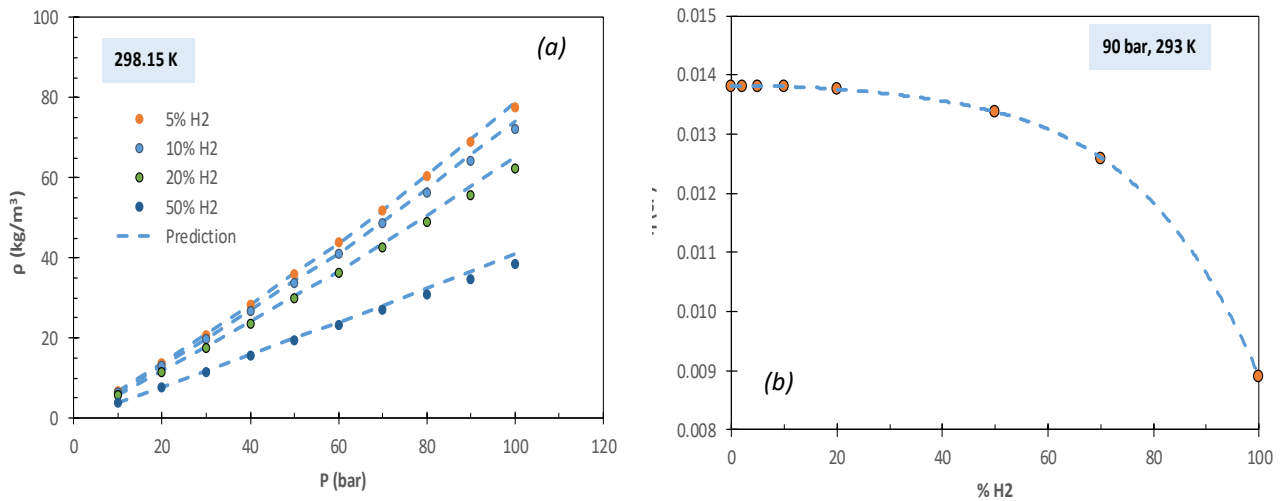
² 5-20% vol. H_2

Επόμενο βήμα αποτελεί η ανάπτυξη γενικευμένων συσχετίσεων για τις θερμοφυσικές ιδιότητες μιγμάτων φυσικού αερίου. Ανάλογα με την προέλευση, η σύσταση του ΦΑ μπορεί να διαφέρει σημαντικά, με αποτέλεσμα και οι ιδιότητές του να διαφοροποιούνται. Επομένως, οι συσχετίσεις θα πρέπει να λαμβάνουν υπόψιν και τη σύσταση του ΦΑ. Αυτό καθίσταται εφικτό αντικαθιστώντας τη θερμοκρασία και την πίεση στην Εξ. 1 με τα αντίστοιχα ανηγμένα μεγέθη ($T_r = T/T_c$, $P_r = P/P_c$). Έτσι, λαμβάνεται έμμεσα υπόψιν η σύσταση του ΦΑ, καθώς η κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) και πίεση (P_c) του μίγματος εξαρτώνται από τη σύσταση. Λόγω της έλλειψης πειραματικών μετρήσεων θερμοφυσικών ιδιοτήτων για μίγματα ΦΑ στη βιβλιογραφία, παράγονται ψευδο-πειραματικά δεδομένα με τη βοήθεια του μοντέλου REFPROP για διάφορα μίγματα ΦΑ που είναι διαθέσιμα στην αγορά (συγκέντρωση μεθανίου 91-98% mol). Στη συνέχεια αυτά χρησιμοποιούνται για να αναπτυχθούν οι γενικευμένες συσχετίσεις. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 και το Σχήμα 1. Όπως παρατηρείται οι συσχετίσεις που αναπτύχθηκαν παρέχουν πολύ ικανοποιητική περιγραφή των ιδιοτήτων του φυσικού αερίου.



Σχήμα 1. Θερμοφυσικές ιδιότητες φυσικού αερίου: (α) πυκνότητα, (β) ιξώδες. Σημεία: ψευδο-πειραματικά δεδομένα από REFPROP, διακεκομμένη γραμμή: γενικευμένη συσχέτιση.

Το τελευταίο βήμα αφορά στην περιγραφή των ιδιοτήτων των μιγμάτων $H_2/ΦΑ$. Για τον σκοπό αυτό, οι γενικευμένες συσχετίσεις που αναπτύχθηκαν για το καθαρό H_2 και το $ΦΑ$ συνδυάζονται με κατάλληλους κανόνες ανάμειξης, θεωρώντας το $ΦΑ$ σαν ένα ψευδοσυστατικό. Οι αποκλίσεις των συσχετίσεων από τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 1, ενώ κάποια ενδεικτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.



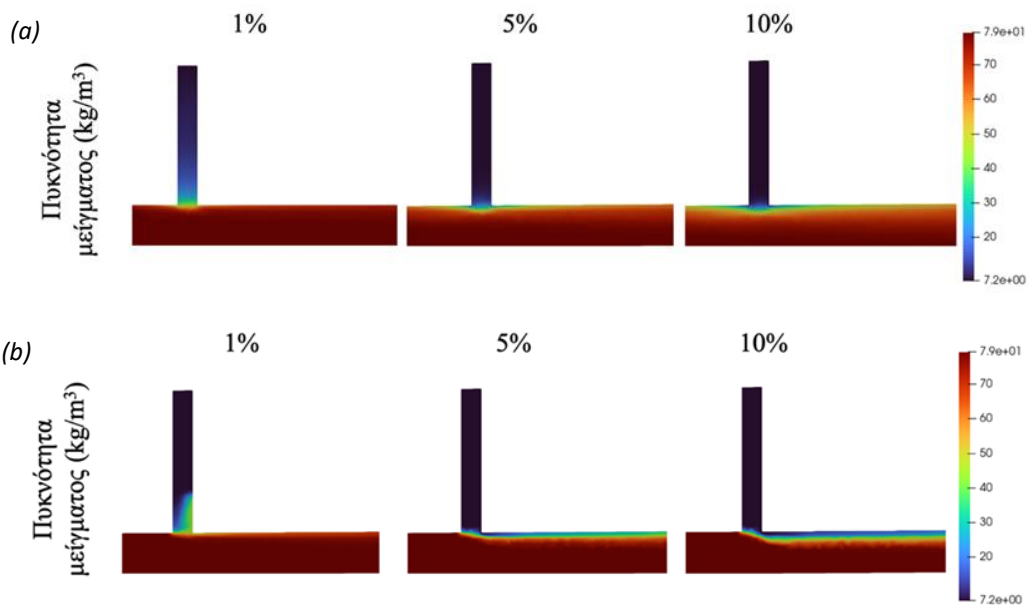
Σχήμα 2. Θερμοφυσικές ιδιότητες μιγμάτων $H_2/ΦΑ$: (a) πυκνότητα, (b) ιξώδες. Σημεία: REFPROP, διακεκομμένες γραμμές: πρόρρηση.

Οι αναπτυχθείσες γενικευμένες συσχετίσεις και οι επιλεγμένοι κανόνες ανάμειξης στη συνέχεια εισάγονται στο λογισμικό ρευστοδυναμικής μηχανικής (CFD) Ansys Fluent® v17.0 με στόχο τη μοντελοποίηση της έγχυσης του υδρογόνου στο δίκτυο μεταφοράς $ΦΑ$. Το πρόβλημα θεωρήθηκε ισοθερμοκρασιακό και εξετάστηκαν δύο παροχές $ΦΑ$ (A και $B=5*A$) και τρεις συγκεντρώσεις H_2 στο τελικό μίγμα (1%, 5% και 10% vol.). Η πίεση λειτουργίας του δικτύου τέθηκε στα 90 bar, η θερμοκρασία ίση με 15°C, ο λόγος της διαμέτρου του αγωγού H_2 προς τον κύριο αγωγό $ΦΑ$ θεωρήθηκε ίσος με 0.5 και η σχετική τους γωνία ίση με 90°. Ο αριθμός Reynolds που υπολογίζεται είναι της τάξης του $10^6 - 10^8$ και γι' αυτό η ροή μέσα στον κύριο αγωγό λογίζεται ως τυρβώδης. Για τη μοντελοποίηση της τυρβώδους ροής χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Spalart-Allmaras^[8] σύμφωνα με παρόμοια μελέτη που βρέθηκε στη βιβλιογραφία^[4]. Οι εξισώσεις διατήρησης ορμής και μάζας, μεταφοράς χημικών ουσιών (species) και τύρβης επιλύθηκαν επαναληπτικά σε ένα τρι-διάστατο χωρίο που αποτελείται από 534849 κελιά και για το οποίο πραγματοποιήθηκε ανεξαρτητοποίηση από το πλέγμα ώστε να διασφαλιστεί ότι η λύση που παρέχεται από το υπολογιστικό μοντέλο είναι ανεξάρτητη από το μέγεθος του υπολογιστικού χωρίου.

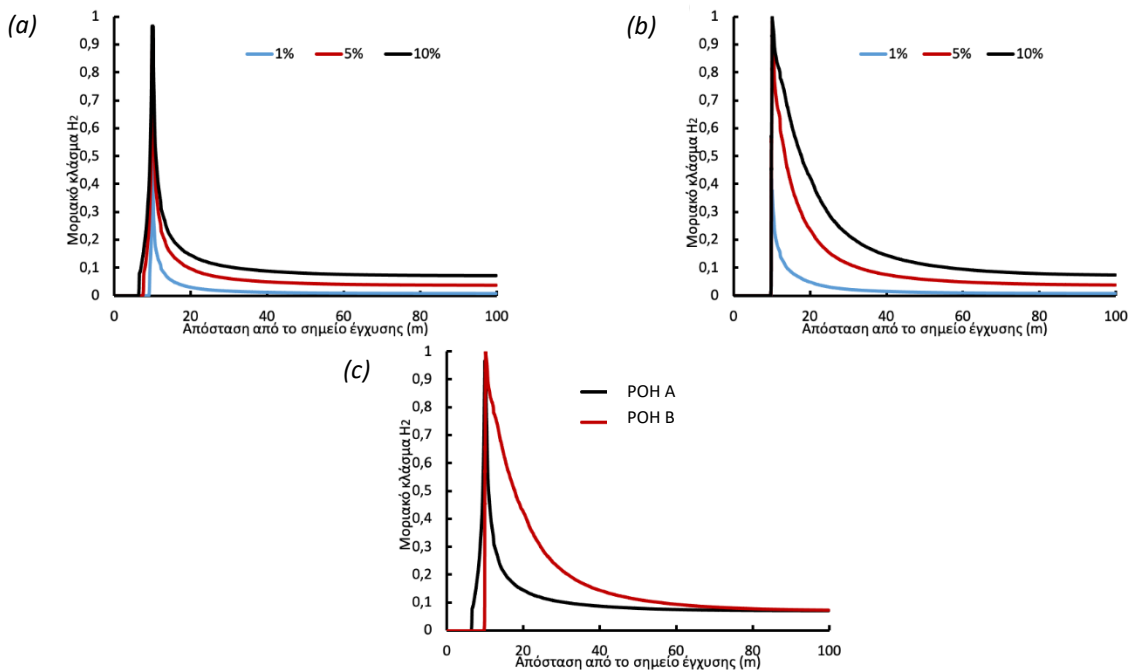
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα του μοντέλου για παροχές φυσικού αερίου A και B και συγκεντρώσεις υδρογόνου 1%, 5% και 10% vol. παρουσιάζονται στα Σχήματα 3 και 4. Στο Σχήμα 3 απεικονίζεται η πυκνότητα του μίγματος εσωτερικά των αγωγών. Στην περίπτωση της ροής A και για συγκέντρωση υδρογόνου 1% παρατηρείται εισροή $ΦΑ$ στον αγωγό H_2 , ενώ για συγκεντρώσεις H_2 5% και 10% παρατηρείται οπισθοροή υδρογόνου στον κύριο αγωγό $ΦΑ$. Έτσι καταδεικνύεται η ανάγκη για προστασία του κύριου αγωγού από ενδεχόμενη διάβρωση τόσο πριν όσο και μετά από το σημείο της έγχυσης. Στην περίπτωση της ροής $B=5*A$ παρατηρείται ξανά το φαινόμενο της εισροής $ΦΑ$ στον αγωγό H_2 για συγκέντρωση 1%, ενώ για συγκεντρώσεις 5% και 10% εμφανίζεται διαστρωμάτωση του μίγματος εσωτερικά του αγωγού $ΦΑ$, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση H_2 κοντά στο άνω τοίχωμα να είναι μεγαλύτερη από τα κατώτερα στρώματα. Στο Σχήμα 4 όπου απεικονίζεται

η συγκέντρωση H_2 στο άνω τοίχωμα του αγωγού κατά μήκος του αγωγού, παρατηρείται ότι για ροή A και συγκέντρωση 1% το μίγμα ομογενοποιείται ήδη σε απόσταση 20 m από το σημείο της έγχυσης, ενώ για συγκεντρώσεις 5% και 10% η συγκέντρωση H_2 ομογενοποιείται περίπου στα 40 m. Για παροχή B και συγκεντρώσεις 1% και 5% το μίγμα ομογενοποιείται περίπου στο ίδιο μήκος με την περίπτωση της παροχής A, ενώ για συγκέντρωση 10% η επίδραση της έγχυσης αποσβένεται στα 90 m μετά το σημείο της έγχυσης.



Σχήμα 3. Πυκνότητα του μίγματος $H_2/\Phi A$ εσωτερικά των αγωγών: (a) παροχή A, (b) παροχή $B=5*A$.



Σχήμα 4. Συγκέντρωση υδρογόνου στο άνω τοίχωμα του κύριου αγωγού: (a) για παροχή A, (b) για παροχή $B=5*A$, (c) για συγκέντρωση υδρογόνου 10%.

Από τα αποτελέσματα της μελέτης προκύπτει ότι οι χαμηλές παροχές ΦΑ σε συνδυασμό με χαμηλή αναλογία έγχυσης υδρογόνου μπορεί να οδηγήσουν σε οπισθοροή ΦΑ στον αγωγό H₂ ή/και H₂ στον αγωγό ΦΑ. Επομένως, είναι απαραίτητη η λήψη κατάλληλων μέτρων προστασίας των αγωγών από ενδεχόμενη διάβρωση υδρογόνου κάποια μέτρα πριν και μετά το σημείο της έγχυσης. Από την άλλη, οι αυξημένες παροχές ΦΑ οδηγούν σε πλήρως ανεπτυγμένη ροή με σαφή διαστρωμάτωση H₂ εσωτερικά του αγωγού ΦΑ, η οποία στην περίπτωση της μεγαλύτερης παροχής που μελετήθηκε εξαλείφεται περίπου στα 90 m από το σημείο της έγχυσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Incer-Valverde, I, Patiño-Arévalo, LJ., Tsatsaronis, G, Morosuk, T (2022). *Energy Convers. Manage.*, 266, 115814.
- [2] Melaina, MW, Antonia, O, Penev, M. (2013), Blending Hydrogen into Natural Gas Pipeline Networks: A Review of Key Issues, National Renewable Energy Lab, Colorado, USA.
- [3] Abd, AA, Naji, SZ, Thian, TC, Othman, MR. (2021). *Int. J. Hydrogen Energy*, 46, 974-983.
- [4] Eames, I, Austin, M, Wojcik, A. (2022). *Int. J. Hydrogen Energy*, 47, 25745-25754.
- [5] Mahajan, D, Tan, K, Venkatesh, T, Kileti, P, Clayton, CR. (2022) *Energies*, 15, 3582.
- [6] Leachman, JW, Jacobsen, RT, Penoncello, SG, Lemmon, EW. (2009). *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 38, 721-748.
- [7] NIST Chemistry WebBook [<https://webbook.nist.gov/chemistry>; last access: April 2024].
- [8] Spalart, P, Allmaras, S. (1994). *Recherche Aerospaciale*, 1, 5-21.