



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ: ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ: II, Ανάλυση, Σχεδιασμός και Ανάπτυξη
Διεργασιών και Συστημάτων**

Διπλωματική Εργασία

**Ενεργειακή & οικονομική αξιολόγηση διεργασίας
μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα σε φορμικό οξύ**

Κατσούρα Βασιλική Παναγιώτα

Επιβλέπων Καθηγητής: Επαμεινώνδας Βουτσάς
Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Φεβρουάριος 2023

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εκπονήθηκε στο εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2022-2023.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον καθηγητή κ. Βουτσά, για όλη την υποστήριξη και την βοήθεια που μου προσέφερε καθ' όλη την διάρκεια του τελευταίου έτους. Η εμπειρία και οι γνώσεις του με βοήθησαν να αναπτύξω την έρευνα μου με τον καλύτερο τρόπο.

Επίσης ένα θερμό ευχαριστώ στην κ. Πετροπούλου που στάθηκε δίπλα μου και με καθοδήγησε στα πρώτα βήματα της εργασίας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλες στις φίλες και συμφοιτήτριές μου, για την υποστήριξη αλλά και για όλες τις όμορφες στιγμές που περάσαμε μαζί.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά την οικογένεια μου, για την συνεχή συμπαράσταση και κατανόησή τους.

Ενεργειακή & οικονομική αξιολόγηση διεργασίας μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα σε φορμικό οξύ

Κατσούρα Βασιλική Παναγιώτα

Αριθμός μητρώου: 05117502

Αριθμός τηλεφώνου: 6984721606

Διεύθυνση e-mail: v.katsoura@outlook.com

LinkedIn: Viki Katsoura

Διπλωματική εργασία

ΕΜΠ, σχολή χημικών μηχανικών

Τομέας ανάλυσης σχεδιασμού και ανάπτυξης διεργασιών και συστημάτων

Επιβλέπων καθηγητής: Βουτσάς Επαμεινώνδας

Αθήνα, Φεβρουάριος 2023

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT.....	7
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	17
1.1. ΑΕΡΙΑ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ (GREEN HOUSE GASES)	17
1.2. ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΕΡΙΩΝ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ	18
1.3. ΠΟΛΙΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ CO ₂	20
1.4. CCUS (CARBON CAPTURE AND UTILIZATION)	21
1.5. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ CO ₂	21
1.6. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΩΣ ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ	27
1.7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	30
2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ.....	32
2.1. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ PSRK	32
2.2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ NRTL- HOC.....	37
2.3. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ UNIQUAC.....	40
2.4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	45
3. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ.....	47
3.1. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ CO ₂ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΦΟΡΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ	47
3.2. ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ THOMAS ET AL.	48
3.3. ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ BARBERA ET AL.	49
3.4. ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΣΕ ΜΟΡΦΗ POWER LAW.....	49
3.5. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	53
3.6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	54
4. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	55
4.1. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΡΕΥΜΑΤΩΝ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ.....	57
4.2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ.....	58
4.3. ΤΜΗΜΑ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ.....	59
4.4. ΤΜΗΜΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΩΝ.....	60
4.5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	63
5. ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	64
5.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ.....	64
5.2. 1 ^ο ΔΟΧΕΙΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ (FLASH,1).....	66
5.3. 2 ^ο ΔΟΧΕΙΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ (FLASH,2).....	67
5.4. 1 ^η ΑΠΟΣΤΑΚΤΙΚΗ ΣΤΗΛΗ (DIST,1)	68
5.5. 2 ^η ΑΠΟΣΤΑΚΤΙΚΗ ΣΤΗΛΗ (DIST,2).....	72
5.6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	75
6. ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	76
6.1. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΑΓΟΡΑΣ & ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	76
6.2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΜΟΝΑΔΑΣ	81
6.3. ΕΠΙΛΟΓΗ ΥΛΙΚΟΥ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΤΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ	83
6.4. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΑΓΙΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΜΟΝΑΔΑΣ	86

6.5.	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΟΣΤΟΥΣ ΒΟΗΘΗΤΙΚΩΝ ΠΑΡΟΧΩΝ	88
6.6.	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΤΗΣΙΟΥ ΙΣΟΔΥΝΑΜΟΥ ΠΑΓΙΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	89
6.7.	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	89
6.8.	ΚΟΣΤΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΦΟΡΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ	90
6.9.	ΕΠΙΠΤΩΣΗ ΤΗΣ ΚΛΙΜΑΚΩΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΤΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ.....	93
6.10.	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	98
6.11.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	99
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		100
ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ.....		103
7.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ.....	104
7.1.	ΦΟΡΜΙΚΟ ΟΞΥ.....	104
7.2.	ΤΡΙΑΙΟΥΛΑΜΙΝΗ.....	105
8.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ NRTL-ΗΟΣ.....	107
9.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ: ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ	109
10.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV: ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	111

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ένα από τα πλέον σημαντικά ζητήματα που απασχολούν την ανθρωπότητα τα τελευταία χρόνια είναι η κλιματική αλλαγή, η οποία πηγάζει από το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Στα πλαίσια της αντιμετώπισης του φαινομένου αυτού, πραγματοποιούνται προσπάθειες για τον περιορισμό των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει δημιουργηθεί για τις εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα, με αποτέλεσμα να έχουν αναπτυχθεί αφενός τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα (Carbon Capture and Storage, CCS) και αφετέρου τεχνολογίες που χρησιμοποιούν το δεσμευμένο διοξείδιο του άνθρακα ως πρώτη ύλη για παραγωγή νέων χημικών ουσιών, όπως φορμικό οξύ. Τέτοιου είδους διεργασίες είναι συνυφασμένες με υψηλές απαιτήσεις ενέργειας, οι οποίες είναι σημαντικό να καλύπτονται από «πράσινες» ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη και οικονομική αξιολόγηση της διεργασίας υδρογόνωσης διοξειδίου του άνθρακα για παραγωγή φορμικού οξέος. Η διεργασία αναπτύσσεται, προσομοιώνεται και βελτιστοποιείται σε περιβάλλον Aspen Plus v.11.1.

Το πρώτο βήμα για την ανάπτυξη της προσομοίωσης είναι η επιλογή και η προσαρμογή των θερμοδυναμικών μοντέλων που θα χρησιμοποιηθούν, ώστε να διασφαλιστεί η σωστή περιγραφή της ισορροπίας φάσεων των μιγμάτων της. Τρία διαφορετικά μοντέλα χρησιμοποιήθηκαν: PSRK για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού σε υψηλές πιέσεις (100-105bar), NRTL-HOC για την περιγραφή ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού σε χαμηλή πίεση (1bar) και UNIQUAC για την περιγραφή ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού-Υγρού. Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης των μοντέλων του λογισμικού Aspen Plus αξιολογούνται σε σχέση με πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων, ενώ πραγματοποιείται προσαρμογή τους όπου κρίνεται αναγκαίο.

Για την ανάπτυξη της προσομοίωσης σημαντική είναι η μοντελοποίηση του αντιδραστήρα. Δεδομένου ότι η υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα για παραγωγή φορμικού οξέος δεν εφαρμόζεται σε βιομηχανική κλίμακα, η κινητική του αντιδραστήρα που εισήχθη στο λογισμικό Aspen Plus στηρίζεται σε βιβλιογραφικά δεδομένα. Συγκεκριμένα η κινητική που χρησιμοποιείται είναι της μορφής Power Law και προσαρμόζεται σε βιβλιογραφικά δεδομένα κινητικής μελέτης της αντίδρασης.

Μετά την ανάπτυξη της διεργασίας, πραγματοποιήθηκε παραμετρική ανάλυση στις μεταβλητές του τμήματος αντίδρασης, με σκοπό να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα. Μελετήθηκε η επίδραση της πίεσης, της θερμοκρασίας, της αναλογίας αντιδρώντων και της συγκέντρωσης του διαλύτη στον αντιδραστήρα. Παρόμοια παραμετρική ανάλυση πραγματοποιείται και για το τμήμα των διαχωρισμών. Για τους διαχωριστές ισορροπίας μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης, ενώ για τις

αποστακτικές στήλες μελετάται η επίδραση του αριθμού των δίσκων ισορροπίας, του λόγου αναρροής, και του λόγου αποστάγματος προς τροφοδοσία.

Επίσης, πραγματοποιείται προκαταρκτική οικονομική αξιολόγηση της διεργασίας, συμπεριλαμβανομένου του κόστους για χρήση «πράσινου» και «μπλε» υδρογόνου αντίστοιχα. Έτσι λοιπόν για επεξεργασία 6.4ktn διοξειδίου του άνθρακα και παραγωγή 5.3ktn φορμικού οξέος ετησίως, το κόστος παραγωγής αγγίζει τα 1,194.9€/τόνο φορμικού οξέος για χρήση «πράσινου» υδρογόνου. Δεδομένου ότι η τιμή πώλησης του φορμικού οξέος κυμαίνεται στα 650€/τόνο, η συνολική διεργασία καθίσταται μη βιώσιμη. Ακολούθως μελετάται η χρήση «μπλε» υδρογόνου με δέσμευση 85% του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα, με κόστος παραγωγής 955€/τόνο φορμικού οξέος και «μπλε» υδρογόνου με δέσμευση 52%, με κόστος παραγωγής 913€/τόνο φορμικού οξέος. Τέλος μελετάται η επίδραση του μεγέθους της μονάδας στην οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας. Η αύξηση του μεγέθους επηρεάζει σημαντικά το κόστος παραγωγής, αφού αύξηση της δυναμικότητας της μονάδας έως και 18 φορές, δηλαδή ετήσια παραγωγή φορμικού οξέος 95.5ktn και ετήσια κατανάλωση CO₂ 115.7ktn συνεπάγεται μείωση του κόστους παραγωγής σε 880€/τόνο φορμικού οξέος (μείωση 26%) για χρήση πράσινου υδρογόνου, 641€/τόνο φορμικού οξέος (μείωση 33%) για χρήση «μπλε» υδρογόνου 85% και 599€/τόνο φορμικού οξέος (μείωση 34%) για χρήση «μπλε» υδρογόνου 52%. Εν τέλει η διεργασία καθίσταται βιώσιμη για παραγωγή φορμικού οξέος μεγαλύτερη από περίπου 80ktn ετησίως για χρήση «μπλε» υδρογόνου με δέσμευση διοξειδίου 85% και για παραγωγή φορμικού οξέος μεγαλύτερη από 38ktn το χρόνο για χρήση υδρογόνου με δέσμευση διοξειδίου 52%

ABSTRACT

Climate change is an issue of particular concern to humanity over the last decades. This phenomenon is deriving as a consequence of the greenhouse effect. Part of the effort to reduce global emissions of greenhouse gases includes consolidating technologies designed to reduce such emissions, and especially carbon dioxide emissions. In addition to carbon capture and storage (CCS), efforts focus on the use of carbon dioxide, directly as a raw material to produce different chemicals, such as methanol, formic acid etc., the so-called Carbon Capture and Utilization (CCU).

This study focuses on modelling and simulating Carbon Dioxide hydrogenation to formic acid. The process simulation was developed in Aspen Plus v.11.1 environment. Moreover, process optimization is performed based on a techno-economic analysis.

The first step in process modeling is choosing and regressing the binary parameters of the thermodynamic model to correctly describe the phase equilibrium of the mixtures involved. Three different models were used: PSRK to describe the vapor-liquid equilibrium at high pressure (100-105bar), NRTL-HOC to describe the vapor-liquid equilibrium at low pressure (1bar) and UNIQUAC to describe the vapor-liquid-liquid equilibrium formed after the reactor. For each model, the binary parameters of Aspen Plus are evaluated and regressed when necessary, using experimental data for vapor-liquid and vapor-liquid-liquid equilibrium at temperatures and pressures encountered in the whole process.

A crucial part of the process simulation is the modelling of the reactor for the carbon dioxide conversion to formic acid. Since the hydrogenation reaction of carbon dioxide is not well investigated on an industrial scale, the kinetics of the reaction were modeled with a Power Law equation with parameters fitted on experimental data taken from the literature.

Once the process flow chart is developed and the simulation is completed, a parametric analysis is performed on several operating variables of the reaction section, in order to determine the optimal operating conditions. Parameters such as pressure and operating temperature of the reactor as well as molar ratio of the reactants are examined. A similar operational parametric analysis is then performed for the separation steps of the process: operating pressure and temperature for the flash separations, as well as number of stages, reflux ratio and distillate to feed ratio for the distillation columns.

The last part of the study consists of an economic evaluation of the process including an evaluation for the use of 'green' and 'blue' hydrogen. For a yearly consumption of 6.4ktn of CO₂ and yearly production of FA 5.4ktn, the cost of production is up to 1,194.9€/tn of formic acid when green hydrogen is used as raw material. Given that the price of formic acid is 650€/tn, the process is not viable for the use of green hydrogen. Similar are the results when using blue hydrogen with 85% and 52% capture of CO₂ with the costs of production up to 954.6 and 913.1€/tn of formic acid respectively. The economic evaluation was extended for

the scale-up of the plant, for capacities up to 95.5ktn of formic acid, by consuming up to 115.7ktn of CO₂. Overall, the process remains not profitable when using green hydrogen. On the contrary, the process is profitable when using blue hydrogen with 85% capture of CO₂ for a capacity higher than 80ktn of formic acid per year, and when using hydrogen with 52% CO₂ capture, for a capacity higher than 38kton of formic acid/year.

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1-1: Παρουσίαση παγκοσμίων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου ανά τομέα [5]	19
Σχήμα 1-2: Παγκόσμια παραγωγή CO ₂ σε δις τόνους από το 1750 έως το 2021 [4]	19
Σχήμα 1-3: Παγκόσμια συγκέντρωση CO ₂ στην ατμόσφαιρα σε ppm (parts per million) από το 1750 έως το 2021 [4]	19
Σχήμα 1-4: Κατηγοριοποίηση του υδρογόνου αναλόγως με την προέλευση του	28
Σχήμα 1-5: Εξάρτηση της τιμής παραγωγής του υδρογόνου χωρίς δέσμευση H ₂ , με δέσμευση 52% και 85%, συναρτήσει του κόστους εκπομπής CO ₂ [18]	29
Σχήμα 3-1: Διαγράμματα εξάρτησης του ρυθμού υδρογόνωσης του CO ₂ με την μερική πίεση των αέριων αντιδρώντων CO ₂ , H ₂ κατά τη μελέτη Thomas et al. [1]	48
Σχήμα 4-1: Διάγραμμα ροής της διεργασίας υδρογόνωσης διοξειδίου του άνθρακα για παραγωγή φορμικού οξέος σε περιβάλλον Aspen Plus v.11.1	55
Σχήμα 4-2: Διάγραμμα ροής που περιλαμβάνει τον αντιδραστήρα στο περιβάλλον Aspen Plus.....	59
Σχήμα 4-3: Διάγραμμα ροής του τμήματος ανακύκλωσης αερίων στον αντιδραστήρα, σε περιβάλλον Aspen Plus.....	60
Σχήμα 4-4: Διάγραμμα ροής του τμήματος διαχωρισμού σε περιβάλλον Aspen Plus	63
Σχήμα 5-1: Επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης στην μετατροπή της αντίδρασης (κόκκινη γραμμή) και στην σταθερά της ισορροπίας (μαύρη γραμμή).....	65
Σχήμα 5-2: Μετατροπή της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO ₂ συναρτήσει της αναλογίας των αντιδρώντων αερίων	66
Σχήμα 6-1: Διάγραμμα Nelson (Nelson Curves)	85

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 2-1: Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων Υγρού-Ατμού (P-xy) για το μίγμα διοξειδίου του άνθρακα-υδρογόνο σε θερμοκρασία 298K. Με σημεία παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα και με γραμμές η πρόβλεψη του μοντέλου PSRK με τις παραμέτρους του Aspen.....	34
Διάγραμμα 2-2: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Υγρού-Ατμού (P-xy) για το μείγμα διοξειδίου του άνθρακα-υδρογόνο σε θερμοκρασία 290K. Με σημεία παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα και με γραμμές η πρόβλεψη του μοντέλου PSRK με τις παραμέτρους του Aspen.....	35
Διάγραμμα 2-3:	36
Διάγραμμα 2-4: : Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Υγρού-Ατμού (P-xy) για το μείγμα διοξειδίου του άνθρακα-φορμικό οξύ σε θερμοκρασία 313K. Με σημεία παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα και με γραμμή η πρόβλεψη του μοντέλου PSRK με τις παραμέτρους του Aspen.....	36
Διάγραμμα 2-5: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Υγρού-Ατμού (T-xy) για το μείγμα νερό-φορμικό οξύ σε πίεση 1.013bar. Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα και με γραμμή η πρόβλεψη του μοντέλου NRTL-HOC με τις παραμέτρους του Aspen.....	39
Διάγραμμα 2-6: Διάγραμμα φάσεων ισορροπίας υγρού-υγρού για μίγμα τριαιθυλαμίνης-νερό ως προς τριαιθυλαμίνη για πίεση 1.01bar. Με γραμμές φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα με συνεχή γραμμή η πρόβλεψη του μοντέλου UNIQUAC με τις παραμέτρους ASPEN, και διακεκομμένη γραμμή η πρόβλεψη του μοντέλου UNIQUAC με τις αρχικές παραμέτρους	43
Διάγραμμα 3-1: Διάγραμμα TOF συναρτήσεως της μερικής πίεσης του CO ₂ για σταθερή μερική πίεση H ₂ ίση με 80bar; με σημεία φαίνονται τα αποτελέσματα της κινητικής Barbera et al. που χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή, και με γραμμή τα αποτελέσματα της κινητικής Power Law.	51
Διάγραμμα 3-2: Διάγραμμα TOF συναρτήσεως της μερικής πίεσης του H ₂ για σταθερή μερική πίεση CO ₂ ίση με 30bar; με σημεία φαίνονται τα αποτελέσματα της κινητικής Barbera et al. που χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή, και με γραμμή τα αποτελέσματα της κινητικής Power Law	51
Διάγραμμα 3-3: Διάγραμμα TOF συναρτήσεως της μερικής πίεσης του CO ₂ για σταθερή μερική πίεση H ₂ ίση με 40bar όπου. Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα Thomas, με γραμμή τα αποτελέσματα της προσαρμοσμένης εξίσωσης Power Law και με διακεκομμένη γραμμή τα αποτελέσματα της κινητικής Barbera et al.....	51
Διάγραμμα 3-4: Διάγραμμα TOF συναρτήσεως της μερικής πίεσης του H ₂ για σταθερή μερική πίεση CO ₂ ίση με 10bar. Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα κατά Thomas, με γραμμή τα αποτελέσματα της προσαρμοσμένης εξίσωσης Power Law και με διακεκομμένη γραμμή τα αποτελέσματα της κινητικής Barbera et al.....	52
Διάγραμμα 3-5: Διάγραμμα TOF συναρτήσεως της μερικής πίεσης του H ₂ για σταθερή μερική πίεση CO ₂ ίση με 60bar όπου Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα κατά Thomas, με γραμμή τα αποτελέσματα της προσαρμοσμένης εξίσωσης Power Law και με διακεκομμένη γραμμή τα αποτελέσματα της κινητικής Barbera et al.....	52
Διάγραμμα 5-1: Ανακτήσεις συστατικών συναρτήσεως της πίεσης του δοχείου FLASH,1. Η ανάκτηση του φορμικού οξέος στο ρεύμα του προϊόντος εμφανίζεται με συνεχή γραμμή, η ανάκτηση του H ₂ στο ρεύμα της ανακύκλωσης με πυκνή διακεκομμένη, και η ανάκτηση του CO ₂ στο ρεύμα της ανακύκλωσης με αραιή διακεκομμένη γραμμή.....	67

Διάγραμμα 5-2: Συνολική ανάκτηση φορμικού οξέος συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας του δοχείου FLASH,1	67
Διάγραμμα 5-3: Ανακτήσεις συστατικών συναρτήσει της θερμοκρασίας του δοχείου FLASH,2. Η ανάκτηση του φορμικού οξέος στη βαριά υγρή φάση εμφανίζεται με συνεχή γραμμή, και η ανάκτηση της αμίνης στην ελαφρυά φάση εμφανίζεται με διακεκομμένη γραμμή	68
Διάγραμμα 5-4: Συνολική ανάκτηση φορμικού οξέος σε σχέση με την θερμοκρασία λειτουργίας του δοχείου FLASH,2	68
Διάγραμμα 5-5: Ανακτήσεις συστατικών συναρτήσει του αριθμού δίσκων της αποστακτικής στήλης DIST,1. Η ανάκτηση του φορμικού οξέος στον πυθμένα της αποστακτικής στήλης συμβολίζεται με συνεχή γραμμή, η συνολική ανάκτηση φορμικού οξέος με πυκνά διακεκομμένη γραμμή και η ανάκτηση της μεθανόλης στην κορυφή με αραιά διακεκομμένη γραμμή	69
Διάγραμμα 5-6: Θερμικό φορτίο του συμπυκνωτή και του αναβραστήρα συναρτήσει του αριθμού δίσκων της αποστακτικής στήλης DIST,1. Με συνεχή γραμμή φαίνεται το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα, και με διακεκομμένη το θερμικό φορτίο που του συμπυκνωτήρα	69
Διάγραμμα 5-7: Ανάκτηση συστατικών συναρτήσει του λόγου αποστάγματος προς τροφοδοσία της αποστακτικής στήλης DIST,1. Η ανάκτηση του φορμικού οξέος στον πυθμένα της αποστακτικής στήλης συμβολίζεται με συνεχή γραμμή, η συνολική ανάκτηση φορμικού οξέος με πυκνά διακεκομμένη γραμμή και η ανάκτηση της μεθανόλης στην κορυφή με αραιά διακεκομμένη γραμμή	70
Διάγραμμα 5-8: Θερμικό φορτίο που απαιτείται για τον συμπυκνωτή και ελευθερώνεται στον αναβραστήρα συναρτήσει του λόγου αποστάγματος δια τροφοδοσία της αποστακτικής στήλης DIST,1. Με συνεχή γραμμή φαίνεται το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα, και με διακεκομμένη το θερμικό φορτίο που του συμπυκνωτήρα	70
Διάγραμμα 5-9: Ανακτήσεις συστατικών συναρτήσει του λόγου αναρροής της αποστακτικής στήλης DIST,1. Η ανάκτηση του φορμικού οξέος στον πυθμένα της αποστακτικής στήλης συμβολίζεται με συνεχή γραμμή, η συνολική ανάκτηση φορμικού οξέος με πυκνά διακεκομμένη γραμμή και η ανάκτηση της μεθανόλης στην κορυφή με αραιά διακεκομμένη γραμμή	71
Διάγραμμα 5-10: Θερμικό φορτίο που απαιτείται για τον συμπυκνωτή και ελευθερώνεται στον αναβραστήρα συναρτήσει του λόγου αναρροής της αποστακτικής στήλης DIST,1. Με συνεχή γραμμή φαίνεται το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα, και με διακεκομμένη το θερμικό φορτίο που του συμπυκνωτήρα	71
Διάγραμμα 5-11: Καθαρότητα του τελικού προϊόντος στην έξοδο της διεργασίας συναρτήσει του λόγου αναρροής της αποστακτικής στήλης DIST,1	71
Διάγραμμα 5-12: Ανακτήσεις φορμικού οξέος συναρτήσει του αριθμού δίσκων της αποστακτικής στήλης DIST,2. Η ανάκτηση του φορμικού οξέος στον πυθμένα της αποστακτικής στήλης συμβολίζεται με συνεχή γραμμή, και η συνολική ανάκτηση φορμικού οξέος με διακεκομμένη γραμμή	72
Διάγραμμα 5-13: Καθαρότητα του παραγόμενου φορμικού οξέος στην κορυφή της αποστακτικής στήλης DIST,2	72
Διάγραμμα 5-14: Θερμικό φορτίο που απαιτείται για τον συμπυκνωτή και ελευθερώνεται στον αναβραστήρα συναρτήσει του αριθμού δίσκων της αποστακτικής στήλης DIST,2. Με συνεχή γραμμή φαίνεται το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα, και με διακεκομμένη το θερμικό φορτίο που του συμπυκνωτήρα	72
Διάγραμμα 5-15: Ανάκτηση φορμικού οξέος συναρτήσει του λόγου αποστάγματος προς τροφοδοσία της αποστακτικής στήλης DIST,2. Η ανάκτηση του φορμικού οξέος στον πυθμένα της	

αποστακτικής στήλης συμβολίζεται με συνεχή γραμμή, η συνολική ανάκτηση φορμικού οξέος με διακεκομμένη γραμμή.....	73
Διάγραμμα 5-16: Καθαρότητα του παραγόμενου φορμικού οξέος στην κορυφή της αποστακτικής στήλης DIST,2 ως προς το λόγο απόσταγμα προς τροφοδοσία	73
Διάγραμμα 5-17: Ανάκτηση φορμικού οξέος συναρτήσει του λόγου αναρροής της αποστακτικής στήλης DIST,2. Η ανάκτηση του φορμικού οξέος στον πυθμένα της αποστακτικής στήλης συμβολίζεται με συνεχή γραμμή, η συνολική ανάκτηση φορμικού οξέος με διακεκομμένη γραμμή	73
Διάγραμμα 5-18: Θερμικό φορτίο που απαιτείται για τον συμπυκνωτή και ελευθερώνεται στον αναβραστήρα συναρτήσει του λόγου αναρροής της αποστακτικής στήλης DIST,2. Με συνεχή γραμμή φαίνεται το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα, και με διακεκομμένη το θερμικό φορτίο που του συμπυκνωτήρα	73
Διάγραμμα 6-1: Ετήσια συνολική ανάλυση του κόστους διεργασίας ως προς πάγιο και λειτουργικό κόστος για χρήση πράσινου υδρογόνου. Με σκούρο μπλε χρώμα φαίνεται το πάγιο κόστος (CAPEX), και με ανοιχτό πορτοκαλί χρώμα φαίνεται το κόστος λειτουργίας (OPEX).....	92
Διάγραμμα 6-2: Ετήσια συνολική ανάλυση του κόστους διεργασίας ως προς πάγιο και λειτουργικό κόστος για χρήση μπλε υδρογόνου με δέσμευση 85% CO ₂ . Με σκούρο μπλε χρώμα φαίνεται το πάγιο κόστος (CAPEX), και με ανοιχτό πορτοκαλί χρώμα φαίνεται το κόστος λειτουργίας (OPEX) ...	92
Διάγραμμα 6-3: Ετήσια συνολική ανάλυση του κόστους διεργασίας ως προς πάγιο και λειτουργικό κόστος για χρήση μπλε υδρογόνου με δέσμευση 85% CO ₂ . Με σκούρο μπλε χρώμα φαίνεται το πάγιο κόστος (CAPEX), και με ανοιχτό πορτοκαλί χρώμα φαίνεται το κόστος λειτουργίας (OPEX) ...	92
Διάγραμμα 6-4: Με διακεκομμένη γραμμή φαίνεται το κόστος πάγιου εξοπλισμού ανά τόνο τροφοδοσίας CO ₂ συναρτήσει της τροφοδοσίας του CO ₂ και με συνεχή το πάγιο κόστος εξοπλισμού σε εκατομμύρια ευρώ συναρτήσει της τροφοδοσίας του διοξειδίου του άνθρακα όταν στην διεργασία χρησιμοποιείται πράσινο υδρογόνο	94
Διάγραμμα 6-5: Με διακεκομμένη γραμμή φαίνεται το κόστος πάγιου εξοπλισμού ανά τόνο παραγόμενου φορμικού οξέος και με συνεχή το πάγιο κόστος εξοπλισμού σε εκατομμύρια ευρώ συναρτήσει του παραγόμενου φορμικού οξέος όταν στην διεργασία χρησιμοποιείται πράσινο υδρογόνο	94
Διάγραμμα 6-6: Λειτουργικό κόστος σε εκατομμύρια ευρώ συναρτήσει της δυναμικότητας, με διακεκομμένη γραμμή φαίνεται το κόστος σε εκατομμύρια συναρτήσει της παραγωγικότητας του φορμικού οξέος, και με συνεχή γραμμή συναρτήσει της τροφοδοσίας του διοξειδίου του άνθρακα, για χρήση πράσινου υδρογόνου	94
Διάγραμμα 6-7: Κόστος ανά τόνο τροφοδοσίας διοξειδίου του άνθρακα με συνεχή γραμμή και συνολικό κόστος σε εκατομμύρια ευρώ με διακεκομμένη γραμμή συναρτήσει της ετήσιας τροφοδοσίας CO ₂ όταν στην διεργασία χρησιμοποιείται πράσινο υδρογόνο	95
Διάγραμμα 6-8: Κόστος ανά τόνο παραγόμενου φορμικού οξέος με συνεχή γραμμή και συνολικό κόστος σε εκατομμύρια ευρώ με διακεκομμένη γραμμή συναρτήσει της ετήσιας τροφοδοσίας CO ₂ όταν στην διεργασία χρησιμοποιείται πράσινο υδρογόνο.....	95
Διάγραμμα 6-9: Λειτουργικό κόστος σε εκατομμύρια ευρώ συναρτήσει της δυναμικότητας, με διακεκομμένη γραμμή φαίνεται το κόστος σε εκατομμύρια συναρτήσει της παραγωγικότητας του φορμικού οξέος, και με συνεχή γραμμή συναρτήσει της τροφοδοσίας του διοξειδίου του άνθρακα, για χρήση μπλε υδρογόνου 85%.	95
Διάγραμμα 6-10: Κόστος ανά τόνο τροφοδοσίας διοξειδίου του άνθρακα με συνεχή γραμμή και συνολικό κόστος σε εκατομμύρια ευρώ με διακεκομμένη γραμμή συναρτήσει της ετήσιας τροφοδοσίας CO ₂ όταν στην διεργασία χρησιμοποιείται μπλε υδρογόνο 85%.....	96

Διάγραμμα 6-11: Κόστος ανά τόνο παραγόμενου φορμικού οξέος με συνεχή γραμμή και συνολικό κόστος σε εκατομμύρια ευρώ με διακεκομμένη γραμμή συναρτήσει της ετήσιας τροφοδοσίας CO ₂ όταν στην διεργασία χρησιμοποιείται μπλε υδρογόνο 85%.....	96
Διάγραμμα 6-12: Λειτουργικό κόστος σε εκατομμύρια ευρώ συναρτήσει της δυναμικότητας, με διακεκομμένη γραμμή φαίνεται το κόστος σε εκατομμύρια ευρώ Συναρτήσει της παραγωγικότητας του φορμικού οξέος, και με συνεχή γραμμή συναρτήσει της τροφοδοσίας του διοξειδίου του άνθρακα, για χρήση μπλε υδρογόνου 52%.	96
Διάγραμμα 6-13: Κόστος ανά τόνο τροφοδοσίας διοξειδίου του άνθρακα με συνεχή γραμμή και συνολικό κόστος σε εκατομμύρια ευρώ με διακεκομμένη γραμμή συναρτήσει της ετήσιας τροφοδοσίας CO ₂ όταν στην διεργασία χρησιμοποιείται μπλε υδρογόνο 52%	97
Διάγραμμα 6-14: Κόστος ανά τόνο παραγόμενου φορμικού οξέος με συνεχή γραμμή και συνολικό κόστος σε εκατομμύρια ευρώ με διακεκομμένη γραμμή συναρτήσει της ετήσιας τροφοδοσίας CO ₂ όταν στην διεργασία χρησιμοποιείται μπλε υδρογόνο 52%.....	97
Διάγραμμα 7-1: Τάση ατμών φορμικού οξέος συναρτήσει της θερμοκρασίας. Με σημεία φαίνονται η τάση ατμών που υπολογίζεται μέσω Antoine, με διακεκομμένη γραμμή μέσω DIPPR και με συνεχή γραμμή μέσω Aspen Plus PSRK.....	105
Διάγραμμα 7-2: Τάση ατμών συναρτήσει της θερμοκρασίας για την τριαιθυλαμίνη. Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα, με συνεχή γραμμή τα αποτελέσματα του λογισμικού Aspen Plus NRTL-HOC και με διακεκομμένη γραμμή τα αποτελέσματα της εξίσωσης Antoine	106
Διάγραμμα 7-3: Τάση ατμών συναρτήσει της θερμοκρασίας για την τριαιθυλαμίνη. Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα, με συνεχή γραμμή τα αποτελέσματα του λογισμικού Aspen Plus NRTL-HOC και με διακεκομμένη γραμμή τα αποτελέσματα της εξίσωσης Antoine	106
Διάγραμμα 8-1: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού(T-xy) για το μείγμα φορμικού οξέος-μεθανόλης σε πίεση 1.013bar. Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα και με γραμμή η πρόβλεψη του μοντέλου NRTL-HOC με τις παραμέτρους του Aspen.....	107
Διάγραμμα 8-2: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού(T-xy) για το μείγμα φορμικού οξέος-μεθανόλης σε πίεση 1.013bar. Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα και με γραμμή η πρόβλεψη του μοντέλου NRTL-HOC με τις παραμέτρους του Aspen.....	107
Διάγραμμα 8-3: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού(T-xy) για το μείγμα μεθανόλης-τριαιθυλαμίνης σε πίεση 0.993bar. Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα και με γραμμή η πρόβλεψη του μοντέλου NRTL-HOC με τις παραμέτρους του Aspen, και με διακεκομμένη γραμμή η πρόβλεψη του μοντέλου NRTL-HOC με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους.....	107
Διάγραμμα 8-4: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού(T-xy) για το μείγμα τριαιθυλαμίνης-νερό σε πίεση 1.013bar. Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα και με γραμμή η πρόβλεψη του μοντέλου NRTL-HOC με τις παραμέτρους του Aspen, και με διακεκομμένη γραμμή η πρόβλεψη του μοντέλου NRTL-HOC με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους.....	108
Διάγραμμα 9-1: Διάγραμμα TOF συναρτήσει της μερικής πίεσης του CO ₂ για σταθερή μερική πίεση H ₂ ίση με 75bar; με σημεία φαίνονται τα αποτελέσματα της κινητικής Barbera et al. που χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή, και με γραμμή τα αποτελέσματα της κινητικής Power Law	110
Διάγραμμα 9-2: Διάγραμμα TOF συναρτήσει της μερικής πίεσης του CO ₂ για σταθερή μερική πίεση H ₂ ίση με 85bar; με σημεία φαίνονται τα αποτελέσματα της κινητικής Barbera et al. που χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή, και με γραμμή τα αποτελέσματα της κινητικής Power Law	110

Διάγραμμα 9-3: Διάγραμμα TOF συναρτήσει της μερικής πίεσης του H₂ για σταθερή μερική πίεση CO₂ ίση με 20bar; με σημεία φαίνονται τα αποτελέσματα της κινητικής Barbera et al. που χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή, και με γραμμή τα αποτελέσματα της κινητικής Power Law 110

Διάγραμμα 9-4: Διάγραμμα TOF συναρτήσει της μερικής πίεσης του H₂ για σταθερή μερική πίεση CO₂ ίση με 25bar; με σημεία φαίνονται τα αποτελέσματα της κινητικής Barbera et al. που χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή, και με γραμμή τα αποτελέσματα της κινητικής Power Law 110

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1-1: Φόρος για τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα για χώρες παγκοσμίως σε \$/τόνο CO ₂ , με ισχύ από 1η Απρίλη 2022. [7].....	20
Πίνακας 2-1: Παρουσίαση των πειραματικών δεδομένων Υγρού- Ατμού που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση του μοντέλου PSRK για τα ζεύγη CO ₂ -H ₂ και CO ₂ -HCOOH.	33
Πίνακας 2-2: Εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας φάσεων Υγρού- Ατμού που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση του μοντέλου PSRK, και αποκλίσεις στην περιγραφή του μοντέλου σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα. Οι αποκλίσεις δίνονται από τον τύπο απόκλιση%=% πειραματική τιμή – πρόβλεπόμενη τιμή πειραματική τιμή	34
Πίνακας 2-3: Παρουσίαση θερμοδυναμικών παραμέτρων ανά δυαδικό μείγμα για το θερμοδυναμικό μοντέλο NRTL- HOC με μονάδες θερμοκρασίας σε βαθμούς C.	38
Πίνακας 2-4: Παρουσίαση των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας Υγρού- Ατμού για τα ζεύγη HCOOH-H ₂ O, ΜΕΟΗ-H ₂ O στα οποία δεν πραγματοποιήθηκε προσαρμογή παραμέτρων.....	38
Πίνακας 2-5: Λεπτομέρειες για τα πειραματικά δεδομένα Υγρού- Ατμού και την μέθοδο προσαρμογής των παραμέτρων για τα δυαδικά μείγματα ΜΕΟΗ-NET ₃ , NET ₃ -H ₂ O, HCOOH-NET ₃	38
Πίνακας 2-6: Εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων των πειραματικών δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση των μοντέλων και για την προσαρμογή της θερμοκρασιακά ανεξάρτητης παραμέτρου b _{ij} της εξίσωση NRTL- HOC. Η απόκλιση δίνεται από τον τύπο απόκλιση%=% πειραματική τιμή – πρόβλεπόμενη τιμή πειραματική τιμή.	39
Πίνακας 2-7: Παρουσίαση αρχικών θερμοδυναμικών παραμέτρων ανά δυαδικό μείγμα για το θερμοδυναμικό μοντέλο UNIQUAC σε μονάδες θερμοκρασίας C.....	41
Πίνακας 2-8: Λεπτομέρειες για τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας υγρού-υγρού και την διαδικασία προσαρμογής των παραμέτρων για τα δυαδικά μείγματα HCOOH- NET ₃ , NET ₃ - H ₂ O.	42
Πίνακας 2-9: Εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας Υγρού-Υγρού που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση και για την προσαρμογή της θερμοκρασιακά ανεξάρτητης παραμέτρου A _{ij} για την εξίσωση UNIQUAC και αποκλίσεις από τις προβλέψεις του μοντέλου με τις παραμέτρους Aspen και τις προσαρμοσμένες παραμέτρους από τα πειραματικά δεδομένα. Η απόκλιση δίνεται από τον τύπο απόκλιση%=% πειραματική τιμή – πρόβλεπόμενη τιμή πειραματική τιμή.	42
Πίνακας 2-10: Παρουσίαση τελικών θερμοδυναμικών παραμέτρων ανά δυαδικό μείγμα για το θερμοδυναμικό μοντέλο UNIQUAC σε μονάδες θερμοκρασίας C.....	44
Πίνακας 3-1: Εύρος μερικών πιέσεων της μελέτης Thomas et al.	48
Πίνακας 3-2: Μερικές πιέσεις CO ₂ και H ₂ , αριθμός δεδομένων που χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή της κινητικής Barbera et al σε μορφή Power Law, και αποκλίσεις του προσαρμοσμένου ρυθμού από τον ρυθμό κατά Barbera et al. Η απόκλιση δίνεται από την σχέση απόκλιση% = % ρυθμός Power Law – ρυθμός κατά Barbera et al ρυθμός κατά Barbera et al.....	50
Πίνακας 3-3: Τιμές των παραμέτρων της κινητικής στη μορφή Power Law.	51
Πίνακας 3-4: Μερικές πιέσεις CO ₂ και H ₂ , αριθμός πειραματικών σημείων από τη μελέτη Thomas et al, και αποκλίσεις του προσαρμοσμένου ρυθμού από τις πειραματικές αυτές τιμές Σφάλμα% =% ρυθμός Power Law – ρυθμός αναφοράς ρυθμός αναφοράς.....	53
Πίνακας 4-1: Πίεση, θερμοκρασία εξόδου από κάθε στάδιο του αεροσυμπιεστή για το αέριο διοξείδιο του άνθρακα και λόγος πιέσεων.	57

Πίνακας 4-2: Πίεση, θερμοκρασία εξόδου από κάθε στάδιο του αεροσυμπιεστή για το αέριο υδρογόνο και λόγος πιέσεων.	57
Πίνακας 4-3: Δεδομένα για τον εξοπλισμό της προετοιμασίας της υγρής τροφοδοσίας, αντλία PUMP,1 εναλλάκτης θερμότητας HEAT,1.....	58
Πίνακας 4-4: Δεδομένα για τον αντιδραστήρα.	58
Πίνακας 4-5: Δεδομένα για τον εξοπλισμό της προετοιμασίας του ρεύματος ανακύκλωσης στον αντιδραστήρα, δοχείο διαχωρισμού FLASH,1, αεροσυμπιεστής COMP,1 και εναλλάκτης θερμότητας COOL,1.	59
Πίνακας 4-6: Δεδομένα για τον το δεύτερο δοχείο διαχωρισμού FLASH,2.....	61
Πίνακας 4-7: Δεδομένα για την 1 ^η αποστακτική στήλη DIST,1.	61
Πίνακας 4-8: Δεδομένα για την 2η αποστακτική στήλη DIST,2.....	62
Πίνακας 5-1: Συνθήκες λειτουργίας που επιλέγονται για την προσομοίωση.....	74
Πίνακας 6-1: Είδη εξοπλισμού, όρια για την εφαρμογή της εξίσωσης υπολογισμού κόστους(XXX) και σταθερές a, b, n αντιστοίχως. [4]	77
Πίνακας 6-2: Αντιστοιχία εξοπλισμού της διεργασίας, με είδος εξοπλισμού για την εξίσωση υπολογισμού του κόστους.	78
Πίνακας 6-3: Μέγιστη επιτρεπτή τάση και πυκνότητα για υλικό κατασκευής απλό χάλυβα.	79
Πίνακας 6-4: Συντελεστές κόστους για τον υπολογισμό του κόστους εγκατάστασης.	80
Πίνακας 6-5: Συντελεστές για τη διόρθωση του του κόστους εγκατάστασης, αναλόγως με το υλικό κατασκευής.....	80
Πίνακας 6-6: Τιμές του δείκτη CEPCI για έτη 2001 έως 2021. [4]	81
Πίνακας 6-7: Κόστος νερού ψύξης για βιομηχανική χρήση από ΕΥΔΑΠ και ΑΡΕΑ. [1].....	81
Πίνακας 6-8: Κόστος ηλεκτρισμού για βιομηχανική χρήση από ΔΕΗ και ΑΡΕΑ. [2]	82
Πίνακας 6-9: Κόστος καυσίμου για βιομηχανική χρήση από βιβλιογραφία και ΑΡΕΑ. [3].....	82
Πίνακας 6-10: Σχετικά κόστη μέγιστη επιτρεπτή τάση μετάλλων, Νοέμβριος 2010.	84
Πίνακας 6-11: Διαστάσεις του εξοπλισμού της διεργασίας όπως προκύπτουν από το εργαλείο ΑΡΕΑ του λογισμικού Aspen Plus v.11.1, και όρια για την εφαρμογή της εξίσωσης κατά Towler et al. [5]	86
Πίνακας 6-16: Κόστος του υδρογόνου αναλόγως με την μέθοδο παραγωγής του, πράσινο με φωτοβολταϊκά, μπλε από φυσικό αέριο με δέσμευση 52% και 85% του παραγόμενου CO ₂ αντίστοιχα, και γκρι από μη ανανεώσιμες πηγές. ενέργειας.....	90
Πίνακας 6-17: Αναλυτική παρουσίαση για το κόστος παραγωγής φορμικού οξέος για τροφοδοσία διοξειδίου του άνθρακα 0.73 tn/h και χρήση πράσινου υδρογόνου.	91
Πίνακας 6-18: Αναλυτική παρουσίαση για το κόστος παραγωγής φορμικού οξέος για τροφοδοσία διοξειδίου του άνθρακα 0.73 tn/h και χρήση μπλε υδρογόνου με ανάκτηση 85% του παραγόμενου CO ₂	91
Πίνακας 6-19: Αναλυτική παρουσίαση για το κόστος παραγωγής φορμικού οξέος για τροφοδοσία διοξειδίου του άνθρακα 0.73 tn/h και χρήση μπλε υδρογόνου με ανάκτηση 52% του παραγόμενου CO ₂	91
Πίνακας 6-20: Τροφοδοσίες CO ₂ σε τόνους το χρόνο που επιλέγεται να μελετηθούν οικονομικά. ...	93
Πίνακας 7-1: Σταθερές της εξίσωσης Antoine για τον υπολογισμό της τάσης ατμών στο θερμοκρασιακό εύρος 273-307K. [1]	104
Πίνακας 7-2: Σταθερές της εξίσωσης DIPPR για τον υπολογισμό της τάσης ατμών.....	104
Πίνακας 7-3: Πρόβλεψη της τάσης ατμών με εξίσωση Antoine, DIPPR, και με Aspen Plus PSRK. Τα σφάλματα δίνονται από τον τύπο %err=%τάση ατμών εξίσωσης – τάση ατμών Aspen Plusτάση ατμών εξίσωσης.	105

Πίνακας 7-4: Πειραματικά δεδομένα για την τάση ατμών της τριαιθυλαμίνης, και τάση ατμών που υπολογίζεται μέσω Antoine και Aspen Plus, NRTL-HOC.[2].....	106
Πίνακας 7-5: Πειραματικά δεδομένα για την τάση ατμών της τριαιθυλαμίνης, και τάση ατμών που υπολογίζεται μέσω Antoine και Aspen Plus, NRTL-HOC. [3].....	106
Πίνακας 9-1: Δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την προσαρμογή της κινητικής Power Law και απόκλιση από την κινητική Barbera et al. Το σφάλμα υπολογίζεται από τον τύπο $error\% = \frac{ \text{ρυθμός Barbera et al.} - \text{Ρυθμός Power Law} }{\text{ρυθμός Barbera et al.}}$	109
Πίνακας 10-1: Συνολικά κόστος παραγωγής για τις διάφορες δυναμικότητες της μονάδας για χρήση «πράσινου» υδρογόνου.	111
Πίνακας 10-2: Συνολικά κόστος παραγωγής για τις διάφορες δυναμικότητες της μονάδας για χρήση «μπλε» υδρογόνου με ανάκτηση 85% του παραγόμενου CO ₂	111
Πίνακας 10-3: Συνολικά κόστος παραγωγής για τις διάφορες δυναμικότητες της μονάδας για χρήση «μπλε» υδρογόνου με ανάκτηση 85% του παραγόμενου CO ₂	111

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Αέρια του θερμοκηπίου (Green House Gases)

Ένα από τα ζητήματα που απασχολούν την ανθρωπότητα τα τελευταία χρόνια, είναι το φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής, που συνεπάγεται αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Το κλίμα της Γης αποτελείται από την ατμόσφαιρα, τους ωκεανούς, την γη αλλά και τους πάγους και περιγράφεται από χαρακτηριστικά όπως η θερμοκρασία, η υγρασία κ.α. Το κλίμα μεταβάλλεται με το πέρασμα του χρόνου εξαιτίας διαφόρων φυσικών αλλαγών, με αποτέλεσμα η θερμοκρασία της Γης να αυξάνεται σταδιακά. Ωστόσο η ανθρώπινη δραστηριότητα αποτελεί καταλυτικό παράγοντα της κλιματικής αλλαγής για τα τελευταία 200 περίπου χρόνια, μέσω του φαινομένου του θερμοκηπίου. [1]

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου προκαλείται από την ύπαρξη αέριων που παγιδεύουν την ηλιακή θερμότητα εντός της ατμόσφαιρας. Κύρια αέρια του θερμοκηπίου είναι οι υδρατμοί (36-70%), το διοξείδιο του άνθρακα (9-26%) το μεθάνιο (4-9%) το όζον (3-7%) κ.α.. Το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί το βασικότερο, σε ποσότητα, ανθρωπογενές αέριο, με την αύξηση των εκπομπών να εκτοξεύεται στα 35 δις τόνους κατά το έτος 2021. [2],[3],[4]

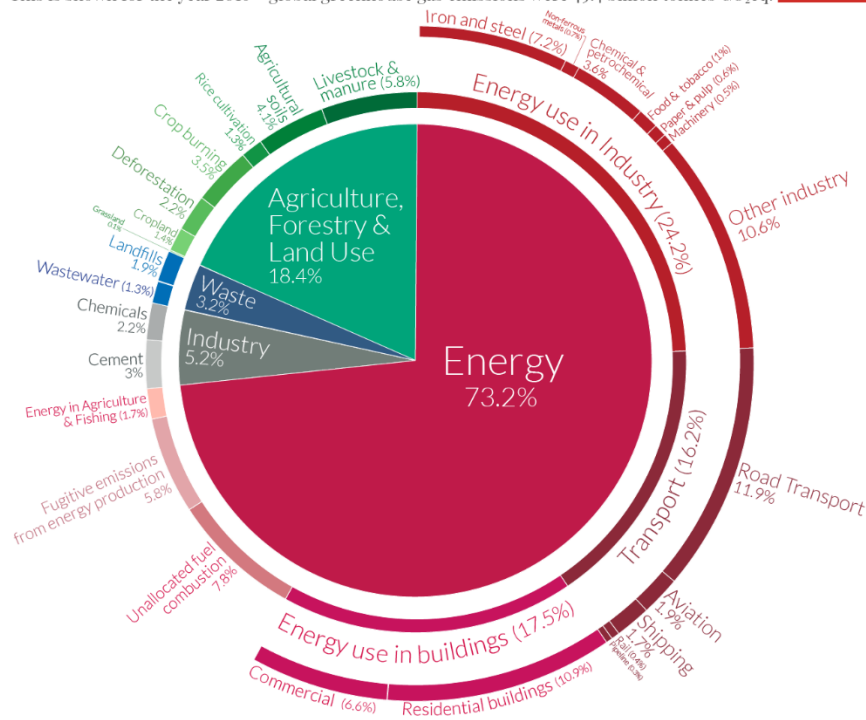
Στο πλαίσιο της μείωσης των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα και δεδομένου ότι η κύρια πηγή των εκπομπών CO₂ είναι τα ορυκτά καύσιμα, μελετώνται τρεις διαφορετικές μέθοδοι: η μείωση των ενεργειακών απωλειών που επιτυγχάνεται με βελτιστοποίηση των διεργασιών, η χρήση εναλλακτικών πηγών ενέργειας φιλικών ως προς το περιβάλλον, όπως ηλιακή αιολική κτλ, αλλά και η απομόνωση ή περεταίρω χρήση του διοξειδίου του άνθρακα που ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα (CCUS: Carbon Capture Utilization & Storage).

1.2. Παγκόσμια παραγωγή αερίων του θερμοκηπίου

Προκειμένου να εξασφαλιστεί η βιώσιμη ανάπτυξη του πλανήτη μας είναι σημαντικό να τεθεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου και κατ' επέκταση η υπερθέρμανση του πλανήτη, υπό έλεγχο. Σημαντικό βήμα για να κατανοηθεί και να αντιμετωπιστεί η κατάσταση είναι να προσδιορισθούν οι ανθρωπογενείς πηγές εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου. Για το έτος 2016 το μεγαλύτερο ποσοστό των αερίων του θερμοκηπίου (73.2%) αλλά και του διοξειδίου του άνθρακα (15.76 δις τόννοι) προκύπτει από την παραγωγή ενέργειας και θερμότητας. Άλλες δραστηριότητες με μεγάλο ποσοστό εκπομπών είναι διάφορες βιομηχανικές διεργασίες (βιομηχανίες μετάλλων και σιδήρου, χημική και πετροχημική βιομηχανία, κ.α.). Επίσης μεγάλο ποσοστό εκπομπών, ιδιαίτερα CO₂ οφείλεται στον τομέα των μετακινήσεων.

Global greenhouse gas emissions by sector

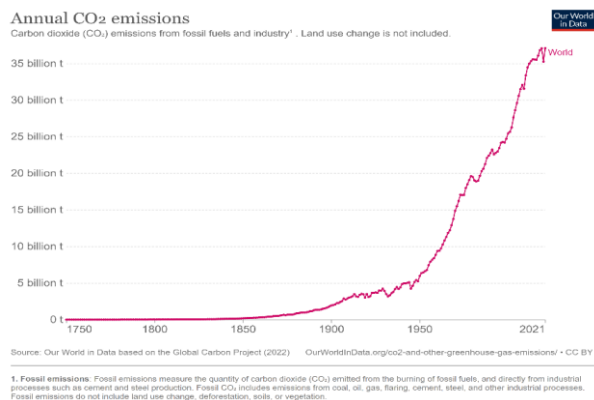
This is shown for the year 2016 – global greenhouse gas emissions were 49.4 billion tonnes CO₂eq.



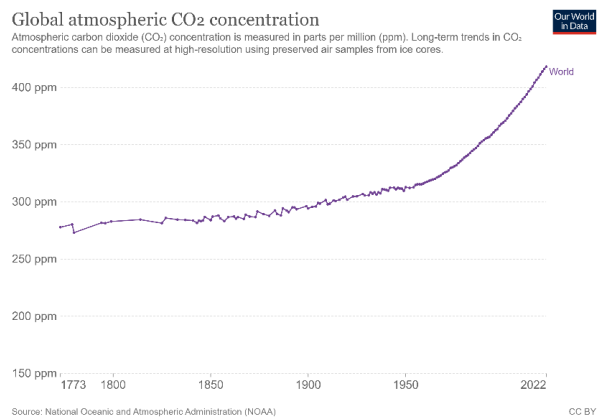
OurWorldinData.org – Research and data to make progress against the world's largest problems.
 Source: Climate Watch, the World Resources Institute (2020). Licensed under CC-BY by the author Hannah Ritchie (2020).

Σχήμα 1-1: Παρουσίαση παγκοσμίων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου ανά τομέα για το έτος 2016. [5]

Από τα ακόλουθα διαγράμματα φαίνεται ότι οι εκπομπές του CO₂ στην ατμόσφαιρα αυξήθηκαν ραγδαία τα τελευταία χρόνια. Πριν από την βιομηχανική επανάσταση τα επίπεδα των εκπομπών ήταν πολύ χαμηλά, με ετήσια παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα μικρότερη από 6 δις τόνους έως το 1950. Ο ρυθμός αύξησης των εκπομπών παραμένει χαμηλός κατά τον 20^ο αιώνα, και εκτινάσσεται από το 1990 έως και σήμερα.



Σχήμα 1-2: Παγκόσμια παραγωγή CO₂ σε δις τόνους από το 1750 έως το 2021. [4]



Σχήμα 1-3: Παγκόσμια συγκέντρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα σε ppm (parts per million) από το 1750 έως το 2021. [4]

1.3. Πολιτικές για την μείωση των εκπομπών CO₂

Το μεγαλύτερο μέρος των εκπομπών του CO₂ τα τελευταία 100 χρόνια έχει παραχθεί και ελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα από τις αναπτυσσόμενες χώρες στα πλαίσια της βιομηχανικής ανάπτυξης. Πολλά κράτη έχουν αρχίσει να λαμβάνουν δράσεις με σκοπό την βιώσιμη ανάπτυξη του πλανήτη. Μία από αυτές τις πρωτοβουλίες είναι η επιβολή φόρου στις βιομηχανίες για την εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα σε μία προσπάθεια να ενισχυθεί η αναζήτηση και ανάπτυξη αποτελεσματικών τρόπων διαχείρισης των εκπομπών.

Ο φόρος για τις εκπομπές του CO₂ επιβλήθηκε για πρώτη φορά το 1990 στην Φιλανδία και έκτοτε διάφορες χώρες παγκοσμίως έχουν υιοθετήσει την ίδια πολιτική. Οι τιμές του φόρου σήμερα κυμαίνονται από 1\$ ανά τόνο όπως στην Πολωνία, έως και 137\$ ανά τόνο στην Ουρουγουάη. Μάλιστα η τιμή του φόρου αυξάνεται με το πέρασμα των χρόνων. [6]

Πίνακας 1-1: Φόρος για τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα για χώρες παγκοσμίως σε \$/τόνο CO₂, με ισχύ από 1η Απρίλη 2022. [7]

Χώρα	Φόρος \$/Mton of CO ₂
Ουρουγουάη	137
Ελβετία	130
Σουηδία	130
Λιχτενστάιν	130
Νορβηγία	88
Φιλανδία	85
Γαλλία	49
Ολλανδία	46
Ιρλανδία	45
Λουξεμβούργο	43
Καναδάς	40
Ισλανδία	34
Δανία	27
Πορτογαλία	26
Ηνωμένο Βασίλειο	24

Η προσπάθεια μείωσης των εκπομπών CO₂ κλιμακώθηκε σε παγκόσμιο επίπεδο με το Πρωτόκολλο του Κιότο (Kyoto Protocol) που υπογράφηκε από 141 χώρες και τέθηκε σε εφαρμογή το 2005. Σύμφωνα με το πρωτόκολλο οι συμμετέχουσες χώρες οφείλουν να μειώσουν τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου κατά 5% σε σχέση με το 1990, κατά το χρονικό διάστημα 2008-2012. Κατά την δεύτερη περίοδο (2013-2020) το πρωτόκολλο επιβάλλει την μείωση κατά τουλάχιστον 18% σε σχέση με τις εκπομπές του 1990. Δυστυχώς μόνο μία μικρή μερίδα των χωρών που υπέγραψαν την συνθήκη έφεραν το απαιτούμενο αποτέλεσμα έως το 2015, ενώ διάφορες ανεπτυγμένες βιομηχανικά χώρες δεν συμμετείχαν καθόλου (πχ Η.Π.Α.). [8],[9]

Σε μία νέα προσπάθεια λοιπόν να τεθεί υπό έλεγχο η παραγωγή του CO₂ παγκοσμίως, υπογράφηκε από αρκετές χώρες, συμπεριλαμβανομένου των Η.Π.Α., Ρωσίας, και Κίνας, η συμφωνία του Παρισιού το 2016. Στόχος της συμφωνίας αυτής είναι η μείωση της θερμοκρασίας του πλανήτη σε θερμοκρασία υψηλότερη κατά 1.5-2°C σε σχέση με την προ-βιομηχανική περίοδο. [9]

1.4. CCUS (Carbon Capture and Utilization)

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι το αέριο του θερμοκηπίου με τις περισσότερες ανθρωπογενείς εκπομπές. Η ανάπτυξη τεχνολογιών που δεσμεύουν το CO₂ (CCS), αποτελούν έως στιγμής κλειδί για τον περιορισμό της συγκέντρωσής του στην ατμόσφαιρα. Με τις τεχνολογίες CCS οι εκπομπές του CO₂ απομονώνονται και αποθηκεύονται σε υπόγειες δομές. Ωστόσο το κόστος αυτών των τεχνολογιών είναι αρκετά υψηλό και χαρακτηρίζεται από χαμηλή τεχνολογική ανάπτυξη (δείκτη TRL). Το γεγονός αυτό σε συνεργασία με τον κίνδυνο που ελλοχεύει για διαρροή του CO₂ από τις υπόγειες δομές, καθιστούν την αποθήκευση CO₂ σε βιομηχανική κλίμακα πολύπλοκη.

Μία άλλη προτεινόμενη λύση για την διαχείριση του CO₂ είναι η περαιτέρω χρήση/επεξεργασία του για παραγωγή νέων, χρήσιμων προϊόντων. Το CO₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως πρώτη ύλη για παραγωγή ενέργειας και χημικών, απευθείας σε αναψυκτικά, πυροσβεστήρες, σαν ξηρός πάγος, ψυκτικό κ.α. Η απευθείας χρήση του CO₂ βρίσκει περιορισμένη εφαρμογή και η ποσότητα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι αμελητέα. Όσον αφορά η αναβάθμιση του CO₂ σε προϊόντα μεγαλύτερης αξίας, σύμφωνα με Otto et al. υπάρχουν 123 πιθανές διεργασίες αξιοποίησης του. [11] Μερικά από τα βασικά προϊόντα των διεργασιών αναβάθμισης του CO₂, παρουσιάζονται στο [Κεφάλαιο 1.5](#). [2],[3]

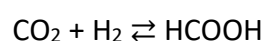
1.5. Διεργασίες αξιοποίησης CO₂

1.5.1. Παραγωγή φορμικού οξέος

Το φορμικό οξύ είναι οργανικό οξύ, μη-τοξικό και μη-εύφλεκτο, που χρησιμοποιείται ευρέως στον τομέα των φαρμακευτικών, της γεωργίας, των τροφίμων κ.α., και χαρακτηρίζεται από σημαντική αντιβακτηριδιακή δράση στις ζωοτροφές. Μάλιστα, τον τελευταίο καιρό μελετάται η χρήση του και στον τομέα της ενέργειας, αφενός ως αποθήκη υδρογόνου και αφετέρου ως καύσιμο, με απευθείας τροφοδοσία σε κελιά καυσίμου.

Η μετατροπή CO₂ σε φορμικό οξύ πραγματοποιείται είτε μέσω υδρογόνωσης, είτε μέσω ηλεκτροχημικής μείωσης.

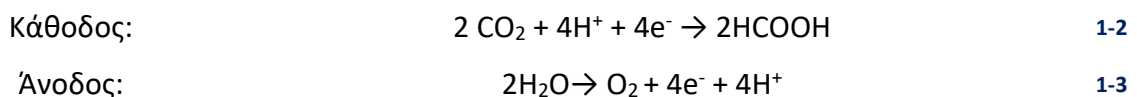
Η παραγωγή του φορμικού οξέος μέσω υδρογόνωσης CO₂ δεν είναι θερμοδυναμικά αυθόρμητη αντίδραση και συνεπώς απαιτείται παροχή θερμικής ή ηλεκτρικής ενέργειας προκειμένου να πραγματοποιηθεί.



1-1

Η αντίδραση είναι εξώθερμη και η κατανάλωση ενέργειας που απαιτείται μειώνει την οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας. Ο χρόνος ζωής μίας μονάδας παραγωγής φορμικού οξέος μέσω υδρογόνωσης CO₂ υπολογίζεται περίπου στα 20 χρόνια, ενώ ο δείκτης τεχνολογικής ανάπτυξης TRL λαμβάνει τιμές 3-5. Αναλυτικότερη μελέτη εκπονείται στα ακόλουθα κεφάλαια.

Όσο αφορά την ηλεκτροχημική μείωση, βασίζεται στην χρήση ηλεκτρικού ρεύματος ως εξωτερική πηγή ενέργειας για την πραγματοποίηση των εξής αντιδράσεων.



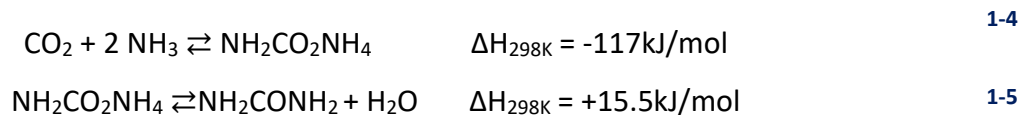
1.5.2. Παραγωγή ουρίας

Η ουρία, γνωστή και ως καρβαμίδιο, με χημικό τύπο (NH₂)₂CO, αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά χημικά παγκοσμίως. Είναι προϊόν μεταβολισμού των θηλαστικών, που βρίσκει ευρεία χρήση στον βιομηχανικό τομέα σε ποσοστό 90% ως αζωτούχο λίπασμα. Χρησιμοποιείται επίσης ως πρώτη ύλη για παραγωγή άλλων χημικών αλλά και ως πηγή υδρογόνου και αζώτου.

Η ουρία είναι μη τοξικό και γενικά σταθερό χημικό, γεγονός που καθιστά εύκολη τη μεταφορά και την αποθήκευσή της με αποτέλεσμα να ενδείκνυται η χρήση της ως αποθήκη υδρογόνου. Μάλιστα δεδομένου ότι κατά την ηλεκτρόλυση της ουρίας για παραγωγή υδρογόνου, το απαιτούμενο δυναμικό είναι χαμηλό (χαμηλότερο από του νερού), συνιστάται η απευθείας χρήση της ουρίας σε κελί καυσίμου για παραγωγή ενέργειας.

Η αντίδραση μετατροπής του CO₂ πραγματοποιείται σε δύο στάδια:

Αντίδραση παραγωγής ουρίας Bosch-Meiser [2][12]



Η αντίδραση 1-4 που λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση, είναι έντονα εξώθερμη και γίνεται σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας με σκοπό το σχηματισμό καρβαμιδίου. Οι συνθήκες που επικρατούν στον αντιδραστήρα είναι θερμοκρασία περίπου 185°C και πίεση 150bar. [2],[9],[12]

Στη συνέχεια το καρβαμίδιο αποσυντίθεται με αργό ρυθμό για παραγωγή ουρίας, μέσω της αντίδρασης 1-5. Πρόκειται για μία ενδόθερμη διεργασία η οποία επίσης λαμβάνει χώρα σε υγρή φάση. [2],[9]

Συνολικά η μετατροπή του CO₂ σε ουρία, αγγίζει το 85-90%. [2]

Η διαδικασία αυτή για παραγωγή ουρίας, εφαρμόζεται ήδη σε βιομηχανικό επίπεδο και συνεπώς ο δείκτης TRL δέχεται την μέγιστη τιμή (9). Ο χρόνος ζωής υπολογίζεται στο εύρος 20-25 χρόνια.

Όσον αφορά την γενικότερη αξιολόγηση της διεργασίας μετατροπής CO₂ σε ουρία ως προς την μείωση των εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα, είναι σημαντικό να μελετηθεί η προέλευση των πρώτων υλών της αντίδρασης, αλλά και η χρήση του προϊόντος της ουρίας. Έτσι, εάν η αμμωνία παράγεται μέσω της αντίδρασης Haber-Bosch, τότε παράγονται μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα. Επίσης κατά την χρήση της ουρίας ως λίπασμα, πραγματοποιείται αντίδραση με το νερό προς παραγωγή αμμωνίας και CO₂. Εν τέλει υπολογίζεται ότι η παραγωγή ουρίας ακολουθείται από παραγωγή 2,27 tn ισοδύναμου CO₂ για κάθε τόνο CO₂ που χρησιμοποιείται, ενώ για κάθε τόνο ουρίας καταναλώνονται 0,75 τόνοι CO₂. [2],[3]

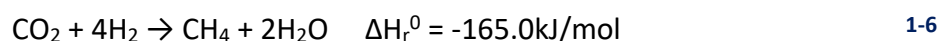
Το κόστος παραγωγής της ουρίας σε μία πράσινη μονάδα κατά Edrisi et al. ανέρχεται σε 9.5\$/tn ενώ το λειτουργικό κόστος σε 144.2\$/tn (έτος 2016). Η τιμή πώλησης της ουρίας ανέρχεται στα 247\$/tn για το 2017. [2]

1.5.3. Παραγωγή Μεθανίου

Τα τελευταία χρόνια η παραγωγή μεθανίου αποκτά όλο και περισσότερο ενδιαφέρον λόγω της εφαρμογής της ως υποκατάστατο του φυσικού αερίου. Μάλιστα, μελετάται η σύνθεση power-to-gas, δηλαδή η παραγωγή μεθανίου με χρήση υδρογόνου που προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Έτσι επί της ουσίας, η περίσσεια υδρογόνου που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές αντιδρά με CO₂ και μετατρέπεται σε μεθάνιο, το οποίο με τη σειρά του μπορεί να αποθηκευτεί και να μεταφερθεί εύκολα δια μέσου των δικτύων μεταφοράς φυσικού αερίου. [2],[3],[9],[12]

Η αντίδραση παραγωγής μεθανίου (Sabatier) επηρεάζεται από τις συνθήκες αλλά και από τον καταλύτη.

Αντίδραση (Sabatier) υδρογόνωσης CO₂ για παραγωγή μεθανίου



Η αντίδραση είναι εξώθερμη και πραγματοποιείται σε 2-6 στάδια (αντιδραστήρες σταθερής κλίνης), σε θερμοκρασιακό εύρος 300-550°C και πιέσεις μεγαλύτερες από 5bar. Μάλιστα νέες έρευνες προτείνουν εφαρμογή πίεσης μεγαλύτερη από 100bar.

Η τεχνολογία θεωρείται αναπτυγμένη με δείκτη TRL 8-9, λόγω της εφαρμογής που βρίσκεται στην εταιρεία Audi. Όσον αφορά τον χρόνο ζωής, καθορίζεται από τους αντιδραστήρες παραγωγής και κυμαίνεται στα 20 χρόνια. Βέβαια με κατάλληλη διαχείριση, δηλαδή

συντηρήσεις, αναβαθμίσεις και αντικαταστάσεις εξοπλισμού, κ.α., ο χρόνος ζωής μπορεί να επεκταθεί.

Για μία εγκατάσταση power-to-gas υπολογίζεται ότι καταναλώνεται 1t CO₂ για κάθε τόνο παραγόμενου μεθανίου[2], [3]

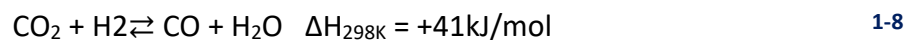
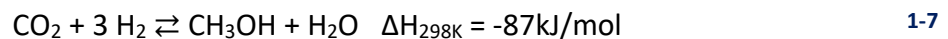
Η οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας σχετίζεται άμεσα με την προέλευση του υδρογόνου που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη. Εν τέλει το κόστος παραγωγής μεθανίου υπολογίζεται στα 0.6-0.9€/kWh, όταν η τιμή βιομεθανίου και του φυσικού αερίου, είναι κυμαίνεται στα 0.07€/kWh.

[2],[3],[9],[12],[13]

1.5.4. Παραγωγή μεθανόλης

Η μεθανόλη με χημικό τύπο CH₃OH, βρίσκει ευρεία χρήση αφενός ως ενδιάμεσο προϊόν για παραγωγή άλλων χημικών όπως MTBE, φορμαλδεΐδη, οξικό οξύ και αφετέρου ως καύσιμο.

Μπορεί να παραχθεί είτε άμεσα, με καταλυτική υδρογόνωση διοξειδίου του άνθρακα, είτε έμμεσα, όπως γίνεται συμβατικά, μέσω συνθετικού αερίου, το οποίο με τη σειρά του προκύπτει από αναμόρφωση του μεθανίου (αναφέρεται πιο πάνω).



Η αντίδραση σύνθεσης της μεθανόλης, 1-7, είναι εξώθερμη και πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 220°C και πίεση 50bar. Παράλληλα με την αντίδραση 1-7 για σχηματισμό μεθανόλης, λαμβάνει χώρα και η ανεπιθύμητη εξώθερμη αντίδραση 1-8. Συνολικά η διεργασία παραγωγής μεθανόλης ευνοείται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις.

Όσον αφορά την βιομηχανική διάδοση της διεργασίας, το 2016 δόθηκε συντελεστής TRL 6-7. (Perez-Fortes), ενώ ο χρόνος ζωής της μονάδας υπολογίζεται στα 20-30 χρόνια.

Για την αξιολόγηση των εκπομπών CO₂, είναι σημαντικό να πραγματοποιηθεί σύγκριση ανάμεσα στη μέθοδο που περιλαμβάνει αξιοποίηση του διοξειδίου και στη συμβατική μέθοδο παραγωγής μεθανόλης. Στην πρώτη περίπτωση οι εκπομπές ανέρχονται σε 0.266tn CO₂/tn μεθανόλης και η κατανάλωση σε 1.4tn CO/tn μεθανόλης. Βέβαια λαμβάνοντας υπόψιν ότι με την συμβατική μέθοδο οι εκπομπές του διοξειδίου ανέρχονται σε 0.768tn CO₂/tn μεθανόλης, τότε η καθαρή ποσότητα εκπομπών CO₂ που αποφεύγεται υπολογίζεται στους 2t CO₂/tn μεθανόλης.

Η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται εξαρτάται από την πηγή του υδρογόνου και υπολογίζεται από 0.169 ως 0.55 MWh/tn μεθανόλης, λαμβάνοντας την μέγιστη τιμή όταν χρησιμοποιείται υδρογόνο που προκύπτει από διεργασία ηλεκτρόλυσης.

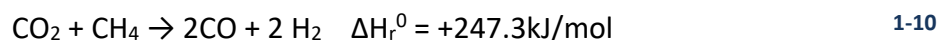
Το κόστος κεφαλαίου ελαχιστοποιείται με τη μέθοδο αξιοποίησης του διοξειδίου σε σχέση με την συμβατική μέθοδο, ενώ όσον αφορά το κόστος συντήρησης και λειτουργίας ανέρχεται σε 666€/tn για τη μέθοδο υδρογόνωσης και 401€/tn για τη συμβατική μέθοδο. Εν τέλει προκειμένου να καταστεί η διεργασία παραγωγής μεθανόλης με αξιοποίηση CO₂ βιώσιμη, θα πρέπει είτε να διπλασιαστεί η τιμή της μεθανόλης, είτε να μειωθεί κατά 2.5 φορές η τιμή του υδρογόνου είτε να ανακοστολογηθεί το κόστος εκπομπών του διοξειδίου. [2],[3],[9],[12]

1.5.5. Παραγωγή αερίου σύνθεσης (synthesis gas)

Το συνθετικό αέριο είναι μείγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα, το οποίο συχνά περιέχει σε μικρότερες ποσότητες άλλες ενώσεις, όπως νερό, μεθάνιο, άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα. Συμβατικά παράγεται μέσα από την αναμόρφωση φυσικού αερίου, αλλά και από πυρόλυση χαμηλής ενεργειακής αξίας προϊόντων πετρελαίου ή βιομάζας. Το συνθετικό αέριο βρίσκει διάφορες χρήσεις, αφού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη παραγωγή αμμωνίας, μεθανόλης, σαν τροφοδοσία για την αντίδραση Fischer-Tropsch, για σύνθεση ολεφινών, για μείωση των οξειδίων σιδήρου σε βιομηχανίες μετάλλου κ.α.. Οι περισσότερες από τις εμπορικές μεθόδους για την παραγωγή του συνθετικού αερίου (SMR, DMR, POX) απαιτούν ιδιαίτερα ενεργοβόρες συνθήκες αντίδρασης: θερμοκρασίες 1000-2000°C και πιέσεις 15-30bar. Έτσι η εναλλακτική μέθοδος μέσω αξιοποίησης CO₂ είναι θεμιτή αφού αφενός αξιοποιεί CO₂ και αφετέρου απαιτεί πιο ήπιες συνθήκες αντίδρασης χωρίς αυτό να συνεπάγεται μείωση της απόδοσης. [2],[3],[9],[12]

Η σύνθεση αερίου σύνθεσης μέσω CO₂ επιτυγχάνεται είτε με ξηρή αναμόρφωση, είτε με την αντίδραση Reverse Water Shift Gas.

Αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης CO₂ για παραγωγή συνθετικού αερίου

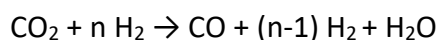


Η αντίδραση είναι ενδόθερμη και πραγματοποιείται σε ηπιότερες συνθήκες από τις συμβατικές μεθόδους δηλαδή σε θερμοκρασία 850°C και πίεση 1bar, με τη μετατροπή του CO₂ στο 100%. Ωστόσο με τις συμβατικές μεθόδους, ο λόγος H₂/CO στο προϊόν είναι περίπου 2.5-3, ενώ με την ξηρή αναμόρφωση λαμβάνει μέγιστη τιμή 1.

Αντίδραση RWGS (Reverse water gas shift)



Για να επιτευχθεί η επιθυμητή σύσταση αερίου σύνθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί περίσσεια υδρογόνου, οπότε η αντίδραση γίνεται ως εξής:



1-12

Η αναλογίας CO/H₂ μπορεί να καθοριστεί μέσω του όρου n, που λαμβάνει τιμές από 1 έως 5. Το νερό που παράγεται αφαιρείται ώστε να μετακινηθεί η αντίδραση και να αυξηθεί η απόδοση. [2],[3]

Η αντίδραση είναι ενδόθερμη, και επομένως προτιμάται υψηλή θερμοκρασία για την αύξηση της απόδοσης. Ωστόσο εάν η θερμοκρασία αυξηθεί υπερβολικά πυροδοτούνται μη επιθυμητές πλάγιες αντιδράσεις. Για αυτό συνίσταται θερμοκρασία μεταξύ 500 και 700°C. [2],[12],[14]

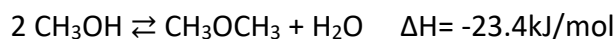
Η αντίδραση ήδη χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα και ο δείκτης TRL παίρνει τιμή 4-6. Όσον αφορά το περιβαλλοντικό κομμάτι, η αντίδραση αυτή αφενός αξιοποιεί CO₂ και αφετέρου λαμβάνει χώρα σε ηπιότερες συνθήκες σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους (σε περίπου 800°C και 1 bar, επιτυγχάνεται μετατροπή διοξειδίου κατά 100%). Κατά την αντίδραση αναμόρφωσης καταναλώνονται 0,44 τόνοι CO₂/tn συνθετικού αερίου. [2],[3]

Υπολογίζεται ότι για παραγωγή 1 τόνου μεθανόλης με αξιοποίηση διοξειδίου του άνθρακα, καταναλώνονται 1,862 τόνοι CO₂ και παράγονται 1,840 τόνοι CO₂, με αποτέλεσμα η καθαρή χρήση CO₂ να ισούται 0,022 τόνους. Ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπόψιν ότι αποφεύγεται η παραγωγή 0,29tn CO₂/tn μεθανόλης που θα παραγόταν μέσω της συμβατικής διεργασίας. [2],[3],[9],[12],[14]

1.5.6. Διμεθυλαιθέρας

Ο διμεθυλαιθέρας είναι μία οργανική ένωση με χημικό τύπο CH₃OCH₃, γνωστή και ως DME. Θεωρείται υποσχόμενο εναλλακτικό καύσιμο, που μπορεί να μειώσει σημαντικά τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου. Παράγεται με δύο τρόπους: άμεσα και έμμεσα. Διμεθυλαιθέρας παράγεται έμμεσα ως παραπροϊόν κατά την μετατροπή συνθετικού αερίου σε μεθανόλη, με αφυδάτωση της μεθανόλης.

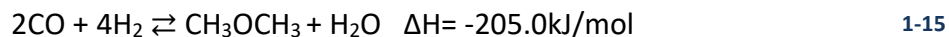
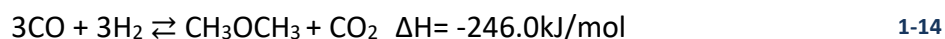
Αντίδραση παραγωγής διμεθυλαιθέρα μέσω αφυδάτωσης της αλκοόλης



1-13

Διμεθυλαιθέρας μπορεί να παραχθεί και άμεσα μέσα από συνθετικό αέριο. Στη περίπτωση αυτή λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα 3 αντιδράσεις: η αντίδραση σύνθεσης μεθανόλης, η αντίδραση αφυδάτωσης της μεθανόλης (1-13) και η αντίδραση water gas shift (1-11). Έτσι από την αντίδραση της αφυδάτωσης καταναλώνεται η μεθανόλη, ενώ παράλληλα το νερό που παράγεται αντιδρά σύμφωνα με την αντίδραση WGS για παραγωγή υδρογόνου, το οποίο αυξάνει το ρυθμό για την σύνθεση της μεθανόλης. Εν τέλει η διεργασία συνοψίζεται σε δύο συνολικές αντιδράσεις:

Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την διεργασία παραγωγής διμεθυλαιθέρα από συνθετικό αέριο



Οι αντιδράσεις είναι εξώθερμες και επομένως ευνοούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 200-300°C και πίεση 30-70bar. Ο ρυθμός τροφοδοσίας H₂/CO₂ με απευθείας υδρογόνωση συνιστάται να είναι 3:1. [3], [14]

1.5.7. Πολυουρεθάνη

Η πολυουρεθάνη είναι ένα οργανικό πολυμερές που συντίθεται από μονομερή ενωμένα με καρβαμιδικούς δεσμούς και βρίσκει διάφορες χρήσεις: ως αφρός, στεγανωτικό, ελαστομερές, κόλλα κ.α. Συνήθως η πολυουρεθάνη παράγεται από ισοκυάνες ή πολυόλες. Ωστόσο η τιμή των ισοκυάνων φτάνει τα 2,000\$/τονο με αποτέλεσμα τα τελευταία χρόνια να χρησιμοποιούνται εναλλακτικά οι πολυόλες. Παράλληλα εισάγεται και το διοξείδιο του άνθρακα σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή πολυουρεθάνης, με ακόμα χαμηλότερη τιμή. Με αξιολόγηση της χρήσης CO₂ σαν πρώτη ύλη, φαίνεται ότι μπορεί να επιτευχθεί μείωση εκπομπών CO₂ κατά 11-19% και παράλληλα να αποφευχθεί η χρήση ορυκτών καυσίμων κατά 13-16%. Μάλιστα οι πολυόλες με βάση το CO₂ έχουν μεγαλύτερη αντοχή στην υδρόλυση και την οξειδωση. Η αξιοποίηση λοιπόν του διοξειδίου για παραγωγή πολυουρεθάνης φαίνεται αρκετά υποσχόμενη μελλοντικά.

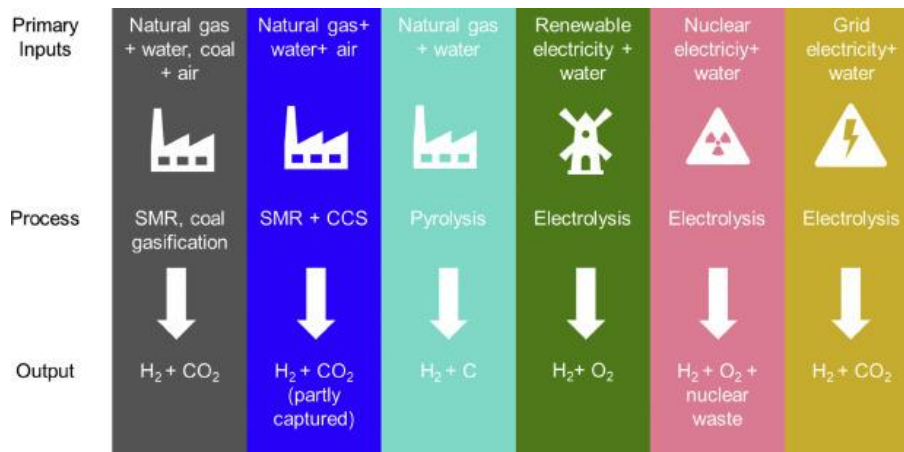
[3],[15]

1.6. Παραγωγή Υδρογόνου ως πρώτη ύλη

Το υδρογόνο αποτελεί ένα βασικό στοιχείο του πλανήτη που μπορεί ωστόσο σπάνια να βρεθεί σε καθαρή κατάσταση. Συνήθως παράγεται μέσα από άλλες ενώσεις: κατά περίπου 96% από ορυκτά καύσιμα και 4% από νερό. [16] Το υδρογόνο χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στην χημική βιομηχανία και η παραγωγή του βρίσκεται στο επίκεντρο των συζητήσεων λόγω αφενός της ενεργειακής κρίσης και αφετέρου της ικανότητας του υδρογόνου να λειτουργεί σαν αποθήκη ενέργειας. Παρόλο που πραγματοποιείται εκτενής έρευνα για τους τρόπους παραγωγής υδρογόνου, υπάρχουν πολλές προκλήσεις: τεχνολογικές, οικονομικές γεωπολιτικές, κ.ο.κ.. [17]

Υπάρχουν ποικίλες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου, που συνεπάγονται διαφορετικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο, καθαρότητα, κόστος παραγωγής κ.ο.κ.. Αναλόγως με την διεργασία παραγωγής του υδρογόνου, και το περιβαλλοντικό αντίκτυπο, το υδρογόνο χωρίζεται σε κατηγορίες: πράσινο, μπλε, γκρι, κίτρινο κτλ. Έτσι για παράδειγμα το υδρογόνο

που παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης, με ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές χαρακτηρίζεται ως 'πράσινο' υδρογόνο. Το υδρογόνο που παράγεται από συμβατικές πηγές ενέργειας (αναμόρφωση φυσικού αερίου) χωρίς δέσμευση του παραγόμενου διοξειδίου, ονομάζεται 'γκρι', ενώ με δέσμευση υπάγεται στην κατηγορία του 'μπλε'. [17],[19] Μερικά από τα βασικά χρώματα παραγωγής εξηγούνται στο Σχήμα 1-4.



Σχήμα 1-4: Κατηγοριοποίηση του υδρογόνου αναλόγως με την προέλευση του.

Έως στιγμής το γκρι υδρογόνο είναι η πιο διαδεδομένη και οικονομική επιλογή. Ωστόσο αναμένεται στα επόμενα χρόνια μετάβαση σε πράσινο υδρογόνο, με ενδιαμέσο σταθμό το μπλε. [19]

Η παρούσα μελέτη εστιάζει στην αξιοποίηση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα, επομένως έχει νόημα το υδρογόνο που παρέχεται σαν τροφοδοσία να παράγεται με βιώσιμη διεργασία. Επιλέγεται λοιπόν να μελετηθεί η παραγωγή πράσινου και μπλε υδρογόνου.

1.6.1. Πράσινο υδρογόνο

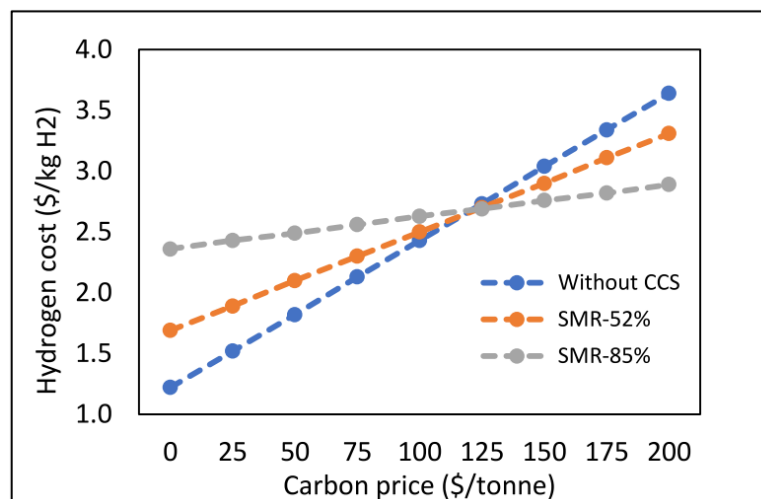
Η βασική μέθοδος παραγωγής υδρογόνου μέσω του νερού, είναι η ηλεκτρόλυση. Η διαδικασία βασίζεται στη εφαρμογή ηλεκτρικού δυναμικού προκειμένου να διαχωριστεί το νερό σε οξυγόνο και υδρογόνο, με καθαρότητα που φτάνει το 99.9%. Η διεργασία της ηλεκτρόλυσης απαιτεί μεγάλες ποσότητες ενέργειας, οι οποίες όταν μιλάμε για πράσινο υδρογόνο, οφείλουν να είναι ανανεώσιμες. Με τη χρήση φωτοβολταϊκών πάνελ (P-V) η ηλιακή ενέργεια μπορεί να δεσμευτεί και να μετατραπεί σε ηλεκτρική, ικανή να τροφοδοτηθεί σε ηλεκτρολυτικό κελί για παραγωγή υδρογόνου. [18]

Η τιμή του υδρογόνου για μία διάταξη ηλεκτρολυτικού κελίου που τροφοδοτείται μέσω φωτοβολταϊκών πάνελ με ηλιακή ενέργεια, ανέρχεται στα 6.22\$/kg H₂ για μετατροπή ηλιακής ενέργειας σε υδρογόνο 10.9%.

1.6.2. Μπλε υδρογόνο

Για την παραγωγή μπλε υδρογόνου μελετάται η διεργασία αναμόρφωσης μεθανίου (SMR) η οποία αποτελεί από μία από τις βασικές πηγές παραγωγής υδρογόνου. Σήμερα υπολογίζεται ότι το 48% του υδρογόνου, παράγεται μέσω της διεργασίας SMR.

Βασικό προϊόν της διεργασίας SMR είναι το υδρογόνο, ωστόσο ελευθερώνεται και CO₂ ως παραπροϊόν. Όταν το CO₂ δεν δεσμεύεται, τότε το υδρογόνο που παράγεται χαρακτηρίζεται ως γκρι και αποτελεί την πιο οικονομική πηγή υδρογόνου, με κόστος περίπου 1.22\$/kg H₂. Όταν όμως το παραγόμενο διοξείδιο άνθρακα δεσμεύεται με διεργασίες CC (Carbon Capture) τότε αναφερόμαστε στο υδρογόνο ως μπλε. Σημειώνεται ότι υπάρχουν διαφορετικά επίπεδα δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα, και σε μία μονάδα αναμόρφωσης φυσικού αερίου μπορεί να δεσμευτεί το 50-92% του παραγόμενου CO₂. Η δέσμευση του CO₂ έχει και οικονομική επίπτωση, αφού η τελική τιμή παραγωγής H₂ επηρεάζεται από την τεχνολογία και την ποσότητα που δεσμεύεται. Έτσι για παράδειγμα για δέσμευση 52% η τιμή υπολογίζεται στα 1.69\$/kg H₂, ενώ για δέσμευση 85% η τιμή ανέρχεται στα 2.36\$/kg H₂. [18]



Σχήμα 1-5: Εξάρτηση της τιμής παραγωγής του υδρογόνου χωρίς δέσμευση H₂, με δέσμευση 52% και 85%, συναρτήσει του κόστους εκπομπής CO₂. [18]

1.7. Βιβλιογραφία

- [1] A. Mikhaylov, N. Moiseev, K. Aleshin, T. Burkhardt,. Global climate change and greenhouse effect. “*Entrepreneurship and Sustainability Issues*”,7(4), 2897–2913, (2020) doi: [10.9770/jesi.2020.7.4](https://doi.org/10.9770/jesi.2020.7.4)
- [2] S. M. Jarvis, S. Samsatli. “Technologies and infrastructures underpinning future CO2 value chains: A comprehensive review and comparative analysis”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 85, pp. 46–68). Elsevier Ltd (2018) doi: [10.1016/j.rser.2018.01.007](https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.01.007)
- [3] A. Rafiee, K. Rajab Khalilpour, D. Milani, & M. Panahi “Trends in CO2 conversion and utilization: A review from process systems perspective”. *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 6, Issue 5, pp. 5771–5794). Elsevier Ltd. (2018)
- [4] <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>
- [5] <https://ourworldindata.org/emissions-by-sector>
- [6] <https://taxfoundation.org/carbon-taxes-in-europe-2022/>
- [7] <https://www.statista.com/statistics/483590/prices-of-implemented-carbon-pricing-instruments-worldwide-by-select-country/>
- [8] https://unfccc.int/kyoto_protocol?gclid=Cj0KCQiA_bieBhDSARIsADU4zLdurwlyVgX-r7AW7LY0RYe5t8d5QpAxCP2rs3ThOAnBYzmk-cmmiUaAuvHEALw_wcB
- [9] B. Fabrizio, D. E. Barbera, F. Mantoan, DESIGN AND SIMULATION OF HYDROGENATION PROCESSES FOR CO2 CONVERSION TO C-1 CHEMICALS, (2019)
- [10] https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement?gclid=Cj0KCQiA_bieBhDSARIsADU4zLfbYfDNgEDnnTytTySCqwb7Qi0T019fD3s9QJVV54HKQAhjZnP-rDYaAg2jEALw_wcB
- [11] A. Otto et al., “Closing the loop: captured CO2 as feedstock in the chemical industry”, *Energy Environ. Sci* 8 (11) 3283–3297 (2015) doi: [S2213-3437\(18\)30518-9/sbref0175](https://doi.org/10.1039/C5EE01755A)
- [12] E. Barbera, F. Mantoan, A. Bertucco, F. Bezzo,. “Hydrogenation to convert CO2 to C1 chemicals: Technical comparison of different alternatives by process simulation”. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(9), 1893–1906. (2020) doi: [10.1002/cjce.23755](https://doi.org/10.1002/cjce.23755)
- [13] W. Hoppe, S. Bringezu, , & N. Wachter, “Economic assessment of CO2- based methane, methanol and polyoxymethylene production”, *Journal of CO2 Utilization*, 27, 170–178. (2018). doi: [10.1016/j.jcou.2018.06.019](https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.06.019)
- [14] C. Panzone, , R. Philippe, A. Chappaz, A P. Fongarland, & A. Bengaouer, “Power-to Liquid catalytic CO2 valorization into fuels and chemicals: Focus on the Fischer-Tropsch route” *Journal of CO2 Utilization*, 38, 314–347, (2020), doi: [10.1016/j.jcou.2020.02.009](https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.02.009)
- [15] S. Liu, X. Wang, “Polymers from carbon dioxide: Polycarbonates, polyurethanes”, In *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, (Vol. 3, pp. 61– 66), Elsevier B.V. (2017) doi: [10.1016/j.cogsc.2016.08.00](https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2016.08.00)

- [16] A. Ursúa, L.M. Gandía, P. Sanchis, “Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends”, *Proceedings of the IEEE*, 100(2), 410–426 ,(2012), doi: [10.1109/JPROC.2011.2156750](https://doi.org/10.1109/JPROC.2011.2156750)
- [17] M. Noussan, P. P. Raimondi, R. Scita, & M. Hafner, “The role of green and blue hydrogen in the energy transition—a technological and geopolitical perspective”, *Sustainability (Switzerland)* (Vol. 13, Issue 1, pp. 1–26). MDPI AG., (2021) doi: [10.3390/su13010298](https://doi.org/10.3390/su13010298)
- [18] A.O. Oni, K. Anaya, T. Giwa, G. di Lullo, A. Kumar, “Comparative assessment of blue hydrogen from steam methane reforming, autothermal reforming, and natural gas decomposition technologies for natural gas-producing regions”, *Energy Conversion and Management*, (2022), doi: [10.1016/j.enconman.2022.115245](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115245)
- [19] A. Ajanovic, M. Sayer, & R. Haas, “The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(57), 24136–24154. (2022) doi: [10.1016/j.ijhydene.2022.02.094](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.094)

2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η θερμοδυναμική μελέτη επιλέγονται για την περιγραφή της διεργασίας. Δεδομένων των συνθηκών και τους είδους ισορροπίας που αναμένεται να δημιουργηθεί, αναζητούνται βιβλιογραφικά τα πιθανά μοντέλα.

Το πρώτο κομμάτι της διεργασίας, συμπεριλαμβανομένου και του αντιδραστήρα, λειτουργεί υπό υψηλές πιέσεις (έως και 105bar), ενώ η υπόλοιπη διεργασία (αποστακτικές στήλες, δοχεία flash κτλ.) λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση (1bar). Σημειώνεται ότι στο σύστημα συμπεριλαμβάνονται πολικά και μη-πολικά συστατικά. Στις υψηλές πιέσεις τα αέρια αντιδρώντα (CO_2 και H_2) βρίσκονται σε υπερκρίσιμη κατάσταση και έτσι η περιγραφή της συμπεριφοράς τους καθίσταται εξαρχής πολύπλοκη.

Για τον εξοπλισμό που λειτουργεί σε υψηλές πιέσεις επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί το θερμοδυναμικό μοντέλο [PSRK](#) (Predictive-Soave-Redlich-Kwong) λόγω της ικανότητας του να προβλέπει την συμπεριφορά υπερκρίσιμων συστατικών.

Μετά τον αντιδραστήρα σχηματίζεται τριφασική ισορροπία Ατμού-Υγρού-Υγρού. Η αέρια φάση περιλαμβάνει κυρίως CO_2 και H_2 , η ελαφριά υγρή φάση περιλαμβάνει την βάση της αμίνης (NET_3), και η βαριά υγρή φάση περιλαμβάνει τον πολικό διαλύτη μεθανόλη-νερό ($\text{MEOH-H}_2\text{O}$) και το προϊόν φορμικό οξύ (HCOOH). Για την περιγραφή της ισορροπίας αυτής επιλέγεται η καταστατική εξίσωση [UNIQUAC](#).

Στη συνέχεια πραγματοποιούνται αποστάξεις σε ατμοσφαιρική πίεση ώστε να διαχωριστεί η μεθανόλη και η υπόλοιπη αμίνη από το προϊόν του φορμικού οξέος. Το φορμικό οξύ στην αέρια φάση σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου, και έτσι για την περιγραφή των αποστακτικών στηλών επιλέγεται το μοντέλο [NRTL-HOC](#) (Non-Random Two-Liquid model- Hayden O'Connell).

2.1. Θερμοδυναμικό Μοντέλο PSRK

Το θερμοδυναμικό μοντέλο PSRK (Predictive Soave Redlich Kwong) αποτελεί προέκταση της καταστατικής εξίσωσης Soave Redlich Kwong. Οι παράμετροι της PSRK προορίζονται μέσω της καταστατικής εξίσωσης UNIFAC. Επομένως όποια αλληλεπίδραση προβλέπεται σε χαμηλή πίεση από την UNIFAC, μπορεί να περιγραφεί και από την καταστατική εξίσωση PSRK για υψηλές πιέσεις.

Η καταστατική εξίσωση PSRK έχει την ίδια μορφή με την SRK (2-1) με διαφορά αφενός στην θερμοκρασιακή εξάρτηση του όρου a και αφετέρου στους κανόνες ανάμειξης.

Συγκεκριμένα, για τα δυαδικά συστήματα χρησιμοποιούνται κανόνες ανάμειξης MHV1, με τα οποία συσχετίζεται η περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz με την καταστατική εξίσωση SRK.

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{\alpha_c \cdot \alpha(T)}{v(v+b)} \quad 2-1$$

Η παράμετρος $\alpha(T)$, που περιγράφει την ισχύ των δυνάμεων διασποράς, δίνεται για το μοντέλο PSRK από την εξίσωση Mathias Copeman.

Εξίσωση Mathias Copeman

$$\alpha(T) = [1 + c_1(1 - \sqrt{T/T_c}) + c_2(1 - \sqrt{T/T_c})^2 + c_3(1 - \sqrt{T/T_c})^3]^2 \quad 2-2$$

Οι τρεις παράμετροι c_1, c_2, c_3 διαφέρουν για κάθε συστατικό και βελτιώνουν σημαντικά την περιγραφή της τάσης ατμών για τα πολικά συστατικά. [1],[2]

2.1.1. Προσαρμογή των παραμέτρων αλληλεπίδρασης

Οι δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης προκύπτουν με τη βοήθεια της UNIFAC μέσω πινάκων και δύναται η αξιολόγηση και η προσαρμογή τους σε πειραματικά δεδομένα στο περιβάλλον Aspen Plus.

Για την αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιείται Herrington consistency test. Σε κάποιες περιπτώσεις τα πειραματικά δεδομένα δεν είναι αρκετά για να πραγματοποιηθεί η ανάλυση, οπότε σημειώνεται N/A.

Πίνακας 2-1: Παρουσίαση των πειραματικών δεδομένων Υγρού- Ατμού που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση του μοντέλου PSRK για τα ζεύγη CO₂-H₂ και CO₂-HCOOH.

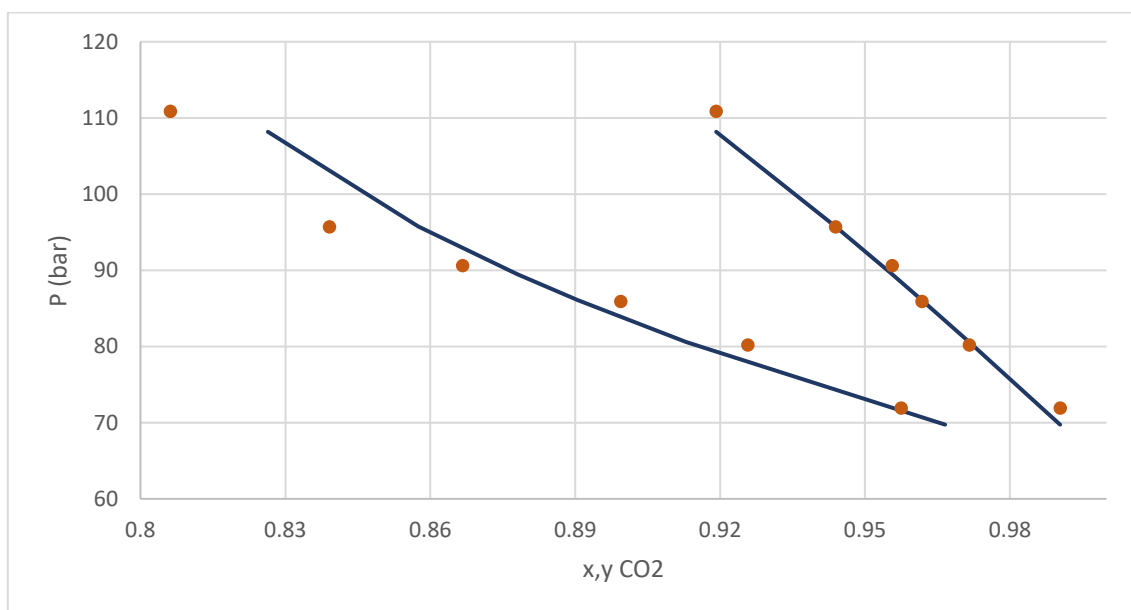
Δυαδικό Μείγμα	Πηγή πειραματικών δεδομένων	Consistency test ¹	Είδος δεδομένων
CO ₂ -H ₂	Bezanehtak et. Al [2]	N/A	P-xy
CO ₂ -HCOOH	Byun et al. [4]	N/A	

¹ N/A (Not Applicable): δεν είναι δυνατό να εφαρμοστεί Herrington consistency test στα συγκεκριμένα πειραματικά δεδομένα

Πίνακας 2-2: Εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας φάσεων Υγρού- Ατμού που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση του μοντέλου PSRK, και αποκλίσεις στην περιγραφή του μοντέλου σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα. Οι αποκλίσεις δίνονται από τον τύπο απόκλιση% = $\% \frac{| \text{πειραματική τιμή} - \text{πρόβλεπόμενη τιμή} |}{\text{πειραματική τιμή}}$

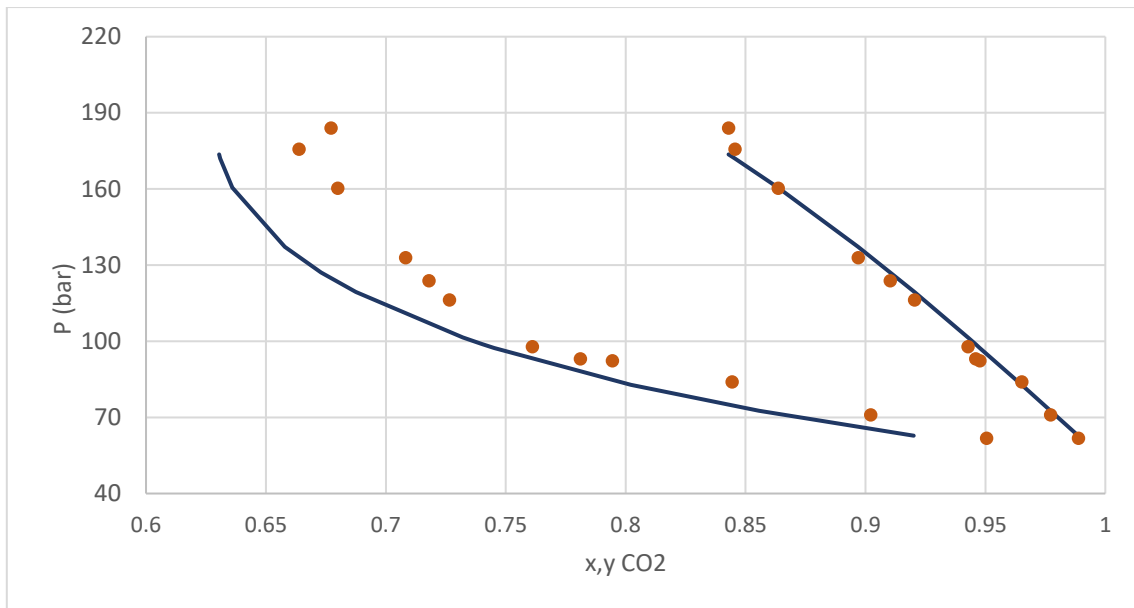
Διαδικό Μείγμα	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία (Κ)	Aspen Default		
			Αρ.σημείων	ΔΡ%	Δγ% ²
CO ₂ -H ₂	80.2-110.9	298	6	1%	2%
	61.7-183.9	290	12	3%	5%
CO ₂ -HCOOH	91.8-259.8	393	20	25%	N/A
	33.8-79.6	313	16	5%	N/A

Ακολούθως παρουσιάζονται ενδεικτικά διαγράμματα ισορροπίας φάσεων ατμού υγρού για τα δυαδικά μείγματα CO₂-H₂ και CO₂-HCOOH.



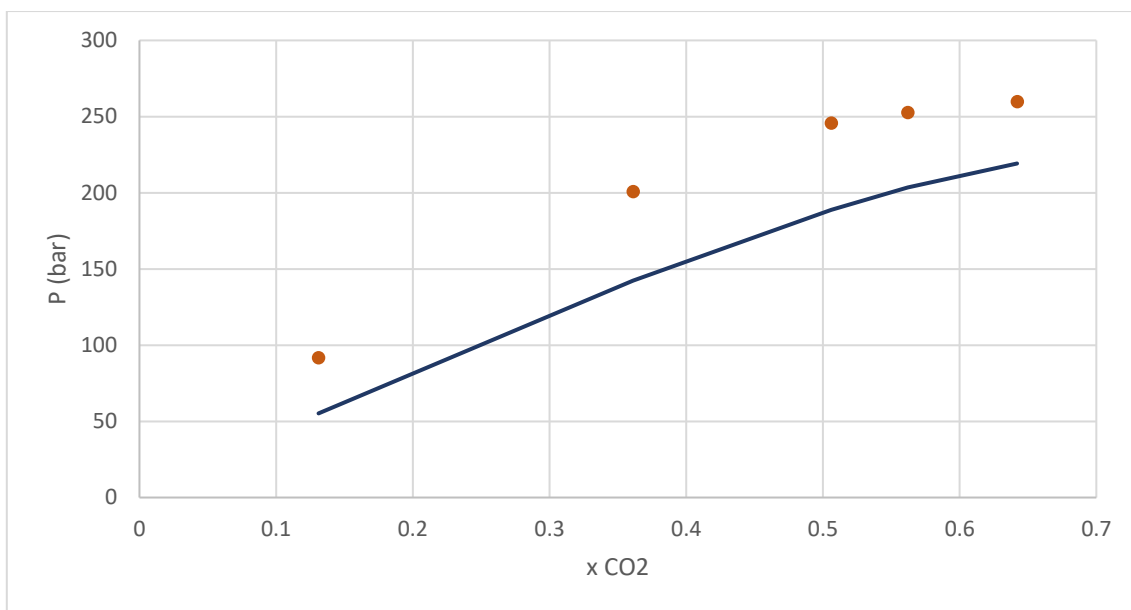
Διάγραμμα 2-1: Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων Υγρού-Ατμού (P-xy) για το μίγμα διοξείδιο του άνθρακα-υδρογόνο σε θερμοκρασία 298K. Με σημεία παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα και με γραμμές η πρόβλεψη του μοντέλου PSRK με τις παραμέτρους του Aspen.

² N/A (Not applicable): δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα διαθέσιμα για την αξιολόγηση του μοντέλου ως προς την ισορροπία της υγρής φάσης

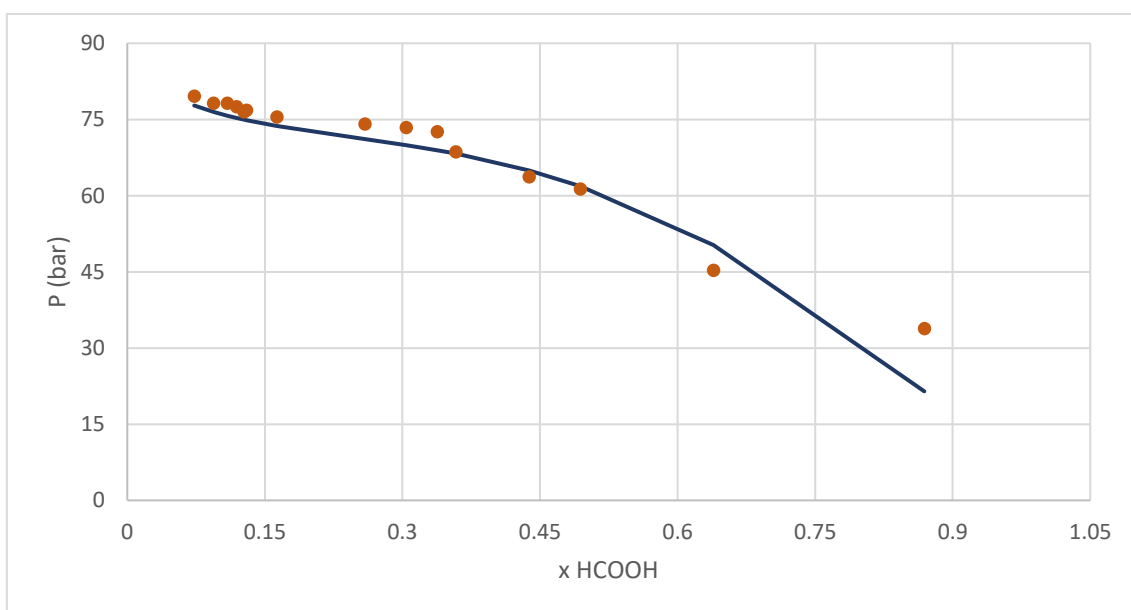


Διάγραμμα 2-2: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Υγρού-Ατμού (P-xy) για το μείγμα διοξείδιο του άνθρακα-υδρογόνο σε θερμοκρασία 290K. Με σημεία παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα και με γραμμές η πρόβλεψη του μοντέλου PSRK με τις παραμέτρους του Aspen.

Το μοντέλο PSRK με τις παραμέτρους Aspen Plus περιγράφει αρκετά ικανοποιητικά την συμπεριφορά της υγρής φάσης στην ισορροπία Ατμού-Υγρού, όπως φαίνεται στο [Διάγραμμα 2-1](#) και [Διάγραμμα 2-2](#). Όσον αφορά την συμπεριφορά του ατμού, παρουσιάζονται αποκλίσεις με την αύξηση της πίεσης και συγκεκριμένα για πίεση μεγαλύτερη από 100bar. Δεδομένου ότι οι παράμετροι δεν δύναται να προσαρμοστούν, θεωρείται ότι το μοντέλο PSRK περιγράφει ικανοποιητικά την ισορροπία φάσεων Ατμού-Υγρού για το δυαδικό μείγμα CO₂-H₂ στο εύρος πιέσεων που εφαρμόζεται το μοντέλο στην διεργασία (105bar).



Διάγραμμα 2-3: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Υγρού-Ατμού (P-xy) για το μείγμα διοξείδιο του άνθρακα-φορμικό οξύ σε θερμοκρασία 393K. Με σημεία παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα και με γραμμές η πρόβλεψη του μοντέλου PSRK με τις παραμέτρους του Aspen.



Διάγραμμα 2-4: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Υγρού-Ατμού (P-xy) για το μείγμα διοξείδιο του άνθρακα-φορμικό οξύ σε θερμοκρασία 313K. Με σημεία παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα και με γραμμή η πρόβλεψη του μοντέλου PSRK με τις παραμέτρους του Aspen.

Όσον αφορά την περιγραφή της ισορροπίας Ατμού-Υγρού για θερμοκρασία 393K (120°C) το μοντέλο PSRK δεν περιγράφει με μεγάλη ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα, όπως φαίνεται στο [Διάγραμμα 2-3](#), με σφάλματα της τάξης του 25%. Ωστόσο όπως φαίνεται στο [Διάγραμμα 2-4](#), για θερμοκρασία 313K (40°C), δηλαδή σε θερμοκρασία κοντινή με την θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα (50°C) το μοντέλο PSRK περιγράφει με πολύ μεγαλύτερη ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα, με το μέσο σφάλμα να ισούται με 5%.

Εν τέλει δεδομένου του εύρους συνθηκών εφαρμογής του θερμοδυναμικού μοντέλου PSRK στην διεργασία, κρίνεται ότι προβλέπει ικανοποιητικά την ισορροπία φάσεων Ατμού-Υγρού για το δυαδικό μείγμα CO₂-HCOOH.

2.2. Θερμοδυναμικό Μοντέλο NRTL- HOC

Το θερμοδυναμικό μοντέλο NRTL (Non Random Two Liquid), ανήκει στην κατηγορία των μοντέλων συντελεστή ενεργότητας και αποτελεί προέκταση του μοντέλου τοπικής σύστασης Wilson, από τους Renon & Prausnitz. Η βασική τροποποίηση από το μοντέλο Wilson έγκειται στην εισαγωγή του παράγοντα α που ονομάζεται παράμετρος μη τυχαίας κατανομής (non-randomness parameter).

Θερμοδυναμικό μοντέλο NRTL

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_k x_k \tau_{ki} G_{ki}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \frac{\sum_k x_k G_{ik}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} \frac{\sum_m x_m G_{mj} \tau_{mj}}{\sum_k x_k} \right) \quad 2-3$$

Όπου:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad 2-4$$

$$\tau_{ij} = \alpha_{ij} + b_{ij}/T + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad 2-5$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15K) \quad 2-6$$

Οι σταθερές a, b, c, d, e, f αφορούν τις δυαδικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών του μείγματος και μπορούν να προσδιοριστούν μέσω προσαρμογής σε πειραματικά δεδομένα. Το Aspen Plus περιλαμβάνει βάση με τιμές για τις παραμέτρους αυτές που έχουν προκύψει μέσω προσαρμογής σε πειραματικά δεδομένα από την πηγή Dortmund Databank.

Όταν στο μείγμα εμπεριέχεται οργανικό οξύ, όπως φορμικό οξύ, σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου στην αέρια φάση. Έτσι η πραγματική συμπεριφορά του αερίου παρουσιάζει αποκλίσεις σε σχέση με αυτή που περιγράφεται κατά NRTL. Προκειμένου να περιγραφεί καλύτερα η ισορροπία φάσεων παρουσία του φορμικού οξέος επιλέγεται το θερμοδυναμικό μοντέλο NRTL να συνδυαστεί με το μοντέλο [Hayden O' Connell](#) για την περιγραφή της αέριας φάσης. [1],[5]

2.2.1. Προσαρμογή παραμέτρων αλληλεπίδρασης

Αρχικά καταγράφονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης του θερμοδυναμικού μοντέλου NRTL όπως αυτές προκύπτουν από τη βάση δεδομένων του Aspen Plus. Στις περιπτώσεις όπου δεν υπάρχει αρχική παράμετρος πραγματοποιείται εκτίμηση μέσω του μοντέλου UNIFAC.

Πίνακας 2-3: Παρουσίαση θερμοδυναμικών παραμέτρων ανά δυαδικό μείγμα για το θερμοδυναμικό μοντέλο NRTL- HOC με μονάδες θερμοκρασίας σε βαθμούς C.

Συστατικό i	Συστατικό j	Πηγή παραμέτρων	Aij	Aji	Bij	Bji	Cij
HCOOH	H2O	Aspen DataBase VLE-HOC	4.5	-2.6	-1432.1	725.0	0.3
H ₂ O	CH3OH		4.9	-2.6	-1347.5	838.6	0.3
H ₂ O	TRIET-01		10.4	7.8	-1800.0	-2345.1	0.2
CH ₃ OH	TRIET-01		0.0	0.0	-241.2	491.2	0.3
HCOOH	CH3OH	Εκτίμηση μέσω UNIFAC	0.0	0.0	457.3	-288.1	0.3
HCOOH	TRIET-01		0.0	0.0	1545.6	417.3	0.3

Στη συνέχεια αξιολογούνται οι παράμετροι με βάση τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα και προσαρμόζονται όπου κρίνεται αναγκαίο. Το εύρος πίεσης και θερμοκρασίας που επιλέγεται είναι σχετικό με τις συνθήκες που επικρατούν στην διεργασία.

Όλα τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση και την προσαρμογή των παραμέτρων αλληλεπίδρασης προέρχονται από τη βάση δεδομένων του Aspen Plus v.11.1.

Για την αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιείται Herington consistency test.

Πίνακας 2-4: Παρουσίαση των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας Υγρού- Ατμού για τα ζεύγη HCOOH-H₂O, MEOH-H₂O στα οποία δεν πραγματοποιήθηκε προσαρμογή παραμέτρων.

Δυαδικό μείγμα	Πηγή πειραματικών δεδομένων	Consistency Test	Είδος δεδομένων
HCOOH-H ₂ O	Vernon et al. [6] Qiao et al. [8]	PASSED	T-xy
MEOH-H ₂ O	Bredig et al.[7] Ovella et. Al. [9]	PASSED	

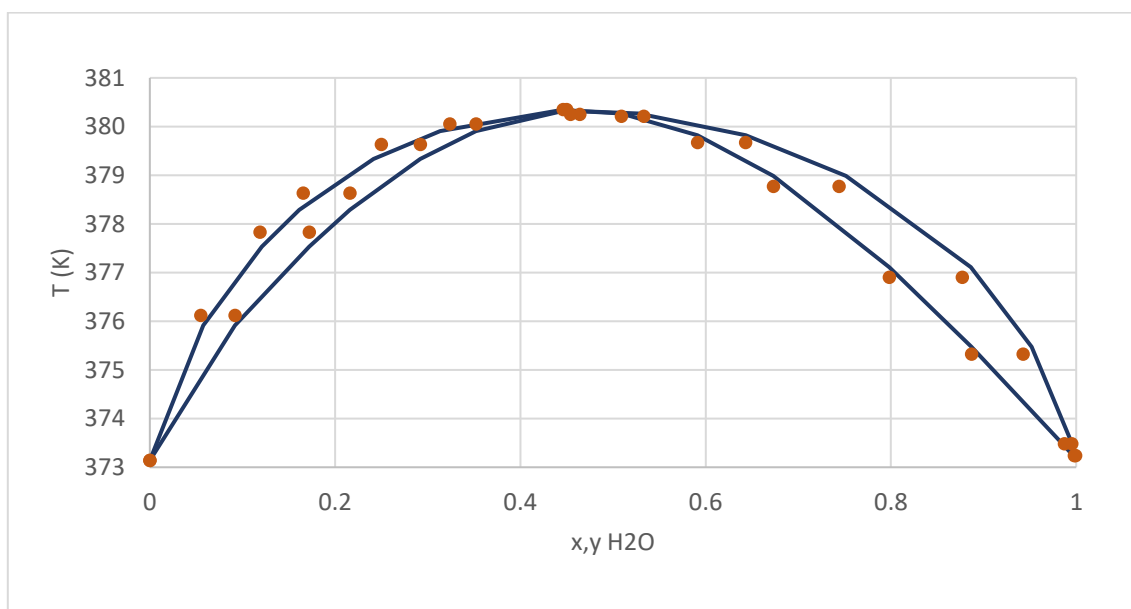
Πίνακας 2-5: Λεπτομέρειες για τα πειραματικά δεδομένα Υγρού- Ατμού και την μέθοδο προσαρμογής των παραμέτρων για τα δυαδικά μείγματα MEOH-NET₃, NET₃-H₂O, HCOOH-NET₃.

Δυαδικό μείγμα	Πηγή πειραματικών δεδομένων	Consistency Test	Είδος δεδομένων	Αλγόριθμος επίλυσης	Παράμετρος Προσαρμογής
MeOH- NET ₃	Wang et. al [10]	PASSED	Txy	μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων	θερμοκρασιακά ανεξάρτητη παράμετρος bij
NET ₃ - H ₂ O	Cigna et al. [11]	N/A			
HCOOH- NET ₃	Narita et al. [12]	N/A			

Πίνακας 2-6: Εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων των πειραματικών δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση των μοντέλων και για την προσαρμογή της θερμοκρασιακά ανεξάρτητης παραμέτρου b_{ij} της εξίσωσης NRTL- HOC. Η απόκλιση δίνεται από τον τύπο $\text{απόκλιση} \% = \% \frac{|\text{πειραματική τιμή} - \text{πρόβλεπόμενη τιμή}|}{\text{πειραματική τιμή}}$.

Διαδικό Μείγμα	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία (K)	Αρ.σημείων	Aspen Default		Aspen Regressed ³	
				ΔT%	Δγ%	ΔT%	Δγ%
HCOOH-H ₂ O	1.01	373.1-380.4	14	0.1%	7.8%	N/A	N/A
	1.01	338.2- 367.3	15	0.0%	1.8%	N/A	N/A
ΜΕΟΗ-H ₂ O	1.01	340.0-366.0	20	0.2%	5.2%	N/A	N/A
	1.01	338.0-364.9	16	0.1%	1.8%	N/A	N/A
ΜΕΟΗ-NET ₃	0.99	337.7- 353.5	15	0.3%	9.5%	0.1%	1.7%
NET ₃ -H ₂ O	1.01	350.5- 361.2	8	1.5%	11.5%	0.3%	4.8%
HCOOH-NET ₃	0.027- 1.01	374.9- 440.7	3	26.1%	110.6%	0.4%	68.5%

Ακολούθως παρουσιάζεται ενδεικτικά το διαγράμματα για το δυαδικό μείγμα HCOOH- H₂O



Διάγραμμα 2-5: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Υγρού-Ατμού (T-xy) για το μείγμα νερό-φορμικό οξύ σε πίεση 1.013bar. Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα και με γραμμή η πρόβλεψη του μοντέλου NRTL-HOC με τις παραμέτρους του Aspen.

Το μοντέλο NRTL-HOC περιγράφει με ικανοποιητική ακρίβεια την ισορροπία φάσεων Υγρού-Ατμού για το δυαδικό μείγμα νερό-φορμικό οξύ όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2-5.

Επίσης από τον Πίνακα 2-6 προκύπτει ότι το μοντέλο NRTL-HOC προβλέπει με αρκετά μεγάλη ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας Ατμού-Υγρού για τα δυαδικά

³ Στα δυαδικά μείγματα HCOOH-H₂O και ΜΕΟΗ-H₂O δεδομένων των χαμηλών σφαλμάτων με τις αρχικές παραμέτρους του μοντέλου NRTL-HOC επιλέχθηκε να μην πραγματοποιηθεί προσαρμογή (regression)

μείγματα HCOOH-H₂O και MEOH-H₂O. Για τον λόγο αυτό επιλέγεται να μην πραγματοποιηθεί προσαρμογή των παραμέτρων του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα.

Στην περίπτωση των δυαδικών μειγμάτων MEOH-NET₃, NET₃-H₂O και HCOOH-NET₃ το μοντέλο NRTL-HOC με παραμέτρους Aspen Plus παρουσιάζει μεγαλύτερες αποκλίσεις. Επομένως για καλύτερη περιγραφή πραγματοποιείται προσαρμογή της θερμοκρασιακά ανεξάρτητης μεταβλητής B_{ij} & B_{ji} στα πειραματικά δεδομένα.

Το μοντέλο NRTL-HOC με προσαρμοσμένες παραμέτρους προβλέπει πλέον με μεγάλη ακρίβεια τη θερμοδυναμική ισορροπία για τα δυαδικά μείγματα MEOH-NET₃, NET₃-H₂O με μέσα σφάλματα μικρότερα του 5%. Ωστόσο για το δυαδικό μείγμα HCOOH-NET₃ οι αποκλίσεις είναι και πάλι σημαντικές, με το μέσο σφάλμα στην περιγραφή της αέριας σύστασης να ανέρχεται στο 68%. Δεδομένου του περιορισμένου όγκου των πειραματικών δεδομένων για το δυαδικό μείγμα HCOOH-NET₃, επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί το μοντέλο NRTL-HOC παρά τις αποκλίσεις για το δυαδικό μείγμα αυτό.

2.3. Θερμοδυναμικό Μοντέλο UNIQUAC

Το θερμοδυναμικό μοντέλο UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical) αποτελεί συνδυασμό της quasi-chemical θεωρίας κατά Guggenheim και της έννοιας τοπικών συστάσεων όπως αναπτύχθηκε κατά Wilson. Η εξίσωση UNIQUAC λαμβάνει υπόψιν αφενός τις αλληλεπιδράσεις των μορίων και αφετέρου τις επιδράσεις του μοριακού μεγέθους.

Για πολύ-συστατικά μείγματα ο συντελεστής ενεργότητας δίνεται μέσω της εξίσωσης

Θερμοδυναμικό μοντέλο UNIQUAC

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad 2-7$$

$$\ln \gamma_i^R = -q_i \ln \left(\sum_j \Theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_j \frac{\Theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \Theta_k \tau_{ik}} \quad 2-8$$

$$\Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad 2-9$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad 2-10$$

$$\tau_{ij} = \exp \left(a_{ij} + b_{ij}/T + c_{ij} \ln T + d_{ij} \right) T \quad 2-11$$

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad 2-12$$

$$a_{ij} = a_{ji} \quad 2-13$$

$$b_{ij} = b_{ji} \quad 2-14$$

$$c_{ij} = c_{ji} \quad 2-15$$

$$d_{ij} = d_{ji} \quad 2-16$$

Όπου

- γ_i^C το συνδυαστικό τμήμα και εκφράζει διαφορές του σχήματος και του μεγέθους των μορίων
- γ_i^R το υπολειμματικό τμήμα που εκφράζει τις διαφορές στην ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων
- u_{ij} ενεργειακές παράμετροι
- z ο αριθμός σύνταξης, ίσος με 10
- q και r παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους που υπολογίζονται σύμφωνα με την μέθοδο Bondi
- a, b, c, d παράμετροι που μπορούν να προσδιοριστούν μέσα από δεδομένα ισορροπίας για VLE και LLE. Στο υπολογιστικό εργαλείο aspen plus v.11.1 οι αρχικές τιμές προκύπτουν με προσαρμογή σε δεδομένα VLE-LLE κατά Dortmund Databank. [1],[5]

2.3.1. Προσαρμογή των παραμέτρων αλληλεπίδρασης

Η εξίσωση UNIQUAC χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική για την περιγραφή δοχείου διαχωρισμού 3-flash, που λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στο δοχείο flash επικρατεί ισορροπία μεταξύ τριών φάσεων: μίας αέριας φάσης, που περιλαμβάνει τα αντιδρώντα $\text{CO}_2\text{-H}_2$, μίας υγρής ελαφριάς φάσης τριαιθυλαμίνης (NET_3), και μίας βαριάς οργανικής φάσης μεθανόλης-νερού ($\text{MEOH-H}_2\text{O}$) που περιλαμβάνεται διαλυμένο το προϊόν του φορμικού οξέος (HCOOH), και ένα μικρό υπόλειμμα αμίνης (NET_3).

Πίνακας 2-7: Παρουσίαση αρχικών θερμοδυναμικών παραμέτρων ανά δυαδικό μείγμα για το θερμοδυναμικό μοντέλο UNIQUAC σε μονάδες θερμοκρασίας C

Συστατικό i	Συστατικό j	Πηγή παραμέτρων	Aij	Aji	Bij	Bji	Cij
HCOOH	H ₂ O	Aspen LLE-LIT	0.00	0.00	154.96	233.47	0.00
NET ₃	CH ₃ OH	APV110 VLE-IG	0.00	0.00	-411.37	159.91	0.00
NET ₃	H ₂ O	APV110 LLE-ASPEN	-3.36	-2.28	717.78	679.08	0.00
CH ₃ OH	H ₂ O	Aspen VLE-IG	-1.07	0.64	432.88	-322.13	0.00
HCOOH	NET ₃	Εκτίμηση μέσω UNIFAC	0.00	0.00	-266.61	-426.61	0.00
HCOOH	CH ₃ OH		0.00	0.00	-342.18	203.68	0.00

Για τα δυαδικά μείγματα επιλέγονται παράμετροι αλληλεπίδρασης που αντιστοιχούν σε προσαρμογή από ισορροπία υγρού-υγρού (LLE) ενώ όπου δεν υπάρχουν διαθέσιμες παράμετροι πραγματοποιείται εκτίμηση μέσω UNIFAC.

Οι παράμετροι αξιολογούνται με βάση διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα, και κατόπιν προσαρμόζονται αντίστοιχα. Δεδομένου ότι η ισορροπία υγρού-υγρού εξαρτάται έντονα από την θερμοκρασία, επιλέγεται να πραγματοποιηθεί προσαρμογή της θερμοκρασιακά εξαρτημένης παραμέτρου A_{ij} & A_{ji} με βάση τα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 2-8: Λεπτομέρειες για τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας υγρού-υγρού και την διαδικασία προσαρμογής των παραμέτρων για τα δυαδικά μείγματα HCOOH- NET_3 , $\text{NET}_3\text{- H}_2\text{O}$.

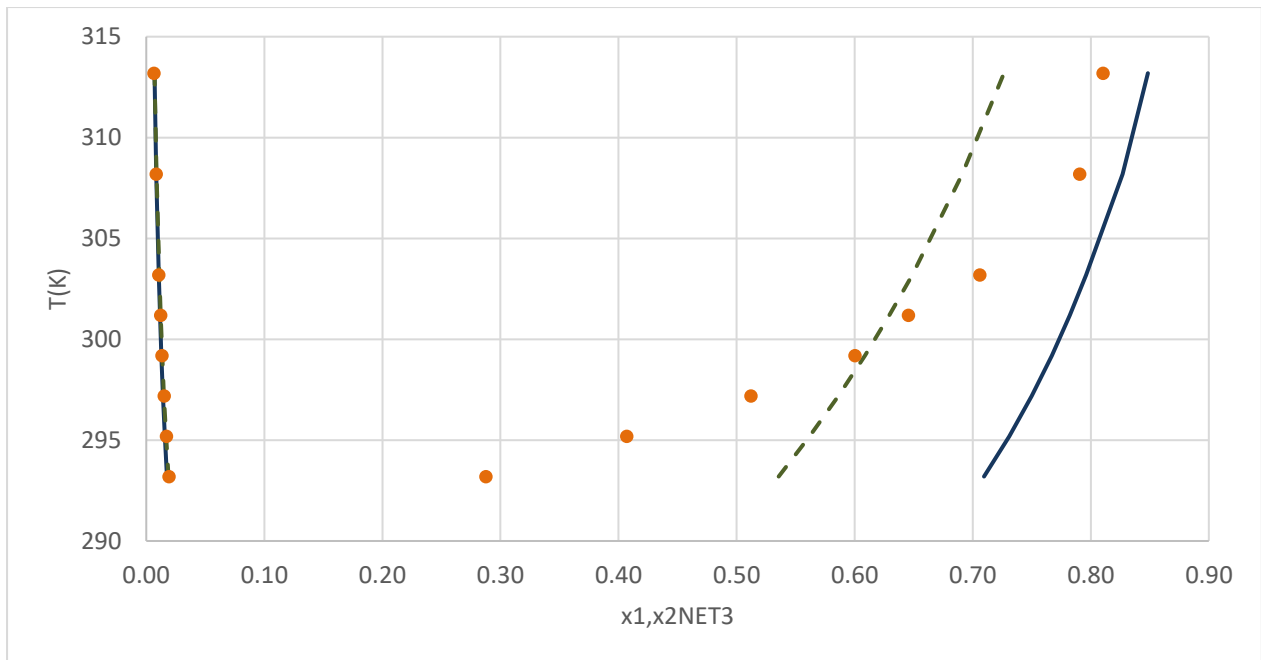
Δυαδικό μείγμα	Πηγή πειραματικών δεδομένων	Είδος δεδομένων	Αλγόριθμος επίλυσης	Παράμετρος Προσαρμογής
HCOOH- NET_3	Joukovsky et al. [13]	Txx	μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων	θερμοκρασιακά εξαρτημένη παράμετρος A_{ij} & A_{ji}
$\text{NET}_3\text{-H}_2\text{O}$	De Santis et al. [14]			

Πίνακας 2-9: Εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας Υγρού-Υγρού που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση και για την προσαρμογή της θερμοκρασιακά ανεξάρτητης παραμέτρου A_{ij} για την εξίσωση UNIQUAC και αποκλίσεις από τις προβλέψεις του μοντέλου με τις παραμέτρους Aspen και τις προσαρμοσμένες παραμέτρους από τα πειραματικά δεδομένα. Η απόκλιση δίνεται από τον τύπο

$$\text{απόκλιση}\% = \% \frac{|\text{πειραματική τιμή} - \text{πρόβλεπόμενη τιμή}|}{\text{πειραματική τιμή}}$$

Δυαδικό Μείγμα	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία (K)	Αρ. σημείων	Aspen Default		Aspen Regressed	
				$\Delta x_1\%$	$\Delta x_2\%$	$\Delta x_1\%$	$\Delta x_2\%$
$\text{NET}_3\text{-H}_2\text{O}$	1.01	293.2-319.1	8	43.0%	5.4%	21.7%	3.1%
HCOOH- NET_3	0.003	298.1	1	2.9%	71.7%	0.001%	0.01%

Για το δυαδικό μείγμα HCOOH- NET_3 παρουσιάζεται μεγάλη απόκλιση στην περιγραφή της φάσης του νερού (72%), και επομένως επιλέγεται η προσαρμογή των παραμέτρων. Δεδομένου ότι διατίθεται ένα μόνο πειραματικό σημείο, επιλέγεται η προσαρμογή της θερμοκρασιακά ανεξάρτητης μεταβλητής B_{ij} . Λόγω των περιορισμένων πειραματικών σημείων για την αξιολόγηση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης του ζεύγους, λαμβάνεται υπόψιν ότι η προσαρμογή ενδέχεται να παρουσιάζει σημαντικές αποκλίσεις από την πραγματικότητα.



Διάγραμμα 2-6: Διάγραμμα φάσεων ισορροπίας υγρού-υγρού για μείγμα τριαιθυλαμίνη-νερό ως προς τριαιθυλαμίνη για πίεση 1.01bar. Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα, με συνεχή γραμμή η πρόβλεψη του μοντέλου UNIQUAC με τις παραμέτρους ASPEN και διακεκομμένη γραμμή η πρόβλεψη του μοντέλου UNIQUAC με τις αρχικές παραμέτρους.

Από το Διάγραμμα 2-6 και τον Πίνακα 2-9 γίνεται εμφανές ότι όσον αφορά την περιγραφή ισορροπίας φάσεων Υγρού-Υγρού του δυαδικού μείγματος $\text{NET}_3\text{-H}_2\text{O}$, το θερμοδυναμικό μοντέλο UNIQUAC με παραμέτρους Aspen περιγράφει με πολύ μεγάλη ακρίβεια την φάση πλούσια σε νερό. Η εικόνα αυτή αντιστρέφεται στην φάση πλούσια σε αμίνη, που παρουσιάζονται σημαντικές αποκλίσεις της τάξης του 72%. Προκειμένου να προσεγγιστεί καλύτερα η συμπεριφορά LCST (Lower Critical Solution Temperature) επιλέγεται να γίνει προσαρμογή της θερμοκρασιακά εξαρτημένης παραμέτρου A_{ij} & A_{ji} σε πειραματικά δεδομένα. Εν τέλει το μοντέλο UNIQUAC με προσαρμοσμένες παραμέτρους περιγράφει με αρκετή ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα κοντά στο εύρος λειτουργίας του δοχείου ισορροπίας Ατμού-Υγρού-Υγρού (300K)

Για τις παραμέτρους του δυαδικού μείγματος $\text{NET}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ δεν διατίθενται πειραματικά δεδομένα. Ωστόσο εισάγονται στο Aspen τα αποτελέσματα ισορροπίας που αναμενόντουσαν κατά Barbera et al. και Schaub et al. και οι παράμετροι B_{ij} , B_{ji} , προσαρμόζονται αναλόγως. [15],[16]

Πίνακας 2-10: Παρουσίαση τελικών θερμοδυναμικών παραμέτρων ανά δυαδικό μείγμα για το θερμοδυναμικό μοντέλο UNIQUAC σε μονάδες θερμοκρασίας C.

Συστατικό i	Συστατικό j	Πηγή παραμέτρων	Aij	Aji	Bij	Bji	Cij
HCOOH	H ₂ O	Aspen LLE-LIT	0.00	0.00	154.96	233.47	0.00
NET ₃	CH ₃ OH	Regressed	0.00	0.00	-565.00	-15.00	0.00
NET ₃	H ₂ O	Regressed	-3.36	-2.28	717.79	679.08	0.00
CH ₃ OH	H ₂ O	Aspen VLE-IG	-1.07	0.64	432.88	-322.13	0.00
HCOOH	NET ₃	Regressed	0.00	0.00	-148.26	-277.52	0.00
HCOOH	CH ₃ OH	εκτίμηση μέσω UNIFAC	0.00	0.00	-342.18	203.68	0.00

2.4. Βιβλιογραφία

- [1] D. P. Tassios, Applied Chemical Engineering Thermodynamics, Springer Berlin, Heidelberg, 15 April 1993, <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-662-01645-9>
- [2] T. Holderbaum & J. Gmehling, PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UIVIFAC, (1991).
- [3] K. Bezanehtak, G. B. Combes, F. Dehghani, N. R. Foster, D. L. J. Tomasko, Chem. Eng. Data, 47, 161-168, (2002)
- [4] H. S. Byun, K. Kim, M. A. McHugh, "Phase Behavior and Modeling of Supercritical Carbon Dioxide-Organic Acid Mixtures" Ind. Eng. Chem. Res., 39, 4580-4587, 2000
- [5] Aspen Physical Property System, aspentech, v11.1
- [6] A. A. Vernon, "An experiment on liquid-vapor equilibrium for a two-component system", J. Chem. Educ., 1939 doi: [10.1021/ed016p20](https://doi.org/10.1021/ed016p20)
- [7] G. Bredig, R. Z. Bayer, "Vapor pressure of the ternary system methyl alcohol + methyl acetate + ethyl acetate", Phys. Chem., Stoechiom. Verwandtschaftsl., 1927, 130, 15 II
- [8] Li, G.; Qiao, Q.; Wang, S.; Song, T. "VLE of Binary System" Huaxue Gongcheng, 21, 72-76, 1993
- [9] I. M. Davletbaeva, A. v. Klinov, A. R. Khairullina, A. v. Malygin, & N. v. Madaminov "Vapor-Liquid Equilibrium in Binary and Ternary Azeotropic Solutions Acetonitrile-Ethanol-Water with the Addition of Amino Esters of Boric Acid. Processes", 10(10). ,(2022) doi: [10.3390/pr10102125](https://doi.org/10.3390/pr10102125)
- [10] Y. Wang, J. Zhao, M. Dai, Wuli, "Vapor-Liquid Equilibrium for Some Polar Aprotic Solvents with Methanol or 1,2-dichloroethane" Huaxue Xuebao, 8, 636-641, 1992
- [11] R. Cigna, G. Luizzo, "Liquid-vapor equilibrium of the triethylamine + water system" Ann. Chim. (Rome), 57, 38, 1967 doi: [Solubility of hydrocarbon in alkanolamine aqueous solution](https://doi.org/10.1007/BF02903400)
- [12] K. Narita M. Sekiya, "Vapor liquid equilibrium for the formic acid + triethylamine system examined by the use of a modified still. formic acid + trialkylamine azeotropes", Chem. Pharm. Bull., 25, 135-40, 1977 doi: [2227-9717/10/10/2125](https://doi.org/10.1248/cpb.25.135)
- [13] N. I. Joukovsky, "Experimental Study of the Theory of Concentrated Solutions. XI. Thermodynamic Properties of Concentrated Solutions of Aliphatic Organic Compounds Containing Nitrogen", Bull. Soc. Chim. Belg., 43, 397, 1934
- [14] De Santis, R. "Phase equilibria of the water + sodium chloride + triethylamine system", J. Chem. Eng. Data, 21, 328-330, 1976

- [15] E. Barbera, F. Mantoan, A. Bertuccio, F. Bezzo, "Hydrogenation to convert CO₂ to C₁ chemicals: Technical comparison of different alternatives by process simulation". Canadian Journal of Chemical Engineering, 98(9), 1893–1906. (2020) doi: [10.1002/cjce.23755](https://doi.org/10.1002/cjce.23755)
- [16] T. Shaub, D. M. Fries, R. Paciello, M. Schafer, S. Rittinger, D. Schneider, United States Patent, Patent no: US 8,791,297 B2, 29 July 2014

3. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται η χημική αντίδραση υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα για παραγωγή φορμικού οξέος. Αρχικά παρουσιάζεται το κινητικό μοντέλο Thomas et al. [1] που χρησιμοποιείται σαν βάση, αλλά και το μοντέλο Barbera et Al.. [2] Στη συνέχεια μελετάται η προσαρμογή των σταθερών του μοντέλου Power Law που πραγματοποιείται για την εισαγωγή της κινητικής σε περιβάλλον Aspen Plus v.11.1.

3.1. Χημική αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ για παραγωγή φορμικού οξέος

Η υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα για παραγωγή φορμικού οξέος είναι μία αντίδραση μη-ευνοϊκή θερμοδυναμικά. Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs είναι μεγαλύτερη του μηδενός ($\Delta G^0 = 32.8 \text{ kJ/mol}$) και συνεπώς η αντίδραση χαρακτηρίζεται ως ενδεργονική και μη-αυθόρμητη. [2],[5]

Προκειμένου η θερμοδυναμική της αντίδρασης να αντιστραφεί χρησιμοποιείται υγρή βάση (όπως τριαμιθουλαμίνη, τριεξουλαμίνη κ.α.), η οποία αντιδρά με το φορμικό οξύ σχηματίζοντας ένα ενδιάμεσο προϊόν. Η εξώθερμη πρωτονίωση της βάσης από το φορμικό οξύ ελευθερώνει αρκετή ενέργεια ώστε η αντίδραση παραγωγής του φορμικού οξέος να γίνει εξεργονική. Συγκεκριμένα υπολογίζεται ότι απαιτείται παροχή ενέργειας 44-50 kJ/mol φορμικού οξέος προκειμένου η αντίδραση να γίνει εξεργονική.

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται μόνο βάση χωρίς παρουσία πολικού διαλύτη, τότε η ενθαλπία που ελευθερώνεται κατά την πρωτονίωση της βάσης είναι πολύ μικρή. Ωστόσο η αντίδραση ευνοείται με την προσθήκη πολικού διαλύτη, δεδομένου ότι το άλας του φορμικού οξέος διαλύεται στην πολική φάση ελευθερώνοντας ενέργεια που ευνοεί την αντίδραση.

Η χημική αντίδραση μετατροπής του CO₂ σε HCOOH πραγματοποιείται σε δύο στάδια: στην μετατροπή των αερίων σε ένα ενδιάμεσο προϊόν φορμικού οξέος-αμίνης και στη διάσπαση, μέσω ήπιας θερμικής επεξεργασίας του ενδιάμεσου προϊόντος, προς σχηματισμό φορμικού οξέος. [4],[8]

Αντίδραση παραγωγής ενδιάμεσου προϊόντος φορμικού οξέος- αμίνης: [7]



Αντίδραση διάσπασης του ενδιάμεσου προϊόντος φορμικού οξέος- αμίνης: [7]



3.2. Κινητικό μοντέλο Thomas et al.

Όπως αναφέρεται προηγουμένως η αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ για παραγωγή φορμικού οξέος πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Ωστόσο λόγω της δυσκολίας να προσδιοριστεί η κινητική για τα δύο στάδια ξεχωριστά, η αντίδραση μελετάται συμβατικά στο σύνολό της κατά Thomas et al.

Συνολική αντίδραση παραγωγής φορμικού οξέος από διοξείδιο του άνθρακα:



Στην μελέτη των Thomas et al. η μετατροπή CO₂ σε φορμικό οξύ πραγματοποιείται παρουσία υγρού καταλυτή ρουθινίου και συγκεκριμένα RuCl(O₂CME)(PMe₃)₄, τριαιθυλαμίνης (υγρή βάση) και μεθανόλης (πολικός διαλύτης).

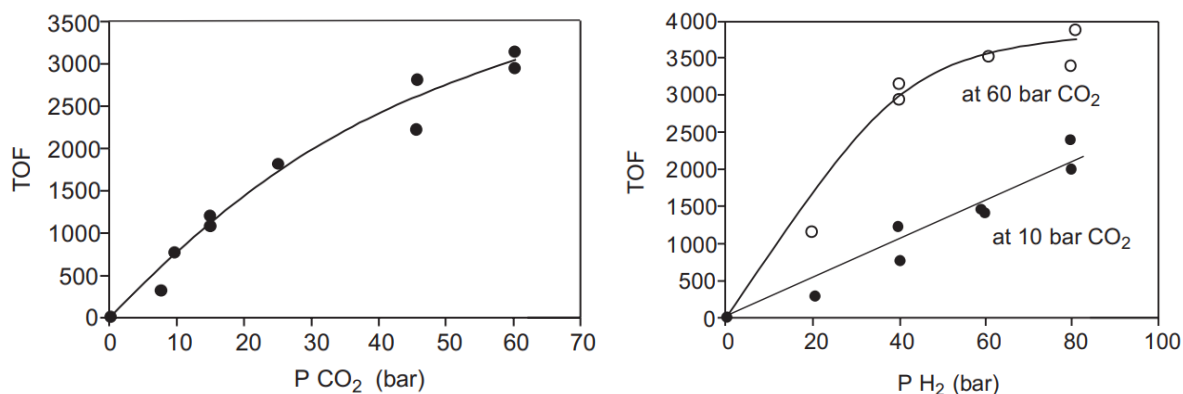
Η αντίδραση μελετήθηκε για διαφορετικά σεντ πιέσεων, που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα συνοπτικά.

Πίνακας 3-1: Εύρος μερικών πιέσεων της μελέτης Thomas et al.

Μερική πίεση H ₂ (bar)	Μερική πίεση CO ₂ (bar)
40	7.5-60.5
20.5-80	10
20-81	60

Μέσα από τα αποτελέσματα Thomas et al. παρατηρείται ότι η συμπεριφορά της κινητικής δεν παραμένει σταθερή για όλο το εύρος των πιέσεων, αλλά εξαρτάται από την μερική πίεση των αέριων αντιδρώντων. Σε χαμηλές μερικές πιέσεις CO₂ ο ρυθμός είναι πρώτης τάξης ως προς H₂ και μηδενικής ως προς CO₂. Ωστόσο σε ταυτόχρονα υψηλές πιέσεις CO₂ και H₂ παρουσιάζεται απόκλιση ως προς το H₂.

Για τα ακόλουθα διαγράμματα ορίζεται το μέγεθος TOF: $\text{TOF} = \frac{d[\text{HCOOH}]}{dt[\text{Ru}_{\text{tot}}]}$



Σχήμα 3-1: Διαγράμματα εξάρτησης του ρυθμού υδρογόνωσης του CO₂ με την μερική πίεση των αέριων αντιδρώντων CO₂, H₂ κατά τη μελέτη Thomas et al. [1]

$$\frac{d[\text{HCOOH}]}{dt} = \frac{k_4 K_2 [\text{CO}_2] [\text{H}_2] \text{Ru}_{\text{tot}}}{1 + K_2 [\text{CO}_2]} \quad 3-4$$

Όπου:

- k_4 , K_2 κινητικές σταθερές
- Ru_{tot} η συγκέντρωση του υγρού καταλύτη
- $[\text{CO}_2]$ η μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα
- $[\text{H}_2]$ η μερική πίεση του υδρογόνου

Οι σταθερές k_4 και K_2 δεν προσδιορίζονται στο άρθρο Thomas et al. [1]

3.3. Κινητικό μοντέλο Barbera et al.

Το κινητικό μοντέλο των Thomas et al. μελετήθηκε από τους Barbera et al. Δεδομένου ότι το μοντέλο Thomas αδυνατεί να περιγράψει την αντίδραση για ταυτόχρονα υψηλές πιέσεις και των δύο αντιδρώντων, προτάθηκε μία τροποποίηση του μοντέλου.

$$\text{TOF} = \frac{k_4 K_2 [\text{CO}_2] [\text{H}_2] \text{Ru}_{\text{tot}}}{1 + K_2 [\text{CO}_2]^n [\text{H}_2]} \quad 3-5$$

Οι σταθερές k_4 , K_2 και n προσαρμόστηκαν στα πειραματικά αποτελέσματα του Thomas μέσω του λογισμικού gPROMS [2]

Αξίζει να σημειωθεί ότι η προσθήκη νερού στον πολικό διαλύτη γενικά επιταχύνει την αντίδραση υδρογόνωσης CO_2 για παραγωγή φορμικού οξέος. Ωστόσο στην μελέτη Thomas et al. δεν εισήχθη, και προτιμήθηκε η χρήση καθαρού διαλύτη μεθανόλης. [1] Αντίθετα στην μελέτη Barbera et al. εισάγεται νερό, λογική που ακολουθήθηκε και στην παρούσα διπλωματική.

3.4. Προσαρμογή του ρυθμού σε μορφή PowerLaw

Η μορφή του ρυθμού κατά Barbera et al. δεν αντιπροσωπεύει κάποια από τις συνήθεις προ-υπάρχουσες μορφές κινητικής του λογισμικού Aspen Plus v.11.1. Για την παρούσα διπλωματική επιλέγεται να πραγματοποιηθεί προσαρμογή του ρυθμού Barbera et al. σε μορφή Power Law όπως αυτή περιλαμβάνεται στο λογισμικό Aspen Plus v.11.1.

Μορφή της κινητικής εξίσωσης PowerLaw

$$R = k e^{\frac{E_a}{RT}} P_{H_2}^a P_{CO_2}^b$$

3-6

Όπου:

- k κινητική σταθερά $\left(\frac{\text{kmol bar}^2}{\text{m}^3 \text{ h}}\right)$
- E_a ενέργεια ενεργοποίησης $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$
- R η παγκόσμια σταθερά των αερίων
- T η θερμοκρασία της αντίδρασης

Έτσι με βάση την κινητική Barbera υπολογίζεται ο ρυθμός της αντίδρασης για μεγάλο εύρος μερικών πιέσεων (data generation), και κατόπιν πραγματοποιείται προσαρμογή της εξίσωσης PowerLaw στα δεδομένα αυτά. Η προσαρμογή πραγματοποιείται για:

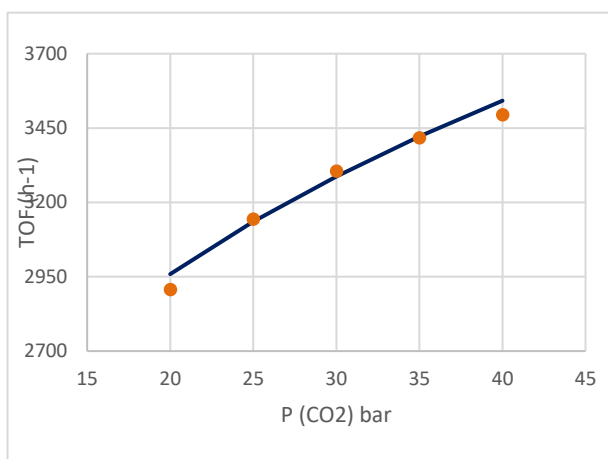
- την ενέργεια ενεργοποίησης E_a
- της κινητική σταθεράς k ,
- τους εκθέτες των αντιδρώντων α, β

Προκειμένου να επιτευχθεί μεγαλύτερη απόδοση επιλέγεται ο αντιδραστήρας να λειτουργεί στην υψηλή πίεση των 105bar, με μερική πίεση CO_2 25bar και H_2 80bar. Επομένως δεδομένου ότι η κινητική παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά για τα διαφορετικά εύρη πιέσεων, επιλέγεται να γίνει προσαρμογή της κινητικής μορφής Power Law σε εύρος κοντινό με τις συνθήκες του αντιδραστήρα.

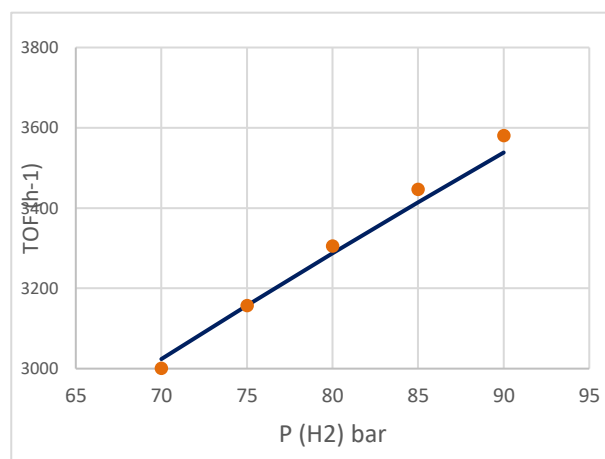
Πίνακας 3-2: Μερικές πιέσεις CO_2 και H_2 , αριθμός δεδομένων που χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή της κινητικής Barbera et al σε μορφή Power Law, και αποκλίσεις του προσαρμοσμένου ρυθμού από τον ρυθμό κατά Barbera et al. Η απόκλιση δίνεται από την σχέση $\text{απόκλιση}\% = \% \frac{|\text{ρυθμός Power Law} - \text{ρυθμός κατά Barbera et al}|}{\text{ρυθμός κατά Barbera et al}}$.

H_2 (bar)	CO_2 (bar)	Αρ. Δεδομένων	Απόκλιση
75	20-40	5	1%
80	20-40	5	1%
85	20-41	5	1%
70-90	20	5	3%
70-90	25	5	2%
70-90	30	5	1%

Στο **Διάγραμμα 3-1** και **Διάγραμμα 3-2**: παρουσιάζονται ενδεικτικά διαγράμματα TOF συναρτήσει μερικής πίεσης H_2 και CO_2 .



Διάγραμμα 3-1: Διάγραμμα TOF συναρτήσει της μερικής πίεσης του CO₂ για σταθερή μερική πίεση H₂ ίση με 80bar; με σημεία φαίνονται τα αποτελέσματα της κινητικής Barbera et al. που χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή, και με γραμμή τα αποτελέσματα της κινητικής Power Law.

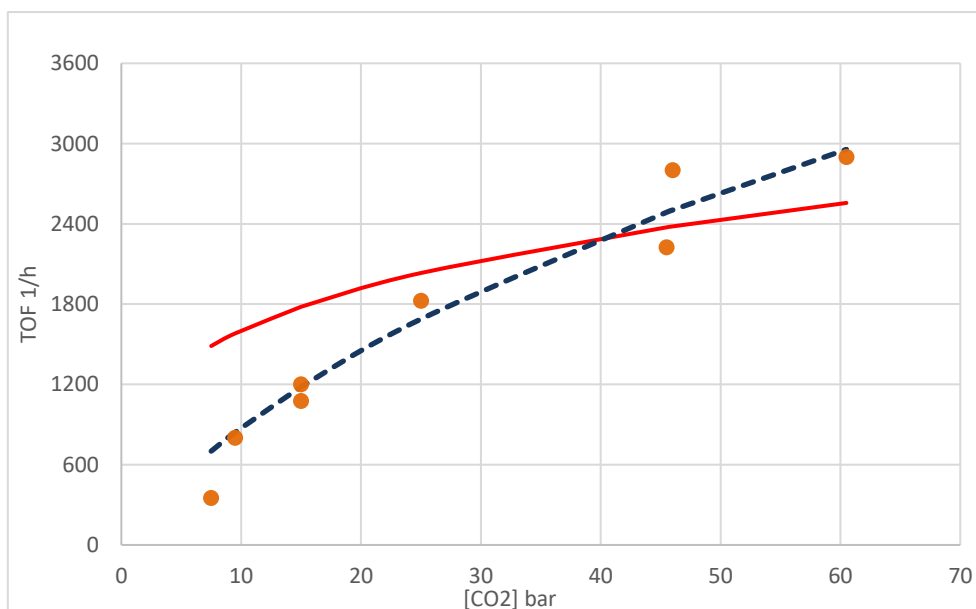


Διάγραμμα 3-2: Διάγραμμα TOF συναρτήσει της μερικής πίεσης του H₂ για σταθερή μερική πίεση CO₂ ίση με 30bar; με σημεία φαίνονται τα αποτελέσματα της κινητικής Barbera et al. που χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή, και με γραμμή τα αποτελέσματα της κινητικής Power Law

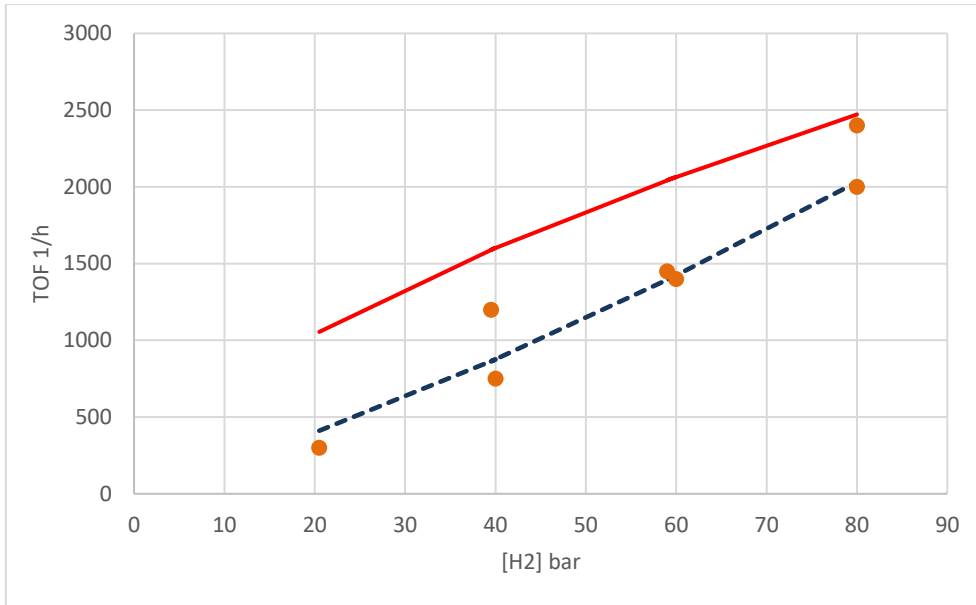
Πίνακας 3-3: Τιμές των παραμέτρων της κινητικής στη μορφή Power Law.

E_a ($\frac{kJ}{mol}$)	k ($\frac{kmol\ bar^2}{m^3\ h}$)	α	β
37.67	10,536.93	0.63	0.26

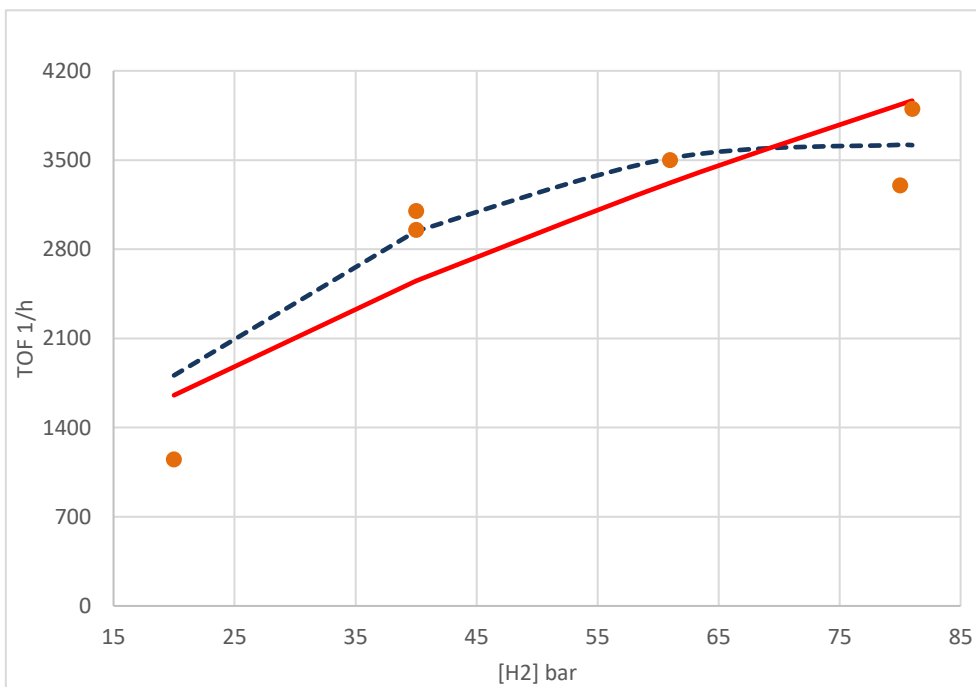
Τέλος συγκρίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα κατά Thomas et al με τον ρυθμό που προκύπτει μέσω της προσαρμοσμένης κινητικής Power Law.



Διάγραμμα 3-3: Διάγραμμα TOF συναρτήσει της μερικής πίεσης του CO₂ για σταθερή μερική πίεση H₂ ίση με 40bar όπου. Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα Thomas, με γραμμή τα αποτελέσματα της προσαρμοσμένης εξίσωσης Power Law και με διακεκομμένη γραμμή τα αποτελέσματα της κινητικής Barbera et al..



Διάγραμμα 3-4: Διάγραμμα TOF συναρτήσει της μερικής πίεσης του H₂ για σταθερή μερική πίεση CO₂ ίση με 10bar. Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα κατά Thomas, με γραμμή τα αποτελέσματα της προσαρμοσμένης εξίσωσης Power Law και με διακεκομμένη γραμμή τα αποτελέσματα της κινητικής Barbera et al.



Διάγραμμα 3-5: Διάγραμμα TOF συναρτήσει της μερικής πίεσης του H₂ για σταθερή μερική πίεση CO₂ ίση με 60bar όπου Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα κατά Thomas, με γραμμή τα αποτελέσματα της προσαρμοσμένης εξίσωσης Power Law και με διακεκομμένη γραμμή τα αποτελέσματα της κινητικής Barbera et al.

Τα αποτελέσματα και τα σφάλματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 3-4.

Πίνακας 3-4: Μερικές πιέσεις CO₂ και H₂, αριθμός πειραματικών σημείων από τη μελέτη Thomas et al, και αποκλίσεις του προσαρμοσμένου ρυθμού από τις πειραματικές αυτές τιμές Σφάλμα% =% $\frac{|\text{ρυθμός Power Law} - \text{ρυθμός αναφοράς}|}{\text{ρυθμός αναφοράς}}$.

H2 (bar)	CO2 (bar)	Αρ. Δεδομένων	Απόκλιση κατά Barbera	Απόκλιση κατά Thomas
40	7.5-60.5	9	40%	67%
10	20.5-80	7	66%	73%
60	20-60	6	10%	17%

3.5. Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η προσαρμογή της Power Law στην κινητική κατά Barbera et al. πραγματοποιείται με μεγάλη ακρίβεια στο επιθυμητό εύρος πιέσεων (P_{H_2} :70-90bar , P_{CO_2} :20-40bar), με αποκλίσεις μικρότερες από 3% σε όλες τις περιπτώσεις (Πίνακας 3-2). Για χαμηλές πιέσεις H₂ ή/και CO₂ οι αποκλίσεις μεταξύ της κινητικής Barbera και Power Law είναι σημαντικές και γενικά αυξάνονται με την μείωση των μερικών πιέσεων.

Παρόμοια είναι και η εικόνα για τις αποκλίσεις μεταξύ της κινητικής Power Law και των πειραματικών δεδομένων Thomas. Η περιγραφή επιτυγχάνεται ικανοποιητικά κοντά στο εύρος πιέσεων που προσαρμόστηκε η κινητική Power Law (σφάλματα 5-15%), ενώ οι αποκλίσεις αυξάνονται με την μείωση των μερικών πιέσεων. Οι μεγαλύτερες αποκλίσεις παρατηρούνται για χαμηλή πίεση CO₂ (10bar), με μέσο σφάλμα απόκλισης 73%. Η περιγραφή της Power Law βελτιώνεται για αύξηση της μερικής πίεσης CO₂ (60bar) με μέσο σφάλμα 17%, και σφάλματα 0-10% για ταυτόχρονα υψηλή πίεση H₂ (60-80bar). Βέβαια, σημειώνεται ότι εξαρχής και η κινητική Barbera αδυνατεί να περιγράψει με μεγάλη ακρίβεια όλο το εύρος πιέσεων, με αποκλίσεις από τα πειραματικά σημεία Thomas et al. 100%, 57% και 37% για χαμηλές πιέσεις H₂ και CO₂.

Εν τέλει, δεδομένου ότι ο αντιδραστήρας της προσομοίωσης λειτουργεί σε σταθερή πίεση, και η προσαρμοσμένη κινητική Power Law παρουσιάζει μικρές αποκλίσεις όταν προσαρμόζεται σε κοντινό εύρος πιέσεων, η προσαρμογή θεωρείται επιτυχής και χρησιμοποιείται για την προσομοίωση του αντιδραστήρα.

3.6. Βιβλιογραφία

- [1] C. A. Thomas, R. J. Bonilla, Y. Huang, & P. G. Jessop, “Hydrogenation of carbon dioxide catalyzed by ruthenium trimethylphosphine complexes-Effect of gas pressure and additives on rate in the liquid phase”, *Can. J. Chem.* Vol. 79 (2001) doi: [10.1139/cjc-79-5/6-719](https://doi.org/10.1139/cjc-79-5/6-719)
- [2] E. Barbera, F. Mantoan, A. Bertuccio, F. Bezzo, “Hydrogenation to convert CO₂ to C₁ chemicals: Technical comparison of different alternatives by process simulation”. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(9), 1893–1906. (2020) doi: [10.1002/cjce.23755](https://doi.org/10.1002/cjce.23755)
- [3] Behr, A., & Nowakowski, K. “Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid. In *Advances in Inorganic Chemistry*” Academic Press Inc. (Vol. 66, pp. 223–258), (2014). doi: [10.1016/B978-0-12-420221-4.00007-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-420221-4.00007-X)
- [4] T. Schaub & R. A. Paciello, “A process for the synthesis of formic acid by CO₂ hydrogenation: Thermodynamic aspects and the role of CO₂”. *Angewandte Chemie - International Edition* (Vol. 50, Issue 32, pp. 7278–7282) (2011). doi: [10.1002/anie.201101292](https://doi.org/10.1002/anie.201101292)
- [5] B. Fabrizio, D. E. Barbera, F. Mantoan, DESIGN AND SIMULATION OF HYDROGENATION PROCESSES FOR CO₂ CONVERSION TO C-1 CHEMICALS, (2019)
- [6] T. O. Bello, A. E. Bresciani, C. A. O. Nascimento, & R. M. B. Alves “Thermodynamic analysis of carbon dioxide hydrogenation to formic acid and methanol”, *Chemical Engineering Science*, 242. (2021), doi: [10.1016/j.ces.2021.116731](https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116731)
- [7] P. G. Jessop, T. Ikariya, & R. Noyori, “Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide” In *Chemical Reviews* (Vol. 95, Issue 2). doi: [sharingguidelines](https://doi.org/sharingguidelines)
- [8] M. Aresta, , & A. Dibenedetto, “Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: Opportunities and challenges”, *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions* (Issue 28, pp. 2975–2992) (2007). doi: [10.1039/b700658f](https://doi.org/10.1039/b700658f)

θερμοκρασία 50°C. Ακολούθως τα ρεύματα εξόδου από τους αεροσυμπιεστές (CO₂,IN και H₂,IN) τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα συνεχούς ανάδευσης (CSTR) μαζί με το ρεύμα ανακύκλωσης (REC,IN) προς παραγωγή φορμικού οξέος. Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα (R,OUT) εισέρχεται σε βαλβίδα ελέγχου και κατόπιν οδηγείται σε δοχείο διαχωρισμού (FLASH,1) για την ανάκτηση και ανακύκλωση των αερίων που δεν αντέδρασαν. Από το ρεύμα κορυφής του 1^{ου} δοχείου διαχωρισμού (UNR,1), , απομακρύνεται το 5% των αερίων (purge) με σκοπό την αποφυγή συσσώρευσης μάζας στον αντιδραστήρα CSTR και ακολούθως συμπιέζεται στα 105bar με τον αεροσυμπιεστή COMP,1 και ψύχεται σε θερμοκρασία 50°C στον εναλλάκτη COOL,1 ώστε να ανακυκλωθεί στον αντιδραστήρα (ρεύμα REC,IN). Όσον αφορά το ρεύμα εξόδου του πυθμένα του 1^{ου} δοχείου διαχωρισμού (PROD,1) τροφοδοτείται σε βαλβίδα εκτόνωσης (VALVE,1) για εκτόνωση σε ατμοσφαιρική πίεση και αναμιγνύεται με το ρεύμα των υγρών (LIQ,5) .

Το φρέσκο ρεύμα των υγρών (LIQ,1) που περιλαμβάνει την βάση αμίνης, και τον πολικό διαλύτη μεθανόλη-νερό αναμιγνύεται με το ρεύμα ανακύκλωσης των διαλυτών και ακολουθεί τα ίδια στάδια με το ρεύμα των αερίων· τροφοδοτείται σε συμπιεστή για συμπίεση στα 105bar μέσω αντλίας (PUMP,1) και κατόπιν εισέρχεται σε εναλλάκτη θερμότητας (HEAT,1) για θέρμανση έως 50°C, προσομοιώνοντας έτσι την προετοιμασία για την τροφοδοσία στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια το ρεύμα εξόδου από τον εναλλάκτη θερμότητας (LIQ,4) εκτονώνεται με βαλβίδα (VALVE,2) σε ατμοσφαιρική πίεση και αναμιγνύεται με το ρεύμα PROD,2 που περιέχει το προϊόν φορμικού οξέος .

Μετά την ανάμειξη των δύο ρευμάτων PROD,2 και LIQ,4 στο ρεύμα MIXT,1 δημιουργείται τριφασικό μείγμα ατμού-υγρού-υγρού· μία αέρια φάση που περιλαμβάνει τα αέρια αντιδρώντα που δεν ανακυκλώθηκαν, μία ελαφριά υγρή φάση που περιλαμβάνει την αμίνη και μία βαριά πολική φάση που περιλαμβάνει τον πολικό διαλύτη μεθανόλη-νερό και το προϊόν φορμικού οξέος. Έτσι το ρεύμα MIXT,1 τροφοδοτείται στο 2^ο δοχείο διαχωρισμού (FLASH,2,) με 3 ρεύματα εξόδου: της αέρια φάσης (UNR,2) που απομακρύνεται, της φάση της αμίνης (AMINE), και της φάση που περιλαμβάνει το προϊόν (HEAVY). Το ρεύμα HEAVY τροφοδοτείται ακολούθως στην 1^η αποστακτική στήλη (DIST,1) για απομάκρυνση του διαλύτη μεθανόλης. Εν τέλει η μεθανόλη παραλαμβάνεται στο ρεύμα κορυφής (TOP,1) ενώ το ρεύμα πυθμένα (BOT,1) περιλαμβάνει το προϊόν του φορμικού οξέος και τροφοδοτείται στη δεύτερη αποστακτική στήλη (DIST,2) με σκοπό να φτάσει καθαρότητα ~89%. Το ρεύμα κορυφής της 2^{ης} αποστακτικής στήλης (DIST,2) περιλαμβάνει το τελικό προϊόν φορμικού οξέος καθαρότητας 89% ενώ ρεύμα πυθμένα της 2^{ης} αποστακτικής στήλης (BOT,2) που περιλαμβάνει κυρίως αμίνη και νερό αναμιγνύεται με το ρεύμα κορυφής της αποστακτικής στήλης 1 (TOP,1) που περιλαμβάνει μεθανόλη, με σκοπό να ανακυκλωθεί.

Σημειώνεται ότι λόγω δυσκολίας σύγκλισης του λογισμικού με την ανακύκλωση των διαλυτών, δεν πραγματοποιείται η ανακύκλωση διαλυτών στο λογισμικό. Συγκεκριμένα το ρεύμα ανακύκλωσης των διαλυτών (MIXT,3) τροφοδοτείται σε μοντέλο shortcut (SEP,1) το

οποίο διαχωρίζει την ποσότητα φορμικού οξέος που παρασύρεται μαζί με τους διαλύτες, η οποία ανακυκλώνεται στην διεργασία ενώ οι διαλύτες απομακρύνονται στο ρεύμα LIQ,1.

4.1. Προετοιμασία των ρευμάτων τροφοδοσίας

Η τροφοδοσία των αερίων δίνεται σε δύο ξεχωριστά ρεύματα, σε συνθήκες περιβάλλοντος (25°C, 1bar). Η προετοιμασία των αερίων για την τροφοδοσία στον αντιδραστήρα πραγματοποιείται με πολυβάθμιους αεροσυμπιεστές με ενδιάμεση ψύξη για αποφυγή υπέρλογης αύξησης της θερμοκρασίας.

Για την λειτουργία των πολυβαθμιων αεροσυμπιεστών επιλέγεται σταθερός λόγος πιέσεων και ενδιάμεση ψύξη στους 50°C (θερμοκρασία του αντιδραστήρα). Ο ισεντροπικός βαθμός απόδοσης ορίζεται στο 75%, και επιλέγεται κατάλληλος αριθμός σταδίων, ώστε η θερμοκρασία εξόδου από κάθε στάδιο συμπίεσης να είναι μικρότερη από 160°C.

Πίνακας 4-1: Πίεση, θερμοκρασία εξόδου από κάθε στάδιο του αεροσυμπιεστή για το αέριο διοξείδιο του άνθρακα και λόγος πιέσεων.

Λόγος πιέσεων		2.53
COMP,CO2		
Στάδιο	P (bar)	T [C]
Είσοδος	1.01	25.00
1	2.56	111.81
2	6.49	141.40
3	16.41	142.17
4	41.51	143.79
5	105.02	145.06

Πίνακας 4-2: Πίεση, θερμοκρασία εξόδου από κάθε στάδιο του αεροσυμπιεστή για το αέριο υδρογόνο και λόγος πιέσεων.

Λόγος πιέσεων		2.17
COMP,H2		
Στάδιο	P (bar)	Τεξ [C]
Είσοδος	1.01	25.00
1	2.20	123.86
2	4.76	156.73
3	10.31	156.77
4	22.35	156.99
5	48.45	157.10
6	105.00	157.56

Το ρεύμα των υγρών υπάγεται στην ίδια διαδικασία προετοιμασίας: εισέρχεται σε αντλία για αύξηση της πίεσης στα 105bar και κατόπιν σε εναλλάκτη θερμότητας στη θερμοκρασία της αντίδρασης, 50°C. Η αντλία λειτουργεί με ισεντροπική απόδοση 75%.

Πίνακας 4-3: Δεδομένα για τον εξοπλισμό της προετοιμασίας της υγρής τροφοδοσίας, αντλία PUMP,1 εναλλάκτης θερμότητας HEAT,1.

Αντλία PUMP,1	
Θερμοκρασία εισόδου [C]	22
Θερμοκρασία εξόδου [C]	27
Πίεση εισόδου [bar]	1
Βαθμός ισεντροπικής απόδοσης	0.75
Πίεση εξόδου [bar]	105
Εναλλάκτης θερμότητας HEAT,1	
Θερμοκρασία εισόδου [C]	27
Θερμοκρασία εξόδου [C]	50
Πίεση λειτουργίας [bar]	105
Είδος θερμαντικού	steam@100psi

4.2. Αντιδραστήρας

Ο αντιδραστήρας που επιλέγεται για την απλοποίηση των υπολογισμών, είναι συνεχούς ανάδευσης CSTR. Όπως προαναφέρθηκε στο [Κεφάλαιο 4](#), ο αντιδραστήρας προσομοιώνεται παρουσία μόνο των αντιδρώντων αερίων CO₂ και H₂. Για την θερμοδυναμική περιγραφή του αντιδραστήρα επιλέγεται το θερμοδυναμικό μοντέλο PSRK, όπως παρουσιάζεται στο [Κεφάλαιο 2.1](#).

Αρχικά έγινε η προσομοίωση του αντιδραστήρα χωρίς ανακύκλωση, προκειμένου να προσδιορισθούν οι λειτουργικές λεπτομέρειες. Ορίσθηκαν λοιπόν οι συνθήκες λειτουργίας: πίεση 105bar, θερμοκρασία 50°C και χρόνος παραμονής 2 ώρες. Σε δεύτερο στάδιο της προσομοίωσης, μαζί με την καθαρή τροφοδοσία των αερίων εισάγεται και το ρεύμα ανακύκλωσης (REC,IN) με μοριακή σύσταση 42% CO₂, 46% φορμικό οξύ και 12% υδρογόνο. Μετατροπή του αντιδραστήρα σε CO₂ ανέρχεται στο 11.6% και ο όγκος στα 55m³.

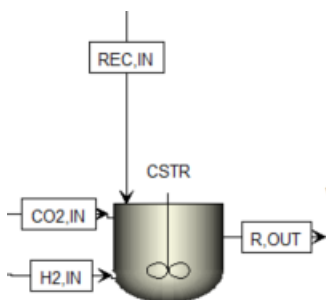
Μετατροπή του CO₂

$$\% \text{μετατροπή}_{\text{CO}_2} = \% \frac{[\text{CO}_{2\text{in}}] - [\text{CO}_{2\text{out}}]}{[\text{CO}_{2\text{in}}]} \quad 4-1$$

Πίνακας 4-4: Δεδομένα για τον αντιδραστήρα.

Ατιδραστήρας CSTR	
Θερμοκρασία λειτουργίας [°C]	50
Πίεση λειτουργίας [bar]	105
Χρόνος παραμονής [h]	2
Όγκος αντιδραστήρα [m ³]	55.09
Όγκος αερίων [m ³]	52.35
Όγκος υγρών [m ³]	2.74

Όπως αναμενόταν ο κύριος όγκος του αντιδραστήρα καταλαμβάνεται από τα αέρια, σε ποσοστό 95%, ενώ ένα μικρό ποσοστό καταλαμβάνεται από το φορμικό οξύ που παρασύρεται στο ρεύμα ανακύκλωσης.



Σχήμα 4-2: Διάγραμμα ροής που περιλαμβάνει τον αντιδραστήρα στο περιβάλλον Aspen Plus.

4.3. Τμήμα ανακύκλωσης του αντιδραστήρα

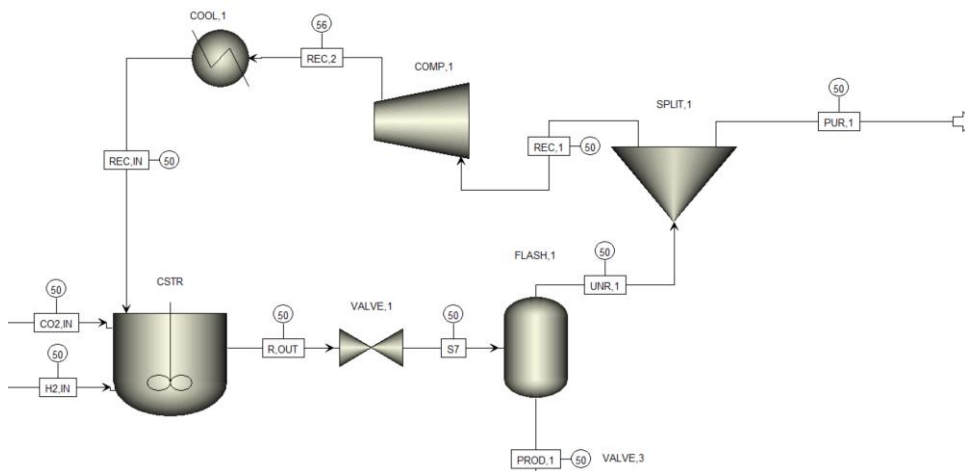
Αμέσως μετά τον αντιδραστήρα, το ρεύμα του προϊόντος, R,OUT εκτονώνεται στα 100bar και τροφοδοτείται στο 1^ο δοχείο διαχωρισμού (FLASH,1). Το δοχείο διαχωρισμού FLASH,1 λειτουργεί σε πίεση 100bar και θερμοκρασία 50°C και διαχωρίζει τα αέρια που δεν αντέδρασαν στον αντιδραστήρα CSTR, (UNR,1) από το υγρό προϊόν φορμικού οξέος (PROD,1) που ανακτάται στον πυθμένα του δοχείου. Η ανάκτηση των αερίων είναι αρκετά υψηλή: 99% για το H₂, και 94% για το CO₂ ενώ μία ποσότητα 3% φορμικού οξέος παρασύρεται με την αέρια φάση.

Από το ρεύμα των αερίων UNR,1 απομακρύνεται (purge) ένα ποσοστό 5% (PUR,1) για αποφυγή συσσώρευσης μάζας στον αντιδραστήρα. Το κύριο ρεύμα (REC,1) εισέρχεται σε αεροσυμπιεστή με ισεντροπικό βαθμό απόδοσης 75%, για αύξηση της πίεσης στα 105bar και κατόπιν σε εναλλάκτη θερμότητας (COOL,1) για ψύξη στους 50°C.

Πίνακας 4-5: Δεδομένα για τον εξοπλισμό της προετοιμασίας του ρεύματος ανακύκλωσης στον αντιδραστήρα, δοχείο διαχωρισμού FLASH,1, αεροσυμπιεστής COMP,1 και εναλλάκτης θερμότητας COOL,1.

1ο δοχείο διαχωρισμού FLASH,1	
Θερμοκρασία λειτουργίας [C]	50
Πίεση λειτουργίας [C]	105
Αεροσυμπιεστής	
Θερμοκρασία εισόδου [C]	50
Θερμοκρασία εξόδου [C]	56
Πίεση εισόδου [bar]	100
Πίεση εξόδου [bar]	105
Βαθμός ισεντροπικής απόδοσης	0.75
2ος εναλλάκτης θερμότητας COOL,1	
Θερμοκρασία εισόδου [C]	56
Θερμοκρασία εξόδου [C]	50

Πίεση λειτουργίας [bar]	105
Είδος ψυκτικού	Νερό ψύξης



Σχήμα 4-3: Διάγραμμα ροής του τμήματος ανακύκλωσης αερίων στον αντιδραστήρα, σε περιβάλλον Aspen Plus.

4.4. Τμήμα διαχωρισμών

Όπως αναφέρθηκε για λόγους διευκόλυνσης της διεργασίας επιλέχθηκε τα υγρά συστατικά να μην εισαχθούν στον αντιδραστήρα. Επομένως μετά το 1^ο δοχείο διαχωρισμού (FLASH,1) το ρεύμα PROD,1 που περιλαμβάνει κατά 94% το προϊόν του φορμικού οξέος, εκτονώνεται σε ατμοσφαιρική πίεση (1 bar). Παρομοίως και το ρεύμα των υγρών (LIQ,4) εκτονώνεται σε ατμοσφαιρική πίεση με βαλβίδας εκτόνωσης. Τα δύο αυτά ρεύματα αναμειγνύονται (MIXT,1) με σκοπό να προσομοιωθούν ρεαλιστικά οι διεργασίες διαχωρισμού

4.4.1. 2^ο δοχείο διαχωρισμού (FLASH,2)

Το ρεύμα MIXT,1 που περιλαμβάνει κατά κύριο λόγο το υγρό προϊόν φορμικού οξέος και τα υγρά συστατικά αμίνη και μεθανόλη νερό χαρακτηρίζεται από δημιουργία τριφασικής ισορροπίας Ατμού-Υγρού-Υγρού (VLE). Όπως προαναφέρθηκε στο [Κεφάλαιο 4.3](#) η αέρια φάση αποτελείται από τα αέρια που δεν αντέδρασαν και δεν ανακτήθηκαν στο 1^ο δοχείο διαχωρισμού (FLASH,1), η ελαφριά υγρή φάση σχηματίζεται από την βάση αμίνης, ενώ ο πολικός διαλύτης μεθανόλης-νερό μαζί με το φορμικό οξύ, αποτελούν την βαριά υγρή φάση.

Το 2^ο δοχείο διαχωρισμού περιγράφεται με την θερμοδυναμική εξίσωση UNIQUAC με παραμέτρους που έχουν προσαρμοσθεί όπως περιγράφεται αναλυτικά στο [Κεφάλαιο 2.3](#).

Έτσι το ρεύμα MIXT,1 εισάγεται στο 2^ο δοχείο διαχωρισμού, ένα δοχείο 3-FLASH, που απαρτίζεται από 3 εξόδους. Από την κορυφή του δοχείου απομακρύνονται τα αέρια CO₂ και H₂ σε ποσοστό 95% και 99%. Στο μεσαίο ρεύμα απομακρύνεται η αμίνη σε ποσοστό 80%, και παράλληλα παρασύρονται: μία ποσότητα φορμικού οξέος (10%), μεθανόλης (7%) αερίων (20% CO₂). Στην βαριά πολική φάση ανακτάται 93% της μεθανόλης, 98% του νερού και 90%

του φορμικού οξέος. Η ανάκτηση σε φορμικό οξύ είναι χαμηλή, και ένα σημαντικό κομμάτι απομακρύνεται μαζί με την αμίνη. Ωστόσο τα δεδομένα αυτά έχουν προσαρμοσθεί κατά Barbera et al. οπότε θεωρούνται έως έγκυρα. Θα ήταν ενδιαφέρον να πραγματοποιηθεί εκτενέστερη μελέτη σε σχέση με την τριφασική αυτή ισορροπία.

Εν τέλει το ρεύμα της αμίνης (AMINE) καθαρότητας 89.5% μπορεί να ανακυκλωθεί στην διεργασία, ενώ το ρεύμα του πυθμένα του δοχείου διαχωρισμού (HEAVY) καθαρότητας 25% ως προς φορμικό οξύ, τροφοδοτείται σε αποστακτική στήλη για περαιτέρω καθαρισμό.

Πίνακας 4-6: Δεδομένα για τον το δεύτερο δοχείου διαχωρισμού FLASH,2.

2ο δοχείο διαχωρισμού FLASH,2	
Θερμοκρασία λειτουργίας [C]	50
Πίεση λειτουργίας [bar]	1

4.4.2. 1^η αποστακτική στήλη (DIST,1)

Το ρεύμα εξόδου πυθμένα από το 2^ο δοχείο διαχωρισμού (FLASH,2) αποτελείται κατά 57% από μεθανόλη. Επομένως επιλέγεται να ανακτηθεί και να ανακυκλωθεί ο διαλύτης της μεθανόλης. Έτσι λοιπόν εισάγεται στην αποστακτική στήλη DIST,1 που λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία πυθμένα και κορυφής 113°C και 16°C αντίστοιχα. Η αποστακτική στήλη περιγράφεται στην προσομοίωση με το προσαρμοσμένο σε πειραματικά δεδομένα θερμοδυναμικό μοντέλο NRTL-HOC όπως παρουσιάζεται στο [Κεφάλαιο 2.2](#).

Εν τέλει από την αποστακτική στήλη ανακτάται στο ρεύμα κορυφής (TOP,1) 99% της μεθανόλης, ενώ μαζί παρασύρεται μία μικρή ποσότητα του νερού (18%) και φορμικού οξέος (1.8%). Στο ρεύμα του πυθμένα (BOT,1) παραμένει φορμικό οξύ καθαρότητας 57.8% που περιλαμβάνει αμίνη και νερό κατά 36.6% και 0.04% αντίστοιχα. Δεδομένου ότι στόχος της διεργασίας είναι παραγωγή φορμικού οξέος καθαρότητας 89% το ρεύμα προϊόντος του πυθμένα (BOT,1) εισάγεται σε δεύτερη αποστακτική στήλη, για περαιτέρω καθαρισμό.

Πίνακας 4-7: Δεδομένα για την 1^η αποστακτική στήλη DIST,1.

1η αποστακτική στήλη DIST,1	
Αριθμός δίσκων	8
Δίσκος τροφοδοσίας	3
Πίεση λειτουργίας [bar]	1
Είδος συμπυκνωτήρα	Ολικός
Είδος αναβραστήρα	Kettle
Λόγος αναρροής	1.05
Λόγος αποστάγματος προς τροφοδοσία	0.69
Θερμοκρασία συμπυκνωτήρα [C]	16
Θερμοκρασία αναβραστήρα [C]	113

Θερμικό φορτίο αναβραστήρα [kW]	1,189
Θερμικό φορτίο συμπυκνωτήρα [kW]	1,076

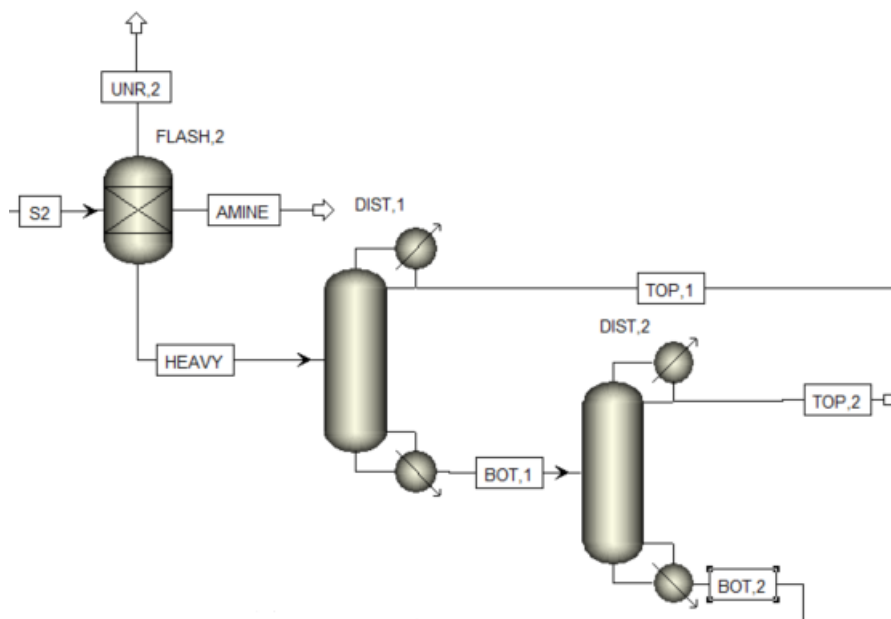
4.4.3. 2^η αποστακτική στήλη

Το ρεύμα πυθμένα της 1^{ης} αποστακτικής στήλης (BOT,1) εισάγεται στην αποστακτική στήλη DIST,2, με σκοπό να ανακτηθεί φορμικό οξύ καθαρότητας 89%. Η στήλη λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση με θερμοκρασία πυθμένα 192°C και κορυφής 101°C. Για την περιγραφή της στήλης στην προσομοίωση χρησιμοποιείται το κατάλληλα προσαρμοσμένο θερμοδυναμικό μοντέλο NRTL-HOC, όπως παρουσιάζεται στο [Κεφάλαιο 2.2](#).

Εν τέλει απομακρύνεται 100% της αμίνης στο ρεύμα του πυθμένα (BOT,2) παρασύροντας 17% προϊόν φορμικού οξέος. Ωστόσο το ρεύμα αυτό ανακυκλώνεται, επομένως το φορμικό οξύ επανεισέρχεται στην διεργασία. Το ρεύμα κορυφής της αποστακτικής (TOP,2) αποτελεί το τελικό ρεύμα προϊόντος φορμικού οξέος, καθαρότητας 89.6%.

Πίνακας 4-8: Δεδομένα για την 2η αποστακτική στήλη DIST,2.

2η αποστακτική στήλη DIST,1	
Αριθμός δίσκων	7
Δίσκος τροφοδοσίας	5
Πίεση λειτουργίας [bar]	1
Είδος συμπυκνωτήρα	Ολικός
Είδος αναβραστήρα	Kettle
Λόγος αναρροής	0.55
Λόγος αποστάγματος προς τροφοδοσία	0.7
Θερμοκρασία συμπυκνωτήρα [C]	101
Θερμοκρασία αναβραστήρα [C]	192
Θερμικό φορτίο αναβραστήρα [kW]	197
Θερμικό φορτίο συμπυκνωτήρα [kW]	229



Σχήμα 4-4: Διάγραμμα ροής του τμήματος διαχωρισμού σε περιβάλλον Aspen Plus.

4.5. Συμπεράσματα

Ο αντιδραστήρας λειτουργεί με μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα ίση με 11.6% και όγκο 56m³. Στην διεργασία χρησιμοποιούνται 0.73tn/h CO₂ κάθε ώρα, για παραγωγή 0.7tn/h φορμικού οξέος στην έξοδο του αντιδραστήρα CSTR. Με τις διεργασίες διαχωρισμού που περιεγράφηκαν νωρίτερα, ανακτάται το 85% του φορμικού οξέος, με καθαρότητα 89.6%. Η τελική ροή του προϊόντος στην έξοδο της διεργασίας είναι 0.6tn/h.

5. ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

5.1. Αντιδραστήρας

Σημαντικό κομμάτι για την μελέτη της διεργασίας είναι να εξεταστεί η επίδραση ορισμένων παραμέτρων ως προς την λειτουργία και την απόδοση του αντιδραστήρα. Στόχος της ανάλυσης αυτής είναι να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα. Οι παράμετροι που θα μεταβληθούν είναι οι εξής:

- Θερμοκρασία Λειτουργίας
- Πίεση Λειτουργίας
- Αναλογία των αντιδρώντων
- Παρουσία πολικού διαλύτη

Όπως προ αναφέρθηκε στο [Κεφάλαιο 4](#), για την διευκόλυνση των υπολογισμών στο λογισμικό Aspen Plus και δεδομένου ότι η κινητική που εισάγεται στο Aspen περιγράφει την αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ σαν ένα, ενιαίο βήμα, χωρίς να λαμβάνει υπόψιν τον σχηματισμό του ενδιάμεσου άλατος, επιλέγεται ο αντιδραστήρας να προσομοιωθεί υπό την παρουσία μόνο των αέριων αντιδρώντων CO₂ και H₂. Οι λόγοι που αναφέρθηκαν προκαλούν αποκλίσεις από την πραγματική συμπεριφορά του αντιδραστήρα και συνεπώς, μια λεπτομερής παραμετρική ανάλυση του αντιδραστήρα μέσω του λογισμικού του Aspen, δεν έχει νόημα. Έτσι επιλέγεται να πραγματοποιηθεί θεωρητική μελέτη, με βάση βιβλιογραφικές πηγές και πειραματικά αποτελέσματα.

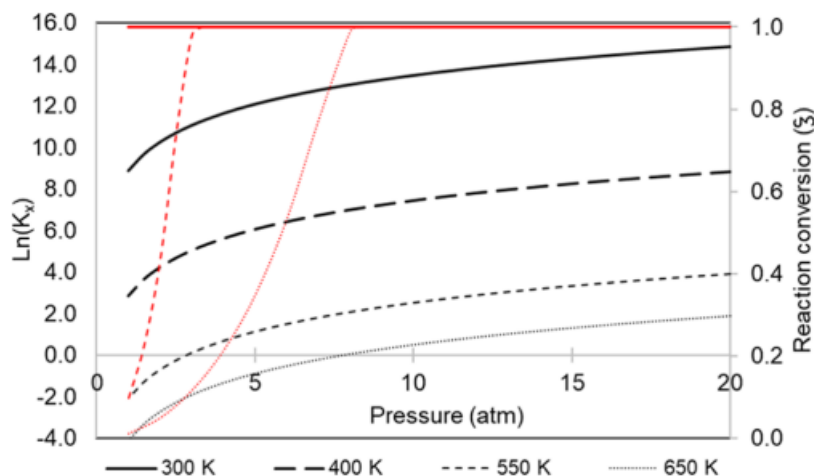
5.1.1. Θερμοκρασία

Το CO₂ αποτελεί μία ένωση με υψηλή εντροπία. Επομένως μέσα από την μετατροπή του με χημική αντίδραση σε υγρό προϊόν (φορμικό οξύ) με εντροπία πιθανόν μικρότερη, αναμένεται μείωση της εντροπίας του συστήματος. Όμως δεδομένου ότι $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, και εφόσον $\Delta H < T\Delta S$, προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση, η οποία είναι ενδεργονική με $\Delta G > 0$ χρειάζεται να ελευθερωθεί ένα μεγάλο ποσό ενέργειας. Η ενέργεια αυτή μπορεί να εξασφαλιστεί χρησιμοποιώντας διαλύτες.

Η παραγωγή του φορμικού οξέος μέσω της υδρογόνωσης του CO₂, είναι ένα παράδειγμα μιας αρχικά ενδεργονικής αντίδραση ($\Delta G_{rxn} > 0$) που μπορεί να γίνει εξεργονική με τη χρήση κατάλληλων διαλυτών ή το σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων. Στην περίπτωση μας, χρησιμοποιώντας βάση αμίνης παράγεται ένα ενδιάμεσο προϊόν, φορμικό άλας, το οποίο διαλύεται στον πολικό διαλύτη ελευθερώνοντας ποσά ενέργειας λόγω της διαλυτοποίησης. Έτσι η θερμοδυναμική της αντίδρασης ευνοείται, και η αντίδραση με τον ενδιάμεσο σχηματισμό βάσης, αποκτά αρνητικό ΔG_{rxn} . Η αντίδραση παραγωγής του ενδιάμεσου άλατος είναι εξώθερμη διεργασία, συνεπώς αναμένονται καλύτερες αποδόσεις της αντίδρασης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5-1 για πολικό διαλύτη πολυόλης, για θερμοκρασίες μεταξύ 400-500K υπολογίζεται θεωρητικά μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα έως και 100%. Βέβαια κάτι τέτοιο δεν είναι δυνατό να επιτευχθεί πειραματικά, δεδομένης της περιορισμένης απόδοσης των καταλυτών.

Σημαντικά στοιχεία που πρέπει να ληφθούν υπόψιν είναι ο κίνδυνος θερμικής διάσπασης του ενδιάμεσου άλατος. Σε περίπτωση που η θερμοκρασία της αντίδρασης είναι πολύ υψηλή, υπάρχει ο κίνδυνος διάσπασης του άλατος που συνεπάγεται χαμηλότερη απόδοση στην παραγωγή του φορμικού οξέος. [1]



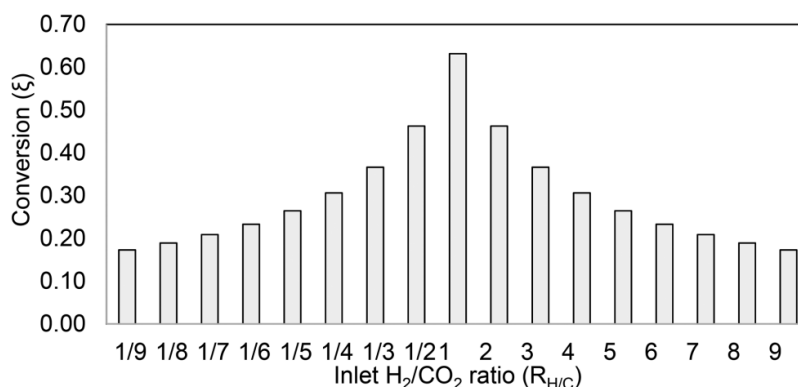
Σχήμα 5-1: Επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης στην μετατροπή της αντίδρασης (κόκκινη γραμμή) και στην σταθερά της ισορροπίας (μαύρη γραμμή). [1]

5.1.2. Πίεση

Θεωρητικά στον αντιδραστήρα συνυπάρχουν μία αέρια και δύο υγρές φάσεις. Γενικά, η αλλαγή της πίεσης επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό την αέρια φάση, ωστόσο σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, εν συνεχεία της αλλαγής της ισορροπίας, η αντίδραση τείνει να κινηθεί ως προς την αποκατάσταση της ισορροπίας, δηλαδή αντίθετα από την κατεύθυνση της αλλαγής. Επομένως όταν αυξάνεται η πίεση, αυξάνεται και η συγκέντρωση των αερίων στην ισορροπία η οποία ακολουθείται από αύξηση της συγκέντρωσης του προϊόντος και συνεπώς αύξηση της απόδοσης. Αντιθέτως η μείωση της πίεσης συνεπάγεται εν τέλει και μείωση της απόδοσης. Το αποτέλεσμα αυτό είναι ορατό και από το Σχήμα 5-1 για πολικό διαλύτη πολυόλης. [1]

5.1.3. Αναλογία αέριων αντιδρώντων

Εάν στον αντιδραστήρα προστεθεί επιπλέον ποσότητα αερίου είτε αδρανούς N_2 είτε CO_2 είτε H_2 η ελεύθερη ενέργεια Gibbs των αερίων μειώνεται λόγω διαλυτοποίησης, με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση της αντίδρασης. [1]



Σχήμα 5-2: Μετατροπή της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO₂ συναρτήσει της αναλογίας των αντιδρώντων αερίων. [1]

5.1.4. Συγκέντρωση διαλύτη

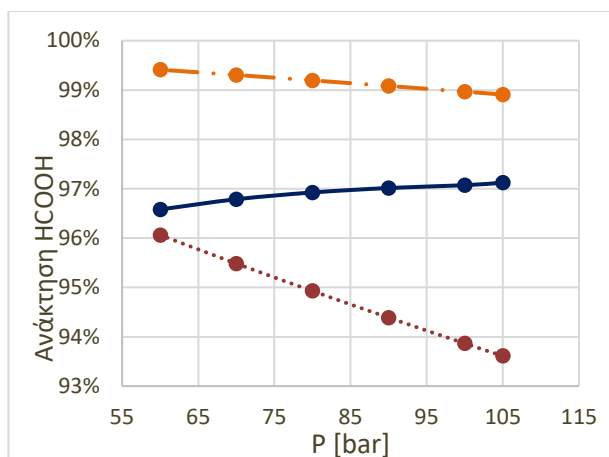
Η αντίδραση πραγματοποιείται στην υγρή φάση της αμίνης, όμως το άλας φορμικού οξέος που παράγεται είναι περισσότερο διαλυτό στην πολική φάση του διαλύτη, όπου και εντοπίζεται μετά την αντίδραση. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για το φορμικό οξύ.

Αυτή η συμπεριφορά ευνοεί την αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης παρουσία του διαλύτη αφού από την αρχή Le Chatelier δεδομένου ότι το άλας μεταφέρεται από την αντιδρούσα στην πολική φάση, το σύστημα τείνει να παράξει μεγαλύτερη ποσότητα προϊόντος για αποκατάσταση της ισορροπίας. [1]

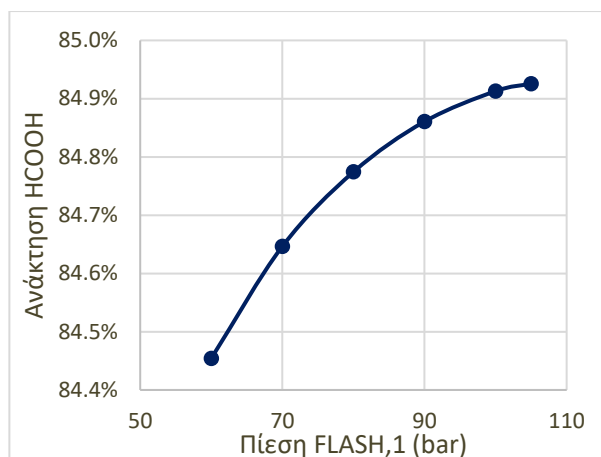
Συνοψίζοντας, η απόδοση της αντίδρασης ευνοείται σε σχετικά υψηλές πιέσεις, χαμηλές θερμοκρασίες, και παρουσία υγρού πολικού διαλύτη. Κατά την προσομοίωση της αντίδρασης στο Aspen, επιλέγεται η θερμοκρασία των πειραματικών δεδομένων Thomas et al. (50°C), και για καλύτερα αποτελέσματα, επιλέγεται η πίεση των 105bar που βρίσκεται εντός των ορίων των πειραματικών δεδομένων. Ο λόγος αντιδρώντων των αερίων επιλέγεται να είναι ίδιος με τον λόγο των Barbera et al. H₂:CO₂ = 1:1.2. [2]

5.2. 1^ο Δοχείο διαχωρισμού (FLASH,1)

Το δοχείο αυτό βρίσκεται στο διάγραμμα ροής (Σχήμα 4-1) μετά τον αντιδραστήρα, και χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό των αερίων (CO₂, H₂) που δεν έχουν αντιδράσει. Τα αέρια αυτά είναι θεμιτό να απομονωθούν και να ανακυκλωθούν στον αντιδραστήρα για μείωση απωλειών. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 4.3, για αποφυγή της συσσώρευσης μάζας πραγματοποιείται surge κατά 5% στο ρεύμα ανακύκλωσης των αερίων. Η θερμοκρασία λειτουργίας του δοχείου είναι η θερμοκρασία εξόδου από τον αντιδραστήρα (50°C), και συνεπώς πραγματοποιείται ανάλυση για τον προσδιορισμό της βέλτιστης πίεσης λειτουργίας.



Διάγραμμα 5-1: Ανάκτησεις συστατικών συναρτήσει της πίεσης του δοχείου FLASH,1. Η ανάκτηση του φορμικού οξέος στο ρεύμα του προϊόντος εμφανίζεται με συνεχή γραμμή, η ανάκτηση του H₂ στο ρεύμα της ανακύκλωσης με πυκνή διακεκομμένη, και η ανάκτηση του CO₂ στο ρεύμα της ανακύκλωσης με αραιή διακεκομμένη γραμμή.

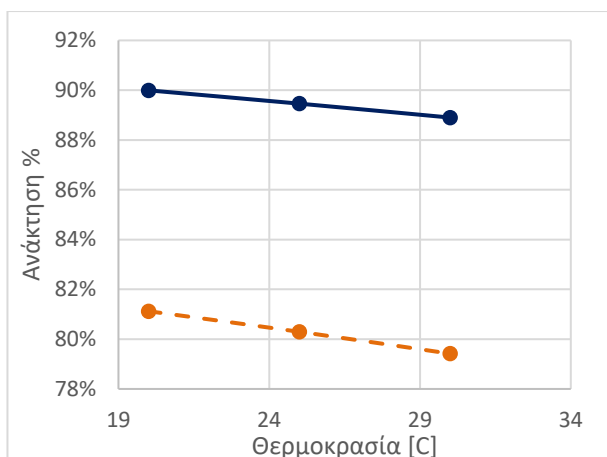


Διάγραμμα 5-2: Συνολική ανάκτηση φορμικού οξέος συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας του δοχείου FLASH,1.

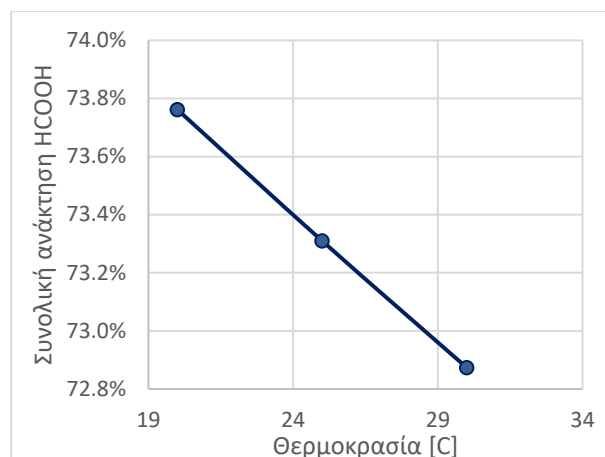
Από το Διάγραμμα 5-1 φαίνεται ότι η ανάκτηση του φορμικού οξέος στο ρεύμα του προϊόντος (PROD,1, Σχήμα 4-1) αυξάνεται ελάχιστα (0.5%) με την αύξηση της πίεσης, ενώ ταυτόχρονα η ανάκτηση των αερίων CO₂ και H₂ μειώνεται στο ρεύμα της ανακύκλωσης (UNR,1). Η μείωση του CO₂ είναι σχεδόν αμελητέα, με διαφορά μικρότερη του 0.5%. Παρόμοιας τάξης είναι και επίπτωση της πίεσης του δοχείου FLASH,1 στην συνολική ανάκτηση της διεργασίας (TOP,2, Σχήμα 4-1), με αύξηση κατά 0.5%. Δεδομένου λοιπόν αφενός ότι το ρεύμα της ανακύκλωσης θα πρέπει να συμπιεστεί ξανά ως την πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα (105bar), και αφετέρου ότι μας ενδιαφέρει η ανάκτηση του φορμικού οξέος, επιλέγεται πίεση λειτουργίας του δοχείου FLASH,1 ίση με 100bar. Περαιτέρω ανάλυση αξίζει να πραγματοποιηθεί σε σχέση με το κόστος.

5.3. 2^ο Δοχείο διαχωρισμού (FLASH,2)

Όπως αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 4, μετά την αντίδραση σχηματίζεται τριφασικό μείγμα (αέριο-υγρό-υγρό, VLLE) που περιλαμβάνει την αέρια φάση των αντιδρώντων που δεν απομακρύνθηκαν στο FLASH,1, μία ελαφριά υγρή φάση της ελεύθερης αμίνης και μία βαριά φάση του πολικού διαλύτη μεθανόλη-νερό. Επομένως για τον διαχωρισμό του μείγματος και την ανάκτηση της αμίνης χρησιμοποιείται ένας διαχωριστής ισορροπίας τριών φάσεων (3flash). Για την ισορροπία Ατμού-Υγρού-Υγρού είναι σημαντικός ο ρόλος της θερμοκρασίας λειτουργίας του δοχείου. Επομένως πραγματοποιείται ανάλυση ευαισθησίας συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 5-3: Ανακτήσεις συστατικών συναρτήσει της θερμοκρασίας του δοχείου FLASH,2. Η ανάκτηση του φορμικού οξέος στη βαριά υγρή φάση εμφανίζεται με συνεχή γραμμή, και η ανάκτηση της αμίνης στην ελαφρώς υγρή φάση εμφανίζεται με διακεκομμένη γραμμή.

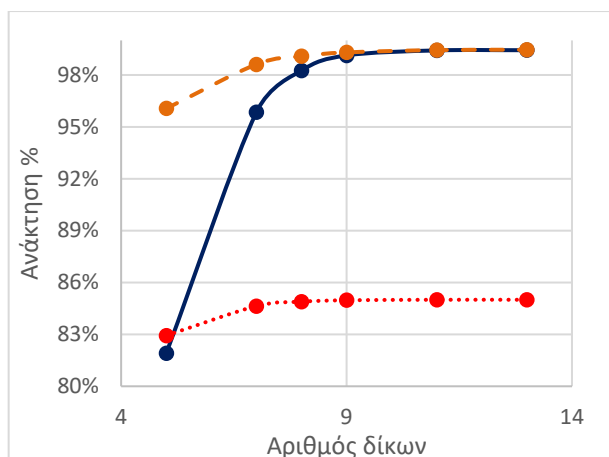


Διάγραμμα 5-4: Συνολική ανάκτηση φορμικού οξέος σε σχέση με την θερμοκρασία λειτουργίας του δοχείου FLASH,2.

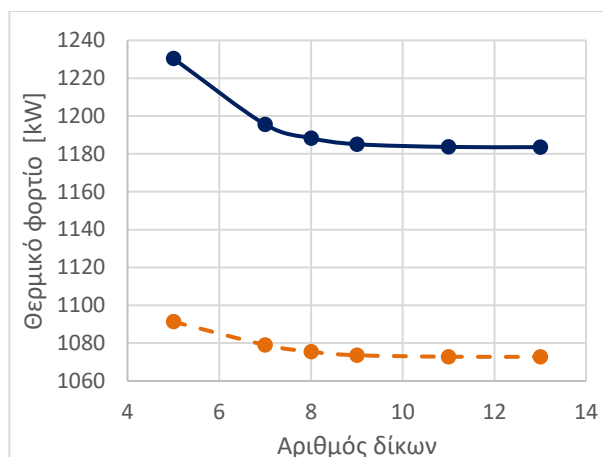
Παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας του δοχείου μειώνεται αφενός η ανάκτηση της αμίνης στο ρεύμα ανακύκλωσης (UNR,1, Σχήμα 4-1) της και αφετέρου ανάκτηση του φορμικού οξέος στο ρεύμα του προϊόντος (PROD,1, Σχήμα 4-1) κατά 1.7% και 1.1% αντίστοιχα. Μείωση επίσης παρουσιάζεται και στην συνολική ανάκτηση του φορμικού οξέος. (TOP,2, Σχήμα 4-1) Ωστόσο δεδομένου ότι για 20-25°C οι διαφορές δεν είναι σημαντικές αφού είναι μικρότερες του 0.8%, επιλέγεται θερμοκρασία λειτουργίας 25°C για να αποφευχθεί η περαιτέρω ψύξη του ρεύματος. Περαιτέρω ανάλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε σχέση με το κόστος.

5.4. 1^η Αποστακτική στήλη (DIST,1)

Στόχος της 1^{ης} αποστακτικής στήλης είναι η ανάκτηση του πολικού διαλύτη (μεθανόλη). Για τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας, πραγματοποιείται ανάλυση ευαισθησίας συναρτήσει του αριθμού των δίσκων ισορροπίας, του λόγου αναρροής και του λόγου αποστάγματος προς την τροφοδοσία ως προς ανάκτηση φορμικού οξέος στο ρεύμα προϊόντος και συνολικά, την ανάκτηση μεθανόλης, και τα θερμικά φορτία του αναβραστήρα και συμπυκνωτήρα. Ενδεικτικά παρουσιάζονται ορισμένα διαγράμματα.

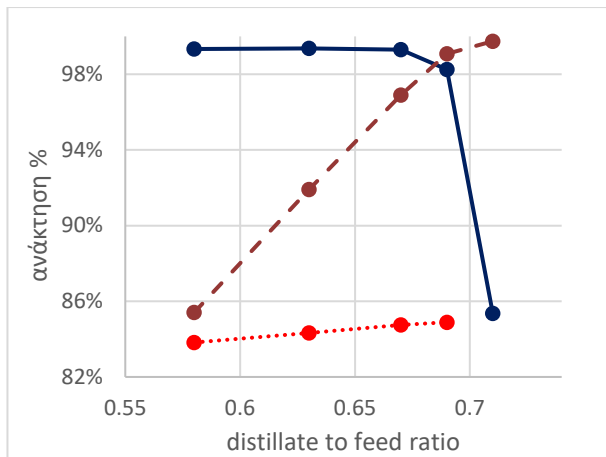


Διάγραμμα 5-5: Ανακτήσεις συστατικών συναρτήσει του αριθμού δίσκων της αποστακτικής στήλης DIST,1. Η ανάκτηση του φορμικού οξέος στον πυθμένα της αποστακτικής στήλης συμβολίζεται με συνεχή γραμμή, η συνολική ανάκτηση φορμικού οξέος με πυκνά διακεκομμένη γραμμή και η ανάκτηση της μεθανόλης στην κορυφή με αραιά διακεκομμένη γραμμή.

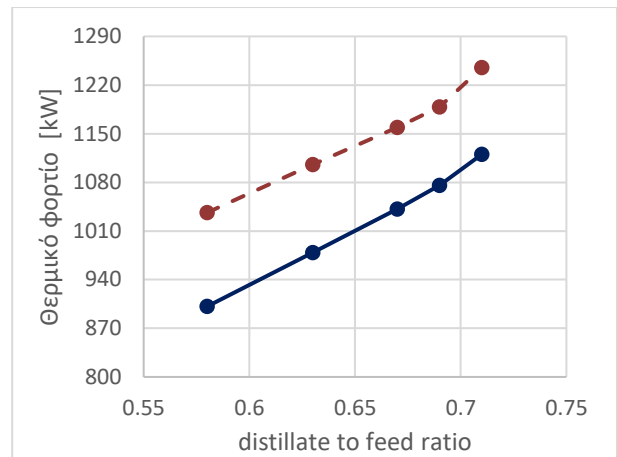


Διάγραμμα 5-6: Θερμικό φορτίο του συμπυκνωτή και του αναβραστήρα συναρτήσει του αριθμού δίσκων της αποστακτικής στήλης DIST,1. Με συνεχή γραμμή φαίνεται το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα, και με διακεκομμένη το θερμικό φορτίο που του συμπυκνωτήρα.

Από το Διάγραμμα 5-5 και Διάγραμμα 5-6 φαίνεται ότι η συνολική ανάκτηση της διεργασίας σε φορμικό οξύ (PROD,1, Σχήμα 4-1) για αριθμό δίσκων 5 ως 8 παρουσιάζει σημαντική αύξηση (κοντά στο 16%), αλλά ταυτόχρονα συνεπάγεται μείωση του θερμικού φορτίου. Ακολούθως με την αύξηση του αριθμού σταδίων στο 8, δημιουργείται πλατό, με την ανάκτηση και τα θερμικά φορτία να παρουσιάζουν αμελητέες αλλαγές της τάξης του 1% και 0.2-0.4% αντίστοιχα. Εν τέλει δεδομένου του κόστους των δίσκων, των ανακτήσεων και των θερμικών φορτίων, επιλέγεται να προσομοιωθεί η αποστακτική στήλη με 8 στάδια.

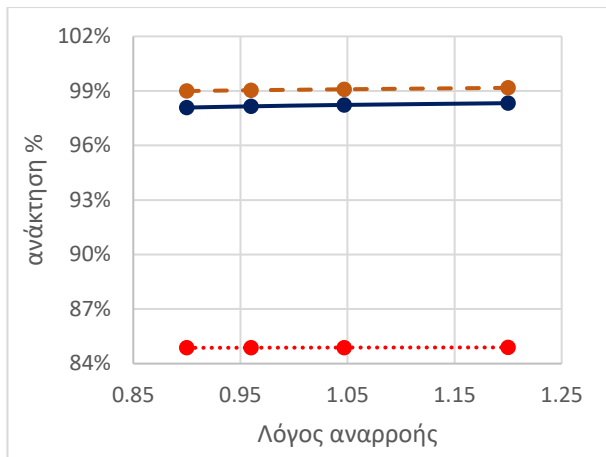


Διάγραμμα 5-7: Ανάκτηση συστατικών συναρτήσει του λόγου αποστάγματος προς τροφοδοσία της αποστακτικής στήλης DIST,1. Η ανάκτηση του φορμικού οξέος στον πυθμένα της αποστακτικής στήλης συμβολίζεται με συνεχή γραμμή, η συνολική ανάκτηση φορμικού οξέος με πυκνά διακεκομμένη γραμμή και η ανάκτηση της μεθανόλης στην κορυφή με αραιά διακεκομμένη γραμμή.

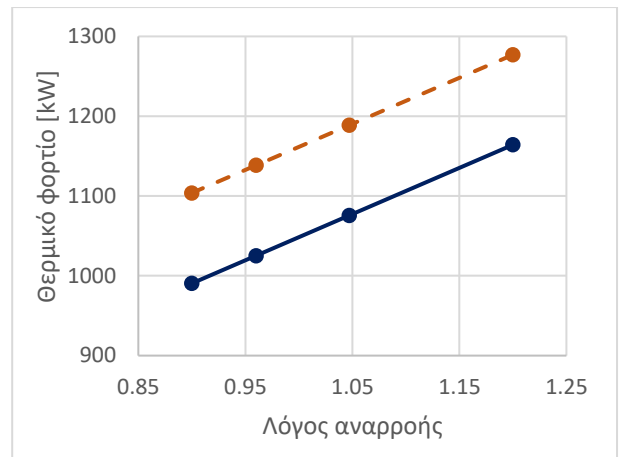


Διάγραμμα 5-8: Θερμικό φορτίο που απαιτείται για τον συμπυκνωτή και ελευθερώνεται στον αναβραστήρα συναρτήσει του λόγου αποστάγματος δια τροφοδοσία της αποστακτικής στήλης DIST,1. Με συνεχή γραμμή φαίνεται το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα, και με διακεκομμένη το θερμικό φορτίο που του συμπυκνωτήρα.

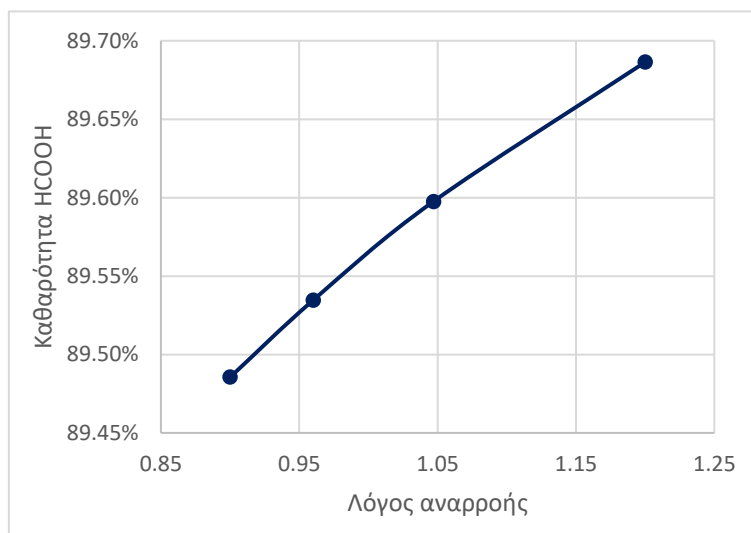
Όσον αφορά τον λόγο αποστάγματος προς τροφοδοσία, όπως φαίνεται από το [Διάγραμμα 5-7](#) η αύξηση του λόγου συνεπάγεται μείωση της ανάκτησης φορμικού οξέος στον πυθμένα αποστακτικής (BOT,1, [Σχήμα 4-1](#)), αλλά αύξηση συνολικά στην διεργασία (TOP,2, [Σχήμα 4-1](#)). Συγκεκριμένα η ανάκτηση για εύρος του λόγου από 0.58 έως 0.69 μειώνεται κατά 1%, ενώ για εύρος από 0.69-0.71 μειώνεται κατά 14%. Η διαφορετική συμπεριφορά μεταξύ της συνολικής και μερικής ανάκτησης του φορμικού οξέος πιθανόν να οφείλεται στην ανακύκλωση του ρεύματος κορυφής στην διεργασία. Ταυτόχρονα με την αύξηση του λόγου απόσταξης προς τροφοδοσία αυξάνεται σημαντικά η ανάκτηση της μεθανόλης στην κορυφή της στήλης (κατά 14%) φτάνοντας το 99.7%. Επίσης λαμβάνεται υπόψιν ότι η αύξηση του λόγου αποστάγματος προς τροφοδοσία συνεπάγεται και αύξηση των θερμικών φορτίων του αναβραστήρα και συμπυκνωτήρα αντίστοιχα. Εν τέλει επιλέγεται λόγος αποστάγματος προς τροφοδοσία ίσος με 0.69 εξασφαλίζοντας έτσι υψηλή ανάκτηση και φορμικού οξέος, και μεθανόλης και ταυτόχρονα χαμηλά θερμικά φορτία.



Διάγραμμα 5-9: Ανάκτησεις συστατικών συναρτήσει του λόγου αναρροής της αποστακτικής στήλης DIST,1. Η ανάκτηση του φορμικού οξέος στον πυθμένα της αποστακτικής στήλης συμβολίζεται με συνεχή γραμμή, η συνολική ανάκτηση φορμικού οξέος με πυκνά διακεκομμένη γραμμή και η ανάκτηση της μεθανόλης στην κορυφή με αραιά διακεκομμένη γραμμή.



Διάγραμμα 5-10: Θερμικό φορτίο που απαιτείται για τον συμπυκνωτή και ελευθερώνεται στον αναβραστήρα συναρτήσει του λόγου αναρροής της αποστακτικής στήλης DIST,1. Με συνεχή γραμμή φαίνεται το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα, και με διακεκομμένη το θερμικό φορτίο που του συμπυκνωτήρα.

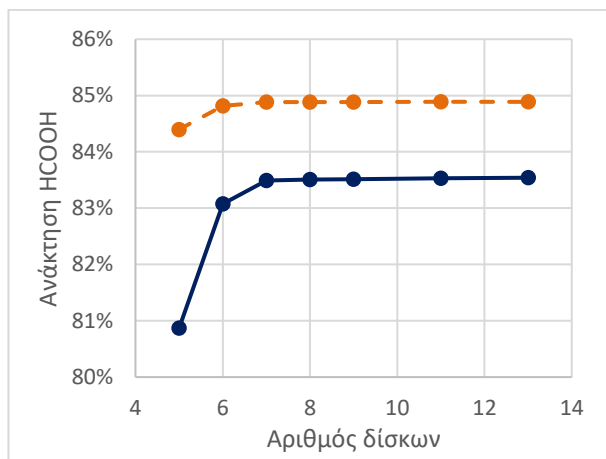


Διάγραμμα 5-11: Καθαρότητα του τελικού προϊόντος στην έξοδο της διεργασίας συναρτήσει του λόγου αναρροής της αποστακτικής στήλης DIST,1.

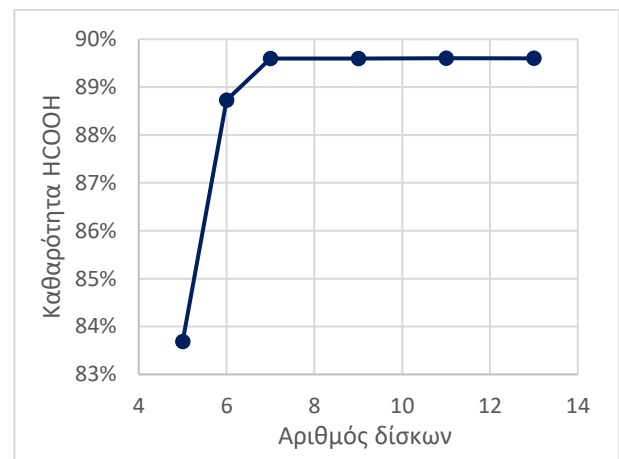
Όσον αφορά τον λόγο αναρροής της αποστακτικής στήλης, φαίνεται ότι για τιμές από 0.9 έως και 1.2 στο [Διάγραμμα 5-9](#), παρατηρείται πλατό, δηλαδή δεν υπάρχουν διαφορές ως προς την ανάκτηση φορμικού οξέος και μεθανόλης αντίστοιχα. Ωστόσο τα θερμικά φορτία του συμπυκνωτήρα και αναβραστήρα αυξάνονται κατά 200KW στο εύρος του ρυθμού αναρροής. Λαμβάνοντας υπόψιν την ταυτόχρονα την καθαρότητα και τα θερμικά φορτία, επιλέγεται λόγος αναρροής ίσος με 1.047, στοχεύοντας καθαρότητα 89.6%.

5.5. 2^η Αποστακτική στήλη (DIST,2)

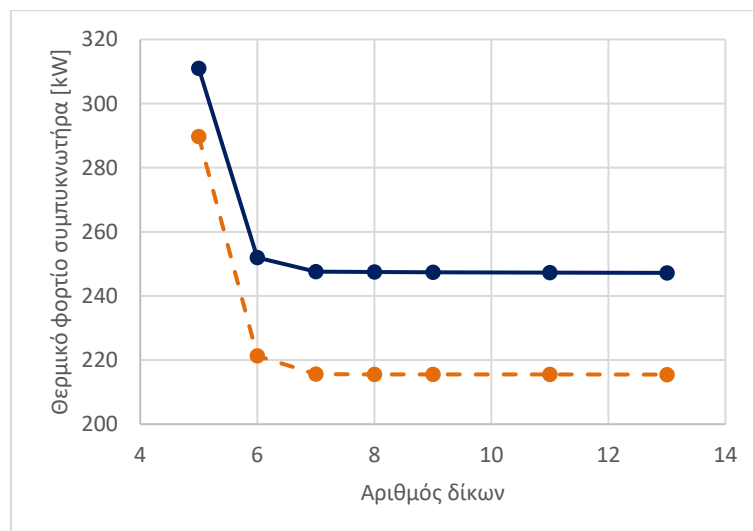
Παρόμοια με την παραμετρική ανάλυση της αποστακτικής στήλης DIST,2 είναι και η παραμετρική ανάλυση της αποστακτικής DIST,2. Στόχος της αποστακτικής σε αυτή την περίπτωση είναι η απομάκρυνση της τριαιθυλαμίνης που δεν απομακρύνθηκε στο δοχείο FLASH,1, για ανάκτηση φορμικού οξέος καθαρότητας κοντά στο 89%. Σημειώνεται ότι στόχος είναι η πώληση φορμικού οξέος καθαρότητας >85%.



Διάγραμμα 5-12: Ανακτήσεις φορμικού οξέος συναρτήσει του αριθμού δίσκων της αποστακτικής στήλης DIST,2. Η ανάκτηση του φορμικού οξέος στον πυθμένα της αποστακτικής στήλης συμβολίζεται με συνεχή γραμμή, και η συνολική ανάκτηση φορμικού οξέος με διακεκομμένη γραμμή.

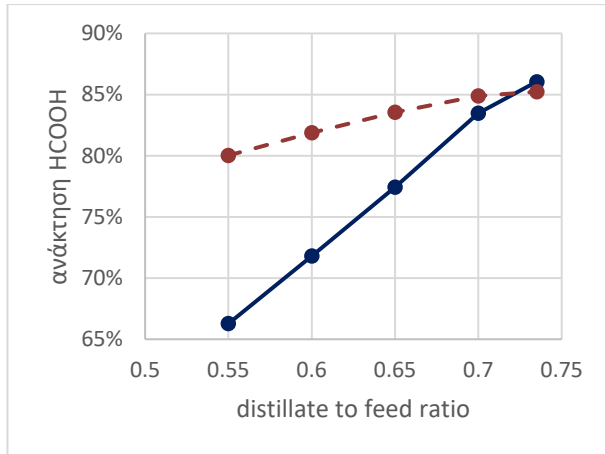


Διάγραμμα 5-13: Καθαρότητα του παραγόμενου φορμικού οξέος στην κορυφή της αποστακτικής στήλης DIST,2.

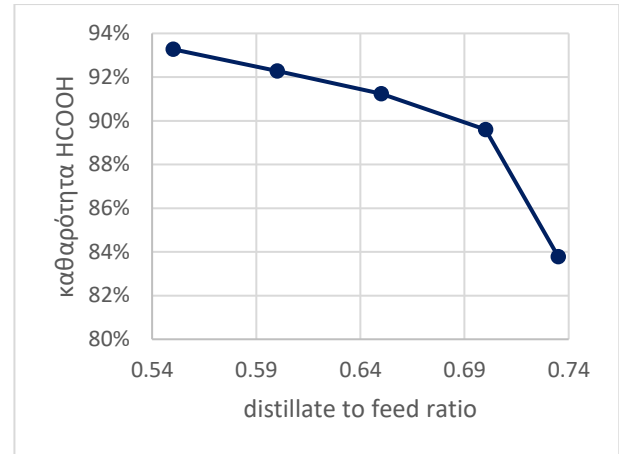


Διάγραμμα 5-14: Θερμικό φορτίο που απαιτείται για τον συμπυκνωτή και ελευθερώνεται στον αναβραστήρα συναρτήσει του αριθμού δίσκων της αποστακτικής στήλης DIST,2. Με συνεχή γραμμή φαίνεται το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα, και με διακεκομμένη το θερμικό φορτίο που του συμπυκνωτήρα.

Δεδομένου ότι και η ανάκτηση του φορμικού, και η καθαρότητα, αλλά και τα θερμικά φορτία εμφανίζουν πλατό μετά τους 8 δίσκους με μεταβολές μικρότερες το 0.05%, επιλέγεται να προσομοιωθεί η αποστακτική στήλη DIST,2 με 8 δίσκους.

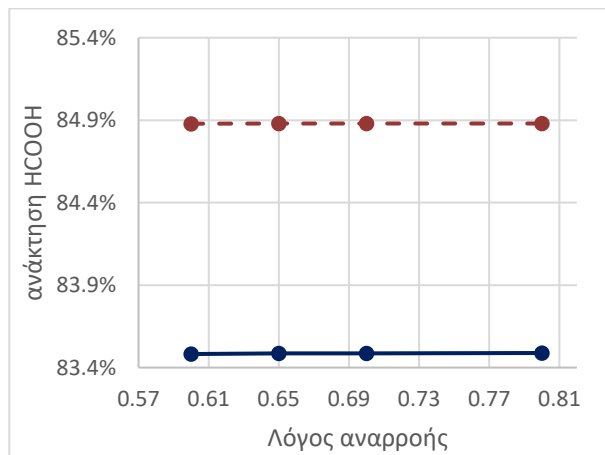


Διάγραμμα 5-15: Ανάκτηση φορμικού οξέος συναρτήσει του λόγου αποστάγματος προς τροφοδοσία της αποστακτικής στήλης DIST,2. Η ανάκτηση του φορμικού οξέος στον πυθμένα της αποστακτικής στήλης συμβολίζεται με συνεχή γραμμή, η συνολική ανάκτηση φορμικού οξέος με διακεκομμένη γραμμή.

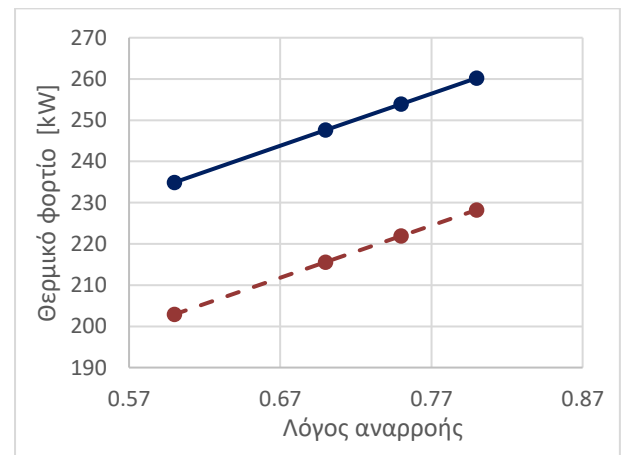


Διάγραμμα 5-16: Καθαρότητα του παραγόμενου φορμικού οξέος στην κορυφή της αποστακτικής στήλης DIST,2 ως προς το λόγο απόσταγμα προς τροφοδοσία.

Από το Διάγραμμα 5-15 και Διάγραμμα 5-16 φαίνεται ότι αρχικά, για λόγο αποστάγματος προς τροφοδοσία 0.7-0.735 παρατηρούνται μικρές αλλαγές για την συνολική ανάκτηση του φορμικού οξέος (0.5%) και αύξηση 2.5% στην ανάκτηση της αποστακτικής στήλης. Ωστόσο όσον αφορά την καθαρότητα, αυτή μειώνεται με την αύξηση του λόγου αποστάγματος προς τροφοδοσία, και μάλιστα σημαντικά στο εύρος 0.7-0.735 με μείωση 6%. Δεδομένου ότι το επιθυμητό προϊόν είναι καθαρότητας 89%, επιλέγεται λόγος αποστάγματος προς τροφοδοσία ίσος με 0.69.



Διάγραμμα 5-17: Ανάκτηση φορμικού οξέος συναρτήσει του λόγου αναρροής της αποστακτικής στήλης DIST,2. Η ανάκτηση του φορμικού οξέος στον πυθμένα της αποστακτικής στήλης συμβολίζεται με συνεχή γραμμή, η συνολική ανάκτηση φορμικού οξέος με διακεκομμένη γραμμή.



Διάγραμμα 5-18: Θερμικό φορτίο που απαιτείται για τον συμπυκνωτή και ελευθερώνεται στον αναβραστήρα συναρτήσει του λόγου αναρροής της αποστακτικής στήλης DIST,2. Με συνεχή γραμμή φαίνεται το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα, και με διακεκομμένη το θερμικό φορτίο που του συμπυκνωτήρα.

Για λόγο αναρροής από 0.6 έως και 0.8 η ανάκτηση του φορμικού οξέος στην αποστακτική στήλη, αλλά και συνολικά παραμένει σταθερή, ενώ το θερμικό φορτίο αυξάνεται αναλογικά

κατά 13-16% και για τον αναβραστήρα και τον συμπυκνωτήρα αντίστοιχα. Εν τέλει επιλέγεται λόγος αναρροής ίσος με 0.6 προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί το θερμικό φορτίο της αποστακτικής στήλης.

Οι συνθήκες λειτουργίας που επιλέγονται όπως περιεγράφηκαν αναλυτικά προηγουμένως παρουσιάζονται και συνοπτικά ακολούθως:

Πίνακας 5-1: Συνθήκες λειτουργίας που επιλέγονται για την προσομοίωση

FLASH,1	
Πίεση [bar]	100
Θερμοκρασία [C]	50
FLASH,2	
Πίεση [bar]	1
Θερμοκρασία [C]	25
DIST,1	
Λόγος αναρροής	1.047
Λόγος αποστάγματος προς τροφοδοσία	0.69
Αριθμός θεωρητικών δίσκων	8
DIST, 2	
Λόγος αναρροής	0.69
Λόγος αποστάγματος προς τροφοδοσία	0.6
Αριθμός θεωρητικών δίσκων	7

5.6. Βιβλιογραφία

- [1] M. L. Alcantara, K. A. Pacheco, A. E. Bresciani, & R. M. Brito Alves, “Thermodynamic Analysis of Carbon Dioxide Conversion Reactions. Case Studies: Formic Acid and Acetic Acid Synthesis”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 60(25), 9246–9258, (2021) doi: [10.1021/acs.iecr.1c00989](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00989) 2.
- [2] E. Barbera, F. Mantoan, A. Bertucco, F. Bezzo, “Hydrogenation to convert CO₂ to C₁ chemicals: Technical comparison of different alternatives by process simulation”. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(9), 1893–1906. (2020)
- [3] Schaub et al, United States Patent (10) Patent No.: US 8,791,297 B2,. Date of Patent: Jul. 29, 2014
- [4] C. A. Thomas, R. J. Bonilla, Y. Huang, & P. G. Jessop, “Hydrogenation of carbon dioxide catalyzed by ruthenium trimethylphosphine complexes-Effect of gas pressure and additives on rate in the liquid phase”, *Can. J. Chem.* Vol. 79 (2001)
- [5] T. Schaub & R. A. Paciello, “A process for the synthesis of formic acid by CO₂ hydrogenation: Thermodynamic aspects and the role of CO₂”. *Angewandte Chemie - International Edition* (Vol. 50, Issue 32, pp. 7278–7282) (2011).

6. ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

6.1. Μεθοδολογία υπολογισμού του κόστους αγοράς & εγκατάστασης

Κατά τον σχεδιασμό μίας μονάδας, μεγάλη βαρύτητα παρουσιάζει η οικονομική ανάλυση. Τέτοιου είδους αναλύσεις στοχεύουν στη συγκέντρωση των απαραίτητων στοιχείων, προκειμένου να γίνει ένας αρχικός υπολογισμός για το κόστος αγοράς και λειτουργίας της μονάδας.

Ο υπολογισμός του κόστους εγκατάστασης μίας μονάδας μπορεί να επιτευχθεί με μεγάλη ακρίβεια εάν είναι διαθέσιμες πραγματικές τιμές από προμηθευτές. Έγκυροι υπολογισμοί μπορούν επίσης να πραγματοποιηθούν εάν υπάρχουν οικονομικά δεδομένα από παρόμοιες εγκαταστάσεις ίδιας ή διαφορετικής δυναμικότητας από προηγούμενα έτη. Με βάση αυτές τις τιμές πραγματοποιείται προσαρμογή στην επιθυμητή δυναμικότητα και στην παρούσα χρονολογία.

Στην περίπτωση της παρούσας μελέτης δεν υπάρχουν διαθέσιμα οικονομικά στοιχεία από προμηθευτές, ούτε από παρόμοιες μονάδες. Επομένως επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος 'Detailed Factorial' κατά Towler & Sinott. Με την μέθοδο αυτή υπολογίζεται ξεχωριστά το κόστος αγοράς για κάθε κομμάτι του εξοπλισμού, και έπειτα λαμβάνονται υπόψη τα υπόλοιπα έξοδα που αφορούν το κόστος εγκατάστασης. [5]

Έτσι λοιπόν καταγράφεται αναλυτικά ο εξοπλισμός που θα κοστολογηθεί, και διαστασιοποιείται με τη βοήθεια του Aspen Process Economic Analyzer του λογισμικού Aspen Plus v11.1. Κατόπιν τα δεδομένα που προκύπτουν εισάγονται σε κατάλληλες εξισώσεις και υπολογίζεται το κόστος αγοράς του εξοπλισμού. Στη συνέχεια, με βάση το κόστος αγοράς υπολογίζεται το συνολικό κόστος εγκατάστασης που λαμβάνει υπόψη κτίρια, σωληνώσεις, εργαστήρια, όργανα μέτρησης κτλ. [5] Αξίζει να σημειωθεί ότι πρέπει να επιλεγεί το υλικό κατασκευής για το κάθε κομμάτι του εξοπλισμού προσεκτικά, και κατόπιν να ληφθεί υπόψη για την κοστολόγηση. Τέλος, σημαντική είναι και η επιλογή του είδους του εξοπλισμού κατά την ανάλυση με το εργαλείο APEA του Aspen Plus.

Το κόστος για τις βοηθητικές παροχές της μονάδας, συμπεριλαμβανομένου ψυκτικών, ατμού θέρμανσης και ηλεκτρικής ενέργειας, υπολογίζεται ξεχωριστά με βάση τα δεδομένα που προκύπτουν από το εργαλείο APEA του Aspen Plus.

6.1.1. Κόστος αγοράς εξοπλισμού

Το κόστος λοιπόν υπολογίζεται ξεχωριστά για κάθε κομμάτι εξοπλισμού της διεργασίας.

Εξίσωση υπολογισμού του κόστους για εξοπλισμό

$$C_e = a + b S^n$$

6-1

Όπου:

- Cε το κόστος του εξοπλισμού με βάση τον Κόλπο της Αμερικής τον Ιανουάριο του 2010
- a, b σταθερές του κόστους
- S παράμετρος μεγέθους του εξοπλισμού
- n εκθέτης του εξοπλισμού

Το μέγεθος S είναι χαρακτηριστικό ως προς το είδος του εξοπλισμού και επομένως οι μονάδες του μεταβάλλονται αναλόγως. Αντίστοιχα και οι τιμές a, b, n εξαρτώνται από τον εξοπλισμό και δίνονται στον Πίνακα 6-1. Η εξίσωση με τις τιμές a, b, n μπορεί να χρησιμοποιηθεί εφόσον το χαρακτηριστικό μέγεθος S βρίσκεται εντός των αποδεκτών ορίων όπως παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Το κόστος του εξοπλισμού όπως δίνεται από την εξίσωση είναι υπολογισμένο για κοινό χάλυβα, με χρόνο αναφοράς τον Ιανουάριο του 2010. Για υπολογισμό του κόστους εξοπλισμού με άλλο υλικό, χρησιμοποιείται ένας συντελεστής διόρθωσης. Η διαδικασία θα παρουσιαστεί αναλυτικά στο Κεφάλαιο 6.1.2.

Πίνακας 6-1: Είδη εξοπλισμού, όρια για την εφαρμογή της εξίσωσης υπολογισμού κόστους(XXX) και σταθερές a, b, n αντιστοίχως. [4]

Περιγραφή	S	Ελάχιστο S	Μέγιστο S	a	b	n
Εναλλάκτης κελύφους σωλήνων τύπου U	m ²	10.0	1,000.0	28,000	54	1.2
Φυγοκεντρικός αερο-συμπιεστής	kW	75.0	30,000	580,000	20,000	0.6
Κατακόρυφο Δοχείο Πίεσης	kg	160.0	250,000	11,600	34	0.85
Αντιδραστήρας ανάδευσης	m ³	0.5	100	61,500	32,500	0.8
Φυγοκεντρική αντλία	L/s	0.2	126	8,000	240	0.9
Κατακόρυφο Δοχείο πίεσης	kg	160.0	250,000	11,600	34	0.85
Οριζόντιο Δοχείο Πίεσης	kg	160.0	50,000	10,200	31	0.85
U-tube Kettle Reboiler	m ²	10.0	500	29,000	400	0.9
Δίσκος Ισορροπίας	m	0.5	5	130	440	1.8

Κάθε είδος εξοπλισμού αντιστοιχείται σε μία από τις ανώτερες κατηγορίες. Η αποστακτική στήλη χωρίζεται σε επιμέρους κομμάτια προκειμένου να υπολογιστεί το κόστος αγοράς της. Η αντιστοιχία φαίνεται ακολούθως:

Πίνακας 6-2: Αντιστοιχία εξοπλισμού της διεργασίας, με είδος εξοπλισμού για την εξίσωση υπολογισμού του κόστους.

Εξοπλισμός Διεργασίας	Αντιστοιχία για την εξίσωση υπολογισμού Κόστους
Εναλλάκτες Θερμότητας	Εναλλάκτης κελύφους σωλήνων τύπου U
Αεροσυμπιεστές	Φυγοκεντρικός αερο-συμπιεστής
Αντιδραστήρας	Αντιδραστήρας ανάδευσης
Αντλία	Φυγοκεντρική αντλία
Δοχεία flash	Κατακόρυφο δοχείο πίεσης
Κέλυφος αποστακτικής στήλης	Κατακόρυφο δοχείο πίεσης
Τύμπανο αποστακτικής στήλης	Οριζόντιο Δοχείο Πίεσης
Συμπυκνωτήρας αποστακτικής στήλης	Εναλλάκτης κελύφους σωλήνων τύπου U
Αναβραστήρας αποστακτικής στήλης	U-tube Kettle Reboiler
Δίσκοι ισορροπίας αποστακτικής στήλης	Δίσκος ισορροπίας

Υπολογισμός μάζας δοχείων για τα δοχεία πίεσης

Το χαρακτηριστικό μέγεθος (S) για τα δοχεία πίεσης είναι το βάρος του κελύφους. Το μέγεθος αυτό δεν δίνεται απευθείας από το Aspen Process Equipment Analyzer, οπότε και θα υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης (6-2)

Εξίσωση υπολογισμού της μάζας δοχείου πίεσης

$$\text{Shell mass} = \pi D_c L_c t_w \rho \quad 6-2$$

Όπου:

- D_c = η διάμετρος του δοχείου
- L_c = το μήκος του δοχείου
- t_w = το πάχος του τοιχώματος του δοχείου
- ρ = η πυκνότητα του μετάλλου του δοχείου σε kg/m^3

Εξίσωση υπολογισμού του πάχους δοχείου πίεσης

$$t = \frac{P_i D_i}{2SE - 1.2P_i} \quad 6-3$$

Όπου:

- P_i η μέγιστη επιτρεπτή πίεση στο δοχείο
- D_i η διάμετρος του δοχείου
- S η μέγιστη επιτρεπτή τάση λειτουργίας
- E η απόδοση των συνδέσμων

Σημειώνεται ότι τα όρια της επιτρεπτής πίεσης στο δοχείο (P_i) είναι 10% ($P_i = 1.10 P_c$), και η απόδοση των συνδέσμων λαμβάνεται ίση με 100% για τους υπολογισμούς.

Επίσης για κοινό και ανοξειδωτο χάλυβα οι τιμές για την μέγιστη τάση λειτουργίας, και την πυκνότητα του μετάλλου είναι οι εξής:

Πίνακας 6-3: Μέγιστη επιτρεπτή τάση και πυκνότητα για υλικό κατασκευής απλό χάλυβα.

Είδος Μετάλλου	Μέγιστη επιτρεπτή τάση (bar)	Πυκνότητα (kg/m ³)
Κοινός Χάλυβας	889.4	7,840

Στον εξοπλισμό της μονάδας συμπεριλαμβάνονται δύο πολυβάθμιοι συμπιεστές για την προετοιμασία του αέριου H₂ και CO₂ κατά την είσοδο στην διεργασία. Η πίεση αυξάνεται από 1 σε 105bar. Για τον ακριβέστερο προσδιορισμό του κόστους αγοράς χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις κατά Mohitpour et al. και McCollum, Ogden. [6]

Εξισώσεις υπολογισμού του κόστους αγοράς για πολυβάθμιο αερο-συμπιεστή [6], [7]

$$C_{\text{comp}} = m_{\text{train}} N_{\text{train}} \left[(0.13 \times 10^6)(m_{\text{train}})^{-0.71} + (1.40 \times 10^6)(m_{\text{train}})^{-0.60} \ln \left(\frac{P_{\text{cut-off}}}{P_{\text{initial}}} \right) \right] \quad 6-4$$

$$m_{\text{train}} = \frac{1000 \times m}{24 \times 3600 \times N_{\text{train}}} \quad 6-5$$

Όπου:

- C_{comp} το κόστος αγοράς του εξοπλισμού (\$)
- m_{train} η ροή του ρευστού μεταξύ των βαθμίδων (kg/s)
- N_{train} ο αριθμός των βαθμίδων
- $P_{\text{cut-off}}$ η πίεσης εξόδου από τον συμπιεστή (MPa)
- P_{initial} η πίεση εισόδου στον συμπιεστή (MPa)
- m η μαζική παροχή του ρευστού στον συμπιεστή (tonne/day)

6.1.2. Κόστος εγκατάστασης εξοπλισμού

Το κόστος εγκατάστασης εξοπλισμού υπολογίζεται σύμφωνα με την μέθοδο Detailed Factorial όπως παρουσιάζεται κατά Gavin Towler & Ray Sinnott. Υπολογίζεται πρώτα το κόστος αγοράς εξοπλισμού και στη συνέχεια με γνώμονα αυτό, θα υπολογιστεί το συνολικό κόστος εγκατάστασης.

Το κόστος εγκατάστασης όπως ορίζεται στην μέθοδο Detailed Factorial, περιλαμβάνει πέραν από το κόστος αγοράς του εξοπλισμού και τα ακόλουθα κόστη:

- Ανέγερση εξοπλισμού, από τα θεμέλια έως και μικρές κατασκευαστικές εργασίες
- Σωληνώσεις, συμπεριλαμβανομένου μόνωση και βαφή
- Ηλεκτρική ενέργεια, και φωτισμό
- Όργανα και συστήματα αυτόματου ελέγχου
- Κτίρια και δομές διεργασίας
- Επικουρικά κτίρια, γραφεία, εργαστήρια κτλ.
- Αποθήκες και ημι- έτοιμα και έτοιμα προϊόντα

- Παροχές ατμού, νερού, αέρα, πυροσβεστικές υπηρεσίες
- Προετοιμασίες της τοποθεσίας

Το κόστος εγκατάστασης λοιπόν υπολογίζεται με βάση το κόστος αγοράς του εξοπλισμού, πολλαπλασιασμένο με έναν συντελεστή, όπως φαίνεται ακολούθως.

Συνολικό κόστος εγκατάστασης

$$C = \sum C_{e,l} [(1+f_p) f_m + (f_{er} + f_{el} + f_i + f_c + f_s + f_l)] \quad 6-6$$

Οι επιμέρους συντελεστές αναλύονται στον πίνακα:

Πίνακας 6-4: Συντελεστές κόστους για τον υπολογισμό του κόστους εγκατάστασης.

Συντελεστής	Αιτιολογία	Τιμή
f_p	Σωληνώσεις	0.8
f_{er}	Ανέγερση κτιρίων	0.3
f_{el}	Ηλεκτρική ενέργεια	0.2
f_i	Όργανα & έλεγχος	0.3
f_c	Εργασία πολιτικού μηχανικού	0.3
f_s	Δομές και κτίρια	0.2
f_l	Μονώσεις και βαφή	0.1

Επίσης, όπως προαναφέρθηκε μέσω της εξίσωσης (6-1) υπολογίζεται το κόστος του υλικού όταν για την κατασκευή χρησιμοποιείται απλός χάλυβας. Ωστόσο όταν το υλικό διαφέρει πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένας συντελεστής διόρθωσης f_m . Τυπικές τιμές του συντελεστή για διάφορα υλικά παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 6-5: Συντελεστές για τη διόρθωση του του κόστους εγκατάστασης, αναλόγως με το υλικό κατασκευής.

Υλικό	f_m
Κοινός χάλυβας	1
Αλουμίνιο	1.07
304 Ανοξείδωτος χάλυβας	1.3
316 Ανοξείδωτος χάλυβας	1.3
321 Ανοξείδωτος χάλυβας	1.5

[5]

6.1.3. Αναγωγή του κόστους σε διαφορετική χρονολογία

Με τις μεταβλητές a , b και n του Πίνακας 6-1, υπολογίζεται το κόστος εγκατάστασης με βάση το έτος 2010. Το εργαλείο Aspen Process Economic Analyzer υπολογίζει το κόστος με βάση το έτος 2018. Ωστόσο τα κόστη των υλικών της εργασίας κτλ. επηρεάζονται από τον πληθωρισμό και αλλάζουν με την πάροδο του χρόνου. Έτσι λοιπόν, προκειμένου η σύγκριση των δύο μεθόδων υπολογισμού του κόστους να έχει νόημα, είναι απαραίτητο να γίνει αναγωγή του κόστους σε κοινή χρονολογία, στο παρόν.

Προκειμένου να γίνει η αναγωγή σε ένα συγκεκριμένο έτος χρησιμοποιούνται δείκτες κόστους, οι οποίοι συνδέουν τα εκάστοτε κόστη μεταξύ τους. Χαρακτηριστική δείκτες που αναφέρονται στην Αμερική, είναι οι CEPCI (Chemical Engineering Plant Cost Index) και οι Marshall and Swift (M&S Equipment Cost Index). Οι δείκτες αυτοί δημοσιεύονται στο μηνιαίο περιοδικό Chemical Engineering, καθιστώντας την αναγωγή στο παρόν ευκολότερη.

Μεταφορά του κόστους εξοπλισμού σε διαφορετική χρονολογία

$$\text{Κόστος στο χρόνο A} = \text{Κόστος στο χρόνο B} \times \frac{\text{τιμή του κόστους δείκτη στο χρόνο A}}{\text{τιμή του κόστους δείκτη στο χρόνο B}}$$

6-7

Πίνακας 6-6: Τιμές του δείκτη CEPCI για έτη 2001 έως 2021. [4]

Year	CEPCI
2001	394.3
2002	395.6
2005	468.2
2010	550.8
2015	556.8
2016	541.7
2017	567.5
2018	603.1
2019	607.5
2020	596.2
2021	708

6.2. Μεθοδολογία υπολογισμού του λειτουργικού κόστους μονάδας

6.2.1. Νερό ψύξης

Το νερό αποτελεί ένα από τα πιο ευρέως γνωστά ψυκτικά στην βιομηχανία. Χρησιμοποιείται προκειμένου να απομακρύνει τη θερμότητα και να μειώσει τη θερμοκρασία από το ρεύμα εργασίας. Σύμφωνα με το Aspen Process Economic Analyzer, η θερμοκρασία εισόδου του νερού στους εναλλάκτες θερμότητας, είναι 93F, δηλαδή 23°C.

Πίνακας 6-7: Κόστος νερού ψύξης για βιομηχανική χρήση από ΕΥΔΑΠ και ΑΡΕΑ. [1]

Κόστος νερού βιομηχανικής χρήσης ΕΥΔΑΠ	0.83	EUR/ton
Κόστος νερού κατά Aspen Process Economic Analyzer	0.033	EUR/ton

6.2.2. Ηλεκτρική ενέργεια

Το κόστος του ηλεκτρικού ρεύματος για βιομηχανική χρήση δίνεται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 6-8: Κόστος ηλεκτρισμού για βιομηχανική χρήση από ΔΕΗ και ΑΡΕΑ. [2]

Κόστος ηλεκτρισμού Δεκέμβριο 2022 με κρατική επιδότηση ΤΕΜ από ΔΕΗ	0.2090	EUR/kWh
Κόστος ηλεκτρισμού κατά Aspen Process Economic Analyzer	0.0795	EUR/kWh

6.2.3. Ατμός υψηλής πίεσης

Για θέρμανση του ρεύματος εργασίας χρησιμοποιείται ατμός θέρμανσης, σε πίεση 27.6bar και θερμοκρασία 164°C. Προκειμένου να παραχθεί ο απαιτούμενος ατμός, χρησιμοποιείται ατμολέβητας και νερό.

Το νερό θεωρείται ότι εισάγεται σε θερμοκρασία 20°C, και ο ατμολέβητας έχει απόδοση 80%.

Το καύσιμο που χρησιμοποιείται στον ατμολέβητα είναι φυσικό αέριο.

Εξισώσεις για παραγωγή του ατμού σε ατμολέβητα με φυσικό αέριο

$$Q_{\text{ατμολ}} = \Delta H_s * m_{\text{steam}}, \quad 6-8$$

$$Q_{\text{καυσιμου}} = \frac{\Delta H_s}{\eta_b} \quad 6-9$$

$$Q_{\text{καυσ}} = m_{\text{καυσ}} * h_{\nu, \text{καυσ}} \quad 6-10$$

Όπου:

- $Q_{\text{ατμολ}}$ η απαιτούμενη ενέργεια για την παραγωγή του ατμού στον ατμολέβητα
- ΔH_s η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης του νερού (διαφορά ενθαλπίας μεταξύ των δύο καταστάσεων)
- m_{steam} η απαιτούμενη παροχή του ατμού
- η_b η απόδοση του ατμολέβητα (80%)
- $m_{\text{καυσ}}$ η παροχή του καυσίμου
- $h_{\nu, \text{καυσ}}$ η θερμογόνος δύναμη του καυσίμου

Εν τέλει τα κόστη υπολογίζονται ως εξής

$$\text{Cost} = P_{\text{fuel}} * Q_{\text{fuel}} \quad 6-11$$

$$\text{Cost} = P_{\text{fuel}} \frac{\Delta H_s}{\eta_b} \quad 6-12$$

Όπου P_{fuel} η τιμή του καυσίμου.

Πίνακας 6-9: Κόστος καυσίμου για βιομηχανική χρήση από βιβλιογραφία και ΑΡΕΑ. [3]

Κόστος φυσικού αερίου για τις αρχές του 2022 κατά Eurostat	0.098	EUR/kWh
Κόστος καυσίμου κατά Aspen Process Economic Analyzer	0.0795	EUR/kWh

6.2.4. Ατμός χαμηλής πίεσης

Ο ατμός χαμηλής πίεσης που χρησιμοποιείται για θέρμανση, βρίσκεται στα 6.9bar και σε θερμοκρασία 229°C. Για τον υπολογισμό του κόστους ακολουθείται η ίδια διεργασία με τον ατμό υψηλής πίεσης, όπως περιεγράφηκε στο [Κεφάλαιο 6.2.3](#).

6.3. Επιλογή υλικού κατασκευής του εξοπλισμού

Κατά την επιλογή του υλικού κατασκευής εξοπλισμού μίας βιομηχανικής μονάδας, υπάρχουν ποικίλα κριτήρια που πρέπει να ληφθούν υπόψιν· τα κυριότερα είναι η αντοχή στην πίεση, τη θερμοκρασία και στην διάβρωση. Παράλληλα, το υλικό που επιλέγεται για τη κατασκευή μίας μονάδας πρέπει αφενός να πληροί τις απαιτήσεις σε μηχανική αντοχή και αφετέρου να μπορεί να επεξεργαστεί με ευκολία, ενώ ταυτόχρονα σημαντικό είναι να μην επιμολύνει το προϊόν, και να είναι ασφαλές. Σε όλα αυτά πρέπει να προστεθεί το οικονομικό κόστος· το υλικό κατασκευής του εξοπλισμού θα πρέπει να πληροί όλες τις προϋποθέσεις που αναφέρθηκαν, στο χαμηλότερο δυνατό κόστος, ώστε η αγορά, η συντήρηση και τα ανταλλακτικά να μην είναι απαγορευτικού κόστους για τη διεργασία.

Συγκεντρωτικά, μερικές από τις πιο σημαντικές ιδιότητες που πρέπει να ληφθούν υπόψιν κατά την επιλογή υλικού για μία μονάδα παραγωγής είναι οι εξής:

- Μηχανικές ιδιότητες:
 - Αντοχή σε εφελκυσμό
 - Αντοχή σε θραύση
 - Αντοχή σε φθορά και σκληρότητα
 - Αντοχή σε κόπωση
 - Αντοχή σε ερπυσμό
- Αντοχή στις επιδράσεις της θερμοκρασίας
- Αντοχή σε διάβρωση
- Διαθεσιμότητα
- Ευκολία επεξεργασίας
- Κόστος

Μερικές από τις πιο συνήθεις επιλογές σε υλικά κατασκευής, παρουσιάζονται ακολούθως:

Πίνακας 6-10: Σχετικά κόστη μέγιστη επιτρεπτή τάση μετάλλων, Νοέμβριος 2010.

Μέταλλο	Τύπος	Τιμή (\$/lb)	Μέγιστη επιτρεπτή τάση (bar)
Carbon Steel	A285	0.37	889.4
Austenitic stainless steel	304	1.156	1,379.0
	316	1.721	1,379.0
Copper	C10400	3.83	461.9
Nickel	99%NI	9.861	689.5
Incoloy	NO8800	3.733	1,379.0
Monel	NO4400	7.76	1,289.2
Titanium	R50250	3.35	689.5

Από τον Πίνακα 6-10, προκύπτει ότι τα φθηνότερα μέταλλα είναι ο κοινός χάλυβας (carbon steel) και ο ανοξείδωτος χάλυβας 304, και 316. Δεδομένου ότι η πίεση της διεργασία είναι στα 105bar, και τα δύο μέταλλα μπορούν να υποστηρίξουν την κατασκευή του εξοπλισμού, αφού η μέγιστη επιτρεπτή τάση είναι 889.4bar για τον κοινό, και 1379.0bar για τον ανοξείδωτο χάλυβα. Τόσο ο κοινός όσο και ο ανοξείδωτος χάλυβας 304, είναι υλικά που χρησιμοποιούνται εκτενώς στην βιομηχανία: είναι εύκολα στην επεξεργασία, βρίσκονται σε μεγάλη διαθεσιμότητα και μάλιστα σε διάφορες μορφές και μεγέθη, ενώ ταυτόχρονα έχουν χαμηλό κόστος.

Φαινόμενο «High Temperature Hydrogen Attack»

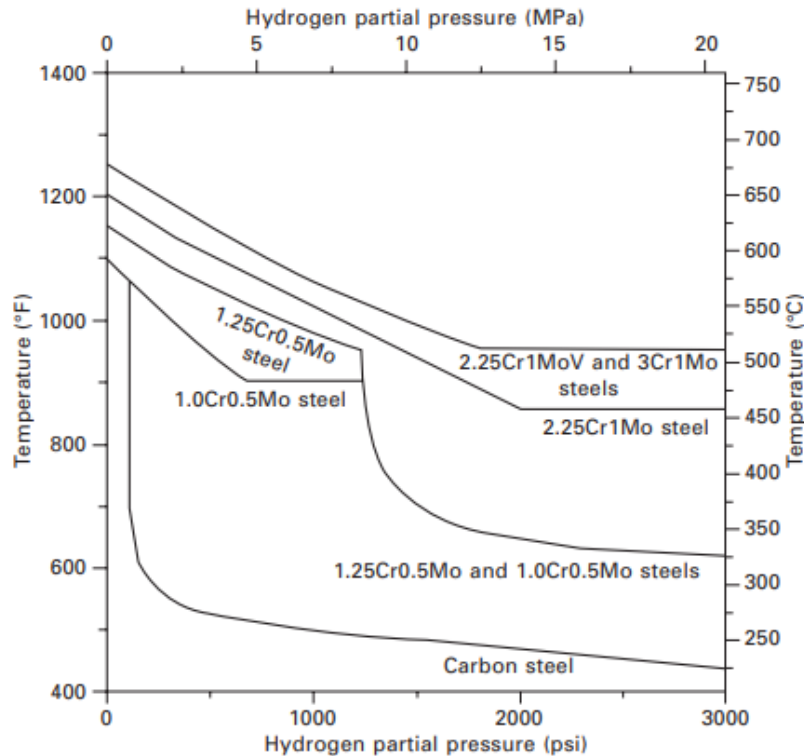
Όταν στην μονάδα παραγωγής υπάρχει υδρογόνο, υπάρχει ο κίνδυνος για εντοπισμό του φαινομένου high temperature hydrogen attack (ΗΤΗΑ) ή όπως ονομάζεται αλλιώς, του φαινομένου του μεθανίου. Σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας τα αέρια μόρια του υδρογόνου, και τα μόρια του άνθρακα που περιέχονται στην δομή του εξοπλισμού, αντιδρούν για σχηματισμό μορίων μεθανίου στην επιφάνεια του μετάλλου. Συνεπώς, οι μηχανικές ιδιότητες του εξοπλισμού υποβαθμίζονται, λόγω αφενός της επιφανειακής απώλειας των μορίων άνθρακα και αφετέρου λόγω σχηματισμού φυσαλίδων μεθανίου.

Αντιδράσεις του φαινομένου «High Temperature Hydrogen Attack»



Προκειμένου να αποφευχθεί ο κίνδυνος του φαινομένου ΗΤΗΑ σε χάλυβες, συνήθως τα καρβίδια σιδήρου αντικαθίστανται από καρβίδια χρωμίου, μολυβδαινίου, τιτανίου κ.α. στο εύρος συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας που υπάρχει κίνδυνος.

Για την επιλογή του κράματος που θα χρησιμοποιηθεί, μπορεί να μελετηθεί το διάγραμμα Nelson-Delinger. Με την βοήθεια του διαγράμματος αυτού, που ενημερώνεται τακτικά με νέα δεδομένα, μπορεί να εντοπισθεί αναλόγως με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, το είδος υλικού προκειμένου να αποφευχθεί το φαινόμενο ΗΤΗΑ. [10][10]



Σχήμα 6-1: Διάγραμμα Nelson (Nelson Curves). [10]

Στην τρέχουσα διεργασία η θερμοκρασία είναι σχετικά χαμηλή (50°C) και επομένως αποφεύγεται ο κίνδυνος του φαινομένου ΗΤΗΑ.

Φαινόμενο «Hydrogen embrittlement»

Ένας ακόμη κίνδυνος που ελλοχεύει για μονάδες που λειτουργούν παρουσία υδρογόνου, είναι το φαινόμενο «Hydrogen embrittlement» (εμφάνισης ρωγμής). Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, και προκαλεί ρωγμές και φθορές στον εξοπλισμό. Γενικά για λειτουργία της μονάδας σε θερμοκρασίες μικρότερες από 500°C η χρήση του απλού και ανοξειδωτού χάλυβα θεωρείται ασφαλής. [5]

Εν τέλει για την παρούσα μελέτη για τον εξοπλισμό που λειτουργεί παρουσία υδρογόνου, σε υψηλή πίεση· αντιδραστήρας, CSTR, πολυβάθμιοι αεροσυμπιεστές, COMP,H₂, COMP,CO₂, αεροσυμπιεστής, COMP,1, και εναλλάκτης θερμότητας, COOL,1, επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί ανοξειδωτός χάλυβας, (stainless steel 304). Για όλα τα υπόλοιπα μέρη του εξοπλισμού, επιλέγεται κοινός χάλυβας (carbon steel).

6.4. Υπολογισμός του πάγιου κόστους μονάδας

Για την προσαρμογή και την αξιολόγηση της διεργασίας χρησιμοποιείται αρχικά ροή CO₂ ίση με 0.73 t/h. Με την βοήθεια του υπολογιστικού εργαλείου APEA του λογισμικού Aspen Plus v.11.1 προσδιορίζονται οι διαστάσεις του εξοπλισμού.

Πίνακας 6-11: Διαστάσεις του εξοπλισμού της διεργασίας όπως προκύπτουν από το εργαλείο APEA του λογισμικού Aspen Plus v.11.1, και όρια για την εφαρμογή της εξίσωσης κατά Towler et al. [5]

Περιγραφή	Μονάδες S	Ελάχιστο S	Μέγιστο S	Εξοπλισμός	S
Εναλλάκτης κελύφους σωλήνων τύπου U	m ²	10.0	1,000	HEAT,1	0.80
				COOL,1	0.22
				COOL,2	220.89
Φυγοκεντρικός αερο-συμπιεστής	kW	75.0	30,000	COMP,H2	110.98
				COMP,CO2	90.08
				COMP,1	4.75
Κατακόρυφο Δοχείο Πίεσης	kg	160.0	250,000	FLASH,1	5,031.27
				FLASH,2	46.61
Αντιδραστήρας ανάδευσης	m ³	0.5	100.0	CSTR	67.24
Φυγοκεντρική αντλία	L/s	0.2	126.0	PUMP,1	2.11
Κέλυφος, Κατακόρυφο Δοχείο πίεσης	kg	160.0	250,000	DIST,1	46.61
Τύμπανο αναρροής, Οριζόντιο Δοχείο Πίεσης	kg	160.0	50,000		34.96
Συμπυκνωτήρας, Εναλλάκτης κελύφους σωλήνων τύπου U	m ²	10.0	1,000		35.32
Αναβραστήρας, U-tube Kettle Reboiler	m ²	10.0	500		30.49
Δίσκος Ισορροπίας	m	0.5	5.0		0.91
Κέλυφος, Κατακόρυφο Δοχείο πίεσης	kg	160.0	250,000	DIST,2	46.61
Τύμπανο αναρροής, Οριζόντιο Δοχείο Πίεσης	kg	160.0	50,000		34.96
Συμπυκνωτήρας, Εναλλάκτης κελύφους σωλήνων τύπου U	m ²	10.0	1,000		3.66
Αναβραστήρας, U-tube Kettle Reboiler	m ²	10.0	500		6.79
Δίσκος Ισορροπίας	m	0.5	5		0.91

Από τον Πίνακα 6-11 φαίνεται ότι ορισμένα μέρη του εξοπλισμού έχουν μικρότερες διαστάσεις από τα όρια εφαρμογής της εξίσωσης Towler. (HEAT,1, COOL,1, COMP,1, FLASH,2, DIST,1: πύργος και τύμπανο αναρροής, DIST,2: πύργος, τύμπανο αναρροής και συμπυκνωτήρας).

Εξοπλισμός	Υπολογισμός	Aspen APEA
Stainless Steel		
COOL,1	€ 96,372.12	€ -
COMP,H2	€ 1,592,009.68	€ 2,289,879.20
COMP,CO2	€ 4,436,669.07	€ 1,577,803.99
COMP,1	€ 2,170,844.67	€ 994,621.41
CSTR	€ 3,452,363.47	€ 1,574,072.89
Carbon Steel		
HEAT,1	€ 82,554.26	€ 67,612.10
FLASH,1	€ 174,380.86	€ 139,407.55
PUMP,1	€ 24,934.81	€ 397,984.24
COOL,2	€ 185,787.23	€ 185,763.67
FLASH,2	€ 36,772.44	€ 133,528.23
Κέλυφος, Κατακόρυφο Δοχείο πίεσης	€ 36,772.44	€ 142,234.14
Τύμπανο αναρροής, Οριζόντιο Δοχείο Πίεσης	€ 31,900.88	€ 104,131.67
Συμπυκνωτήρας, Εναλλάκτης κελύφους σωλήνων τύπου U	€ 93,887.14	€ 107,636.65
Αναβραστήρας, U-tube Kettle Reboiler	€ 110,887.20	€ 110,463.24
Δίσκος Ισοροπίας	€ 11,882.92	€ -
Κέλυφος, Κατακόρυφο Δοχείο πίεσης	€ 36,772.44	€ 144,834.61
Τύμπανο αναρροής, Οριζόντιο Δοχείο Πίεσης	€ 31,900.88	€ 124,822.33
Συμπυκνωτήρας, Εναλλάκτης κελύφους σωλήνων τύπου U	€ 83,185.67	€ 80,049.10
Αναβραστήρας, U-tube Kettle Reboiler	€ 91,978.13	€ 85,589.22
Αναβραστήρας, U-tube Kettle Reboiler	€ 10,397.55	€ -
ΣΥΝΟΛΙΚΑ	€ 12,792,253.88	€ 8,260,434.23

Όσον αφορά τα κομμάτια του εξοπλισμού που βρίσκονται εκτός των ορίων για τη εξίσωση Towler et al. για τον εναλλάκτη HEAT,1 οι τιμές βρίσκονται αρκετά κοντά, για τον εναλλάκτη COOL,1 το εργαλείο APEA αποτυγχάνει να υπολογίσει το κόστος, ενώ για τον συμπιεστή COMP,1 και για τα κομμάτια των αποστακτικών στηλών η εξίσωση Towler φαίνεται να υποεκτιμά το κόστος σε σχέση με το εργαλείο APEA. Επίσης μεγάλη είναι η διαφορά στον υπολογισμό του πάγιου κόστους του αντιδραστήρα με 1.8 εκατ. ευρώ απόκλιση.

Συνολικά, το εργαλείο APEA εκτιμά χαμηλότερο πάγιο κόστος για την μονάδα, ενώ δεν παρέχει δεδομένα για τους δίσκους των αποστακτικών στηλών και τον πρώτο εναλλάκτη. Εν τέλει επιλέγεται να ληφθεί υπόψιν το συνολικό κόστος υπολογίζεται με την εξίσωση Towler.

6.5. Υπολογισμός κόστους βοηθητικών παροχών

Υπό την έννοια του λειτουργικού κόστους υπάγονται όλα τα έξοδα που σχετίζονται με την λειτουργία της μονάδας. Για την παρούσα μελέτη στο λειτουργικό κόστος λαμβάνονται υπόψιν οι βοηθητικές παροχές: ηλεκτρική ενέργεια, νερό ψύξης και ατμός θέρμανσης χαμηλής και υψηλής πίεσης (utilities) και το κόστος των πρώτων υλών και αναλώσιμων. Οι απαιτήσεις στις βοηθητικές παροχές προσδιορίζονται με την βοήθεια του εργαλείου APEA. Τα κόστη των βοηθητικών παροχών παρουσιάζονται αναλυτικά στο [Κεφάλαιο 6.2](#).

Εξοπλισμός	Μονάδα μέτρησης	Απαίτηση
DIST,2-reflux pump	KWh	0.37
DIST,1-reflux pump	KWh	1.12
PUMP,1	KWh	29.84
COMP,H2	KWh	149.20
COMP,CO2	KWh	93.25
COMP,1	KWh	5.59
COOL,1	cum/h	0.36
DIST,2-cond	cum/h	15.22
COOL,2	cum/h	23.02
DIST,1-cond	kg/h	25,749.27
DIST,1-reb	kg/h	1,858.23
HEAT,1	kg/h	125.54
DIST,2-reb	kg/h	449.77

Εν τέλει το ετήσιο κόστος των βοηθητικών παροχών παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα:

	mEUR/year	EUR/tonne FA
Electricity	0.51	96.93
Steam@100psi	1.24	235.07
Steam@400psi	0.25	47.23
Cooling Water	0.000053	0.010

6.6. Υπολογισμός του ετήσιου ισοδύναμου πάγιου κόστους κεφαλαίου

Προκειμένου να υπολογιστεί το ετήσιο ισοδύναμο του πάγιου κόστους κεφαλαίου απαιτείται να προσδιοριστεί ο ετήσιος συντελεστής επιβάρυνσης του κεφαλαίου (Annual Capital Charge Ratio, ACCR). Ο συντελεστής ACCR ορίζεται ως το κλάσμα του κεφαλαίου που καταβάλλεται κάθε χρόνο για την αποπληρωμή του κεφαλαίου και των τόκων, προς το συνολικό κόστος επένδυσης.

$$ACCR = \frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \quad 6-15$$

Όπου:

- i το επιτόκιο που θεωρείται ίσο με 15%
- n ο χρόνος ζωής της μονάδας, που θεωρείται ίσος με 15 χρόνια

Συνολικό ετήσιο κόστος μονάδας παραγωγής

$$\text{Total Annualized Cost (TAC)} = \text{ACCR} \times \text{Total Capital Cost} + \text{OPEX} \quad 6-16$$

Ο συντελεστής ACCR υπολογίζεται ίσος με 0.171

AACR	mEUR/year	EUR/tonne FA	
0.171	2.19	414.60	

6.7. Παραγωγή υδρογόνου

Όπως αναφέρθηκε και στο [Κεφάλαιο 1.6](#), υπάρχουν διάφορες πηγές και τρόποι παραγωγής του υδρογόνου. Ωστόσο για την παραγωγή 'πράσινου' φορμικού οξέος είναι σημαντικό η παραγωγή του υδρογόνου που παρέχεται στη διεργασία, να είναι φιλική ως προς το περιβάλλον. Έτσι μελετάται η παραγωγή πράσινου, και μπλε υδρογόνου. Αναλόγως με τον τρόπο παραγωγής του υδρογόνου, μεταβάλλεται και το κόστος του σαν πρώτη ύλη.

Πίνακας 6-12: Κόστος του υδρογόνου αναλόγως με την μέθοδο παραγωγής του, πράσινο με φωτοβολταικά, μπλε από φυσικό αέριο με δέσμευση 52% και 85% του παραγόμενου CO₂ αντίστοιχα, και γκρι από μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Υδρογόνο	Κόστος (EUR/kg)
Πράσινο	5.72
Μπλε (85%)	2.17
Μπλε (52%)	1.55
Γκρι	1.12

Για την παρούσα διεργασία μελετάται το κόστος με πράσινο και με μπλε υδρογόνο με δέσμευση 85% και 52% του παραγόμενου CO₂.

6.8. Κόστος παραγωγής φορμικού οξέος

Η μονάδα που προσομοιώνεται στο λογισμικό Aspen Plus v.11.1 επεξεργάζεται 6,391 τόνους CO₂, παράγοντας 5,277 τόνους φορμικού οξέος ετησίως. Συνοπτικά για την οικονομική ανάλυση θεωρούνται τα ακόλουθα:

- Τα κόστη του εξοπλισμού του εξοπλισμού κατά Towler και κατά Aspen APEA έχουν αναχθεί στο έτος 2021.
- Τα κόστη των βοηθητικών παροχών: νερό, ηλεκτρική ενέργεια και φυσικό αέριο, αφορούν το έτος 2022
- Η μονάδα λειτουργεί 8760 ώρες ετησίως
- Η τιμή πώλησης του φορμικού οξέος ισούται με 650€/ton [8]
- Ο φόρος εκπομπής CO₂ ισούται με 80€/tn
- Χρησιμοποιείται το ευρώ (EURO) σαν βασικό νόμισμα με ισοτιμία 1\$ (USD)= 0.92€

Πίνακας 6-13: Αναλυτική παρουσίαση για το κόστος παραγωγής φορμικού οξέος για τροφοδοσία διοξειδίου του άνθρακα 0.73 tn/h και χρήση πράσινου υδρογόνου.

	Διοξείδιο του άνθρακα	Φορμικό οξύ
Τροφοδοσία/ Παραγωγή (kg/h)	729.5	602.4
Ετήσια αξιοποίηση/ παραγωγή (tn/ year)	6390.7	5276.6
Συνολικό ετήσιο κόστος μονάδας (mEUR/year)	3.22	
Κέρδος φόρου εκπομπών (mEUR/year)	0.51	
Κόστος ανά τόνο (€/ton)	985.83	1,193.97

Πίνακας 6-14: Αναλυτική παρουσίαση για το κόστος παραγωγής φορμικού οξέος για τροφοδοσία διοξειδίου του άνθρακα 0.73 tn/h και χρήση μπλε υδρογόνου με ανάκτηση 85% του παραγόμενου CO₂.

	Διοξείδιο του άνθρακα	Φορμικό οξύ
Τροφοδοσία/ Παραγωγή (kg/h)	729.5	602.4
Ετήσια αξιοποίηση/ παραγωγή (tn/ year)	6390.7	5276.6
Συνολικό ετήσιο κόστος μονάδας (mEUR/year)	2.12	
Κέρδος φόρου εκπομπών (mEUR/year)	0.51	
Κόστος ανά τόνο (€/ton)	788.19	954.61

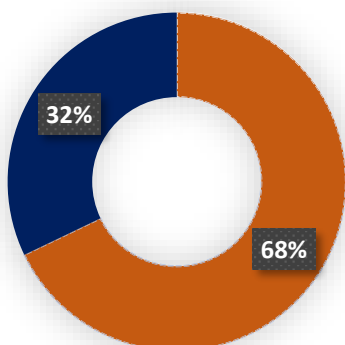
Πίνακας 6-15: Αναλυτική παρουσίαση για το κόστος παραγωγής φορμικού οξέος για τροφοδοσία διοξειδίου του άνθρακα 0.73 tn/h και χρήση μπλε υδρογόνου με ανάκτηση 52% του παραγόμενου CO₂.

	Διοξείδιο του άνθρακα	Φορμικό οξύ
Τροφοδοσία/ Παραγωγή (kg/h)	729.5	602.4
Ετήσια αξιοποίηση/ παραγωγή (tn/ year)	6390.7	5276.6
Συνολικό ετήσιο κόστος μονάδας (mEUR/year)	1.85	
Κέρδος φόρου εκπομπών (mEUR/year)	0.51	
Κόστος ανά τόνο (€/ton)	729.83	883.92

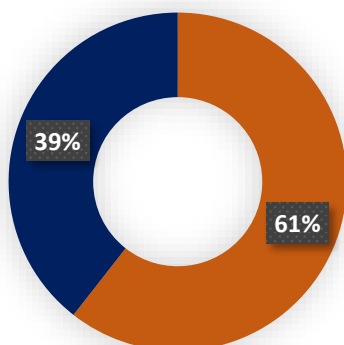
Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 6-13 το κόστος παραγωγής φορμικού οξέος ανέρχεται στα 985.83€/tn CO₂ και 1,193.97€/tn FA με την χρήση πράσινου υδρογόνου. Όταν η τιμή πώλησης του φορμικού οξέος στην αγορά για την αντίστοιχα καθαρότητα ανέρχεται στα 650 €/tn, τότε είναι εμφανές ότι η διεργασία με χρήση πράσινου υδρογόνου είναι μη βιώσιμη οικονομικά.

Το συνολικό κόστος μειώνεται σημαντικά με την χρήση μπλε υδρογόνου και δέσμευση 85% του παραγόμενου CO₂ όπως φαίνεται στον Πίνακα 6-14, στα 788.19€/tn CO₂ και 954.61€/tn FA. Το κόστος μειώνεται ακόμα περισσότερο στα 729.83€/tn CO₂ και 883.92€/tn FA με τη χρήση μπλε υδρογόνου με δέσμευση 52% του παραγόμενου CO₂. Για την τρέχουσα κατάσταση, και τις τρέχουσες τιμές της αγοράς η διεργασία είναι μη βιώσιμη, είτε για πράσινο είτε για μπλε υδρογόνο. Ωστόσο τα κόστη είναι σημαντικά μικρότερα με την χρήση μπλε, σε σύγκριση με το πράσινο υδρογόνο, αφήνοντας την πιθανότητα να αποφέρει δυνητικά κέρδη.

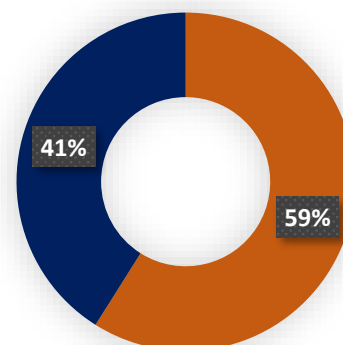
Σημειώνεται ότι το πάγιο κόστος αγοράς του εξοπλισμού της διεργασίας δεν επηρεάζεται από τον τρόπο παραγωγής του υδρογόνου.



Διάγραμμα 6-1: Ετήσια συνολική ανάλυση του κόστους διεργασίας ως προς πάγιο και λειτουργικό κόστος για χρήση πράσινου υδρογόνου. Με σκούρο μπλε χρώμα φαίνεται το πάγιο κόστος (CAPEX), και με ανοιχτό πορτοκαλί χρώμα φαίνεται το κόστος λειτουργίας (OPEX).



Διάγραμμα 6-2: Ετήσια συνολική ανάλυση του κόστους διεργασίας ως προς πάγιο και λειτουργικό κόστος για χρήση μπλε υδρογόνου με δέσμευση 85% CO₂. Με σκούρο μπλε χρώμα φαίνεται το πάγιο κόστος (CAPEX), και με ανοιχτό πορτοκαλί χρώμα φαίνεται το κόστος λειτουργίας (OPEX).



Διάγραμμα 6-3: Ετήσια συνολική ανάλυση του κόστους διεργασίας ως προς πάγιο και λειτουργικό κόστος για χρήση μπλε υδρογόνου με δέσμευση 52% CO₂. Με σκούρο μπλε χρώμα φαίνεται το πάγιο κόστος (CAPEX), και με ανοιχτό πορτοκαλί χρώμα φαίνεται το κόστος λειτουργίας (OPEX).

Από το Διάγραμμα 6-1, το Διάγραμμα 6-2 και το Διάγραμμα 6-3, φαίνεται ότι το λειτουργικό κόστος είναι μεγαλύτερης βαρύτητας από το ετήσιο ισοδύναμο πάγιο κόστος εξοπλισμού. Ωστόσο όσο το κόστος του υδρογόνου μειώνεται, μειώνεται και το λειτουργικό κόστος.

6.9. Επίπτωση της κλιμάκωσης του μεγέθους της μονάδας

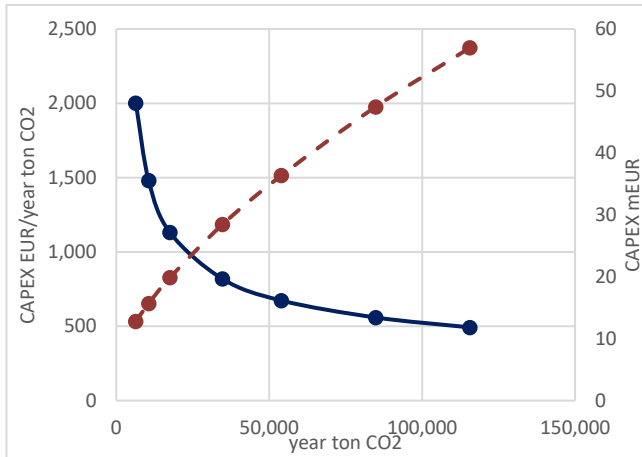
Η προσομοίωση της μονάδας επεξεργάζεται περίπου 6,391 τόνους CO₂ ετησίως. Ωστόσο δεδομένου ότι η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα ετησίως είναι πολύ υψηλή, αξίζει να ερευνηθεί η επίπτωση τους μεγέθους της μονάδας στο κόστος παραγωγής και προϊόντος. Οι τροφοδοσίες CO₂ που επιλέγεται να μελετηθούν παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Σημειώνεται ότι η ετήσια παραγωγή φορμικού οξέος για το έτος 2021 είναι 870,030tn. [9]

Πίνακας 6-16: Τροφοδοσίες CO₂ σε τόνους το χρόνο που επιλέγεται να μελετηθούν οικονομικά.

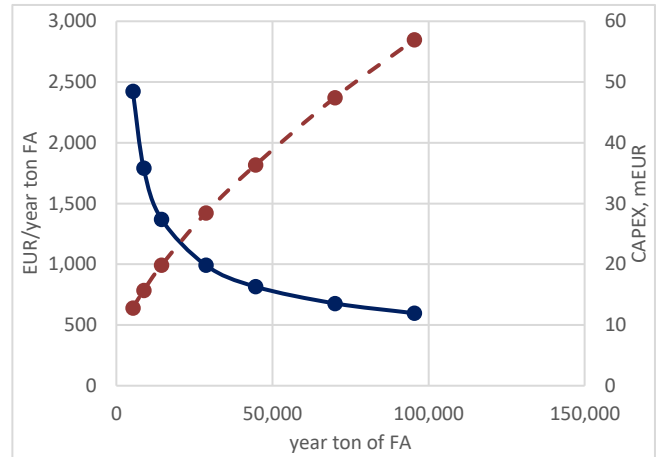
Ετήσια κατανάλωση CO ₂ [t]
6,390.7
10,602.0
17,541.4
34,697.3
53,973.6
84,815.7
115,657.8

Το κόστος πάγιου κεφαλαίου, δηλαδή το κόστος του εξοπλισμού της διεργασίας, μεταβάλλεται με την δυναμικότητα της μονάδας, ωστόσο για σταθερή δυναμικότητα παραμένει σταθερό ανεξαρτήτως από το είδος υδρογόνου που χρησιμοποιείται στη διεργασία.

Η μείωση του κόστους πάγιου κεφαλαίου ανά τόνο CO₂ ή φορμικού οξέος παρουσιάζει αρχικά μεγάλη πτώση σε σχέση με την αύξηση της δυναμικότητας. Ωστόσο για κατανάλωση μεγαλύτερη από 50,000tn CO₂/year και παραγωγή μεγαλύτερη από 40,000tn φορμικού οξέος/year η μείωση του κόστους περιορίζεται, και το διάγραμμα πλησιάζει σε πλατό, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6-4 και στο Διάγραμμα 6-5 αντίστοιχα.



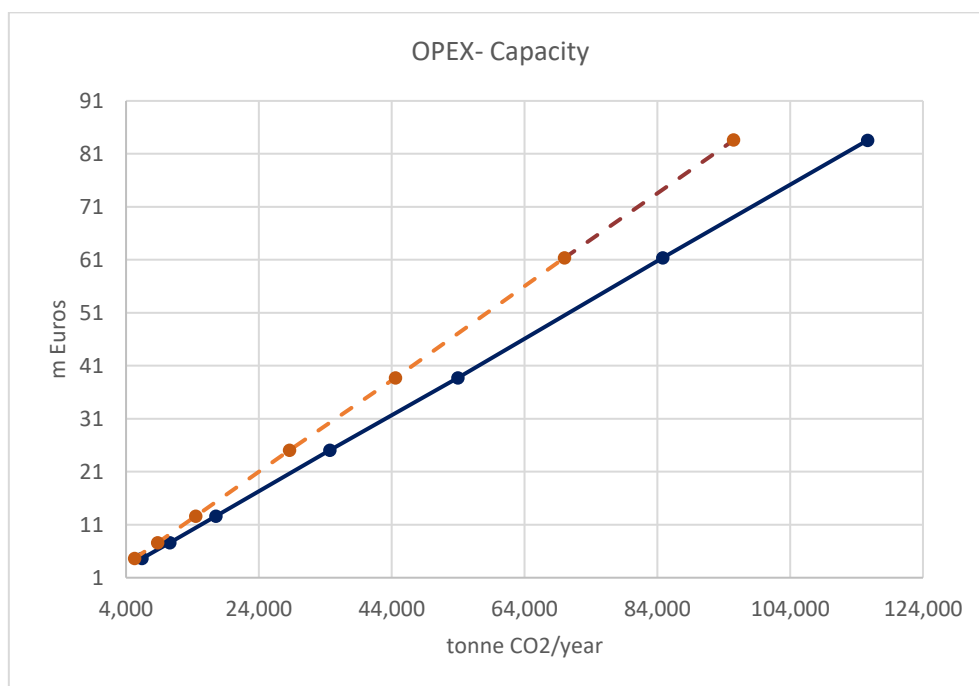
Διάγραμμα 6-4: Με διακεκομμένη γραμμή φαίνεται το κόστος πάγιου εξοπλισμού ανά τόνο τροφίμων CO₂ συναρτήσει της τροφίμων του CO₂ και με συνεχή το πάγιό κόστος εξοπλισμού σε εκατομμύρια ευρώ συναρτήσει της τροφίμων του διοξειδίου του άνθρακα όταν στην διεργασία χρησιμοποιείται πράσινο υδρογόνο.



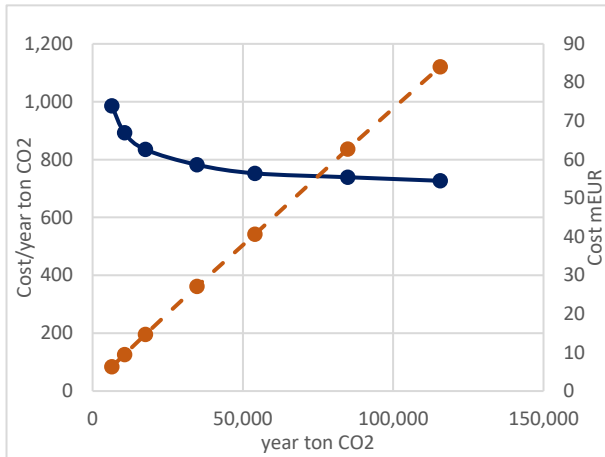
Διάγραμμα 6-5: Με διακεκομμένη γραμμή φαίνεται το κόστος πάγιου εξοπλισμού ανά τόνο παραγόμενου φορμικού οξέος και με συνεχή το πάγιό κόστος εξοπλισμού σε εκατομμύρια ευρώ συναρτήσει του παραγόμενου φορμικού οξέος όταν στην διεργασία χρησιμοποιείται πράσινο υδρογόνο.

6.9.1. Μελέτη επίπτωσης για πράσινο υδρογόνο

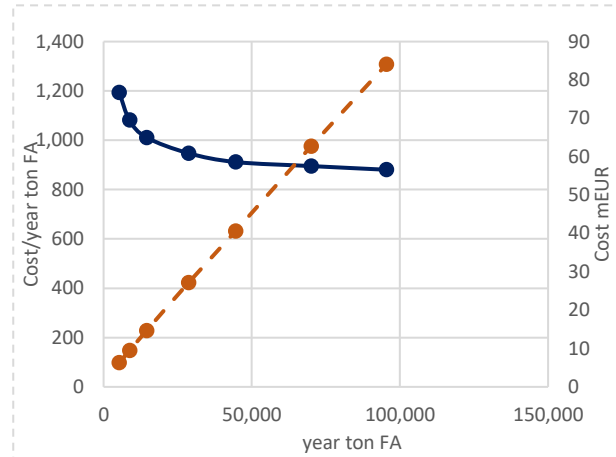
Το κόστος παραγωγής υδρογόνου υπάγεται στο κόστος των πρώτων υλών και κατ' επέκταση στο λειτουργικό κόστος (OPEX) της μονάδας.



Διάγραμμα 6-6: Λειτουργικό κόστος σε εκατομμύρια ευρώ συναρτήσει της δυναμικότητας, με διακεκομμένη γραμμή φαίνεται το κόστος σε εκατομμύρια συναρτήσει της παραγωγικότητας του φορμικού οξέος, και με συνεχή γραμμή συναρτήσει της τροφίμων του διοξειδίου του άνθρακα, για χρήση πράσινου υδρογόνου.

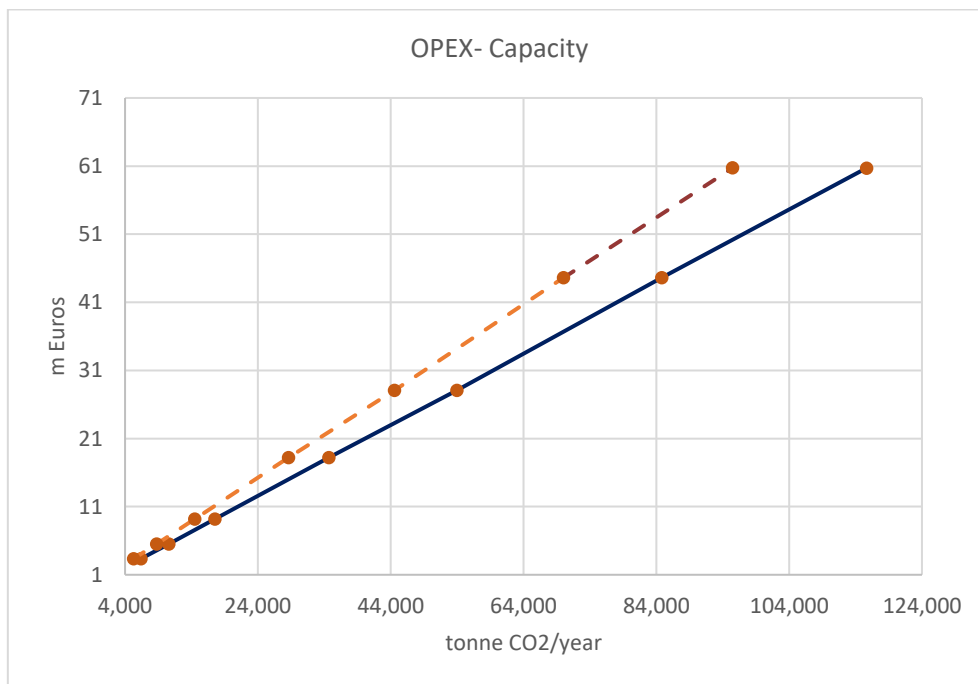


Διάγραμμα 6-7: Κόστος ανά τόνο τροφοδοσίας διοξειδίου του άνθρακα με συνεχή γραμμή και συνολικό κόστος σε εκατομμύρια ευρώ με διακεκομμένη γραμμή συναρτήσει της ετήσιας τροφοδοσίας CO₂ όταν στην διεργασία χρησιμοποιείται πράσινο υδρογόνο.

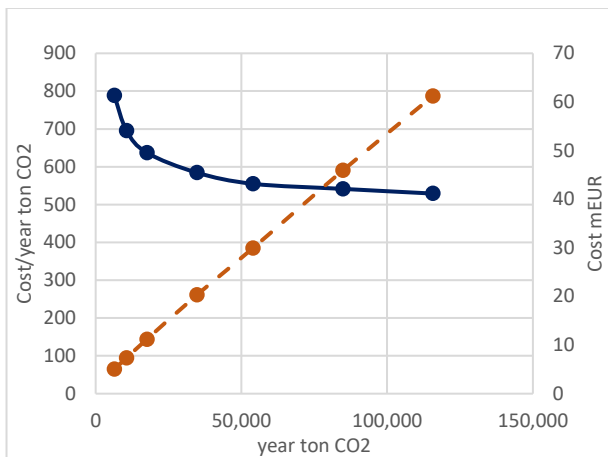


Διάγραμμα 6-8: Κόστος ανά τόνο παραγόμενου φορμικού οξέος με συνεχή γραμμή και συνολικό κόστος σε εκατομμύρια ευρώ με διακεκομμένη γραμμή συναρτήσει της ετήσιας τροφοδοσίας CO₂ όταν στην διεργασία χρησιμοποιείται πράσινο υδρογόνο.

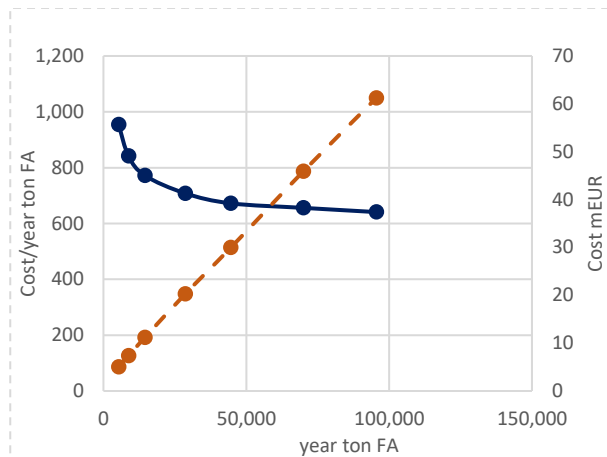
6.9.2. Μελέτη επίπτωσης για μπλε υδρογόνο ανάκτησης 85%



Διάγραμμα 6-9: Λειτουργικό κόστος σε εκατομμύρια ευρώ συναρτήσει της δυναμικότητας, με διακεκομμένη γραμμή φαίνεται το κόστος σε εκατομμύρια συναρτήσει της παραγωγικότητας του φορμικού οξέος, και με συνεχή γραμμή συναρτήσει της τροφοδοσίας του διοξειδίου του άνθρακα, για χρήση μπλε υδρογόνου 85%.

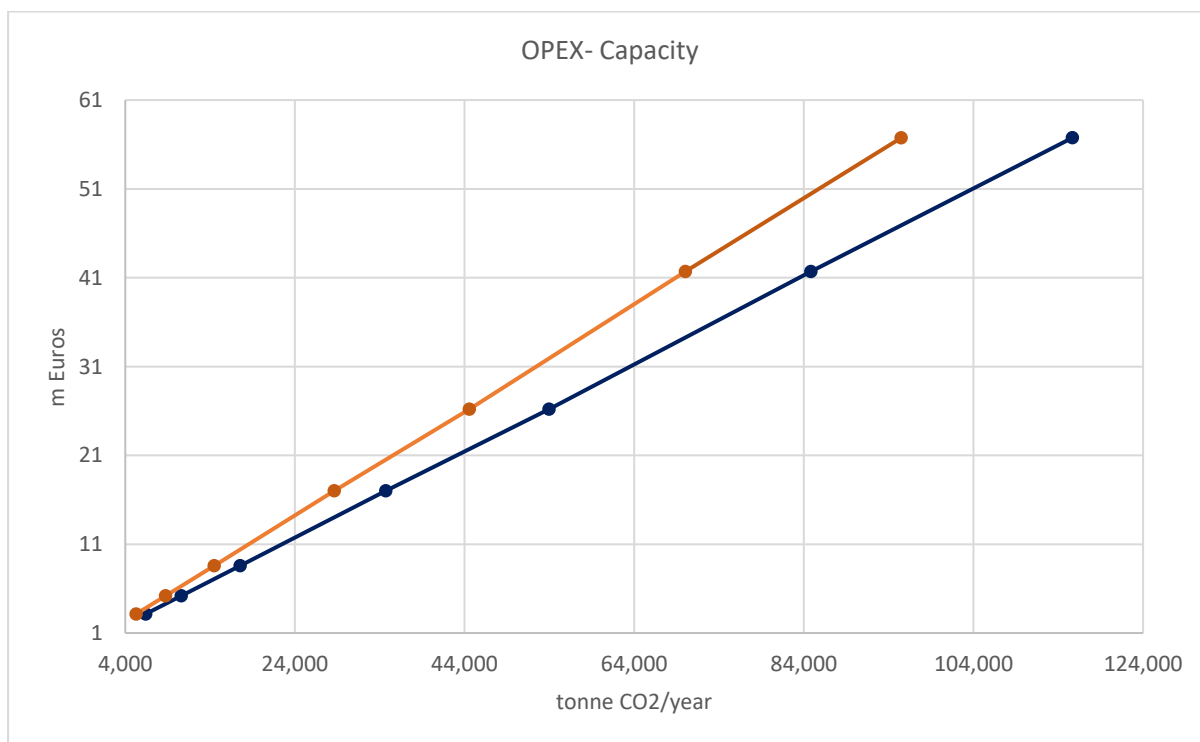


Διάγραμμα 6-10: Κόστος ανά τόνο τροφοδοσίας διοξειδίου του άνθρακα με συνεχή γραμμή και συνολικό κόστος σε εκατομμύρια ευρώ με διακεκομμένη γραμμή συναρτήσει της ετήσιας τροφοδοσίας CO₂ όταν στην διεργασία χρησιμοποιείται μπλε υδρογόνο 85%.

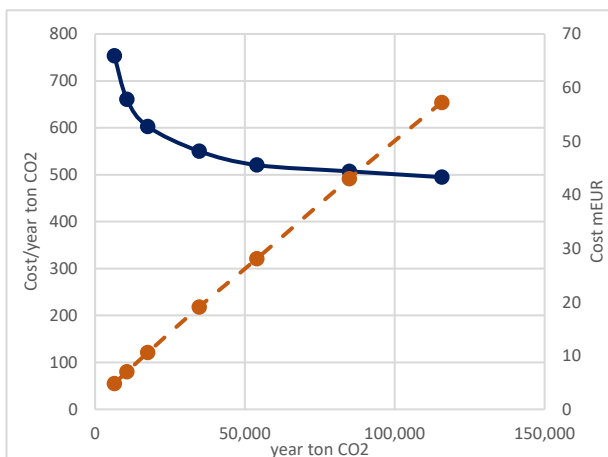


Διάγραμμα 6-11: Κόστος ανά τόνο παραγόμενου φορμικού οξέος με συνεχή γραμμή και συνολικό κόστος σε εκατομμύρια ευρώ με διακεκομμένη γραμμή συναρτήσει της ετήσιας τροφοδοσίας CO₂ όταν στην διεργασία χρησιμοποιείται μπλε υδρογόνο 85%.

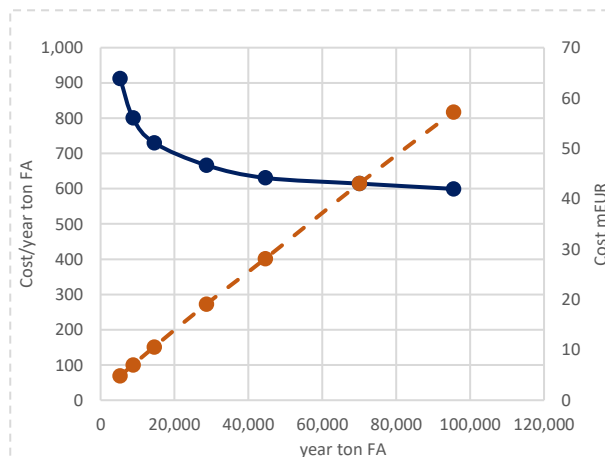
6.9.1. Μελέτη επίπτωσης για μπλε υδρογόνο ανάκτησης 52%



Διάγραμμα 6-12: Λειτουργικό κόστος σε εκατομμύρια ευρώ συναρτήσει της δυναμικότητας, με διακεκομμένη γραμμή φαίνεται το κόστος σε εκατομμύρια ευρώ Συναρτήσει της παραγωγικότητας του φορμικού οξέος, και με συνεχή γραμμή συναρτήσει της τροφοδοσίας του διοξειδίου του άνθρακα, για χρήση μπλε υδρογόνου 52%.



Διάγραμμα 6-13: Κόστος ανά τόνο τροφοδοσίας διοξειδίου του άνθρακα με συνεχή γραμμή και συνολικό κόστος σε εκατομμύρια ευρώ με διακεκομμένη γραμμή συναρτήσεως της ετήσιας τροφοδοσίας CO₂ όταν στην διεργασία χρησιμοποιείται μπλε υδρογόνο 52%.



Διάγραμμα 6-14: Κόστος ανά τόνο παραγόμενου φορμικού οξέος με συνεχή γραμμή και συνολικό κόστος σε εκατομμύρια ευρώ με διακεκομμένη γραμμή συναρτήσεως της ετήσιας τροφοδοσίας CO₂ όταν στην διεργασία χρησιμοποιείται μπλε υδρογόνο 52%.

Όπως αναμένεται το ετήσιο κόστος OPEX αυξάνεται με την αύξηση της δυναμικότητας της μονάδας. Μάλιστα φαίνεται ότι μεταξύ του κόστους OPEX-παραγωγικότητας HCOOH και κατανάλωσης CO₂ εμφανίζεται γραμμική σχέση. Όσον αφορά το κόστος λειτουργίας της μονάδας ανά τόνο CO₂ συναρτήσεως της ετήσιας παραγωγής CO₂ παρατηρείται μείωση με την αύξηση της δυναμικότητας. Με την αύξηση της δυναμικότητας της μονάδας για παραγωγή φορμικού οξέος 95.5kton ετησίως, το κόστος ανά τόνο φορμικού οξέος μειώνεται από 913.1 στα 599.4 ευρώ/τόνο FA με χρήση μπλε υδρογόνο 52% (μείωση 34.3%). Αντίστοιχα για χρήση μπλε υδρογόνου 85% το κόστος μειώνεται από 955 σε 641 ευρώ/tn FA, (μείωση 32.9%), και για χρήση πράσινου υδρογόνου το κόστος μειώνεται από 1,194 σε 880.4€/tn FA (μείωση 26.3%).

Για κόστος πώλησης του φορμικού οξέος ίσο με 650€/tn, η διεργασία παραμένει μη βιώσιμη με χρήση πράσινου υδρογόνου. Για χρήση μπλε υδρογόνου με δέσμευση 85% CO₂, η διεργασία καθίσταται βιώσιμη για ετήσια παραγωγή φορμικού οξέος και ετήσια κατανάλωση CO₂ μεγαλύτερη από περίπου 80,000tn και 97,000tn αντίστοιχα. Ομοίως για χρήση μπλε υδρογόνου με δέσμευση 52% CO₂ η διεργασία καθίσταται βιώσιμη για ετήσια παραγωγή φορμικού οξέος και ετήσια κατανάλωση CO₂ μεγαλύτερη από περίπου 38,000tn και 46,000tn αντίστοιχα. Ωστόσο αξίζει να σημειωθεί ότι το κόστος αποτελεί μία πρώτη εκτίμηση, και δεν περιλαμβάνει σημαντικές παραμέτρους, όπως εργατικά, συντήρηση και ανταλλακτικά κτλ.

6.10. Σύγκριση με βιβλιογραφία

Στην μελέτη κατά Perez-Fortes για το έτος 2016 και δυναμικότητα 12ktn φορμικού οξέος ετησίως, υπολογίζεται ότι το πάγιο κόστος αγοράς εξοπλισμού ανέρχεται στα 16.2mEUR, ενώ το λειτουργικό κόστος OPEX, στα 18.mEUR. Εάν τα κόστη αυτά αναχθούν με τη διαδικασία που περιγράφεται στο [Κεφάλαιο 6.4](#) στο έτος 2021, τότε το κόστος CAPEX ανέρχεται στα 21.17mEUR, και το κόστος OPEX στα 25.17mEUR. [8]

Για παρόμοια δυναμικότητα της παρούσας διπλωματικής (11.4kton HCOOH/year) το κόστος CAPEX υπολογίζεται στα 18.23mEUR, ενώ το OPEX στα 8.4mEUR. Όσον αφορά το κόστος CAPEX δεδομένου ότι η μελέτες αυτές αποτελούν μία αρχική θεώρηση, οι τιμές είναι αρκετά κοντινές. Ωστόσο, όσο αφορά το κόστος OPEX παρουσιάζεται μεγάλη απόκλιση, και πρέπει να μελετηθούν με μεγαλύτερη προσοχή τα κόστη που έχουν ληφθεί υπόψιν. Για παράδειγμα στην παρούσα διπλωματική δεν έχει ληφθεί υπόψιν το κόστος του εργατικού δυναμικού, τα κόστη συντήρησης κτλ.

6.11. Βιβλιογραφία

- [1] [Timologio EYDAP 2.pdf](#)
- [2] [Γ21 Επαγγελματικό | ΔΕΗ \(dei.gr\)](#)
- [3] https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Natural_gas_price_statistics#Natural_gas_prices_for_non-household_consumers
- [4] <https://www.toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices/>
- [5] G. P. Towler , & R. K. Sinnott, “Chemical engineering design: principles, practice and economics of plant and process design”, 2019
- [6] J. Cho, M. S. Jeong, Y. W. Lee, H. S. Lee, K. S. Lee, “Techno-economic analysis of intermediate hydrocarbon injection on coupled CO₂ storage and enhanced oil recovery”.
- [7] L. Zhang, S. Geng, L. Yang, Y. Hao, H. Yang, Z. Dong, X. Shi, “Technical and Economic Evaluation of CO₂ Capture and Reinjection Process in the CO₂ EOR and Storage Project of Xinjiang Oilfield”
- [8] S. M. Jarvis, & S. Samsatli, “Technologies and infrastructures underpinning future CO₂ value chains: A comprehensive review and comparative analysis. In Renewable and Sustainable Energy Reviews” (Vol. 85, pp. 46–68). Elsevier Ltd. (2018). doi: [10.1016/j.rser.2018.01.007](https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.01.007)
- [9] <https://www.reportlinker.com/p06195681/Formic-Acid-Market-Growth-Trends-COVID-19-Impact-and-Forecasts.html>
- [10] S. Pillot, & L. Coudreuse, “Hydrogen-induced disbonding and embrittlement of steels used in petrochemical refining”, Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies, 51–93, (2012)
- [11] A. Turnbull, “Hydrogen diffusion and trapping in metals, Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies, 89–128, (2012).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διπλωματική αποτελεί μελέτη της τεχνολογίας αξιοποίησης διοξειδίου του άνθρακα, για παραγωγή φορμικού οξέος μέσω της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO₂. Η προσομοίωση της διεργασίας αναπτύχθηκε σε περιβάλλον Aspen Plus v.11.1. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε παραμετρική ανάλυση, με σκοπό την βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας της μονάδας και προκαταρκτική οικονομική ανάλυση της διεργασίας.

Για την θερμοδυναμική περιγραφή της προσομοίωσης, χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά μοντέλα: PSRK, NRTL-HOC και UNIQUAC. Το θερμοδυναμικό μοντέλο PSRK χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού μεταξύ των αερίων αντιδρώντων, και το υγρού προϊόντος φορμικού οξέος σε υψηλές πιέσεις (100-105bar). Το μοντέλο κρίνεται κατάλληλο για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων, αφού αξιολογείται με βάση πειραματικά δεδομένα σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας παρόμοιες με της διεργασίας, δίνοντας καλά αποτελέσματα και μικρά σφάλματα. Σημειώνεται ότι δεν είναι δυνατή η προσαρμογή των δυαδικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης UNIFAC του μοντέλου PSRK στο λογισμικό Aspen Plus.

Για την περιγραφή της ισορροπίας Ατμού-Υγρού σε χαμηλή πίεση που αφορά την περιγραφή των αποστακτικών στηλών, επιλέγεται το μοντέλο NRTL-HOC. Το σύστημα περιλαμβάνει φορμικό οξύ, που στην αέρια φάση σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου και επομένως η εξίσωση NRTL συνδυάζεται με την καταστατική εξίσωση virial τροποποιημένη από τους Hayden και O' Connell (HOC) για την ορθότερη περιγραφή της αέριας φάσης. Το μοντέλο κρίνεται κατάλληλο για την περιγραφή, αφού οι δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης αξιολογούνται με βάση πειραματικά δεδομένα: για τα μείγματα φορμικό οξύ-νερό και μεθανόλη-νερό τα μέσα σφάλματα είναι χαμηλά. Για τα υπόλοιπα δυαδικά μείγματα πραγματοποιείται προσαρμογή θερμοκρασιακά ανεξάρτητων παραμέτρων του θερμοδυναμικού μοντέλου NRTL.

Επίσης χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο UNIQUAC για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού-Υγρού που σχηματίζεται στο πρώτο δοχείο διαχωρισμού σε χαμηλή πίεση (1bar). Το μοντέλο αξιολογήθηκε με βάση πειραματικά δεδομένα ισορροπίας Υγρού-Υγρού για τα δυαδικά μείγματα φορμικού οξέος-τριαιθυλαμίνης και τριαιθυλαμίνης-νερό, και οι θερμοδυναμικές παράμετροι προσαρμόστηκαν με ικανοποιητικά τελικά μέσα σφάλματα. Τέλος όσον αφορά τις παράμετρούς για το δυαδικό μείγμα τριαιθυλαμίνη-μεθανόλη δεν βρέθηκαν πειραματικά δεδομένα ισορροπίας Υγρού-Υγρού, και πραγματοποιήθηκε προσαρμογή με βάση το αναμενόμενο αποτελέσματα από βιβλιογραφική μελέτη.

Πέραν της θερμοδυναμικής περιγραφής της διεργασίας, σημαντική είναι και η κινητική που εισάγεται για την προσομοίωση της αντίδρασης. Δεδομένου ότι η υδρογόνωση διοξειδίου του άνθρακα για παραγωγή φορμικού οξέος δεν είναι βιομηχανικά διαδεδομένη διεργασία, η κινητική βασίστηκε σε βιβλιογραφικές πηγές. Η κινητική που εισήχθη στο Aspen είναι της

μορφής Power Law με σταθερές που προσαρμόζονται σε κινητική της βιβλιογραφίας. Η αντίδραση υδρογόνωσης διοξειδίου του άνθρακα για παραγωγή φορμικού οξέος πραγματοποιείται παρουσία βάση αμίνης σε δύο στάδια: ένα στάδιο σχηματισμού του ενδιάμεσου άλατος φορμικού οξέος-βάσης αμίνης, και ένα στάδιο θερμικής διάσπασης του άλατος. Κατά την εισαγωγή της κινητικής στο Aspen η αντίδραση περιγράφεται σε ένα ενιαίο στάδιο. Οι παράμετροι της κινητικής Power Law προσαρμόζονται στη για ένα εύρος μερικών πιέσεων ($P_{H_2}=70-90\text{bar}$ και $P_{CO_2}=20-30\text{bar}$) Εν τέλει ο αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης λειτουργεί με όγκο 56m^3 για χρόνο παραμονής 2h για ετήσια παραγωγή φορμικού οξέος 5,277 τόνων.

Δεδομένων των παραδοχών που έγιναν σε σχέση με την κινητική στην προσομοίωση, επιλέγεται να πραγματοποιηθεί παραμετρική ανάλυση του αντιδραστήρα βιβλιογραφικά. Συνοπτικά η αντίδραση ευνοείται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις, παρουσία πολικού διαλύτη. Η αναλογία των αντιδρώντων CO_2-H_2 ευνοεί την απόδοση όταν σε αναλογία 1:1. Εν τέλει επιλέγεται θερμοκρασία 50°C , πίεση 105bar και αναλογία CO_2-H_2 1:1.2, όπως στη βιβλιογραφία. Παραμετρική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του λογισμικού Aspen Plus για το τμήμα των διαχωρισμών για την πίεση και θερμοκρασία λειτουργίας του 1^{ου} και 2^{ου} δοχείου διαχωρισμού αντίστοιχα, αλλά και για τον λόγο αναρροής, τον λόγο αποστάγματος προς τροφοδοσία, και τον αριθμό δίσκων ισορροπίας για τις δύο αποστακτικές στήλες, με σκοπό την μείωση του λειτουργικού κόστους, και την αύξηση της καθαρότητας και της συνολικής ανάκτησης του προϊόντος φορμικού οξέος.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε οικονομική ανάλυση της διεργασίας, και αξιολογήθηκε το κόστος για την περίπτωση που χρησιμοποιείται «πράσινο» και «μπλε» υδρογόνο. Το πάγιο κόστος μίας μονάδας υδρογόνωσης διοξειδίου του άνθρακα για παραγωγή φορμικού οξέος αγγίζει τα 12.8 εκατομμύρια ευρώ για επεξεργασία 6,390 τόνων διοξειδίου του άνθρακα και παραγωγή 5,277 τόνων φορμικού οξέος ετησίως. Για χρόνο ζωής της μονάδας 15 χρόνια, το ετήσιο κόστος κεφαλαίου της μονάδας αναλογεί σε 2.19 εκατομμύρια ευρώ. Αντίστοιχα, το λειτουργικό κόστος, που συμπεριλαμβάνει τις βοηθητικές παροχές (νερό, ατμός και ηλεκτρική ενέργεια), τις πρώτες ύλες και τα αναλώσιμα αντιδραστήρια, ανέρχεται στα 2 εκατομμύρια ευρώ ετησίως. Εν τέλει, το κόστος ανά τόνο φορμικού οξέος υπολογίζεται στα 1,194 ευρώ/χρόνο για χρήση «πράσινου» υδρογόνου, και μειώνεται στα 954 ευρώ/χρόνο, (κατά 20%), για χρήση «μπλε» υδρογόνου με δέσμευση 85% και στα 913 ευρώ/χρόνο, (κατά 29%) για χρήση μπλε υδρογόνου με δέσμευση 52% του διοξειδίου του άνθρακα.

Τέλος πραγματοποιήθηκε ανάλυση της επίπτωσης του μεγέθους της μονάδας στην οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας με αύξηση της δυναμικότητας της μονάδας για παραγωγή φορμικού οξέος έως 95.5tn/year και κατανάλωση διοξειδίου του άνθρακα έως $115,658\text{tn/year}$. Το κόστος CAPEX και OPEX παρουσιάζει γραμμική αύξηση σε σχέση με την παραγωγικότητα φορμικού οξέος, ενώ το κόστος παραγωγής ως προς τόνο φορμικού οξέος παρουσιάζει μείωση. Το κόστος για την μέγιστη παραγωγή προϊόντος (95.5ktn φορμικού οξέος/χρόνο), μειώνεται στα 880 ευρώ/τόνο φορμικού οξέος (μείωση 26%) για χρήση

«πράσινου υδρογόνου», στα 641ευρώ/τόνο φορμικού οξέος (μείωση 33%) για χρήση «μπλε» υδρογόνου με δέσμευση 85%, και στα 599 ευρώ/τόνο φορμικού οξέος (μείωση 34.4%) για χρήση «μπλε» υδρογόνου με δέσμευση 52%. Έτσι, για χρήση «μπλε» υδρογόνου με 85% δέσμευση CO₂, και παραγωγικότητα φορμικού οξέος μεγαλύτερη από περίπου 80ktn τον χρόνο, το κόστος παραγωγής είναι μικρότερο από το κόστος πώλησης φορμικού οξέος, που θεωρείται ίσο με 650ευρώ/τόνο. Αντίστοιχη είναι και η εικόνα για χρήση «μπλε» υδρογόνου με 52% δέσμευση CO₂ όπου η διεργασία καθίσταται βιώσιμη για ετήσια παραγωγή φορμικού οξέος μεγαλύτερη από περίπου 38ktn τον χρόνο.

Επομένως, με την τρέχουσα τιμή πώλησης του φορμικού οξέος, το κόστος υδρογόνωσης διοξειδίου του άνθρακα σε φορμικό οξύ, είναι μη βιώσιμο, και ανέρχεται στα 880ευρώ/τόνο. Ωστόσο για χρήση «μπλε» υδρογόνου με δέσμευση 85% και 52% του παραγόμενου CO₂ φαίνεται ότι η διεργασία είναι βιώσιμη για παραγωγή μεγαλύτερη από περίπου 80ktn και 38ktn φορμικού οξέος ετησίως, αντίστοιχα.

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Η υδρογόνωση του διοξειδίου για παραγωγή φορμικού οξέος είναι μία αντίδραση που πραγματοποιείται παρουσία της βάσης αμίνης σε δύο στάδια: το στάδιο σχηματισμού του άλατος φορμικού οξέος-αμίνης και το στάδιο θερμικής διάσπασης του άλατος. Όμως λόγω της πολυπλοκότητας, η κινητική μελετάται και εισάγεται στο λογισμικό σαν ενός σταδίου. Επίσης πρακτικά, η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση και εν τέλει στον αντιδραστήρα συνυπάρχουν 2 υγρές φάσεις και μία αέρια. Επομένως για την περιγραφή της αντίδρασης απαιτείται ταυτόχρονη επίλυση τριφασικής ισορροπίας και χημικής ισορροπίας. Στην παρούσα διπλωματική, για την διευκόλυνση των υπολογισμών επιλέγεται αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης και τα υγρά συστατικά (διαλύτης μεθανόλης-νερού, και βάση αμίνης) δεν εισάγονται στον αντιδραστήρα. Έτσι λοιπόν, θα είχε ενδιαφέρον να προσομοιωθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια ο αντιδραστήρας, παρουσία των υγρών συστατικών.

Επίσης, δεδομένου του αυξημένου ενδιαφέροντος για τις τεχνολογίες μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα σε χημικές ουσίες, θα ήταν ενδιαφέρον να πραγματοποιηθεί επαλήθευση ως προς τα αποτελέσματα του αντιδραστήρα, σε πιλοτικό ή ημι-πιλοτικό μέγεθος.

Κατά την προσομοίωση μίας διεργασίας, είναι ιδιαίτερα σημαντική η επιλογή και αξιολόγηση των θερμοδυναμικών μοντέλων. Στην παρούσα διεργασία ενδιαφέρον παρουσιάζει η περιγραφή της ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού-Υγρού που σχηματίζεται στο 2^ο δοχείο διαχωρισμού. Δυστυχώς υπήρχαν περιορισμένα δεδομένα ισορροπίας Υγρού-Υγρού για την αξιολόγηση και προσαρμογή των δυαδικών παραμέτρων ισορροπίας για τα μείγματα αμίνη-φορμικό οξύ, και νερό-αμίνη. Παράλληλα, δεν βρέθηκαν καθόλου πειραματικά δεδομένα ισορροπίας Υγρού-Υγρού για τα μείγματα μεθανόλη-τριαιθυλαμίνη και φορμικό οξύ-νερό. Θα ήταν λοιπόν ενδιαφέρον να μελετηθούν και να προσδιοριστούν πειραματικά όλες οι θερμοδυναμικές ισορροπίες, και ιδιαίτερα η ισορροπία Ατμού-Υγρού-Υγρού που αναφέρθηκε.

Ακόμη, θα ενδιαφέρον παρουσιάζει η εκπόνηση ακριβέστερης μελέτης του λειτουργικού κόστους. Στην παρούσα διπλωματική λαμβάνονται υπόψιν τα κόστη των βοηθητικών παροχών (απαιτήσεις σε ηλεκτρική ενέργεια, ατμό, νερό ψύξης), οι πρώτες ύλες, και οι αναλώσιμες ουσίες (make-up flow νερού, αμίνης και μεθανόλης). Για εκτενέστερη ανάλυση θα ήταν ενδιαφέρον να υπολογισθούν και τα εργατικά κόστη, τα κόστη συντήρησης και ανταλλακτικών κτλ.

7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ

7.1. Φορμικό οξύ

Στον Πίνακα 7-1, δίνονται οι τιμές της τάσης ατμών που υπολογίζονται από το Aspen Plus με το μοντέλο PSRK, με την εξίσωση Dppr, και με την εξίσωση Antoine.

Εξίσωση Antoine

$$\log (P_s) = A - \frac{B}{T+C} \quad 7-1$$

Όπου:

Πίνακας 7-1: Σταθερές της εξίσωσης Antoine για τον υπολογισμό της τάσης ατμών στο θερμοκρασιακό εύρος 273-307K.
[1]

A	B	C
2.00	515.00	-139.41

Εξίσωση DIPPR

$$\log (P_s) = \exp \left(A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^E \right) \quad 7-2$$

Όπου:

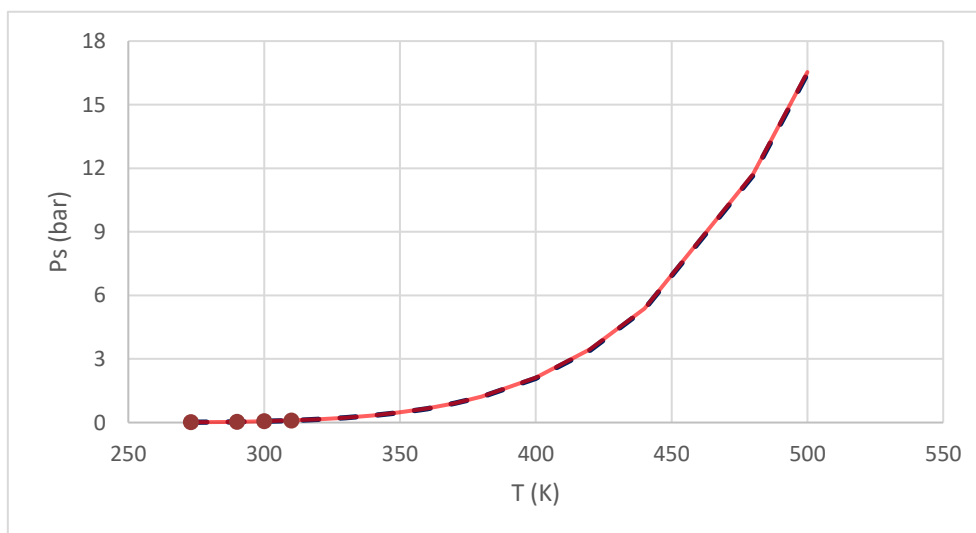
Πίνακας 7-2: Σταθερές της εξίσωσης DIPPR για τον υπολογισμό της τάσης ατμών.

A	B	C	D	E
50.32	5378.20	-4.20	0.00	2.00

Πίνακας 7-3: Πρόβλεψη της τάσης ατμών με εξίσωση Antoine, DIPPR, και με Aspen Plus PSRK. Τα σφάλματα δίνονται από τον τύπο $\%err = \frac{\text{τάση ατμών εξίσωσης} - \text{τάση ατμών Aspen Plus}}{\text{τάση ατμών εξίσωσης}}$.

T (K)	P antoine (bar)	P dippr (bar)	P Aspen PSRK (bar)	ERR Antoine %	ERR% DIPPR
273	0.014	0.015	0.015	10%	4%
290	0.038	0.038	0.039	3%	3%
300	0.062	0.062	0.064	3%	3%
310	0.096	0.099	0.101	6%	3%
320	-	0.152	0.156	-	3%
330	-	0.227	0.232	-	2%
340	-	0.331	0.338	-	2%
350	-	0.471	0.481	-	2%
360	-	0.658	0.670	-	2%
370	-	0.900	0.915	-	2%
380	-	1.211	1.229	-	1%
400	-	2.091	2.116	-	1%
420	-	3.420	3.454	-	1%
440	-	5.344	5.386	-	1%
480	-	11.664	11.727	-	1%
500	-	16.463	16.538	-	0%

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται γραφικά στο ακόλουθο διάγραμμα.



Διάγραμμα 7-1: Τάση ατμών φορμικού οξέος συναρτήσει της θερμοκρασίας. Με σημεία φαίνονται η τάση ατμών που υπολογίζεται μέσω Antoine, με διακεκομμένη γραμμή μέσω DIPPR και με συνεχή γραμμή μέσω Aspen Plus PSRK.

7.2. Τριαιθυλαμίνη

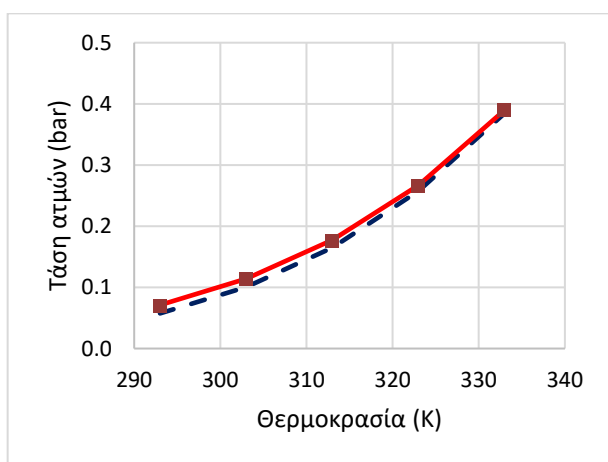
Στον πίνακα Πίνακας 7-4 και στον Πίνακας 7-5 δίνονται οι τιμές των της τάσης ατμών για την τριαιθυλαμίνη που υπολογίζονται με Aspen Plus-NRTL-HOC, με την εξίσωση Antoine και οι τιμές που προκύπτουν από πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 7-4: Πειραματικά δεδομένα για την τάση ατμών της τριαιθυλαμίνης, και τάση ατμών που υπολογίζεται μέσω Antoine και Aspen Plus, NRTL-HOC.[2]

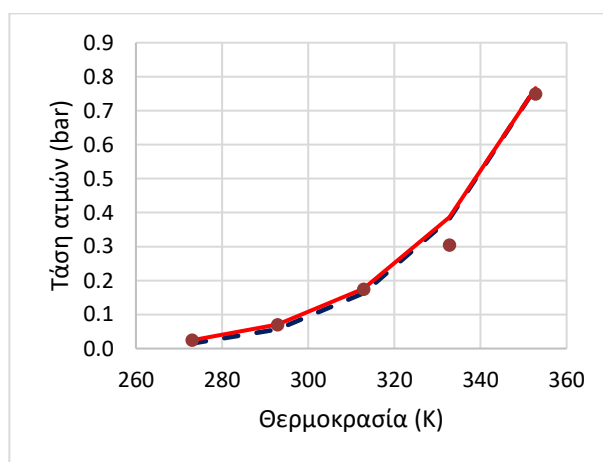
T (K)	P exp (bar)	Ps Aspen NRTL-HOC	Ps Antoine
273.04	0.02	0.02	0.02
292.87	0.07	0.07	0.06
312.82	0.17	0.18	0.16
332.78	0.30	0.39	0.38
352.77	0.75	0.77	0.77

Πίνακας 7-5: Πειραματικά δεδομένα για την τάση ατμών της τριαιθυλαμίνης, και τάση ατμών που υπολογίζεται μέσω Antoine και Aspen Plus, NRTL-HOC. [3]

T (K)	P exp (bar)	Ps Aspen NRTL-HOC	Ps Antoine
293.00	0.07	0.07	0.06
303.00	0.11	0.11	0.10
313.00	0.18	0.18	0.16
323.00	0.27	0.27	0.26
333.00	0.39	0.39	0.38



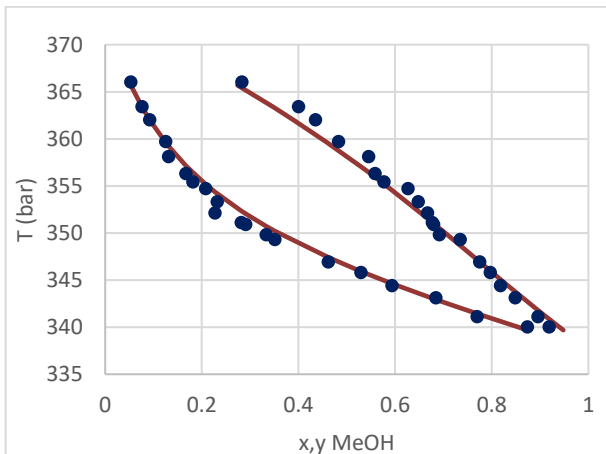
Διάγραμμα 7-2: Τάση ατμών συναρτήσει της θερμοκρασίας για την τριαιθυλαμίνη. Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα, με συνεχή γραμμή τα αποτελέσματα του λογισμικού Aspen Plus NRTL-HOC και με διακεκομμένη γραμμή τα αποτελέσματα της εξίσωσης Antoine.



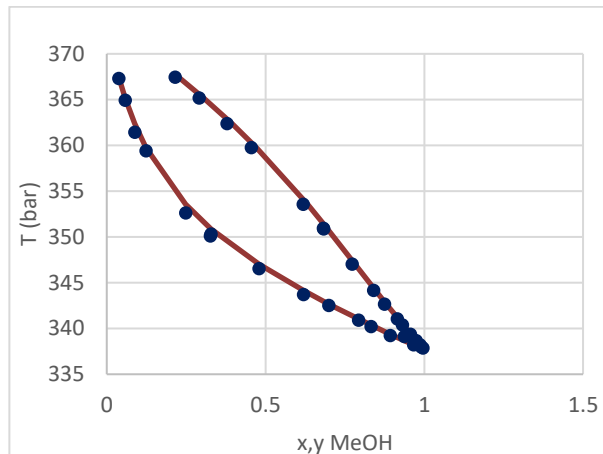
Διάγραμμα 7-3: Τάση ατμών συναρτήσει της θερμοκρασίας για την τριαιθυλαμίνη. Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα, με συνεχή γραμμή τα αποτελέσματα του λογισμικού Aspen Plus NRTL-HOC και με διακεκομμένη γραμμή τα αποτελέσματα της εξίσωσης Antoine.

8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ NRTL-HOC

Διαδικό μίγμα Φορμικό Οξύ-Μεθανόλη

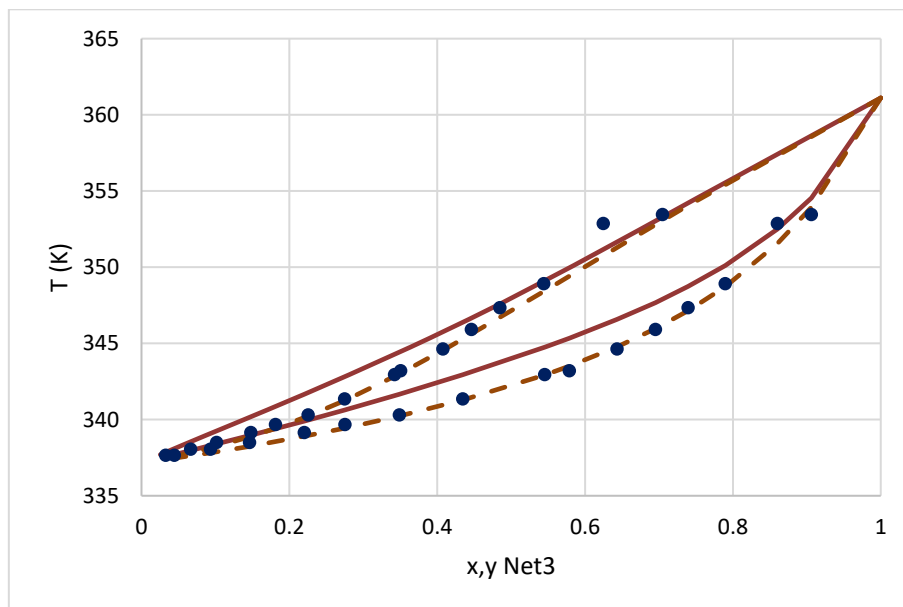


Διάγραμμα 8-1: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού(T-xy) για το μείγμα φορμικού οξέος-μεθανόλης σε πίεση 1.013bar. Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα και με γραμμή η πρόβλεψη του μοντέλου NRTL-HOC με τις παραμέτρους του Aspen.



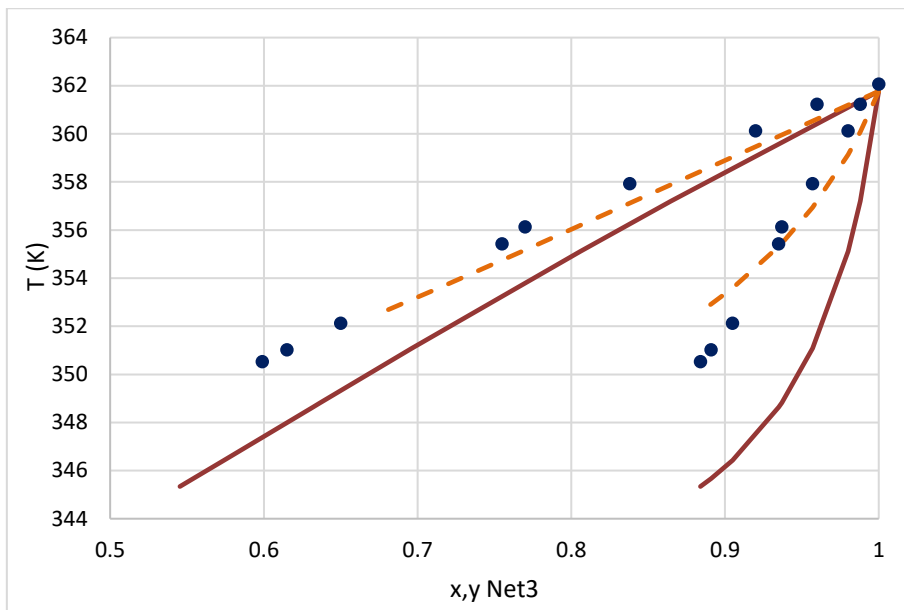
Διάγραμμα 8-2: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού(T-xy) για το μείγμα φορμικού οξέος-μεθανόλης σε πίεση 1.013bar. Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα και με γραμμή η πρόβλεψη του μοντέλου NRTL-HOC με τις παραμέτρους του Aspen.

Διαδικό μίγμα Μεθανόλη-τριαιθυλαμίνη



Διάγραμμα 8-3: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού(T-xy) για το μείγμα μεθανόλης-τριαιθυλαμίνης σε πίεση 0.993bar. Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα και με γραμμή η πρόβλεψη του μοντέλου NRTL-HOC με τις παραμέτρους του Aspen, και με διακεκομμένη γραμμή η πρόβλεψη του μοντέλου NRTL-HOC με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους.

Διαδικό μίγμα Τριαιθυλαμίνη-Νερό



Διάγραμμα 8-4: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (T-xy) για το μείγμα τριαιθυλαμίνης-νερό σε πίεση 1.013bar. Με σημεία φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα και με γραμμή η πρόβλεψη του μοντέλου NRTL-HOC με τις παραμέτρους του Aspen, και με διακεκομμένη γραμμή η πρόβλεψη του μοντέλου NRTL-HOC με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους.

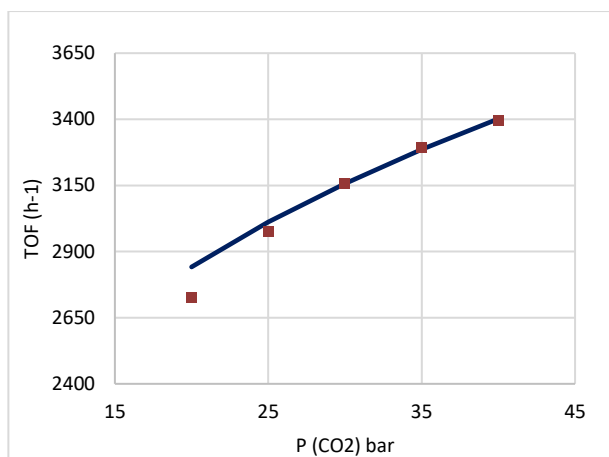
9. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ: ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3, η κινητική της μορφής Power Law προσαρμόζεται στην κινητική Barbera et al. για ένα στενό εύρος πιέσεων (P_{H_2} 70-90bar και P_{CO_2} 20-40bar). Τα σημεία, οι τιμές του ρυθμού, και τα σφάλματα παρουσιάζονται αναλυτικά στον ακόλουθο πίνακα. [12]

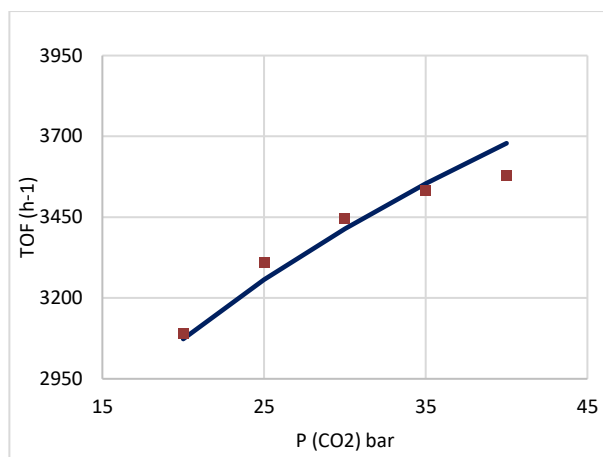
Πίνακας 9-1: Δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την προσαρμογή της κινητικής Power Law και απόκλιση από την κινητική Barbera et al. Το σφάλμα υπολογίζεται από τον τύπο $error\% = \frac{|\text{ρυθμός Barbera et al.} - \text{Ρυθμός Power Law}|}{\text{ρυθμός Barbera et al}}$.

H ₂ (bar)	CO ₂ (bar)	r Barbera et al. (mol/m ³ /h)	r Power Law (mol/m ³ /h)	ERROR%
75	20	264.29	275.66	4%
75	25	288.51	292.09	1%
75	30	306.24	306.24	0%
75	35	319.48	318.74	0%
75	40	329.51	329.98	0%
80	20	282.02	287.01	2%
80	25	304.93	304.12	0%
80	30	320.64	318.85	0%
80	35	331.49	331.87	0%
80	40	338.99	343.57	1%
85	20	299.76	298.10	1%
85	25	321.01	315.87	2%
85	30	334.32	331.17	1%
85	35	342.47	344.69	1%
85	40	347.18	356.84	3%
70	20	246.58	264.02	7%
75	20	264.29	275.66	4%
80	20	282.02	287.01	2%
85	20	299.76	298.10	1%
90	20	317.51	308.94	3%
70	25	271.74	279.76	3%
75	25	288.51	292.09	1%
80	25	304.93	304.12	0%
85	25	321.01	315.87	2%
90	25	336.74	327.36	3%
70	30	291.13	293.31	1%
75	30	306.24	306.24	0%
80	30	320.64	318.85	1%
85	30	334.32	331.17	1%
90	30	347.31	343.22	1%
ΜΕΣΟ ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΣΦΑΛΜΑ				1%

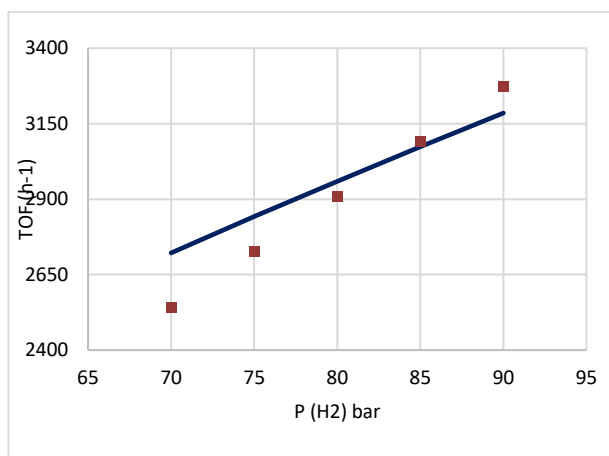
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται και γραφικά:



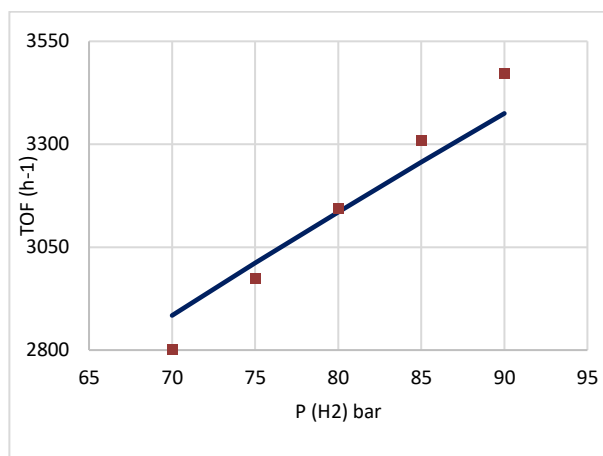
Διάγραμμα 9-1: Διάγραμμα TOF συναρτήσει της μερικής πίεσης του CO₂ για σταθερή μερική πίεση H₂ ίση με 75bar; με σημεία φαίνονται τα αποτελέσματα της κινητικής Barbera et al. που χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή, και με γραμμή τα αποτελέσματα της κινητικής Power Law.



Διάγραμμα 9-2: Διάγραμμα TOF συναρτήσει της μερικής πίεσης του CO₂ για σταθερή μερική πίεση H₂ ίση με 85bar; με σημεία φαίνονται τα αποτελέσματα της κινητικής Barbera et al. που χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή, και με γραμμή τα αποτελέσματα της κινητικής Power Law.



Διάγραμμα 9-3: Διάγραμμα TOF συναρτήσει της μερικής πίεσης του H₂ για σταθερή μερική πίεση CO₂ ίση με 20bar; με σημεία φαίνονται τα αποτελέσματα της κινητικής Barbera et al. που χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή, και με γραμμή τα αποτελέσματα της κινητικής Power Law.



Διάγραμμα 9-4: Διάγραμμα TOF συναρτήσει της μερικής πίεσης του H₂ για σταθερή μερική πίεση CO₂ ίση με 25bar; με σημεία φαίνονται τα αποτελέσματα της κινητικής Barbera et al. που χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή, και με γραμμή τα αποτελέσματα της κινητικής Power Law.

10. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV: ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Τα αποτελέσματα της οικονομικής ανάλυσης για τις διάφορες δυναμικότητες της μονάδας παρουσιάζονται αναλυτικότερα στους ακόλουθους πίνακες.

Πίνακας 10-1: Συνολικά κόστος παραγωγής για τις διάφορες δυναμικότητες της μονάδας για χρήση «πράσινου» υδρογόνου.

Κατανάλωση CO2 [tn/χρόνο]	Παραγωγή FA [tn/χρόνο]	Κόστος παραγωγής εκατ. EUR	Κόστος παραγωγής EUR/ tn CO2	Κόστος παραγωγής EUR/ tn FA
6,390.7	5,276.6	6.30	985.8	1,194.0
10,602.0	8,753.6	9.47	893.0	1,081.5
17,541.4	14,481.6	14.65	834.9	1,011.3
34,697.3	28,645.5	27.14	782.2	947.4
53,973.6	44,559.4	40.62	752.6	911.6
84,815.7	70,020.3	62.69	739.1	895.3
115,657.8	95,482.8	84.06	726.8	880.4

Πίνακας 10-2: Συνολικά κόστος παραγωγής για τις διάφορες δυναμικότητες της μονάδας για χρήση «μπλε» υδρογόνου με ανάκτηση 85% του παραγόμενου CO₂.

Κατανάλωση CO2 [tn/χρόνο]	Παραγωγή FA [tn/χρόνο]	Κόστος παραγωγής εκατ. EUR	Κόστος παραγωγής EUR/ tn CO2	Κόστος παραγωγής EUR/ tn FA
6,390.7	5,276.6	5.04	788.19	954.6
10,602.0	8,753.6	7.37	695.36	842.2
17,541.4	14,481.6	11.18	637.28	771.9
34,697.3	28,645.5	20.28	584.55	708.0
53,973.6	44,559.4	29.95	554.98	672.2
84,815.7	70,020.3	45.93	541.52	655.9
115,657.8	95,482.8	61.20	529.16	641.0

Πίνακας 10-3: Συνολικά κόστος παραγωγής για τις διάφορες δυναμικότητες της μονάδας για χρήση «μπλε» υδρογόνου με ανάκτηση 85% του παραγόμενου CO₂.

Κατανάλωση CO2 [tn/χρόνο]	Παραγωγή FA [tn/χρόνο]	Κόστος παραγωγής εκατ. EUR	Κόστος παραγωγής EUR/ tn CO2	Κόστος παραγωγής EUR/ tn FA
6,390.7	5,276.6	4.82	753.89	913.1
10,602.0	8,753.6	7.01	661.06	800.6
17,541.4	14,481.6	10.58	602.98	730.4
34,697.3	28,645.5	19.09	550.25	666.5
53,973.6	44,559.4	28.10	520.68	630.7
84,815.7	70,020.3	43.02	507.21	614.4
115,657.8	95,482.8	57.23	494.86	599.4

Βιβλιογραφία

- [1] <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64186&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>
- [2] I. Mokbel, A. Razzouk, T. Sawaya, & J. Jose, “Experimental Vapor Pressures of 2-Phenylethylamine, Benzylamine, Triethylamine, and cis-2,6-Dimethylpiperidine in the Range between 0.2 Pa and 75 kPa”. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(3), 819–822, (2009)
- [3] R. Siedler, H.-J. Bittrich, “Dampfdruckmessungen an binaren Systemen aus Kohlenwasserstoffen und Aminen”, *Journal für Praktische Chemie*, (1969)
- [4] E. Barbera, F. Mantoan, A. Bertuccio, F. Bezzo, “Hydrogenation to convert CO₂ to C₁ chemicals: Technical comparison of different alternatives by process simulation”. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(9), 1893–1906. (2020) doi: 10.1002/cjce.23755