



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ

ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

---

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Προκαταρκτικός σχεδιασμός και τεχνοοικονομική  
ανάλυση παραγωγής μεθανόλης με παράλληλη  
αξιοποίηση CO<sub>2</sub> μέσω διεργασιών πλάσματος**

**Κωνσταντίνος Στεργίου**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

**Γεώργιος Στεφανίδης**

*Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ*

**ΑΘΗΝΑ**

**ΙΟΥΝΙΟΣ 2023**

## Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2022-2023 στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και πιο συγκεκριμένα στον Τομέα Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων.

Με την ολοκλήρωση της συγγραφής, θα ήθελα να ευχαριστήσω αρχικά τον επιβλέποντά μου, Αναπληρωτή Καθηγητή Γιώργο Στεφανίδη, αφενός για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος και αφετέρου επειδή μέσω της παρακολούθησης των διαλέξεων του με βοήθησε να ανακαλύψω ένα επιστημονικό αντικείμενο που με συναρπάζει και να αναπτύξω τις ακαδημαϊκές και ερευνητικές μου δεξιότητες.

Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Δρ. Σταύρο Θεοφανίδη, για την αμέριστη υποστήριξη του και την εξαιρετικά εποικοδομητική συνεργασία μας κατά το τελευταίο έτος. Με καθοδήγησε σε όλα τα στάδια της διπλωματικής μου εργασίας, απαντώντας με προθυμία σε κάθε μου απορία. Σημαντική ήταν και η συμβολή του Δρ. Ευάγγελου Δεληκωνσταντή, τον οποίον ευχαριστώ για τις πολύτιμες συμβουλές του.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, για τη συνεχή υποστήριξη και εμπιστοσύνη τους σε κάθε βήμα της μαθητικής και φοιτητικής μου πορείας.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους φίλους μου που ήταν δίπλα μου κατά την τελευταία πενταετία και με στήριξαν σε κάθε πρόκληση που είχα να αντιμετωπίσω.

## Περίληψη

Για την τήρηση των βραχυπρόθεσμων και μακροπρόθεσμων στόχων για τον περιορισμό της κλιματικής αλλαγής είναι απαραίτητος ο μετριασμός των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα, ειδικότερα στον τομέα της ενέργειας και των βιομηχανικών διεργασιών. Σήμερα, οι μέθοδοι παραγωγής μεθανόλης περιλαμβάνουν συμβατικές θερμοκαταλυτικές διεργασίες που αξιοποιούν ορυκτά καύσιμα ως πρώτες ύλες και για την κάλυψη των ενεργειακών τους απαιτήσεων. Προκειμένου να καταστεί δυνατή η μετάβαση σε μία βιώσιμη οικονομία που θα στηρίζεται στην ανανεώσιμη ενέργεια, απαιτείται όλο και περισσότερο η αντικατάσταση των συμβατικών μονοπατιών με εξηλεκτρισμένες διεργασίες, καθώς και η χρήση CO<sub>2</sub> ως πρώτη ύλη, σύμφωνα με την στρατηγική δέσμευσης και αξιοποίησης άνθρακα (Carbon capture and utilization, CCU). Στην εργασία αυτή πραγματοποιείται προκαταρκτικός σχεδιασμός διεργασίας σύνθεσης μεθανόλης 2 σταδίων, από υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> μέσω της αντίστροφης αντίδρασης μετάθεσης υδραερίου (Reverse water gas shift, RWGS). Συνολικά εξετάστηκαν 3 διαφορετικές διεργασίες, οι οποίες διαφοροποιούνται κυρίως στο στάδιο της RWGS: 1) συμβατικός θερμοκαταλυτικός αντιδραστήρας, 2) αντιδραστήρας πλάσματος συνεχούς ρεύματος (DC) και 3) αντιδραστήρας πλάσματος μικροκυμάτων (MW). Η παραπάνω διαφοροποίηση επηρεάζει τη γραμμομοριακή μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε CO, από 61% για τον συμβατικό αντιδραστήρα σε 89.6% και 85%, για τους αντιδραστήρες πλάσματος DC και μικροκυμάτων, αντίστοιχα. Κατά συνέπεια, η απόδοση σε παραγωγή μεθανόλης αυξάνεται από 17% για τον συμβατικό αντιδραστήρα σε 27% και 25%, αντίστοιχα. Οι μετατροπές αυτές, καθώς και οι συνθήκες λειτουργίας των αντιδραστήρων, ορίστηκαν από προηγούμενες μελέτες και εισάγονται ως μεταβλητές σχεδιασμού στο Aspen Plus V11, ενώ θεωρείται σταθερή παραγωγικότητα μεθανόλης 100 kton/y, καθαρότητας τουλάχιστον 99.5%. Μετά από τη βελτιστοποίηση και των τριών διεργασιών, πραγματοποιείται ενεργειακή ολοκλήρωση, με αποτέλεσμα την μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων σε θερμές και ψυχρές παροχές κατά: 1) 95% και 62%, 2) 100% και 41% και 3) 86% και 22%. Μέσω τεχνοοικονομικής ανάλυσης, εκτιμάται ότι τα

τωρινά λειτουργικά κόστη (έτος 2022), και συγκεκριμένα το κόστος H<sub>2</sub> από ηλεκτρόλυση νερού (6–10€/kg) και το κόστος της ανανεώσιμης ηλεκτρικής ενέργειας (110-150€/MWh), καθιστούν και τις τρεις διεργασίες μη βιώσιμες, με NPV από -874 μέχρι -927 Μ€ για ανάλυση σε 10 οικονομικά έτη. Ωστόσο, πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας, στην οποία υιοθετήθηκαν μελλοντικές τιμές, σενάρια για 2030 και 2050: 1) για την τροφοδοσία H<sub>2</sub> (1.5 και 1€/kg, αντίστοιχα) και CO<sub>2</sub> (100€/ton), 2) την ηλεκτρική ενέργεια (50 και 10€/MWh) και 3) τη μεθανόλη (800€/ton). Βρέθηκε ότι το κόστος παραγωγής της μεθανόλης μειώθηκε από 1800€/ton (έτος 2022) στα 600-750€/ton. Η παραπάνω τιμή μπορεί να ανταγωνιστεί τα συμβατικά μονοπάτια (100-450€/ton), εάν συνυπολογιστεί η αναμενόμενη αύξηση στους φόρους εκπομπής CO<sub>2</sub>. Σε νέα 20-ετή ανάλυση για το σενάριο του 2030, οι διεργασίες με τον συμβατικό αντιδραστήρα (NPV=34.4 Μ€, PBP=14 έτη) και το πλάσμα μικροκυμάτων (NPV=10.3Μ€, PBP=17 έτη) έχουν την προοπτική να γίνουν οικονομικά βιώσιμες. Τέλος, πραγματοποιείται ιεράρχηση των παραγόντων και υποδεικνύονται μελλοντικές κατευθύνσεις του έργου.

*Λέξεις Κλειδιά:*

CCU, CO<sub>2</sub>-to-methanol, μεθανόλη, υδρογόνωση CO<sub>2</sub>, διεργασία CAMERE, εξηλεκτρισμός, πλάσμα μικροκυμάτων, πλάσμα συνεχούς ρεύματος, τεχνοοικονομική ανάλυση

## Abstract

Compliance with short- and long-term climate change targets requires the mitigation of carbon dioxide emissions, particularly in the energy and industrial sectors. Currently, the state-of-the-art processes for methanol production involve thermo-catalytic routes, which utilise fossil fuels, both as a feedstock and to meet the energy demand. The transition to a sustainable economy, based on renewable energy, requires the replacement of conventional pathways with electrified processes, along with the use of CO<sub>2</sub> as carbon source (carbon capture and utilization strategy, CCU). In this work, conceptual process design of a 2-step methanol synthesis route is performed, starting with CO<sub>2</sub> hydrogenation via the reverse water gas shift reaction (RWGS), as the first step. Three different processes were investigated, mainly differentiated in the RWGS step: 1) conventional thermo-catalytic reactor, 2) direct current (DC) plasma reactor and 3) microwave (MW) plasma reactor. The technology implemented in the RWGS step increases the CO<sub>2</sub> to CO conversion, from 61% for the conventional reactor to 89.6% and 85% for the DC and MW reactors, respectively. Consequently, the single-pass methanol yield increases from 17% to 27% and 25%, respectively. The latter conversion values, as well as the reactor operating conditions, were determined from previous studies and are introduced as design variables in Aspen Plus V11, assuming a fixed methanol productivity of 100 kton/y, with a minimum purity of 99.5%. Heat integration is carried out after the optimization of all the three processes, reducing the energy requirements for hot and cold utilities by: 1) 95% and 62%, 2) 100% and 41%, and 3) 86% and 22%. A techno-economic assessment was performed to estimate the operating costs for the year 2022: notably the cost of H<sub>2</sub> from water electrolysis (6-10€/kg) and the cost of renewable electricity (110-150€/MWh) render the processes economically unviable, with NPV ranging from -874 to -927 M€ for analysis over 10 years. However, considering that H<sub>2</sub>, electricity, CO<sub>2</sub> and methanol prices will be different in the future, a scenario analysis was employed including the years 2030 and 2050: 1) for H<sub>2</sub> (1.5 and 1€/kg for 2030 and 2050, respectively) and CO<sub>2</sub> feed (100€/ton), 2) electricity (50 and 10€/MWh, for 2030 and 2050, respectively) and 3) methanol (800€/ton). The

calculated methanol production cost drops from 1800€/ton (year 2022) to 600-750€/ton. The above price could compete with the conventional pathways (100-450 €/ton), accounting for the expected raise in CO<sub>2</sub> emission taxes that will result in further increase of the methanol production cost and thus its price. Conducting a 20-year analysis for the 2030 scenario, it is demonstrated that the conventional (NPV=34.4M€, PBP=14 years) and MW plasma (NPV=10.3M€, PBP=17 years) processes have the potential to become economically viable.

*Keywords:*

CCU; CO<sub>2</sub>-to-methanol; methanol; CO<sub>2</sub> hydrogenation; CAMERE process; electrification; microwave plasma; DC plasma; techno-economic analysis

## Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	i
Περίληψη .....	ii
Abstract .....	iv
Περιεχόμενα.....	vi
Ευρετήριο Πινάκων.....	viii
Ευρετήριο Σχημάτων .....	x
1. Εισαγωγή.....	1
1.1. Αξιοποίηση CO <sub>2</sub> στην παραγωγή μεθανόλης.....	4
1.2. Εξηλεκτρισμός με χρήση τεχνολογίας πλάσματος .....	11
1.2.1. Γενικά στοιχεία και κατηγορίες πλάσματος .....	12
1.2.2. Πλάσμα Συνεχούς ρεύματος (DC plasma) .....	14
1.2.3. Πλάσμα Μικροκυμάτων (MW plasma).....	16
1.3. Εξηλεκτρισμός παραγωγής μεθανόλης.....	19
1.4. Προσδιορισμός στόχων .....	21
2. Μεθοδολογία .....	23
2.1. Προσέγγιση και σχεδιασμός διεργασιών .....	23
2.1.1. Συμβατική CAMERE – Base case .....	23
2.1.2. Τροποποιημένη CAMERE – Thermal plasma assisted case .....	27
2.1.3. Τροποποιημένη CAMERE – Non-thermal plasma assisted case.....	28
2.2. Βελτιστοποίηση ρευμάτων και μονάδων διαχωρισμού.....	33
2.3. Ενεργειακή Ολοκλήρωση.....	34
2.4. Οικονομική αξιολόγηση .....	35
2.4.1. Κόστος Κεφαλαίου.....	36
2.4.2. Λειτουργικό κόστος .....	46
2.4.3. Ανάλυση κερδοφορίας .....	48

3. Αποτελέσματα .....	52
3.1. Τεχνικά Αποτελέσματα.....	52
3.2. Οικονομικά Αποτελέσματα .....	57
3.3. Ανάλυση Ευαισθησίας.....	61
3.3.1. Επίδραση κόστους H <sub>2</sub> και ηλεκτρικής ενέργειας.....	63
3.3.2. Επίδραση CAPEX και Χ <sub>CO2</sub> .....	68
4. Συμπεράσματα.....	70
Βιβλιογραφία.....	73
Παραρτήματα.....	81
I. Συντομογραφίες.....	81
II. Ισοζύγια Μάζας .....	83
III. Βελτιστοποίηση αποστακτικών στηλών .....	86
IV. Ενεργειακή Ολοκλήρωση.....	88
V. Δεδομένα και υποθέσεις εκτίμησης κόστους .....	89



## Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1: Βασικά τμήματα αντιδραστήρα πλάσματος μικροκυμάτων [47] .....	18
Πίνακας 2: Συνθήκες αντίδρασης για τα εξεταζόμενα σενάρια, μετατροπή CO <sub>2</sub> και απόδοση αντιδραστήρα μεθανόλης .....	29
Πίνακας 3: Συντελεστές διόρθωσης κόστους εξοπλισμού [65] .....	43
Πίνακας 4: Μεθοδολογία υπολογισμού χρηματικών ροών (N=20 έτη). Στην δεξιά στήλη παρουσιάζονται οι συντομογραφίες και υπολογισμοί. ....	50
Πίνακας 5: Τεχνικά αποτελέσματα.....	52
Πίνακας 6: Υπολογισμός συνολικού πάγιου κόστους και CAPEX (TPC: συνολικό κόστος αγορασμένου εξοπλισμού, TIC: συνολικό κόστος εγκατεστημένου εξοπλισμού, TFCC: συνολικό κόστος πάγιου κεφαλαίου, TCC: συνολικό κόστος κεφαλαίου).....	58
Πίνακας 7: Απαιτήσεις διεργασιών σε πρώτες ύλες και βοηθητικές παροχές. ....	59
Πίνακας 8: Προκαταρκτικός υπολογισμός OPEX και NPV θεωρώντας οικονομικά δεδομένα για το έτος 2022 (κόστος H <sub>2</sub> από ηλεκτρόλυση: 6€/kg, κόστος δέσμευσης CO <sub>2</sub> : 120 €/ton, τιμή πώλησης μεθανόλης: 570 €/ton, κόστος ηλεκτρικού ρεύματος: 110€/MWh).....	60
Πίνακας 9: Οικονομικά δεδομένα ανάλυσης ευαισθησίας. ....	62
Πίνακας 10: Μαζικές ροές των κυριότερων ρευμάτων – Συμβατική CAMERE (Base Case).....	83
Πίνακας 11: Μαζικές ροές των κυριότερων ρευμάτων – Τροποποιημένη CAMERE (Thermal Case) .....	84
Πίνακας 12: Μαζικές ροές των κυριότερων ρευμάτων – Τροποποιημένη CAMERE (Non-thermal Case).....	85
Πίνακας 13: Επιλεγμένα παράθυρα λειτουργίας αποστακτικών στηλών .....	86

Πίνακας 14: Κατανομή κόστους .....	89
Πίνακας 15: Συντελεστές εγκατάστασης εξοπλισμού [66, 70].....	89
Πίνακας 16: Δεδομένα και υποθέσεις για τον υπολογισμό του κόστους παραγωγής [65-72] .....	90
Πίνακας 17: Δείκτες CEPCI για επικαιροποίηση του κόστους στο έτος αναφοράς 2022 [89].....	91

## Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα 1: Συνεισφορά κάθε ανθρωπογενούς τομέα στις παγκόσμιες εκπομπές GHGs (49.8 Gt, 2019) [6].	2
Σχήμα 2: Παγκόσμιες ανθρωπογενείς εκπομπές CO <sub>2</sub> από βιομηχανικές διεργασίες και διεργασίες καύσεις (1900-2022) [8].	2
Σχήμα 3: Άμεσοι και έμμεσοι τρόποι αξιοποίησης CO <sub>2</sub> στην παραγωγή καυσίμων, χημικών μορίων, πολυμερών και δομικών υλικών [12].	4
Σχήμα 4: Παγκόσμια ζήτηση και παραγωγικότητα μεθανόλης (2001-2020) [15]	6
Σχήμα 5: Απλοποιημένο διάγραμμα βαθμίδων για την παραγωγή μεθανόλης μέσω state-of-the-art διεργασιών [13]	7
Σχήμα 6: Διεργασία υδρογόνωσης του CO <sub>2</sub> προς παραγωγή μεθανόλης μέσω της αντίδρασης RWGS (διεργασία CAMERE).	10
Σχήμα 7: Κύρια στοιχεία για την λειτουργία των αντιδραστήρων πλάσματος μικροκυμάτων. Παρουσιάζονται δύο είδη γεννητριών MW: 2,45 GHz-15 kW και 915 MHz-100 kW. Συμπεριλαμβάνονται και οι σχετικές διαστάσεις (mm). Οι αριθμοί αναφέρονται στα στοιχεία του Πίνακα 1 [47].	19
Σχήμα 8: Απλοποιημένο σύστημα αντιδράσεων που πραγματοποιείται κατά την υδρογόνωση CO <sub>2</sub> μέσω της αντίδρασης RWGS, υποβοηθούμενης από πλάσμα [7, 55].	21
Σχήμα 9: Διάγραμμα ροής της συμβατικής θερμοκαταλυτικής διεργασίας CAMERE	30
Σχήμα 10: Διάγραμμα ροής της τροποποιημένης διεργασίας CAMERE, υποβοηθούμενης από θερμικό πλάσμα.	31
Σχήμα 11: Διάγραμμα ροής της τροποποιημένης διεργασίας CAMERE, υποβοηθούμενης από μη θερμικό πλάσμα.	32
Σχήμα 12: Μεθοδολογία υπολογισμού κόστους κεφαλαίου	36

Σχήμα 13: Μεθοδολογία υπολογισμού κόστους εγκατάστασης με: (A) τον παράγοντα Lang, (B) Group installation factor και (C) Single installation factor [70] .....	45
Σχήμα 14: Προτεινόμενα δίκτυα εναλλακτών θερμότητας (ΔΕΘ) για τις εξεταζόμενες διεργασίες: (α) Συμβατική CAMERE (β, γ) Τροποποιημένη CAMERE με θερμικό και μη θερμικό πλάσμα αντίστοιχα. ....	54
Σχήμα 15: Τελική ενεργειακή κατανομή για τις περιπτώσεις: (α) Συμβατική CAMERE, (β, γ) τροποποιημένη CAMERE με χρήση θερμικού και μη θερμικού πλάσματος αντίστοιχα.....	56
Σχήμα 16: Κατανομή κόστους αγοράς εξοπλισμού για τις περιπτώσεις: (α) Συμβατική CAMERE, (β, γ) τροποποιημένη CAMERE με χρήση θερμικού και μη θερμικού πλάσματος αντίστοιχα. ....	57
Σχήμα 17: Επίδραση της πηγής του H <sub>2</sub> σε συνδυασμό με το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας στο OPEX. Τα λειτουργικά έξοδα υπολογίζονται για τις τρεις εξεταζόμενες περιπτώσεις θεωρώντας (α) H <sub>2</sub> από αναμόρφωση μεθανίου με ατμό 3€/kg (2022), (β) H <sub>2</sub> από ηλεκτρόλυση νερού 6€/kg (2022), (γ) H <sub>2</sub> από ηλεκτρόλυση νερού 1.5€/kg (2030) και (δ) H <sub>2</sub> από ηλεκτρόλυση νερού 1€/kg (2050). Τα άλλα κόστη παραμένουν σταθερά και περιλαμβάνουν το κόστος του CO <sub>2</sub> , τις βοηθητικές παροχές εκτός του ηλεκτρικού ρεύματος και στα πάγια κόστη της παραγωγής (FCP).....	64
Σχήμα 18: Κόστος παραγωγής μεθανόλης για τις εξεταζόμενες περιπτώσεις για διαφορετικές πηγές H <sub>2</sub> . ....	65
Σχήμα 19: Ανάλυση χρηματικών ροών και υπολογισμός αθροιστικής χρηματικής ροής για 20-ετη ανάλυση. Υπολογίζονται οι δείκτες NPV, IRR και PBP για (α) την συμβατική CAMERE και (β, γ) την τροποποιημένη CAMERE με χρήση θερμικού και μη θερμικού πλάσματος αντίστοιχα. Χρησιμοποιούνται οικονομικά δεδομένα για το σενάριο του 2030. ....	67
Σχήμα 20: Επίδραση του CAPEX και της μετατροπής CO <sub>2</sub> του 1 <sup>ου</sup> σταδίου στα οικονομικά. Υπολογίζονται οι δείκτες NPV, IRR και PBP συναρτήσεως του CAPEX	

για (α) την συμβατική CAMERE, (β, γ) την τροποποιημένη CAMERE με χρήση θερμικού και μη θερμικού πλάσματος αντίστοιχα. Παρουσιάζεται επίσης (δ) ανάλυση ευαισθησίας της NPV με την μετατροπή  $X_{CO_2}$  για την περίπτωση μη θερμικού πλάσματος. ....69

Σχήμα 21: Διαγράμματα απαιτούμενου αριθμού θεωρητικών βαθμίδων συναρτήσεων του λόγου αναρροής για τις στήλες (α) T-101 (β) T-201 και (γ) T-301. ....86

Σχήμα 22: Απαιτούμενη θερμότητα αναβραστήρα & συμπυκνωτή και ανάκτηση μεθανόλης συναρτήσεων του αριθμού των θεωρητικών βαθμίδων (α-γ) και του λόγου αναρροής (δ-στ). Πιο συγκεκριμένα, τα σχήματα (α) και (δ) αφορούν τη στήλη T-101, τα (β) και (ε) τη στήλη T-201 και τα (γ) και (στ) τη στήλη T-301...87

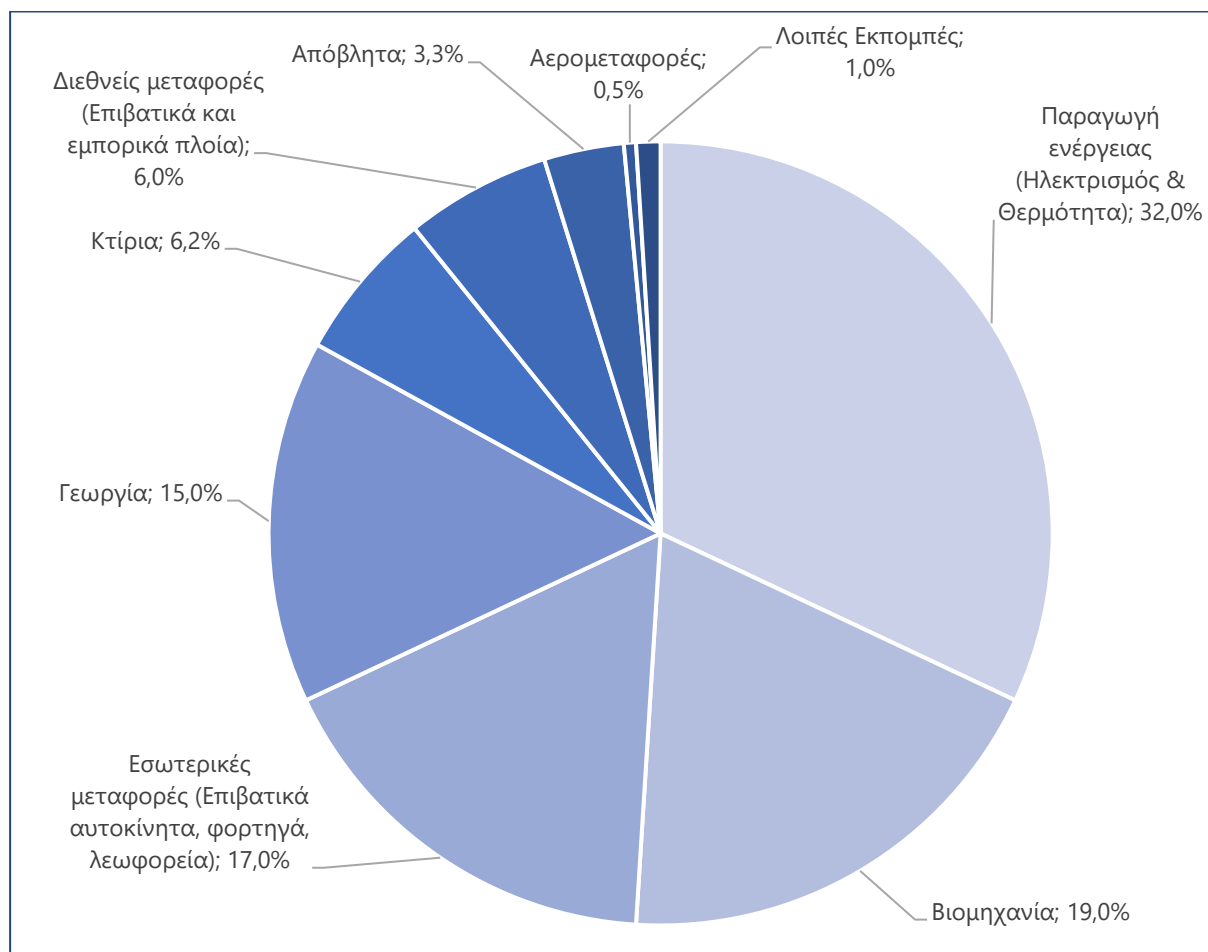
Σχήμα 23: Μεγάλη σύνθετη καμπύλη και σύνθετες καμπύλες θερμών και ψυχρών ρευμάτων για: (α) την συμβατική CAMERE, (β, γ) την τροποποιημένη CAMERE με θερμικό και μη θερμικό πλάσμα αντίστοιχα [88] .....88

## 1. Εισαγωγή

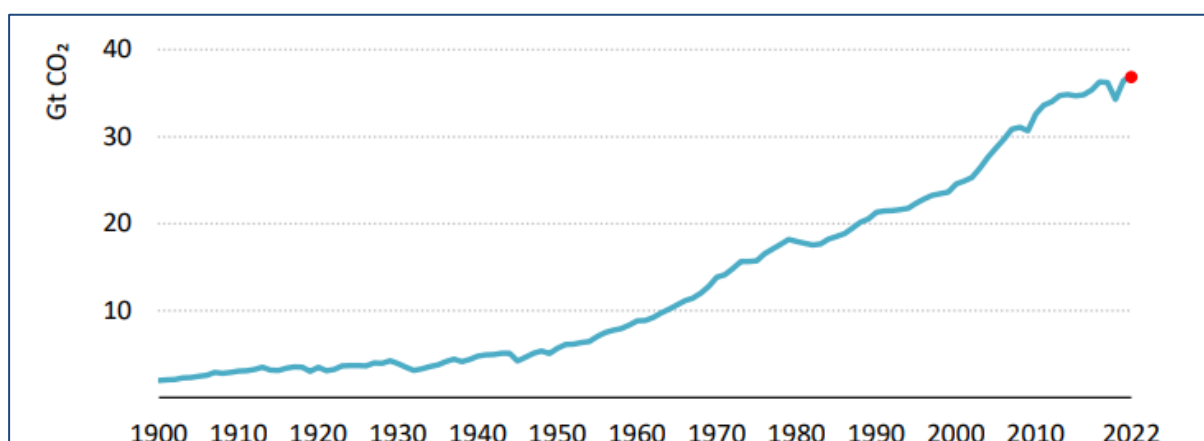
Σύμφωνα με την “Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία” (European Green Deal, 2020), η ΕΕ στοχεύει να μετατρέψει την Ευρώπη στην πρώτη κλιματικά ουδέτερη ήπειρο μέχρι το 2050, αναπτύσσοντας μία οικονομία με μηδενικό ισοζύγιο εκπομπών άνθρακα [1]. Ο στόχος αυτός συνάδει με προηγούμενες συμφωνίες για παγκόσμια δράση κατά της κλιματικής αλλαγής, όπως το Πρωτόκολλο του Κιότο (1997) για την μείωση των εκπομπών άνθρακα των βιομηχανοποιημένων κρατών και η Συμφωνία του Παρισίου (2015) για την αποτροπή της ανόδου της θερμοκρασίας του πλανήτη πάνω από 2 °C [2]. Προκειμένου να τηρηθεί η προαναφερθείσα δέσμευση, απαιτούνται βήματα για τον περιορισμό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και την βελτίωση της διαχείρισης των αποβλήτων, ιδίως των αερίων του θερμοκηπίου (greenhouse gases, GHGs) [3]. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με το μακροπρόθεσμο σχέδιο δράσης - EU Roadmap, οι εκπομπές των GHGs πρέπει να μειωθούν κατά τουλάχιστον 40% μέχρι το 2030 και κατά 80-95% μέχρι το 2050, σε σχέση με τα αντίστοιχα επίπεδα του 1990 [4, 5]. Το 2019, οι συνολικές εκπομπές ανθρωπογενείς GHGs έφτασαν τα 49.8 Gt CO<sub>2,eq</sub> (36.9 Gt CO<sub>2</sub>), ενώ η συνεισφορά κάθε τομέα φαίνεται στο Σχήμα 1 [6].

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) συμβάλει κατά 65-75% στις συνολικές εκπομπές GHGs [7, 8]. Περίπου το 70% των εκπομπών αφορά μόνο τις εκπομπές από τον τομέα της ενέργειας, των μεταφορών και των βιομηχανικών διεργασιών, ειδικότερα τις βιομηχανίες παραγωγής χημικών προϊόντων (commodity chemicals), χάλυβα, τσιμέντου, γυαλιού και άλλα [3, 8]. Η αύξηση των παγκοσμίων βιομηχανικών εκπομπών CO<sub>2</sub>, με ραγδαία άνοδο μετά το 1950 φαίνονται στο Σχήμα 2. Ο μετριασμός των εκπομπών CO<sub>2</sub> επιτυγχάνεται μέσω της ανάπτυξης τεχνολογιών για την ένταξη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην βιομηχανία, της προώθησης low-carbon μεταφορών και κυρίως της αντικατάστασης των παλαιότερων, μη ενεργειακά αποδοτικών διεργασιών με εναλλακτικά μονοπάτια παραγωγής. Δεδομένου της συσσώρευσης του CO<sub>2</sub> σε έναν συνεχώς βιομηχανοποιούμενο κόσμο, αλλά και της μεγάλης εξάρτησης σε ορυκτούς πόρους στο παρόν και στο άμεσο μέλλον, παράλληλα με την μείωση

των εκπομπών άνθρακα είναι απαραίτητη η διαχείριση, δέσμευση, και αξιοποίηση του CO<sub>2</sub> [7, 9].



**Σχήμα 1:** Συνεισφορά κάθε ανθρωπογενούς τομέα στις παγκόσμιες εκπομπές GHGs (49.8 Gt, 2019) [6].



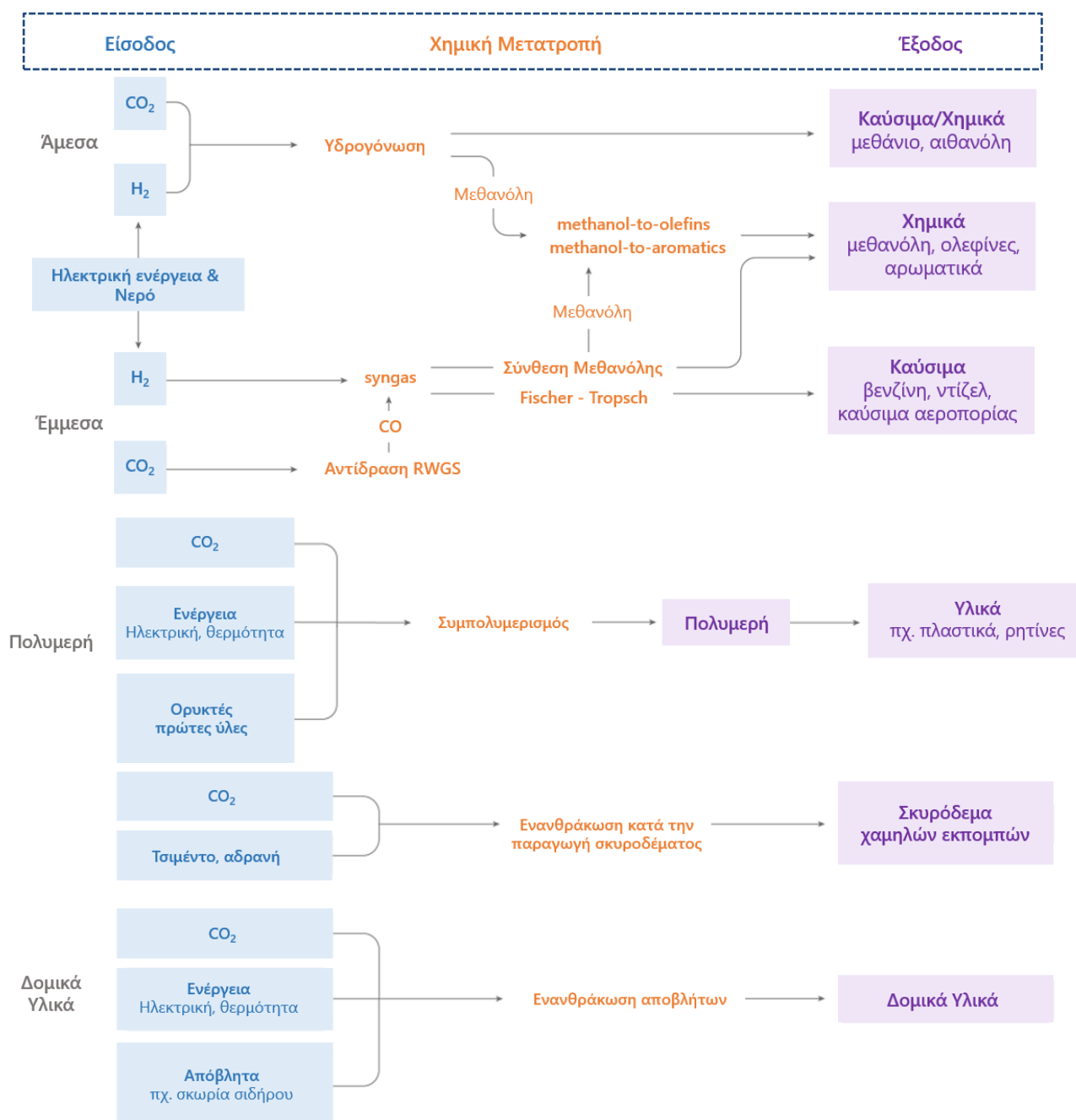
**Σχήμα 2:** Παγκόσμιες ανθρωπογενείς εκπομπές CO<sub>2</sub> από βιομηχανικές διεργασίες και διεργασίες καύσεις (1900-2022) [8].

Η δέσμευση και αποθήκευση άνθρακα (carbon capture and storage, CCS) αποτελεί μία σημαντική στρατηγική για την μείωση των εκπομπών αλλά δεν επαρκεί για την επίτευξη των προαναφερόμενων στόχων. Προτείνεται επομένως η παράλληλη αξιοποίηση του CO<sub>2</sub> σαν πρώτη ύλη μέσω της στρατηγικής CCU (Carbon Capture and Utilization). Σε αντίθεση με την CCS, η CCU δεν αντιμετωπίζει το CO<sub>2</sub> ως απόβλητο αλλά περιλαμβάνει την μετατροπή ενός ρεύματος αποβλήτων σε νέα δομικά είδη (building blocks), καύσιμα και χρήσιμα χημικά προϊόντα [3, 7]. Η πρακτική αυτή μπορεί να οδηγήσει σε νέες μεθόδους παραγωγής, δημιουργώντας έσοδα με παράλληλη πτώση των εκπομπών GHGs.

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον πάνω σε όλα τα στάδια της CCU, από την δέσμευση και τον διαχωρισμό μέχρι την αποθήκευση, την μεταφορά και τελικά την αξιοποίηση του CO<sub>2</sub>, αλλά η ευρεία υιοθέτηση της περιορίζεται από την έλλειψη στοιχείων πάνω στην κατανάλωση ενέργειας και στο κόστος των υποδομών [10, 11]. Επιπλέον, παρεμποδίζεται λόγω της εγγενούς θερμοκρασιακής σταθερότητας του CO<sub>2</sub>, κάτι που συνεπάγεται υψηλές θερμοκρασίες για ενεργοποίηση του αντιδρώντος και δαπανηρές διεργασίες. Ως αποτέλεσμα, η βιομηχανική χρήση αποβλήτων CO<sub>2</sub> αντιπροσωπεύει σήμερα το 0.3% των παγκόσμιων εκπομπών άνθρακα και αφορά σχεδόν αποκλειστικά (πάνω από 90%) την μετατροπή σε ουρία [9, 12].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3, η αξιοποίηση του CO<sub>2</sub> μπορεί να είναι άμεση ή έμμεση. Η πρώτη περίπτωση μπορεί να αφορά απευθείας μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε νέο προϊόν (πχ. με υδρογόνωση) ή ακόμα και απευθείας χρήση σε ορισμένες εφαρμογές (πχ. αναψυκτικά, ψυκτικό κ.α.). Η έμμεση χρήση αφορά μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε κάποιο ενδιάμεσο μόριο, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στην παραγωγή άλλων χημικών, πολυμερών, καυσίμων και δομικών υλικών [12]. Η CCU επομένως αποτελεί μία καλή εναλλακτική λύση για την μείωση των εκπομπών άνθρακα στο άμεσο μέλλον, όμως απαιτείται περαιτέρω έρευνα για τον προσδιορισμό των βέλτιστων σχεδιαστικών επιλογών, καθώς και των συνθηκών υπό τις οποίες τα τελικά προϊόντα μπορούν να αποκτήσουν μία βιώσιμη παραγωγή [5, 10].





**Σχήμα 3: Άμεσοι και έμμεσοι τρόποι αξιοποίησης CO<sub>2</sub> στην παραγωγή καυσίμων, χημικών μορίων, πολυμερών και δομικών υλικών [12]**

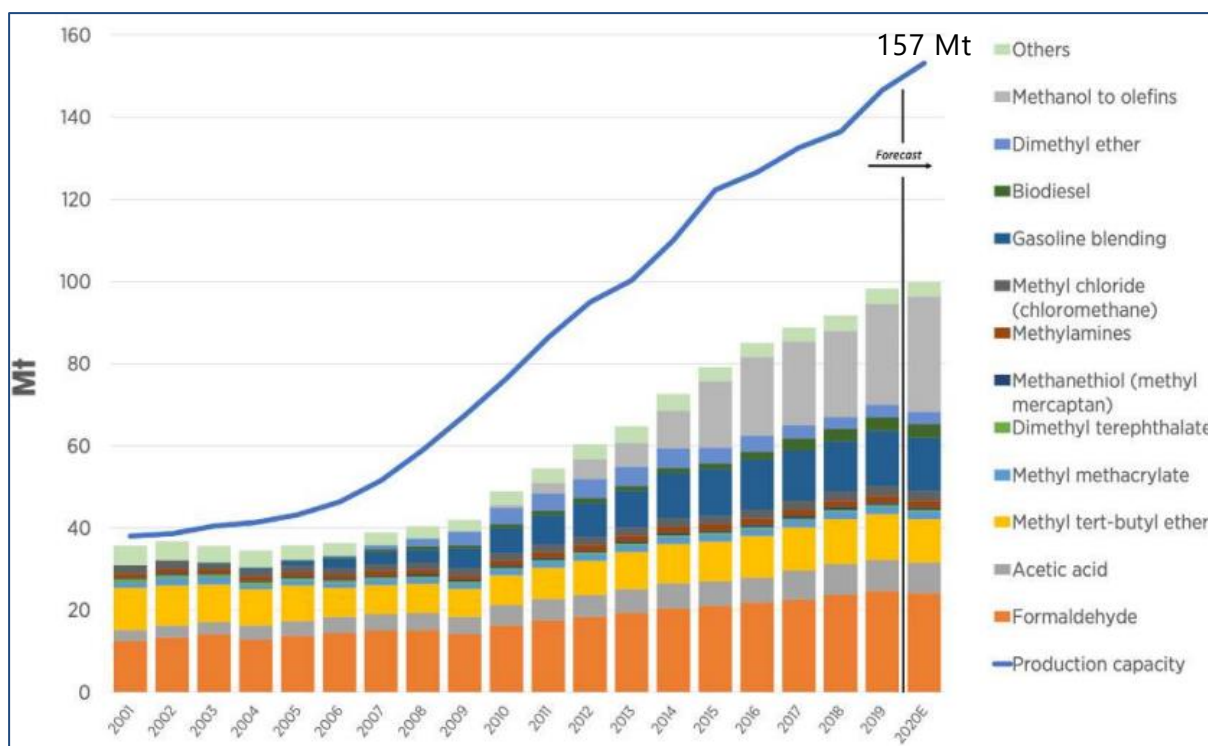
### 1.1. Αξιοποίηση CO<sub>2</sub> στην παραγωγή μεθανόλης

Η μεθανόλη (CH<sub>3</sub>OH) είναι ένα από τα σημαντικότερα χημικά μόρια, ενώ η αγορά της καλύπτει ένα μεγάλο φάσμα εφαρμογών [13, 14]. Αρχικά, αποτελεί μία από τις τέσσερις σημαντικότερες βασικές πρώτες ύλες σε χημικές συνθέσεις μαζί με την αμμωνία, το αιθυλένιο και το προπυλένιο [13, 15]. Πάνω από τα 2/3

της παραγόμενης μεθανόλης αξιοποιούνται στην παραγωγή χημικών όπως φορμαλδεΐδη, οξικό οξύ, διμεθυλαιθέρας (DME), τριτο-βουτυλο-μεθυλαιθέρας (MTBE), ολεφίνες (methanol-to-olefins, MTO), ορισμένα πλαστικά κ.α. Ειδικότερα στην περίπτωση του πολυαιθυλενίου (PE) και πολυπροπυλενίου (PP), στην βιομηχανία των οποίων δεν γινόταν αξιοποίηση μεθανόλης πριν το 2010, χρησιμοποιήθηκαν 25 εκατομμύρια τόνοι το 2019 [15]. Ένα μικρότερο ποσοστό αξιοποιείται ως οργανικός διαλύτης για διάλυση ουσιών υψηλής ή μεσαίας πολικότητας [13], ενώ από τα μέσα της δεκαετίας του 2000 χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο στον τομέα της ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, η μεθανόλη χρησιμοποιείται σήμερα ως καύσιμο σε μηχανές εσωτερικής καύσης και βιομηχανικούς λέβητες, στην καθαρή της μορφή (20-23 MJ/kg) ή ως DME και MTBE, ως πρόσθετο στην βενζίνη και στο ντίζελ, άλλα και σε άλλες εφαρμογές όπως οι κυψέλες καυσίμου (DMFCs) ως “φορέας υδρογόνου” [13, 16].

Αναφορικά με την χρήση της στις παραπάνω εφαρμογές, η μεθανόλη είναι άχρωμη, υδατοδιαλυτή ουσία με θερμοκρασίες τήξης και βρασμού στους  $-97\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  αντίστοιχα, κάτι που την καθιστά εύκολη στην αποθήκευση και μεταφορά [13]. Παρά την υψηλή τοξικότητα στον άνθρωπο, είναι λιγότερο τοξική από άλλα καύσιμα και δεν συσσωρεύεται στο περιβάλλον. Καθώς εμφανίζεται φυσικά σε πλήθος βιολογικών διεργασιών, απαιτείται μεγάλη απελευθέρωση της ουσίας για επιβάρυνση του περιβάλλοντος [17].

Συνολικά, η παραγωγικότητα της μεθανόλης παγκοσμίως έφτασε τους 157 Mt το 2020, σε πάνω από 90 βιομηχανικές εγκαταστάσεις [15, 18]. Η παγκόσμια ζήτηση και παραγωγικότητα της μεθανόλης κατά τις δύο τελευταίες δεκαετίες φαίνεται στο Σχήμα 4.

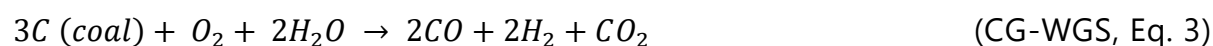
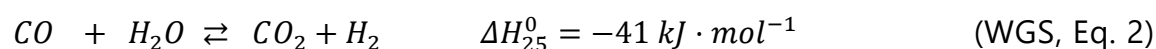
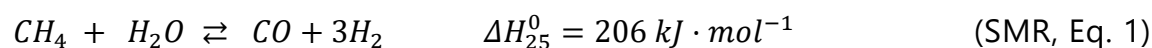


**Σχήμα 4: Παγκόσμια ζήτηση και παραγωγικότητα μεθανόλης (2001-2020) [15]**

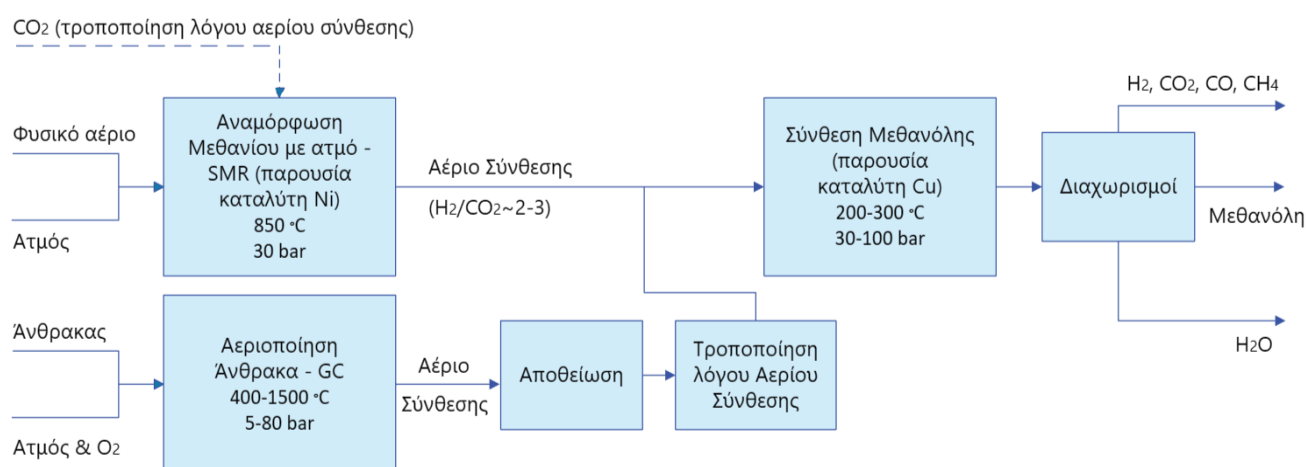
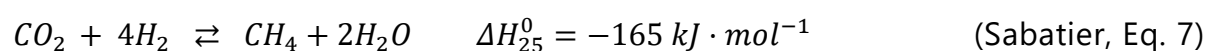
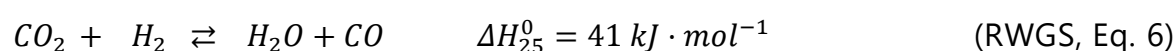
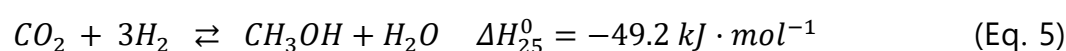
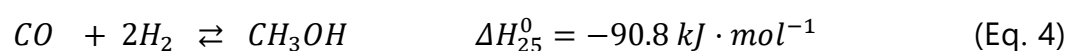
Μέχρι τώρα, οι κυριότεροι τρόποι βιομηχανικής παραγωγής μεθανόλης βασίζονται σε συμβατικά θερμοκαταλυτικά μονοπάτια, τα οποία περιλαμβάνουν δύο βασικά στάδια [13, 19]: 1) μετατροπή αντιδρώντων ορυκτής προέλευσης (fossil-based) σε μείγμα αερίου σύνθεσης (syngas,  $\text{CO} + \text{H}_2$ ) και 2) μετατροπή του αερίου σύνθεσης σε μεθανόλη. Το αέριο σύνθεσης παράγεται σήμερα βιομηχανικά (state-of-the-art) μέσω της αναμόρφωσης φυσικού αερίου με ατμό (SMR – Steam methane reforming, Eq. 1-2) ή της αεριοποίησης του άνθρακα (CG – Coal gasification, Eq. 3) [13, 16, 20]. Οι διεργασίες αυτές φαίνονται σχηματικά στο Σχήμα 5. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται ένα ενδιάμεσο βήμα ρύθμισης του γραμμομοριακού λόγου  $\text{H}_2/\text{CO}$  του αερίου σύνθεσης, μέσω της αντίδρασης μετάθεσης υδραερίου (water-gas-shift, WGS, Eq 2) και συνήθως με προσθήκη  $\text{CO}_2$  [13], ώστε να είναι κατάλληλος για την παραγωγή μεθανόλης (2<sup>ο</sup> στάδιο, Eq. 4-6).

Οι σύγχρονες διεργασίες που παρουσιάστηκαν παραπάνω, περιγράφονται από τις ακόλουθες αμφίδρομες αντιδράσεις [13]:

Σχηματισμός Αερίου Σύνθεσης:



Σχηματισμός Μεθανόλης και παραπροϊόντων:



**Σχήμα 5: Απλοποιημένο διάγραμμα βαθμίδων για την παραγωγή μεθανόλης μέσω state-of-the-art διεργασιών [13]**

Πέρα από τις προαναφερόμενες διεργασίες, έχουν μελετηθεί εναλλακτικές μέθοδοι όπως η άμεση μετατροπή του μεθανίου σε μεθανόλη με πλήρη ή μερική οξείδωση, καθώς και η αναμόρφωση μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα ή σε συνδυασμό με ατμό (dry- και bi- reforming of methane αντίστοιχα). Ωστόσο, και οι συγκεκριμένες μέθοδοι βασίζονται σε πρώτη ύλη ορυκτής προέλευσης (CH<sub>4</sub>-to-Methanol route) [13, 16, 21-23].

Παρά την υψηλή απόδοση σε άνθρακα που επιτυγχάνεται με τις state-of-the-art διεργασίες παραγωγής μεθανόλης, η σύγχρονη βιομηχανία παραγωγής αερίου σύνθεσης χαρακτηρίζεται από υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις (Σχήμα 5) και παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία στις τιμές του πετρελαίου και φυσικού αερίου, ενώ παράλληλα η αξιοποίηση ορυκτών πόρων και οι διεργασίες καύσης οδηγούν σε υψηλές εκπομπές GHGs [24]. Με τις παρούσες συνθήκες, οι εκτιμώμενες εκπομπές CO<sub>2</sub> που προκύπτουν από την ανάλυση κύκλου ζωής της παραγωγής μεθανόλης 98 Mt είναι 0.3 Gt CO<sub>2</sub> (10% της χημικής βιομηχανίας) και σύμφωνα με τις τρέχουσες τάσεις μπορούν να ανέλθουν στον 1.5 Gt CO<sub>2</sub> ετησίως (για 500 Mt μεθανόλης) μέχρι το 2050, εφόσον χρησιμοποιούνται αποκλειστικά ορυκτοί πόροι [15, 25]. Συνεπώς, η παραγωγή της μεθανόλης σήμερα έχει υψηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα, ενώ τα επόμενα χρόνια αναμένεται ραγδαία αύξηση της παγκόσμιας κατανάλωσης, πάνω από 311 Mt το 2030 και 500 Mt το 2050 [15]. Ο προσανατολισμός της παραγωγής μεθανόλης από εναλλακτικά μονοπάτια, με χαμηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα, θα έχει σημαντικό αντίκτυπο τόσο στον μετριασμό των συνολικών εκπομπών άνθρακα από τον βιομηχανικό τομέα όσο και στον τομέα των μεταφορών, όπου η μεθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο [15].

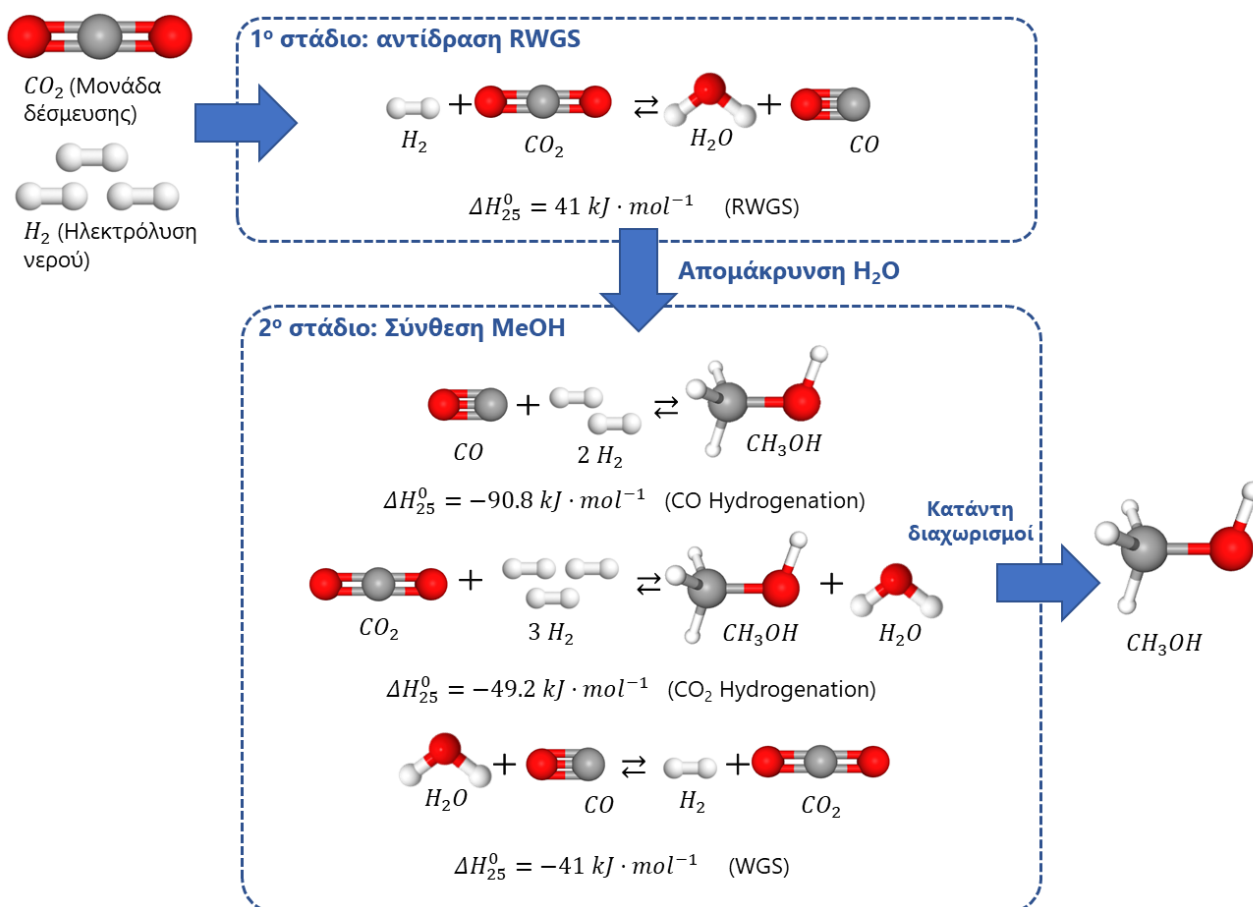
Αναφορικά με την ένταξη της στρατηγικής CCU στην παραγωγή μεθανόλης (CO<sub>2</sub>-to-Methanol route), η πιο υποσχόμενη προσέγγιση είναι η υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> Hydrogenation) [15]. Ανάλογα με την επιλογή του καταλύτη, τις συνθήκες λειτουργίας και τον χρόνο αντίδρασης, η διεργασία αυτή μπορεί να οδηγήσει σε πληθώρα προϊόντων, εκτός της μεθανόλης, όπως καρβοξυλικά οξέα, υδρογονάνθρακες, μεθαναμίδια κ.λπ. [26-29]. Παράλληλα, οι θερμοκαταλυτικές διεργασίες CO<sub>2</sub>-to-Methanol κερδίζουν όλο και μεγαλύτερη προσοχή, ενώ για αυτές έχουν μελετηθεί διάφοροι μεταλλικοί καταλύτες (metal-based) [30-32]. Για μεγάλη εκλεκτικότητα προς την μεθανόλη, επιλέγονται καταλύτες με βάση τον χαλκό (Cu-based). Ωστόσο, οι καταλύτες αυτοί μπορούν να απενεργοποιηθούν με την παρουσία νερού λόγω ισχυρής προσρόφησης στις θέσεις Cu, κάτι που αναστέλλει την προσρόφηση του CO<sub>2</sub> [33].

Λαμβάνοντας υπόψη ότι το νερό αποτελεί παραπροϊόν (by-product) της άμεσης υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub>, επιτυγχάνεται μόλις 9% απόδοση σε μεθανόλη, εάν δεν απομακρυνθεί με κάποια μέθοδο το νερό [4, 34]. Για την αντιμετώπιση του

προβλήματος αυτού, έχει προταθεί *in-situ* απομάκρυνση του νερού από το σύστημα σε αντιδραστήρα μεμβρανών, κάτι που αφενός μετριάζει την απενεργοποίηση του καταλύτη και αφετέρου συνδυάζει αντίδραση με διαχωρισμό των προϊόντων. Με την *in-situ* απομάκρυνση του νερού επιτυγχάνεται επίσης μετατόπιση της ισορροπίας της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub> προς την παραγωγή μεθανόλης, γεγονός που οδηγεί σε μεγαλύτερες αποδόσεις [35]. Παρόλα αυτά, απαιτείται περαιτέρω έρευνα πάνω στην κατασκευή ανθεκτικών μεμβρανών για αποδοτικό διαχωρισμό και στη βελτιστοποίηση της διεργασίας για μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης και κατά συνέπεια του λειτουργικού κόστους [35, 36].

Στην εργασία αυτή, μελετάται μία διεργασία *ex-situ* απομάκρυνσης του νερού για την αντιμετώπιση της αναστολής της δραστηριότητας του καταλύτη. Οι Joο et al. ανέπτυξαν την διεργασία υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub> προς σχηματισμό μεθανόλης μέσω της αντίστροφης αντίδρασης μετάθεσης υδραερίου (CO<sub>2</sub> Hydrogenation to form Methanol via a RWGS reaction) ή αλλιώς CAMERE process (Σχήμα 6) [37, 38]. Ειδικότερα, συνδυάζονται δύο αντιδραστήρες σε σειρά με σκοπό να ξεπεραστεί η χαμηλή παραγωγικότητα της μεθανόλης. Στον πρώτο αντιδραστήρα πραγματοποιείται η αντίδραση RWGS (Eq. 6) από καθαρά ρεύματα διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου και στον δεύτερο γίνεται η σύνθεση της μεθανόλης, μέσω υδρογόνωσης του CO και λιγότερο του CO<sub>2</sub> (Eq. 4-5). Ανάμεσα στα δύο στάδια, το νερό απομακρύνεται με σύστημα διαχωρισμών. Στον αντιδραστήρα μεθανόλης, το CO του πρώτου σταδίου δρα ως "δεσμευτής" (scavenger) του παραγόμενου νερού από την υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> και παράγει επιπλέον υδρογόνο μέσω της αντίδρασης μετάθεσης υδραερίου (WGS, Eq. 2), διατηρώντας την δραστηριότητα του καταλύτη. Επιπρόσθετα, με την επίτευξη μεγάλης απόδοσης μετατροπής CO<sub>2</sub>-to-CO στην RWGS, η σύνθεση της μεθανόλης κατευθύνεται σχεδόν αποκλειστικά από την υδρογόνωση του CO, η οποία δεν δίνει παραπροϊόντα και μειώνει τις απαιτήσεις κατάντη διαχωρισμών. Αποδεικνύεται επομένως ότι η επίδραση της διαμόρφωσης του συστήματος (reactor configuration) είναι πιο κρίσιμη σε σύγκριση με την επιλογή του καταλύτη και των συνθηκών λειτουργίας. Στην πρώτη αναφορά του θερμοκαταλυτικού συστήματος επιτυγχάνεται 61% μετατροπή του CO<sub>2</sub> στην RWGS και απόδοση μεθανόλης 15% ανά πέρασμα από τον αντιδραστήρα [37].

Το σύστημα αντιδράσεων που περιγράφεται παραπάνω φαίνεται στο Σχήμα 6.



**Σχήμα 6: Διεργασία υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub> προς παραγωγή μεθανόλης μέσω της αντίδρασης RWGS (διεργασία CAMERE)**

Αναφορικά με την πηγή του υδρογόνου, σήμερα η παραγωγή για βιομηχανική χρήση γίνεται κυρίως μέσω αναμόρφωσης φυσικού αερίου (μεθανίου) με ατμό, όπως περιγράφεται παραπάνω (Eq. 1-2). Ωστόσο, για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν στην σύγχρονη παραγωγή της μεθανόλης, μελετάται η ηλεκτρόλυση του νερού ως εναλλακτική των συμβατικών μεθόδων [39]. Κατά την ηλεκτρόλυση αξιοποιείται ηλεκτρική ενέργεια για τον διαχωρισμό του υδρογόνου και του οξυγόνου στο μόριο του νερού, κάτι που καθιστά εφικτή την ένταξη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην διεργασία. Επομένως, η υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> με “πράσινο” H<sub>2</sub> (προϊόν ηλεκτρόλυσης) ανοίγει τον δρόμο στην παραγωγή ανανεώσιμης μεθανόλης, μέσω διεργασίας χαμηλής έντασης σε εκπομπές άνθρακα (low carbon intensity). Κατά το 2021, η ηλεκτρόλυση του

νερού αποτελούσε το 0.1% της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου για βιομηχανική χρήση, ποσοστό που αναμένεται να αυξηθεί ραγδαία τα επόμενα χρόνια, με την ταχεία αύξηση της δυναμικότητας των συστημάτων ηλεκτρόλυσης, την μείωση του κόστους εξοπλισμού τους και την πτώση της τιμής του ρεύματος από ανανεώσιμες πηγές [13, 15, 39].

Η αξιοποίηση CO<sub>2</sub> αποτελεί μία υποσχόμενη οδό για την αγορά της μεθανόλης τις επόμενες δεκαετίες και για τον λόγο αυτό μελετάται εκτενώς τα τελευταία χρόνια. Παράλληλα, δεδομένου και της μεγάλης ενεργειακής απαίτησης των θερμοκαταλυτικών διεργασιών που περιγράφονται, απαιτείται η διενέργεια τεχνοοικονομικών μελετών ώστε να προσδιοριστούν οι συνθήκες στις οποίες οι διεργασίες θα αποβούν βιώσιμες. Έχουν ήδη δρομολογηθεί ορισμένα επενδυτικά σχέδια εγκαταστάσεων μικρής και μεσαίας κλίμακας στην Βορειοδυτική Ευρώπη (πχ. 45 kton/y Liquid Wind Plant, Σουηδία, 100 kton/y Haldor Topsoe Plant, Δανία κ.α.) και στην Κίνα (1 kton/y Dalian Institute of Chemical Physics Plant) [15, 20]. Αξιοσημείωτο παράδειγμα αποτελεί η μονάδα “George Olah Renewable Methanol plant (Carbon Recycling International)” που λειτουργεί από το 2011 στην Ισλανδία ως η πρώτη βιομηχανική μονάδα αξιοποίησης CO<sub>2</sub> για την παραγωγή μεθανόλης (4 kton/y). Η μονάδα αυτή αποτελεί περίπτωση ειδικών συνθηκών λόγω της τοποθεσίας της, καθώς αξιοποιείται γεωθερμική ενέργεια για την κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων και την παροχή των πρώτων υλών, γεγονός που καθιστά το έργο οικονομικά βιώσιμο [14, 40]. Επομένως, υποδεικνύεται η ανάγκη βελτίωσης των προτεινόμενων διεργασιών, έτσι ώστε στις κατάλληλες συνθήκες, μακροπρόθεσμα, να είναι περιβαλλοντικά και οικονομικά εφικτές και σε άλλες περιοχές βιομηχανικής δραστηριότητας.

## 1.2. Εξηλεκτρισμός με χρήση τεχνολογίας πλάσματος

Τα τελευταία χρόνια, η ταχεία υιοθέτηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, οι οποίες εξασφαλίζουν στο δίκτυο παροχή ηλεκτρικού ρεύματος χαμηλής έντασης σε άνθρακα, διευκολύνει τον εξηλεκτρισμό της χημικής βιομηχανίας ως νέα και πολλά υποσχόμενη στρατηγική “απανθρακοποίησης” [3]. Το 2022, η συνεισφορά της αιολικής και ηλιακής ενέργειας στην ΕΕ για την παραγωγή ηλεκτρικής



ενέργειας ξεπέρασε το 22% (κάτω από 1% το 2000), ξεπερνώντας παράλληλα το μερίδιο των γαιανθράκων (16%, ~31% το 2000) και για πρώτη φορά των αέριων και υγρών ορυκτών καυσίμων (20%, ~12% το 2000). Το υπόλοιπο 42% παράγεται σήμερα με χρήση πυρηνικής και υδροηλεκτρικής ενέργειας, για τα οποία υπάρχει επίσης τάση μείωσης (56% το 2000) [41]. Μέσα στις επόμενες δεκαετίες αναμένεται η αντικατάσταση πολλών συμβατικών θερμοκαταλυτικών διεργασιών με εξηλεκτρισμένες [15]. Ο εξηλεκτρισμός διεργασιών και εξοπλισμού έχει αναφερθεί ως εναλλακτική οδός για την άμεση και έμμεση παραγωγή μεθανόλης από ορυκτούς πόρους, ενώ πιο συγκεκριμένα, έχει μελετηθεί η χρήση ηλεκτρικά θερμαινόμενων αντιδραστήρων [42, 43], αντλιών θερμότητας [44], συστημάτων ηλεκτρόλυσης νερού [44] και αντιδραστήρες πλάσματος [45, 46].

### 1.2.1. Γενικά στοιχεία και κατηγορίες πλάσματος

Ο όρος "πλάσμα" αφορά μερικώς ή πλήρως ιονισμένο αέριο που δημιουργείται με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Μπορεί να ενταχθεί στις διεργασίες με δύο βασικούς ρόλους, αφενός ως πάροχος θερμότητας στο σύστημα και αφετέρου δημιουργώντας ελεύθερα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας, εντός της ζώνης του πλάσματος. Για τον πρώτο του ρόλο και για ενδόθερμες αντιδράσεις, τα αντιδρώντα θερμαίνονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των  $10^3$ - $10^4$ K (θερμική ενεργοποίηση) και έτσι επιτυγχάνεται μεγαλύτερη μετατροπή, κοντά στην θερμοδυναμικά μέγιστη μετατροπή ισορροπίας για δεδομένη θερμοκρασία, συνήθως χωρίς την παρουσία καταλύτη. Στην άλλη περίπτωση, λόγω των αντιδράσεων πρόσκρουσης μεταξύ ηλεκτρονίων-μορίων, προκύπτει ένας μεγάλος αριθμός ενεργοποιημένων χημικών ειδών, όπως διεγερμένα είδη, ρίζες και ιόντα. Το εξαιρετικά αντιδραστικό "μείγμα" χημικών ειδών αντιδρά ταχύτατα σε ήπιες θερμοκρασίες, χαμηλή πίεση και σε αντιδραστήρα μικρού όγκου. Λόγω των αλληλεπιδράσεων ηλεκτρονίων-μορίων πέρα της θερμικής ενεργοποίησης των ειδών, επιτυγχάνεται μετατροπή μεγαλύτερη από την θεωρητικά μέγιστη (μετατροπή ισορροπίας) που επιτυγχάνεται στην θερμοκρασία λειτουργίας ενός συμβατικού αντιδραστήρα [47, 48].

Στην περίπτωση της στρατηγικής CCU, η κατεργασία CO<sub>2</sub> με πλάσμα μπορεί να ξεπεράσει τους περιορισμούς που συζητήθηκαν παραπάνω για την ευρεία

υιοθέτησή της (θερμοδυναμική σταθερότητα του CO<sub>2</sub>, μεγάλες ενεργειακές απαιτήσεις και μικρές μετατροπές). Ειδικότερα, το πλάσμα αποτελεί πηγή υψηλής ενεργειακής πυκνότητας που επιτρέπει υψηλή μετατροπή των αντιδρώντων σε μικρούς αντιδραστήρες και μικρό χρόνο απόκρισης στις συνθήκες εισόδου [3, 7]. Επιπλέον, παρέχει μεγάλη ευελιξία στις διεργασίες: η απόδοση της μετατροπής ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική φτάνει το ~85-90%, δεν απαιτούνται καταλύτες σε πολλές περιπτώσεις για την εξασφάλιση μεγάλης εκλεκτικότητας προς το επιθυμητό προϊόν (χαμηλός σχηματισμός παραπροϊόντων) και τέλος δεν απαιτούνται ογκώδεις και δαπανηροί φούρνοι για την προθέρμανση των αντιδρώντων σε υψηλές θερμοκρασίες [44]. Η παροχή ενέργειας (energy input) είναι η πλέον σημαντική παράμετρος στους αντιδραστήρες πλάσματος [7, 48].

Ανάλογα με τα κύρια χαρακτηριστικά τους, τα πλάσματα μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: Θερμικό πλάσμα ή πλάσμα Ισορροπίας (Thermal / Equilibrium Plasma) και Μη θερμικό / κρύο πλάσμα (Non-thermal Plasma) [48, 49].

Στα θερμικά πλάσματα, όλα τα παραγόμενα είδη έχουν την ίδια θερμοκρασία και βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία. Πιο συγκεκριμένα, η θερμική ισορροπία (local thermal equilibrium - LTE) επιτυγχάνεται όταν οι μέσες θερμοκρασίες των ηλεκτρονίων και των ουδέτερων ειδών είναι ίσες. Κατά την ισορροπία και σε μεγάλες απόλυτες θερμοκρασίες (περίπου της τάξης των 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup> K) λαμβάνουν χώρα τα δύο φαινόμενα που συζητήθηκαν [48]. Το θερμικό πλάσμα μπορεί να δημιουργηθεί με συνεχές (Direct current - DC) ή εναλλασσόμενο ρεύμα (Alternating current - AC), καθώς και σε ορισμένες περιπτώσεις πηγές ραδιοσυχνοτήτων (radiofrequency - RF) και μικροκυμάτων (microwave - MW), ενώ χρησιμοποιείται ευρέως σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες, όπως η μεταλλουργία και η διαχείριση αποβλήτων. Τυπικά παραδείγματα θερμικών πλάσμάτων αποτελούν οι εκκενώσεις τόξου (arc discharges), οι πυρσοί πλάσματος (plasma torches) και οι επαγωγικά συζευγμένες εκκενώσεις ραδιοσυχνοτήτων (inductively coupled plasmas) [48, 49].

Αναφορικά με το μη θερμικό πλάσμα, υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση στις θερμοκρασίες των ειδών (μη ισορροπία - non-equilibrium plasma). Εδώ η

ενέργεια διοχετεύεται κυρίως στα ηλεκτρόνια, τα οποία στη συνέχεια την μεταφέρουν στα βαρύτερα είδη μέσω συγκρούσεων μορίων-ηλεκτρονίων. Επομένως τα ηλεκτρόνια χαρακτηρίζονται από πολύ μεγαλύτερη μέση θερμοκρασία από τα ιόντα και μετά από τα ουδέτερα μόρια ( $T_{\text{electron}} \gg T_{\text{ions}} > T_{\text{neutral}}$ ). Στην περίπτωση αυτή, συνήθη παραδείγματα αποτελούν οι εκκενώσεις διηλεκτρικού φραγμού (DBD – dielectric barrier discharges) και οι παλμικές εκκενώσεις νανοδευτερολέπτου (NPD – nanosecond pulsed discharges) [48].

Τέλος, έχει γίνει αντιληπτό ότι σε ορισμένες περιπτώσεις η θερμική ισορροπία δεν επιτυγχάνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ μπορεί τα ουδέτερα είδη να έχουν υψηλή θερμοκρασία σε μη θερμικά πλάσματα. Στις περιπτώσεις αυτές, η ενεργοποίηση των ειδών δεν μπορεί να αγνοηθεί. Επομένως, οι εκκενώσεις μπορεί να παρουσιάζουν ενδιάμεση συμπεριφορά, η οποία δεν μπορεί να περιγραφεί με ακρίβεια από τα δύο παραπάνω μοντέλα. Συχνά, λοιπόν, αναφέρεται στην βιβλιογραφία μία τρίτη κατηγορία, γνωστή ως θερμό πλάσμα (Warm plasma), στην οποία κατατάσσονται οι εκκενώσεις από μικροκύματα (MW) και από ραδιοσυχνότητες (RF), οι εκκενώσεις πυράκτωσης/λάμψης (glow) και οι εκκενώσεις σπινθήρα (spark) [48]. Το πλάσμα μικροκυμάτων, που μελετάται στην παρούσα διπλωματική μπορεί να λειτουργήσει ως θερμικό και μη πλάσμα, κάτι που εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας και δη της πίεσης (ατμοσφαιρική πίεση και κενό αντίστοιχα) [47].

Στην βιβλιογραφία έχουν προταθεί διάφοροι τύποι πλάσματος για χρήση σε εφαρμογές μετατροπών αέριων αντιδρώντων [21-22, 49, 50]. Στην περίπτωση της παραγωγής αερίου σύνθεσης και στη συνέχεια μεθανόλης, έχει μελετηθεί η θερμική κατάλυση άμεσης και έμμεσης μετατροπής μεθανίου σε μεθανόλη, εντός της ζώνης του πλάσματος (in-plasma), κάτι που ωστόσο μειώνει την θερμική σταθερότητα των καταλυτών [21]. Σε μη θερμική κατάλυση εντός του πλάσματος έχει επιτευχθεί απόδοση σε μεθανόλη 12.3% κατά την άμεση μετατροπή του μεθανίου [22].

### 1.2.2. Πλάσμα Συνεχούς ρεύματος (DC plasma)

Το θερμικό DC πλάσμα δημιουργείται με την εφαρμογή συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος (direct current) σε ιονισμένο αέριο, ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια. Τα

ηλεκτρόδια κατασκευάζονται από υλικά με υψηλή αγωγιμότητα (πχ Cu, Ag, Mo) και κατά την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού μεταξύ τους σχηματίζεται ένα ηλεκτρικό τόξο (electric arc) [48, 52]. Παράλληλα, το φέρον αέριο (πχ Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He, αέρας) εισέρχεται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια. Λόγω της συνεχούς ροής ρεύματος από την κάθοδο στην άνοδο, γίνεται διάσπαση των μορίων του αερίου και σχηματίζεται δέσμη θερμικού πλάσματος, η οποία διατηρείται με συνεχή παροχή του αερίου [52]. Οι γεννήτριες τόξου-πλάσματος διακρίνονται σε μεταφερόμενες και μη (transferred & non-transferred plasma) [49].

Η διάβρωση των ηλεκτροδίων αποτελεί το μεγαλύτερο μειονέκτημα του DC πλάσματος, καθώς αυξάνει σημαντικά το κόστος συντήρησης. Μελετάται επομένως η κατασκευή ηλεκτροδίων με αυξημένο χρόνο ζωής (>1000 ώρες λειτουργίας) καθώς και η χρήση Ar ως φέρον αέριο, κάτι που οδηγεί σε χαμηλότερους ρυθμούς μεταφοράς θερμότητας και κατά συνέπεια σε μικρότερη ισχύ στην έξοδο (energy output) [52]. Ο ρυθμός διάβρωσης των ηλεκτροδίων αυξάνεται με την αλληλεπίδραση τους με τα αντιδρώντα εντός του πλάσματος. Επιπλέον, η συνεχής ροή φέροντος αερίου για την διατήρηση του πλάσματος σε συνδυασμό με τις υψηλές απαιτήσεις σε ηλεκτρική ενέργεια επιβαρύνουν περαιτέρω τα λειτουργικά κόστη της εγκατάστασης [52].

Σήμερα, το θερμικό DC πλάσμα είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μορφή πλάσματος τόσο σε εργαστηριακή όσο και σε βιομηχανική κλίμακα (π.χ. διαχείριση αποβλήτων, παραγωγή ατμού). Χαρακτηρίζεται από μεγάλη μετατροπή power-to-plasma – η θερμική απόδοση του θερμικού πλάσματος κυμαίνεται μεταξύ 50-90% και αυξάνεται με αύξηση της ροής του φέροντος αερίου, κάτι που ως αντιστάθμιση μειώνει τον χρόνο παραμονής και κατά συνέπεια την μετατροπή [49]. Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα συγκριτικά με άλλους τύπους πλάσματος είναι στην κλιμάκωση μεγέθους (scale-up). Επιπρόσθετα, επιτυγχάνεται μεγάλη θερμοκρασία και υψηλό energy output (της τάξης των megawatt) και λειτουργεί συνήθως σε ατμοσφαιρική πίεση [52, 53].

Συμπερασματικά, η υποβοήθηση διεργασιών με θερμικό DC πλάσμα αποτελεί μια ευέλικτη, οικονομικά αποδοτική τεχνολογία για παραγωγή χημικών σε βιομηχανική κλίμακα. Για την ευρεία υιοθέτηση της τεχνολογίας είναι απαραίτητη η ανάπτυξη υλικών με βελτιωμένες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες

για κατασκευή των ηλεκτροδίων, αλλά και η ανάπτυξη κινητικών μοντέλων που να περιγράφουν κυρίως τις μη καταλυτικές διεργασίες [49, 52, 53].

### 1.2.3. Πλάσμα Μικροκυμάτων (MW plasma)

Το πλάσμα μικροκυμάτων παράγεται όταν ένα αέριο αλληλοεπιδρά με ηλεκτρομαγνητικό πεδίο υψηλών συχνοτήτων (300 MHz - 300 GHz). Το εναλλασσόμενο πεδίο θερμαίνει τα ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα τον ιονισμό των ουδέτερων ατόμων και μορίων. Συγκριτικά με τους άλλους τύπους εκκενώσεων, το κύριο πλεονέκτημα του πλάσματος μικροκυμάτων είναι η απουσία ηλεκτροδίων. Επιπλέον, εκτός από το στάδιο ανάφλεξης, δεν απαιτείται συνεχής ροή φέροντος αερίου για την διατήρηση του πλάσματος [47, 48].

Όπως συζητήθηκε παραπάνω, η ανάφλεξη του πλάσματος πραγματοποιείται όταν η ισχύς του εφαρμοζόμενου πεδίου ξεπεράσει το δυναμικό διάσπασης του αερίου. Με το πλάσμα μικροκυμάτων μπορεί να γίνει επεξεργασία μεγάλων όγκων αερίων αντιδρώντων, οι ρυθμοί ροής των οποίων δεν πρέπει να ξεπεράσουν μία κρίσιμη τιμή – το πλάσμα θα σβήσει με πτώση της ειδικής παροχής ενέργειας (SEI, specific energy input) [48, 54]. Όσον αφορά την απόδοση του αντιδραστήρα, σε συστήματα που λειτουργούν σε υψηλές συχνότητες παράγεται μεγαλύτερο κλάσμα ηλεκτρονίων και υψηλότερη θερμοκρασία. Κάτι τέτοιο οδηγεί σε υψηλές συγκεντρώσεις διεγερμένων ειδών, καθιστώντας το πλάσμα ένα ιδανικό μέσο χημικών αντιδράσεων (highly reactive medium). Η απόδοση power-to-plasma φτάνει το 85-90% [7, 47]. Σε σύγκριση με συμβατικούς θερμοκαταλυτικούς αντιδραστήρες, ένας αντιδραστήρας πλάσματος μικροκυμάτων δεν απαιτεί καταλύτη ή ανάντη προθέρμανση του ρεύματος αντιδρώντος [7].

Οι αντιδραστήρες πλάσματος μικροκυμάτων μπορούν να λειτουργήσουν σε ένα μεγάλο εύρος πιέσεων (10mbar-1bar). Αναφορικά με την επίδραση της πίεσης, γίνονται αντιληπτές δύο διαφορετικές λειτουργίες. Σε χαμηλή πίεση (έως 0.1 bar), το πλάσμα προσεγγίζει την κατάσταση μη θερμικού πλάσματος (non-thermal), ενώ η απαιτούμενη ένταση του πεδίου για την ανάφλεξη και διατήρηση του πλάσματος είναι μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη σε λειτουργία υπό ατμοσφαιρική πίεση, όπου απαιτείται υψηλή συχνότητα σύγκρουσης ηλεκτρονίων για την διατήρηση του πλάσματος [47]. Έχει παρατηρηθεί ότι σε

υψηλές πιέσεις (κοντά στην ατμοσφαιρική) το πλάσμα προσεγγίζει την κατάσταση θερμικής ισορροπίας (thermal plasma), με θερμοκρασίες της τάξης των  $10^3$  K, χαμηλότερη ενεργειακή απόδοση σε σύγκριση με την μη θερμική προσέγγιση και υψηλότερες απαιτήσεις σε ψύξη [47, 48]. Στις περισσότερες εφαρμογές, προτιμάται επομένως η λειτουργία σε μικρές πιέσεις, παρά το υψηλό λειτουργικό κόστος συμπίεσης που συνεπάγεται [50].

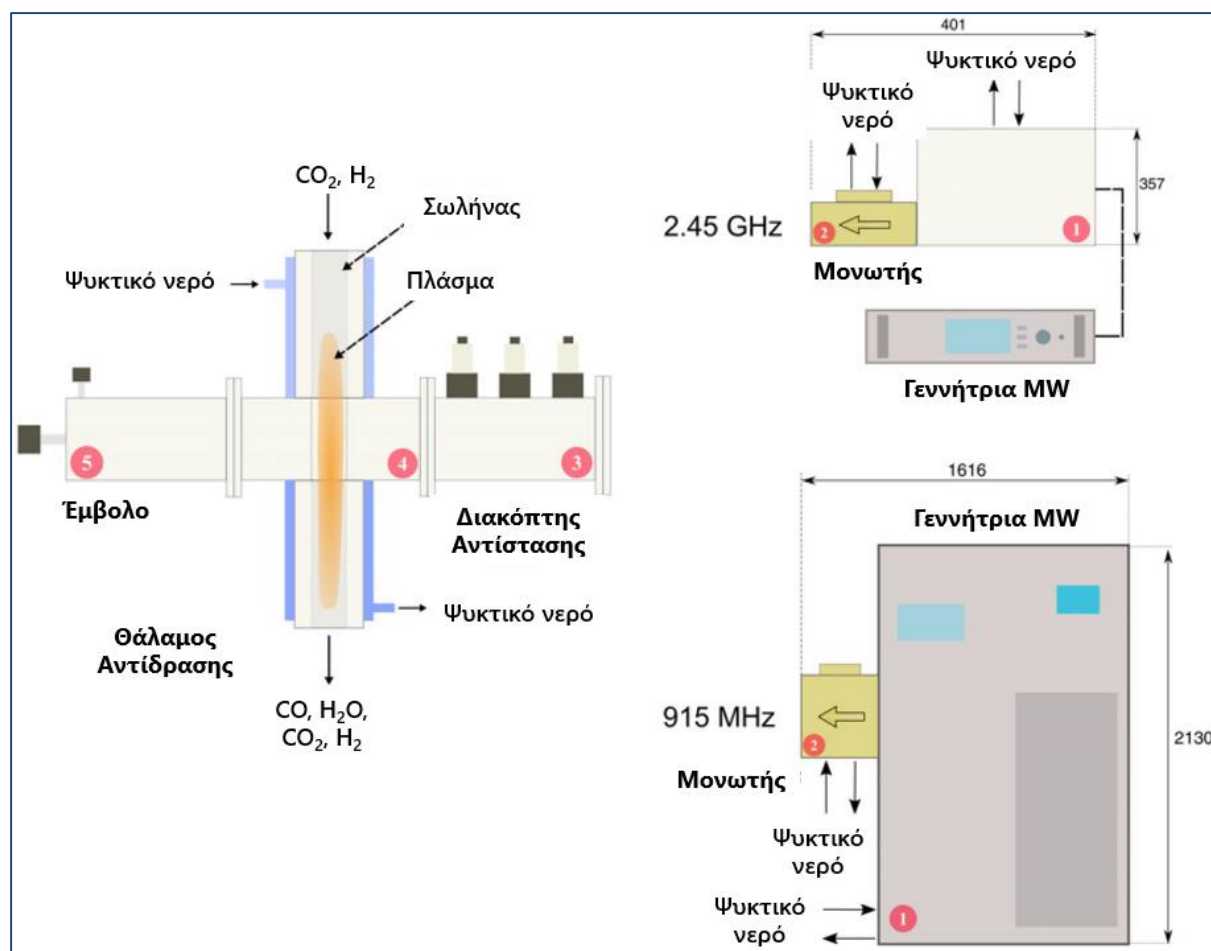
Το κυριότερο στοιχείο ενός αντιδραστήρα πλάσματος είναι η γεννήτρια μικροκυμάτων, το λεγόμενο magnetron. Ανάλογα με την συχνότητα λειτουργίας, παρουσιάζεται μια μέγιστη ισχύς στην έξοδο – 15 kW στα 2450 MHz (λειτουργία οικιακών φούρνων μικροκυμάτων) και 100 kW στα 915 MHz. Τα τελευταία χρόνια, η μεγαλύτερη από τις δύο συχνότητες συναντάται σε περισσότερες εφαρμογές, όμως η κλιμάκωση μεγέθους περιορίζεται από την μικρή παραγόμενη ισχύ. Στην περίπτωση των γεννητριών 915 MHz, τα εξαρτήματα είναι πιο ογκώδη, κάτι που συνεπάγεται μεγαλύτερο κόστος εξοπλισμού. Υπάρχουν επίσης λίγες αναφορές για συσκευές που λειτουργούν σε μεγαλύτερες συχνότητες (20-250 GHz) με μέγιστη ισχύ 1 MW, για τις οποίες απαιτείται περαιτέρω μελέτη [47]. Με τα τωρινά δεδομένα, το πλάσμα μικροκυμάτων δεν μπορεί εύκολα να κλιμακωθεί, καθώς τα υφιστάμενα εμπορικά magnetrons δεν μπορούν να υποστηρίξουν διεργασίες με μεγάλες απαιτήσεις λόγω της περιορισμένης ισχύος. Αυτός ο τεχνικός περιορισμός μπορεί να ξεπεραστεί είτε με τον συνδυασμό πολλών magnetrons σε έναν αντιδραστήρα είτε με την ανάπτυξη συσκευών με μεγαλύτερο power output (>100 kW) σε μικρότερες συχνότητες και μικρότερο κόστος εξοπλισμού ανά παραγόμενη kW. Η δεύτερη μέθοδος είναι απαραίτητη για την μακροπρόθεσμη βιωσιμότητα των υποβοηθουμένων διεργασιών με MW plasma [47, 54].

Κατά την λειτουργία του αντιδραστήρα, το αντιδρών αέριο διέρχεται από σωλήνα χαλαζία (quartz). Για την επιλογή του υλικού των σωλήνων πρέπει να ληφθούν υπόψη τα ακόλουθα: να είναι διαφανές στα μικροκύματα, να έχει υψηλό σημείο τήξης, να αντέχει σε θερμικό σοκ καθώς και να μπορεί να εφαρμοστεί σε βιομηχανικές εφαρμογές. Λόγω της τελευταίας απαίτησης, μελετώνται εναλλακτικά υλικά εκτός του ευθραύστου χαλαζία, όπως καρβίδιο του πυριτίου κ.α. [47].

Τα βασικά τμήματα ενός MW plasma αντιδραστήρα φαίνονται στον Πίνακα 1 και στο Σχήμα 7.

**Πίνακας 1: Βασικά τμήματα αντιδραστήρα πλάσματος μικροκυμάτων [47]**

<b>N°</b>	<b>Στοιχείο</b>	<b>Περιγραφή λειτουργίας</b>
1	Γεννήτρια MW (MW generator)	Τροφοδοτικό ισχύος υψηλής τάσης (HV) 2 παράθυρα λειτουργίας (2.45 GHz & 915 MHz με μέγιστη ισχύ 15 kW και 100 kW/magnetron αντίστοιχα
2	Μονωτής (Isolator)	Προστασία του magnetron από το ανακλώμενο πεδίο MW
3	Διακόπτης Αντίστασης (Impedance tuner)	Μείωση ανακλώμενης ισχύος MW, εξασφάλιση υψηλής απόδοσης μεταφοράς ενέργειας από τη γεννήτρια στη ζώνη του πλάσματος (αυτόματη ή χειροκίνητη λειτουργία)
4	Θάλαμος Αντίδρασης (Reactor Assembly)	Μετατροπή των πρώτων υλών σε προϊόντα Στήλη πλάσματος κάθετη προς το πεδίο MW
5	Κινητό Έμβολο	Τοποθέτηση ηλεκτρομαγνητικού κύματος ώστε το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο να είναι μέγιστο στο κέντρο της ζώνης του πλάσματος (μεγιστοποίηση ισχύος MW στην ζώνη του πλάσματος)



Σχήμα 7: Κύρια στοιχεία για την λειτουργία των αντιδραστήρων πλάσματος μικροκυμάτων. Παρουσιάζονται δύο είδη γεννητριών MW: 2,45 GHz-15 kW και 915 MHz-100 kW. Συμπεριλαμβάνονται και οι σχετικές διαστάσεις (mm). Οι αριθμοί αναφέρονται στα στοιχεία του Πίνακα 1 [47].

### 1.3. Εξηλεκτρισμός παραγωγής μεθανόλης

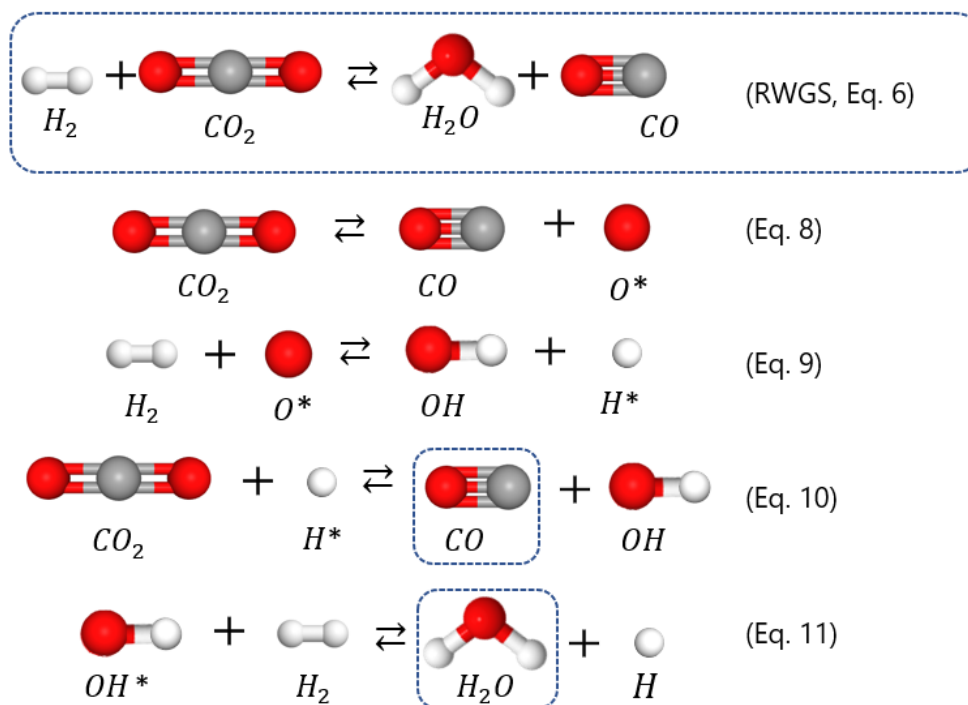
Με σκοπό την βελτίωση της διεργασίας CAMERE, οι de la Fuente et al. [54] πρότειναν την αντικατάσταση του συμβατικού θερμοκαταλυτικού αντιδραστήρα του πρώτου σταδίου (RWGS reactor) με έναν αντιδραστήρα υποβοηθούμενο από πλάσμα (plasma-assisted RWGS reactor). Με την ενσωμάτωση μη θερμικού πλάσματος μικροκυμάτων στην διεργασία παρατηρήθηκε αύξηση της μετατροπής  $\text{CO}_2$  από 61% σε 85%, με τροφοδοσία  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}_2$  (γραμμομοριακή αναλογία  $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$ ) [7, 55]. Το πλάσμα μικροκυμάτων αποτελεί μέσο που εμφανίζει τοπικά υψηλές θερμοκρασίες, επιτρέποντας χημεία υψηλής θερμοκρασίας (high temperature chemistry) σε συγκριτικά ψυχρό



περιβάλλον. Με την επίτευξη μεγάλης απόδοσης μετατροπής CO<sub>2</sub>-to-CO, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η σύνθεση της μεθανόλης θα οδηγείται κυρίως από την υδρογόνωση του CO (Eq. 4), κάτι που δεν δίνει νερό ως παραπροϊόν, περιορίζοντας την απενεργοποίηση του καταλύτη και τις απαιτήσεις σε διαχωρισμούς κατάντη του αντιδραστήρα μεθανόλης [37, 56, 57].

Ως εναλλακτική, έχει προταθεί η αξιοποίηση θερμικού πλάσματος για επίτευξη μεγαλύτερης θερμοκρασίας και άρα αύξηση της θεωρητικά μέγιστης μετατροπής (θερμοδυναμική ισορροπία). Για τον σκοπό αυτό μπορεί να εξεταστεί η χρήση πλάσματος μικροκυμάτων σε ατμοσφαιρική πίεση λειτουργίας, κάτι που όπως αναλύθηκε δεν προτιμάται [47]. Αντί του πλάσματος μικροκυμάτων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί το ευρέως διαδεδομένο DC πλάσμα για την βελτίωση της διεργασίας – έχει βρεθεί ότι στους 1500°C η μετατροπή CO<sub>2</sub>-to-CO φτάνει περίπου στο 89.6%.

Αναφορικά με τον μηχανισμό της αντίδρασης RWGS, υποβοηθούμενης από πλάσμα, τα άτομα οξυγόνου (O) και υδρογόνου (H) είναι τα κύρια είδη που κατευθύνουν το σύστημα αντιδράσεων. Αρχικά, πραγματοποιείται η διάσταση του CO<sub>2</sub>, προκαλώντας τον σχηματισμό CO και O (Eq. 8). Η παραγωγή ατόμων O οδηγεί στον σχηματισμό ριζών υδροξυλίου (OH) και ατόμων H (Eq. 9). Λόγω της περίσσειας H<sub>2</sub> στο σύστημα, και συνεπώς της υψηλής συγκέντρωσης ατόμων H, ο σχηματισμός του CO στο σύστημα πραγματοποιείται κυρίως από αντιδράσεις ατόμων H με το CO<sub>2</sub>, παράγοντας επιπλέον ρίζες OH (Eq. 10). Ο σχηματισμός του νερού κατευθύνεται από την υδρογόνωση των ριζών OH (Eq. 11) [7, 55]. Το απλοποιημένο σύστημα αντιδράσεων φαίνεται πλήρως στο Σχήμα 8.



**Σχήμα 8:** Απλοποιημένο σύστημα αντιδράσεων που πραγματοποιείται κατά την υδρογόνωση  $CO_2$  μέσω της αντίδρασης RWGS, υποβοηθούμενης από πλάσμα [7, 55].

#### 1.4. Προσδιορισμός στόχων

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αξιολογείται η εφαρμογή εναλλακτικών τεχνολογιών για την βελτιωμένη παραγωγή μεθανόλης, με παράλληλη αξιοποίηση  $CO_2$ . Πραγματοποιήθηκε σχεδιασμός και βελτιστοποίηση του συστήματος διεργασιών (conceptual process design) με σκοπό τον υπολογισμό τεχνικών και οικονομικών δεικτών απόδοσης.

Πιο συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η διαδρομή  $CO_2$ -to-Methanol μέσω υδρογόνωσης του  $CO_2$  σε δύο στάδια, ενσωματώνοντας την τεχνολογία πλάσματος στο πρώτο στάδιο της διεργασίας (RWGS step), εφεξής "τροποποιημένη CAMERE". Εξετάστηκαν δύο διαφορετικές περιπτώσεις για την τροποποιημένη CAMERE, αναφορικά με την πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα RWGS και τον τύπου του πλάσματος: 1) Θερμικό πλάσμα – DC Thermal plasma (πηγή θερμότητας, ατμοσφαιρική πίεση) και 2) Μη θερμικό πλάσμα – MW Non-thermal plasma (αντιδρών μέσο, κενό 0.1 bar). Πραγματοποιήθηκε, επιπλέον, συγκριτική αξιολόγηση με το σενάριο αναφοράς

της συμβατικής CAMERE (Base Case), όπου στο πρώτο στάδιο χρησιμοποιείται συμβατικός θερμοκαταλυτικός αντιδραστήρας. Για την ανάπτυξη του μοντέλου διεργασιών χρησιμοποιείται το πακέτο προσομοίωσης Aspen Plus V11, ενώ για όλα τα σενάρια εφαρμόστηκε ενεργειακή ολοκλήρωση και κατασκευάστηκε το δίκτυο εναλλακτών θερμότητας σε περιβάλλον MATLAB R2020b. Οι ροές υλικών και ενέργειας που προέκυψαν από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα στην τεχνοοικονομική ανάλυση, κάτι που πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά για την εκτίμηση της οικονομικής βιωσιμότητας της τροποποιημένης CAMERE.

Οι στόχοι της παρούσας διπλωματικής συνοψίζονται στα παρακάτω:

- 1) Ανάπτυξη ενός λεπτομερούς μοντέλου διεργασιών για την συμβατική και τροποποιημένη CAMERE και σε μονάδα δυναμικότητας 100 kton/y, ώστε να περιλαμβάνονται όλα τα απαραίτητα στάδια για την μετατροπή των αντιδρώντων σε μεθανόλη καθαρότητας τουλάχιστον 99.5 mol%.
- 2) Ενδελεχής τεχνοοικονομική αξιολόγηση για τις τρεις περιπτώσεις και σύγκριση των τεχνικών και οικονομικών δεικτών απόδοσης.
- 3) Οικονομική ανάλυση ευαισθησίας της τροποποιημένης CAMERE, λαμβάνοντας υπόψη και τις δύο διατάξεις, και εύρεση των συνθηκών υπό τις οποίες καθίσταται κερδοφόρα σε μακροπρόθεσμο ορίζοντα.

## 2. Μεθοδολογία

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται μονάδα παραγωγής μεθανόλης, με καθαρές πρώτες ύλες CO<sub>2</sub> (από μονάδα δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα) και H<sub>2</sub> (από μονάδα ηλεκτρόλυσης νερού) και δυναμικότητα 100 kton ετησίως. Η μεθοδολογία που εφαρμόζεται περιλαμβάνει αρχικά τον σχεδιασμό τριών μοντέλων διεργασιών σε περιβάλλον Aspen Plus V11: 1) Συμβατική CAMERE (Base case), 2) Θερμικό DC πλάσμα (Thermal plasma case) και 3) Μη θερμικό πλάσμα μικροκυμάτων (Non-thermal plasma case), για την συμβατική και υποβοηθούμενη υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> μέσω της αντίδρασης RWGS, με χρήση δεδομένων για αντιδραστήρες πλάσματος και συμβατικό θερμοκαταλυτικό αντιδραστήρα αντίστοιχα. Για την ελαχιστοποίηση των πρώτων υλών και των βοηθητικών παροχών, άρα και του μεταβλητού κόστους, έγινε βελτιστοποίηση των μονάδων διαχωρισμού και των ρευμάτων ανακύκλωσης (recycle streams), απόρριψης (purge streams) και αναπλήρωσης (make-up streams), καθώς και ενεργειακή ολοκλήρωση.

Ακολουθεί η εκτίμηση του κόστους κεφαλαίου (CAPEX) και των ετήσιων λειτουργικών δαπανών (OPEX), με βάση τις τρέχουσες και προβλεπόμενες συνθήκες της αγοράς, και αξιολογείται η βιωσιμότητα των μονάδων μετά από τον υπολογισμό τεχνικών και οικονομικών δεικτών. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται συγκριτική αξιολόγηση των τριών περιπτώσεων και οικονομική ανάλυση ευαισθησίας, με σκοπό τον προσδιορισμό των βασικών παραγόντων που επηρεάζουν την βιωσιμότητα.

### 2.1. Προσέγγιση και σχεδιασμός διεργασιών

#### 2.1.1. Συμβατική CAMERE – Base case

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η συμβατική διεργασία CAMERE προτάθηκε από τους Joo et al. [37] και αφορά την έμμεση υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> σε δύο διαδοχικούς θερμοκαταλυτικούς αντιδραστήρες. Τα καθαρά αντιδρώντα τροφοδοτούνται στον πρώτο αντιδραστήρα σε γραμμομοριακή αναλογία H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ίση με 3, όπου πραγματοποιείται η αντίδραση RWGS (Eq. 6) και

μετατρέπονται σε CO και H<sub>2</sub>O. Η αντίδραση RWGS είναι ενδόθερμη και ευνοείται σε μεγάλη θερμοκρασία λειτουργίας (πάνω από 650°C), για επίτευξη ικανοποιητικής μετατροπής. Ειδικότερα, δεδομένου ότι οι αντιδράσεις που εμπλέκονται είναι αντιστρεπτές (Eq. 2, 4-7), είναι δυνατός ο σχηματισμός παραπροϊόντων, ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης. Χαμηλότερη θερμοκρασία και υψηλότερη πίεση ευνοούν τις εξώθερμες αντιδράσεις σχηματισμού μεθανίου (Eq. 7) και μεθανόλης (Eq. 5). Έχει προταθεί ένα εύρος ζευγών θερμοκρασίας-πίεσης για την επίτευξη μετατροπής κοντά στην θεωρητικά μέγιστη που επιτρέπει η θερμοδυναμική (10-20 bar & 650-750°C). Σε θερμοκρασίες λειτουργίας μεγαλύτερες από 750°C δημιουργούνται προβλήματα αναφορικά με την σταθερότητα των καταλυτών και την αντοχή των υλικών, ενώ αυξάνεται αισθητά το κόστος των βοηθητικών παροχών για την θέρμανση του αντιδραστήρα και το κόστος του εξοπλισμού. Η μετατροπή CO<sub>2</sub> φτάνει το 61% στα 10 bar και στους 725°C [37, 38]. Πέρα από την επιλογή των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας, για την αύξηση της ποσότητας του αερίου σύνθεσης στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα μεθανόλης και την αποφυγή συσσώρευσης CH<sub>4</sub> απαιτείται η αύξηση της εκλεκτικότητας, κάτι που επιτυγχάνεται με την παρουσία καταλύτη. Επομένως, είναι απαραίτητη η κατασκευή ενός καταλύτη με χαμηλό ρυθμό απενεργοποίησης στην προτεινόμενη θερμοκρασία.

Κατά την συμβατική διεργασία CAMERE, χρησιμοποιείται συνήθως εμπορικός καταλύτης Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με αποτέλεσμα να ελαχιστοποιείται ο σχηματισμός μεθανίου και να παρουσιάζεται εκλεκτικότητα προς τη μεθανόλη  $S_{CH_3OH}$  (methanol selectivity) κοντά στο 99.9%. Συνεπώς, η εξίσωση Sabatier (Eq. 7) πρακτικά δεν λαμβάνει χώρα, ενώ τα ίχνη CH<sub>4</sub> που παράγονται απομακρύνονται από το σύστημα μέσω ρεύματος απόρριψης, στο δεύτερο στάδιο της διεργασίας [13]. Επιπλέον, θεωρούνται αμελητέες και αντιδράσεις που έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή C<sub>2</sub>+ χημικών ουσιών, όπως αιθανόλη, αιθάνιο και άλλα, δεδομένου ότι ο καταλύτης που χρησιμοποιείται έχει εκλεκτικότητα προς αυτές μικρότερη από 0.001% [13, 58, 59].

Για την προσομοίωση της RWGS στο Aspen Plus V11 επιλέγεται μοντέλο αντιδραστήρα RSTOIC, εισάγοντας την μετατροπή CO<sub>2</sub> της βιβλιογραφίας [37]. Τα αντιδρώντα με λόγο τροφοδοσίας H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 3/1 αρχικά συμπιέζονται

ξεχωριστά, από ατμοσφαιρική πίεση στα 10 bar, προθερμαίνονται και τροφοδοτούνται στον θερμοκαταλυτικό αντιδραστήρα R-101. Κατάντη του αντιδραστήρα RWGS, τα προϊόντα ψύχονται και το παραγόμενο νερό απομακρύνεται, χρησιμοποιώντας δοχείο εκτόνωσης V-101. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η παρουσία  $H_2O$  δηλητηριάζει τον καταλύτη χαλκού, καθώς προσροφάται στα ενεργά κέντρα και μειώνει την απόδοση σε μεθανόλη. Τέλος, τα αέρια που δεν αντέδρασαν επιστρέφονται στον αντιδραστήρα με ρεύμα ανακύκλωσης (περίπου 35% του ρεύματος εξόδου, όπως προέκυψε από ανάλυση ευαισθησίας, με ανεξάρτητη μεταβλητή τον γραμμομοριακό λόγο ρεύματος ανακύκλωσης προς το ρεύμα εξόδου και εξαρτημένη την single-pass παραγωγή CO).

Το ρεύμα  $CO/H_2/CO_2$  συμπιέζεται στα 30 bar και οδηγείται στον δεύτερο αντιδραστήρα μεθανόλης R-102, ο οποίος λειτουργεί στα 30 bar και στους  $250^\circ C$ , όπου πραγματοποιούνται οι εξώθερμες αντιδράσεις Eq. 2, 4 και 5. Αυτό το ζεύγος τιμών έχει προκύψει από πολλαπλές αναλύσεις ευαισθησίας στην βιβλιογραφία [37,38]. Στις συνθήκες αυτές βρέθηκε απόδοση του αντιδραστήρα σε μεθανόλη κοντά στο 17%, ενώ το αέριο σύνθεσης που δεν αντέδρασε απομακρύνεται στο δοχείο V-102 και οδηγείται πίσω στον αντιδραστήρα μέσω ρεύματος ανακύκλωσης [37, 38]. Ένα μικρό ποσοστό του ρεύματος αυτού (2%) απομακρύνεται ως ρεύμα απόρριψης (purge), προκειμένου να αποφευχθεί η συσσώρευση χημικών ουσιών στο σύστημα, λαμβάνοντας υπόψη και την πιθανή παρουσία μεθανίου σε πραγματικές συνθήκες [58]. Αναφορικά με την πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα, έχει προταθεί η λειτουργία με πίεση άνω των 30 bar, κάτι που αυξάνει σημαντικά το κόστος συμπίεσης χωρίς να προκαλεί σημαντική άνοδο στην απόδοση μεθανόλης. Για την προσομοίωση του αντιδραστήρα σύνθεσης μεθανόλης R-102 χρησιμοποιείται το μοντέλο REQUIL. Τα προϊόντα του αντιδραστήρα οδηγούνται σε στήλη απόσταξης T-101, για την οποία χρησιμοποιείται το μοντέλο RADFRAC. Το διάγραμμα ροής της συμβατικής διεργασίας CAMERE φαίνεται στο Σχήμα 9.

Οι μηχανισμοί υδρογόνωσης των CO και  $CO_2$  συνοψίζονται στις αντιδράσεις Eq. 2, 4 και Eq. 5, 6 αντίστοιχα. Όλες οι αντιδράσεις είναι αντιδράσεις ισορροπίας και οι σταθερές χημικής ισορροπίας υπολογίζονται μέσω του Aspen Properties.

Η σταθερά ισορροπίας της RWGS για δεδομένη θερμοκρασία μπορεί να υπολογιστεί ως το αντίστροφο της WGS [13].

Η σύνθεση του αέριου ρεύματος που οδηγείται στον αντιδραστήρα μεθανόλης, μετά την απομάκρυνση του νερού, χαρακτηρίζεται από τον στοιχειομετρικό αριθμό  $S_N$  (stoichiometry number, Eq. 12). Ο στοιχειομετρικός αριθμός εκφράζεται σε γραμμομοριακή βάση και πρέπει να είναι τουλάχιστον 2, κάτι που υποδηλώνει περίσσεια  $H_2$ . Η έλλειψη  $H_2$  σε σχέση με την στοιχειομετρία της αντίδρασης μειώνει δραστικά την εκλεκτικότητα σε μεθανόλη [13]. Επομένως, στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα μεθανόλης προστίθεται ένα ρεύμα αναπλήρωσης (make-up) με καθαρό υδρογόνο, ώστε  $S_N = 2-3$ .

$$S_N = \frac{[H_2] - [CO_2]}{[CO] + [CO_2]} \quad (\text{Eq. 12})$$

Για τις προσομοιώσεις επιλέγεται η θερμοδυναμική μέθοδος PSRK (predictive Soave-Redlich-Kwong), η οποία χρησιμοποιείται γενικά σε διεργασίες με μίγματα πολικών και μη πολικών ενώσεων, καθώς και ελαφρών αερίων, ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις.

Από την προσομοίωση της διεργασίας λαμβάνονται τα ισοζύγια μάζας (Πίνακες 10-12, Παράρτημα II) για όλα τα χημικά είδη που αναφέρθηκαν, τα οποία χρησιμοποιούνται στον υπολογισμό ορισμένων δεικτών απόδοσης. Οι δείκτες αυτοί χρησιμοποιήθηκαν για την συγκριτική αξιολόγηση των διεργασιών που διερευνήθηκαν και κατατάσσονται σε τεχνικούς και οικονομικούς. Αναφορικά με την πρώτη κατηγορία, επαληθεύεται η μετατροπή (conversion) των  $CO_2$  και  $H_2$  μέσω της εξίσωσης Eq. 13, όπου τα  $F_i^0$  και  $F_i$  αποτελούν τους γραμμομοριακούς ρυθμούς εισόδου και εξόδου αντίστοιχα για το αντιδρών αέριο  $i$  (kmol/h) και υπολογίστηκε η απόδοση % (yield) για την παραγωγή της μεθανόλης στον δεύτερο αντιδραστήρα, μέσω της εξίσωσης Eq. 14. Το  $(F_{CO_2} + F_{CO})_{in}$  είναι το άθροισμα των γραμμομοριακών ροών των αντιδρώντων CO και  $CO_2$  στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα μεθανόλης, ενώ με  $F_{CH_3OH \text{ formed}}$  συμβολίζεται η ροή της μεθανόλης που παράγεται στον αντιδραστήρα και προκύπτει από την αφαίρεση της ροής στην έξοδο με αυτήν στην είσοδο, η οποία βρίσκεται στο ρεύμα ανακύκλωσης.

$$X_i = \frac{F_i^0 - F_i}{F_i^0} \cdot 100\% \quad (\text{Eq. 13})$$

$$Y_{CH_3OH \text{ Reactor}} = \frac{F_{CH_3OH \text{ formed}}}{(F_{CO_2} + F_{CO})_{in}} \cdot 100\% \quad (\text{Eq. 14})$$

Επιπλέον, στην αξιολόγηση λαμβάνεται υπόψη ο λόγος παραγόμενης μεθανόλης προς την ποσότητα του CO<sub>2</sub> που τροφοδοτείται στο σύστημα ( $kg_{CH_3OH}/kg_{CO_2 \text{ feed}}$ ), καθώς και η ειδική παροχή ενέργειας στο σύστημα ανά παραγόμενη μεθανόλη ( $MJ/kg_{CH_3OH}$ ) ή αλλιώς SEI – Specific Energy Input. Το SEI είναι απαραίτητο να λαμβάνεται υπόψη κατά την οικονομική αξιολόγηση και τη σύγκριση διαφορετικών διαμορφώσεων στη βιβλιογραφία [60].

### 2.1.2. Τροποποιημένη CAMERE – Thermal plasma assisted case

Στην τροποποιημένη διεργασία CAMERE, ο συμβατικός θερμοκαταλυτικός αντιδραστήρας RWGS αντικαθίσταται από έναν αντιδραστήρα υποβοηθούμενο από πλάσμα, ενώ διατηρείται η γραμμομοριακή αναλογία των αντιδρώντων H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> στην τροφοδοσία ίση με 3. Στην περίπτωση του θερμικού πλάσματος, ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση και φτάνει σε μέση θερμοκρασία 1500°C. Στις συνθήκες αυτές, η μέγιστη μετατροπή CO<sub>2</sub> σε CO που μπορεί να επιτευχθεί με βάση την θερμοδυναμική φτάνει το 89.6%. Με την ενσωμάτωση του πλάσματος επιτυγχάνονται υψηλότερη θερμοκρασία και μετατροπή χωρίς καταλύτη, διευκολύνοντας την αντίδραση κινητικά και θερμοδυναμικά, με αντιστάθμιση το υψηλό ενεργειακό κόστος.

Το μοντέλο αντιδραστήρα RSTOIC χρησιμοποιείται για την προσομοίωση του αντιδραστήρα πλάσματος R-201, λόγω έλλειψης πειραματικών και κινητικών δεδομένων στις συνθήκες αυτές [61]. Εξαιτίας της μεγάλης μετατροπής δεν απαιτείται ανακύκλωση των αερίων που δεν αντέδρασαν, καθώς θα έχει ελάχιστη επίδραση στην τελική απόδοση μεθανόλης. Το ρεύμα εξόδου εξέρχεται από τον αντιδραστήρα στους 1500°C και ενδεχομένως μπορεί να αξιοποιηθεί στην προθέρμανση της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα μεθανόλης. Ακολουθεί συμπύεση πολλαπλών σταδίων από 1 στα 30 bar, μετά από απομάκρυνση του νερού από το σύστημα στο δοχείο εκτόνωσης V-201. Κατά την συμπύεση, η θερμοκρασία στην έξοδο των συμπιεστών πρέπει να διατηρείται κάτω από τους



175°C και το ρεύμα να είναι 100% αέριο, προκειμένου να αποφευχθεί βλάβη του εξοπλισμού. Συνεπώς είναι απαραίτητη η χρήση ενδιάμεσων εναλλακτών θερμότητας για την ψύξη των ρευμάτων εξόδου.

Όσον αφορά τη διαμόρφωση του υπόλοιπου συστήματος, δεν αλλάζει κάτι στο δεύτερο στάδιο της τροποποιημένης CAMERE συγκριτικά την συμβατική. Ωστόσο, με μεγαλύτερη μετατροπή CO<sub>2</sub>-to-CO στην RWGS του πρώτου σταδίου, η σύνθεση της μεθανόλης κατευθύνεται από την υδρογόνωση του CO, κάτι που όπως αναφέρθηκε παραπάνω προτιμάται. Η υδρογόνωση του CO οδηγεί σε παραγωγή μεθανόλης χωρίς παραπροϊόντα (100% οικονομία ατόμων) και έτσι περιορίζεται ο σχηματισμός νερού στο στάδιο αυτό και άρα η απενεργοποίηση του καταλύτη. Όπως και στην συμβατική CAMERE, το CO του πρώτου σταδίου δρα ως δεσμευτής του νερού που παράγεται μέσω υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub>, παράγοντας έτσι επιπλέον H<sub>2</sub> μέσω της αντίδρασης WGS. Το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο όταν υπάρχει μεγαλύτερη συγκέντρωση CO στο αντιδρών μείγμα και έτσι δεν απαιτείται η τροφοδοσία ρεύματος αναπλήρωσης H<sub>2</sub> στον αντιδραστήρα μεθανόλης [37, 62, 63]. Η απόδοση στον αντιδραστήρα μεθανόλης αυξήθηκε από 17% στην συμβατική CAMERE σε 27%.

Το διάγραμμα ροής της τροποποιημένης διεργασίας CAMERE με χρήση θερμικού πλάσματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 10.

### 2.1.3. Τροποποιημένη CAMERE – Non-thermal plasma assisted case

Στην τρίτη εξεταζόμενη διαμόρφωση, για το στάδιο της αντίδρασης RWGS χρησιμοποιείται αντιδραστήρας μη θερμικού πλάσματος μικροκυμάτων. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο αντιδραστήρας πρέπει να λειτουργεί σε μικρή πίεση για τον συγκεκριμένο τύπο πλάσματος. Επιλέγεται επομένως λειτουργία στα 0.1 bar, ενώ η θερμοκρασία στην έξοδο του αντιδραστήρα φτάνει τους 100°C. Στις δεδομένες συνθήκες, οι de la Fuente et al βρήκαν πειραματικά μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε CO ίση με 85%, διατηρώντας τον λόγο τροφοδοσίας H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ίσο με 3 [7]. Για την προσομοίωση χρησιμοποιείται ξανά το μοντέλο RSTOIC, εισάγοντας την μετατροπή που προέκυψε πειραματικά. Στον αντιδραστήρα πλάσματος μικροκυμάτων επιτυγχάνεται επομένως μεγάλη μετατροπή των αντιδρώντων σε χαμηλή σχετικά θερμοκρασία. Ως αντιστάθμιση, αυξάνονται οι απαιτήσεις σε συμπίεση των αερίων και εισάγονται τρεις επιπλέον συμπιεστές σε σειρά σε

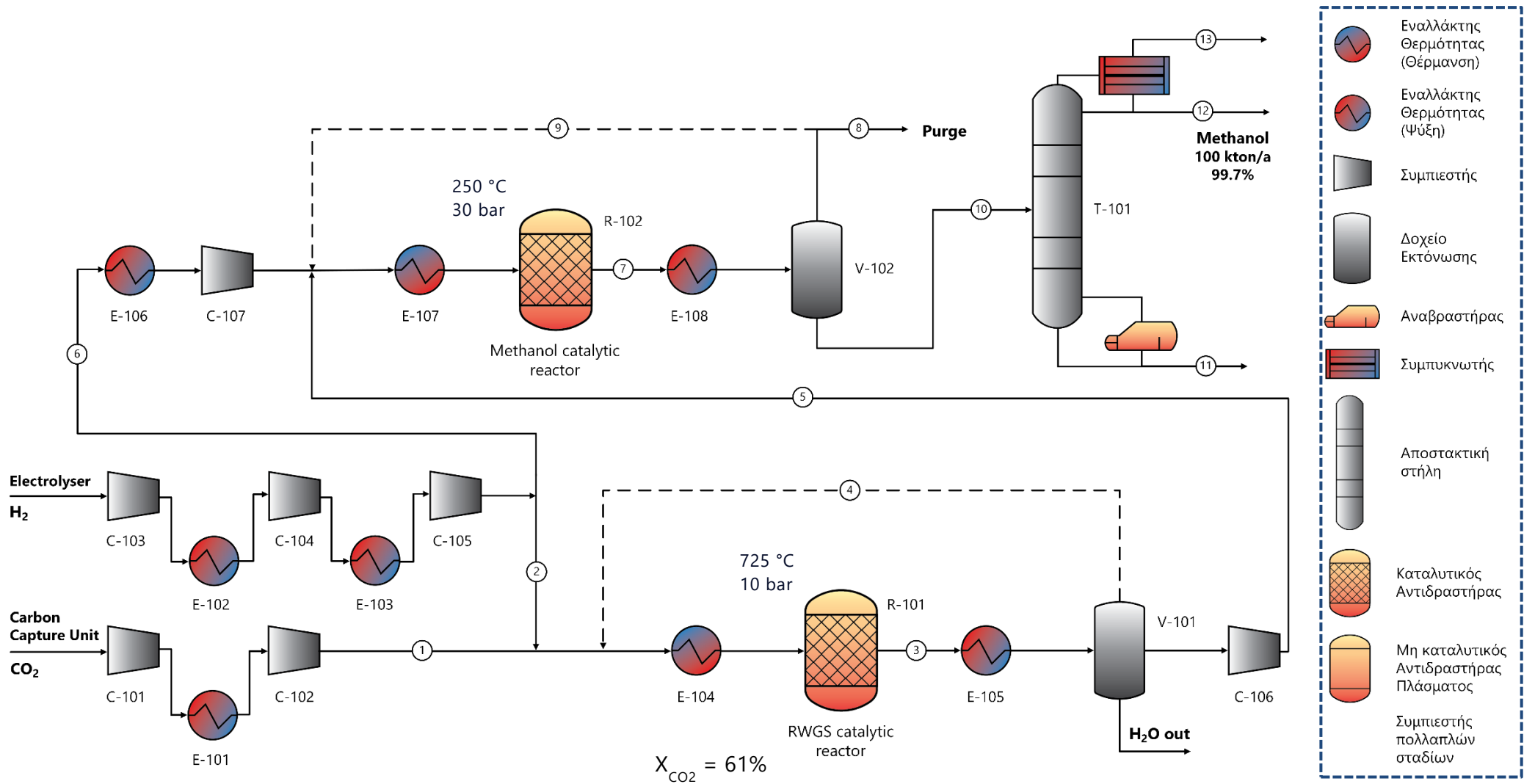
σχέση με την περίπτωση του θερμικού πλάσματος, για την αύξηση της πίεσης από τα 0.1 στο 1 bar. Στο αντίστοιχο διάγραμμα ροής (Σχήμα 11), το σύστημα αυτό συμβολίζεται με έναν συμπιεστή πολλαπλών σταδίων. Η διαμόρφωση του υπόλοιπου συστήματος παραμένει ίδια με την περίπτωση του θερμικού πλάσματος. Η απόδοση στον αντιδραστήρα μεθανόλης φτάνει το 25%.

Το κενό για την λειτουργία του αντιδραστήρα RWGS δημιουργείται με χρήση εγχυτήρα ατμού [64]. Με την αρχή διατήρησης της ενέργειας, υπολογίζεται η απαιτούμενη κατανάλωση του ατμού ίση με 7 kg/s.

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι συνθήκες αντίδρασης στα σενάρια που αναπτύχθηκαν παραπάνω.

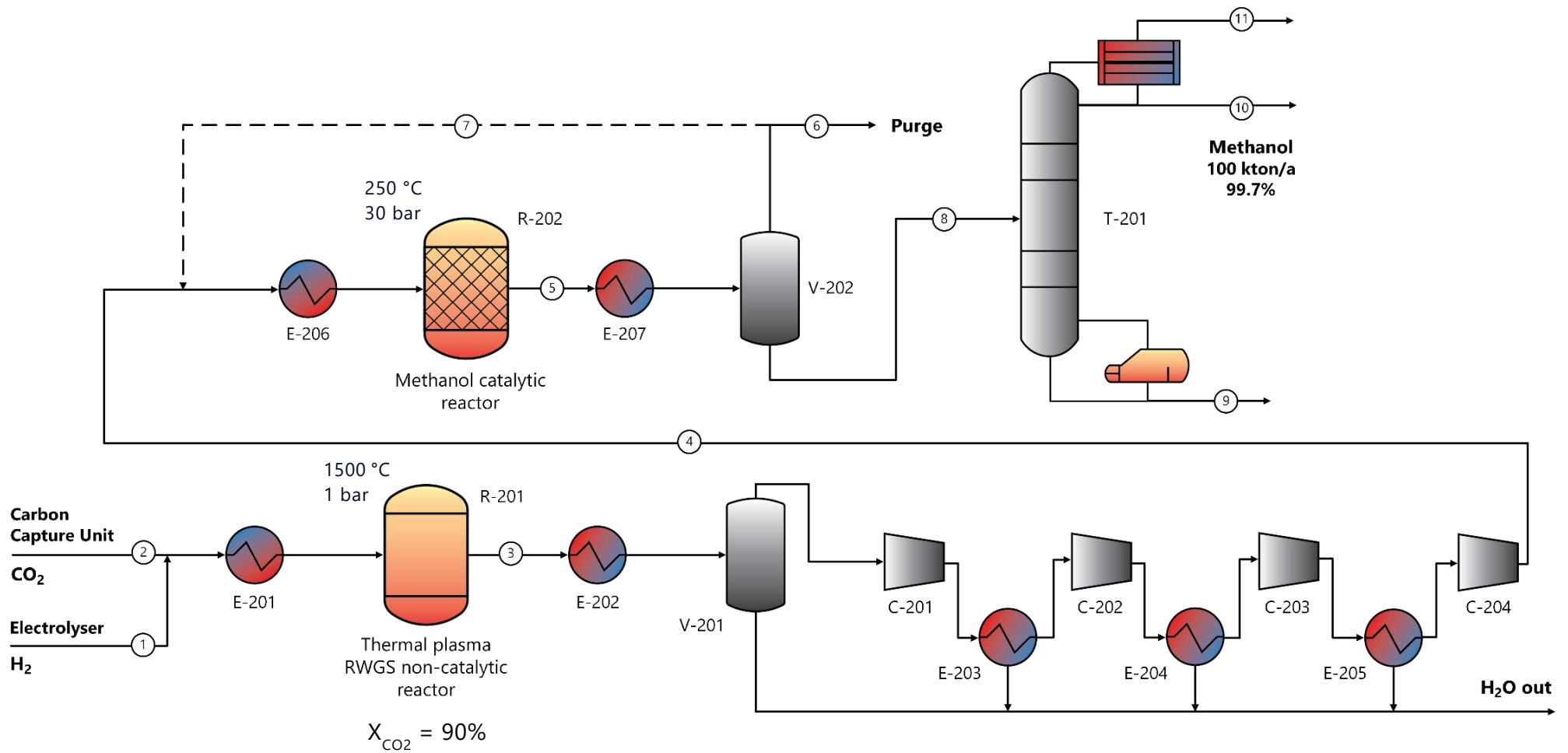
**Πίνακας 2: Συνθήκες αντίδρασης για τα εξεταζόμενα σενάρια, μετατροπή CO<sub>2</sub> και απόδοση αντιδραστήρα μεθανόλης**

	Συμβατική CAMERE		Τροποποιημένη CAMERE – Thermal Plasma		Τροποποιημένη CAMERE – Non- thermal plasma	
	RWGS	CH <sub>3</sub> OH	RWGS	CH <sub>3</sub> OH	RWGS	CH <sub>3</sub> OH
Καταλύτης	Ναι	Ναι	Όχι	Ναι	Όχι	Ναι
T (°C)	725	250	1500	250	100	250
P (bar)	10	30	1	30	0.1	30
X <sub>CO2</sub> (%)	61	-	89.6	-	85	-
Y <sub>CH3OH</sub> (%)	-	17	-	27	-	25

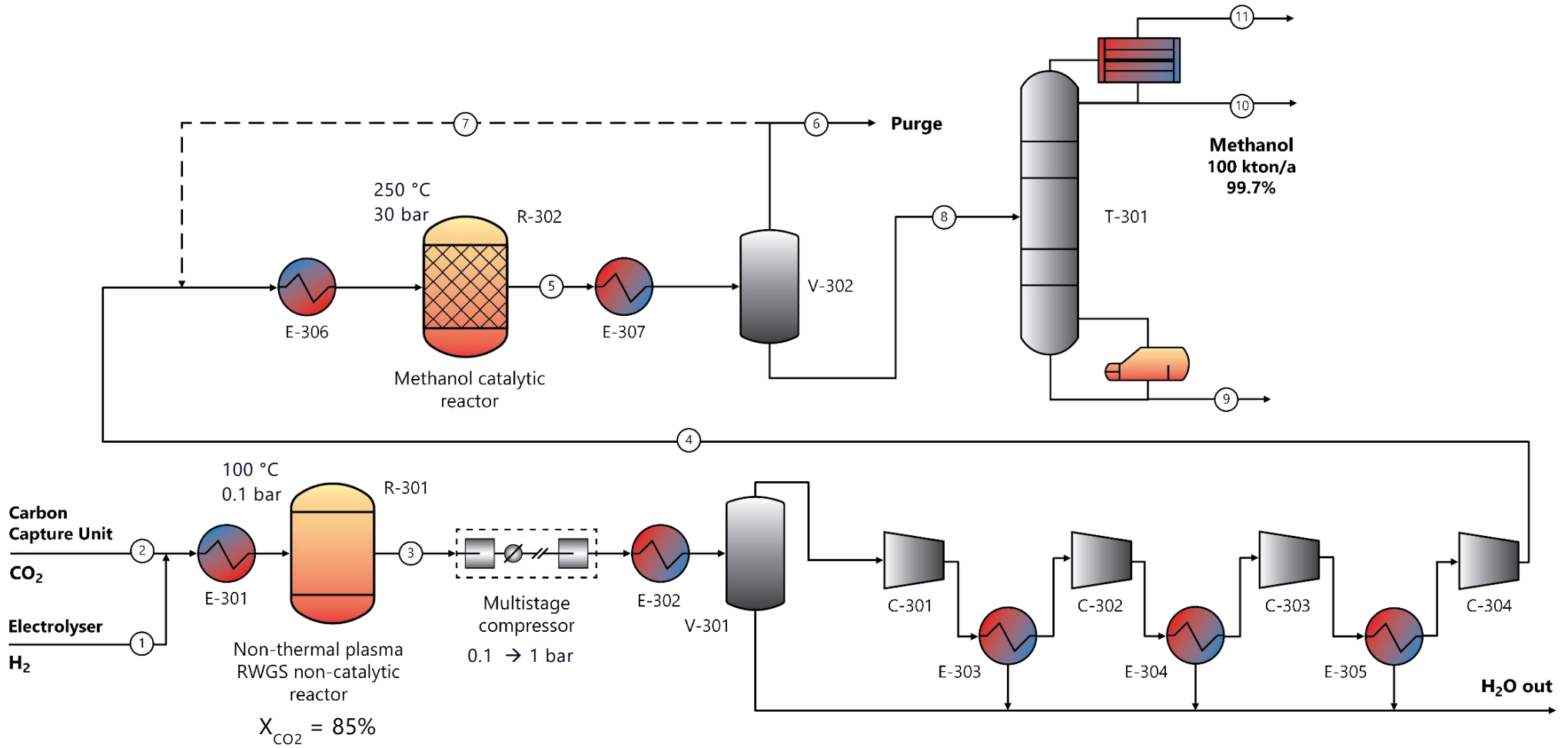


- Εναλλάκτης Θερμότητας (Θέρμανση)
- Εναλλάκτης Θερμότητας (Ψύξη)
- Συμπιεστής
- Δοχείο Εκτόνωσης
- Αναβραστήρας
- Συμπυκνωτής
- Αποστακτική στήλη
- Καταλυτικός Αντιδραστήρας
- Μη καταλυτικός Αντιδραστήρας Πλάσματος
- Συμπιεστής πολλαπλών σταδίων

Σχήμα 9: Διάγραμμα ροής της συμβατικής θερμοκαταλυτικής διεργασίας CAMERE



Σχήμα 10: Διάγραμμα ροής της τροποποιημένης διεργασίας CAMERE, υποβοηθούμενης από θερμικό DC πλάσμα



Σχήμα 11: Διάγραμμα ροής της τροποποιημένης διεργασίας CAMERE, υποβοηθούμενης από μη θερμικό MW πλάσμα

## 2.2. Βελτιστοποίηση ρευμάτων και μονάδων διαχωρισμού

Και για τα τρία σενάρια, τα ρεύματα τροφοδοσίας βελτιστοποιήθηκαν ώστε να επιτευχθεί ετήσια παραγωγή μεθανόλης 100 kton/y (395 kmol/h), διατηρώντας σταθερό τον γραμμομοριακό λόγο  $H_2/CO_2$  και ίσο με 3 (περίσσεια  $H_2$ ). Παράλληλα, βελτιστοποιήθηκε ο όγκος των ρευμάτων απόρριψης (purge stream), στο στάδιο σύνθεσης της μεθανόλης, με τον ορισμό μίας μεταβλητής σχεδιασμού με τις ακόλουθες συνθήκες: παραγωγή μεθανόλης 100 kton/y και στοιχειομετρικός αριθμός αντιδραστήρα μεθανόλης  $S_N$  μεταξύ 2 και 3 [13]. Το ρεύμα απόρριψης είναι απαραίτητο, καθώς έτσι αποτρέπεται η συσσώρευση "αδρανών" για την διεργασία χημικών ενώσεων, όπως το  $CH_4$ . Ωστόσο, το ρεύμα αυτό περιέχει πολύτιμο υδρογόνο και συνεπώς πρέπει να ελαχιστοποιηθεί, αφού η απώλεια υδρογόνου συνεπάγεται μείωση της συνολικής απόδοσης σε μεθανόλη. Η μετατροπή του  $CO_2$  στον αντιδραστήρα RWGS καθορίζει την ποσότητα του ρεύματος απόρριψης, καθώς αυτό εξαρτάται από τον όγκο του ρεύματος ανακύκλωσης. Στην συμβατική CAMERE, απορρίπτεται το 2% του ρεύματος ανακύκλωσης στην σύνθεση μεθανόλης, ενώ στις τροποποιημένες διεργασίες η απώλεια  $H_2$  είναι σχεδόν μισή (50 kmol/h, 1.3% του ρεύματος ανακύκλωσης). Οι παραπάνω προδιαγραφές σχεδιασμού εισάγονται στο Aspen Plus μέσω της καρτέλας Design Specs.

Επιπλέον, στην περίπτωση της συμβατικής CAMERE γίνεται ελαχιστοποίηση του ρεύματος αναπλήρωσης  $H_2$ . Η χρήση περίσσειας  $H_2$  πέρα από κάποιο όριο δεν επηρεάζει την απόδοση του συστήματος, ενώ αυξάνονται ραγδαία το κόστος των πρώτων υλών και οι ενεργειακές απαιτήσεις για την συμπίεση του στα 30 bar.

Αναφορικά με τις αποστακτικές στήλες (T-101, T-201, T-301), πραγματοποιείται βελτιστοποίηση με αναλύσεις ευαισθησίας. Για την προσομοίωση επιλέγεται στο Aspen Plus το μοντέλο RADFRAC. Στον πυθμένα απομακρύνεται το νερό που προκύπτει από την υδρογόνωση του  $CO_2$ , ενώ στην κορυφή λαμβάνονται η μεθανόλη και τα αέρια  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$  που δεν αντέδρασαν και δεν απομακρύνθηκαν κατά τον διαχωρισμό αέριας και υγρής φάσης (V-102, V-202, V-302). Αρχικά, για δεδομένη τροφοδοσία κατασκευάζονται τα διαγράμματα θεωρητικών βαθμίδων ως συνάρτηση του λόγου αναρροής, για τον

προσδιορισμό του βέλτιστου οικονομικά ζεύγους λειτουργίας. Κατά την επιλογή αυτή, λαμβάνεται υπόψη η αλλαγή της κλήσης του διαγράμματος. Περισσότερες βαθμίδες και μικρότερος λόγος αναρροής συνεπάγονται υψηλό κόστος εξοπλισμού, ενώ στην αντίθετη περίπτωση το συνολικό κόστος θα καθορίζεται από τα λειτουργικά κόστη του συμπυκνωτή και αναβραστήρα. Σε δεύτερη φάση, μελετάται η επίδραση των θεωρητικών βαθμίδων, του λόγου αναρροής και του λόγου αποστάγματος προς την τροφοδοσία, στις ενεργειακές απαιτήσεις της διεργασίας διαχωρισμού και στην τελική ανάκτηση της μεθανόλης στο επιθυμητό ρεύμα εξόδου.

Ως προδιαγραφές σχεδιασμού θεωρούνται: Α) η καλή ανάκτηση μεθανόλης – methanol reclaim στην κορυφή της στήλης (95-99%) για ελαχιστοποίηση της απώλειας στο ρεύμα του πυθμένα Β) η παραλαβή μεθανόλης μεγάλης καθαρότητας – high purity (>99.5%) και Γ) ο περιορισμός των ενεργειακών απαιτήσεων κυρίως από θερμές βοηθητικές παροχές.

### 2.3. Ενεργειακή Ολοκλήρωση

Για την προσομοίωση ενός πιο ρεαλιστικού βιομηχανικού μοντέλου πραγματοποιήθηκε ενεργειακή ολοκλήρωση των προτεινόμενων διεργασιών σε περιβάλλον MATLAB R2020b. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται η μεθοδολογία κρίσιμου σημείου (pinch analysis), κατά την οποία θεωρούνται αρχικά θερμά και ψυχρά ρεύματα. Ο πρώτος και δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής καθορίζουν τις συνθήκες υπό τις οποίες είναι εφικτή η εναλλαγή θερμότητας μεταξύ δύο ρευμάτων. Ακολουθεί γραφική αναπαράσταση των ενεργειακών φορτίων των θερμών και ψυχρών ρευμάτων και υπολογίζονται οι ελάχιστες απαιτήσεις σε επιπλέον θερμές και ψυχρές παροχές, ο ελάχιστος αριθμός εναλλακτών θερμότητας και τέλος η θέση του κρίσιμου σημείου. Αναφορικά με τις επιπλέον παροχές, το είδος (ανάλογα με την θερμοκρασία πχ. ατμός υψηλής πίεσης HP, ατμός χαμηλής πίεσης LP, ψυκτικό νερό κ.α.) και η απαιτούμενη ποσότητα υποδεικνύονται από την Μεγάλη Σύνθετη Καμπύλη, ως οι περιοχές που δεν υπερκαλύπτονται [65, 66]. Κατά την ανάλυση, θεωρείται ελάχιστη θερμοκρασιακή διαφορά:  $\Delta T_{min} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Για την σύνθεση του δικτύου εναλλακτών θερμότητας (ΔΕΘ), ακολουθούνται οι παρακάτω κανόνες [65, 66]:

- 1) Ο σχεδιασμός ξεκινάει από την περιοχή του κρίσιμου σημείου, καθώς εκεί ισχύουν οι περισσότεροι περιορισμοί.
- 2) Εάν είναι δυνατόν, σε κάθε μονάδα εναλλαγής να ικανοποιούνται πλήρως οι θερμικές απαιτήσεις τουλάχιστον ενός εκ των δύο ρευμάτων.
- 3) Για την περιοχή που συνορεύει με το κρίσιμο σημείο και βρίσκεται κάτω από αυτό ( $T < T_{pinch}$ ), πρέπει τα θερμά ρεύματα να είναι περισσότερα από τα ψυχρά ή ίσα. Στην ίδια περιοχή, τα θερμά ρεύματα μπορούν να ανταλλάξουν θερμότητα μόνο με ψυχρά ρεύματα με μικρότερη θερμοχωρητικότητα ( $F C_p$ ). Σε περίπτωση που παραβιάζεται ο τελευταίος κανόνας, το ρεύμα με μεγαλύτερη θερμοχωρητικότητα μπορεί να διασπαστεί σε επιμέρους ρεύματα.  
Στην περιοχή πάνω από το κρίσιμο σημείο ισχύει το αντίστροφο.

## 2.4. Οικονομική αξιολόγηση

Η βιωσιμότητα ενός επενδυτικού σχεδίου αναφορικά με την κατασκευή μίας παραγωγικής μονάδας εξαρτάται από το κόστος πάγιου κεφαλαίου (capital investment) και το συνολικό κόστος παραγωγής ή λειτουργικό κόστος (operating cost). Για την ακριβή εκτίμηση των παραπάνω συνιστωσών εφαρμόζεται μία πρότυπη μεθοδολογία εκτίμησης κόστους για νέες τεχνολογίες (Standardized cost estimation for new technologies). Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων έγινε σε περιβάλλον MS Excel.

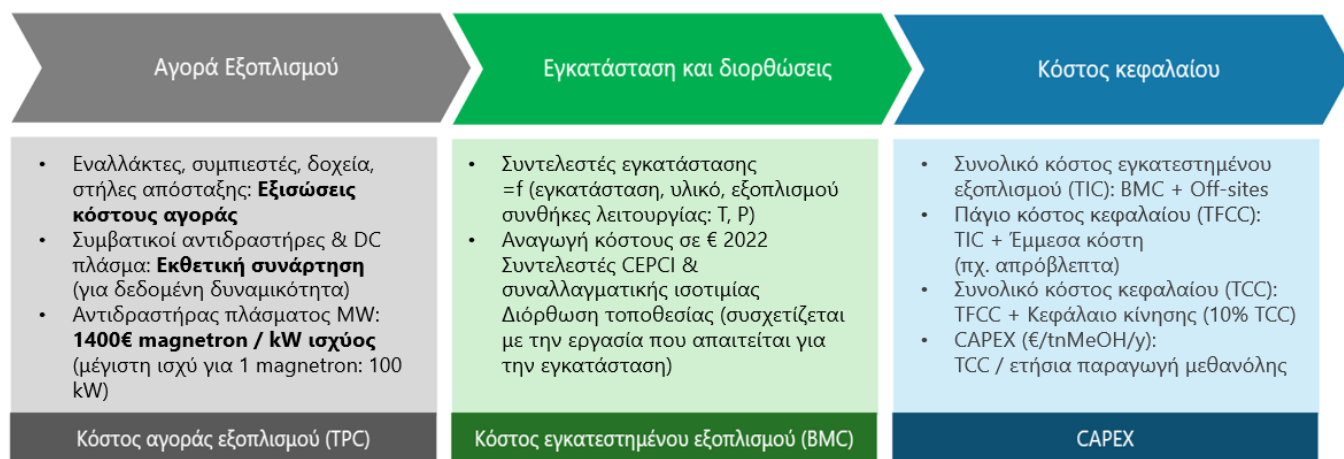
Σχετικά με την λειτουργία της εγκατάστασης παραγωγής μεθανόλης, θεωρούνται 7920 ώρες λειτουργίας ετησίως, με οικονομική διάρκεια ζωής τα 20 έτη. Επιλέγεται ως έτος αναφοράς το 2022, ενώ θεωρείται ότι η τοποθεσία της μονάδας βρίσκεται στην Ολλανδία. Ως εκ τούτου, για την τεχνοοικονομική ανάλυση εφαρμόστηκαν σχετικές τιμές, παραδοχές και οικονομικοί δείκτες. Η μεθοδολογία και τα δεδομένα υπολογισμού του κόστους, όπως βασικές χρηματοοικονομικές παράμετροι και τιμές της αγοράς, πηγάζουν από συγγράμματα και εγχειρίδια σχεδιασμού διεργασιών [65-70], ελεύθερες βάσεις



δεδομένων [71, 72] και σχετικά τεχνοοικονομικά έργα [5, 59, 60, 73-79]. Η μεθοδολογία για τον υπολογισμό του συνολικού κόστους των διεργασιών φαίνεται στον Πίνακα 14 - Παράρτημα V.

### 2.4.1. Κόστος Κεφαλαίου

Η μεθοδολογία που περιγράφεται στο παρόν κεφάλαιο συνοψίζεται στο Σχήμα 12.



**Σχήμα 12: Μεθοδολογία υπολογισμού κόστους κεφαλαίου**

Η συνολική επένδυση που απαιτείται για την ανέγερση μιας νέας μονάδας περιλαμβάνει αρχικά την αγορά και εγκατάσταση του εξοπλισμού, την ενσωμάτωση του ηλεκτρομηχανολογικού εξοπλισμού και των συστημάτων ρύθμισης και λειτουργίας. Τα παραπάνω στοιχεία αποτελούν το άμεσο κόστος εντός των ορίων της μονάδας (inside battery limits investment) και αφορούν την μετατροπή των πρώτων υλών σε ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα. Έμμεσα κόστη εντός της μονάδας μπορούν να αποτελέσουν οι δαπάνες σχετιζόμενες με τη μελέτη, την επίβλεψη και την κατασκευή της εγκατάστασης, καθώς και κεφάλαια που δεσμεύονται για την αντιμετώπιση απρόβλεπτων αναγκών.

Παράλληλα, πρέπει να ληφθεί υπόψη το κόστος εκτός της εγκατάστασης (off-site investment), το οποίο κατατάσσεται στα άμεσα κόστη και περιλαμβάνει: την αγορά, διαμόρφωση και βελτίωση του οικοπέδου, την εγκατάσταση βοηθητικών παροχών (παραγωγή ατμού υπό πίεση, διαχείριση αποβλήτων), την ανέγερση συμπληρωματικών κτιρίων και την εγκατάσταση συστημάτων ασφαλείας

(πυρασφάλεια) και επικοινωνίας. Τέλος, λαμβάνεται υπόψη και το λεγόμενο κεφάλαιο κίνησης (working capital), δηλαδή το ποσό που πρέπει να επενδυθεί για να τεθεί η μονάδα σε λειτουργία πριν την παραγωγή κάποιου προϊόντος προς πώληση. Αποτελεί το 10% του συνολικού πάγιου κόστους και αφορά τις πρώτες ύλες και την μεταφορά τους για την έναρξη της λειτουργίας (plant start-up), τα αποθέματα χημικών ειδών, την μισθοδοσία για ένα περιορισμένο χρονικό διάστημα και άλλα. Το κεφάλαιο κίνησης εξασφαλίζει τη ρευστότητα της επιχείρησης κατά τους πρώτους μήνες λειτουργίας, μετά από τους οποίους τα προαναφερόμενα έξοδα προσμετρώνται στο λειτουργικό κόστος.

Με βάση την μελέτη της βιβλιογραφίας, συνάγεται το συμπέρασμα ότι οι προκαταρκτικές εκτιμήσεις κόστους συνήθως βασίζονται στο κόστος του αγορασμένου εξοπλισμού (TPC, Total Purchased Cost), με όλες τις πρόσθετες συνιστώσες του συνολικού κεφαλαίου να εκτιμώνται μέσω ειδικών συντελεστών, ώστε να προκύψει τελικά το συνολικό κόστος κεφαλαίου (TCC, Total Capital Cost). Η μέθοδος αυτή ονομάζεται παραγοντική (factorial method) και η ακρίβεια της ποικίλλει ανάλογα με τις παραδοχές και τις λεπτομέρειες που είναι διαθέσιμες κατά τον σχεδιασμό. Σε προκαταρκτικό στάδιο μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά την εξάρτηση της βιωσιμότητας από κάποιους παράγοντες, απαιτείται όμως εφαρμογή πιο αναλυτικών μεθόδων σε μεταγενέστερα στάδια, εφόσον προχωρήσει το έργο. Σημαντική επίσης είναι η επιλογή του σημείου αναφοράς για την οικονομική ανάλυση (έτος και τοποθεσία), καθώς και η εκτίμηση της τάσης του κόστους της τεχνολογίας τα επόμενα χρόνια, με βάση τα τωρινά δεδομένα.

Για τον υπολογισμό του TPC, γίνεται μία πρώτη εκτίμηση του κόστους αγοράς κάθε μονάδας εξοπλισμού στην διεργασία. Ο πιο ακριβής τρόπος είναι η λήψη τιμών απευθείας από τους προμηθευτές. Οι πληροφορίες αυτές γίνονται διαθέσιμες σε μεταγενέστερη φάση ενός έργου, επομένως το κόστος εκτιμάται συνήθως από δημοσιευμένα δεδομένα, από προηγούμενες τεχνοοικονομικές μελέτες. Τα δεδομένα παρουσιάζονται συχνά σε διαγράμματα κόστους συναρτήσεως της δυναμικότητας της εγκατάστασης ή εκφράζονται ως εκθετική συνάρτηση (Eq. 15):

$$C_P = C_R \left( \frac{Q}{Q_R} \right)^N \quad (\text{Eq. 15})$$

όπου  $C_P$ : κόστος αγοράς μονάδας εξοπλισμού με δυναμικότητα  $Q$ . Το  $Q$  μπορεί να αφορά ειδική παράμετρο της συγκεκριμένης μονάδας (π.χ. επιφάνεια εναλλαγής για εναλλάκτη θερμότητα, βάρος για δοχείο, ισχύς για συμπιεστή) ή γενικότερα την δυναμικότητα της εγκατάστασης

$C_R$ : κόστος αγοράς εξοπλισμού αναφοράς, με δυναμικότητα  $Q_R$

$N$ : σταθερά εξαρτώμενη από τον τύπο του εξοπλισμού (0.5–0.7). Συνήθως επιλέγεται  $N = 0.67$  (συμπιεστές, εναλλάκτες θερμότητας)

Όταν υπάρχει έλλειψη δεδομένων και συντελεστών σε ειδικές εφαρμογές, όπως είναι η τεχνολογία πλάσματος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί εναλλακτικά ο εμπειρικός κανόνας των 6/10 (Eq. 16, Rule of Six-tenths):

$$C_P = C_R \left( \frac{Q}{Q_R} \right)^{0.6} \quad (\text{Eq. 16})$$

Τα κόστη αναφοράς συνήθως συναντώνται σε βιβλία και δημοσιεύσεις. Ωστόσο τα δεδομένα συχνά αφορούν παλιές εφαρμογές (πριν το 2000) ή μπορεί να συνδυάζονται πηγές με διαφορετικό έτος αναφοράς. Επομένως, πρέπει να επικαιροποιηθούν και να τεθούν σε κοινή βάση (2022) χρησιμοποιώντας δείκτες κόστους, όπως οι CEPCI, Marshall & Swift κ.α. Στην περίπτωση αυτή, επιλέγεται ο δείκτης CEPCI (Chemical Engineering Plant Cost Index), η εξέλιξη του οποίου φαίνεται στον Πίνακα 17 - Παράρτημα V. Παρατηρείται ότι ο CEPCI κατά την περίοδο 2006-2020 παρουσίαζε αυξομειώσεις και κυμαινόταν μεταξύ ~500-600. Ωστόσο, λόγω της πανδημίας COVID-19 και των παγκόσμιων γεωπολιτικών εξελίξεων, τα δύο τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί ραγδαία συγκριτικά με την αναμενόμενη άνοδο λόγω του πληθωρισμού, με πιο πρόσφατη τιμή  $CEPCI_{2022}=816$ . Για την αναγωγή του κόστους στο έτος αναφοράς χρησιμοποιείται η παρακάτω εξίσωση (Eq. 17):

$$C_1 = C_2 \frac{CEPCI_1}{CEPCI_2} \quad (\text{Eq. 17})$$

όπου  $C_1$ : Κόστος εξοπλισμού στον χρόνο 1, όπου  $CEPCI_1$  ο δείκτης κόστους

$C_2$ : Κόστος εξοπλισμού στον χρόνο 2, όπου  $CEPCI_2$  ο δείκτης κόστους

Προκειμένου να είναι πιο ακριβής η εκτίμηση του κόστους, όταν χρησιμοποιούνται οι εκθετικοί κανόνες επιλέγονται μελέτες με δεδομένα της τελευταίας δεκαετίας ως σημεία αναφοράς.

Επιπλέον, για ορισμένα είδη εξοπλισμού όπως τα δοχεία πίεσης, οι αποστακτικές στήλες, οι εναλλάκτες κελύφους-αυλών και οι συμπιεστές, έχουν κατασκευαστεί εμπειρικές εξισώσεις που χρησιμοποιούνται εκτενώς από πακέτα προσομοίωσης χημικών διεργασιών. Οι εξισώσεις αυτές εκφράζουν το κόστος ως συνάρτηση των βασικών σχεδιαστικών χαρακτηριστικών για εκάστη μονάδα εξοπλισμού. Αναπτύχθηκαν κοντά στο 1980 και παρουσιάζονται αναλυτικά στα βιβλία σχεδιασμού διεργασιών και εξοπλισμού του S. Walas, των Peters, Timmerhaus, West και τέλος στις εργασίες των Mulet, Corripio και Evans [68]. Για την επικαιροποίηση του κόστους, οι συντελεστές των εξισώσεων ανανεώνονται ανά διαστήματα και παρουσιάζονται σε νεότερες εκδόσεις των παραπάνω.

$$C_p = f(Q) \quad (\text{Eq. 18})$$

Σε περίπτωση αγοράς  $n$  μονάδων κόστους  $C_i$  με ίδιες διαστάσεις και προδιαγραφές, χρησιμοποιείται συχνά ένας εκθέτης κλιμάκωσης του κόστους ( $e \sim 0.95$ ):

$$C_p = n^e C_i \quad (\text{Eq. 19})$$

Στις περισσότερες βιβλιογραφικές πηγές, τα κόστη αναφοράς παρουσιάζονται σε Δολάρια ΗΠΑ (\$), επομένως γίνεται μετατροπή του αποτελέσματος σε Εύρω (€) με χρήση της πρόσφατης συναλλαγματικής ισοτιμίας (exchange rate)  $f_{ex} = 0.93 \text{ €/\$}$ .

$$C(\text{€@2022}) = f_{ex} C(\text{\$@2022}) \quad (\text{Eq. 20})$$

Αναφορικά με την διεργασία σύνθεσης μεθανόλης, για τον υπολογισμό του συνολικού κόστους εξοπλισμού λαμβάνονται υπόψη οι εναλλάκτες θερμότητας, οι συμπιεστές, τα δοχεία διαχωρισμού, η αποστακτική στήλη, οι θερμοκαταλυτικοί αντιδραστήρες RWGS και μεθανόλης και οι αντιδραστήρες θερμικού και μη θερμικού πλάσματος, ενώ το κόστος των βαλβίδων, αναμεικτών και διαμεριστών θεωρείται αμελητέο. Με βάση την παραπάνω μεθοδολογία, υπολογίζονται τα επιμέρους κόστη για κάθε κατηγορία ως εξής:

- Εναλλάκτες θερμότητας

Οι εναλλάκτες θερμότητας χρησιμοποιούνται για την θέρμανση και ψύξη των ρευμάτων της διεργασίας και η κοστολόγηση τους γίνεται βάσει του τύπου και της απαιτούμενης επιφάνειας εναλλαγής  $A [m^2]$ , η οποία βρίσκεται μέσω της υπολογιζόμενης θερμότητας, της μέσης λογαριθμικής θερμοκρασιακής διαφοράς των ρευμάτων που εναλλάσσονται και του ολικού συντελεστή μετάδοσης θερμότητας. Σε περίπτωση που η επιφάνεια αυτή βρεθεί μεγαλύτερη από  $1000 m^2$ , δημιουργούνται τεχνικοί προβλήματα και λαμβάνονται υπόψη περισσότεροι από έναν εναλλάκτες, εκτός και αν αφορά τον συμπυκνωτή της αποστακτικής στήλης. Στην περίπτωση του συμπιεστή πολλαπλών σταδίων στην περίπτωση μη θερμικού πλάσματος, χρησιμοποιούνται επιπλέον δύο ενδιάμεσοι εναλλάκτες (intermediate coolers). Για τον υπολογισμό του κόστους εναλλακτών κελύφους-αυλών χρησιμοποιείται η παρακάτω εξίσωση (Eq. 21, Mulet-Corripio-Evans) [66]:

$$C_p(\$@1979) = \exp(8.202 + 0.1506 * LN(A) + 0,06811 * LN(A)^2) \quad (\text{Eq. 21})$$

- Συμπιεστές

Στην περίπτωση των συμπιεστών, η παράμετρος που χρησιμοποιείται για την κοστολόγηση είναι η απαιτούμενη ισχύς  $P [HP]$ . Η εξίσωση που χρησιμοποιείται είναι η ακόλουθη (Eq. 22, Seider) [69]:

$$C_p(\$@2006) = \exp(7.58 + 0.8 * LN(P)) \quad (\text{Eq. 22})$$

- Δοχεία διαχωρισμού

Για τον διαχωρισμό αέριας και υγρής φάσης χρησιμοποιούνται κάθετα δοχεία πίεσης, ενώ το κόστος είναι συνάρτηση του βάρους  $W [kg]$ , του ύψους  $H [m]$  και της διαμέτρου  $D [m]$  του δοχείου. Τα στοιχεία αυτά προέκυψαν μετά από διαστασιολόγηση μέσω του Aspen Plus. Σημαντικός είναι ο έλεγχος του λόγου  $H/D$ , ώστε να κυμαίνεται μεταξύ των 2.4-3.4 σε όλες τις περιπτώσεις. Το κόστος περιλαμβάνει το βασικό κέλυφος, τις πλατφόρμες και σκαλωσιές (Eq. 23) [66]:

$$C_p(\$@1979) = \exp(8.6 - 0.21651 * LN(W) + 0.04576 * LN(W)^2) + 1017 * (D^{0.7396}) * (H^{0.70684}) \quad (\text{Eq. 23})$$

- Αποστακτική στήλη

Για το κόστος της αποστακτικής στήλης λαμβάνονται υπόψη τα κόστη των επιμέρων στοιχείων της (Eq. 24-26), τα οποία στη συνέχεια αθροίζονται (σε παρένθεση οι παράμετροι κοστολόγησης) [66]:

- Κέλυφος (Βάρους  $W$  [kg], ύψος  $H$  [m] και διάμετρος  $D$  [m] του δοχείου)

$$Cp(\$@1979) = \exp(6.95 + 0.1808 * LN(W) + 0.02468 * LN(W)^2) + 834.86 * D^{0.63316} * H^{0.80161} \quad (\text{Eq. 24})$$

- Δίσκοι (Αριθμός  $NT$  [-] και διάμετρος  $D$  [m] των δίσκων)

$$Cp(\$@1979) = NT * 278.38 * \exp(0.05705 * D) * \max\left\{1, \frac{2.25}{1.0414^{NT}}\right\} \quad (\text{Eq. 25})$$

- Αντλία αναρροής (Ισχύς  $P$  [kW])

$$Cp(\$@2000) = 1970 * P^{0.35} \quad (\text{Eq. 26})$$

- Αναβραστήρας και Συμπυκνωτής: βλέπε εναλλάκτες θερμότητας

- Θερμοκαταλυτικοί αντιδραστήρες

Το κόστος κεφαλαίου των συμβατικών χημικών αντιδραστήρων καθορίζεται κυρίως από τις διαστάσεις και το υλικό κατασκευής. Τόσο οι αντιδραστήρες μεθανόλης, που χρησιμοποιούνται σε όλα τα σενάρια, όσο και ο θερμοκαταλυτικός αντιδραστήρας RWGS στην συμβατική CAMERE κοστολογούνται με χρήση εκθετικής εξίσωσης, με σημείο αναφοράς προηγούμενες μελέτες και παράγοντα κοστολόγησης την δυναμικότητα σε μεθανόλη και μονοξείδιο του άνθρακα αντίστοιχα. Στην πρώτη περίπτωση, θεωρείται μονάδα παραγωγής μεθανόλης με δυναμικότητα 5 kt/d ή 1650 kton/y (έναντι 100 kt/y) με κόστος 16.4 M\$ και έτος αναφοράς το 2018 [59, 60]. Στην περίπτωση του συμβατικού αντιδραστήρα RWGS, θεωρείται μονάδα με κόστος 7 M\$ για παραγωγή CO 2 kg/s (έναντι 2.6 kg/s) και έτος αναφοράς το 2010 [79].

- Αντιδραστήρας μη θερμικού πλάσματος μικροκυμάτων

Στην περίπτωση των αντιδραστήρων πλάσματος μικροκυμάτων, ο βασικός παράγοντας που καθορίζει το κόστος αγοράς είναι η γεννήτρια μικροκυμάτων, σε συνδυασμό με τα εξαρτήματα κυματοδηγού που απαιτούνται για τη λειτουργία (Πίνακας 1). Έχει παρατηρηθεί πως με αύξηση της μέγιστης ισχύος (kW) ανά magnetron, το συνολικό κόστους εξοπλισμού ανά παραγόμενη kW μειώνεται και φτάνει σε πλατό ~1400€/kW, δηλαδή μία γεννήτρια με μέγιστη ισχύ 100 kW μαζί με τα υπόλοιπα εξαρτήματα θα κοστίσει περίπου 140 k€ [47]. Σύμφωνα με τα τωρινά δεδομένα για τους αντιδραστήρες πλάσματος μικροκυμάτων, η κοστολόγηση με χρήση της τιμής 1400€/kW δίνει την πιο ασφαλή εκτίμηση, ενώ με την εξέλιξη της τεχνολογίας και την κατασκευή magnetrons με μεγαλύτερη παραγωγή ισχύος μικροκυμάτων (>100 kW) αναμένεται μείωση του κόστους εξοπλισμού.

- Αντιδραστήρας θερμικού πλάσματος συνεχούς ρεύματος

Για την κοστολόγηση του DC πλάσματος στην παραγωγή μεθανόλης δεν βρέθηκαν σχετικές αναφορές στην βιβλιογραφία, επομένως γίνεται εκτίμηση και πάλι μέσω του ειδικού κόστους (ανά μονάδα ισχύος). Συγκριτικά με το MW πλάσμα, το ειδικό κόστος είναι μικρότερο στο DC, ωστόσο απαιτείται μεγαλύτερη ισχύς για επίτευξη της δεδομένης μετατροπής (μειωμένη ενεργειακή απόδοση). Ειδικότερα, απαιτούνται περίπου 18.5 MW στην περίπτωση του θερμικού πλάσματος, έναντι 4.12 MW στο μη θερμικό. Η εκτίμηση του κόστους εξοπλισμού γίνεται με τον κανόνα των 6/10, χρησιμοποιώντας ως αναφορά μία συσκευή με μέγιστη ισχύ 2 MW και κόστος 1 M€ [Ομάδα μάρκετινγκ Europlasma, προσωπική επικοινωνία, Απρίλιος 2023].

Στο σημείο αυτό, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι τα υλικά κατασκευής επηρεάζουν κατά πολύ μεγάλο βαθμό το συνολικό κόστος του εξοπλισμού. Ο αρχικός υπολογισμός των παραπάνω μονάδων γίνεται θεωρώντας υλικό ανθρακοχάλυβα (CS – Carbon steel). Σε περίπτωση επιλογής άλλου υλικού (π.χ. SS – Stainless steel), όπως μπορεί να επιβάλουν οι συνθήκες λειτουργίας εισάγεται στους υπολογισμούς ένας μέσος συντελεστής διόρθωσης  $f_M = 1.7 - 3.4$

[65]. Διόρθωση του κόστους αγοράς απαιτείται και λόγω της πιθανής ενίσχυσης του εξοπλισμού για λειτουργία σε ειδικές συνθήκες θερμοκρασίας ( $f_T$ ) και πίεσης ( $f_P$ ) και πιο συγκεκριμένα εκτός των πλαισίων 0-100°C και 0.5-7 bar αντίστοιχα. Οι συντελεστές διόρθωσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3. Επομένως το ακριβές κόστος του αγορασμένου εξοπλισμού και της παράδοσης του υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης (Eq. 27):

$$C_E = C_P f_M f_P f_T \quad (\text{Eq. 27})$$

**Πίνακας 3: Συντελεστές διόρθωσης κόστους εξοπλισμού [65]**

Πίεση λειτουργίας		Θερμοκρασία λειτουργίας	
P (bar)	$f_P$	T (°C)	$f_T$
0.1	1.30	0-100	1.00
0.3	1.15	150	1.15
0.5-7	1.00	250	1.45
10	1.05	300	1.60
30	1.27	500	2.10

Εκτός από το κόστος αγοράς, λαμβάνεται υπόψιν επιπλέον το κόστος της εγκατάστασης του εξοπλισμού στον χώρο της μονάδας παραγωγής, το οποίο ονομάζεται συνήθως BMC (Bare module cost) και περιλαμβάνει τα θεμέλια, την ανέγερση, την τοποθέτηση σωληνώσεων και βαλβίδων, τα συστήματα ελέγχου, τα ηλεκτρικά, μέτρα ασφαλείας και τις σχετικές αμοιβές. Η μετατροπή του κόστους αγοράς γίνεται με βάση συντελεστών εγκατάστασης (installation factors). Στην παρούσα μελέτη, η προετοιμασία του χώρου και τα έμμεσα κόστη (π.χ. απρόοπτα) υπολογίζονται ξεχωριστά σε επόμενο στάδιο, ώστε να προκύψει το συνολικό κόστος πάγιου κεφαλαίου (TFCC, Total fixed capital cost).

Για την εκτίμηση του εγκατεστημένου και του συνολικού κόστους προτείνονται τρεις μέθοδοι, βασισμένοι στην παραγοντική μεθοδολογία (Σχήμα 13) [65, 70]. Ο πλέον χρησιμοποιούμενος τρόπος, όπως παρατηρείται στην βιβλιογραφία, βασίζεται σε έναν συντελεστή που προτάθηκε από τον Lang το 1948, ο οποίος μελέτησε την επίδραση του κόστους εγκατάστασης σε τρεις τύπους εγκαταστάσεων ανάλογα με την φάση των χημικών ειδών (στερεά, στερεά-



ρευστά, ρευστά). Στη συνέχεια, πρότεινε τον πολλαπλασιασμό του αθροίσματος του αγορασμένου κόστους εξοπλισμού  $C_P$  (χωρίς διορθώσεις για το υλικό ή τις συνθήκες λειτουργίας) με τον συντελεστή  $f_{Lang}$ , για τον υπολογισμό του εγκατεστημένου ή ακόμα και του τελικού κόστους της εγκατάστασης. Ο συντελεστής μπορεί να υπολογιστεί αναλυτικά, λαμβάνοντας υπόψη τις συνιστώσες του (ανέγερση, σωληνώσεις κ.λπ.) οι οποίες χαρακτηρίζονται από άλλους συντελεστές.

$$BMC \text{ or } TCC = \sum_i (f_M f_P f_T - 1)_i C_{P,i} + f_{Lang} \sum_i C_{P,i} \quad (\text{Eq. 28})$$

- Για υπολογισμό του κόστους εγκατάστασης BMC:  $f_{Lang} = 3.4$  (ρευστά)
- Για υπολογισμό του συνολικού πάγιου κόστους TCC:  $f_{Lang} = 5.8$  (ρευστά)

Παρόλο που η μέθοδος αυτή προτιμάται στις περισσότερες προκαταρκτικές οικονομικές αναλύσεις νέων μονάδων, συνήθως προκαλεί υπερτίμηση του πάγιου κεφαλαίου. Τα τελευταία χρόνια έχουν προταθεί επικαιροποιημένοι παράγοντες που αφορούν μεμονωμένες κατηγορίες μονάδων εξοπλισμού, τους λεγόμενους Group installation factors. Κατά την εκτίμηση αυτή, υπολογίζεται το συνολικό κόστος αγοράς για κάθε κατηγορία μονάδων (π.χ. κόστος εναλλακτών, συμπιεστών κ.λπ.), το οποίο στην συνέχεια πολλαπλασιάζεται με τον αντίστοιχο συντελεστή:

$$C_{BM,i} = F_{BM,i} C_{E,i} \quad (\text{Eq. 29})$$

$$BMC = \sum_i C_{BM,i} \quad (\text{Eq. 30})$$

όπου  $C_{BM,i}$ : Τελικό κόστος εξοπλισμού και εγκατάστασης για την κατηγορία  $i$

$C_{E,i}$ : Κόστος εξοπλισμού μετά τις διορθώσεις υλικού, T και P

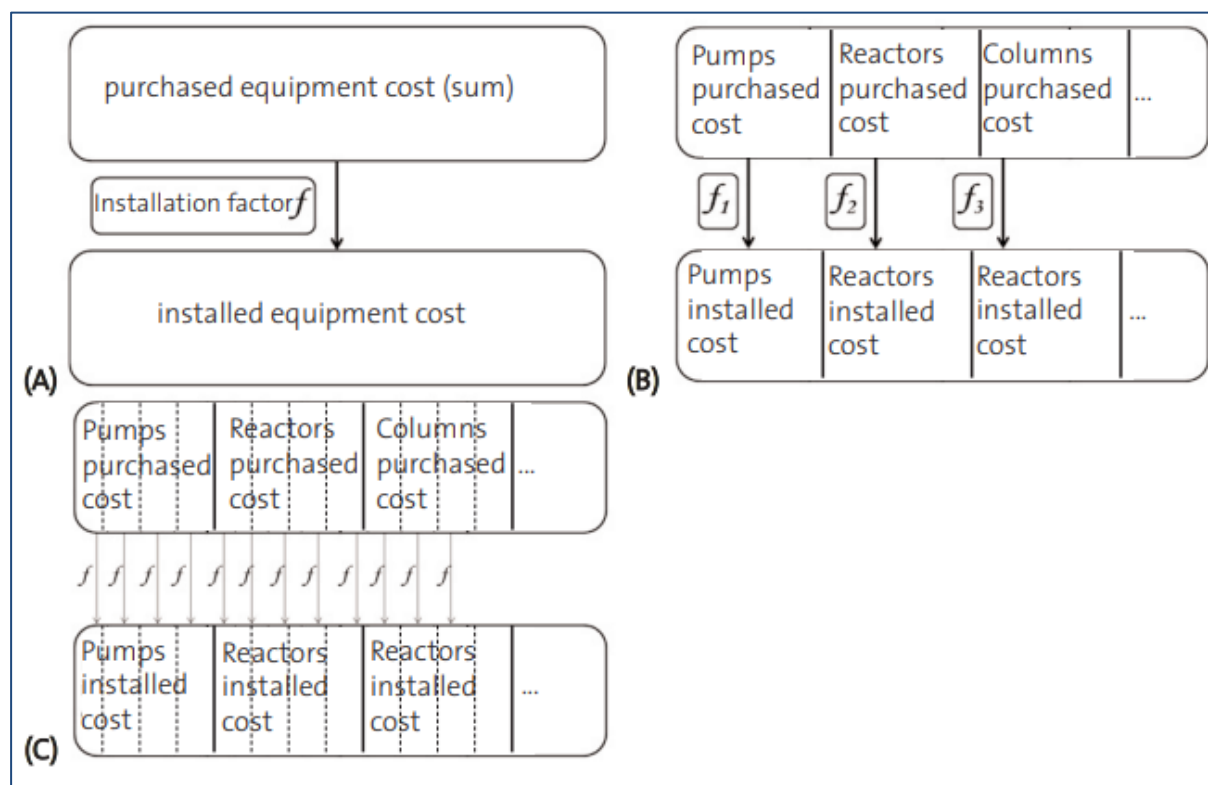
$F_{BM,i}$ : Group Installation Factor κατηγορίας  $i$  (Πίνακας 15 - Παράρτημα V)

Η τρίτη μέθοδος υπολογισμού του κόστους εγκατάστασης αφορά την χρήση εξειδικευμένων Single installation factors  $f_i$ , οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε κάθε μονάδα εξοπλισμού ξεχωριστά. Σε ίδια κατηγορία εξοπλισμού (π.χ. εναλλάκτες), όπου θα ισχύει ένας Group installation factor, η διαφοροποίηση των ειδικών συντελεστών έγκειται στον τύπο και στις συνθήκες λειτουργίας. Η συγκεκριμένη μέθοδος επιλέγεται καθώς είναι πιο πρόσφατη, ακριβής και λεπτομερής, ενώ λαμβάνει υπόψη την τοποθεσία του έργου και τις ιδιαιτερότητες ορισμένων

μονάδων, με ένταξη συντελεστών διόρθωσης υλικού, πίεσης και θερμοκρασίας λειτουργίας.

$$C_{BM,i} = C_{P,i} f_i, \quad f_i = F_{BM,i} + f_{M,i} f_{P,i} f_{T,i} - 1 \quad (\text{Eq. 31})$$

$$BMC = \sum_i C_{BM,i} \quad (\text{Eq. 32})$$



**Σχήμα 13: Μεθοδολογία υπολογισμού κόστους εγκατάστασης με: (A) τον παράγοντα Lang, (B) Group installation factor και (C) Single installation factor [70]**

Έχοντας υπολογίσει το BMC, ακολουθεί η εκτίμηση του συνολικού κόστους εγκατεστημένου εξοπλισμού (TIC, Total Capital cost of Installed Equipment), υπολογίζοντας τα κόστη εκτός της εγκατάστασης, δηλαδή τα κτίρια, η διαμόρφωση του χώρου και η εγκατάσταση βοηθητικών παροχών. Τα κόστη αυτά συχνά δεν λαμβάνονται υπόψη στην βιβλιογραφία, ενώ προσεγγιστικά αποτελούν το 10-20% του TIC (ανάλογα με τις παραδοχές). Υπολογίζεται μέσω του κόστους αγορασμένου εξοπλισμού TPC, πριν δηλαδή την εγκατάσταση, πολλαπλασιάζοντας με έναν συντελεστή 0.5-0.7. Στη συνέχεια, από το TIC υπολογίζεται το συνολικό κόστος πάγιου κεφαλαίου TFCC, προσθέτοντας τα έμμεσα κόστη, δηλαδή τα απρόβλεπτα, τη μελέτη, την επίβλεψη και την

κατασκευή του συνόλου της εγκατάστασης (10-25% του TFCC). Για νέες τεχνολογίες, συνήθως επιλέγονται υψηλότερες τιμές για την κάλυψη των απρόβλεπτων αναγκών. Σχετικά με το κόστος της εργασίας, πολλές φορές γίνεται διόρθωση ανάλογα με την τοποθεσία της εγκατάστασης [65-70].

Τέλος, το συνολικό κεφαλαίο TCC που απαιτείται υπολογίζεται ως άθροισμα του TFCC (90% του TCC) και του κεφαλαίου κίνησης (10% του TCC). Θεωρώντας ετήσια δυναμικότητα της μονάδας 100 kton/y σε μεθανόλη, ορίζεται ο δείκτης CAPEX (Capital Expenditure – Κεφαλαιουχικές δαπάνες) ως το συνολικό κεφάλαιο ανά τόνο μεθανόλης ανά έτος:

$$CAPEX [\text{€}/\text{ton}/\text{y}] = \frac{TCC [\text{€}]}{100 [\text{kton}/\text{y}]} \quad (\text{Eq. 33})$$

Κατά την σύγκριση των CAPEX μεταξύ των εξεταζόμενων μονάδων, αλλά και με εγκαταστάσεις που αναφέρονται στην βιβλιογραφία, είναι απαραίτητος ο καθορισμός ενός κοινού πλαισίου αναφοράς, συμπεριλαμβάνοντας την δυναμικότητα και το SEI. Για την επικαιροποίηση των αποτελεσμάτων, οι μεταβλητές και παραδοχές που θεωρούνται στην παραπάνω ανάλυση (CEPCI, ισοτιμία, κόστος τεχνολογίας πλάσματος, συντελεστές διόρθωσης κ.λπ.) πρέπει να ανανεώνονται, μέχρι τον καθορισμό του επιθυμητού σημείου αναφοράς.

#### 2.4.2. Λειτουργικό κόστος

Το ετήσιο λειτουργικό κόστος ή κόστος παραγωγής (OPEX, Operational Expenditure) αποτελείται από δύο συνιστώσες:

- A. Το μεταβλητό κόστος VCP (Variable cost of production), που εξαρτάται από το ύψος της παραγωγής και περιλαμβάνει τις πρώτες ύλες (RM, Raw materials), τις βοηθητικές παροχές (ηλεκτρικό ρεύμα, ατμός, καύσιμο, ψυκτικό νερό), άλλα χημικά που καταναλώνονται στις διεργασίες (καταλύτες, διαλύτες, ρυθμιστές pH), την διαχείριση των αποβλήτων και
- B. Το σταθερό ή πάγιο κόστος FCP (Fixed cost of production), δηλαδή η άμεση εργασία και επίβλεψη, η συντήρηση και επισκευές, η απόσβεση του εξοπλισμού, τα εργαστήρια κ.λπ.

$$OPEX [\text{€}/\text{y}] = VCP + FCP \quad (\text{Eq. 34})$$

Όπως και στις περισσότερες διεργασίες, το σημαντικότερο μέρος του OPEX αποτελεί το κόστος των πρώτων υλών (RM, Raw materials). Οι ακριβείς ποσότητες των CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> που απαιτούνται για επίτευξη της ετήσιας παραγωγής 100 kton σε μεθανόλη υπολογίζονται μέσω των ισοζυγίων μάζας της διεργασίας. Οι τιμές των πρώτων υλών συνήθως λαμβάνονται από τους προμηθευτές, όμως σε προκαταρκτικές αναλύσεις χρησιμοποιούνται δεδομένα σε σχετικές δημοσιεύσεις και βάσεις δεδομένων.

Αναφορικά με τις βοηθητικές παροχές, στις προαναφερόμενες διεργασίες χρησιμοποιείται αρχικά ηλεκτρική ενέργεια για την λειτουργία των συμπιεστών, των αντλιών και των γεννητριών στους αντιδραστήρες πλάσματος. Ο υπολογισμός των απαιτήσεων αυτών γίνεται μέσω των ισοζυγίων ενέργειας, λαμβάνοντας υπόψη την απόδοση μετατροπής της ενέργειας (85% για συμπιεστές & 90% για το πλάσμα). Ως ψυκτικό μέσο για τον συμπυκνωτή της αποστακτικής στήλης και τα θερμά ρεύματα της διεργασίας χρησιμοποιείται νερό στους 20°C, όπως υποδεικνύεται και κατά την ενεργειακή ολοκλήρωση. Επιπλέον, το ψυκτικό νερό χρησιμοποιείται για την ψύξη των γεννητριών μικροκυμάτων (~54 kg/s). Ο ατμός χαμηλής πίεσης LP (6 bar - 160°C) απαιτείται για τον αναβραστήρα της στήλης σε όλα τα εξεταζόμενα σενάρια, καθώς και στον εγχυτήρα ατμού για την δημιουργία κενού στην περίπτωση του μη θερμικού πλάσματος. Τέλος, χρησιμοποιείται ατμός υψηλής πίεσης HP (42 bar - >250°C) για την προθέρμανση της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα μεθανόλης. Στην περίπτωση της τροποποιημένης CAMERE με θερμικό πλάσμα, οι απαιτήσεις σε θερμές παροχές (HP ατμού) εξαλείφονται λόγω της αξιοποίησης του ρεύματος εξόδου από τον αντιδραστήρα πλάσματος. Για τον προσδιορισμό των απαιτούμενων ποσοτήτων των παραπάνω παροχών χρησιμοποιούνται και πάλι ισοζύγια μάζας και ενέργειας. Το κόστος ανά μονάδα βοηθητικής παροχής εκτιμάται προσεγγιστικά με χρήση αντιπροσωπευτικών τιμών για κάθε τύπο παροχής.

Σχετικά με τον καταλύτη Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, βρέθηκαν διάφορες τιμές ανάλογα με την σύσταση στα επιμέρους συστατικά και την επιθυμητή δυναμικότητα σε μεθανόλη. Μία μέση τιμή είναι αρκετά χαμηλή σε σχέση με τις πρώτες ύλες και τις βοηθητικές παροχές και επομένως δεν αναμένεται μεγάλη επίδραση στο

τελικό αποτέλεσμα [33]. Τελικά, το κόστος του καταλύτη δεν λαμβάνεται υπόψη λόγω έλλειψης πληροφοριών αναφορικά με την ποσότητα, την διάρκεια ζωής (ρυθμός απενεργοποίηση) και την προβλεπόμενη αντικατάσταση. Ομοίως, δεν λαμβάνεται υπόψη η διαχείριση του παραγόμενου νερού και των απαερίων.

Τα κόστη που είναι ανεξάρτητα του ύψους της παραγωγής ονομάζονται σταθερά ή πάγια. Μεγαλύτερη συνεισφορά σε αυτά παρουσιάζει η ετήσια συντήρηση του εξοπλισμού, η οποία εξαρτάται από το συνολικό κόστος εγκατεστημένου εξοπλισμού – 2% του TIC για τεχνολογίες μικρού ρίσκου (low risk), όπως η συμβατική διεργασία και 6% του TIC για νέες τεχνολογίες μεγάλου ρίσκου (high risk), όπως οι υποβοηθούμενες από πλάσμα διεργασίες. Όσον αφορά την άμεση εργασία και επίβλεψη χρησιμοποιείται η μέθοδος Ulrich για την προσεγγιστική εκτίμηση των απαιτούμενων εργαζομένων ανά βάρδια, με βάση τα στοιχεία του εξοπλισμού. Και στις τρεις περιπτώσεις απαιτούνται 12 εργαζόμενοι για την κάλυψη των υπολογιζόμενων βαρδιών ανά εβδομάδα. Η επίβλεψη της λειτουργίας υπολογίζεται με βάση το κόστος της άμεσης εργασίας (~25%). Η απόσβεση του εξοπλισμού και των κτιρίων της μονάδας, δηλαδή η μείωση της αξίας των πάγιων στοιχείων με τη πάροδο του χρόνου, λαμβάνεται υπόψη στο επόμενο κεφάλαιο. Τέλος, στα σταθερά κόστη συμπεριλαμβάνονται τα γενικά έξοδα της επιχείρησης (overhead), δηλαδή τα διοικητικά έξοδα, το τμήμα έρευνας και ανάπτυξης της εγκατάστασης και άλλα κόστη σχετιζόμενα με τις πωλήσεις και την διανομή των προϊόντων [65-70].

Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στην εκτίμηση του λειτουργικού κόστους της κάθε διαμόρφωσης φαίνονται στον Πίνακα 16 - Παράρτημα V.

#### 2.4.3. Ανάλυση κερδοφορίας

Για την οικονομική αξιολόγηση των τριών διαμορφώσεων μελετώνται ορισμένοι ποσοτικοί δείκτες. Αρχικά, συγκρίνονται οι δείκτες CAPEX και OPEX που υπολογίστηκαν με την μεθοδολογία που περιεγράφηκε παραπάνω. Με αυτά ως δεδομένα, υπολογίζονται δύο απλά οικονομικά κριτήρια για τον σχεδιασμό διεργασιών:

- Οικονομικό δυναμικό (EP, Economic potential), το οποίο παρέχει μία προκαταρκτική εκτίμηση του οικονομικού περιθωρίου (GM, Gross Margin)

μίας διεργασίας, με βάση αποκλειστικά την κατανάλωση πρώτων υλών (RM) και τα έσοδα (REV, revenues) από την παραγωγή μεθανόλης. Γενικότερα, το κόστος των πρώτων υλών και οι τιμές πώλησης των προϊόντων τείνουν να έχουν τη μεγαλύτερη επιρροή στην οικονομική απόδοση των διεργασιών. Οι υπόλοιπες συνιστώσες του OPEX θεωρούνται μηδενικές.

$$EP [\text{€/y}] = REV - RM \quad (\text{Eq. 35})$$

- Ετήσιο κόστος (TAC, Total Annual cost), το οποίο περιλαμβάνει το OPEX και το CAPEX, αφού έχει αναχθεί σε ετήσια βάση (Annualized TCC). Αν και χρησιμοποιείται σε προκαταρκτικές αναλύσεις, το "ετήσιο" TCC είναι συχνά ακατάλληλο για την ακριβή αναπαράσταση του κόστους πάγιου κεφαλαίου, λόγω της έλλειψης δεδομένων για την πηγή του κεφαλαίου (π.χ. δανεισμός για σταθερή περίοδο  $N$  ετών με σταθερό επιτόκιο  $i$ ). Το TAC χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του κόστους που απαιτείται ανά ποσότητα μεθανόλης.

$$TAC[\text{€/y}] = \text{Annualized TCC} + OPEX \quad (\text{Eq. 36})$$

$$\text{Annualized TCC} [\text{€/y}] = TCC * \frac{i(1+i)^N}{(1+i)^N - 1} \quad (\text{Eq. 37})$$

Στη συνέχεια, για μια πιο αξιόπιστη αξιολόγηση της αποδοτικότητας των διεργασιών, καταστρώνεται ο πίνακας των χρηματικών ροών. Τα πρώτα στάδια του έργου μέχρι την έναρξη της παραγωγής αποτελούνται από τον σχεδιασμό, τις προκαταρκτικές εργασίες μέχρι την ανέγερση της μονάδας (κύρια φάση της επένδυσης), κατά τα οποία αναμένεται αρνητική αθροιστική χρηματική ροή με συνεχή μείωση. Στο σημείο αυτό (έτος 0) λαμβάνεται υπόψη το κεφάλαιο κίνησης και το κόστος πάγιου κεφαλαίου. Το τελευταίο μπορεί να προέρχεται είτε από επενδυτικά κεφάλαια είτε από κάποιο τραπεζικό δάνειο που θα πρέπει να αποπληρωθεί κατά τα χρόνια της παραγωγής, κάτι που δεν είναι γνωστό κατά την προκαταρκτική μελέτη. Θεωρείται επομένως 100% χρηματοδότηση από ίδια κεφάλαια (0% δανεισμός). Μετά τον έναρξη της παραγωγής (έτος 1) ενσωματώνονται στην ανάλυση τα λειτουργικά έξοδα, τα έσοδα από την πώληση της μεθανόλης, η απόσβεση του εξοπλισμού, οι τόκοι σε περίπτωση δανεισμού και η προβλεπόμενη φορολογία του κέρδους. Εφόσον τα έσοδα υπερβαίνουν τα κόστη της παραγωγής, η αθροιστική χρηματική ροή θα αρχίσει να αυξάνεται. Όταν φτάσει την τιμή 0, τότε το έργο θα βρίσκεται στο νεκρό

σημείο (break-even point). Κατά τα έτη 1 και 2 η εγκατάσταση λειτουργεί στο 85% της δυναμικότητας της. Στο τέλος της οικονομικής ανάλυσης (χρόνος N), εφόσον δεν πραγματοποιηθεί αναβάθμιση της μονάδας, δημιουργείται μία ακόμα εισροή λόγω ανάκτησης του κεφαλαίου κίνησης και ενδεχομένως υπολειπόμενης αξίας. Η μέθοδος υπολογισμού των χρηματικών ρών φαίνεται στον Πίνακα 4.

**Πίνακας 4: Μεθοδολογία υπολογισμού χρηματικών ρών (N=20 έτη). Στην δεξιά στήλη παρουσιάζονται οι συντομογραφίες και υπολογισμοί.**

<b>Καθαρή χρηματική ροή (έτη 0-N)</b>	
Έσοδα / Revenues (έτη 1-20)	REV
Μεταβλητά / Variable cost of production	VCP
Έξοδα (έτη 1-20)	Πάγια / Fixed cost of production
	FCP
Απόσβεση / Depreciation (έτη 1-20)	D
Τόκοι / Interest (έτη 1-20)	I
Φορολογητέο εισόδημα / Taxable income	TI = REV-VCP-FCP-D-I
Φόρος εισοδήματος / Tax	T (=21% of TI)
<b>Καθαρά κέρδη / Net income</b>	<b>NI=TI-T</b>
Κεφάλαιο Κίνησης / Working Capital (έτος 0)	WC
Συνολικό κόστος πάγιου κεφαλαίου (έτος 0)	Ίδια κεφάλαια
	Δανειακά κεφάλαια
	TFCC
Χρεολύσια / Loan Instalments (έτη 1-20)	LI
Υπολειμματική αξία / Residual value (έτος 20)	RV
<b>Καθαρή χρηματική ροή / Cash Flow (έτη 0-20)</b>	<b>CF=(NI+D+RV)-(TFCC+LI+WC)</b>

Μετά την κατασκευή του πίνακα, πραγματοποιείται αναγωγή των χρηματικών ρών στο έτος 0, δηλαδή στον χρόνο της αρχικής επένδυσης (TFCC+WC). Η καθαρή παρούσα αξία (NPV, net present value) υπολογίζεται από το άθροισμα των νέων χρηματικών ρών με αφαίρεση της αρχικής επένδυσης. Το επιτόκιο προεξόφλησης (discount rate) θεωρείται  $i_d=7\%$ .

$$NPV [\text{€}] = \sum_{n=1}^N \frac{CF_n}{(1+i_d)^n} - (TFCC + WC)_0 \quad (\text{Eq. 38})$$

Η NPV είναι ο πλέον κατάλληλος και ευρέως χρησιμοποιούμενος δείκτης για την οικονομική αξιολόγηση επενδυτικών σχεδίων. Όσο μεγαλύτερη είναι η NPV, τόσο πιο οικονομικά ελκυστικό είναι το έργο. Ένα έργο με αρνητική NPV δεν είναι κερδοφόρο και επομένως απορρίπτεται. Σε διάγραμμα αθροιστικής χρηματικής ροής με τον χρόνο μπορεί να φανεί η εξέλιξη της NPV καθώς και το έτος στο οποίο γίνεται θετική (break-even point). Το έτος αυτό ονομάζεται χρόνος αποπληρωμής (PBP, payback period), δηλαδή η στιγμή που οι θετικές χρηματοροές εξισώνονται με την αρχική δαπάνη ( $NPV = 0$ ).

Τέλος, υπολογίζεται ο εσωτερικός ρυθμός επιστροφής (IRR, internal rate of return), ο οποίος συνεπάγεται μηδενική NPV και αποτελεί λύση της παρακάτω εξίσωσης.

$$0 = \sum_{n=1}^N \frac{CF_n}{(1+IRR)^n} - (TFCC + WC)_0 \quad (\text{Eq. 39})$$

Με βάση τους παραπάνω δείκτες, γίνεται προκαταρκτική εκτίμηση της βιωσιμότητας των προτεινόμενων διεργασιών, καθώς και ο καθορισμός των συνθηκών στις οποίες η NPV αποκτά θετικό πρόσημο. Για τον σκοπό αυτό κατασκευάζονται δύο σενάρια, βάσει των τωρινών δεδομένων (2022) και των μελλοντικών προβλέψεων (2030-). Οι τιμές του  $H_2$  και της ανανεώσιμης ηλεκτρικής ενέργειας διαφέρουν αρκετά ανάλογα με την μέθοδο παραγωγής και με την βελτίωση της τεχνολογίας αναμένεται να μειωθούν σημαντικά μέσα στα επόμενα χρόνια (2030 & 2050). Οι δύο αυτές τιμές είναι άμεσα συσχετιζόμενες, καθώς τα κόστη του ρεύματος από ανανεώσιμες πηγές αποτελούν περίπου το 55% του OPEX της ηλεκτρόλυσης του νερού, και αποτελούν τους σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν τη βιωσιμότητα της διεργασίας CAMERE.



### 3. Αποτελέσματα

Με την εφαρμογή της παραπάνω μεθοδολογίας, υπολογίζονται μέσω του λογισμικού προσομοίωσης Aspen Plus V11 τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας (Πίνακες 10-12 - Παράρτημα II). Ακολουθεί η παρουσίαση των τεχνοοικονομικών αποτελεσμάτων και εξάγονται συμπεράσματα αναφορικά με την βιωσιμότητα της τροποποιημένης διεργασίας CAMERE, από το παρόν μέχρι το απώτερο μέλλον.

#### 3.1. Τεχνικά Αποτελέσματα

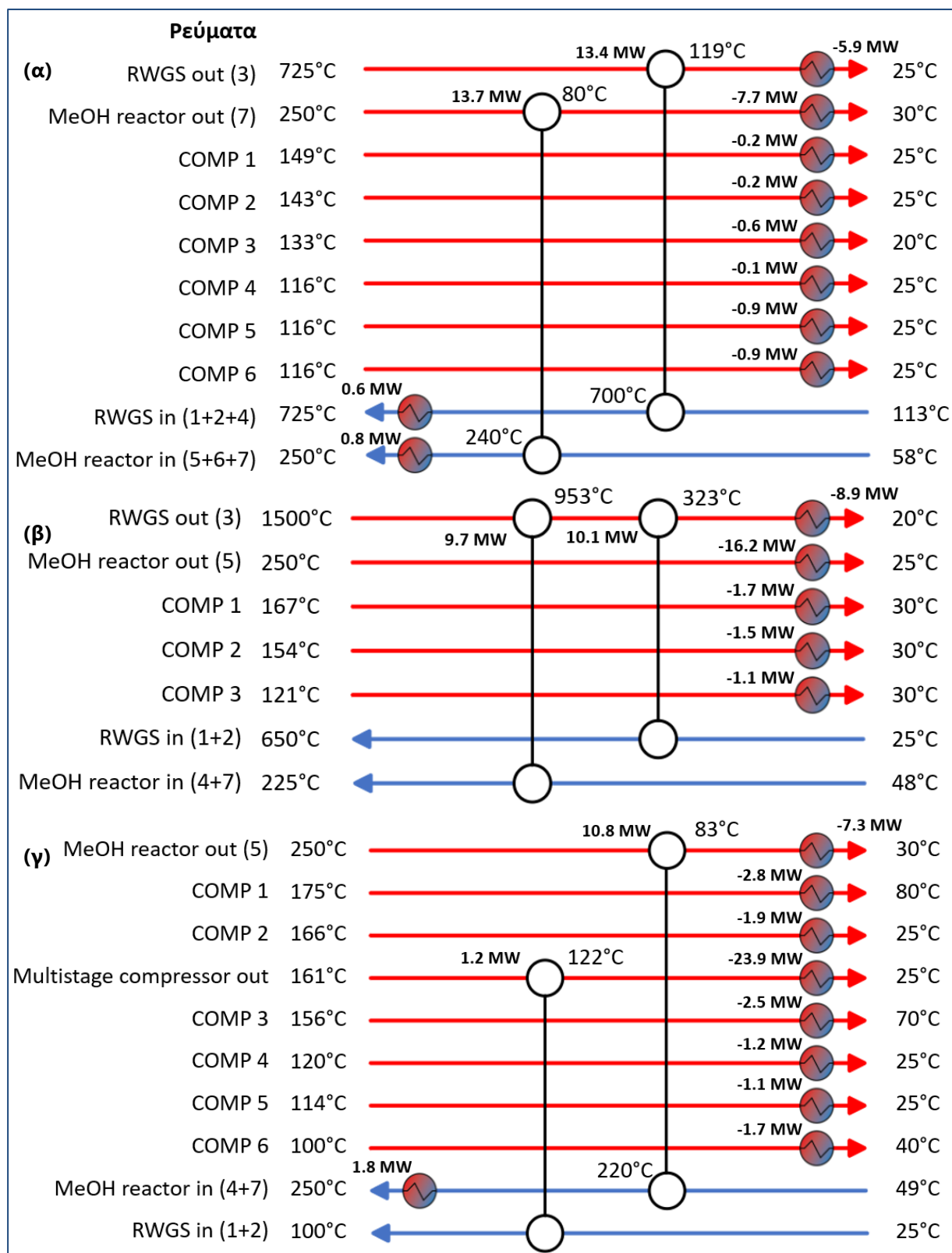
Στον Πίνακα 5 συνοψίζονται τα βασικά αποτελέσματα αναφορικά με την απόδοση των εξεταζόμενων διεργασιών και την κατανάλωση ενέργειας. Βασικές προϋποθέσεις στα τρία εξεταζόμενα σενάρια είναι η σταθερή δυναμικότητα 100kton μεθανόλης ετησίως, η καθαρότητα μεθανόλης και ο λόγος τροφοδοσίας των αντιδρώντων.

**Πίνακας 5: Τεχνικά αποτελέσματα**

	<b>Συμβατική CAMERE – Base Case</b>	<b>Τροποποιημένη CAMERE – Thermal Case</b>	<b>Τροποποιημένη CAMERE – Non- thermal Case</b>
Ετήσια παραγωγή μεθανόλης (kton/y)	100	100	100
Λόγος τροφοδοσίας H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (mol/mol)	3	3	3
Καθαρότητα προϊόντος μεθανόλης (mol%)	99.6	99.6	99.6
Παραγωγή μεθανόλης ανά CO <sub>2</sub> τροφοδοσίας ανά πέρασμα (kg <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> /kg <sub>CO<sub>2</sub></sub> )	0.53	0.67	0.67
Ειδική παροχή ενέργειας (MJ/kg <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> )	24.5	28.8	29.5
X <sub>CO<sub>2</sub></sub> (mol%)	61	89.6	85
Y <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> (mol%)	17	27	25

Αρχικά, διαπιστώνεται ότι στις περιπτώσεις θερμικού και μη θερμικού πλάσματος πραγματοποιείται καλύτερη αξιοποίηση του διαθέσιμου άνθρακα που εισάγεται στο σύστημα μέσω του CO<sub>2</sub>, καθώς για δεδομένη τροφοδοσία παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα προϊόντος (kg<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> /kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>). Εναλλακτικά, για σταθερή δυναμικότητα 100 kton/y καταναλώνεται μικρότερη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα και κατά συνέπεια υδρογόνου (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3), το οποίο λόγω του υψηλού του κόστους καθορίζει κατά μεγάλο βαθμό το κόστος των πρώτων υλών.

Για τον καθορισμό της απαιτούμενης κατανάλωσης ενέργειας πραγματοποιείται αρχικά ενεργειακή ολοκλήρωση, με σκοπό τον προσδιορισμό των ελάχιστων απαιτούμενων θερμών και ψυχρών παροχών. Στην συμβατική CAMERE υπάρχουν οκτώ θερμά και δύο ψυχρά ρεύματα, ενώ μετά την ολοκλήρωση η απαίτηση σε ψυχρή παροχή (ψυκτικό νερό) είναι 16.4 MW (62% μείωση, αρχικά 43.3 MW) και η απαίτηση σε θερμή παροχή (LP ατμός) είναι 1.38 MW (95% μείωση, αρχικά 27.8 MW). Στην περίπτωση της τροποποιημένης CAMERE με θερμικό πλάσμα θεωρούνται πέντε θερμά και δύο ψυχρά ρεύματα. Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα RWGS χρησιμοποιείται για την θέρμανση των δύο ψυχρών ρευμάτων της διεργασίας με αποτέλεσμα 100% μείωση των θερμών παροχών, από 19.8 MW αρχικά (εξαιρώντας την λειτουργία του αναβραστήρα της στήλης T-201). Για την περαιτέρω ψύξη του ρεύματος εξόδου από το πλάσμα και την πλήρη ψύξη των υπόλοιπων τεσσάρων θερμών ρευμάτων απαιτούνται 29.5 MW (41% μείωση, αρχικά 49.7 MW). Τέλος, στην περίπτωση της τροποποιημένης CAMERE με μη θερμικό πλάσμα θεωρούνται οκτώ θερμά και δύο ψυχρά ρεύματα και απαιτούνται 1.76 MW (86% μείωση, αρχικά 12.5 MW) σε θερμές παροχές και 42.3 MW (22% μείωση, αρχικά 54.1 MW) σε ψυχρές. Το προτεινόμενο Δίκτυο εναλλακτών θερμότητας για κάθε περίπτωση παρουσιάζεται στο Σχήμα 14. Και στις τρεις διεργασίες θεωρούνται 2 μονάδες εναλλαγής θερμότητας, μεταξύ των θερμών και ψυχρών ρευμάτων, ενώ χρησιμοποιούνται επιπλέον 10, 5 και 9 εναλλάκτες στην Base case, στην Thermal case και στην Non-thermal case αντίστοιχα.



**Σχήμα 14: Προτεινόμενα δίκτυα εναλλακτών θερμότητας (ΔΕΘ) για τις εξεταζόμενες διεργασίες: (α) Συμβατική CAMERE (β, γ) Τροποποιημένη CAMERE με θερμικό και μη θερμικό πλάσμα αντίστοιχα.**

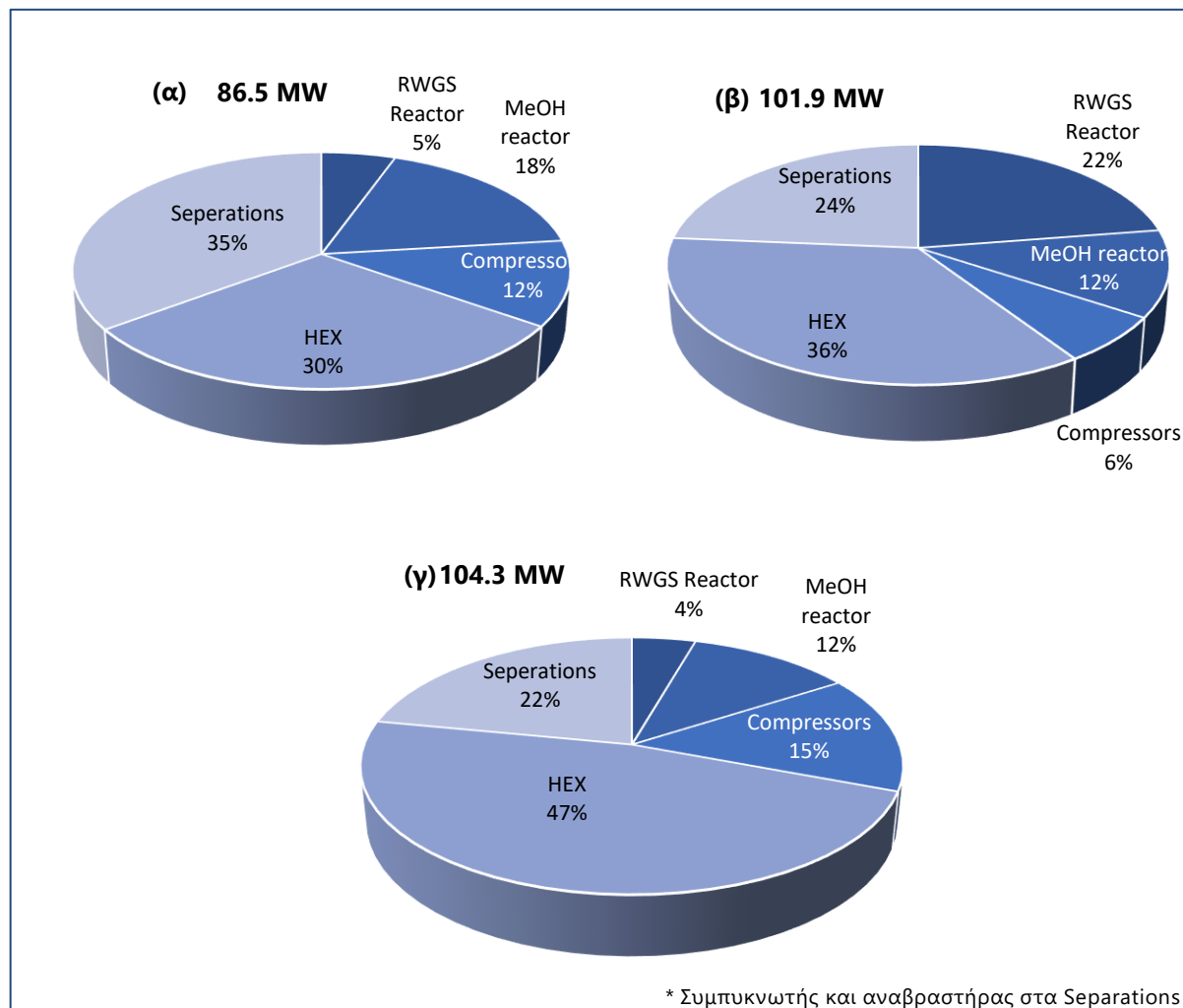
Από την ενεργειακή ολοκλήρωση εξαιρούνται ο αναβραστήρας και συμπυκνωτής των αποστακτικών στηλών, για τις οποίες πραγματοποιείται βελτιστοποίηση. Στο Σχήμα 21 - Παράρτημα III παρουσιάζονται τα διαγράμματα θεωρητικών βαθμίδων ως συνάρτηση του λόγου αναρροής, για τον προσδιορισμό του βέλτιστου ζεύγους λειτουργίας, ενώ κατά την επιλογή λαμβάνεται υπόψη η αλλαγή της κλήσης του διαγράμματος. Στο Σχήμα 22 – Παράρτημα III διαπιστώνεται η επίδραση των θεωρητικών βαθμίδων, του λόγου αναρροής και του λόγου αποστάγματος προς την τροφοδοσία, τις ενεργειακές απαιτήσεις και την τελική ανάκτηση μεθανόλης. Τα αποτελέσματα της βελτιστοποίησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 13 - Παράρτημα III.

Για την λειτουργία των συμπιεστών και των αντιδραστήρων πλάσματος χρησιμοποιείται ηλεκτρική ενέργεια, στην οποία δίνεται ιδιαίτερη προσοχή, ειδικά στις περιπτώσεις της τροποποιημένης CAMERE. Η συνολική ισχύς στις τρεις διεργασίες επαληθεύεται από τα ενεργειακά ισοζύγια που υπολογίζονται μέσω των προσομοιώσεων.

Στο Σχήμα 15 αποτυπώνεται η κατανομή της απαιτούμενης ενέργειας στα επιμέρους στοιχεία εξοπλισμού τις διεργασίας. Σε όλα τα εξεταζόμενα σενάρια παρατηρήθηκε ότι η απαίτηση σε θερμές και ψυχρές παροχές, μέσω των εναλλακτών θερμότητας (HEX, heat exchangers), ξεπερνούσε αρχικά το 60% της συνολικής ενέργειας, ενώ μειώθηκε κάτω από 50% μετά την ενεργειακή ολοκλήρωση.

Λόγω της μικρότερης μετατροπής CO<sub>2</sub> στην συμβατική CAMERE και κατά συνέπεια της μικρότερης συγκέντρωσης του CO στον αντιδραστήρα μεθανόλης, αυξάνεται η συγκέντρωση του νερού κατά την σύνθεση της μεθανόλης και επομένως αυξάνονται οι απαιτήσεις σε κατάντη διαχωρισμούς. Αναφορικά με την τροποποιημένη CAMERE, απαιτείται στην (β) περίπτωση μεγάλη παροχή ηλεκτρικής ενέργειας λόγω του αντιδραστήρα θερμικού πλάσματος. Για την κάλυψη των 18.5 MW χρησιμοποιούνται 10 γεννήτριες των 2 MW. Στην περίπτωση (γ), για την λειτουργία του αντιδραστήρα μη θερμικού πλάσματος απαιτούνται 4.12 MW ισχύος μικροκυμάτων και χρησιμοποιούνται 42 magnetrons των 100 kW – ή εναλλακτικά 24 magnetrons των 175 kW – σε ένα θάλαμο αντίδρασης. Ως αντιστάθμιση, συγκριτικά με τα υπόλοιπα σενάρια

αυξάνονται οι απαιτήσεις για την συμπίεση των αερίων (από 0.1 στα 30 bar), καθώς και χρησιμοποιείται μεγαλύτερος αριθμός ενδιάμεσων εναλλακτών για ψύξη των ρευμάτων που εξέρχονται από τους συμπιεστές.

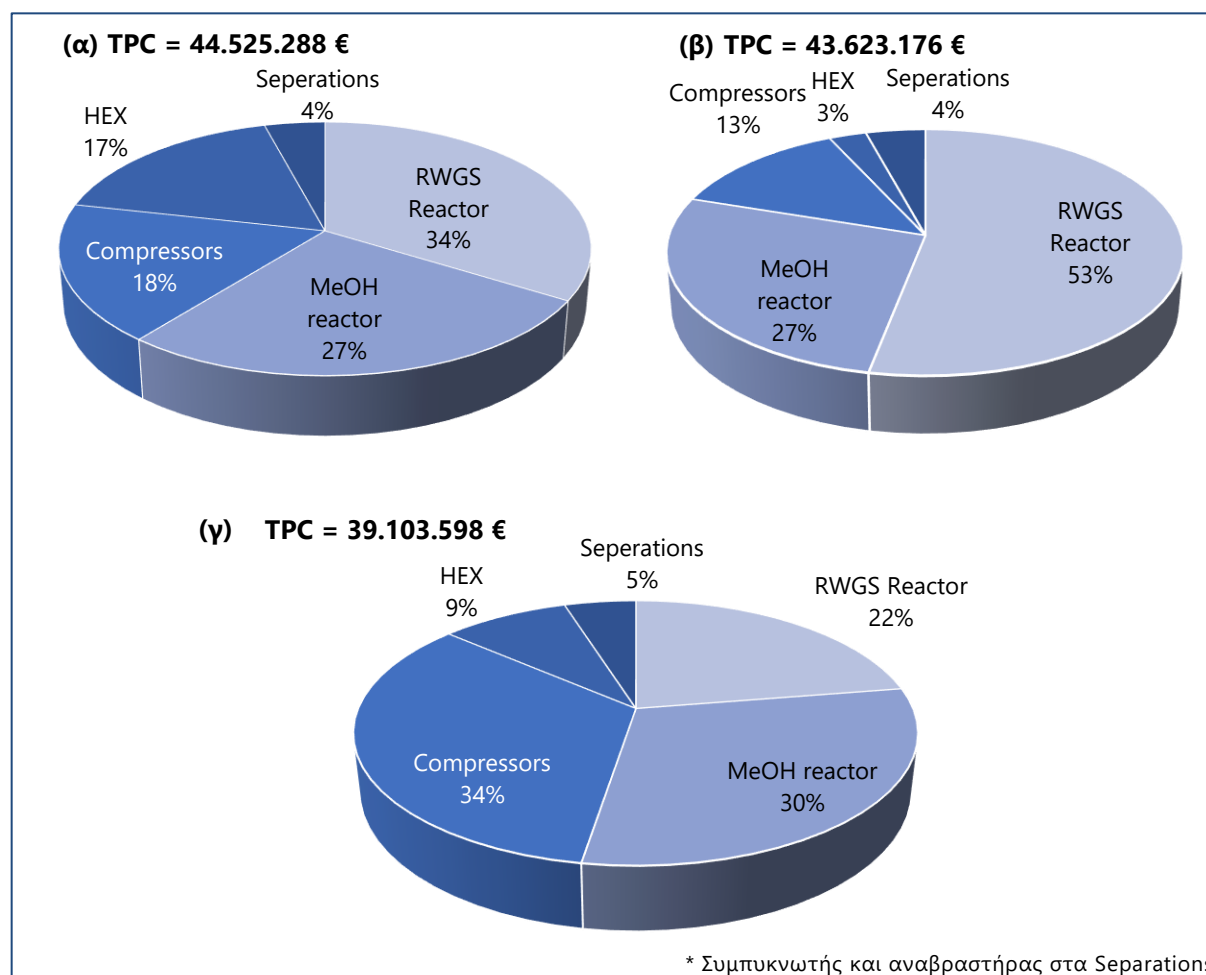


**Σχήμα 15: Τελική ενεργειακή κατανομή για τις περιπτώσεις: (α) Συμβατική CAMERE, (β, γ) τροποποιημένη CAMERE με χρήση θερμικού και μη θερμικού πλάσματος αντίστοιχα.**

Τέλος, υπολογίζεται για τις τρεις περιπτώσεις η απόδοση του αντιδραστήρα μεθανόλης  $Y_{CH_3OH}$ . Ειδικότερα, η απόδοση αυξήθηκε από 17% στην συμβατική CAMERE σε 27% και 25% στις περιπτώσεις του θερμικού και μη θερμικού πλάσματος αντίστοιχα. Επίσης διαπιστώνεται πως οι απαιτήσεις σε διαχωρισμούς κατάντη του αντιδραστήρα μεθανόλης μειώνεται όσο αυξάνεται η  $X_{CO_2}$ , καθώς έτσι η παραγωγή μεθανόλης κατευθύνεται από την υδρογόνωση του CO, κάτι που περιορίζει την παραγωγή του παραπροϊόντος νερού.

### 3.2. Οικονομικά Αποτελέσματα

Ακολουθεί ο υπολογισμός του συνολικού πάγιου κόστους και του δείκτη CAPEX (Πίνακας 6). Στο Σχήμα 16 παρουσιάζεται η κατανομή του κόστους αγοράς εξοπλισμού. Ομοίως με την ενεργειακή κατανομή, γίνονται αντιληπτές οι διαφορετικές απαιτήσεις των τριών διαμορφώσεων, όπως αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι το θερμικό πλάσμα παρουσιάζει μεγαλύτερο κόστος εξοπλισμού από το μη θερμικό πλάσμα μικροκυμάτων – παρά του μεγαλύτερου κόστους εξοπλισμού ανά παραγόμενη ισχύ, το πλάσμα μικροκυμάτων χρησιμοποιείται για την παραγωγή μικρότερης ποσότητας ισχύος και συνεπώς απαιτείται μικρότερη παροχή ηλεκτρικής ενέργειας σε σχέση με το DC πλάσμα.



**Σχήμα 16:** Κατανομή κόστους αγοράς εξοπλισμού για τις περιπτώσεις: (α) Συμβατική CAMERE, (β, γ) τροποποιημένη CAMERE με χρήση θερμικού και μη θερμικού πλάσματος αντίστοιχα.

Λόγω του μικρότερου κόστους εξοπλισμού, προκύπτει μέσω της παραγοντικής μεθόδου μικρότερο πάγιο κόστος επένδυσης για την περίπτωση του μη θερμικού πλάσματος (CAPEX: 1198 €/ton/y), ενώ ακολουθούν το θερμικό πλάσμα και η συμβατική CAMERE.

**Πίνακας 6: Υπολογισμός συνολικού πάγιου κόστους και CAPEX (TPC: συνολικό κόστος αγορασμένου εξοπλισμού, TIC: συνολικό κόστος εγκατεστημένου εξοπλισμού, TFCC: συνολικό κόστος πάγιου κεφαλαίου, TCC: συνολικό κόστος κεφαλαίου).**

	Συμβατική CAMERE – Base Case	Τροποποιημένη CAMERE – Thermal Case	Τροποποιημένη CAMERE – Non- thermal Case
TPC (€)	44.525.288 €	43.623.176 €	39.103.598 €
TIC (€)	111.904.154 €	98.958.358 €	97.026.851 €
TFCC (€)	124.337.949 €	109.953.731 €	107.807.612 €
Κεφάλαιο κίνησης (€)	13.815.328 €	12.217.081 €	11.978.624 €
TCC (€)	138.153.276 €	122.170.812 €	119.786.236 €
<b>CAPEX (€/ton<sub>MeOH</sub>/y)</b>	<b>1382 €</b>	<b>1222 €</b>	<b>1198 €</b>

Αναφορικά με άλλα επενδυτικά σχέδια, μία “state-of-the-art” βιομηχανία μεθανόλης μεγάλης κλίμακας (>1000 kton/y) χαρακτηρίζεται από τιμές CAPEX 700-1500 €/ton/y, ενώ τυπικές μονάδες CO<sub>2</sub>-to-Methanol παρουσιάζουν μικρότερη δυναμικότητα και υψηλότερο πάγιο κόστος ανά μονάδα προϊόντος [15]. Για παράδειγμα, για την προτεινόμενη εγκατάσταση “Finnfjord Methanol Plant (Carbon Recycling International)” στην Νορβηγία, η οποία ενδέχεται να γίνει η πρώτη μονάδα παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub> στην Ευρώπη με δυναμικότητα 100 kton/y, έχει εκτιμηθεί συνολικό κόστος επένδυσης κοντά στα 200 Μ€ (CAPEX: 2000 €/ton/y). Ωστόσο, η τιμή αυτή περιλαμβάνει την αγορά συστήματος ηλεκτρόλυσης νερού με χρήση υδροηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και σύστημα δέσμευσης CO<sub>2</sub> από βιομηχανία πυριτιούχου σιδήρου, σε αντίθεση με την παρούσα διπλωματική που οι πρώτες ύλες λαμβάνονται υπόψη στο OPEX [15, 80]. Επομένως, η σύγκριση μόνο των CAPEX διαφορετικών έργων ακόμα και

ίδιας δυναμικότητας ενδέχεται να είναι παραπλανητική. Επιπρόσθετα, η μέθοδος εκτίμησης του συνολικού κόστους παρουσιάζει σημαντική αβεβαιότητα (της τάξης του 30-50%) και έτσι δεν μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα κατά την σύγκριση των διεργασιών. Τέλος, μεγάλη επίδραση στον προσδιορισμό του CAPEX έχει η επιλογή του έτους 2022 ως έτος αναφοράς, όπως φαίνεται και από την ραγδαία αύξηση του δείκτη CERCI (Πίνακας 17 - Παράρτημα V).

Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι το κόστος του κεφαλαίου αντιπροσωπεύει συνήθως μικρότερο ποσοστό του αθροιστικού κόστους παραγωγής της μεθανόλης, συγκριτικά με το OPEX, λόγω της κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας και του κόστους αγοράς των πρώτων υλών και βοηθητικών παροχών. Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται αυτές οι απαιτήσεις, όπως βρέθηκαν από την επίλυση των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας.

**Πίνακας 7: Απαιτήσεις διεργασιών σε πρώτες ύλες και βοηθητικές παροχές.**

	<b>Συμβατική CAMERE – Base Case</b>	<b>Τροποποιημένη CAMERE – Thermal Case</b>	<b>Τροποποιημένη CAMERE – Non- thermal Case</b>
CO <sub>2</sub> (ton/h)	20.8	19.0	18.9
H <sub>2</sub> (ton/h)	2.8	2.6	2.6
Συνολική Ισχύς (MW)	86.5	101.9	104.3
Απαίτηση ηλεκτρικής ενέργειας (MW)	7.9	26.4	20.3
Ηλεκτρική ενέργεια στον αντιδραστήρα πλάσματος (% της συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας)	-	70.1	20.3
Τελική απαίτηση σε θερμές παροχές (MW)	12.1	9.8	11.7
Τελική απαίτηση σε ψυχρές παροχές (MW)	26.7	39.0	51.5
LP ατμός (kg/kg <sub>CO2</sub> )	0.8	0.9	2.2
HP ατμός (kg/kg <sub>CO2</sub> )	0.1	-	0.2
Νερό ψύξης (kg/kg <sub>CO2</sub> )	94.8	176.4	245.8



Όσον αφορά το κόστος των πρώτων υλών, χρησιμοποιούνται πρόσφατα οικονομικά δεδομένα για το έτος αναφοράς 2022. Το κόστος δέσμευσης CO<sub>2</sub> θεωρείται 120 €/ton [81, 82] και το κόστος παραγωγής H<sub>2</sub> από ηλεκτρόλυση 6 €/kg [39, 83]. Η τιμή της ηλεκτρικής ενέργειας έχει αυξηθεί σημαντικά από το 2020 και μετά (50-100 €/MWh) και θεωρείται 110 €/MWh [39]. Συγκριτικά με άλλες τεχνοοικονομικές μελέτες θεωρούνται υψηλότερες τιμές για τα παραπάνω. Για τον υπολογισμό της NPV σε 10-ετή και 20-ετή ανάλυση λαμβάνεται ως τιμή πώλησης της μεθανόλης 570 €/ton (μέση τιμή 2022) [71, 72]. Τα υπόλοιπα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στην εκτίμηση του λειτουργικού κόστους της κάθε διαμόρφωσης φαίνονται στον Πίνακα 16 – Παράρτημα V. Τα αποτελέσματα των OPEX και NPV με τα δεδομένα του έτους 2022 παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

**Πίνακας 8: Προκαταρκτικός υπολογισμός OPEX και NPV θεωρώντας οικονομικά δεδομένα για το έτος 2022 (κόστος H<sub>2</sub> από ηλεκτρόλυση: 6€/kg, κόστος δέσμευσης CO<sub>2</sub>: 120 €/ton, τιμή πώλησης μεθανόλης: 570 €/ton, κόστος ηλεκτρικού ρεύματος: 110€/MWh).**

	Συμβατική CAMERE – Base Case	Τροποποιημένη CAMERE – Thermal Case	Τροποποιημένη CAMERE – Non- thermal Case
<b>VCP (Euro/y)</b>	<b>163.776.625 €</b>	<b>169.351.805 €</b>	<b>163.826.347 €</b>
Κόστος πρώτων υλών (€/y)	151.842.788 €	142.219.051 €	140.967.598 €
Κόστος H <sub>2</sub> (% του κόστους πρώτων υλών)	87	87	87
Κόστος βοηθητικών παροχών (€/y)	11.733.838 €	27.032.754 €	22.758.749 €
Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας (% του κόστους βοηθητικών παροχών)	59	85	78
<b>FCP (€/y)</b>	<b>3.486.438 €</b>	<b>7.197.501 €</b>	<b>7.081.611 €</b>
<b>OPEX (€/y)</b>	<b>167.274.709 €</b>	<b>176.549.306 €</b>	<b>170.907.959 €</b>
Έσοδα (€/y)	57.463.245 €	57.489.592 €	57.338.635 €
EP (€/y)	-94 M€	-84 M€	-83 M€
NPV (€, ανάλυση 10-y)	-874 M€	-927 M€	-887 M€

Στον Πίνακα 8 παρατηρείται ότι το κόστος του H<sub>2</sub> αποτελεί το 87% του κόστους των πρώτων υλών και με τις παρούσες τιμές αποτελεί το 70-79% του OPEX. Το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας φτάνει το 60% του κόστους των βοηθητικών παροχών για την συμβατική CAMERE (περίπου 4% του OPEX), ενώ φτάνει το 78-85% στις διεργασίες πλάσματος (10-13% του OPEX). Εάν το H<sub>2</sub> παραγόταν εντός της διεργασίας, τότε μεγαλύτερη συνεισφορά στο OPEX θα είχε το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς πέρα από τους αντιδραστήρες πλάσματος και τους συμπιεστές θα αξιοποιούταν στην λειτουργία του συστήματος ηλεκτρόλυσης.

Διαπιστώνεται, επίσης, πως το OPEX ξεπερνάει περίπου κατά τρεις φορές τα έσοδα της εγκατάστασης και επομένως τόσο το οικονομικό δυναμικό όσο και η NPV αναμένονται αρνητικά. Η 20-ετή ανάλυση στην παρούσα περίπτωση θα μείωνε περαιτέρω την τιμή της NPV. Γίνεται επομένως αντιληπτό, ότι υπό αυτές τις συνθήκες της αγοράς, η προτεινόμενη μονάδα δεν είναι οικονομικά βιώσιμη, ενώ οι τιμές νεκρού σημείου για τις σημαντικότερες παραμέτρους ξεπερνούν τα ρεαλιστικά τους όρια. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές νεκρού σημείου για το H<sub>2</sub> είναι κάτω του 1 €/kg, κάτι που είναι μη εφικτό με την διαθέσιμη τεχνολογία συστημάτων ηλεκτρόλυσης, οι τιμές του CO<sub>2</sub> και του ρεύματος αποκτούν αρνητικό πρόσημο και η τιμή της μεθανόλης ξεπερνάει τα 1800 €/ton (τρεις φορές μεγαλύτερη από την παρούσα τιμή).

### 3.3. Ανάλυση Ευαισθησίας

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω σχετικά με την εγκατάσταση "George Olah" στην Ισλανδία, η παραγωγή μεθανόλης από CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> είναι οικονομικά εφικτή λόγω της αξιοποίησης γεωθερμικής ενέργειας, κάτι που δεν είναι διαθέσιμο σε όλες τις βιομηχανίες. Επομένως, στις κατάλληλες συνθήκες της αγοράς, η λειτουργία της προτεινόμενης εγκατάστασης μπορεί να αποβεί βιώσιμη σε μελλοντικά σενάρια. Σύμφωνα με την προβλεπόμενη πτώση του κόστους του ηλεκτρικού ρεύματος από ανανεώσιμες πηγές (~10-50 €/MWh), σε συνδυασμό με την ανάπτυξη της τεχνολογίας και μείωση του κόστους εξοπλισμού για την ηλεκτρόλυση του νερού (από \$1400-1700/kW σήμερα σε \$340/kW το 2030), αναμένεται σημαντική μείωση του κόστους του H<sub>2</sub> κατά τις επόμενες δεκαετίες.

Πιο συγκεκριμένα, μέχρι το 2030 το H<sub>2</sub> μπορεί να πέσει κάτω από 1.5 €/kg, με κόστος ανανεώσιμης ηλεκτρικής ενέργειας ~50€/MWh) και κάτω από 1€/kg μέχρι το 2050 (~10€/MWh) [39, 84, 85]. Στο πλαίσιο της ανάλυσης ευαισθησίας, θεωρείται και μία τιμή κόστους H<sub>2</sub> από αναμόρφωση φυσικού αερίου με ατμό (steam methane reforming, SMR) [39, 83]. Η SMR θα αποτελεί την φτηνότερη πηγή H<sub>2</sub> για το άμεσο μέλλον, λαμβάνοντας υπόψη και την αύξηση του φόρου εκπομπών CO<sub>2</sub> τα επόμενα χρόνια. Το κόστος του H<sub>2</sub> είναι ο σημαντικότερος παράγοντας αναφορικά με την βιωσιμότητα των προτεινόμενων διεργασιών και εξετάζεται σε συνδυασμό με την ηλεκτρική ενέργεια σε τέσσερα οικονομικά περιβάλλοντα: (α, β) H<sub>2</sub> από ηλεκτρόλυση και SMR (2022), (γ) H<sub>2</sub> από ηλεκτρόλυση (2030) και (δ) H<sub>2</sub> από ηλεκτρόλυση (2050).

Ομοίως, για το κόστος του CO<sub>2</sub> αναμένεται πτώση του κόστους κάτω από 100 €/ton για άμεση δέσμευση, πχ. μέσω συμβατικής διεργασίας απορρόφησης με MEA, και 50-100 €/ton για διαφορετικές πηγές με μεγαλύτερη συγκέντρωση CO<sub>2</sub> [82, 86]. Η τιμή αυτή λαμβάνεται υπόψη στα μελλοντικά σενάρια, αλλά δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το OPEX συγκριτικά με το H<sub>2</sub>. Σχετικά με την τιμή της μεθανόλης, η οποία είχε μέση τιμή το 2022: 570 €/ton, στα μελλοντικά σενάρια θεωρείται η προβλεπόμενη τιμή 800 €/ton για παραγωγή με αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, λαμβάνοντας υπόψη την αύξηση της ζήτησης. [15, 78, 86]. Για παραγωγή μεθανόλης 100kton/y τα έσοδα φτάνουν τα 80 Μ€ ετησίως. Στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται συνοπτικά τα προαναφερόμενα σενάρια.

**Πίνακας 9: Οικονομικά δεδομένα ανάλυσης ευαισθησίας.**

	2022	2030	2050
Κόστος H <sub>2</sub> από ηλεκτρόλυση νερού (€/kg)	6	1.5	1
Κόστος H <sub>2</sub> από SMR (€/kg)	3	-	-
Κόστος CO <sub>2</sub> από μονάδα δέσμευσης (€/ton)	120	100	100
Τιμή Μεθανόλης (€/ton)	570	800	800
Κόστος ανανεώσιμης ηλεκτρικής ενέργειας (€/MWh)	110	50	10

Τα οικονομικά δεδομένα αναφορικά με τις βοηθητικές παροχές, εκτός της ηλεκτρικής ενέργειας, αλλά και του σταθερού κόστους της παραγωγής θεωρούνται σταθερά σε όλα τα σενάρια. Κατά την εκτίμηση του OPEX, οι συνιστώσες αυτές αποτελούν μόλις το 5-7% κατά το οικονομικό σενάριο του 2022 και το 14-19% κατά το 2030.

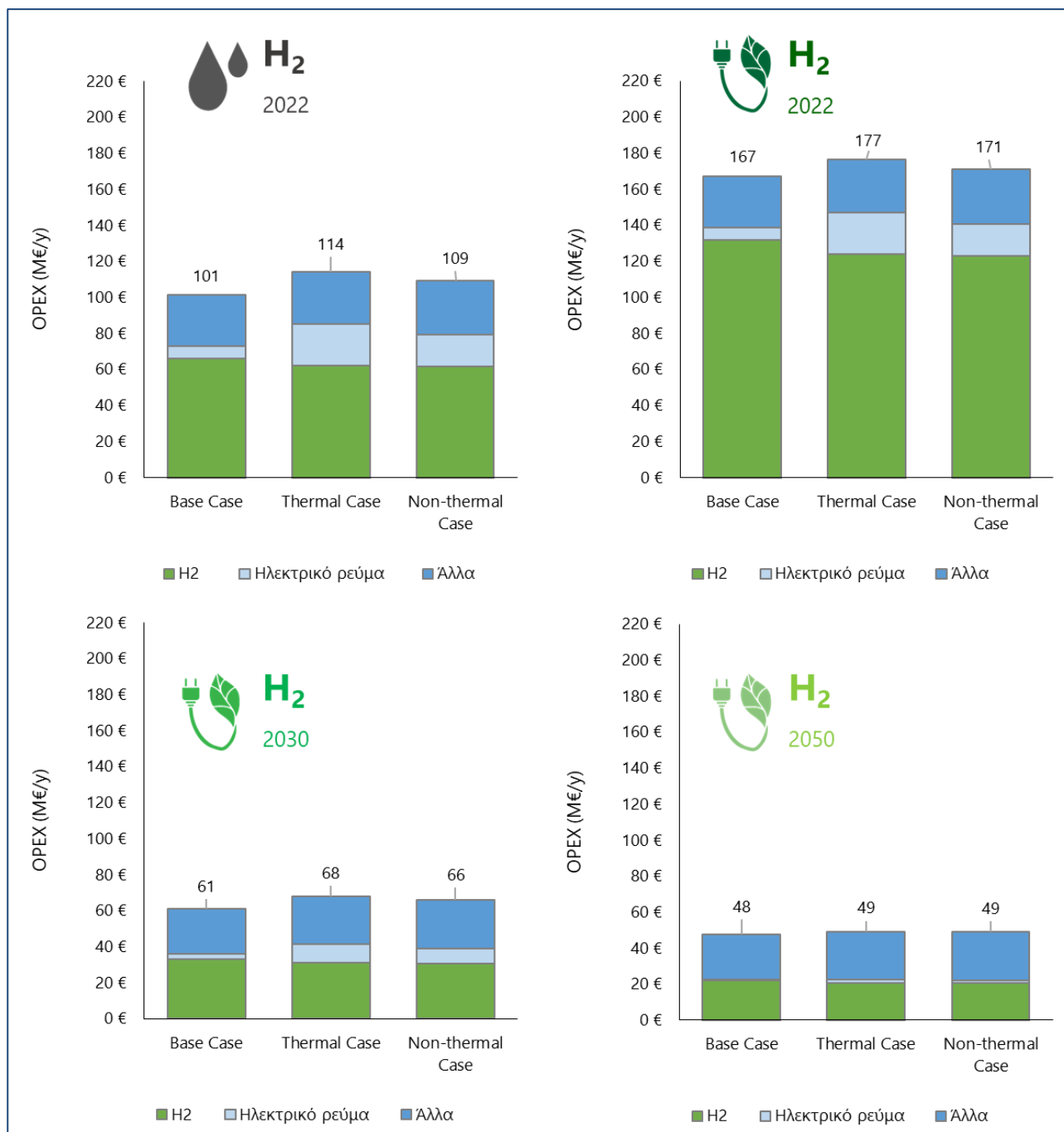
Τέλος, εξετάζεται η επίδραση του CAPEX στην NPV, λόγω της αναμενόμενης βελτίωσης του εξοπλισμού (πχ. μείωση του κόστους του αντιδραστήρα πλάσματος με κατασκευή magnetrons μεγάλης ισχύος), αλλά και η επίδραση της  $\text{X}_{\text{CO}_2}$  του αντιδραστήρα RWGS.

### 3.3.1. Επίδραση κόστους $\text{H}_2$ και ηλεκτρικής ενέργειας

Η επίδραση του κόστους του  $\text{H}_2$  στο OPEX παρουσιάζεται στα Σχήματα 17 & 18 για τα προαναφερόμενα οικονομικά σενάρια.

Από το Σχήμα 17, επαληθεύεται ότι το  $\text{H}_2$  έχει την μεγαλύτερη επίδραση στο OPEX, ενώ με την μείωση της τιμής του στα μελλοντικά οικονομικά σενάρια αποκτά συγκρίσιμη τιμή με τα υπόλοιπα κόστη. Λαμβάνοντας το  $\text{H}_2$  μέσω SMR (Σχήμα 17α), το οικονομικό δυναμικό γίνεται θετικό στις περιπτώσεις της τροποποιημένης CAMERE (EP = 0.9 M€), ενώ στην συμβατική CAMERE παραμένει αρνητικό λόγω της μεγαλύτερης κατανάλωσης πρώτων υλών (EP = -5.1 M€). Δεδομένου ότι τα έσοδα είναι 80 M€/y σε όλες τις περιπτώσεις, παρατηρείται πως μόνο στα μελλοντικά σενάρια (Σχήμα 17γ-δ) τα έσοδα ξεπερνούν τα ετήσια έξοδα και αναμένονται επομένως θετικές χρηματικές ροές, μετά την έναρξη της λειτουργίας.

Συγκρίνοντας τις διεργασίες συμβατικής και τροποποιημένης CAMERE, η Base Case παρουσιάζει χαμηλότερο OPEX σε κάθε οικονομικό σενάριο, παρά του μεγαλύτερου κόστους πρώτων υλών, ενώ ακολουθεί η Non-thermal Case. Στις διεργασίες πλάσματος σημαντικός παράγοντας του OPEX αποτελεί το κόστος του ρεύματος, ενώ σε χαμηλότερα κόστη κατά τα μελλοντικά σενάρια η διαφορά τους με την Base Case μειώνεται.

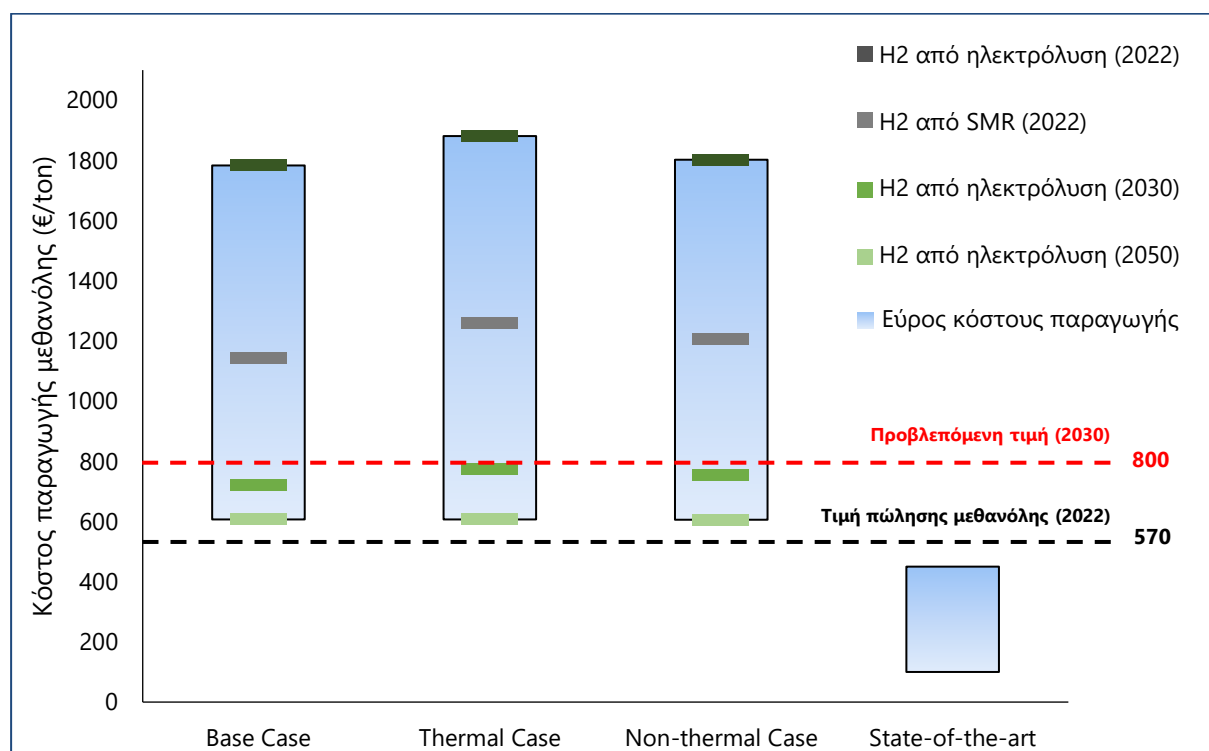


**Σχήμα 17: Επίδραση της πηγής του H<sub>2</sub> σε συνδυασμό με το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας στο OPEX. Τα λειτουργικά έξοδα υπολογίζονται για τις τρεις εξεταζόμενες περιπτώσεις θεωρώντας (α) H<sub>2</sub> από αναμόρφωση μεθανίου με ατμό 3€/kg (2022), (β) H<sub>2</sub> από ηλεκτρόλυση νερού 6€/kg (2022), (γ) H<sub>2</sub> από ηλεκτρόλυση νερού 1.5€/kg (2030) και (δ) H<sub>2</sub> από ηλεκτρόλυση νερού 1€/kg (2050). Τα άλλα κόστη παραμένουν σταθερά και περιλαμβάνουν το κόστος του CO<sub>2</sub>, τις βοηθητικές παροχές εκτός του ηλεκτρικού ρεύματος και στα πάγια κόστη της παραγωγής (FCP).**

Για τον υπολογισμό του συνολικού ετήσιου κόστους της διεργασίας (TAC) προστίθεται στο OPEX το ετήσιο κόστος κεφαλαίου, το οποίο παραμένει

σταθερό για όλα τα οικονομικά σενάρια (Base Case: 13 Μ€/y, Thermal Case: 11.5 Μ€/y, Non-Thermal Case: 11.3 Μ€/y). Επαληθεύεται επομένως ότι και στις τρεις διεργασίες, το OPEX επηρεάζει το κόστος της μεθανόλης κατά μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με το κόστος του κεφαλαίου. Το κόστος αυτό για διαφορετικές πηγές H<sub>2</sub> φαίνεται γραφικά στο Σχήμα 18. Παρατηρείται πως το κόστος για τις τρεις διεργασίες είναι 600-1800 €/y, σε αντίθεση με την βιομηχανική παραγωγή των 100-450 €/y, ανάλογα την τροφοδοσία [15].

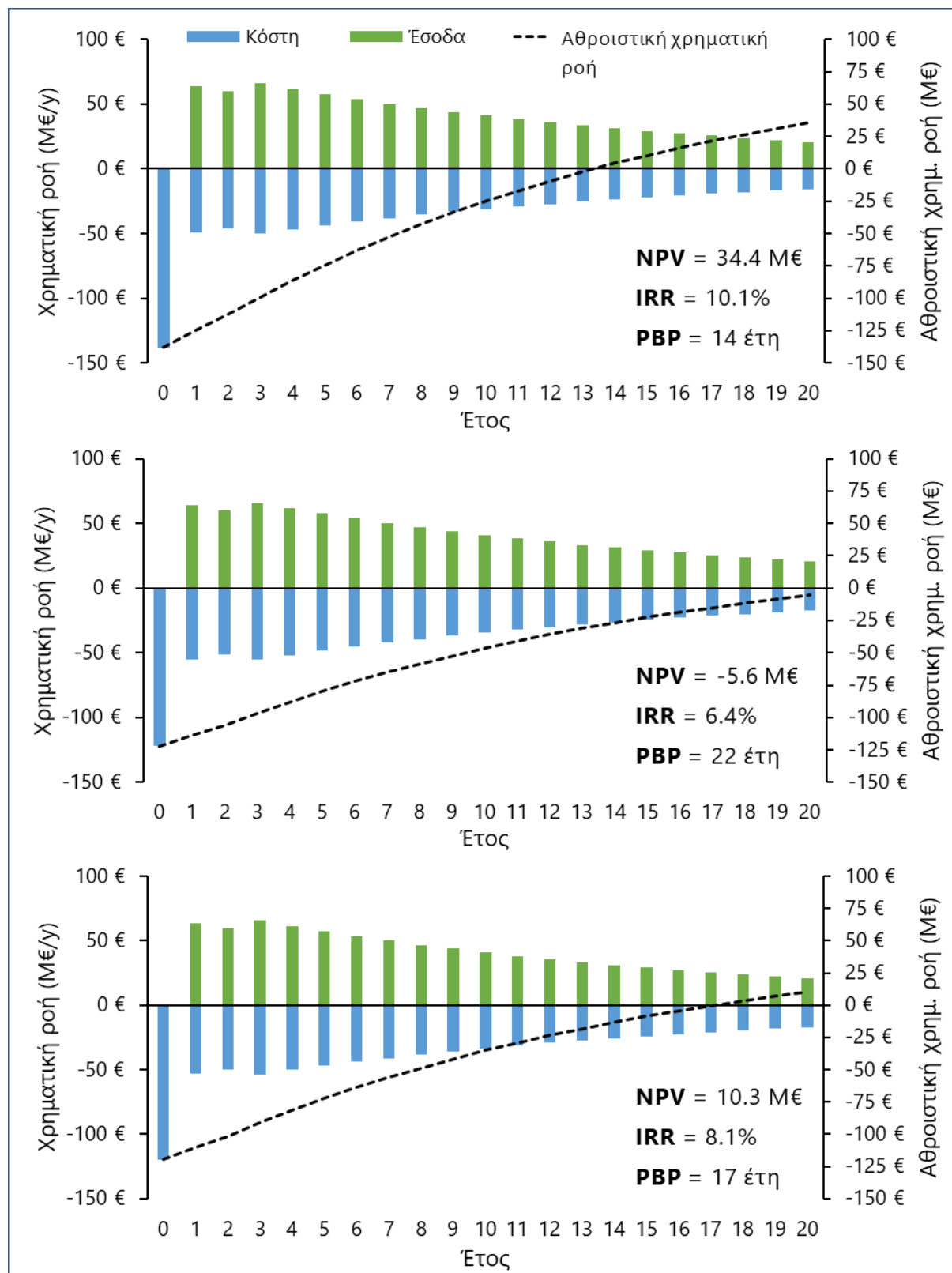
Με βάση τα τωρινά δεδομένα, η μεθανόλη με βάση την ηλεκτρόλυση του νερού δεν είναι σε θέση να ανταγωνιστεί την fossil-based μεθανόλη, κρίνοντας από το κόστος παραγωγής. Ακόμα και στα μελλοντικά σενάρια, η χρήση ορυκτών πόρων παραμένει πιο φτηνή, τόσο σε πρώτες ύλες (πχ CH<sub>4</sub> ως πηγή άνθρακα) όσο και σε πηγή ενέργειας (καύση). Επιπλέον οι state-of-the-art διεργασίες επωφελούνται από την οικονομία κλίμακας, καθώς χαρακτηρίζονται από μονάδες παραγωγής με μεγαλύτερη δυναμικότητα, συγκριτικά με τις εξεταζόμενες μονάδες.



**Σχήμα 18: Κόστος παραγωγής μεθανόλης για τις εξεταζόμενες περιπτώσεις για διαφορετικές πηγές H<sub>2</sub>.**

Όπως φαίνεται και στα μελλοντικά οικονομικά σενάρια, το κόστος παραγωγής είναι χαμηλότερο από την προβλεπόμενη τιμή της μεθανόλης και σχεδόν 1.1-1.5 φορές υψηλότερο από την τιμή πώλησης του 2022. Για την αξιολόγηση της βιωσιμότητας των διεργασιών επιλέγεται ως πιο άμεσο και αξιόπιστο το σενάριο του 2030 και υπολογίζονται εκ νέου οι χρηματικές ροές ανά έτος για την εύρεση της NPV (Σχήμα 19).

Παρατηρείται πως η Thermal Case (Σχήμα 19β) παρουσιάζει την χαμηλότερη NPV και απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος (εκτός του πλαισίου της οικονομικής ανάλυσης) για τον αποπληρωμή του κεφαλαίου στον χρόνο 0, λόγω του μεγαλύτερου λειτουργικού κόστους. Οι Base και Non-thermal case στο σενάριο του 2030 είναι οικονομικά εφικτές, με την πρώτη να αποτελεί την πιο κερδοφόρα περίπτωση.



**Σχήμα 19:** Ανάλυση χρηματικών ροών και υπολογισμός αθροιστικής χρηματικής ροής για 20-ετη ανάλυση. Υπολογίζονται οι δείκτες NPV, IRR και PBP για (α) την συμβατική CAMERE και (β, γ) την τροποποιημένη CAMERE με χρήση θερμικού και μη θερμικού πλάσματος αντίστοιχα. Χρησιμοποιούνται οικονομικά δεδομένα για το σενάριο του 2030.

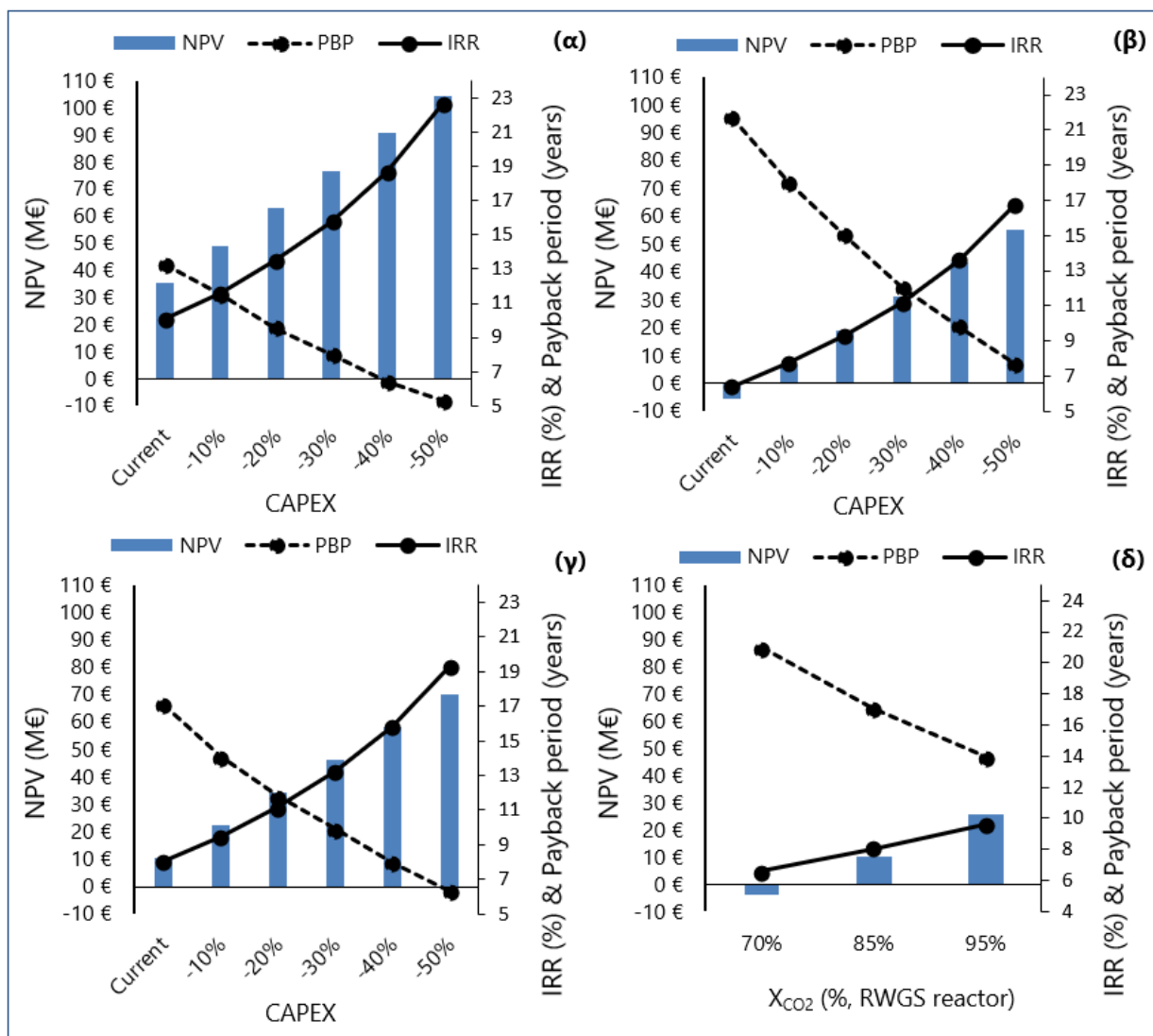


### 3.3.2. Επίδραση CAPEX και $X_{CO_2}$

Στο κεφάλαιο αυτό διερευνάται η επίδραση της μεταβολής του CAPEX στους οικονομικούς δείκτες NPV, IRR και PBP. Με την εξέλιξη της τεχνολογίας πλάσματος, την ενσωμάτωση της σε περισσότερες διεργασίες μεγάλης κλίμακας και την ανάπτυξη γεννητριών με μεγαλύτερη παραγόμενη ισχύ προβλέπεται μείωση του πάγιου κόστους του εξοπλισμού ανά μονάδα ισχύος. Στο Σχήμα 20 εξετάζεται η επίδραση της ελάττωσης του CAPEX έως και 50%.

Η αύξηση στην NPV σε κάθε βήμα μείωσης του CAPEX κατά 10% θα ισούται με το 10% του συνολικού πάγιου κόστους, δηλαδή περίπου 12-14 Μ€ (μεγαλύτερο στο Base Case λόγω μεγαλύτερου CAPEX). Διαπιστώνεται πως και στις τρεις περιπτώσεις (Σχήμα 20α-γ) πραγματοποιείται σημαντική βελτίωση της NPV και κατά συνέπεια μείωση του απαιτούμενου χρόνου αποπληρωμής. Η βάση των υπολογισμών είναι το οικονομικό σενάριο του 2030. Πρέπει να σημειωθεί πως η βελτίωση αυτή δεν αρκεί για να κάνει ένα σενάριο με υψηλό OPEX (2022) βιώσιμο. Ωστόσο, με την εξασφάλιση κόστους  $H_2$  κοντά στο 1.5€/kg έτσι ώστε τα έσοδα να ξεπερνούν το OPEX και οι χρηματικές ροές να είναι θετικές, η μείωση του CAPEX μπορεί να καταστήσει ένα έργο οικονομικά εφικτό, όπως παρατηρείται από την Thermal Case (Σχήμα 20β). Σε περίπτωση που το  $H_2$  παραγόταν εντός της διεργασίας με σύστημα ηλεκτρόλυσης, η μείωση του CAPEX θα είχε ακόμα μεγαλύτερη επίδραση στο NPV και την βιωσιμότητα.

Επιπλέον, πραγματοποιείται ανάλυση ευαισθησίας μεταβάλλοντας την μετατροπή του  $CO_2$  στον αντιδραστήρα RWGS Case (Σχήμα 20δ), κάτι που θεωρητικά μπορεί να επιτευχθεί π.χ. με αύξηση του χρόνου παραμονής. Η ανάλυση έγινε μόνο για την περίπτωση πλάσματος μικροκυμάτων ( $X_{CO_2} = 85\%$ ). Διαπιστώνεται πως η μείωση της μετατροπής σε 70% θα καταστήσει την διεργασία οριακά μη βιώσιμη, ενώ η αύξηση σε 95% θα αυξήσει την NPV κατά 15 Μ€. Η αύξηση της μετατροπής κατά 10%, ωστόσο, δεν είναι γνωστό εάν είναι εφικτή, ενώ το αποτέλεσμα δεν έχει μεγάλη επίδραση στα οικονομικά, συγκριτικά και με τους προαναφερόμενους παράγοντες.



**Σχήμα 20: Επίδραση του CAPEX και της μετατροπής CO<sub>2</sub> του 1<sup>ου</sup> σταδίου στα οικονομικά. Υπολογίζονται οι δείκτες NPV, IRR και PBP συναρτήσει του CAPEX για (α) την συμβατική CAMERE, (β, γ) την τροποποιημένη CAMERE με χρήση θερμικού και μη θερμικού πλάσματος αντίστοιχα. Παρουσιάζεται επίσης (δ) ανάλυση ευαισθησίας της NPV με την μετατροπή X<sub>CO2</sub> για την περίπτωση μη θερμικού πλάσματος.**

Με την ενσωμάτωση του πλάσματος έχει επιτευχθεί ικανοποιητική μετατροπή των αντιδρώντων. Συνεπώς, προτεραιότητες σε μελλοντικές μελέτες πάνω στην διεργασία πρέπει να είναι η ελαχιστοποίηση του κόστους της ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, η αύξηση της μέγιστης ισχύος και μείωση του κόστους εξοπλισμού των αντιδραστήρων πλάσματος και συστημάτων ηλεκτρόλυσης και τέλος η μείωση του κόστους δέσμησης του CO<sub>2</sub>.

## 4. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική μελετάται ο σχεδιασμός μίας διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub>, όπου το πρώτο στάδιο είναι η αντίδραση RWGS (CAMERE). Η τροφοδοσία της διεργασίας αποτελείται από H<sub>2</sub> που παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης νερού, με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, και από CO<sub>2</sub> από μονάδα δέσμευσης. Η μέθοδος CAMERE περιλαμβάνει δύο στάδια μετατροπής των αντιδρώντων, στο πρώτο εκ των οποίων προτείνεται η αντικατάσταση του συμβατικού θερμοκαταλυτικού αντιδραστήρα από αντιδραστήρα πλάσματος συνεχούς ρεύματος (DC thermal plasma) ή αντιδραστήρα πλάσματος μικροκυμάτων (MW non-thermal plasma). Οι δύο προτεινόμενες διαμορφώσεις συγκρίνονται με την συμβατική διεργασία (Base case). Μετά τον σχεδιασμό, πραγματοποιείται βελτιστοποίηση, ενεργειακή ολοκλήρωση και τεχνοοικονομική αξιολόγηση.

Η διεργασία CAMERE αποτελεί ένα υποσχόμενο εναλλακτικό μονοπάτι για την εκμετάλλευση του διοξειδίου του άνθρακα προς την παραγωγή μεθανόλης. Με την ενσωμάτωση του πλάσματος δίνεται η δυνατότητα εξηλεκτρισμού και επιτυγχάνεται μεγαλύτερη μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε CO κατά την αντίδραση RWGS, από 61% σε 85% στον αντιδραστήρα πλάσματος μικροκυμάτων και 89.6% στον αντιδραστήρα DC πλάσματος. Αντίστοιχα, η απόδοση στον αντιδραστήρα παραγωγής μεθανόλης αυξήθηκε κατά 10% για την περίπτωση DC πλάσματος, φτάνοντας στο 27%, ενώ στην περίπτωση πλάσματος μικροκυμάτων έφτασε το 25%. Η σύγκριση των εξεταζόμενων σεναρίων πραγματοποιείται για σταθερή παραγωγή μεθανόλης 100 kton/y, καθαρότητας τουλάχιστον 99.5%.

Κατά την οικονομική αξιολόγηση των εγκαταστάσεων, υπολογίστηκαν μεταξύ άλλων οι δείκτες CAPEX, OPEX και NPV, με το πρώτο να είναι 1200-1400€/ton/y για όλες τις περιπτώσεις. Τα OPEX και NPV εξαρτώνται κυρίως από το κόστος παραγωγής του H<sub>2</sub>, το οποίο συσχετίζεται άμεσα με το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας και αποτελεί το 70-80% του ετήσιου λειτουργικού κόστους, θεωρώντας πρόσφατα οικονομικά δεδομένα (έτος 2022). Τα δεδομένα αυτά

περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, κόστος  $H_2$  από ηλεκτρόλυση νερού 6€/kg και κόστος ηλεκτρικής ενέργειας 110€/MWh. Στην οικονομία του 2022, οι διεργασίες είναι μη βιώσιμες καθώς το OPEX είναι σχεδόν τριπλάσιο των ετήσιων εσόδων. Με την προβλεπόμενη αλλαγή των οικονομικών δεδομένων τις επόμενες δεκαετίες, είναι σημαντικός ο προσδιορισμός των συνθηκών στις οποίες οι διεργασίες γίνονται κερδοφόρες. Για τον σκοπό αυτό εξετάζονται επιπλέον δύο μελλοντικά σενάρια (έτη 2030 & 2050), αναφορικά κυρίως με το κόστος του  $H_2$  και της ηλεκτρικής ενέργειας. Στο πιο άμεσο οικονομικό σενάριο του 2030, η τιμή του  $H_2$  είναι 1.5€/kg (με ανανεώσιμη ηλεκτρική ενέργεια περίπου 50€/MWh), το κόστος δέσμευσης του  $CO_2$  φτάνει τα 100€/ton, ενώ η προβλεπόμενη τιμή πώλησης της μεθανόλης είναι 800 €/ton. Στις συνθήκες αυτές, το κόστος παραγωγής της μεθανόλης πέφτει στα 722-784€/ton (από ~1800€/ton το έτος 2022) και το OPEX μειώνεται στα 61-68 Μ€/y (έναντι των εσόδων 80 Μ€/y). Παράλληλα, με ανάλυση χρηματικών ροών προκύπτει ότι τόσο η συμβατική CAMERE όσο η τροποποιημένη με non-thermal πλάσμα είναι οικονομικά βιώσιμες (με NPV 34.4 και 10.3 Μ€ αντίστοιχα), ενώ η thermal περίπτωση είναι οριακά μη βιώσιμη (-5.6 Μ€). Πέρα από την ηλεκτρόλυση ως πηγή  $H_2$  εξετάζεται και το σενάριο παραγωγής του μέσω αναμόρφωσης ατμού με μεθάνιο (3 €/kg  $H_2$ ) θεωρώντας δεδομένα του έτους 2022. Βρέθηκε ότι το συνολικό κόστος παραγωγής μεθανόλης είναι ~1200 €/ton, κάτι που είναι μη βιώσιμο.

Σήμερα, η μεθανόλη παράγεται από θερμοκαταλυτικά μονοπάτια με βάση ορυκτούς πόρους, ενώ το κόστος παραγωγής κυμαίνεται μεταξύ του 100 και 450 €/ton, ανάλογα της τροφοδοσίας και της δυναμικότητας της εγκατάστασης. Με αφετηρία της μείωση του κόστους του  $H_2$  στο 1.5€/kg έως το 2030, η προτεινόμενη μέθοδος παραγωγής μεθανόλης ενδέχεται να ανταγωνιστεί την συμβατική παραγωγή. Παράλληλα, ο αυξημένος φόρος εκπομπών  $CO_2$  (Carbon Tax) που ενδέχεται να επιβληθεί μελλοντικά στα κράτη μέλη της ΕΕ μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις state-of-the-art θερμοκαταλυτικές διεργασίες, μεγάλης έντασης σε άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, στην Ολλανδία ο φόρος εκπομπών ήταν 42 €/ton  $CO_2$  το 2022 και αναμένεται να φτάσει τα 125 €/ton  $CO_2$  μέχρι το 2030 [87]. Λαμβάνοντας υπόψη τους στόχους για τον περιορισμό των εκπομπών άνθρακα κατά την παραγωγή της μεθανόλης, η σύγκριση των προτεινόμενων διεργασιών με τις υφιστάμενες βιομηχανικές μεθόδους δεν πρέπει να γίνει μόνο

σε οικονομική βάση, αλλά και σε περιβαλλοντική, με την χρήση ανάλυσης κύκλου ζωής, κάτι που ξεφεύγει από το αντικείμενο της παρούσας εργασίας.

Αναφορικά με τις μελλοντικές κατευθύνσεις του έργου, είναι απαραίτητη αρχικά η μείωση του κόστους παραγωγής του  $H_2$ , αφενός με μείωση του κόστους της ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και αφετέρου με την κατασκευή συστημάτων ηλεκτρόλυσης νερού μεγαλύτερης αποδοτικότητας. Σε δεύτερη φάση, είναι επιθυμητή η μείωση του κόστους για την δέσμευση του  $CO_2$  και η ελαχιστοποίηση του πάγιου κόστους της εγκατάστασης. Σχετικά με την ενσωμάτωση του πλάσματος στην βιομηχανική παραγωγή και τον περιορισμό των προκλήσεων της κλιμάκωσης μεγέθους από την εργαστηριακή κλίμακα, είναι απαραίτητα: 1) η ανάπτυξη πηγών μεγάλης παραγόμενης ισχύος ( $>100\text{ kW}$  για το πλάσμα μικροκυμάτων και  $>2\text{MW}$  για το θερμικό πλάσμα), 2) ο σχεδιασμός αντιδραστήρων που τροφοδοτούνται αποτελεσματικά από πολλαπλές γεννήτριες, 3) η ανάπτυξη κατάλληλων υλικών αντιδραστήρα, 4) η βελτίωση αξιοπιστίας των διεργασιών (σταθερότητα, ομοιομορφία πλάσματος και δυνατότητα process control) και 5) η ανάπτυξη χημικών κινητικών μοντέλων που μπορούν να εφαρμοστούν σε πολυδιάστατα μοντέλα για το σχεδιασμό, τη βελτιστοποίηση και τον έλεγχο διεργασιών.

## Βιβλιογραφία

- [1] European Commission. 2050 long-term strategy. Climate Action. 2020. [https://climate.ec.europa.eu/eu-action/climate-strategies-targets/2050-long-term-strategy\\_en](https://climate.ec.europa.eu/eu-action/climate-strategies-targets/2050-long-term-strategy_en).
- [2] European Commission. 'Fit for 55': delivering the EU's 2030 Climate Target on the way to climate neutrality. 2021. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52021DC0550>.
- [3] Delikonstantis, E.; Igos, E.; Theofanidis, S.-A.; Benetto, E.; Marin, G. B.; Van Geem, K.; Stefanidis, G. D. An Assessment of Electrified Methanol Production from an Environmental Perspective. *Green Chem.* 2021, 23 (18), 7243–7258. <https://doi.org/10.1039/d1gc01730f>.
- [4] Saeidi, S.; Amin, N. A. S.; Rahimpour, M. R. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Value-Added Products—A Review and Potential Future Developments. *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2014, 5, 66–81. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.12.005>.
- [5] Pérez-Fortes, M.; Schöneberger, J. C.; Boulamanti, A.; Tzimas, E. Methanol Synthesis Using Captured CO<sub>2</sub> as Raw Material: Techno-Economic and Environmental Assessment. *Appl. Energy* 2016, 161, 718–732. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.067>.
- [6] Climate Watch. Historical GHG Emissions. 2020. <https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions>.
- [7] de la Fuente, J. F.; Moreno, S. H.; Stankiewicz, A. I.; Stefanidis, G. D. Reduction of CO<sub>2</sub> with Hydrogen in a Non-Equilibrium Microwave Plasma Reactor. *Int. J. Hydrogen Energy* 2016, 41 (46), 21067–21077. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.032>.
- [8] IEA. CO<sub>2</sub> Emissions in 2022. Paris. 2023. License: CC BY 4.0. <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022>.
- [9] Mikkelsen, M.; Jørgensen, M.; Krebs, F.C. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energy Environ. Sci.*, 3 (2010) 43–81. <https://doi.org/10.1039/B912904A>.
- [10] Jackson, S.; Brodal, E. Optimization of the Energy Consumption of a Carbon Capture and Sequestration Related Carbon Dioxide Compression Processes. *Energies* 2019, 12 (9), 1603. <https://doi.org/10.3390/en12091603>.
- [11] Pieri, T.; Nikitas, A.; Castillo-Castillo, A.; Angelis-Dimakis, A. Holistic Assessment of Carbon Capture and Utilization Value Chains. *Environments* 2018, 5 (10), 108. <https://doi.org/10.3390/environments5100108>.

- [12] IEA. Putting CO<sub>2</sub> to Use. Paris. License: CC BY 4.0  
<https://www.iea.org/reports/putting-co2-to-use>.
- [13] Ott, J.; Gronemann, V.; Pontzen, F.; Fiedler, E.; Grossmann, G.; Kersebohm, D.B.; Weiss, G.; Witte, C. Methanol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2012
- [14] Schiffer, Z. J.; Manthiram, K. Electrification and Decarbonization of the Chemical Industry. *Joule* 2017, 1 (1), 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.07.008>.
- [15] IRENA AND METHANOL INSTITUTE. Innovation Outlook: Renewable Methanol. International Renewable Energy Agency. Abu Dhabi, 2021.
- [16] Olah, G. A. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 2005, 44 (18), 2636–2639. <https://doi.org/10.1002/anie.200462121>.
- [17] Pirnie, M. Evaluation of the fate and transport of methanol in the environment. Methanol.org. <https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2016/06/White-Paper-The-Fate-Transport-of-Methanol-in-the-Environment-1999.pdf>.
- [18] Van-Dal, É. S.; Bouallou, C. Design and Simulation of a Methanol Production Plant from CO<sub>2</sub> Hydrogenation. *J. Clean. Prod.* 2013, 57, 38–45.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.06.008>.
- [19] Rostrup-Nielsen, J.; Christiansen, L. J. Concepts in Syngas Manufacture; IMPERIAL COLLEGE PRESS, 2011.
- [20] Methanol Institute presentation. Renewable methanol Trends and developments. IEA EGRD. Paris, 2019.
- [21] Chen, L.; Zhang, X.; Huang, L.; Lei, L. Application of In-Plasma Catalysis and Post-Plasma Catalysis for Methane Partial Oxidation to Methanol over a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *J. Nat. Gas Chem.* 2010, 19 (6), 628–637.  
[https://doi.org/10.1016/s1003-9953\(09\)60129-8](https://doi.org/10.1016/s1003-9953(09)60129-8).
- [22] Lee, H.; Kim, D. H. Direct Methanol Synthesis from Methane in a Plasma-Catalyst Hybrid System at Low Temperature Using Metal Oxide-Coated Glass Beads. *Sci. Rep.* 2018, 8 (1). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28170-x>.
- [23] Chun, S.; Shin, D.; Ma, S.; Yang, G.; Hong, Y. CO<sub>2</sub> Microwave Plasma—Catalytic Reactor for Efficient Reforming of Methane to Syngas. *Catalysts* 2019, 9 (3), 292.  
<https://doi.org/10.3390/catal9030292>.
- [24] Van Geem, K. M.; Galvita, V. V.; Marin, G. B. Making Chemicals with Electricity. *Science* 2019, 364 (6442), 734–735. <https://doi.org/10.1126/science.aax5179>.
- [25] Matzen, M.; Demirel, Y. Methanol and Dimethyl Ether from Renewable Hydrogen and Carbon Dioxide: Alternative Fuels Production and Life-Cycle Assessment. *J. Clean. Prod.* 2016, 139, 1068–1077. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.08.163>.

- [26] Gnanamani, M. K.; Jacobs, G.; Keogh, R. A.; Shafer, W. D.; Sparks, D. E.; Hopps, S. D.; Thomas, G. A.; Davis, B. H. Fischer-Tropsch Synthesis: Effect of Pretreatment Conditions of Cobalt on Activity and Selectivity for Hydrogenation of Carbon Dioxide. *Appl. Catal. A Gen.* 2015, 499, 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.046>.
- [27] Jessop, P. G.; Joó, F.; Tai, C.-C. Recent Advances in the Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide. *Coord. Chem. Rev.* 2004, 248 (21–24), 2425–2442. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.05.019>.
- [28] Matzen, M.; Alhajji, M.; Demirel, Y. Chemical Storage of Wind Energy by Renewable Methanol Production: Feasibility Analysis Using a Multi-Criteria Decision Matrix. *Energy (Oxf.)* 2015, 93, 343–353. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.09.043>.
- [29] Kiss, A. A.; Pragt, J. J.; Vos, H. J.; Bargeman, G.; de Groot, M. T. Novel Efficient Process for Methanol Synthesis by CO<sub>2</sub> Hydrogenation. *Chem. Eng. J.* 2016, 284, 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.101>.
- [30] Behr, A. Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future. Asinger's Vision Today. Edited by Martin Bertau, Heribert Offermanns, Ludolf Plass, Friedrich Schmidt and Hans-Jürgen Wernicke. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 2014, 53 (47), 12674–12674. <https://doi.org/10.1002/anie.201409583>.
- [31] Zhang, H.; Wang, L.; Van herle, J.; Maréchal, F.; Desideri, U. Techno-Economic Optimization of CO<sub>2</sub>-to-Methanol with Solid-Oxide Electrolyzer. *Energies* 2019, 12 (19), 3742. <https://doi.org/10.3390/en12193742>.
- [32] Kothandaraman, J.; Goeppert, A.; Czaun, M.; Olah, G. A.; Prakash, G. K. S. Conversion of CO<sub>2</sub> from Air into Methanol Using a Polyamine and a Homogeneous Ruthenium Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138 (3), 778–781. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12354>.
- [33] Kattel, S.; Ramírez, P. J.; Chen, J. G.; Rodriguez, J. A.; Liu, P. Active Sites for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol on Cu/ZnO Catalysts. *Science* 2017, 355 (6331), 1296–1299. <https://doi.org/10.1126/science.aal3573>.
- [34] Arena, F.; Barbera, K.; Italiano, G.; Bonura, G.; Spadaro, L.; Frusteri, F. Synthesis, Characterization and Activity Pattern of Cu–ZnO/ZrO<sub>2</sub> Catalysts in the Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol. *J. Catal.* 2007, 249 (2), 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.04.003>.
- [35] Hamedi, H.; Brinkmann, T.; Shishatskiy, S. Membrane-Assisted Methanol Synthesis Processes and the Required Permselectivity. *Membranes (Basel)* 2021, 11 (8), 596. <https://doi.org/10.3390/membranes11080596>.



- [36] Seshimo, M.; Liu, B.; Lee, H. R.; Yogo, K.; Yamaguchi, Y.; Shigaki, N.; Mogi, Y.; Kita, H.; Nakao, S.-I. Membrane Reactor for Methanol Synthesis Using Si-Rich LTA Zeolite Membrane. *Membranes* (Basel) 2021, 11 (7), 505. <https://doi.org/10.3390/membranes11070505>.
- [37] Joo, O.-S.; Jung, K.-D.; Moon, I.; Rozovskii, A. Y.; Lin, G. I.; Han, S.-H.; Uhm, S.-J. Carbon Dioxide Hydrogenation to Form Methanol via a Reverse-Water-Gas-Shift Reaction (the CAMERE Process). *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38 (5), 1808–1812. <https://doi.org/10.1021/ie9806848>.
- [38] Joo, O.-S.; Jung, K.-D.; Yonsoo, J. CAMERE Process for Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation. In *Carbon Dioxide Utilization for Global Sustainability, Proceedings of 7th the International Conference on Carbon Dioxide Utilization*; Elsevier, 2004; pp 67–72. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80221-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80221-0).
- [39] IEA. *Global Hydrogen Review*. Paris. 2022. License: CC BY 4.0 <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>.
- [40] George Olah Renewable Methanol Plant: First Production of Fuel from CO<sub>2</sub> at Industrial Scale. *Carbon Recycling International (CRI)*. <https://www.carbonrecycling.is/project-goplant>.
- [41] Energy Monitor. Europe: Renewables in 2022 in five charts – and what to expect in 2023. 2023. <https://www.energymonitor.ai/tech/renewables/europe-renewables-in-2022-in-five-charts-and-what-to-expect-in-2023/>.
- [42] Wismann, S. T.; Engbæk, J. S.; Vendelbo, S. B.; Bendixen, F. B.; Eriksen, W. L.; Aasberg-Petersen, K.; Frandsen, C.; Chorkendorff, I.; Mortensen, P. M. Electrified Methane Reforming: A Compact Approach to Greener Industrial Hydrogen Production. *Science* 2019, 364 (6442), 756–759. <https://doi.org/10.1126/science.aaw8775>.
- [43] Rieks, M.; Bellinghausen, R.; Kockmann, N.; Mleczko, L. Experimental Study of Methane Dry Reforming in an Electrically Heated Reactor. *Int. J. Hydrogen Energy* 2015, 40 (46), 15940–15951. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.113>.
- [44] Chen, C.; Lu, Y.; Banares-Alcantara, R. Direct and Indirect Electrification of Chemical Industry Using Methanol Production as a Case Study. *Appl. Energy* 2019, 243, 71–90. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.03.184>.
- [45] Scapinello, M.; Delikonstantis, E.; Stefanidis, G. D. Direct Methane-to-Ethylene Conversion in a Nanosecond Pulsed Discharge. *Fuel* (Lond.) 2018, 222, 705–710. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.017>.
- [46] Scapinello, M.; Martini, L. M.; Dilecce, G.; Tosi, P. Conversion of CH<sub>4</sub> /CO<sub>2</sub> by a Nanosecond Repetitively Pulsed Discharge. *J. Phys. D Appl. Phys.* 2016, 49 (7), 075602. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/7/075602>.

- [47] de la Fuente, J. F.; Kiss, A. A.; Radoiu, M. T.; Stefanidis, G. D. Microwave Plasma Emerging Technologies for Chemical Processes: Microwave Plasma Emerging Technologies for Chemical Processes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2017, 92 (10), 2495–2505. <https://doi.org/10.1002/jctb.5205>.
- [48] Scapinello, M.; Delikonstantis, E.; Stefanidis, G. D. The Panorama of Plasma-Assisted Non-Oxidative Methane Reforming. *Chem. Eng. Process.* 2017, 117, 120–140. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.03.024>.
- [49] Samal, S. Thermal Plasma Technology: The Prospective Future in Material Processing. *J. Clean. Prod.* 2017, 142, 3131–3150. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.154>.
- [50] Bogaerts, A.; Neyts, E. C. Plasma Technology: An Emerging Technology for Energy Storage. *ACS Energy Lett.* 2018, 3 (4), 1013–1027. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00184>.
- [51] Fathollahi, P.; Farahani, M.; Rad, R. H.; Khani, M. R.; Asadi, A.; Shafiei, M.; Shokri, B. Selective Oxidation of Methane to Methanol by NTP Plasma: The Effect of Power and Oxygen on Conversion and Selectivity. *J. Electrostat.* 2021, 112 (103594), 103594. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2021.103594>.
- [52] Gabbar, H. A.; Darda, S. A.; Damideh, V.; Hassen, I.; Aboughaly, M.; Lisi, D. Comparative Study of Atmospheric Pressure DC, RF, and Microwave Thermal Plasma Torches for Waste to Energy Applications. *Sustain. Energy Technol. Assessments* 2021, 47 (101447), 101447. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101447>
- [53] Fauchais, P.; Vardelle, A. Thermal Plasmas. *IEEE Trans. Plasma Sci. IEEE Nucl. Plasma Sci. Soc.* 1997, 25 (6), 1258–1280. <https://doi.org/10.1109/27.650901>.
- [54] de la Fuente, J. F.; Moreno, S. H.; Stankiewicz, A. I.; Stefanidis, G. D. On the Improvement of Chemical Conversion in a Surface-Wave Microwave Plasma Reactor for CO<sub>2</sub> Reduction with Hydrogen (The Reverse Water-Gas Shift Reaction). *Int. J. Hydrogen Energy* 2017, 42 (18), 12943–12955. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.040>.
- [55] Iliuta, I.; Larachi, F. Enhanced Methanol Synthesis Process via an Integrated Process Involving CO<sub>2</sub> Hydrogenation under Plasma Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020, 59 (15), 6815–6827. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04278>.
- [56] Li, S.; Ongis, M.; Manzolini, G.; Gallucci, F. Non-Thermal Plasma-Assisted Capture and Conversion of CO<sub>2</sub>. *Chem. Eng. J.* 2021, 410 (128335), 128335. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128335>.
- [57] Detz, R. J.; van der Zwaan, B. Cost Projections for Microwave Plasma CO Production Using Renewable Energy. *J. Energy Chem.* 2022, 71, 507–513. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.04.014>.

- [58] Yang, C.; Ma, Z.; Zhao, N.; Wei, W.; Hu, T.; Sun, Y. Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>-Rich Syngas over a ZrO<sub>2</sub> Doped CuZnO Catalyst. *Catal. Today* 2006, 115 (1–4), 222–227. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.077>.
- [59] Anicic, B.; Trop, P.; Goricanec, D. Comparison between Two Methods of Methanol Production from Carbon Dioxide. *Energy (Oxf.)* 2014, 77, 279–289. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.09.069>.
- [60] Nyári, J.; Magdeldin, M.; Larmi, M.; Järvinen, M.; Santasalo-Aarnio, A. Techno-Economic Barriers of an Industrial-Scale Methanol CCU-Plant. *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2020, 39 (101166), 101166. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101166>.
- [61] Smith R J, B.; Loganathan, M.; Shantha, M. S. A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 2010, 8 (1). <https://doi.org/10.2202/1542-6580.2238>.
- [62] Liu, G.; Willcox, D.; Garland, M.; Kung, H.H. The Role of CO<sub>2</sub> in Methanol Synthesis on Cu-Zn Oxide: An Isotope Labeling Study. *J. Catal.* 1985, 96 (1), 251–260. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90378-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90378-1).
- [63] Bustamante, F.; Enick, R. M.; Cugini, A. V.; Killmeyer, R. P.; Howard, B. H.; Rothenberger, K. S.; Ciocco, M. V.; Morreale, B. D.; Chattopadhyay, S.; Shi, S. High-Temperature Kinetics of the Homogeneous Reverse Water-Gas Shift Reaction. *AIChE J.* 2004, 50 (5), 1028–1041. <https://doi.org/10.1002/aic.10099>.
- [64] FESTO. Basic principles of vacuum technology, brief overview. 2013.
- [65] Smith, R. M. *Chemical Process Design and Integration*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: Nashville, TN, 2016. Chapters 2, 13, 17, 24.
- [66] Κούκος, Ι. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΩΝ, 2η Έκδοση. Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ. 2019. Κεφάλαια 3-5, 9.
- [67] Sinnott, R. K.; Towler, G. *Chemical Engineering Design*, 6th ed.; Butterworth-Heinemann: Woburn, MA, 2009. Chapters 6, 7.
- [68] Peters, M. S.; Timmerhaus, K. D.; West, R. E. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 5th ed.; McGraw-Hill Professional: New York, NY, 2020. Chapters 6, 7, 12-15.
- [69] Seider, W. D.; Lewin, D. R.; Seader, J. D.; Widagdo, S.; Gani, R.; Ng, K. M. *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation*; John Wiley & Sons, 2017.
- [70] Ereev, S. Y.; Patel, M. K. Standardized Cost Estimation for New Technology (SCENT) - Methodology and Tool. 2012.
- [71] MMSA. Price forecasts <https://www.methanolmsa.com/additional-mmsa-services/price-forecasts/>.
- [72] Methanex. Pricing. <https://www.methanex.com/about-methanol/pricing/>.

- [73] Kourkoumpas, D. S.; Papadimou, E.; Atsonios, K.; Karellas, S.; Grammelis, P.; Kakaras, E. Implementation of the Power to Methanol Concept by Using CO<sub>2</sub> from Lignite Power Plants: Techno-Economic Investigation. *Int. J. Hydrogen Energy* 2016, 41 (38), 16674–16687. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.100>.
- [74] Bellotti, D.; Rivarolo, M.; Magistri, L.; Massardo, A. F. Feasibility Study of Methanol Production Plant from Hydrogen and Captured Carbon Dioxide. *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2017, 21, 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.07.001>.
- [75] Asif, M.; Gao, X.; Lv, H.; Xi, X.; Dong, P. Catalytic Hydrogenation of CO<sub>2</sub> from 600 MW Supercritical Coal Power Plant to Produce Methanol: A Techno-Economic Analysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 2018, 43 (5), 2726–2741. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.086>.
- [76] Zhang, J.; Li, Z.; Zhang, Z.; Liu, R.; Chu, B.; Yan, B. Techno-Economic Analysis of Integrating a CO<sub>2</sub> Hydrogenation-to-Methanol Unit with a Coal-to-Methanol Process for CO<sub>2</sub> Reduction. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020, 8 (49), 18062–18070. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06336>.
- [77] Sollai, S.; Porcu, A.; Tola, V.; Ferrara, F.; Pettinau, A. Renewable Methanol Production from Green Hydrogen and Captured CO<sub>2</sub>: A Techno-Economic Assessment. *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2023, 68 (102345), 102345. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102345>.
- [78] Battaglia, P.; Buffo, G.; Ferrero, D.; Santarelli, M.; Lanzini, A. Methanol Synthesis through CO<sub>2</sub> Capture and Hydrogenation: Thermal Integration, Energy Performance and Techno-Economic Assessment. *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2021, 44 (101407), 101407. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101407>.
- [79] Doty, F. D.; Doty, G. N.; Staab, J. P.; Holte, L. L. Toward Efficient Reduction of CO<sub>2</sub> to CO for Renewable Fuels. In *ASME 2010 4th International Conference on Energy Sustainability, Volume 1; ASMEDC*, 2010.
- [80] Motion Marketing. Commercial-scale ETL plant under development in Norway —. CRI - Carbon Recycling International. <https://www.carbonrecycling.is/news-media/2020/10/23/commercial-scale-etl-plant-under-development-in-norway-symjd>.
- [81] Bown, R. M.; Joyce, M.; Zhang, Q.; Reina, T. R.; Duyar, M. S. Identifying Commercial Opportunities for the Reverse Water Gas Shift Reaction. *Energy Technol.* 2021, 9 (11), 2100554. <https://doi.org/10.1002/ente.202100554>.
- [82] IEA. Is carbon capture too expensive? 2021. <https://www.iea.org/commentaries/is-carbon-capture-too-expensive>.
- [83] Nikolaidis, P.; Poullikkas, A. A Comparative Overview of Hydrogen Production Processes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017, 67, 597–611. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>.

- [84] Collins, L. Average cost of green hydrogen to fall to \$1.50/kg by 2030 as electrolyser capacity ramps up 50-fold: analyst. Recharge | Latest renewable energy news. <https://www.rechargenews.com/energy-transition/average-cost-of-green-hydrogen-to-fall-to-1-50-kg-by-2030-as-electrolyser-capacity-ramps-up-50-fold-analyst/2-1-1287093>.
- [85] Wan, L.; Butterworth, P. Energy from green hydrogen will be expensive, even in 2050. Crugroup.com. <https://sustainability.crugroup.com/article/energy-from-green-hydrogen-will-be-expensive-even-in-2050>
- [86] Bos, M. J.; Kersten, S. R. A.; Brilman, D. W. F. Wind Power to Methanol: Renewable Methanol Production Using Electricity, Electrolysis of Water and CO<sub>2</sub> Air Capture. *Appl. Energy* 2020, 264 (114672), 114672. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114672>.
- [87] European Commission, Directorate-General for Environment. Ensuring That Polluters Pay: The Netherlands; Publications Office of the European Union, 2022. <https://data.europa.eu/doi/10.2779/723716>.
- [88] Aslanis, D. Process-Integration. <https://github.com/dimos99/Process-Integration.git>.
- [89] Maxwell, C. Cost indices. Toweringskills.com. <https://toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices/>

## Παραρτήματα

### I. Συντομογραφίες

AC	Alternating current (εναλλασσόμενο ρεύμα)
BMC	Bare module cost (κόστος εγκατάστασης του εξοπλισμού στον χώρο της μονάδας)
CAMERE	CO <sub>2</sub> Hydrogenation to form Methanol via a RWGS reaction
CAPEX	Capital Expenditure (Κεφαλαιουχικές δαπάνες)
CCS	Carbon capture and storage (δέσμευση και αποθήκευση άνθρακα)
CCU	Carbon capture and utilization (δέσμευση και αξιοποίηση άνθρακα)
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index
CF	Cash flow (χρηματική ροή)
CG	Coal gasification (αεριοποίηση άνθρακα)
CO <sub>2</sub> -eq	Carbon dioxide equivalent
CS	Carbon steel (ανθρακοχάλυβας)
DBD	Dielectric barrier discharges (εκκενώσεις διηλεκτρικού φραγμού)
D	Depreciation (απόσβεση)
DC	Direct current (συνεχές ρεύμα)
DME	Διμεθυλαιθέρας
DMFCs	Direct methanol fuel cells
EP	Economic potential (Οικονομικό δυναμικό)
FCP	Fixed cost of production (σταθερό κόστος παραγωγής)
GCC	Grand composite curve (μεγάλη σύνθετη καμπύλη)
GHGs	Greenhouse gases (αέρια του θερμοκηπίου)
GM	Gross margin (οικονομικό περιθώριο)
HEX	Heat exchanger (εναλλάκτης θερμότητας)
HP ατμός	High pressure - Ατμός υψηλής πίεσης (42 bar, >250°C)
HV	High voltage (υψηλή τάση)
I	Interest (τόκοι)
IRR	Internal Rate of Return (εσωτερικός ρυθμός επιστροφής)
LI	Loan instalments (χρεολύσια)
LP ατμός	Low pressure - Ατμός χαμηλής πίεσης (6 bar, 160°C)
LTE	Local thermal equilibrium (θερμική ισορροπία)
MEA	Αιθανολαμίνη
MTBE	Τριτο-βουτυλο-μεθυλαιθέρας

MTO	Methanol-to-olefins
MW	Microwave (μικροκύματα)
NI	Net income (καθαρό κέρδος)
NPD	Nanosecond pulsed discharges (παλμικές εκκενώσεις νανοδευτερολέπτου)
NPV	Net present value (καθαρή παρούσα αξία)
OPEX	Operational Expenditure (ετήσιο λειτουργικό κόστος)
PBP	Payback period (χρόνος αποπληρωμής)
PE	Πολυαιθυλένιο
PP	Πολυπροπυλένιο
PSRK	Predictive Soave-Redlich-Kwong
REV	Revenues (έσοδα)
RM	Raw materials (πρώτες ύλες)
RF	Radiofrequency (ραδιοσυχνότητες)
RV	Residual value (υπολειμματική αξία)
RWGS	Reverse water gas shift (αντίστροφη αντίδραση μετάθεσης υδραερίου)
$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$	Methanol selectivity (εκλεκτικότητα προς τη μεθανόλη)
$S_n$	Stoichiometry number (στοιχειομετρικός αριθμός)
SEI	Specific energy input (ειδική παροχή ενέργειας)
SMR	Steam methane reforming (αναμόρφωση μεθανίου με ατμό)
SS	Stainless steel (Ανοξείδωτος χάλυβας)
T	Tax (φόρος εισοδήματος)
TAC	Total Annual cost (Ετήσιο κόστος)
TCC	Total capital cost (συνολικό κόστος κεφαλαίου)
TFCC	Total fixed capital cost (συνολικό κόστος πάγιου κεφαλαίου)
TI	Tax income (φορολογητέο εισόδημα)
TIC	Total Capital cost of Installed Equipment (συνολικό κόστος εγκατεστημένου εξοπλισμού)
TPC	Total Purchased Cost (κόστος αγορασμένου εξοπλισμού)
VCP	Variable cost of production (μεταβλητό κόστος παραγωγής)
WC	Κεφάλαιο κίνησης (working capital)
WGS	Water gas shift (αντίδραση μετάθεσης υδραερίου)

## II. Ισοζύγια Μάζας

Πίνακας 10: Μαζικές ροές των κυριότερων ρευμάτων – Συμβατική CAMERE (Base Case)

Ρεύμα (kg/h)	1	2	3	4	5	6	7
CO <sub>2</sub>	20811.8		9398.6	3287.1	6104.5		55694.1
CO			14393.9	5037.8	9355.8		21248.6
H <sub>2</sub> O			6068.38	50.9	94.5		1992.7
CH <sub>3</sub> OH							15147.4
H <sub>2</sub>		2446.5	2728.0	954.8	1773.1	332.6	10613.0
<b>Σύνολο</b>	20811.8	2446.5	32588.8	9330.4	17327.9	332.6	104695
Ρεύμα (kg/h)	8	9	10	11	12 - Μεθανόλη	13	H <sub>2</sub> O out
CO <sub>2</sub>	1103.1	54052.2	516.5		19.1	497.3	7.0
CO	424.4	20796.3	11.1			11.1	0.3
H <sub>2</sub> O	1.5	71.4	1919.8	1900.0	19.4	0.3	5923.1
CH <sub>3</sub> OH	34.9	1713.2	13398.2	74.6	12690.3	633.3	
H <sub>2</sub>	212.3	10402.1	4.3			4.3	0.1
<b>Σύνολο</b>	1776.2	87053.2	15849.8	1974.6	12728.9	1146.3	5930.4



Πίνακας 11: Μαζικές ροές των κυριότερων ρευμάτων – Τροποποιημένη CAMERE (Thermal Case)

Ρεύμα (kg/h)	1	2	3	4	5	6
CO <sub>2</sub>		19012.2	1977.3	1976.9	20420.1	261.7
CO			10842.0	10841.9	17672.9	229.6
H <sub>2</sub> O			6973.2	79.0	679.2	0.2
CH <sub>3</sub> OH					14248.1	14.3
H <sub>2</sub>	2612.6		1832.2	1832.3	8225.4	106.9
<b>Σύνολο</b>	2612.6	19012.2	21624.8	14730.1	61245.6	612.7
Ρεύμα (kg/h)	7	8	9	10 - Μεθανόλη	11	H <sub>2</sub> O out
CO <sub>2</sub>	19868.6	289.4		29.8	259.5	0.4
CO	17430.8	12.2		0.1	12.2	0.1
H <sub>2</sub> O	16.7	662.2	653.6	8.6		6894.2
CH <sub>3</sub> OH	1084.7	13149.2	299.4	12696.2	153.5	
H <sub>2</sub>	8114.7	4.2			4.2	
<b>Σύνολο</b>	46515.5	14117.2	953.0	12734.7	429.5	6894.7

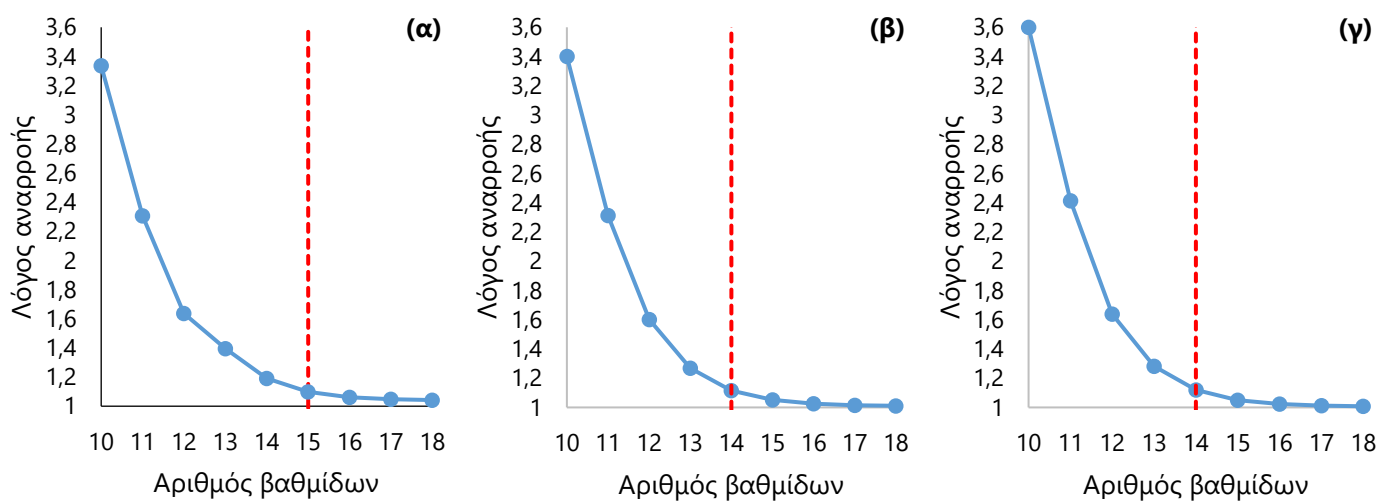
Πίνακας 12: Μαζικές ροές των κυριότερων ρευμάτων – Τροποποιημένη CAMERE (Non-thermal Case)

Ρεύμα (kg/h)	1	2	3	4	5	6
CO <sub>2</sub>		18844.9	2826.7	2824.4	25577.6	2826.7
CO			10194.9	10194.7	17207.3	10194.9
H <sub>2</sub> O			6557	54.1	969.5	6557.0
CH <sub>3</sub> OH					14134.7	
H <sub>2</sub>	2589.6		1855.9	1855.8	9143.1	1855.9
<b>Σύνολο</b>	2589.6	18844.9	21434.5	14929.0	67032.2	21434.5
Ρεύμα (kg/h)	7	8	9	10 - Μεθανόλη	11	H <sub>2</sub> O out
CO <sub>2</sub>	24927.9	320.5		30.9	289.6	2.4
CO	16971.8	10.7		0.1	10.6	0.2
H <sub>2</sub> O	25.3	944	931.0	12.9	0.1	6502.9
CH <sub>3</sub> OH	1158.7	12960.7	138.4	12657.5	164.8	
H <sub>2</sub>	9019.6	4.2			4.2	
<b>Σύνολο</b>	52103.2	14240.0	1069.4	12701.3	469.3	6505.6

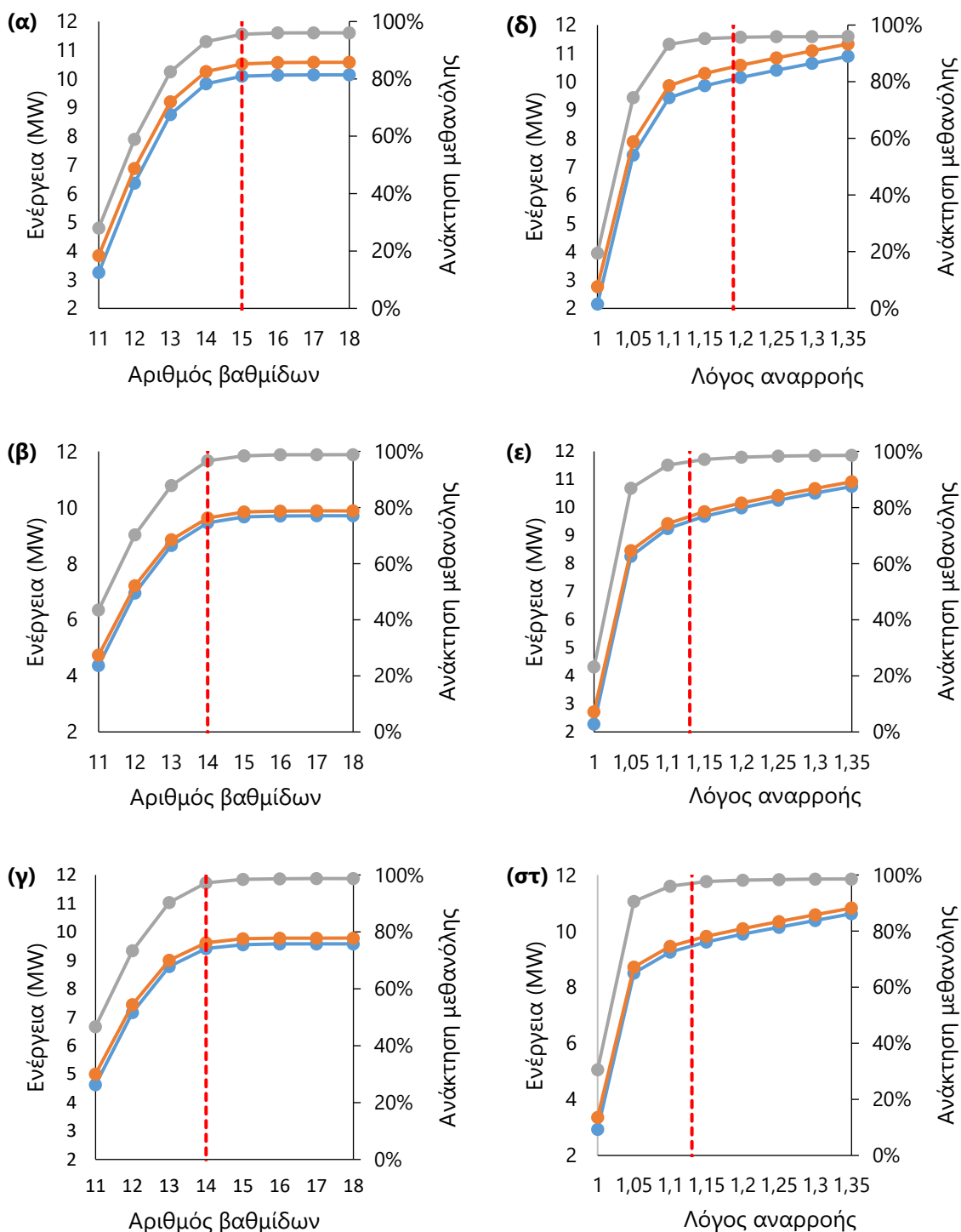
### III. Βελτιστοποίηση αποστακτικών στηλών

Πίνακας 13: Επιλεγμένα παράθυρα λειτουργίας αποστακτικών στηλών

	Συμβατική CAMERE – Base Case	Τροποποιημένη CAMERE – Thermal Case	Τροποποιημένη CAMERE – Non- thermal Case
Λόγος Αναρροής	1.19	1.13	1.13
Αριθμός θεωρητικών βαθμίδων	15	14	14
Στάδιο τροφοδοσίας	11	10	10
Λόγος αποστάγματος προς τροφοδοσία	0.837	0.895	0.874
Θερμότητα αναβραστήρα (MW)	10.6	9.8	9.8
Θερμότητα συμπυκνωτή (MW)	-10.1	-9.6	-9.6

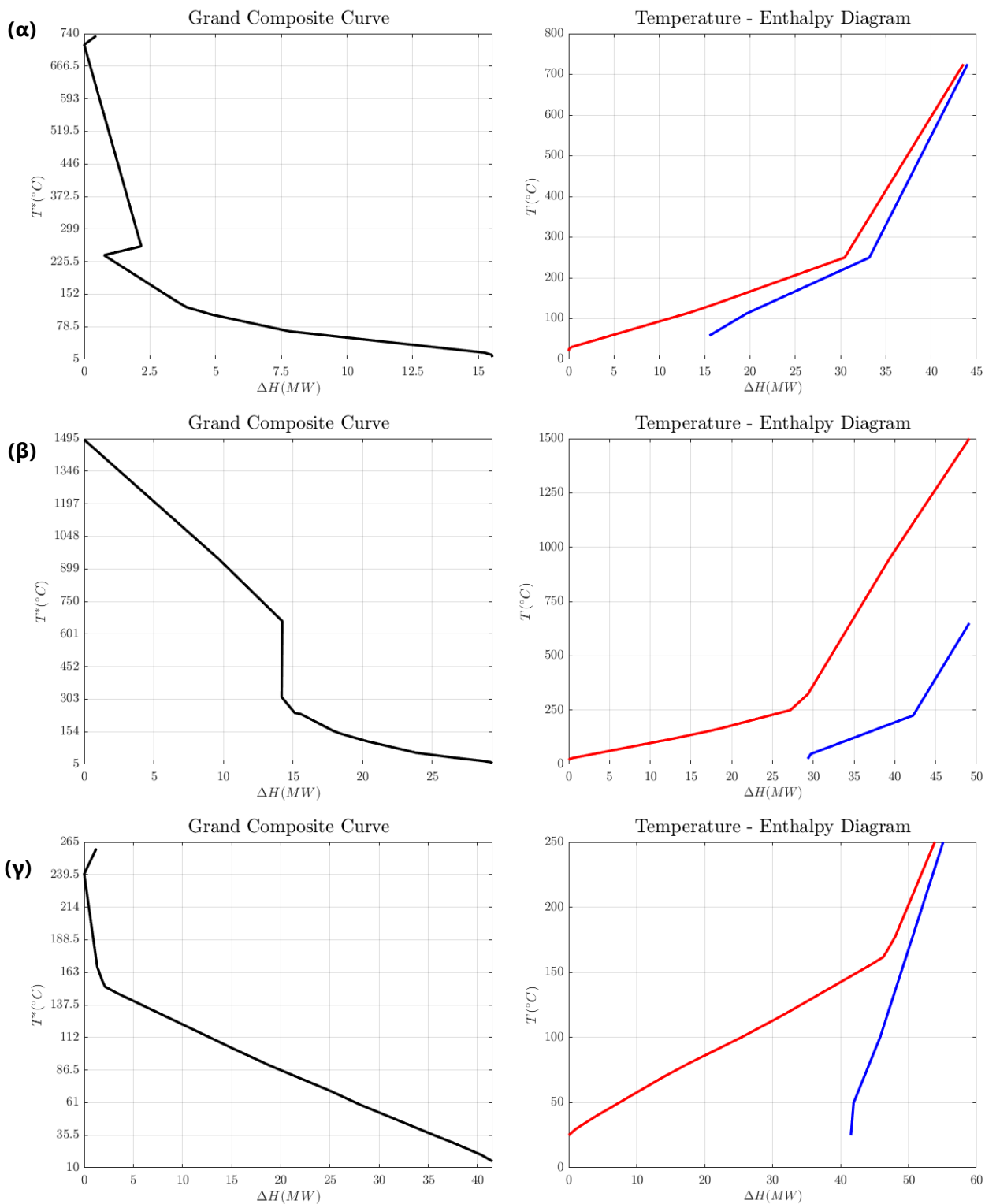


Σχήμα 21: Διαγράμματα απαιτούμενου αριθμού θεωρητικών βαθμίδων συναρτήσει του λόγου αναρροής για τις στήλες (α) T-101 (β) T-201 και (γ) T-301.



**Σχήμα 22:** Απαιτούμενη θερμότητα αναβραστήρα & συμπυκνωτή και ανάκτηση μεθανόλης συναρτήσει του αριθμού των θεωρητικών βαθμίδων (α-γ) και του λόγου αναρροής (δ-στ). Πιο συγκεκριμένα, τα σχήματα (α) και (δ) αφορούν τη στήλη T-101, τα (β) και (ε) τη στήλη T-201 και τα (γ) και (στ) τη στήλη T-301.

## IV. Ενεργειακή Ολοκλήρωση



Σχήμα 23: Μεγάλη σύνθετη καμπύλη και σύνθετες καμπύλες θερμών και ψυχρών ρευμάτων για: (α) την συμβατική CAMERE, (β, γ) την τροποποιημένη CAMERE με θερμικό και μη θερμικό πλάσμα αντίστοιχα [88]

## V. Δεδομένα και υποθέσεις εκτίμησης κόστους

**Πίνακας 14: Κατανομή κόστους.**

	Κόστος εξοπλισμού (TPC)
	Κόστος εγκατάστασης και ενίσχυσης εξοπλισμού (BMC)
Κόστος Κεφαλαίου (TCC)	Κόστη εκτός της εγκατάστασης (πχ. κτίρια)
	Έμμεσα κόστη (πχ. απρόβλεπτα)
	Κεφάλαιο Κίνησης (WC)
<b>CAPEX (€/ton/y)</b>	<b>TCC / ετήσια παραγωγή μεθανόλης</b>
Μεταβλητό κόστος παραγωγής (VCP)	Κόστος πρώτων υλών (RM)
	Βοηθητικές παροχές, καταλύτης
	Συντήρηση
Πάγιο κόστος παραγωγής (FCP)	Άμεση εργασία & επίβλεψη
	Απόσβεση εξοπλισμού
	Γενικά έξοδα (πχ. διοικητικά)
<b>OPEX ((€/y)</b>	<b>VCP + FCP</b>

**Πίνακας 15: Συντελεστές εγκατάστασης εξοπλισμού [66, 70].**

Στοιχείο εξοπλισμού	F <sub>BM</sub> (μέση τιμή)	Installation factor
Εναλλάκτης θερμότητας	3.29	3.3-4.5
Συμπιεστής	2.50	2.5-3.1
Δοχεία / Αντιδραστήρες	3.00	3.0-3.3 / 4.2-5.1
Στήλη απόσταξης	4.00	4.0

**Πίνακας 16: Δεδομένα και υποθέσεις για τον υπολογισμό του κόστους παραγωγής [65-72]**

Ετήσιες ώρες λειτουργίας	7920 h/y
Τοποθεσία / Έτος αναφοράς	Ολλανδία / 2022
Χρόνος ζωής εγκατάστασης	20 y
Δυναμικότητα σε μεθανόλη	100 kton/y
Ψυκτικό νερό (Cooling Water, 20°C-30°C)	0.015 \$/m <sup>3</sup>
HP ατμός ( $\Delta H_s=1688$ kJ/kg, 42 bar, >250 °C)	17.7 \$/GJ
LP ατμός ( $\Delta H_s=2080$ kJ/kg, 6 bar, 160 °C)	14.0 \$/GJ
Ηλεκτρική ενέργεια	110 €/MWh
Τιμή πώλησης μεθανόλης (2022)	570 €/ton
CO <sub>2</sub> (μονάδα δέσμευσης, MEA, 2022)	120 €/ton
H <sub>2</sub> από ηλεκτρόλυση νερού (2022)	6 €/kg
H <sub>2</sub> από SMR (2022)	3 €/kg
Απόδοση μετατροπής power-to-plasma & power-to-microwave	90%
Απόδοση συμπιεστών	85%
Μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας συμπιεστών	175 °C
Μέσος μισθός	60000 €/y
Αριθμός εργαζομένων	12
Επίβλεψη εργασίας	25% του κόστους εργασίας
Γενικά έξοδα	40% του κόστους εργασίας και επίβλεψης
Συντήρηση εξοπλισμού (Low risk technology - συμβατικό)	2% του TIC
Συντήρηση εξοπλισμού (High risk technology – πλάσμα)	6% του TIC
Ετήσια απόσβεση	5%
Επιτόκιο προεξόφλησης	7%
Επιτόκιο δανεισμού	7%
Φορολογία στα κέρδη	21%

Πίνακας 17: Δείκτες CΕΡCΙ για επικαιροποίηση του κόστους στο έτος αναφοράς 2022 [89]

Έτος	CΕΡCΙ	Έτος	CΕΡCΙ	Έτος	CΕΡCΙ
1957-1959	100.0	2005	468.2	2014	576.1
1979	238.7	2006	499.6	2015	556.8
1985	325.3	2007	525.4	2016	541.7
1990	357.6	2008	575.4	2017	567.5
2000	394.1	2009	521.9	2018	603.1
2001	394.3	2010	550.8	2019	607.5
2002	395.6	2011	585.7	2020	596.2
2003	402.0	2012	584.6	2021	708.8
2004	444.2	2013	567.3	<b>2022</b>	<b>816.0</b>