

ΛΑΖΑΡΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ

Μοντελοποίηση της παραγωγής
πράσινης Μεθανόλης από
διοξείδιο του άνθρακα και
υδρογόνο και τεχνοοικονομική
μελέτη

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



Τομέας Θερμότητας, Εργαστήριο Θερμικών Διεργασιών

Επιβλέπων: Δρ. Σωτήριος Καρέλλας, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2023

LAZARIS STYLIANOS

Green Methanol production
modelling from CO₂ and H₂ and
technoeconomic analysis



SCHOOL OF MECHANICAL ENGINEERING

Thermal Engineering Section, Laboratory of Thermal Processes

Supervisor: Dr.-Ing. Sotirios Karellas, NTUA Professor

Athens, September 2023

--- κενή σελίδα ---

Υπεύθυνη δήλωση για λογοκλοπή και για κλοπή πνευματικής ιδιοκτησίας:

Έχω διαβάσει και κατανοήσει τους κανόνες για τη λογοκλοπή και τον τρόπο σωστής αναφοράς των πηγών που περιέχονται στον οδηγό συγγραφής Διπλωματικών Εργασιών. Δηλώνω ότι, από όσα γνωρίζω, το περιεχόμενο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι προϊόν δικής μου εργασίας και υπάρχουν αναφορές σε όλες τις πηγές που χρησιμοποίησα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτή τη Διπλωματική εργασία είναι του συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών ή του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Όνοματεπώνυμο

ΛΑΖΑΡΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ

Ευχαριστίες

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον καθηγητή και διευθυντή του εργαστηρίου Θερμικών Διεργασιών Σωτήριο Καρέλλα που μου πρόσφερε την ευκαιρία να πραγματοποιήσω διπλωματική εργασία σε ένα τόσο σύγχρονο και ενδιαφέρον θέμα πάνω στον τομέα της αποθήκευσης και μετατροπής της ανανεώσιμης ενέργειας σε άλλη μορφή ενέργειας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την ερευνήτρια του Εργαστηρίου Θερμικών Εγκαταστάσεων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου Δρ. Βασιλική Κοντού, που μου παρείχε σημαντική βοήθεια και υποστήριξη κατά τη διάρκεια της ενασχόλησής μου με την εργασία, παρά το συνεχώς επιβαρυνόμενο πρόγραμμα της. Η ανταλλαγή απόψεων πάνω στο θέμα και η παροχή βοήθειας σε απαιτητικά τεχνικά ζητήματα ήταν καθοριστικά για την ολοκλήρωση του διπλώματός μου.

Τέλος, δε θα μπορούσα να παραλείψω την οικογένειά μου, που ήταν εκεί για μένα στήριγμα όλα αυτά τα χρόνια και όλους τους δικούς μου ανθρώπους για την υποστήριξη, την έμπνευση και τις υπέροχες στιγμές που ζήσαμε μαζί σε αυτή τη πενταετή πορεία.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	5
Περίληψη	7
Abstract	8
1. Εισαγωγή	9
1.1 Τρέχουσα ενεργειακή κατάσταση	9
1.2 Πολιτικές μείωσης των εκπομπών	11
1.3 Τεχνολογίες αποθήκευσης ενέργειας προς απανθρακοποίηση.....	13
1.3.1 Τεχνολογία μετατροπής ενέργειας σε Υδρογόνο (Power to H ₂).....	15
2. Θεωρητικό μέρος.....	17
2.1 Η μεθανόλη και οι εφαρμογές της.....	17
2.2 Η μεθανόλη ως καύσιμο.....	20
2.3 Παραγωγή της μεθανόλης.....	25
2.4 Σύγχρονα προγράμματα παραγωγής πράσινης μεθανόλης.....	29
3. Προσομοίωση της Παραγωγής Μεθανόλης.....	32
3.1 Εισαγωγή	32
3.2 Μονάδα Ηλεκτρόλυσης.....	33
3.3 Μονάδα Δέσμευσης CO ₂	34
3.4 Προσομοίωση της Σύνθεσης Μεθανόλης και περιγραφή του μοντέλου	35
3.5 Βελτιστοποίηση της συμπίεσης CO ₂ ενδιάμεσης ψύξης	37
3.6 Αντίδραση και Χημική Κινητική.....	40
3.6.1 Ανάλυση ευαισθησίας σε πίεση και θερμοκρασία αδιαβατικού αντιδραστήρα 43	
3.6.2 Ανάλυση ευαισθησίας σε πίεση και θερμοκρασία αντιδραστήρα με σταθερή θερμοκρασία ψυκτικού υγρού.....	50
3.6.3 Συγκριτικά αποτελέσματα για τους δύο τύπους αντιδραστήρα.	56
3.7 Μοντέλο απόσταξης της Μεθανόλης.....	57
4. Τεχνοοικονομική ανάλυση	61
4.1 Οικονομική ανάλυση	61
4.2 Οικονομική ανάλυση ευαισθησίας	70
5. Συμπεράσματα και προτάσεις εργασίας για το μέλλον	76
5.1 Συμπεράσματα	76
5.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	77
Κατάλογος Διαγραμμάτων.....	78
Κατάλογος Πινάκων	79
Κατάλογος Σχημάτων	81
Κατάλογος Εικόνων.....	82
Κατάλογος Αναφορών.....	83

Περίληψη

Προκειμένου η Ευρώπη να γίνει η πρώτη κλιματικά ουδέτερη ήπειρος έως το 2050, η απαλλαγή του ενεργειακού τομέα από τις ανθρακούχες εκπομπές είναι ζωτικής σημασίας. Ο στόχος μιας οικονομίας με μηδενικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου βρίσκεται στο επίκεντρο της Ευρωπαϊκής Πράσινης Συμφωνίας (European Green Deal) και συμβαδίζει με τις διεθνείς κλιματικές δεσμεύσεις της Συμφωνίας του Παρισιού (Paris Agreement). Ταυτόχρονα όμως αποτελεί μια επείγουσα πρόκληση και ευκαιρία για ένα καλύτερο μέλλον για την κοινωνία. Η παραγωγή και η χρήση ενέργειας αντιπροσωπεύουν περισσότερα από τα τρία τέταρτα των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης και το μεγαλύτερο μέρος του ενεργειακού συστήματος της εξακολουθεί να βασίζεται στην καύση ορυκτών καυσίμων. Πρέπει λοιπόν να πρωτοστατήσει, επενδύοντας σε νέες ρεαλιστικές τεχνολογικές λύσεις κλιματικά ουδέτερες, και αξιοποιώντας τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Μία τέτοια εναλλακτική λύση αποτελεί η τεχνολογία μετατροπής ανανεώσιμης ηλεκτρικής ενέργειας σε καύσιμο (Power to Fuel Technology). Το υδρογόνο, η αμμωνία και η μεθανόλη είναι μερικά από τα εναλλακτικά καύσιμα που θα πρωτοστατήσουν στην προσπάθεια απανθρακοποίησης του ενεργειακού τομέα.

Η εργασία αυτή πραγματεύεται μια ανερχόμενη τεχνολογία παραγωγής πράσινης μεθανόλης μέσω καταλυτικής υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα. Το υδρογόνο προέρχεται από ηλεκτρόλυση με βάση κάποια ανανεώσιμη ηλεκτρική ενέργεια, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα δεσμεύεται μέσω της τεχνολογίας Carbon Capture από πηγή καυσαερίων. Στην παρούσα μελέτη, το H₂ και το CO₂ θεωρούνται πρώτες ύλες, από τις οποίες θα παραχθεί η μεθανόλη με ανανεώσιμο τρόπο.

Πιο συγκεκριμένα, κατασκευάζεται στο εμπορικό πρόγραμμα AspenPlus μοντέλο που προσομοιώνει την παραγωγή της μεθανόλης καθαρότητας 99,9%. Μελετάται αναλυτικά και βελτιστοποιείται το σύστημα συμπίεσης των πρώτων υλών, καθώς όπως αποδείχθηκε αποτελεί σημαντική δαπάνη για την δημιουργία της εγκατάστασης. Έπειτα δοκιμάζονται δύο διαφορετικοί τύποι αντιδραστήρα, ένας αδιαβατικός και ένας με ψυκτικό ρεύμα σταθερής θερμοκρασίας. Αναλύονται εκτενώς σχετικά με τις βέλτιστες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας της αντίδρασης παραγωγής και συγκρίνονται όσον αφορά την ποσότητα παραγωγής της μεθανόλης, την απόδοση μετατροπής του CO₂ και την συνολική απόδοση του συστήματος.

Τέλος εκτελείται τεχνοοικονομική ανάλυση με τη βοήθεια του εργαλείου του AspenPlus, APEA, υπολογίζονται αναλυτικά οι κεφαλαιουχικές δαπάνες καθώς και τα ετήσια κόστη λειτουργίας και εκτιμάται η οικονομική βιωσιμότητα της μονάδας που κατασκευάστηκε. Η ανάλυση επιβεβαιώνει ότι η τεχνολογία αυτή εξακολουθεί να μην είναι ανταγωνιστική από οικονομική άποψη, αφού εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την πολύ υψηλή τιμή του υδρογόνου σήμερα. Βέβαια η μεταβλητότητα των τιμών των πρώτων υλών και οι νέες στρατηγικές πολιτικές στη διεθνή αγορά μπορούν να τη θέσουν μια απόλυτα ανταγωνιστική τεχνολογία, αξιοποιήσιμη από φορείς όπως η ναυτιλία, η βαριά βιομηχανία κ.ά.

Abstract

For Europe to become the first climate-neutral continent by 2050, decarbonising the energy sector is crucial. The goal of an economy with zero greenhouse gas emissions is at the heart of the European Green Deal and is in line with the international climate commitments of the Paris Agreement. But at the same time, it is an urgent challenge and opportunity for a better future for society. Energy production and use account for more than three quarters of the European Union's greenhouse gas emissions, and most of its energy system is still based on fossil fuels. EU must therefore take the lead, investing in new realistic climate-neutral technological solutions, and exploiting renewable energy sources. One such alternative solution is the technology of converting renewable electrical energy into fuel (Power to Fuel Technology). Hydrogen, ammonia and methanol are some of the alternative fuels that will lead the effort to decarbonize the energy sector.

This paper deals with an emerging technology of producing green methanol through catalytic hydrogenation of carbon dioxide. Hydrogen comes from electrolysis based on renewable electricity, while carbon dioxide is captured through Carbon Capture Technology from an exhaust gas source. In the present study, H₂ and CO₂ are considered as raw materials, from which methanol will be produced in a renewable way.

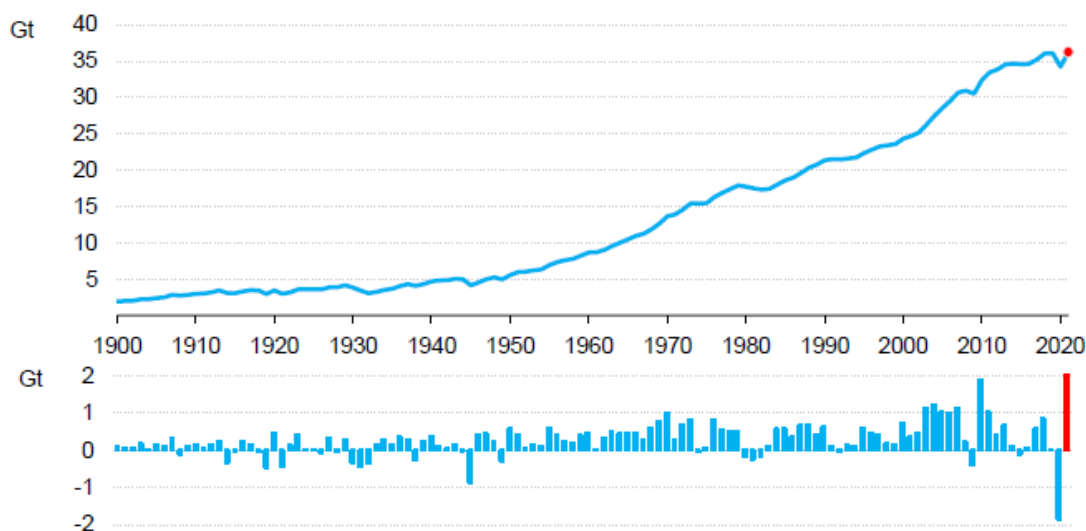
More specifically, a model is built in the AspenPlus commercial program that simulates the production of 99.9% pure methanol. The compression system of the raw materials is studied in detail and optimized, as it turned out to be a significant expense for the establishment of the facility. Two different reactor types are then tested, one adiabatic and one with a constant temperature coolant stream. They are extensively analyzed on the optimum pressure and temperature conditions of the production reaction and compared in terms of methanol production amount, CO₂ conversion efficiency and overall system efficiency.

Finally, a techno-economic analysis is performed with the help of the AspenPlus tool, APEA. The capital costs as well as the annual operating costs are calculated in detail and the economic viability of the unit constructed is assessed. The analysis confirms that this technology is still not competitive from an economic point of view since it depends to a significant extent on the very high price of hydrogen today. Of course, the volatility of the prices of raw materials and the new strategic policies in the international market can make it a completely competitive technology, usable by entities such as shipping, heavy industry, etc.

1. Εισαγωγή

1.1 Τρέχουσα ενεργειακή κατάσταση

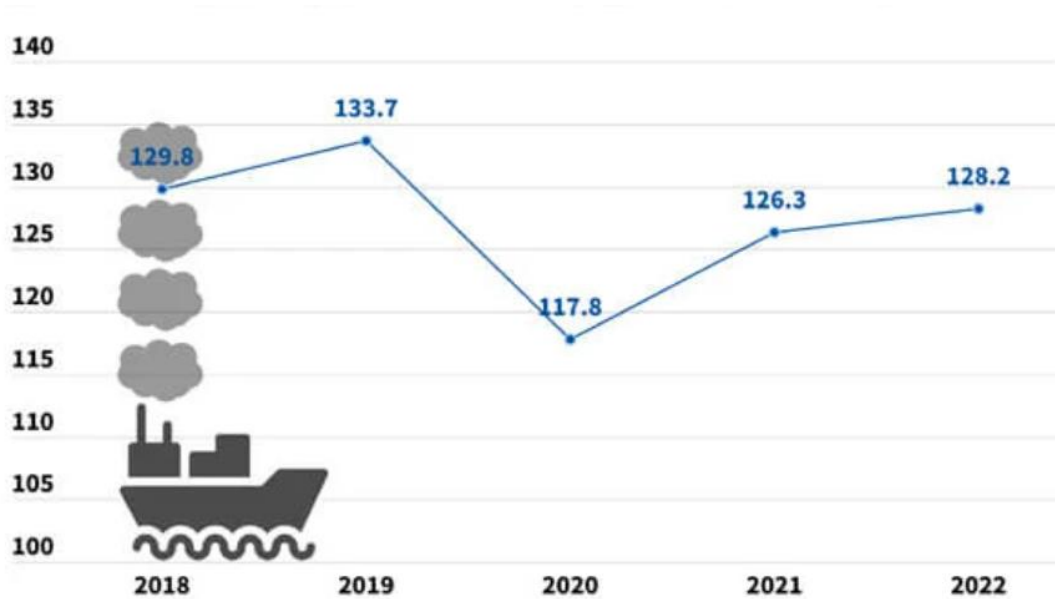
Ο παγκόσμιος ενεργειακός τομέας βρίσκεται στο ενδιάμεσο ριζικών μεταρρυθμίσεων, οι οποίες τείνουν να τον μετατρέψουν μέσα στις επόμενες δεκαετίες από έναν που βασίζεται κατά κύριο λόγο στα ορυκτά καύσιμα, σε έναν που απαρτίζεται όλο και περισσότερο από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και νέες τεχνολογίες πράσινης ενέργειας (IEA, 2023). Σύμφωνα με το Παρατηρητήριο «Mauna Loa» στη Χαβάη, η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στην ατμόσφαιρα το 2022 έχει υπερβεί τα 415 ppm, γεγονός που αντικατοπτρίζει αύξηση περίπου 14% σε λιγότερο από 25 χρόνια συγκριτικά με τα επίπεδα το 1997 (Liu et al., 2023a). Πιο συγκεκριμένα στην μετά Covid-19 εποχή, λόγω σημαντικής αύξησης της ζήτησης ενέργειας, η παγκόσμια οικονομία ξεκινά να βασίζεται και πάλι σε μεγάλο βαθμό στην καύση άνθρακα πράγμα που σηματοδοτεί την περεταίρω αύξηση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Στατιστικές μελέτες φανερώνουν πως οι παγκόσμιες εκπομπές CO₂ που σχετίζονται με την κατανάλωση ενέργειας και τις βαριές βιομηχανίες αυξήθηκαν κατά 6% το 2021 και αναμένονται να εκτοξευθούν, καθώς η χρήση του άνθρακα εντάθηκε λόγω της ανόδου των τιμών του φυσικού αερίου σε Ευρώπη και ΗΠΑ (Energy Agency, 2021).



Διάγραμμα 1. Συνολικές εκπομπές CO₂ από καταναλώσεις ενέργειας και βιομηχανικές διεργασίες και η ετήσια μεταβολή τους (Energy Agency, 2021).

Σε μια άλλη κατεύθυνση, τη στιγμή που οι θαλάσσιες μεταφορές διαδραματίζουν ουσιαστικό ρόλο στην οικονομία της ΕΕ και είναι ένας από τους πιο ενεργειακά αποδοτικούς τρόπους μεταφοράς αγαθών, είναι επίσης μια μεγάλη και αυξανόμενη πηγή εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Το 2022, οι παγκόσμιες εκπομπές από τη ναυτιλία

αντιπροσώπευαν κάτι λιγότερο από χίλιους εκατομμύρια τόνους CO₂ και ήταν υπεύθυνες για περίπου το 2,9% των παγκόσμιων εκπομπών που προκαλούνται από ανθρώπινες δραστηριότητες. Ανησυχητικό είναι το γεγονός ότι προβλέπεται αύξηση των εκπομπών κατά 130% συγκριτικά με τα επίπεδα του 2008 μέχρι το 2050, υπονομεύοντας τους στόχους της Συμφωνίας του Παρισιού. Στα επίπεδα της ΕΕ, οι θαλάσσιες μεταφορές αντιπροσωπεύουν το 3-4% των συνολικών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, πάνω από 124 εκατομμύρια τόνους CO₂ το 2021 (European Commission, 2023).



Διάγραμμα 2. Εκπομπές CO₂ (Mt) από τις θαλάσσιες μεταφορές στην Ευρώπη (MRV, 2022).

Τα παραπάνω αποτελούν σοβαρή απειλή για το παγκόσμιο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία από εκπομπές αερίων θερμοκηπίου που σχετίζονται με τη ναυτιλία, οξείδια του θείου (SO_x), οξείδια του αζώτου (NO_x) και σωματίδια (PM).

Δεδομένου του τρέχοντος ρυθμού αύξησης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, ενδέχεται να διαταραχτεί η δυναμική ισορροπία του κύκλου του άνθρακα προκαλώντας βέβαια μη αναστρέψιμες κλιματικές αλλαγές (F. Wang et al., 2021). Η ανθρώπινη δραστηριότητα υπολογίζεται ότι έχει προκαλέσει υπερθέρμανση του πλανήτη ως και 1,5°C σε σχέση με τις προ-βιομηχανικές εποχές και πιθανόν να φτάσει ακόμη και τους 2°C από το 2030 ως το 2052, γεγονός που αποτελεί παγκόσμιο κίνδυνο και μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις που έχει να αντιμετωπίσει η ανθρωπότητα (IPCC, 2022).

Προκειμένου να μειωθούν, ακόμη και να αποφευχθούν οι τρομακτικές συνέπειες της παρελάνουσας κλιματικής αλλαγής, απαιτείται ραγδαίος και αποτελεσματικός περιορισμός των εκπομπών άνθρακα στο παγκόσμιο ενεργειακό σύστημα. Η επίτευξη και

η διατήρηση μηδενικών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου καθίσταται προτακτικός στόχος, ώστε να υποκύψει το φαινόμενο της υπερθέρμανσης του πλανήτη σε βάθος δεκαετιών (IPCC, 2022).

1.2 Πολιτικές μείωσης των εκπομπών

Κάτω από τις εν λόγω συνθήκες, αρκετές διαπραγματεύσεις και ενέργειες έχουν πραγματοποιηθεί από τη διεθνή κοινότητα, ώστε να περιοριστεί η κλιματική αλλαγή. Η υιοθέτηση και η υπογραφή σειράς διεθνών συνθηκών όπως το Πρωτόκολλο του Κιότο (Kyoto Protocol) και η Συμφωνία του Παρισιού το 2015 (Paris Agreement 2015) έχουν συνεισφέρει σε πραγματική πρόοδο όσον αφορά τις διεθνείς δεσμεύσεις για τον μετριασμό της κλιματικής αλλαγής (Liu et al., 2023b).

Εν συντομία, το Πρωτόκολλο του Κιότο, το οποίο υιοθετήθηκε το 1997 και υπογράφηκε το 2005 από 192 χώρες μέλη, αποτελεί μια διεθνή συνθήκη θέτοντας σε λειτουργία τη Σύμβαση-Πλαίσιο των Ηνωμένων Εθνών για την κλιματική αλλαγή. Σύμφωνα με αυτό, οι βιομηχανικές χώρες και οι οικονομίες τους δεσμεύονται να περιορίσουν και να μειώσουν τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου ακολουθώντας αυστηρά συμφωνημένους στόχους (UNITED NATIONS, 1998). Τόσο η Σύμβαση όσο και το Πρωτόκολλο της δημιούργησαν ένα πλαίσιο για την εφαρμογή μιας σειράς εθνικών πολιτικών μείωσης των εκπομπών αυτών καθώς ταυτόχρονα ενθάρρυναν τη δημιουργία νέων θεσμικών μηχανισμών που θα αποτελούσαν σκαλοπάτι για μελλοντικές προσπάθειες μετριασμού της κλιματικής αλλαγής (Ki-moon, n.d.).

Η Συμφωνία του Παρισιού (United Nations, 2016) αποτέλεσε διεθνή συμφωνία ορόσημο που εγκρίθηκε το 2015 και όρισε σαν στόχο τον περιορισμό της υπερθέρμανσης του πλανήτη κάτω από τους 2°C φτάνοντας ακόμη και τους 1,5°C πάνω συγκριτικά με τα προβιομηχανικά επίπεδα. Για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος, οι εκπομπές θα πρέπει να περιοριστούν τουλάχιστον κατά 45% μέχρι το 2030, ακόμη και να μηδενιστούν ως το 2050. Οι χώρες-μέλη της συμφωνίας αυτής υποχρεούνται να εφαρμόζουν εσωτερικά μέτρα μετριασμού των εκπομπών και να αναφέρουν τακτικά τις ενέργειες τους και τη πρόοδο τους όσον αφορά τα μακροπρόθεσμα σχέδια και την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής. Ωστόσο συγκριτικά με τις τρέχουσες πολιτικές που υφίστανται, μια μέση υπερθέρμανση της τάξεως των 2,6-3,1°C είναι πολύ πιθανόν να σημειωθεί ως το 2100 ακόμη και αν όλα τα μέλη εκπληρώσουν και ικανοποιήσουν τις δεσμεύσεις τους για τον μετριασμό της κλιματικής αλλαγής (Joeri et al., 2016).

Επομένως, πρέπει να τεθούν μακροπρόθεσμα πιο αυστηρά μέτρα. Σύμφωνα με τη Διακυβερνητική Επιτροπή για την Κλιματική Αλλαγή (IPCC) η επίτευξη του στόχου των 1,5°C απαιτεί την υλοποίηση παγκοσμίως μηδενικών εκπομπών CO₂ ως το 2050. Το ουδέτερο ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα, όπως είναι ευρέως διαδεδομένο, αναφέρεται στην ισορροπία μεταξύ των εκπομπών CO₂ που παράγονται και των εκπομπών CO₂ που αφαιρούνται από την ατμόσφαιρα. Σήμερα, συνολικά 195 μέλη έχουν εντάξει στη

λειτουργία τους τη Συμφωνία του Παρισιού. Χώρες όπως το Ηνωμένο Βασίλειο, η Γερμανία, ο Καναδάς, η Γαλλία, η Νότια Αφρική, η Νότια Κορέα, και η Δανία έχουν δεσμευτεί να επιτύχουν ουδέτερο ισοζύγιο άνθρακα έως το 2050, η Ισλανδία και η Σουηδία έως 2040 και 2045, αντίστοιχα, η Κίνα έως το 2060, η Ινδία έως το 2070 και περισσότερες χώρες αναμένονται να δεσμευτούν στο μέλλον (Wu et al., 2022). Τον Δεκέμβριο του 2019, η Ευρωπαϊκή Ένωση ανακοινώνει μία νέα πολιτική μετριασμού της κλιματικής αλλαγής με όνομα «Πράσινη Ευρωπαϊκή Συμφωνία», στοχεύοντας την επίτευξη μηδενικών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, οικονομική ανάπτυξη αποσυνδεδεμένη από τη κατανάλωση πόρων και βιώσιμα σχέδια εξέλιξης (UNIDO, 2020).

Αντίστοιχα η Ευρωπαϊκή Ένωση το 2020 ανακοίνωσε τη στρατηγική της για το υδρογόνο και ακολούθως προχώρησε στην ίδρυση του “Clean Hydrogen Partnership” μια μοναδική σύμπραξη δημόσιου-ιδιωτικού τομέα που υποστηρίζει δραστηριότητες έρευνας και καινοτομίας στις τεχνολογίες υδρογόνου στην Ευρώπη. Η στρατηγική της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την ανεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα τεκμηριώνεται και στο πιο πρόσφατο σχέδιο “REPowerEU” του 2022 όπου επισημαίνεται η ανάγκη επιτάχυνσης των έργων που κάνουν χρήση υδρογόνου και τίθενται στόχοι εγχώριας παραγωγής 10 εκατομμύρια τόνων ανανεώσιμου υδρογόνου και εισαγωγών 10 εκατομμύρια τόνων ανανεώσιμου υδρογόνου έως το 2030 (European Commission, 2022).

Μια αρκετά αποτελεσματική λύση για τον μετριασμό των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου από τις θαλάσσιες μεταφορές δόθηκε κατά τη διάρκεια της πανδημίας Covid-19, μειώνοντας δραστικά τις συνολικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και ιδιαίτερα τα σωματίδια, ως και 38%, όπως αποδεικνύεται στο Διάγραμμα 2. Εκπομπές CO₂ (Mt) από τις θαλάσσιες μεταφορές στην Ευρώπη (Le et al., 2020). Φυσικά όμως το γεγονός αυτό δεν αποτελεί μακροπρόθεσμη λύση. Για αυτό και ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (International Maritime Organization - IMO) σε συνδυασμό με ολόκληρη τη βιομηχανία της ναυτιλίας διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στην μείωση των εν λόγω εκπομπών. Ο IMO έχει εισαγάγει και έχει προτείνει αυστηρούς κανονισμούς τόσο στους πλοιοκτήτες όσο και στις διαχειρίστριες εταιρίες στον τομέα της ναυτιλίας ώστε να αντιμετωπίσει τα ζητήματα της κλιματικής αλλαγής. Έχει θέσει ως στόχο τη μείωση των εκπομπών CO₂ κατά 40% ως το 2030 και συνολικά τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά 50% ως το 2050, συγκριτικά με τα επίπεδα του 2008 (International Council on Clean Transportation, 2020). Υπολογίζεται ακόμα ότι τουλάχιστον το 70% των δεδομένων ναυτικών καυσίμων πρέπει να τροποποιηθούν, ώστε να ικανοποιήσουν τους παραπάνω κανονισμούς. Συνδυάζοντας ενεργειακή αποδοτικότητα και καύσιμα χαμηλής ή μηδενικής ποσότητας άνθρακα, επιτυγχάνεται σε μεγάλο βαθμό η απανθρακοποίηση της ναυτιλίας και κατ' επέκτασιν μηδενικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου.

Ο νορβηγικός νηογνώμονας DNV έχει προβλέψει για το 2050 το πώς θα διανεμηθούν οι πηγές ενέργειας και πόσο μεγάλη εξοικονόμηση μπορεί να επιτευχθεί με νέες τεχνολογίες (DNV, 2022). Μερικές από τις τεχνικές και λειτουργικές λύσεις που έχουν επισημανθεί στη βιβλιογραφία αναγράφονται παρακάτω (Zhu et al., 2018):

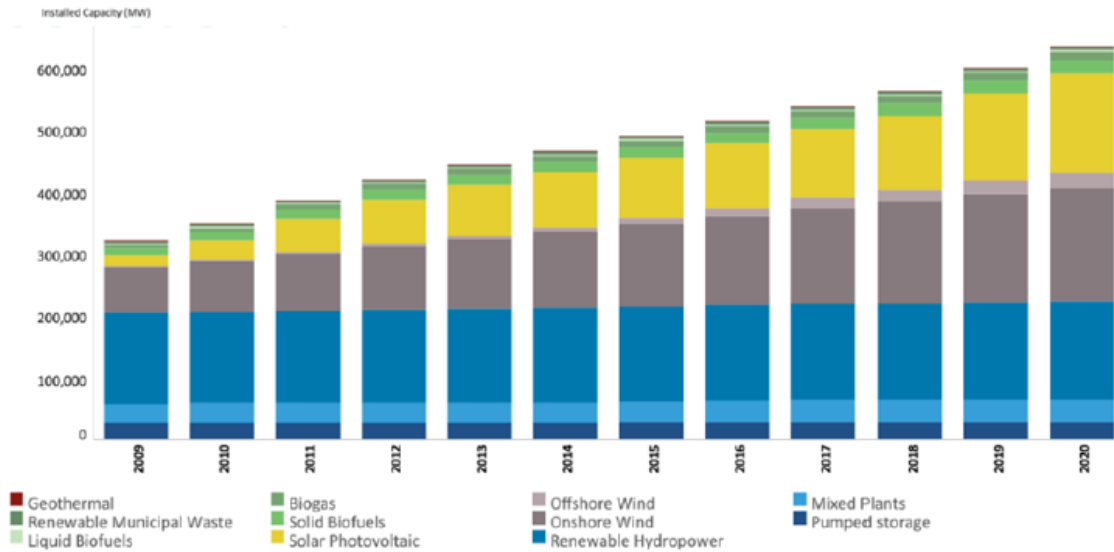
- Συστήματα ανάκτησης απορριπτόμενης θερμότητας των καυσαερίων
- Βελτιωμένος σχεδιασμός και βέλτιστη απόδοση του κύτους των καραβιών
- Εγκατάσταση ή προσαρμογή πιο ενεργειακά αποδοτικών μηχανών
- Μείωση της ταχύτητας του καραβιού
- Χρήση εναλλακτικών καυσίμων
- Συστήματα δέσμησης CO₂

1.3 Τεχνολογίες αποθήκευσης ενέργειας προς απανθρακοποίηση

Ο ουσιαστικός μετασχηματισμός του ενεργειακού συστήματος με την εφαρμογή δράσεων απαλλαγής από τις ανθρακούχες εκπομπές αποτελεί αναγκαιότητα για την εκπλήρωση του στόχου της ΕΕ να καταστεί μια οικονομία ουδέτερη ως προς τις ανθρακούχες εκπομπές μέχρι το 2050. Οι βαριές βιομηχανίες και ο τομέας της ενέργειας βρίσκονται στην πρώτη γραμμή αυτού του μακροπρόθεσμου οράματος. Οι συγκεκριμένοι τομείς χαρακτηρίζονται από υψηλή ενεργειακή ένταση και ευθύνονται για μεγάλο μερίδιο των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου που παράγονται κυρίως λόγω της καύσης καυσίμων, της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και των εκπομπών από διεργασίες. Για όλους αυτούς τους τομείς μπορούν να εφαρμοστούν διάφορες δράσεις απαλλαγής από τον άνθρακα, όπως η δέσμηση, αξιοποίηση και αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα (CCUS), η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αντί των ορυκτών καυσίμων και η αύξηση των ουδέτερων από άνθρακα καυσίμων στο μείγμα καυσίμων (Ζενέλη, 2023).

Στα πλαίσια των βιώσιμων αναπτυσσόμενων τεχνολογιών με στόχο τον μετριασμό των εκπομπών CO₂, η τεχνολογία δέσμησης και αποθήκευσης του CO₂ πρωταγωνιστεί. Σε ενεργοβόρες βιομηχανίες δεσμεύονται και αποθηκεύονται προσωρινά οι ανεπιθύμητες εκπομπές, καθώς μπορούν ακόμη και να χρησιμοποιηθούν περεταίρω. Το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα κυρίως στην διεργασία ενισχυμένης ανάκτησης πετρελαίου (EOR), που επιτρέπει την εξόρυξη του αργού πετρελαίου. Ακόμη μπορεί να μετατραπεί σε καύσιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, και να συνεισφέρει στην δημιουργία χρήσιμων ανθρακούχων ενώσεων, χημικών, φαρμακευτικών ουσιών ενισχύοντας την παραγωγή αρκετών εμπορευμάτων (Al-Mamoori et al., 2017).

Σημείο κλειδί για τη μετάβαση στην καθαρή ενέργεια έχει αποτελέσει τα τελευταία χρόνια η υιοθέτηση των ΑΠΕ. Ο τομέας της ηλεκτρικής ενέργειας είναι ο πρωτοπόρος των ΑΠΕ, με το 22 % της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στην Ευρώπη να βασίζεται σε ΑΠΕ το 2021 (IEA, 2022). Μεταξύ των σημαντικών εναλλακτικών λύσεων ΑΠΕ, η ηλιακή και η αιολική ενέργεια είναι μία από τις λίγες τεχνολογίες χαμηλών εκπομπών άνθρακα που μπορούν να αναπτυχθούν σε μεγάλη κλίμακα, παρουσιάζοντας, ως εκ τούτου, υψηλό δυναμικό για την κάλυψη των παγκόσμιων ενεργειακών απαιτήσεων (Council, 2016).



Διάγραμμα 3. Εγκατεστημένη ισχύς από ΑΠΕ στην Ευρώπη (IRENA, 2020).

Ωστόσο, η ηλεκτρική ενέργεια αντιπροσωπεύει μόνο το ένα πέμπτο της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας και ο ρόλος των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και σε άλλους τομείς παραμένει κρίσιμος για την ενεργειακή μετάβαση. Οι περισσότερες μορφές ΑΠΕ πρέπει να μετατρέπονται σε ηλεκτρική ενέργεια και να καταναλώνονται άμεσα. Αυτό κάνει την τρέχουσα οικονομία να εξακολουθεί να εξαρτάται από τα ορυκτά καύσιμα. Ο κυμαινόμενος χαρακτήρας των φυσικών πόρων και το μεταβλητό δυναμικό τους θέτει προβληματισμούς στα συμβατικά συστήματα παραγωγής ενέργειας. Λαμβάνοντας υπόψη αυτή τη μεταβλητότητα και το ανεξέλεγκτο της υπόθεσης, τίθεται απαραίτητο να υπάρχουν αξιόπιστοι και εναλλακτικοί τρόποι αποθήκευσης της ενέργειας ώστε η διείσδυση των ΑΠΕ να μεγιστοποιείται χωρίς να δημιουργείται πρόβλημα στο δίκτυο (Cole & Frazier, 2018).

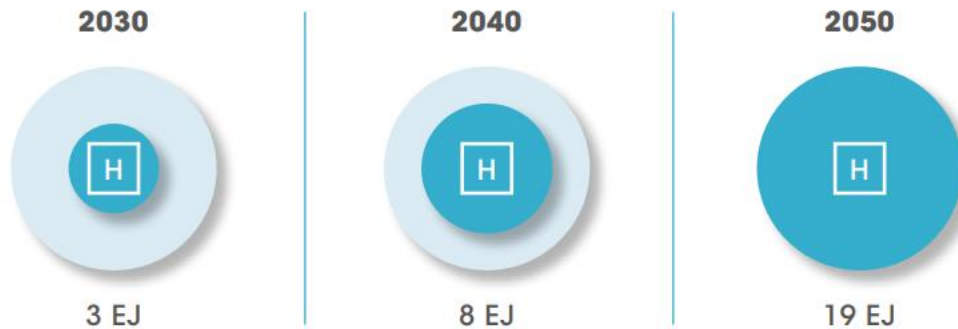
Η αποθήκευση ενέργειας είναι απαραίτητη για τη βελτιστοποίηση της χρήσης των ΑΠΕ στο σημερινό ενεργειακό σύστημα. Πολλές διαφορετικές λύσεις αποθήκευσης ενέργειας βρίσκονται επί του παρόντος υπό ανάπτυξη και καλύπτουν όλα τα είδη τεχνολογικών επιλογών (ηλεκτροχημικές, μηχανικές, ηλεκτρικές, χημικές και θερμικές). Οι τυχόν αναντιστοιχίες μεταξύ προσφοράς και της ζήτησης της ενέργειας μπορούν να καλυφθούν μέσω των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας, ενισχύοντας ακόμη περισσότερο τη διείσδυση των ΑΠΕ και καλύπτοντας τυχόν μεταβλητότητες στην απόδοση λειτουργίας τους. Παράλληλα μπορεί να ενισχύσει τα αποκεντρωμένα συστήματα ηλεκτρικής ενέργειας προσδίδοντας ασφάλεια και αυτονομία (W. Wang et al., 2022).

Μία σημαντική και πολλά υποσχόμενη τεχνολογία αποθήκευσης ενέργειας βασίζεται στη διαδικασία μετατροπής ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική ενέργεια, όπου η τελευταία μπορεί να αποθηκευτεί βραχυπρόθεσμα ή μακροπρόθεσμα και να αξιοποιηθεί σε πολλούς ενεργειακούς τομείς. Αυτή η τεχνολογία ονομάζεται « Power to Fuel Technology», δηλαδή μετατροπή ηλεκτρικής ενέργειας σε καύσιμο. Η μετατροπή ηλεκτρικής ενέργειας σε πιο

βολικές μορφές ενεργειακού περιεχομένου π.χ. καύσιμα, αναπαριστά μία μέθοδο αύξησης της απόδοσης μεγάλου μεγέθους σταθμών ηλεκτροπαραγωγής και εναλλακτική λύση για λειτουργία τους σε μερικά φορτία (Bellotti et al., 2019).

1.3.1 Τεχνολογία μετατροπής ενέργειας σε Υδρογόνο (Power to H₂)

Η βιομηχανία υδρογόνου είναι καλά εδραιωμένη και έχει δεκαετίες εμπειρίας σε βιομηχανικούς τομείς που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως πρώτη ύλη. Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί μέσω πολλών διαδικασιών, όπως η αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (SMR), η αεριοποίηση άνθρακα, η αναμόρφωση ανανεώσιμων υγρών (με χρήση αιθανόλης) και η ηλεκτρόλυση. Όταν η ηλεκτρική ενέργεια που χρησιμοποιείται σε αυτή τη διαδικασία παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, το υδρογόνο γίνεται φορέας ανανεώσιμης ενέργειας, συμπληρωματικής της ηλεκτρικής ενέργειας. Στα πλαίσια αυτής της εργασίας γίνεται εστίαση στο υδρογόνο που παράγεται από ανανεώσιμη ηλεκτρική ενέργεια μέσω ηλεκτρόλυσης, δηλαδή από ανανεώσιμη ενέργεια σε υδρογόνο, μια προσέγγιση που αποκτά όλο και περισσότερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Η ανάλυση της IRENA δείχνει ότι η παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτρική ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές θα πρέπει να φτάσει τα 19 EJ (10¹⁸J) το 2050, προκειμένου να επιτευχθούν οι στόχοι παγκόσμιας ενεργειακής μετατροπής και απαλλαγής από τις ανθρακούχες εκπομπές (IRENA, 2019b).

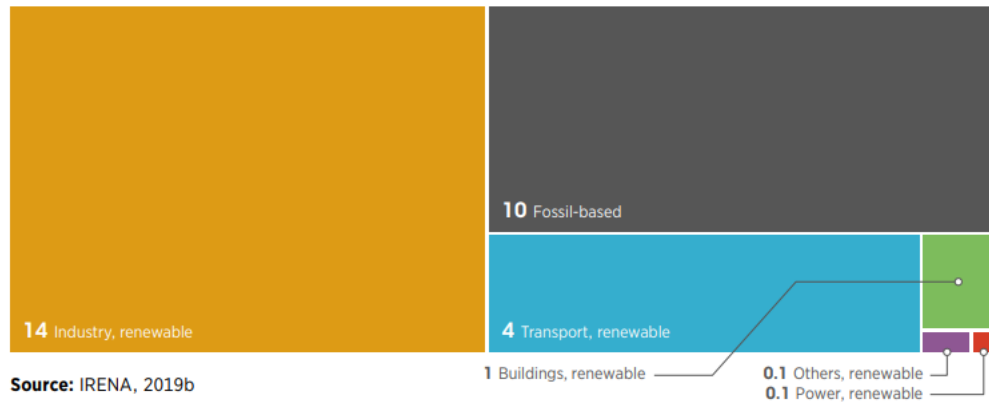


Source: IRENA, 2019b

Εικόνα 1. Σενάριο αύξησης της παραγωγής υδρογόνου από ΑΠΕ σύμφωνα με τη Συμφωνία του Παρισιού (IRENA, 2019b).

Οι ηλεκτρολύτες έχουν χρησιμοποιηθεί από καιρό σε πολλές βιομηχανίες. Θεωρούνται ως μια «ώριμη» τεχνολογία για βιομηχανικές εφαρμογές. Ωστόσο, το δυναμικό τους σε ενεργειακές εφαρμογές εξακολουθεί να εξελίσσεται. Η τεχνολογία Power-to-Hydrogen απαιτεί βελτίωση της απόδοσης της και μείωση του κόστους τη στιγμή που πρέπει να δημιουργηθεί μια αγορά υδρογόνου για την επιτυχή ανάπτυξη της τεχνολογίας αυτής. Σύμφωνα με την IRENA μέχρι το 2050 το υδρογόνο θα έχει τη δυνατότητα να παρέχει σχεδόν 29 EJ παγκόσμιας ενεργειακής ζήτησης, τα δύο τρίτα των οποίων θα προέρχονται

από ανανεώσιμες πηγές. Στον βιομηχανικό τομέα, 14 EJ ενέργειας θα προέρχονται το 2050 από πράσινο υδρογόνο, κυρίως στους κλάδους σιδήρου και χάλυβα, καθώς και για παραγωγή αμμωνίας. Στον τομέα των μεταφορών, το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ηλεκτρικά οχήματα κυψελών καυσίμου (FCEV), κυρίως για βαρύτερες εμπορευματικές μεταφορές αλλά και για ορισμένες επιβατικές μεταφορές. Ο τομέας των μεταφορών θα είναι ο δεύτερος μεγαλύτερος κλάδος ανανεώσιμου υδρογόνου (μετά τον κλάδο της βιομηχανίας) με περίπου 4 EJ ενέργειας ετησίως έως το 2050 (IRENA, 2019b).

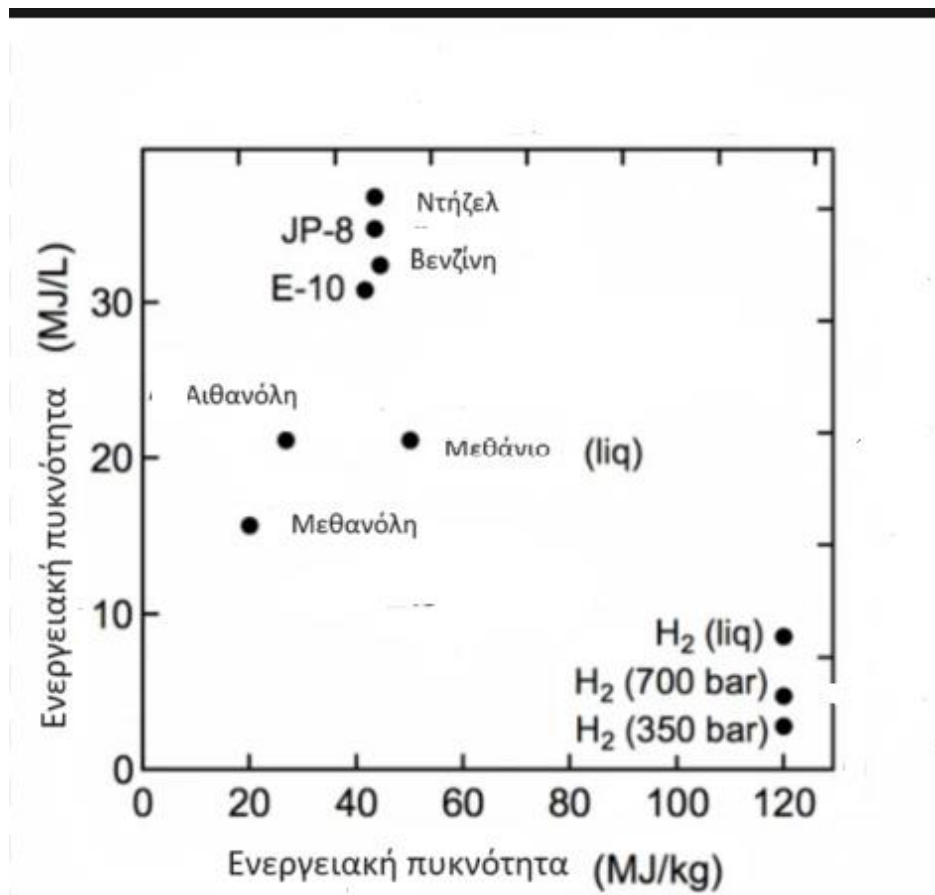


Εικόνα 2. Αξιοποίηση ενέργειας πράσινου υδρογόνου ανά κλάδο το 2050 (IRENA, 2019b).

2. Θεωρητικό μέρος

2.1 Η μεθανόλη και οι εφαρμογές της

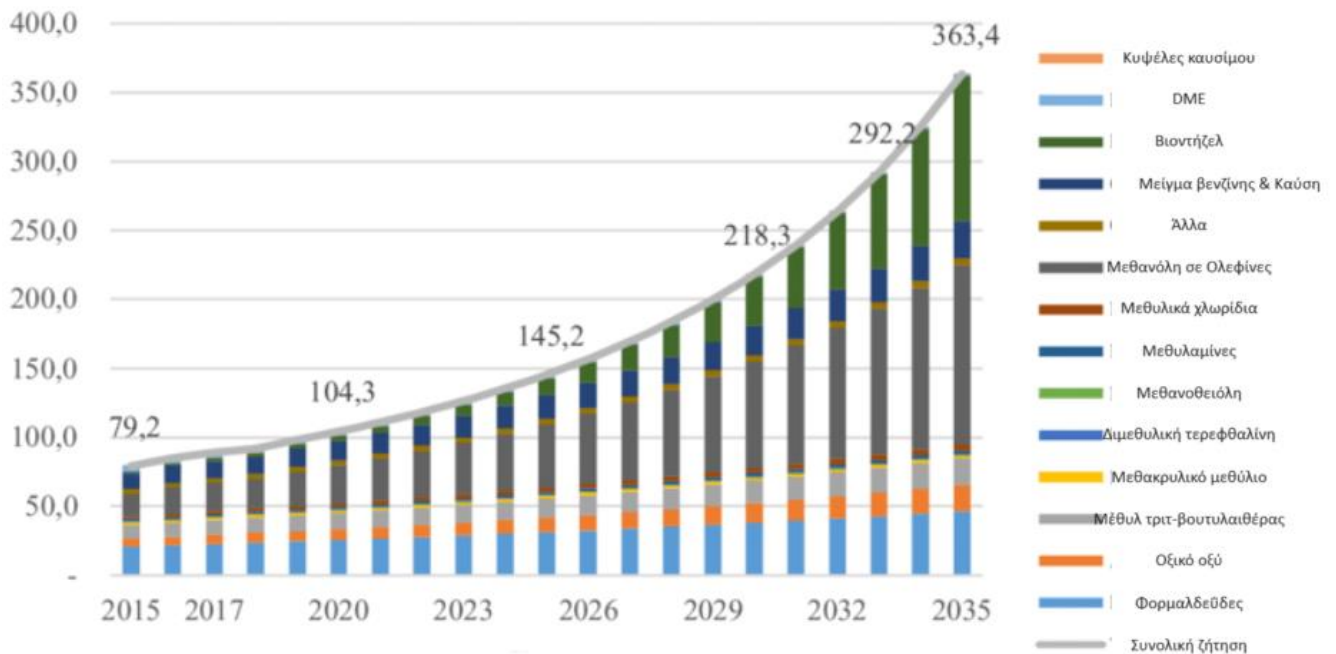
Η μεθανόλη είναι ένα άχρωμο υδατοδιαλυτό υγρό με ήπια αλκοολική οσμή, που χρησιμοποιείται σε χιλιάδες καθημερινά προϊόντα, συμπεριλαμβανομένων πλαστικών, χρωμάτων, καλλυντικών και καυσίμων. Έχει σημείο τήξης τους $-97,6^{\circ}\text{C}$ και σημείο βρασμού τους $64,6^{\circ}\text{C}$ καθώς η πυκνότητα της στους 20°C είναι $0,791\text{kg}/\text{m}^3$ γεγονός που διευκολύνει την αποθήκευση, τη μεταφορά και τη διανομή του σε υγρή μορφή. Η μεθανόλη έχει θερμογόνο ικανότητα μεταξύ 19,66 και 22,2 MJ/kg που την καθιστά πολύτιμη πηγή ενέργειας. Σε σύγκριση με τη μεθανόλη, η βενζίνη και το ντίζελ έχουν διπλάσια ενεργειακή περιεκτικότητα σε περίπου 44 MJ/kg, ενώ το υδρογόνο είναι στα 143 MJ/kg.



Διάγραμμα 4. Ενεργειακή πυκνότητα σχετικών καυσίμων (Rivarolo et al., 2019).

Η μεθανόλη χρησιμοποιείται επίσης ως πηγή ενέργειας στους τομείς της ναυτιλίας, της αυτοκινητοβιομηχανίας και της ηλεκτρικής ενέργειας, αποτελώντας ένα αναδύομενο ανανεώσιμο πηγή ενέργειας. Η εν λόγω χημική ένωση με χημικό τύπο (CH_3OH) διαλύεται στο νερό και διασπάται εύκολα, αποτελούμενη από τέσσερα μέρη υδρογόνου, ένα μέρος

οξυγόνου και ένα μέρος άνθρακα, καθώς είναι το απλούστερο μέλος μιας ομάδας οργανικών χημικών που ονομάζονται αλκοόλες. Καθημερινά, τα περιβαλλοντικά και τα οικονομικά της πλεονεκτήματα την καθιστούν μια ελκυστική εναλλακτική πηγή ενέργειας, η χρήση της οποίας μπορεί να μετριάσει την απελαύνουσα κλιματική αλλαγή. Η ετήσια ζήτηση στην αγορά σχεδόν διπλασιάστηκε την τελευταία δεκαετία και έφτασε τους 125 εκατομμύρια τόνους το 2023, τη στιγμή που η παγκόσμια παραγωγική ικανότητα έχει φτάσει τους 170 εκατομμύρια τόνους (Kang, n.d.).



Διάγραμμα 5. Συνολική ζήτηση μεθανόλης (εκατ. τόνους) και εφαρμογές της ως το 2035 (Suseno, Triswan. (2021)).

Μερικές από τις εφαρμογές της αναλύονται περιληπτικά.

- Καύσιμα και Παραγωγή Ενέργειας:** Η μεθανόλη χρησιμοποιείται ως εναλλακτικό καύσιμο ή μείγμα καυσίμου με τη βενζίνη (π.χ. M85, M100) σε οχήματα. Χρησιμοποιείται επίσης σε κυψέλες καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρισμού. Η μεθανόλη μπορεί να παραχθεί από διάφορες ανανεώσιμες πηγές, καθιστώντας τη ένα πολλά υποσχόμενο πράσινο καύσιμο.
- Χημικό Ενδιάμεσο:** Η μεθανόλη είναι υπεύθυνη για την παραγωγή διάφορων χημικών, συμπεριλαμβανομένης της φορμαλδεΐδης, του οξικού οξέος, της διμεθυλικής τερεφθαλικής (χρησιμοποιείται στην παραγωγή πολυεστέρων) και διάφορων ρητινών και πλαστικών.
- Διαλύτης:** Η μεθανόλη χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε πολλές χημικές διαδικασίες, ιδιαίτερα στην παραγωγή χρωμάτων, βερνικιών και άλλων

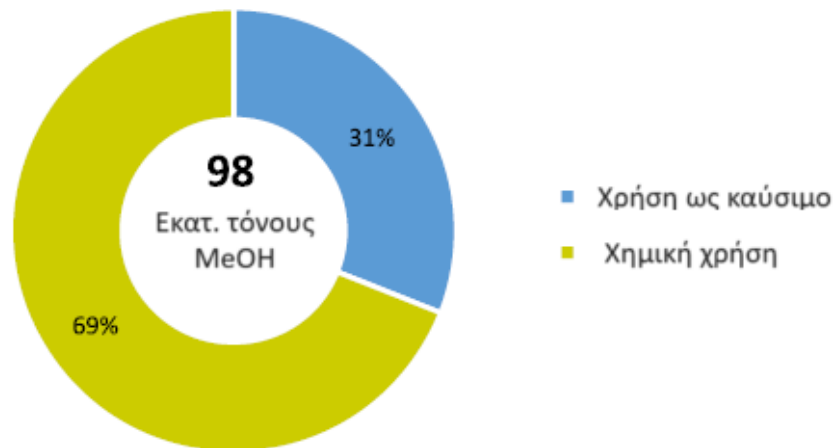
επικαλύψεων. Χρησιμοποιείται επίσης ως διαλύτης σε αντιπηκτικά, υγρά απόψυξης και υγρά καθαριστικού παρμπρίζ.

- **Παραγωγή Βιοντίζελ (Biodiesel):** Η μεθανόλη χρησιμοποιείται στη διαδικασία της τρανσεστεροποίησης για την παραγωγή βιοντίζελ, μετατρέποντας έλαια ή λίπη σε βιοντίζελ και γλυκερόλη.
- **Καθαρή καύση:** Η μεθανόλη χρησιμοποιείται σε σόμπες αλκοόλης και βιομηχανικούς καυστήρες ως καύσιμο καθαρής καύσης. Συχνά επιλέγεται για τις αποτελεσματικές του ιδιότητες καύσης και τις χαμηλές εκπομπές ρύπων.
- **Διαχείριση υδατικών λυμάτων:** Η μεθανόλη χρησιμοποιείται σε διεργασίες βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων για να παρέχει μια πηγή άνθρακα για την απονιτροποίηση των βακτηρίων που βοηθούν στην απομάκρυνση του αζώτου από τα λύματα.

Ο χειρισμός της μεθανόλης απαιτεί μεγάλη προσοχή λόγω της τοξικής της φύσης καθώς θα πρέπει να τηρούνται τα κατάλληλα μέτρα ασφαλείας κατά την παραγωγή και τη χρήση της. Η μεθανόλη είναι εξαιρετικά τοξική για τον άνθρωπο εάν εισπνευστεί ή απορροφηθεί από το στόμα και μπορεί να οδηγήσει σε τύφλωση και στη χειρότερη περίπτωση ακόμη και σε θάνατο. Επομένως, ο χειρισμός και η αποθήκευση της μεθανόλης πρέπει να γίνεται με προσοχή. Σε σύγκριση με τα κανονικά καύσιμα είναι λιγότερο τοξική και δεν είναι καρκινογόνα. Θεωρείται, ότι είναι το πλέον ασφαλές και φιλικό στο περιβάλλον καύσιμο, αφού σε περίπτωση πυρκαγιάς, σβήνει με χρήση νερού. Ακόμη διαλύεται στο νερό, σε οποιαδήποτε αναλογία, σε αντίθεση με το πετρέλαιο και τη βενζίνη και είναι βιοδιασπώμενη (Bertau et al., n.d.).

2.2 Η μεθανόλη ως καύσιμο

Τα τελευταία πενήντα χρόνια, η μεθανόλη διατίθεται στο εμπόριο ως εναλλακτικό καύσιμο μεταφοράς. Περισσότερο από το 30% των 98 εκατομμυρίων τόνων μεθανόλης που πωλήθηκαν παγκοσμίως το 2020 χρησιμοποιήθηκε για εφαρμογές καυσίμων (Tabibian & Sharifzadeh, 2023a). Δημιουργήθηκαν μείγματα μεθανόλης από το M3 (ένα καύσιμο που συνδυάζει 3% μεθανόλη και 97% βενζίνη) έως το M100, όπως και οχήματα με ευέλικτο καύσιμο και πρατήρια καυσίμων. Λόγω της εμφάνισής του σε περίοδο ταχέως μειούμενων τιμών του πετρελαίου, που αφαιρείται το οικονομικό κίνητρο, και της έλλειψης ενός ισχυρού κινήματος υπεράσπισης της μεθανόλης, δεν έχει γίνει σημαντικό καύσιμο στις ΗΠΑ. Η αιθανόλη έχει αντικαταστήσει τη μεθανόλη ως το προτιμώμενο οξυγονούχο στα μείγματα βενζίνης. Ωστόσο, αυτές οι πρωτοβουλίες έχουν δείξει ότι η μεθανόλη είναι ένα βιώσιμο καύσιμο για τις μεταφορές (Gautam et al., 2020).



Σχήμα 1. Ποσοστά χρήσης της μεθανόλης ως χημικό και ως καύσιμο (Tabibian & Sharifzadeh, 2023b).

Μερικά από τα χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα που προσφέρει η μεθανόλη σαν καύσιμο μεταφοράς παρατίθενται παρακάτω (Tabibian & Sharifzadeh, 2023b).

- Το υγρό καύσιμο είναι συμβατό με την τρέχουσα τεχνολογία αυτοκινήτου και μπορεί να συνυπάρχει ως μείγμα με βενζίνη και αιθανόλη.
- Λόγω των υψηλών οκτανίων και των ευνοϊκών ιδιοτήτων καύσης του, οι ειδικοί για τη μεθανόλη κινητήρες μπορεί να πετυχαίνουν τη μεγαλύτερη απόδοση ντίζελ ενώ εξακολουθεί να τηρεί τα πρότυπα εκπομπών ρύπανσης.
- Είναι αξιόπιστο καύσιμο. Η τοξικότητα (θνησιμότητα) είναι ισοδύναμη ή ανώτερη στη βενζίνη.
- Επιπλέον, βιοδιασπάται γρήγορα σε σύγκριση με τα καύσιμα πετρελαίου στην περιοχή περίπτωση διαρροής.

- Η μεθανόλη είναι μια εξαιρετική μακροπρόθεσμη εναλλακτική λύση καυσίμου μεταφοράς μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου που παράγονται από βιώσιμη βιομάζα.

Ενώ το ενδιαφέρον για τα οχήματα που κινούνται με μεθανόλη μειώθηκε στις ανεπτυγμένες χώρες, η Κίνα δραστηριοποιήθηκε πρόσφατα στην προώθηση της μεθανόλης ως καυσίμου μεταφορών, σε μεγάλο βαθμό για μείωση την εξάρτησή της από τα εισαγόμενα καύσιμα. Πολυάριθμοι κινέζικοι κατασκευαστές αυτοκινήτων προσφέρουν οχήματα κινούμενα με μεθανόλη, συμπεριλαμβανομένων αυτοκινήτων, φορτηγών και λεωφορείων που μπορούν να κινηθούν με M85 (85% μεθανόλη, 15% βενζίνη) και M100 (καθαρή μεθανόλη), καθώς και μείγματα μεθανόλης/βενζίνης με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε μεθανόλη. Ευέλικτα οχήματα σε καύσιμο, ικανά να λειτουργούν με διάφορα μείγματα μεθανόλης και βενζίνης, ή τα λεγόμενα καύσιμα GEM (βενζίνη/αιθανόλη/μεθανόλη), είναι επίσης διαθέσιμα.

Η μεθανόλη μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες ντίζελ. Χρήση κινητήρων ειδικά βελτιστοποιημένων για μεθανόλη που επιτρέπουν υψηλότερους λόγους συμπίεσης είναι επίσης δυνατό. Παραδείγματα στόλου ταξί και βαρέων οχημάτων κινούμενα με μεθανόλη είναι μερικά από τα παραδείγματα αξιοποίησης της μεθανόλης σαν καύσιμο στην Κίνα και το Ισραήλ αντίστοιχα. Η Κίνα καταναλώνει αυτήν τη στιγμή 4,8 εκατομμύρια τόνους μεθανόλης ετησίως για οδικές μεταφορές (Dolan, 2020). Η μεθανόλη ως καύσιμο του δρόμου προσελκύει επίσης ιδιαίτερο ενδιαφέρον για άλλα μέρη του κόσμου, συμπεριλαμβανομένου του Ισραήλ, της Ινδίας και της Ευρώπης. (Kang, n.d.)

Οι θαλάσσιες μεταφορές είναι ένας άλλος τομέας που έχει δείξει αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη μεθανόλη. Ακόμη και με νέους κανονισμούς που θέτει ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός για μείωση του ορίου θείου σε ναυτιλιακά καύσιμα από 3,5% σε 0,5%, τα πλοία θα εξακολουθούν να εκπέμπουν μεγάλες ποσότητες οξειδίων του θείου (SOx), οξείδια του αζώτου (NOx) και σωματίδια (PM) στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον, ο πολλαπλασιασμός των περιοχών ελέγχου εκπομπών (ECA) σε όλο τον κόσμο, όπου τα όρια εκπομπών είναι ακόμη πιο αυστηρά, απαιτεί τη χρήση πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο μαζούτ ή πετρέλαιο θαλάσσης, τα οποία είναι πολύ πιο δαπανηρά από το παραδοσιακό βαρύ μαζούτ. Έτσι η ναυτιλιακή βιομηχανία αναζητεί εναλλακτικές λύσεις, μεταξύ των οποίων η μεθανόλη είναι ο πρώτος υποψήφιος.

Η μεθανόλη, λόγω της διαδικασίας παραγωγής της, είναι απαλλαγμένη από θείο και όταν καίγεται δεν παράγει σχεδόν καθόλου PM (λόγω της απουσίας δεσμών άνθρακα) εκπέμποντας χαμηλές ποσότητες NOx. Ορισμένα έργα επίδειξης εξετάζουν τη μεθανόλη για θαλάσσια χρήση. Η μετατροπή υφιστάμενων μεγάλων και μικρών πλοίων σε πλοία κινούμενα με μεθανόλη μπορεί να επιτευχθεί εύκολα με μέτριο κόστος (Lind et al., 2016). Για τις νέες κατασκευές, το κόστος επένδυσης είναι παρόμοιο με τα παραδοσιακά πλοία. Σε παγκόσμιο επίπεδο, η χρήση μεθανόλης ως καυσίμου στη ναυτιλία εξακολουθεί να είναι ασήμαντη καθώς πάνω από το 98 % των καυσίμων που χρησιμοποιούνται είναι συμβατικά

ορυκτά καύσιμα (HFO ή MGO) (DNV, 2023). Με την εφαρμογή ενός παγκόσμιου ανώτατου ορίου θείου και τους αυξανόμενους περιβαλλοντικούς κανονισμούς, μπορεί να παρατηρηθεί μια αλλαγή από το HFO (Heavy Fuel Oil) σε ελαφρώς λιγότερο ρυπογόνα ορυκτά καύσιμα, όπως το MGO (Marine Gas Oil) και το υγροποιημένο φυσικό αέριο (LNG). Υπάρχουν ήδη πάνω από 900 πλοία που μπορούν να κινηθούν LNG (DNV, 2023). Στην ΕΕ, μόνο το 0,01 % των 46 εκατομμύρια τόνων καυσίμου που χρησιμοποιήθηκαν το 2019 ήταν μεθανόλη (EC, 2021). Τον Φεβρουάριο του 2023, 22 πλοία κινούνταν με μεθανόλη με τα περισσότερα να είναι δεξαμενόπλοια. Το πλοίο *Stena Germanica* είναι ένα παράδειγμα οχηματαγωγού που εξοπλίστηκε εκ των υστέρων με κινητήρα διπλού καυσίμου μεθανόλης ήδη το 2015. Το πλοίο αυτό ήταν το πρώτο στον κόσμο που κινούταν με μεθανόλη καθώς εκτελούσε δρομολόγια μεταξύ Γερμανίας και Σουηδίας και μετασκευάστηκε σε λιγότερο από τρεις μήνες για να λειτουργεί με μεθανόλη. Ο μεγαλύτερος παραγωγός και διανομέας μεθανόλης στον κόσμο, η *Methanex*, εκμεταλλεύεται επίσης μέρος του στόλου (11) της με χημικά δεξαμενόπλοια λειτουργώντας με κινητήρες MAN διπλού καυσίμου που μπορούν να λειτουργούν με καύσιμο ντίζελ ή μεθανόλη.



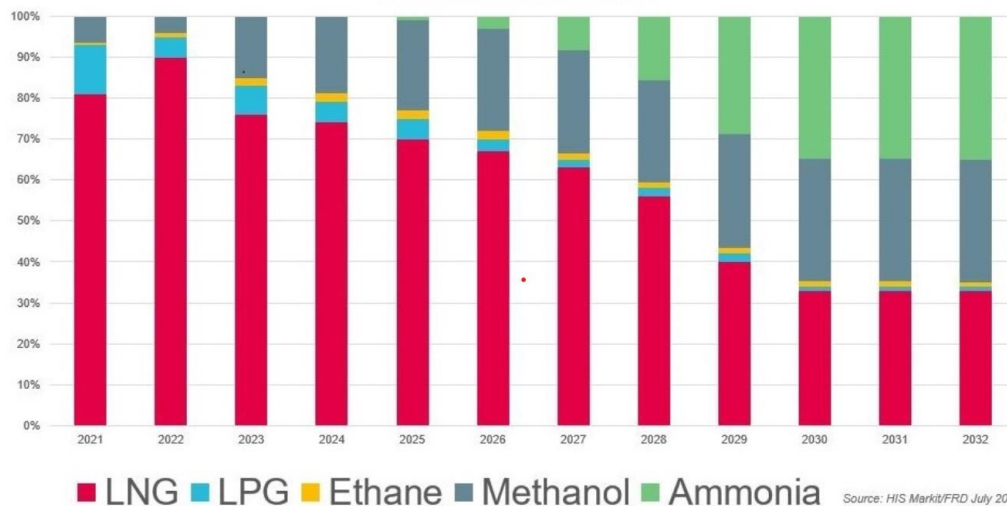
Εικόνα 3. Νέα υπερωκεάνια πλοία κινούμενα με μεθανόλη (Methanex).

Μεταξύ των πλοίων που κινούνται με εναλλακτικό καύσιμο ή πρόωση, τα πλοία που τροφοδοτούνται με μεθανόλη αποτελούν μειοψηφία. Για σύγκριση, υπάρχουν περίπου 400 πλοία που χρησιμοποιούν μπαταρίες ή υβριδικό σύστημα. Σύμφωνα με το DNV (DNV, 2023), 35 πλοία με μεθανόλη ήταν σε παραγγελία στις αρχές του 2022, που αντιπροσωπεύει το 1,45 % του παγκόσμιου στόλου κατά παραγγελία σε ολική

χωρητικότητα. Ωστόσο, μεγάλες ναυτιλιακές εταιρείες ανακοίνωσαν πρόσφατα μεγάλο αριθμό νέων παραγγελιών μεθανόλης. Ενδεικτικά παρουσιάζονται παρακάτω κάποιες εξ' αυτών.

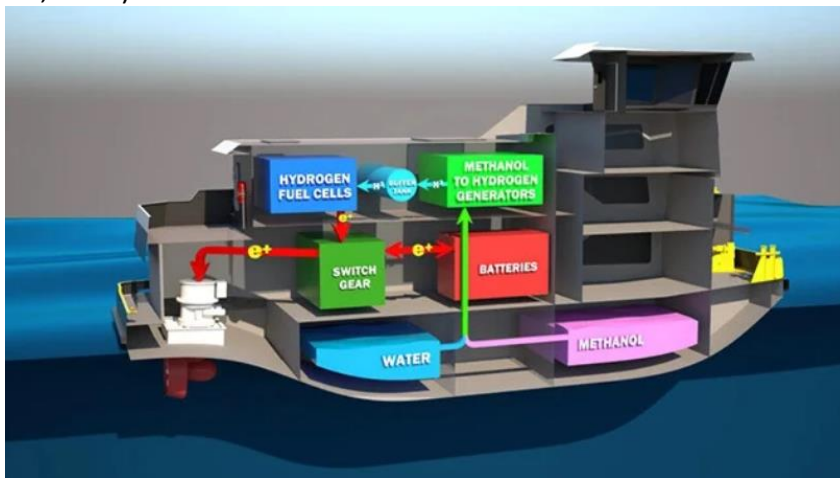
- Maersk – 25 πλοία μεταφοράς εμπορευματοκιβωτίων κινητήρα διπλού καυσίμου με μεθανόλη,
- COSCO – 16 πλοία μεταφοράς εμπορευματοκιβωτίων κινητήρα διπλού καυσίμου με μεθανόλη,
- CMA CGM – 24 πλοία μεταφοράς εμπορευματοκιβωτίων κινητήρα διπλού καυσίμου με μεθανόλη,
- Evergreen – 24 πλοία μεταφοράς εμπορευματοκιβωτίων κινητήρα διπλού καυσίμου με μεθανόλη

Στις αρχές του 2023, περισσότερα από 80 πλοία κινούμενα με καύσιμο μεθανόλης ήταν σε λειτουργία και είχαν τεθεί σε παραγγελία συνολικά. Ειδικά στον τομέα των πλοίων μεταφοράς εμπορευματοκιβωτίων, τα νεότευκτα πλοία κινούμενα με μεθανόλη αντιπροσώπευαν περίπου το 50 έως 60 % των νέων παραγγελιών από το δεύτερο εξάμηνο του 2022. Τον Ιουλίο του 2023, η γνωστή κατασκευάστρια εταιρία ναυτικών κινητήρων και όχι μόνο MAN Energy Solutions υπογράφει συμφωνία με την πλοιοκτήτρια εταιρία Seaspan Corporation με έδρα το Χονγκ Κονγκ και τη γερμανική εταιρεία τακτικών γραμμών Harag-Lloyd για την παράδοση 15 εφαρμογών μετασκευής κινητήρων τύπου MAN B&W S90 για τη μετατροπή πλοίων που τροφοδοτούνται από μεμονωμένα ορυκτό καύσιμο σε κινητήρες διπλού καυσίμου ME-LGIM που μπορούν να λειτουργούν με πράσινη μεθανόλη. Σύμφωνα με τη MAN ES, αυτή η συμφωνία περιλαμβάνει 45 εφαρμογές μετασκευής κινητήρα. Κάθε μετατροπή θα μπορούσε να προσφέρει μείωση CO₂ κατά 50.000–70.000 τόνους κάθε χρόνο, όταν λειτουργεί με πράσινη μεθανόλη.



Διάγραμμα 6. Εναλλακτικά καύσιμα για κινητήρες διπλού καυσίμου σε νεότευκτα πλοία (HIS Markit/FRD July 2022).

Η μεθανόλη μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε κυψέλη καυσίμου, είτε άμεσα είτε ως φορέας υδρογόνου. Για το τελευταίο, η μεθανόλη πρέπει να αναμορφωθεί ή να σπάσει για να ληφθεί το υδρογόνο, το οποίο στη συνέχεια μπορεί να τροφοδοτηθεί σε πολλούς τύπους κυψελών καυσίμου, όπως κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) ή κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC). Οι PEMFC και οι SOFC έχουν και οι δύο υψηλότερες αποδόσεις σε σύγκριση με τις μηχανές εσωτερικής καύσης ΜΕΚ (ICE) με τιμές 50-60 % και 60 % αντίστοιχα. Αναμένεται δε περαιτέρω αύξηση της ενεργειακής απόδοσης στο μέλλον. Για παράδειγμα, η απόδοση του SOFC μπορεί έτσι να αυξηθεί έως και 85 %. Μια κυψέλη καυσίμου μεθανόλης δεν απαιτεί το βήμα αναμόρφωσης, αλλά είναι ακόμη υπό ανάπτυξη και έχει χαμηλότερη απόδοση 20 % σύμφωνα με τους. Η τροφοδοσία σκαφών με κυψέλες καυσίμου αντί για ΜΕΚ απαιτεί διαφορετικό σχεδιασμό του πλοίου, συμπεριλαμβανομένου ενός ηλεκτρικού κινητήρα (Wissner et al., n.d.). Ένα σύστημα κυψελών καυσίμου μπορεί επομένως να απαιτεί σημαντικό χώρο στο πλοίο παρά την υψηλότερη απόδοση των κυψελών καυσίμου. Επιπλέον, η αναμόρφωση της μεθανόλης σε υδρογόνο στο πλοίο, θα απαιτούσε ενέργεια η οποία επιβαρύνει την ολική απόδοση του συστήματος, εκτός εάν ανακτηθεί επαρκής απορριπτόμενη θερμότητα. Οι κυψέλες καυσίμου μπορεί επίσης να είναι περισσότερο κατάλληλες για εφαρμογές με τετράχρονους κινητήρες, όπως μικρότερα πλοία ή κρουαζιερόπλοια, παρά για αντικατάσταση μεγάλων δίχρονων κινητήρων σε μεγάλα ταξίδια λόγω της περιορισμένης ισχύος εξόδου. Η μετασκευή πλοίων με κυψέλες καυσίμου είναι δυνατή, αλλά, εκτός από το υψηλό κόστος κεφαλαίου, δεν είναι εύκολη, καθώς το σύστημα καυσίμου είναι διαφορετικό και η μετατροπή από μηχανικό κινητήρα ντίζελ απαιτεί πολύ μεγάλη προσπάθεια. Οι κυψέλες καυσίμου έχουν επί του παρόντος διάρκεια ζωής περίπου στα 15 χρόνια τη στιγμή που οι κινητήρες πλοίων έχουν μέσο όρο διπλάσια διάρκεια ζωής. Λαμβάνοντας υπόψη αυτούς τους τεχνικούς περιορισμούς, η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου είναι μάλλον μια λύση μακροπρόθεσμη με πολύ υψηλότερα οφέλη για εκείνους τους τύπους πλοίων που χρησιμοποιούν ήδη ηλεκτρικές προώσεις. Τα υβριδικά συστήματα αποτελούν πιθανό σημείο εισόδου κυψελών καυσίμου στην αγορά και οι πρώτες δοκιμές έχουν ήδη ξεκινήσει (Tronstad, DNV, 2017).



Εικόνα 4. Σχηματική αναπαράσταση εφαρμογής κυψέλης καυσίμου υδρογόνου σε πλοίο (Tronstad, DNV, 2017).

2.3 Παραγωγή της μεθανόλης

Η μεθανόλη ανακαλύφθηκε τον 17ο αιώνα από τον Robert Boyle μέσω της απόσταξης ξύλου, η οποία διαδικασία συνέχισε να είναι η τυπική τεχνολογία μέχρι τις αρχές του 20ου αιώνα, όταν ο Sabatier εισήγαγε μια συνθετική μέθοδο μέσω αντίδρασης CO και H₂. Η διαδικασία βασίστηκε στο συνθετικό αέριο, το οποίο είναι ένα μείγμα CO, CO₂ και H₂, και παράγεται μέσω αεριοποίησης άνθρακα. Η αντίδραση έλαβε χώρα υπό την παρουσία καταλύτη ZnO/Cr₂O₃ σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση (300-400°C και 250-350 bar). Αυτή η διαδικασία ήταν εξαιρετικά αναποτελεσματική και τα επόμενα χρόνια επικεντρώθηκε στην ανάπτυξη των συνθηκών διεργασίας, του καταλύτη και καθαρότερης παραγωγής συνθετικού αερίου. Αυτές οι εξελίξεις οδήγησαν σε βελτιωμένες συνθήκες αντίδρασης, πρώτα με τη μείωση της θερμοκρασίας και της πίεσης λειτουργίας στους 300°C και 100 bar και στη συνέχεια με βελτιώσεις από τον Lurgi, μειώνοντας τα επίπεδα θερμοκρασίας και πίεσης της διεργασίας στους 230-250°C και 40-50 bar (Bozzano & Manenti, 2016).

Επί του παρόντος, το συνθετικό αέριο μπορεί να παραχθεί από μια ποικιλία ανθρακούχων υλικών, από άνθρακα έως βιομάζα, με τον πιο διαδεδομένο τρόπο παγκοσμίως να είναι το φυσικό αέριο. Ωστόσο, για κυρίως οικονομικούς λόγους, η μεθανόλη συνεχίζει να παράγεται σχεδόν εξ ολοκλήρου από ορυκτά καύσιμα. Η γκρι μεθανόλη (μεθανόλη που παράγεται από φυσικό αέριο) αντιπροσωπεύει περίπου το 65% της παραγωγής μεθανόλης, ενώ η αεριοποίηση του άνθρακα αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο μέρος του υπόλοιπου 35% (καφέ μεθανόλη). Περίπου το 1% της παγκόσμιας παραγωγής μεθανόλης προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές (πράσινη μεθανόλη) (Roode-Gutzmer et al., 2019a).

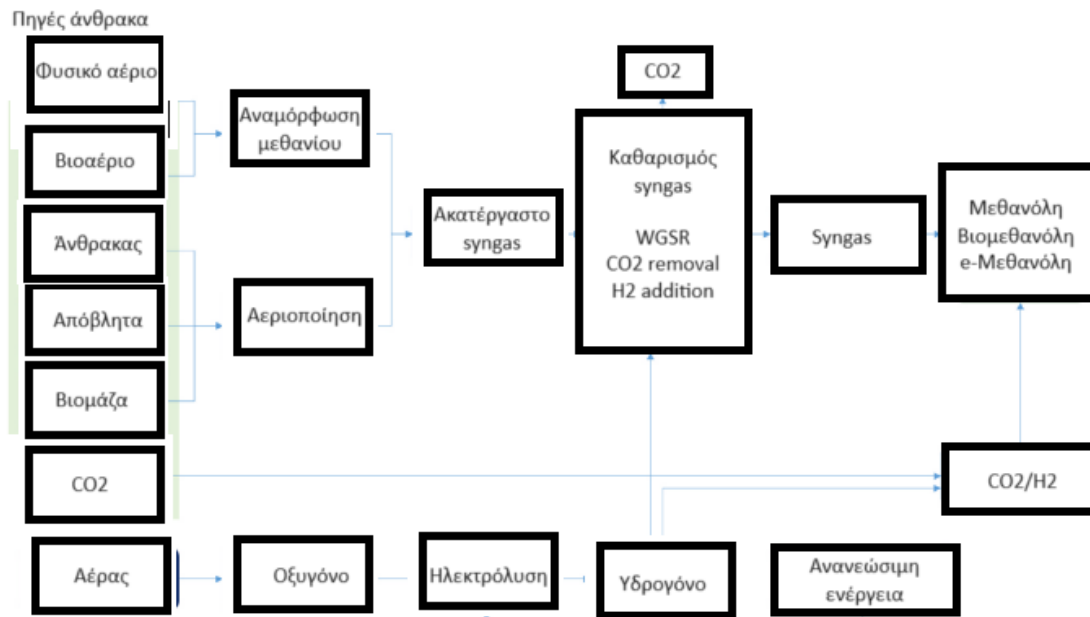
Για την παραγωγή μεθανόλης, το φυσικό αέριο και ο άνθρακας πρέπει πρώτα να μετατραπούν σε αέριο σύνθεσης (syngas), μείγμα μονοξειδίου του άνθρακα (CO), υδρογόνου (H₂) και διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Στην περίπτωση του άνθρακα, το αέριο σύνθεσης λαμβάνεται με αεριοποίηση που συνδυάζει μερική οξείδωση και επεξεργασία με ατμό σε υψηλή θερμοκρασία (800-1800°C ανάλογα με τη διαδικασία και την πρώτη ύλη). Για την παραγωγή αερίου σύνθεσης από φυσικό αέριο είναι διαθέσιμες διάφορες διαδικασίες, συμπεριλαμβανομένης της αναμόρφωσης με ατμό, ξηρή αναμόρφωση, αυτοθερμική αναμόρφωση του μεθανίου ή συνδυασμός αυτών. Πρόκειται για διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας (> 800°C). Το αέριο σύνθεσης που λαμβάνεται από την αεριοποίηση άνθρακα απαιτεί πολύ περισσότερη προ-επεξεργασία, προετοιμασία και προσαρμογή για την απομάκρυνση ακαθαρσιών και ρύπων (πίσσα, σκόνη, ανόργανες ουσίες) προς βελτιστοποίηση της σύνθεσής του για τη σύνθεση μεθανόλης (Kang, n.d.).

Στην ιδανική περίπτωση, το αέριο σύνθεσης μετά την προετοιμασία θα πρέπει να έχει αναλογία moles H₂ προς CO τουλάχιστον δύο προς ένα για βέλτιστη σύνθεση μεθανόλης. Λόγω της χαμηλής αναλογίας υδρογόνου/άνθρακα (H/C) του άνθρακα, το παραγόμενο αέριο σύνθεσης είναι πλούσιο σε οξειδία του άνθρακα (CO και CO₂) και ανεπαρκές σε υδρογόνο. Προτού σταλεί στη μονάδα σύνθεσης μεθανόλης, το αέριο σύνθεσης πρέπει επομένως να υποβληθεί σε αντίδραση μετατόπισης νερού-αερίου (WGS) για να ενισχυθεί

η ποσότητα του υδρογόνου που σχηματίζεται. Μέρος του CO₂ που παράγεται στη διαδικασία αυτή πρέπει επίσης να διαχωριστεί και απλά να αποδεσμευτεί στην ατμόσφαιρα. Το φυσικό αέριο έχει λιγότερες ακαθαρσίες, οι οποίες είναι ευκολότερο να διαχωριστούν, και πολύ υψηλότερη αναλογία H/C, που σημαίνει ότι απαιτείται πολύ λιγότερη ρύθμιση συνθετικού αερίου. Λόγω της υψηλότερης αναλογίας H/C, οι εκπομπές CO₂ που σχετίζονται με την παραγωγή της μεθανόλης από φυσικό αέριο είναι επίσης σημαντικά χαμηλότερες από ό,τι από τον άνθρακα (περίπου 0,5 kg ισοδύναμου διοξειδίου του άνθρακα ανά kg μεθανόλης για φυσικό αέριο σε σύγκριση με 2,6-3,8 kg CO₂/kg μεθανόλης για τον άνθρακα (Kajaste et al., 2018)

Για την παραγωγή μεθανόλης από συνθετικό αέριο, η διαδικασία που αναπτύχθηκε από την BASF είναι γνωστή ως διαδικασία «high pressure», η οποία λειτουργεί σε πίεση και θερμοκρασία έως 250–350 bar και 320–450 °C, παρέμεινε η κυρίαρχη τεχνολογία για περισσότερα από 45 χρόνια. Η προηγμένη διαδικασία σύνθεσης πραγματοποιείται σε χαμηλές πιέσεις (40-100 bar) και θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 200–300 °C, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη ενεργειακή απόδοση λόγω χαμηλότερου κόστους συμπίεσης. Οι αντιδράσεις προωθούνται χρησιμοποιώντας καταλύτες. Ο πιο κοινός καταλύτης που χρησιμοποιείται στην παραγωγή μεθανόλης είναι ο καταλύτης με βάση τον χαλκό Cu/ZnO/Al₂O₃ (Sá et al., 2010). Η μεθανόλη που έχει παραχθεί από την παραπάνω διεργασία ονομάζεται ακάθαρτη, καθώς περιέχει νερό και άλλα παραπροϊόντα των αντιδράσεων, κυρίως διμεθυλεθέρα και ανώτερες αλκοόλες. Ο σκοπός του καθαρισμού είναι να επιτευχθεί η επιθυμητή καθαρότητα και να προκύψει προϊόν εμπορικά εκμεταλλεύσιμο. Η διεργασία καθαρισμού περιλαμβάνει αποστακτικές στήλες, ο αριθμός των οποίων εξαρτάται από το επιθυμητό βαθμό καθαρότητας. Τυπικές διατάξεις καθαρισμού περιλαμβάνουν από μια στήλη για μεθανόλη χαμηλής καθαρότητας έως τρεις στήλες για μεθανόλη υψηλής καθαρότητας. Σε εξαιρετικά σπάνιες περιπτώσεις όπου τον προϊόν απαιτείται να έχει ακόμη μεγαλύτερη καθαρότητα χρησιμοποιείται η διεργασία της ιοντοεναλλαγής προκειμένου να απομακρυνθούν ίχνη αμινών (Khalil, 2018).

Η βιομάζα και το βιοαέριο αποτελούν και αυτά βασικά προϊόντα για τη βιώσιμη παραγωγή μεθανόλης μέσω της μετατροπής αερίου σύνθεσης. Η διαδικασία αεριοποίησης μπορεί να μετατρέψει τα απόβλητα βιομάζας σε μεθανόλη. Πολλές μέθοδοι αεριοποίησης είναι διαθέσιμες για την παραγωγή αερίου σύνθεσης με αποτέλεσμα διαφορετικές συνθέσεις αερίων. Το αέριο σύνθεσης που παράγεται από τη βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση μεθανόλης. Το βιοαέριο παράγεται γενικά σε διαφορετικά περιβάλλοντα με αναερόβια χώνευση οργανικών αποβλήτων, όπως κοπριά ζώων, λάσπη λυμάτων, βιομηχανικά και δημοτικά απορρίμματα (Gautam et al., 2020)



Εικόνα 5. Συνοπτικά οι διαδικασίες σύνθεσης της μεθανόλης μέσω syngas.

Εκτός από τη συμβατική σύνθεση μεθανόλης με βάση το αέριο σύνθεσης, αναδύονται και άλλες διεργασίες στην αιχμή της τεχνολογίας, ωστόσο, αυτές οι διεργασίες δεν έχουν ακόμη επιτύχει οικονομική βιωσιμότητα για εξέλιξη λόγω των χαμηλών αποδόσεων, των συνθηκών αντίδρασης ή περιβαλλοντικών ανησυχιών. Μερικές από αυτές της τεχνολογίες είναι οι :

- Επιλεκτική οξείδωση μεθανίου μέσω αλογόνωσης ή μέσω διθειικού μεθυλίου,
- Πυρόλυση μεθανίου σε υψηλή θερμοκρασία ακολουθούμενη από υδρογόνωση CO₂,
- Ενζυματική παραγωγή από μεθάνιο μέσω μεθάνο-μονοοξυγενάση,
- Αέριο σύνθεσης που παράγεται από την υδροπυρόλυση της πρώτης ύλης βιομάζας,
- Συν-ηλεκτρόλυση CO₂ και νερού σε αέριο σύνθεσης,
- Καταλυτική Υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού

Η σύνθεση μεθανόλης ταξινομείται ως ανανεώσιμη ή πράσινη όταν η πηγή άνθρακα είναι απόβλητο, το υδρογόνο δεν παράγεται από πηγές ορυκτών καυσίμων και η ενέργεια προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές. Το ανανεώσιμο υδρογόνο, που παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, αντιπροσωπεύει μόνο περίπου το 4% του συνολικού υδρογόνου που παράγεται παγκοσμίως. Η μεθανόλη που παράγεται από βιοαέριο που προέρχεται από βιομάζα ή από αστικά στερεά απόβλητα

αναφέρεται ως βιομεθανόλη και ταξινομείται επίσης ως ανανεώσιμη μεθανόλη. Αν και αυξάνεται ευνοϊκά η παραγωγική ικανότητα για ανανεώσιμη μεθανόλη παγκοσμίως, δεν μπορεί να συγκριθεί σε μέγεθος με την τρέχουσα ικανότητα παραγωγής μεθανόλης που προέρχεται από ορυκτά καύσιμα. Ωστόσο η αυξανόμενη ανησυχία για την παγκόσμια κλιματική αλλαγή λόγω των ανθρωπογενών εκπομπών του θερμοκηπίου έχει ωθήσει τις κυβερνήσεις, τους φορείς πολιτικής, τη βιομηχανία και τους επιστήμονες να αρχίσουν να αναζητούν ενεργά τρόπους για να «πρασινίσουν» τέτοιου είδους δραστηριότητες. Στο πλαίσιο αυτό, η βιώσιμη παραγωγή της μεθανόλης από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μπορεί να αποτελέσει σημαντικό βήμα για την απανθρακοποίηση τόσο του τομέα των χημικών διεργασιών όσο και αυτού των μεταφορών. Η ανανεώσιμη μεθανόλη μπορεί να παραχθεί από α ποικιλία πηγών. Οι Law κ.ά. (Law et al., 2013) ταξινομούν την παραγωγή της μεθανόλης από ανανεώσιμες πηγές σε τέσσερις μεθόδους, όλες από τις οποίες απαιτούν τεχνολογία καταλυτικής μετατροπής: αστικά απόβλητα, βιομηχανικά απόβλητα, βιομάζα και πηγές CO₂. Οι τρεις πρώτες οδοί χρησιμοποιούν την τεχνολογία αεριοποίησης για την επεξεργασία της πρώτης ύλης άνθρακα. Η τέταρτη μέθοδος χρησιμοποιεί ηλεκτρική ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές για την παραγωγή υδρογόνου από το νερό. Στην παρούσα εργασία θα αναλυθεί εκτενώς η σύνθεση μεθανόλης μέσω καταλυτικής υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα, δηλαδή την 4^η μέθοδο (Power to Methanol PtM).



Εικόνα 6. Σχηματική απεικόνιση παραγωγής πράσινης μεθανόλης (KZN Industrial & Business News, July 2023).

2.4 Σύγχρονα προγράμματα παραγωγής πράσινης μεθανόλης

Η πρώτη σύγχρονη εμπορική μονάδα ανακύκλωσης CO₂ σε μεθανόλη που χρησιμοποιεί τοπικά διαθέσιμη, φθηνή γεωθερμική ενέργεια λειτουργεί στην Ισλανδία από την Carbon Recycling International (CRI) από το 2011. Αυτή η εμπορική μονάδα επίδειξης, σχεδιασμένη από τους Johnson Matthey/Jacobs και ετήσια δυναμικότητα 4000 τόνους μεθανόλης (12 τόνους/μέρα), βασίζεται στη μετατροπή του γεωθερμικού CO₂ και των άμεσα διαθέσιμων τοπικών πηγών γεωθερμικής ενέργειας (ζεστό νερό και ατμός)(CRI, 2020). Η απαραίτητη ποσότητα H₂ παράγεται με ηλεκτρόλυση νερού χρησιμοποιώντας φθηνή γεωθερμική ηλεκτρική ενέργεια. Η Ισλανδία ξεκίνησε αυτή την δράση ως μέσο εκμετάλλευσης και, ενδεχομένως, εξαγωγής της φθηνής και καθαρής από άνθρακα ηλεκτρικής της ενέργειας. Η παραγόμενη μεθανόλη, που ονομάζεται Vulcanol, αναμιγνύεται επί του παρόντος με βενζίνη, η οποία χρησιμοποιείται για την παραγωγή καυσίμου βιοντίζελ και για την απονιτροποίηση των λυμάτων (CRI, 2020).



Εικόνα 7. Η πρώτη μονάδα παραγωγής πράσινης μεθανόλης από CO₂ στην Ισλανδία (CRI, 2020).

Άλλα εμπορικά εργοστάσια πράσινης μεθανόλης σχεδιάζονται να κατασκευαστούν σε όλο τον κόσμο με παραγωγικές δυνατότητες που κυμαίνονται από 8.000 τόνους/έτος έως 180.000 τόνους/έτος πράσινη μεθανόλη(Kang, n.d.).

Η ανακύκλωση τόσο του CO₂ όσο και του H₂ που λαμβάνονται ως υποπροϊόντα βιομηχανικών διεργασιών είναι επίσης μια επιλογή σε πολλές περιπτώσεις. Στην Κίνα, ο όμιλος Henan Shuncheng/CRI ξεκίνησε πρόσφατα (2022) την κατασκευή μιας μονάδας παραγωγής καυσίμου μεθανόλης που θα αποσπά το H₂ από αέριο φούρνου οπτάνθρακα

και το CO₂ από έναν κλίβανο ασβέστη. Το εργοστάσιο αποτελεί τον μεγαλύτερο παραγωγό καυσίμου μεθανόλης στον κόσμο από δεσμευμένες εκπομπές CO₂ με δυναμικότητα 110.000 τόνων μεθανόλης ετησίως. Η συνολική επένδυση στο σχεδιασμό και τον εξοπλισμό του εργοστασίου Shunli ανέρχεται σε 90 εκατομμύρια USD.

Είναι αδιαμφησβήτητο λοιπόν, πως ο αριθμός νέων τεχνολογιών συνεχώς αυξάνεται αναπτύσσοντας έτσι και προάγοντας τη παραγωγή πράσινης μεθανόλης, συμπεριλαμβανομένων ολόκληρων εγκαταστάσεων, μονάδων σύνθεσης πράσινης μεθανόλης και μεγαλύτερων καταλυτών. Στον παρακάτω Πίνακας 1 παρουσιάζονται μερικές από τις υπάρχουσες ή μελλοντικές εγκαταστάσεις που παράγουν πράσινη μεθανόλη.

Πίνακας 1. Υπάρχουσες και μελλοντικές μονάδες παρασκευής πράσινης μεθανόλης.

Χώρα	Εταιρία	Έτος εκκίνησης	Δυνατότητα (t/y)	Πρώτες ύλες
Ισλανδία	CRI	2011	4.000	Γεωθερμικό CO ₂ , H ₂ από ηλεκτρόλυση νερού
Νορβηγία	CRI	2024	100.000	CO ₂ και H ₂ από ηλεκτρόλυση νερού
Κίνα	CRI/Jiangsu	2023	100.000	Ανακύκλωση CO ₂ και H ₂
Σουηδία	Liquid Wind	2023	45.000	Ανακύκλωση CO ₂ και H ₂ από ηλεκτρόλυση νερού
Τασμάνια	ABEL	2023	60.000	Βιογενικό CO ₂ και H ₂ από ηλεκτρόλυση νερού
Νορβηγία	Swiss Liquid Future/ Thyssenkrupp	future	80.000	CO ₂ από μονάδα σιδηροπυριτίου και H ₂ από ηλεκτρόλυση νερού (υδροηλεκτρική)
Δανία	Εταιρίες/Maersk	2023-2030	-	CO ₂ από βιομάζα και H ₂ από ηλεκτρόλυση νερού (Ανεμογεννήτριες)
Χιλή	Andes Mining and Energy	2022	140.000	CO ₂ από DAC και H ₂ από ηλεκτρόλυση νερού (Ανεμογεννήτριες)
Καναδάς	RH ₂ C	future	120.000	CO ₂ και H ₂ από ηλεκτρόλυση νερού
Βέλγιο	Λιμάνι της Γάνδης	future	46.000-180.000	CO ₂ από καυσαέρια και H ₂ από ηλεκτρόλυση νερού

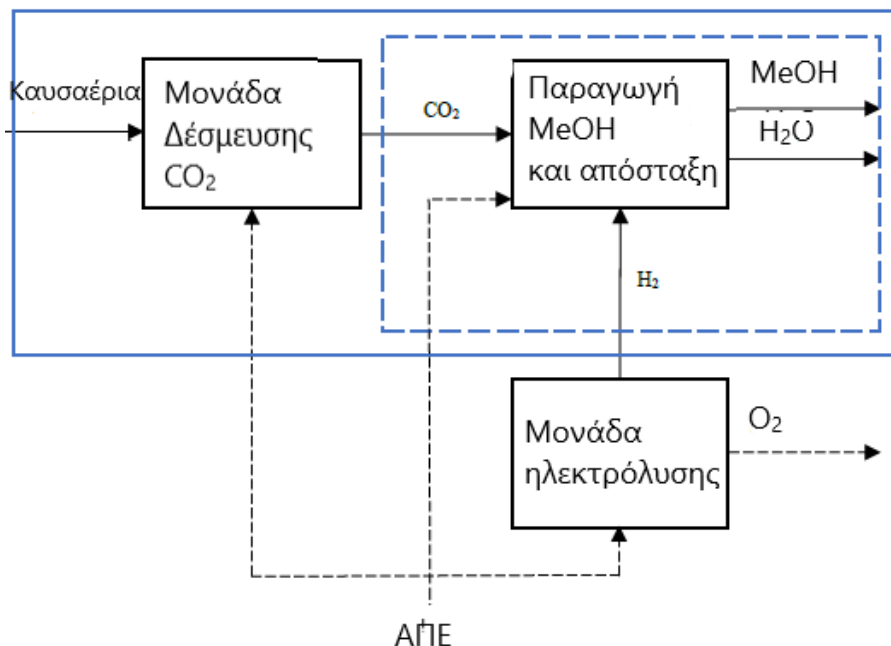
Γερμανία	Dow	future		CO ₂ και H ₂ από ηλεκτρόλυση νερού
Γερμανία	MefCO ₂ , FresMe	2019	1 ton/day	CO ₂ από καυσαέρια και H ₂ από ηλεκτρόλυση νερού (Ανεμογεννήτριες)
Αίγυπτος	SCATEC/ANRPC	future	40.000-200.000	CO ₂ από καυσαέρια και H ₂ από ηλεκτρόλυση νερού (Ανεμογεννήτριες, ηλιακή ενέργεια)
Σουηδία	Orsted	2025	50.000	CO ₂ και πράσινο υδρογόνο

3. Προσομοίωση της Παραγωγής Μεθανόλης

3.1 Εισαγωγή

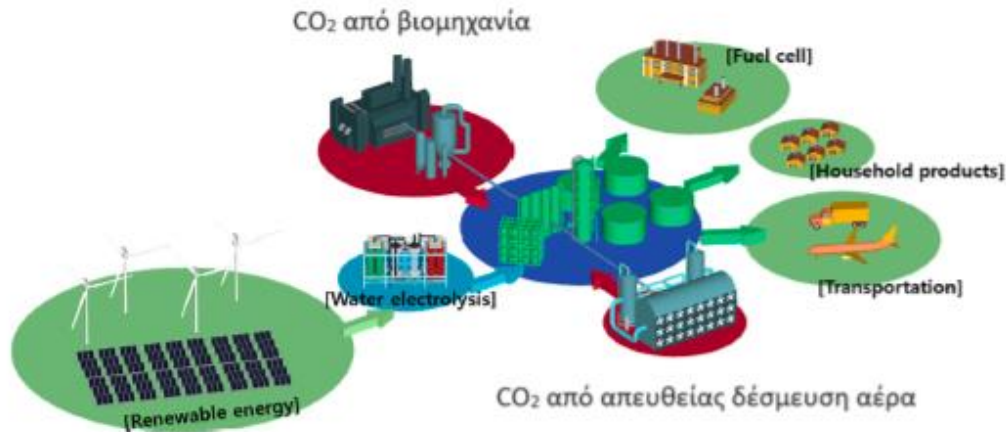
Η ανάλυση του μοντέλου πραγματοποιήθηκε με το εμπορικό λογισμικό Aspen Plus™ V11 της εταιρίας AspenTech. Αυτό το πακέτο λογισμικού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μαθηματική μοντελοποίηση χημικών διεργασιών, από μεμονωμένες διαδικασίες έως πλήρη χημικά εργοστάσια και διυλιστήρια. Το Aspen είναι επίσης σχεδιασμένο να εκτελεί πολλούς από τους βασικούς υπολογισμούς της χημικής μηχανικής, συμπεριλαμβανομένων εκείνων που αφορούν το ισοζύγιο μάζας, το ισοζύγιο ενέργειας, την ισορροπία ατμών-υγρών, τη μεταφορά θερμότητας, τη μεταφορά μάζας, τη χημική κινητική και την πτώση πίεσης. Επιτρέπει στον χρήστη να δημιουργεί τα δικά του μοντέλα, προσδιορίζοντας τα χημικά συστατικά και τις συνθήκες λειτουργίας και να λαμβάνει αξιόπιστα και αναλυτικά αποτελέσματα όλων των θερμοδυναμικών χαρακτηριστικών των διάφορων διεργασιών.

Στο παρόν κεφάλαιο θα παρουσιαστεί η δημιουργία μοντέλου Power to Methanol, δηλαδή η παραγωγή της μεθανόλης από διοξείδιο του άνθρακα, δεσμευμένο από συμβατική μονάδα CC και πράσινο υδρογόνο, παραγμένο με τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης νερού χρησιμοποιώντας ΑΠΕ για ηλεκτρική ενέργεια. Πιο συγκεκριμένα θα μελετηθεί και θα ερευνηθεί κάθε τμήμα της μονάδας παραγωγής πράσινης μεθανόλης, καθώς θα γίνει προσέγγιση της βέλτιστης λειτουργίας της. Περίληψη της όλης διαδικασίας αποτελεί το παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 2. Σχηματική απεικόνιση της μονάδας παραγωγής μεθανόλης

Η μοντελοποίηση της μονάδας ηλεκτρόλυσης καθώς και της μονάδας δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα δεν περιλαμβάνεται στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Σημαντικά δεδομένα των εν λόγω μονάδων θα ληφθούν έτοιμα από επιστημονικές μελέτες. Παρακάτω φαίνεται πιο παραστατικά η νέα τεχνολογία Power-to-Methanol που μελετάται στη παρούσα διπλωματική.



Σχήμα 3. Μονάδα σύνθεσης πράσινης μεθανόλης (B. Lee et al., 2020).

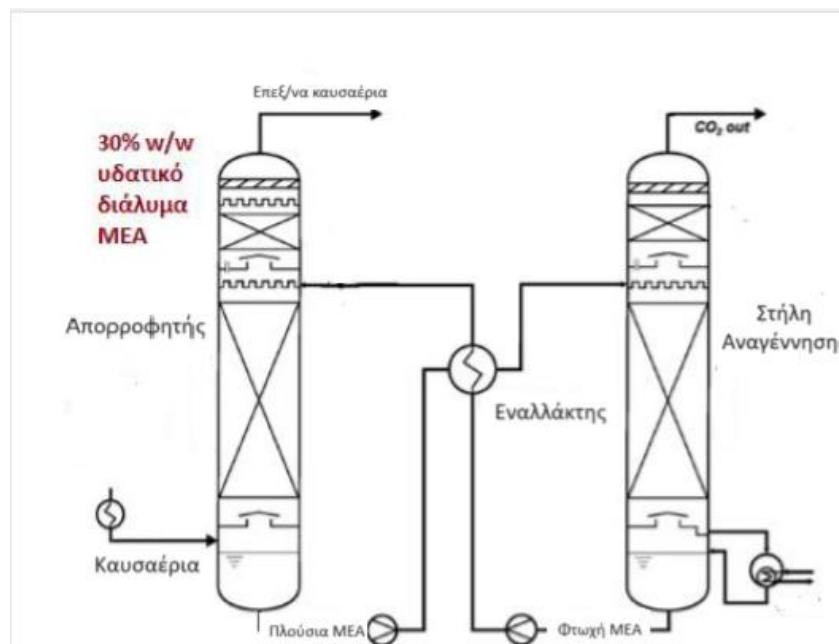
3.2 Μονάδα Ηλεκτρόλυσης

Το απαιτούμενο H₂ για τη σύνθεση μεθανόλης (MeOH) παράγεται στη μονάδα ηλεκτρόλυσης νερού. Επί του παρόντος, δύο τεχνολογίες αναπτύσσονται εμπορικά στη βιομηχανία για τη ηλεκτρόλυση νερού: η αλκαλική και η πολυμερική μεμβράνη ηλεκτρολυτών (PEM). Η αλκαλική ηλεκτρόλυση (AEL) είναι η πιο ώριμη, χαρακτηρίζεται από χαμηλότερο κόστος επένδυσης και χρησιμοποιείται κυρίως για παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Από την άλλη πλευρά, η ηλεκτρόλυση PEM έχει υψηλότερη απόδοση, πιο συμπαγή σχεδιασμό και ταχύτερο χρόνο εκκίνησης από την αλκαλική ηλεκτρόλυση (Bičáková & Straka, 2012). Η ειδική κατανάλωση ενέργειας ενός συστήματος ηλεκτρολύτη είναι στην περιοχή των 3,8 έως 4,4 kWh/Nm³ H₂ ή αλλιώς οι ανάγκες ενός τυπικού ηλεκτρολύτη σε ηλεκτρική ενέργεια ανέρχονται στις 51 kWh/kg H₂. Ταυτόχρονα για κάθε κίλο υδρογόνου παράγονται περίπου 8 κιλά οξυγόνου, το οποίο είναι ένα πολύτιμο υποπροϊόν. Με βαθμό καθαρότητας περίπου 99,5% είναι κατάλληλο για πολλές εφαρμογές ακόμη και στον κλάδο της υγειονομικής περίθαλψης, καθώς ο Οργανισμός Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ (FDA) έχει θέσει το πρότυπο καθαρότητας στο 99,2% (Bagajewicz, Miguel, et al., 2006).

3.3 Μονάδα Δέσμευσης CO₂

Η μονάδα δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα δεν προσομοιώθηκε στα πλαίσια της εργασίας, ενώ δεδομένα αντλήθηκαν από την επιστημονική μελέτη των Onarheim κ.α. (Onarheim et al., 2017). Η συγκεκριμένη μονάδα αποτελείται από δύο στήλες: την στήλη απορρόφησης CO₂, όπου το διοξείδιο απορροφάται από την αμίνη MEA με σύσταση 30% κατά βάρος, και την στήλη αναγέννησης «stripper», όπου η αμίνη αναγεννάτε και ξαναχρησιμοποιείται. Τα καυσαέρια του λέβητα μιας βιομηχανίας εισέρχονται στην στην στήλη απορρόφησης όπου δεσμεύεται το CO₂ από την χρησιμοποιούμενη αμίνη, όταν το καυσαέριο έρχεται σε επαφή με την αμίνη μέσω του πληρωτικού υλικού.

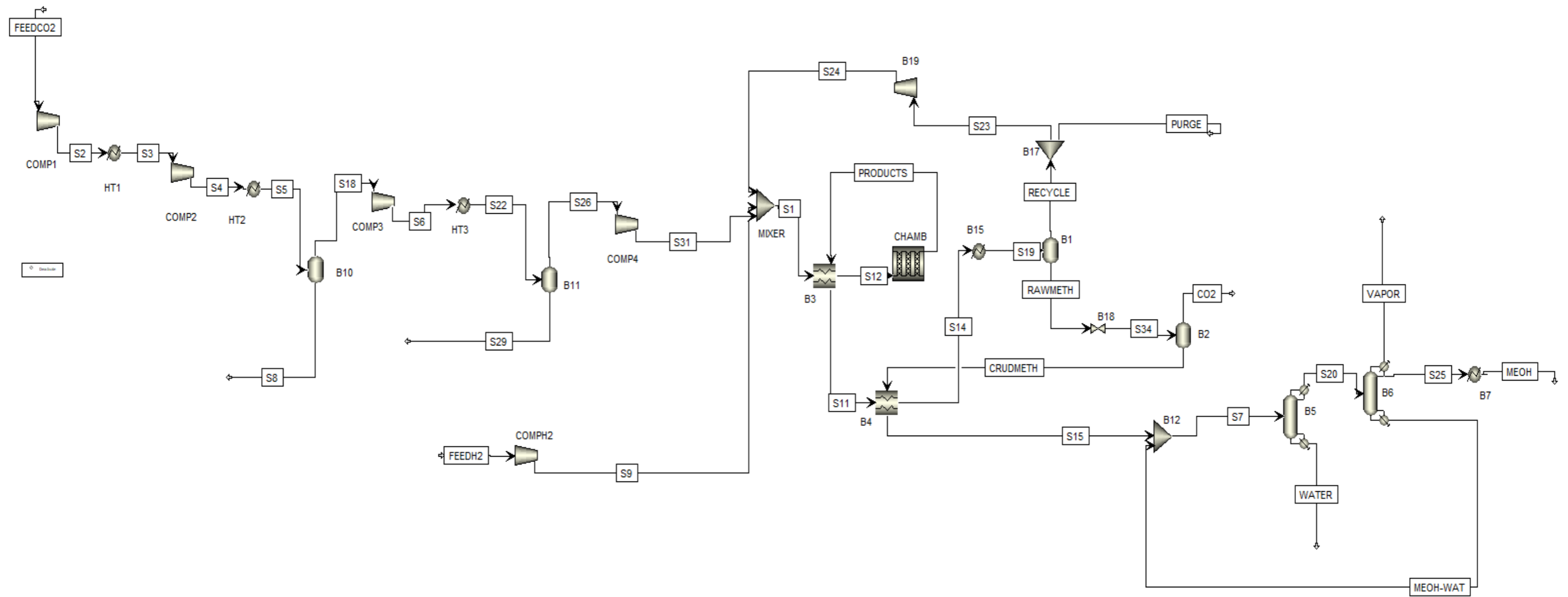
Εισερχόμενες ροές της στήλης απορρόφησης αποτελούν η ροή του καυσαερίου και μια εισερχόμενη ροή στο άνω μέρος της στήλης από υδατικό διάλυμα αναγεννημένης αμίνης και υπολειπόμενο διοξείδιο του άνθρακα που δεν απελευθερώθηκε στην στήλη αναγέννησης. Εξερχόμενες ροές της στήλης απορρόφησης είναι δύο. Μία στο άνω μέρος της στήλης που περιέχει άζωτο, οξυγόνο και διοξείδιο που δεν δεσμεύτηκε και μία στο κάτω μέρος της στήλης με διαλύτη πλούσιο σε CO₂. Η ροή που εξέρχεται από την στήλη απορρόφησης διέρχεται μέσα από εναλλάκτη, στον οποίο ανταλλάσσει ενέργεια με το εξερχόμενο ρεύμα από την στήλη αναγέννησης και στη συνέχεια εισέρχεται στο άνω μέρος αυτής. Με την θέρμανση της πλούσιας αμίνης απελευθερώνεται το δεσμευμένο CO₂ από την κορυφή της στήλης αναγέννησης συνήθως μαζί με κάποια ποσότητα νερού, ενώ από το κάτω μέρος φεύγει η αναγεννημένη αμίνη και κατευθύνεται προς το άνω μέρος της στήλης απορρόφησης. Με τη βοήθεια ενός συμπυκνωτή το νερό απορρίπτεται από το δεσμευμένο CO₂, το οποίο είναι έτοιμο να εισαχθεί στη μονάδα παραγωγής της μεθανόλης στα 1,5 bar και 25°C. Απλοϊκά η παραπάνω διαδικασία περιγράφεται στο Σχήμα 4 .



Σχήμα 4. Απεικόνιση μονάδας CCS (Onarheim et al., 2017).

3.4 Προσομοίωση της Σύνθεσης Μεθανόλης και περιγραφή του μοντέλου

Η σύνθεση της πράσινης μεθανόλης από CO₂ και H₂ προσομοιώθηκε στο περιβάλλον του λογισμικού AspenPlus και παρουσιάζεται στο Σχήμα 5. Η βελτιστοποίηση ως προς τη συμπίεση του CO₂ και η παραμετροποίηση δύο ειδών αντιδραστήρα αποτελούν ένα πιο βιώσιμο οικονομικά μοντέλο και γενική βελτίωση στα υπάρχοντα συστήματα ως τώρα. Το ρεύμα του δεσμευμένου CO₂ (CO₂FEED) εισέρχεται στους 20 °C και 1,5 bar από τη μονάδα CC, και συμπιέζεται στην επιθυμητή πίεση αντιδραστήρα μέσα από διαδοχικούς συμπιεστές με ενδιάμεση ψύξη. Το υδρογόνο (H₂FEED) σε θερμοκρασία 30°C και πίεση 30 bar παράλληλα συμπιέζεται σε ξεχωριστό συμπιεστή στην επιθυμητή πίεση αντιδραστήρα. Τα δύο ρεύματα σε στοιχειομετρική αναλογία moles [H₂]/[CO₂] = 3 (B. Lee et al., 2020), αναμειγνύονται μεταξύ τους και με το ρεύμα ανακυκλοφορίας (S24) και προθερμαίνονται σε έναν εναλλάκτη θερμότητας από τα προϊόντα της αντίδρασης στον σωληνοειδή αντιδραστήρα (tubular flow reactor - RPLUG), προτού εισέλθουν σε αυτόν. Η σύνθεση της μεθανόλης γίνεται υπό την παρουσία εμπορικού καταλύτη Cu/ZnO/Al₂O₃ και η αντίδραση γίνεται αδιαβατικά. Τα προϊόντα, αφού θερμάνουν το ρεύμα των αντιδρώντων, ψύχονται σε δύο διαδοχικά στάδια και εισέρχονται σε δοχείο φυσικού διαχωρισμού (B1), όπου διαχωρίζεται η υγρή μη επεξεργασμένη μεθανόλη (RAWMETH) με τα αέρια που δεν κατάφεραν να αντιδράσουν. Τα αέρια αυτά επιστρέφουν πίσω στην είσοδο του αντιδραστήρα σαν ρεύμα ανακυκλοφορίας, αφού πρώτα συμπιεστούν στην επιθυμητή πίεση. Ένα μικρό κομμάτι αυτού του ρεύματος (PURGE) σε ποσοστό (1-5%) απελευθερώνεται στο περιβάλλον πριν να συμπιεστεί, λύνοντας έτσι το πρόβλημα της συσσώρευσης αδρανών υποπροϊόντων στη παραγωγική διαδικασία και της ανεπανόρθωτης βλάβης μετέπειτα. Η μη επεξεργασμένη μεθανόλη (RAWMETH) χάνει πίεση μέσω μιας βαλβίδας αποσυμπίεσης, φτάνοντας πίεση λίγο πάνω από την ατμοσφαιρική (Van-Dal & Bouallou, 2013), και εισέρχεται σε ακόμη ένα δοχείο διαχωρισμού (B2) για περαιτέρω αφαίρεση ανενεργών υποπροϊόντων, κυρίως CO₂, υποβοηθώντας έτσι τη διαδικασία της απόσταξης. Η ακατέργαστη μεθανόλη (CRUDMETH) θερμαίνεται στους 85°C μέσω ενός εναλλάκτη θερμότητας και εισέρχεται στην πρώτη στήλη απόσταξης (B5-DISTIL), αφού αναμειχθεί με σημαντικό ρεύμα ανακυκλοφορίας μεθανόλης-νερού που έχει διαφύγει στη 2^η στήλη απόσταξης (B6-RECT). Όσον αφορά την 1^η στήλη απόσταξης το νερό εξέρχεται από τη κάτω πλευρά, ενώ η μεθανόλη εξέρχεται στην κορυφή στα 1 bar και 70°C. Η συμπυκνωμένη μεθανόλη εξέρχεται από την κορυφή της 2^{ης} στήλης στους 62°C και ψύχεται επιπλέον στους 40°C, ώστε να μπορεί να αποθηκευτεί. Υποπροϊόντα που έχουν περισσέψει εξέρχονται σε αέρια μορφή από την κορυφή της στήλης (Nyári, n.d.).



Σχήμα 5. Μοντέλο σύνθεσης μεθανόλης στο AspenPlus.

3.5 Βελτιστοποίηση της συμπίεσης CO₂ ενδιάμεσης ψύξης

Για την ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας σε βιομηχανικές εφαρμογές, τα αέρια θα πρέπει ιδανικά να ψύχονται ταυτόχρονα με τη συμπίεση τους, διατηρώντας σταθερή την αρχική τους θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της όλης διαδικασίας. Η αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας που προκαλείται από τη συμπίεση ενός αερίου που σταδιακά γίνεται όλο και πιο ζεστό, με μεγάλες ροές μάζας και πολλές ώρες λειτουργίας μπορεί να είναι οικονομικά μη βιώσιμη (Baakeem et al., 2018). Ωστόσο, αυτό δεν είναι δυνατό. Επομένως μεγάλες συμπίεσεις από μία δεδομένη πίεση εισόδου σε μία πολύ υψηλότερη πίεση εξόδου, χωρίζονται σε μικρότερα στάδια: ένα στάδιο συμπιέζει το αέριο σε μια ορισμένη ενδιάμεση πίεση, τότε ψύχεται και στέλνεται στην είσοδο του επόμενου, και η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι την πίεση εξόδου. Αν και δεν είναι ιδανικό σενάριο, η εξοικονόμηση που προκύπτει από την πολυβάθμια συμπίεση μπορεί να είναι τεράστια (Kowalski et al., 2020), ανάλογα με τον αριθμό των σταδίων στα οποία η συνολική συμπίεση χωρίζεται.

Για τον βέλτιστο λόγο πίεσης r , n αριθμού βαθμίδων των οποίων όλοι οι συντελεστές έχουν ίδιο ισεντροπικό βαθμό απόδοσης δίνεται η παρακάτω εξίσωση (Karelin et al., 2017):

$$r = PR^{1/n} \quad (1)$$

Για τη διαδοχική συμπίεση του αερίου CO₂ στην παρούσα έρευνα είναι απαραίτητο να πληρούνται προϋποθέσεις βασικές για την ομαλή λειτουργία των μηχανών αλλά και την ομαλή λειτουργία ολόκληρης της διαδικασίας παραγωγής. Σύμφωνα με τους Kiss κ.ά. (Kiss et al., 2016) οι πιέσεις του αντιδραστήρα άρα και η τελική πίεση του ρεύματος CO₂ πρέπει να κυμαίνονται στα 50-100 bar. Παράλληλα η έξοδος του κάθε συμπιεστή δεν πρέπει να υπερβαίνει το όριο της θερμοκρασίας των 130-140°C (B. Lee et al., 2020), καθώς υπάρχει κίνδυνος καταστροφής των πτερυγίων του. Επιλέγοντας, λοιπόν, το συνολικό λόγο πίεσης του συστήματος και ο λόγος πίεσης του κάθε συμπιεστή να μην ξεπερνά τα 3 bar (Jackson & Brodal, 2018), μελετάται κατά πόσο είναι εφικτό να επιτευχθούν οι επιθυμητές πιέσεις αντιδραστήρα και με πόσα στάδια συμπίεσης.

Με τη βοήθεια του εργαλείου Sensitivity Analysis στο AspenPlus γίνονται τρεξίματα για θερμοκρασίες ενδιάμεσης ψύξης, σε συνδυασμό με θερμοκρασίες εξόδου των συμπιεστών. Επιλέγονται τέσσερις συμπιεστές με ενδιάμεση ψύξη ο καθένας, ενώ προστίθενται πριν από τους δυο τελευταίους συμπιεστές δοχεία φυσικού διαχωρισμού, ώστε να αποφευχθεί κάθε παρουσία υγρού στοιχείου στην είσοδο των συμπιεστών. Ταυτόχρονα υπολογίζονται και οι ανάγκες ψύξης Q (υποδηλώνονται με αρνητικό πρόσημο) σε ηλεκτρική ενέργεια, καθώς και τα έργα των συμπιεστών W . Τα αποτελέσματα πινακοποιούνται και παρατίθενται στον Πίνακα 2. Τα $Q_{ολ}$ και $W_{ολ}$ υποδηλώνουν τις συνολικές καταναλώσεις του συστήματος συμπίεσης διοξειδίου του άνθρακα.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα αναγκών και καταναλώσεων ενέργειας στο σύστημα συμπίεσης CO₂ και θερμοκρασίες εξόδου των συμπιεστών.

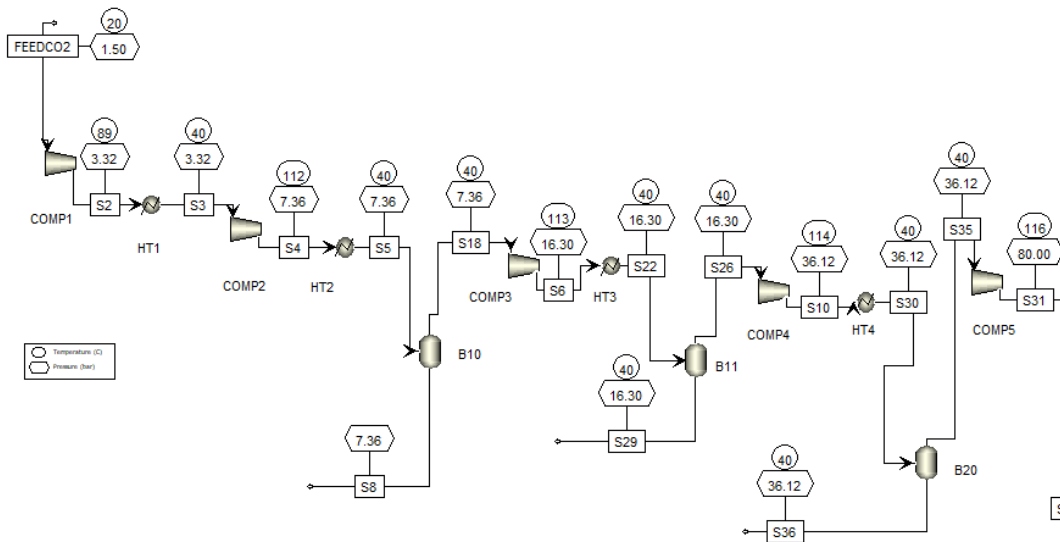
Θερμ.Ψύξης °C	Τελική Πίεση bar	Q1 kWh/kgCO ₂	Q2 kWh/kgCO ₂	Q3 kWh/kgCO ₂	W1 kWh/kgCO ₂	W2 kWh/kgCO ₂	W3 kWh/kgCO ₂	W4 kWh/kgCO ₂	T1 °C	T2 °C	T3 °C	T4 °C	Qολ kWh/kgCO ₂	Wολ kWh/kgCO ₂
25	40	-0.017	-0.019	-0.021	0.018	0.018	0.018	0.016	91.4	97.5	102.8	103.0	-0.056	0.069
25	50	-0.018	-0.020	-0.023	0.019	0.019	0.019	0.017	96.5	102.8	108.7	108.8	-0.061	0.074
25	60	-0.019	-0.021	-0.025	0.020	0.020	0.020	0.018	100.7	107.1	113.6	113.5	-0.065	0.078
25	70	-0.020	-0.022	-0.026	0.021	0.021	0.021	0.018	104.3	110.8	117.8	117.5	-0.069	0.081
25	80	-0.021	-0.023	-0.028	0.022	0.022	0.021	0.019	107.4	114.0	121.4	120.9	-0.072	0.084
25	90	-0.022	-0.024	-0.029	0.023	0.023	0.022	0.019	110.2	116.8	124.6	123.8	-0.075	0.086
30	40	-0.015	-0.020	-0.020	0.018	0.018	0.018	0.017	91.4	103.2	104.0	108.3	-0.055	0.070
30	50	-0.017	-0.021	-0.022	0.019	0.019	0.019	0.018	96.5	108.5	109.6	114.0	-0.060	0.075
30	60	-0.018	-0.023	-0.024	0.020	0.020	0.020	0.018	100.7	112.9	114.1	118.8	-0.064	0.079
30	70	-0.019	-0.024	-0.025	0.021	0.021	0.021	0.019	104.3	116.6	118.1	122.8	-0.068	0.082
30	80	-0.020	-0.025	-0.026	0.022	0.022	0.021	0.019	107.4	119.8	121.5	126.3	-0.071	0.084
30	90	-0.020	-0.026	-0.028	0.023	0.023	0.022	0.019	110.2	122.7	124.6	129.3	-0.074	0.087
35	40	-0.014	-0.020	-0.021	0.018	0.018	0.018	0.017	91.4	108.9	109.8	111.4	-0.055	0.071
35	50	-0.016	-0.021	-0.023	0.019	0.020	0.019	0.018	96.5	114.3	115.3	117.4	-0.060	0.076
35	60	-0.017	-0.023	-0.025	0.020	0.021	0.020	0.019	100.7	118.7	119.9	122.4	-0.064	0.080
35	70	-0.018	-0.024	-0.026	0.021	0.022	0.021	0.019	104.3	122.4	123.9	126.6	-0.067	0.083
35	80	-0.018	-0.025	-0.027	0.022	0.023	0.022	0.019	107.4	125.7	127.3	130.3	-0.071	0.086
35	90	-0.019	-0.026	-0.029	0.023	0.023	0.022	0.020	110.2	128.6	130.4	133.5	-0.074	0.088
40	40	-0.013	-0.019	-0.022	0.018	0.019	0.018	0.017	91.4	114.6	115.5	117.0	-0.054	0.072
40	50	-0.014	-0.021	-0.024	0.019	0.020	0.020	0.018	96.5	120.0	121.1	123.1	-0.059	0.077
40	60	-0.015	-0.022	-0.025	0.020	0.021	0.021	0.019	100.7	124.5	125.7	128.1	-0.063	0.081
40	70	-0.016	-0.024	-0.027	0.021	0.022	0.021	0.020	104.3	128.3	129.7	132.4	-0.067	0.084
40	80	-0.017	-0.025	-0.028	0.022	0.023	0.022	0.020	107.4	131.6	133.2	136.1	-0.070	0.087
40	90	-0.018	-0.026	-0.029	0.023	0.024	0.023	0.020	110.2	134.5	136.3	139.4	-0.073	0.089

Παρατηρείται λοιπόν πως υπάρχουν συνδυασμοί θερμοκρασίας ενδιάμεσης ψύξης και πίεσης εξόδου, που προκαλούν θερμοκρασίες μεγαλύτερες του αναφερόμενου ορίου. Για την αποφυγή πιθανοτήτων καταστροφής των πτερυγίων των συμπιεστών και της ομαλής λειτουργίας της εγκατάστασης, τοποθετείται ακόμη ένας συμπιεστής, ώστε να εξομαλυνθούν οι θερμοκρασίες εξόδου, με την αύξηση φυσικά του επενδυτικού κόστους της εγκατάστασης. Απαραίτητη είναι η τοποθέτηση ενός ακόμη δοχείου διαχωρισμού πριν την είσοδο του τελευταίου συμπιεστή. Συγκεντρωμένα τα αποτελέσματα αυτής της βέλτιστης λύσης φαίνονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Βελτίωση των θερμοκρασιών εξόδου με την προσθήκη ενός πέμπτου συμπιεστή .

Θερμ. Ψύξης °C	Τελική Πίεση bar	T1 °C	T2 °C	T3 °C	T4 °C	T5 °C	Qολ kWh/kgCO ₂	Wολ kWh/kgCO ₂	ΔQ	ΔW
35	90	91.2	108.7	109.6	111.2	112.7	-0.079	0.085	0.005	-0.003
40	70	86.7	109.6	110.3	111.5	113.3	-0.071	0.082	0.004	-0.002
40	80	89.1	112.2	112.9	114.3	116.1	-0.075	0.085	0.005	-0.002
40	90	91.2	114.5	115.3	116.8	118.5	-0.078	0.087	0.005	-0.002

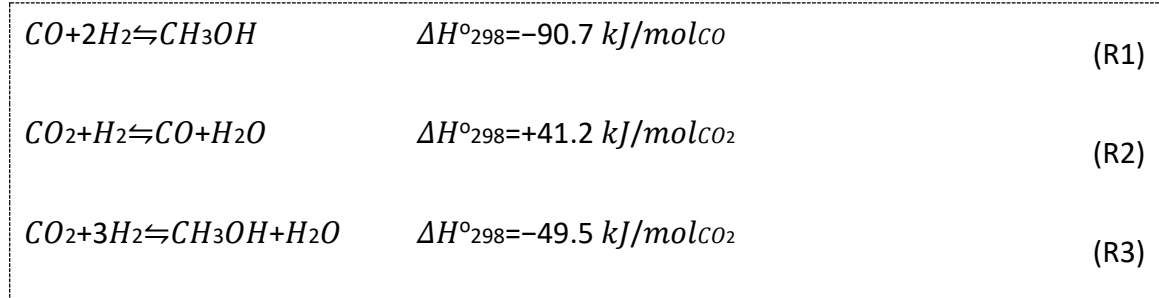
Είναι αναμενόμενο επίσης ότι οι ανάγκες σε ψύξη θα αυξηθούν κατά ΔQ, όπως άλλωστε αποδεικνύεται από το υπολογιζόμενο ΔQ, ενώ το συνολικό έργο των συμπιεστών θα μειωθεί κατά ΔW. Αυτό οφείλεται στο γεγονός του σταθερού λόγου πίεσης ανά βαθμίδα, όπως προτείνουν οι Karelin κ.ά. (Karelin et al., 2017), ο οποίος έχει μειωθεί με την αύξηση των αριθμών των βαθμίδων. Οι θερμοκρασίες τελικά κατέβηκαν στα επιθυμητά επίπεδα και πλέον πληρούνται όλοι οι περιορισμοί που τέθηκαν αρχικά. Παρακάτω δίνεται η προσομοίωση της διαδοχικής συμπίεσης του CO₂, και τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά όπως υπολογίστηκαν στο περιβάλλον του AspenPlus.



Σχήμα 6. Βελτιωμένη προσομοίωση συμπίεσης CO₂

3.6 Αντίδραση και Χημική Κινητική

Η σύνθεση της μεθανόλης επιτυγχάνεται είτε με την υδρογόνωση του μονοξειδίου του άνθρακα CO (R1), είτε με την υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα (R3), μαζί βέβαια με την αντίστροφη αντίδραση μετατροπής υδαταερίου, reverse Water-gas shift reaction (R2). Αν το ρεύμα τροφοδοσίας περιέχει CO, CO₂ ισχύει ότι η υδρογόνωση του μονοξειδίου του άνθρακα παρουσία καταλύτη με βάση Cu/Zn είναι σημαντικά πιο αργή από την υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα και μπορεί να παραληφθεί στα κινητικά μοντέλα, προσομοιάζοντάς τα επαρκώς (De Oliveira Campos et al., 2021).



Μια πιο ρεαλιστική προσέγγιση στην σύνθεση της μεθανόλης στον αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με τις εξισώσεις ρυθμών παραγωγής οι οποίες δίνονται παρακάτω.

$$r_{CH_3OH} = \frac{k_1 P_{CO_2} P_{H_2} \left(1 - \frac{P_{H_2O} P_{CH_3OH}}{K_{eq} P_{H_2}^3 P_{CO_2}}\right)}{\left(1 + k_2 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + k_3 P_{H_2}^{0.5} + k_4 P_{H_2O}\right)^3} \quad (2)$$

$$r_{WGSR} = \frac{k_5 P_{CO_2} \left(1 - K_{eq2} \frac{P_{H_2O} P_{CO}}{P_{H_2} P_{CO_2}}\right)}{\left(1 + k_2 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + k_3 P_{H_2}^{0.5} + k_4 P_{H_2O}\right)^1} \quad (3)$$

$$k_i = A_1 \exp\left(\frac{B_i}{RT}\right) \quad (4)$$

$$\log_{10} K_{eq1} = \frac{3066}{T} - 10,592 \quad (5)$$

$$\log_{10} \frac{1}{K_{eq2}} = -\frac{2073}{T} + 2,029 \quad (6)$$

Ο αντιδραστήρας μεθανόλης λαμβάνει υπόψιν του τη χρήση σωληνοειδούς μορφής αντιδραστήρα και υπακούει στο κινητικό μοντέλο Langmuir Hinshelwood Hougen Watson (LHHW). Το κινητικό μοντέλο υιοθετήθηκε από τους Vanden Bussche & Froment

(Bussche & Froment, 1996) και παρουσιάζεται σύμφωνα με τις παραπάνω εξισώσεις (1-3). Οι σταθερές χημικής ισορροπίας δίνονται από τους Van-Dal et Bouallou (Van-Dal & Bouallou, 2013) στις εξισώσεις (4), (5).

Το παραπάνω μοντέλο χημικής κινητικής εισάγεται με συγκεκριμένο τρόπο στη βιβλιοθήκη του AspenPlus σύμφωνα με τον Al-Malah (Al-Malah, n.d.) και χρησιμοποιείται στον αντιδραστήρα RPlug. Παρακάτω παρατίθενται πίνακες με όλους τους συντελεστές του μοντέλου, όπως αυτοί επιλέχθηκαν στον περιβάλλον του AspenPlus.

- Για την R2

Πίνακας 4. Συντελεστές για την έκφραση του κινητικού παράγοντα της αντίδρασης R2

$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$			
Κινητικός παράγοντας Kf	$kT^n e^{-\frac{E}{RT}}$		
k	1	Φάση αντίδρασης	Αέρια
n	0	Rate Base	Cat (wt)
E	0 kJ/kmol		
To	-		

Πίνακας 5. . Συντελεστές για την έκφραση του δυναμικού κινητικής της αντίδρασης R2

Έκφραση δυναμικού (driving force)	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O	A	B
Όρος 1	1	0	0	0	4,804	-11398,2
Όρος 2	0	-1	1	1	0,132	-6624,98

Πίνακας 6. . Συντελεστές για την έκφραση της προσρόφησης της αντίδρασης R2

Έκφραση προσρόφησης	Εκθετικός συντελεστής		1	
	Όρος 1	Όρος 2	Όρος 3	Όρος 4
H ₂ O	0	1	0	1

H ₂	0	-1	0.5	0
Συντελεστής A	0	8,147	-6,452	-34,951
Συντελεστής B	0	0	2068,44	14928,9
Συντελεστής C	0	0	0	0
Συντελεστής D	0	0	0	0

- Για την R1

Πίνακας 7. Συντελεστές για την έκφραση του κινητικού παράγοντα της αντίδρασης R1

$CO_2 + 3H_2 \rightarrow MeOH + H_2O$			
Κινητικός παράγοντας Kf	$kT^n e^{-\frac{E}{RT}}$		
k	1	Φάση αντίδρασης	Αέρια
n	0	Rate Base	Cat (wt)
E	0 kJ/kmol		
To	-		

Πίνακας 8. Συντελεστές για την έκφραση του δυναμικού κινητικής της αντίδρασης R1

Έκφραση δυναμικού (driving force)	CO ₂	H ₂	MeOH	H ₂ O	A	B
Όρος 1	1	1	0	0	-29,86	4413,76
Όρος 2	0	-2	1	1	17,55	-2645,96

Πίνακας 9. Συντελεστές για την έκφραση της προσρόφησης της αντίδρασης R1

Έκφραση προσρόφησης	Εκθετικός συντελεστής		3	
	Όρος 1	Όρος 2	Όρος 3	Όρος 4
H ₂ O	0	1	0	1
H ₂	0	-1	0.5	0
Συντελεστής A	0	8,147	-6,452	-34,951
Συντελεστής B	0	0	2068,44	14928,9

Συντελεστής C	0	0	0	0
Συντελεστής D	0	0	0	0

Ο επιλεγμένος αντιδραστήρας RPlug είναι ο πλησιέστερος σε πραγματικό αντιδραστήρα μεθανόλης από τους προσφερόμενους τύπους αντιδραστήρων στο περιβάλλον του AspenPlus. Προσεγγίζει έναν αερόψυκτο, σωληνοειδή αντιδραστήρα, καθώς λειτουργεί σχεδόν αδιαβατικά. Επομένως η συνθήκη λειτουργίας επιλέγεται η σταθερή θερμοκρασία εισόδου. Για την πτώση πίεσης χρησιμοποιείται η εξίσωση Ergun όπως προτείνεται από τους Van-Dal κ.ά.(Nyágyi, n.d.; Van-Dal & Bouallou, 2013). Τα χαρακτηριστικά του καταλύτη δίνονται όμοια με την μελέτη των Van-Dal κ.ά. και οι σχεδιαστικοί παράμετροι του αντιδραστήρα αναγράφονται στον Πίνακας 10.

Πίνακας 10. Χαρακτηριστικά και σχεδιαστικές παράμετροι του αντιδραστήρα.

Χαρακτηριστικά καταλύτη Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	
Πυκνότητα	1775 kg_{cat}/m_{cat}^3
Διάμετρος μορίων	5,5 mm
Πορώδες	0,4
Σχεδιαστικοί παράμετροι αντιδραστήρα	
Αριθμός σωλήνων	400
Μήκος	5 m
Διάμετρος	0,04 m

3.6.1 Ανάλυση ευαισθησίας σε πίεση και θερμοκρασία αδιαβατικού αντιδραστήρα

Σε αυτό το κεφάλαιο θα ερευνηθούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας του αδιαβατικού αντιδραστήρα. Για συνθήκες θερμοκρασίας εισόδου στον αδιαβατικό αντιδραστήρα 200-270 °C και πιέσεις εισόδου 40-80 bar, όπως προτείνει ο Kiss στη μελέτη του (Kiss et al., 2016), στο περιβάλλον του Sensitivity Analysis στο AspenPlus εξάγονται σημαντικά αποτελέσματα.

Προκειμένου να αποφευχθεί η καταστροφή του καταλύτη, γεγονός που είναι αρκετά επιζήμιο, η θερμοκρασία του αντιδραστήρα δεν πρέπει να ξεπερνά τους 300 °C (Roode-Gutzmer et al., 2019b). Σύμφωνα με τα παραπάνω παρατηρείται ότι σε αρκετούς συνδυασμούς θερμοκρασίας και πίεσης αντιδραστήρα ξεπερνάτε το επιτρεπτό όριο. Συγκεκριμένα στον Πίνακας 11 δίνονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης.

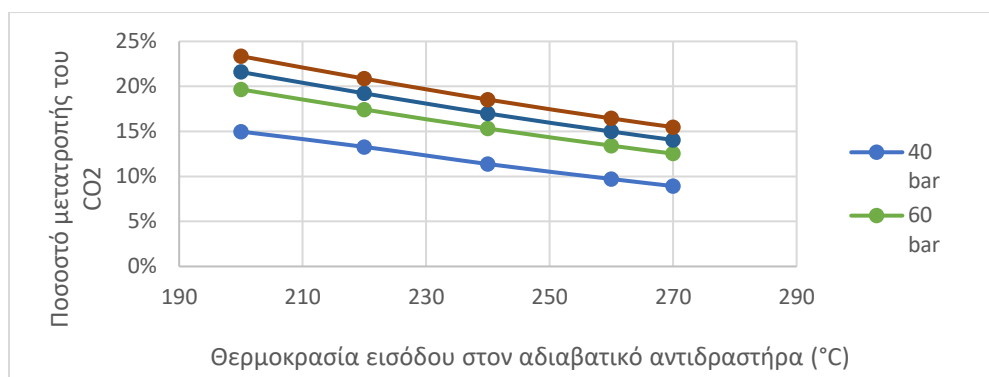
Πίνακας 11. Θερμοκρασίες εξόδου στον αδιαβατικό αντιδραστήρα.

PRESS REAC bar	TEMPin REAC °C	TEMPout REAC °C
40	200	258,95
40	220	273,76
40	240	285,68
40	260	299,53
40	270	305,96
60	200	275,07
60	220	288,72
60	240	301,21
60	260	314,20
60	270	320,88
70	200	281,55
70	220	294,93
70	240	306,37
70	260	319,30
70	270	325,95
80	200	287,15
80	220	299,36
80	240	312,73
80	260	325,58
80	270	331,19

Γίνεται αντιληπτό ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες του ρεύματος εισόδου και υψηλότερες πιέσεις είναι πιθανότερο να καταστραφεί ο καταλύτης. Επομένως αυτές οι περιπτώσεις απορρίπτονται από τις πιθανές συνθήκες λειτουργίας της εγκατάστασης.

Η απόδοση του αντιδραστήρα αποτυπώνεται ακόμη στο ποσοστό μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθανόλη, δηλαδή πόσο διοξείδιο αντιδράει με το υδρογόνο σχηματίζοντας μεθανόλη. Η μετατροπή αυτή μεταβάλλεται επίσης με τις συνθήκες του αντιδραστήρα όπως απεικονίζεται στο Διάγραμμα 7. Παρατηρείται λοιπόν, αύξηση της απόδοσης μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα προς μεθανόλη καθώς αυξάνεται η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα, ενώ το συγκεκριμένο ποσοστό σημειώνει μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης. Το μεγαλύτερο ποσοστό μετατροπής άνθρακα 23% επιτυγχάνεται στα 80 bar και 200°C.

Ποσοστιαία μετατροπή CO ₂ στον αντιδραστήρα	$\frac{mol_{CO_2IN} - mol_{CO_2OUT}}{mol_{CO_2IN}}$	(7)
---	---	-----

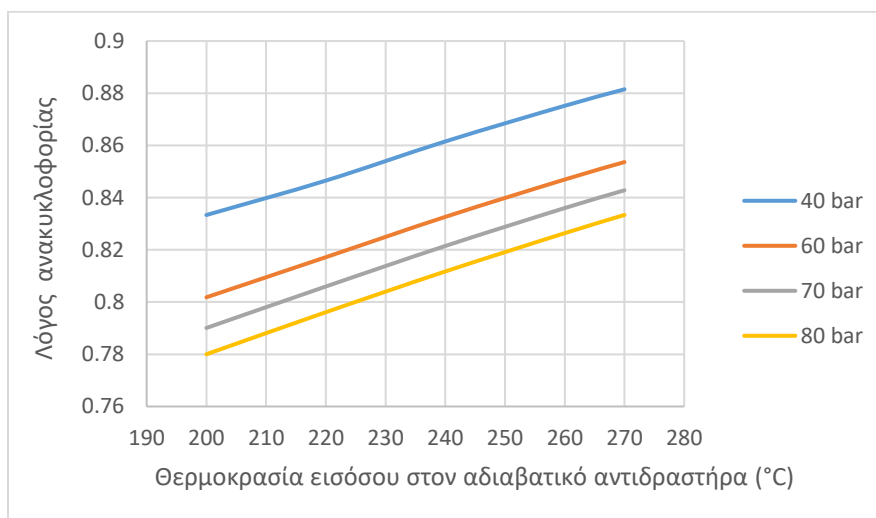


Διάγραμμα 7. Ποσοστιαία μετατροπή CO₂ στα πλαίσια του αντιδραστήρα στις μεταβλητές συνθήκες λειτουργίας.

Σημαντικό κομμάτι της εγκατάστασης αποτελεί το ρεύμα ανακυκλοφορίας, αφού η απόδοση μετατροπής των προϊόντων σε μεθανόλη είναι αρκετά χαμηλή. Για τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης του αδιαβατικού αντιδραστήρα υπολογίζεται ο λόγος ανακυκλοφορίας τόσο για τις μάζες όσο και για τα γραμμομόρια ως εξής:

Γραμμομοριακός λόγος ανακυκλοφορίας	$\frac{\text{Συνολικά mol ανακυκλοφορίας (S24)}}{\text{Συνολικά mol εισόδου (S12)}}$	(8)
Λόγος ανακυκλοφορίας των μαζών	$\frac{\text{Συνολική μάζα ανακυκλοφορίας (S24)}}{\text{Συνολική μάζα εισόδου (S12)}}$	(9)

Για τις συνθήκες λειτουργίας που ευνοούν την υγεία του καταλύτη και την ομαλή λειτουργία της εγκατάστασης παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 8 η παράμετρος του γραμμομοριακού λόγου ανακυκλοφορίας, όπως υπολογίστηκε παραπάνω.



Διάγραμμα 8. Γραμμομοριακός λόγος ανακυκλοφορίας στον αντιδραστήρα στις μεταβλητές συνθήκες λειτουργίας.

Είναι εύκολο να παρατηρήσει κανείς την αύξηση του λόγου ανακυκλοφορίας με την αύξηση της θερμοκρασίας στον αδιαβατικό αντιδραστήρα, ενώ αισθητή είναι η μείωση του λόγου αυτού με την αύξηση της πίεσης αντίδρασης. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το γεγονός ότι αυξάνεται η ποσότητα της παραγμένης, ακατέργαστης μεθανόλης, η οποία συνεχίζει και οδεύει προς επεξεργασία. Οι συνθήκες λειτουργίας των 80 bar και 200°C, παρουσιάζουν τον ελάχιστο γραμμομοριακό λόγο ανακυκλοφορίας και ταυτόχρονα τη μεγαλύτερη παραγωγή μη επεξεργασμένης και τελικής μεθανόλης.

Παρακάτω δίνονται με τη μορφή πίνακα τα βασικά χαρακτηριστικά των ροών εισόδου και εξόδου από τον αντιδραστήρα για τη βέλτιστη λειτουργία στα 80 bar και 200 °C.

Πίνακας 12. Βασικά χαρακτηριστικά εισόδου και εξόδου από τον αντιδραστήρα.

	Μονάδες	S12-FEED	PRODUCTS	S24-RECYCLE
Θερμοκρασία	°C	200,00	287,46	40,64
Πίεση	bar	80,00	79,72	80
Ποσοστό ατμού	-	1,00	1,00	1,00
MOLE-FRAC	-			
H ₂	-	78%	70,4%	78,8%
H ₂ O	-	0,1%	5,2%	0,1%
CO ₂	-	20,0%	16,8%	18,6%
METHANOL	-	0,2%	5,4%	0,36%
CO	-	0	0	0
N ₂	-	1,6%	1,8%	2%

Η απόδοση της αντίδρασης είναι χαμηλή αφού μονάχα το 23% του διοξειδίου του άνθρακα μετατρέπεται σε μεθανόλη, δηλαδή το 77% της ποσότητας moles του CO₂ πέρασε στα προϊόντα χωρίς να αντιδράσει με το υδρογόνο. Παράλληλα περίπου το 84,5% των moles του ρεύματος εισόδου (S12-FEED) επιστρέφει σαν ρεύμα ανακυκλοφορίας ώστε να αντιδράσει ξανά προς παραγωγή νέας μεθανόλης. Οι απώλειες πίεσης στον αντιδραστήρα είναι χαμηλές (περίπου 1 bar), ενώ ο χρόνος παραμονής των αντιδρώντων σε αυτόν δεν ξεπερνάει τα 7 δευτερόλεπτα. Κατά μήκος L του αντιδραστήρα παρατηρείται γραμμική μεταβολή της θερμοκρασίας μέχρι να σταθεροποιηθεί στη τελική θερμοκρασία εξόδου, όπως άλλωστε είναι αναμενόμενο από τη φύση του αδιαβατικού αντιδραστήρα. Τα δεδομένα παραπάνω παρουσιάζονται στον Πίνακα 13 Πίνακας 14 και στον Πίνακα 14.

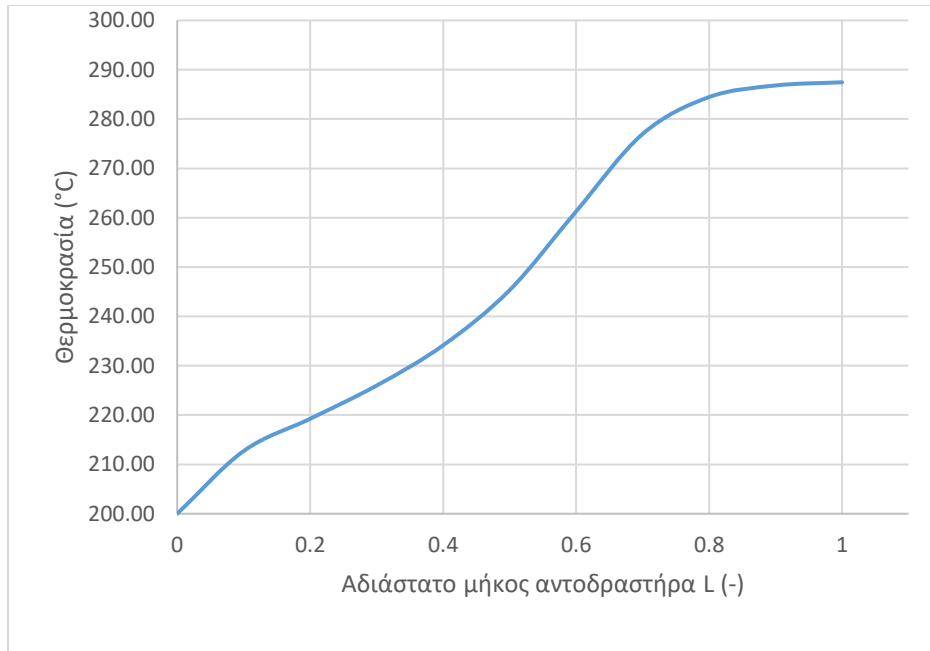
Πίνακας 13. Θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά της αντίδρασης κατά μήκος του αντιδραστήρα.

Μήκος	Πίεση	Θερμοκρασία	Duty	Χρόνος παραμονής
-	bar	C	kW	sec
0	80	200	0	0
0.1L	79.97	212.715	0	0.696
0.2L	79.94	219.247	0	1.389
0.3L	79.91	225.98	0	2.077
0.4L	79.89	234.135	0	2.760
0.5L	79.86	245.323	0	3.438
0.6L	79.83	261.282	0	4.110
0.7L	79.80	276.974	0	4.773
0.8L	79.77	284.458	0	5.431
0.9L	79.74	286.807	0	6.087
L	79.71	287.457	0	6.745

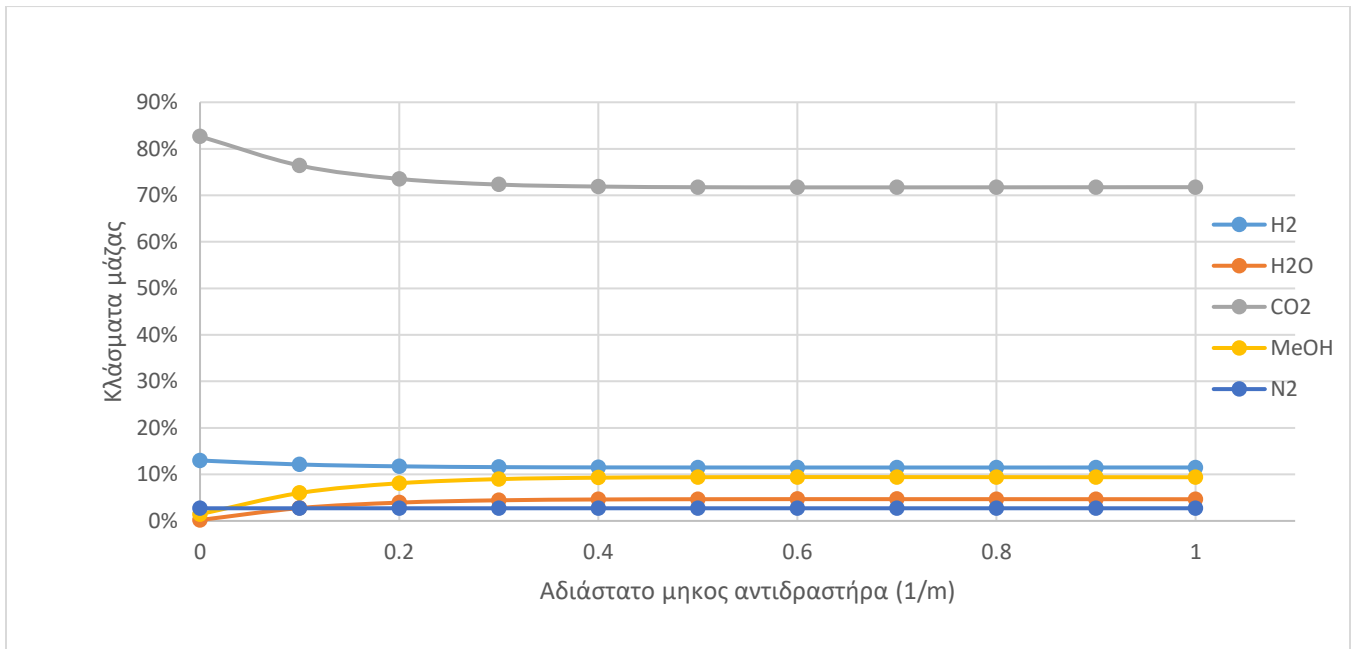
Πίνακας 14. Προφίλ των γραμμομοριακών κλασμάτων κατά μήκος του αντιδραστήρα.

Μήκος	H2	H2O	CO2	METHANOL	N2
-					
0	78%	0,07%	19,9%	0,03%	1,63%
0.1L	77%	0,08%	19,5%	1%	1,64%
0.2L	76,5%	1,2%	19,3%	1,3%	1,64%
0.3L	75,9%	1,5%	19%	1,7%	1,68%
0.4L	75,3%	2%	18,7%	2,2%	1,7%
0.5L	74,3%	2,6%	18,3%	2,9%	1,71%
0.6L	73%	3,6%	17,8%	3,8%	1,75%
0.7L	71,7%	4,5%	17,2%	4,8%	1,78%
0.8L	70,9%	5%	16,9%	5,2%	1,79%
0.9L	70,7%	5,1%	16,8%	5,4%	1,8%
L	70,7%	5,2%	16,8%	5,5%	1,8%

Με τη μορφή διαγράμματος παρουσιάζεται η κατανομή της θερμοκρασίας και η κατανομή των κλασμάτων μάζας κατά μήκος του αντιδραστήρα αντίστοιχα, όπως αυτά εξάχθηκαν από το περιβάλλον του AspenPlus.



Διάγραμμα 9. Προφίλ θερμοκρασίας κατά μήκος του αδιαβατικού αντιδραστήρα.



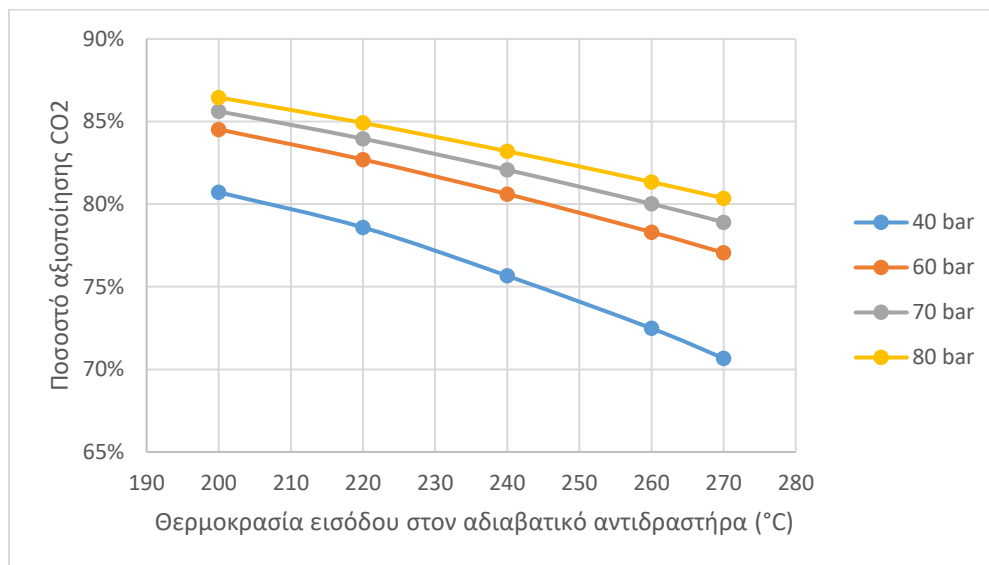
Διάγραμμα 10. Κατανομή των κλασμάτων μάζας των συστατικών κατά μήκος του αντιδραστήρα.

Εστιάζοντας πλέον σε ολόκληρη την εγκατάσταση σαν σύστημα, ενδιαφέρον παρουσιάζει η συνολική μετατροπή των ρευμάτων εισόδου της μονάδας αλλά και η απόδοση του συστήματος σε παραγωγή μεθανόλης. Το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο, ως βασικά συστατικά της διεργασίας, τα οποία κοστίζουν και παίζουν

σημαντικό ρόλο στην απόδοση του συστήματος, αποτελούν βασική μελέτη για την βιωσιμότητα της εγκατάστασης. Έτσι υπολογίζεται το ποσοστό συνολικής αξιοποίησης τους για όλες τις συνθήκες λειτουργίας.

Όσον αφορά την συνολική αξιοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα στη μονάδα, για σταθερή ποσότητα δέσμευσης διοξειδίου από τη μονάδα CC, ένα ποσοστό λίγο μεγαλύτερο από 10% χάνεται από την εγκατάσταση ως απώλειες CO₂, τη στιγμή που αποδεσμεύονται το 4% του ρεύματος ανακυκλοφορίας μέσω της εξόδου PURGE, προς αποφυγή συσσώρευσης αδρανών υποπροϊόντων στον αντιδραστήρα (Vesterinen Supervisor et al., 2018). Το ποσοστό που απελευθερώνεται αποτελεί σχετικά μεγάλη τιμή για τυπικές διαδικασίες σύνθεσης της μεθανόλης (Van-Dal & Bouallou, 2013).

$$\text{Ποσοστό αξιοποίησης CO}_2 = \frac{\text{Moles}_{\text{CO}_2\text{IN}} - \text{Moles}_{\text{CO}_2\text{απώλειες}}}{\text{Moles}_{\text{CO}_2\text{IN}}} \quad (10)$$

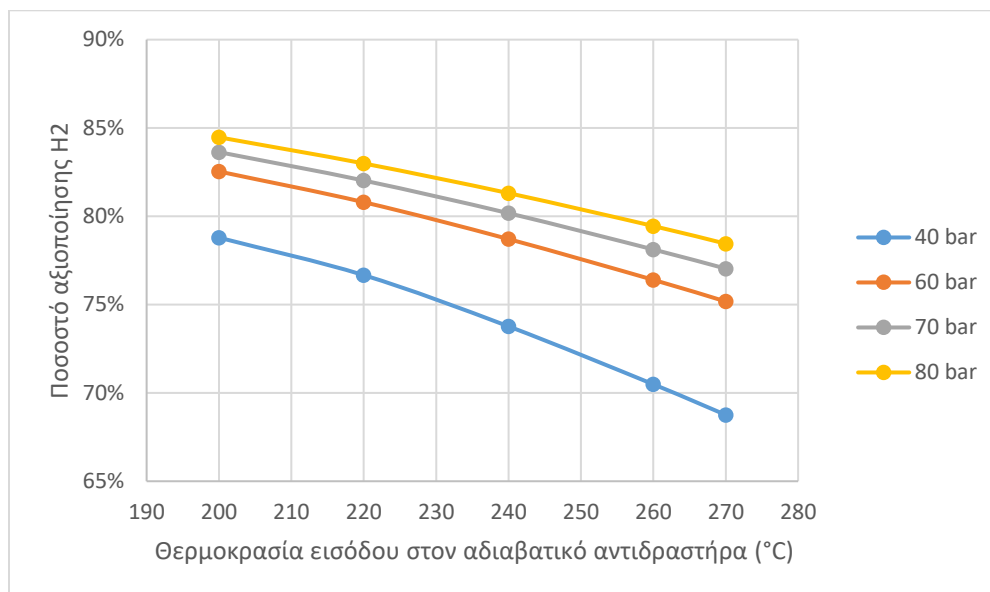


Διάγραμμα 11. Ποσοστό αξιοποίησης CO₂ σε όλο το υπό μελέτη σύστημα.

Σε μεγάλες πιέσεις, όπου το ποσοστό ανακύκλωσης των προϊόντων στον αντιδραστήρα μειώνεται, το ποσοστό αξιοποίησης CO₂ στο σύστημα είναι υψηλό. Αντίστοιχα όταν αυξάνεται η θερμοκρασία αντιδραστήρα, ο λόγος ανακυκλοφορίας αυξάνεται με αποτέλεσμα να μειωθεί η αξιοποίηση του CO₂ στην εγκατάσταση. Η μείωση αυτή γίνεται εντονότερη όταν αυξηθεί σημαντικά η θερμοκρασία.

Όμοια αναλύθηκε και η συνολική αξιοποίηση του υδρογόνου στο σύστημα και εξάχθηκε το αντίστοιχο Διάγραμμα 12. Ως ποσοστό, περίπου το 15% της ποσότητας moles που εισέρχεται στο σύστημα, χάνεται και αποδεσμεύεται στο περιβάλλον, κυρίως μέσω του ρεύματος PURGE. Η μεγάλη σε ποσοστό ανακυκλοφορία που συμβαίνει στον αντιδραστήρα σύνθεσης μεθανόλης και συνάμα η μεγάλη πιθανότητα συσσώρευσης

αδρανών σωματιδίων, δεν αφήνει πολλά περιθώρια μείωσης του ποσοστού (4% PURGE) που απελευθερώνεται στο περιβάλλον. Έτσι οι απώλειες στα δύο βασικά συστατικά παραγωγής μεθανόλης χρήζουν περισσότερο μελέτη για μείωση ή έστω και επαναχρησιμοποίηση αυτών.



Διάγραμμα 12. Ποσοστό αξιοποίησης H2 σε όλο το υπό μελέτη σύστημα.

3.6.2 Ανάλυση ευαισθησίας σε πίεση και θερμοκρασία αντιδραστήρα με σταθερή θερμοκρασία ψυκτικού υγρού

Στο υποκεφάλαιο αυτό εξετάζεται η χρήση ενός τύπου αντιδραστήρα, ο οποίος εναλλάσσει θερμότητα με ένα ρεύμα σταθερής υψηλής θερμοκρασίας. Σύμφωνα με τους Lee (J. K. Lee et al., 2019) επιλέγεται ρευστό με συντελεστή μεταφοράς θερμότητας $U = 118,44 \frac{J}{sKm^2}$ και σταθερή θερμοκρασία 280 °C. Από τη νέα προσομοίωση του αντιδραστήρα, για συνθήκες εισόδου 80 bar και 200 °C, εξάγονται εκ νέου τα χαρακτηριστικά των ρευμάτων εισόδου, εξόδου από αυτόν, καθώς και το ρεύμα ανακύκλωσης και παριστάνονται στον Πίνακα 16. Παράλληλα υπολογίζονται τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά της αντίδρασης, οι απαιτούμενες καταναλώσεις σε έργο του αντιδραστήρα και η γραμμομοριακή σύνθεση των συστατικών κατά το αδιάστατο μήκος του αντιδραστήρα στον Πίνακα 17.

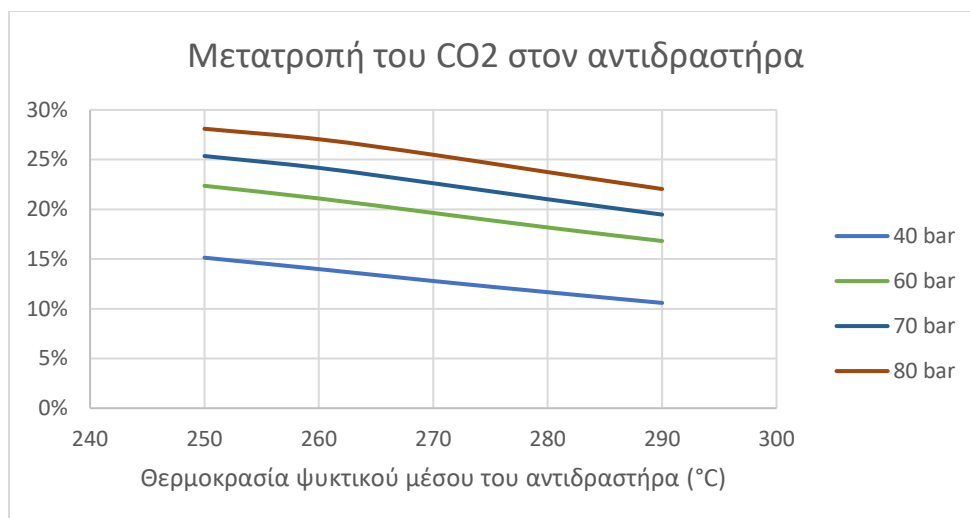
Μελετώντας το μοντέλο για διάφορες θερμοκρασίες του ψυκτικού υγρού, υπολογίζεται η μέγιστη θερμοκρασία κατά την αντίδραση για διάφορες πιέσεις λειτουργίας και θερμοκρασίες του ψυκτικού υγρού κι αποτυπώνεται παρακάτω στον Πίνακα 15 Πίνακας 15.

Πίνακας 15. Θερμοκρασιακά προφίλ, μέγιστης θερμοκρασίας αντιδραστήρα και θερμοκρασίας εξόδου από αυτόν.

PRESS REAC bar	TEMP COOL REAC °C	TEMPmax REAC °C	TEMP PROD REAC °C
40	250	262.158	255.309
40	260	266.913	262.582
40	270	271.140	269.502
40	280	276.078	276.078
40	290	282.265	282.263
60	250	272.663	257.583
60	260	277.922	266.065
60	270	282.411	274.250
60	280	286.479	282.171
60	290	290.499	289.840
70	250	276.822	257.788
70	260	282.251	266.655
70	270	286.823	275.184
70	280	290.916	283.447
70	290	294.775	291.476
80	250	280.561	257.758
80	260	286.149	266.951
80	270	290.802	275.761
80	280	294.895	284.287
80	290	298.690	292.588

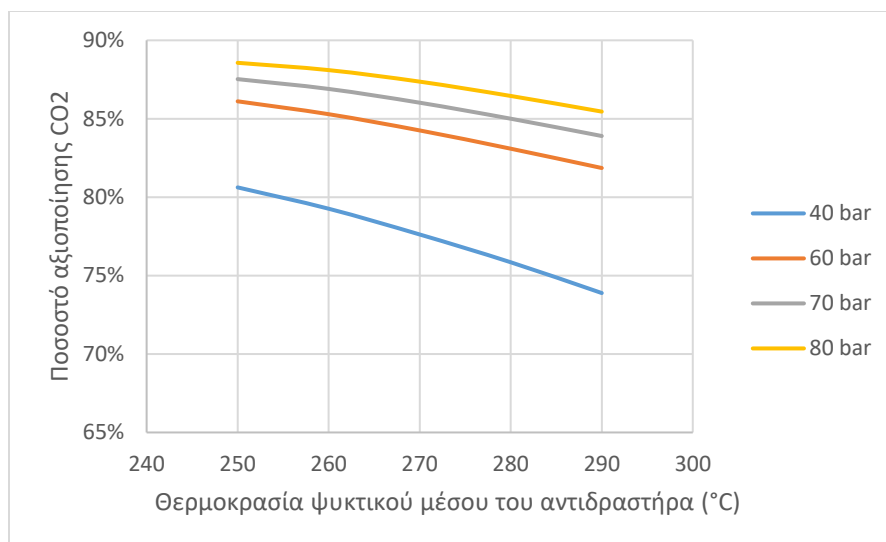
Οι μέγιστες θερμοκρασίες στον αντιδραστήρα δεν υπερβαίνουν το όριο του καταλύτη, επομένως είναι αποδεκτές για την ομαλή λειτουργία του αντιδραστήρα.

Η ομαλή λειτουργία στον αντιδραστήρα προϋποθέτει ακόμη ικανοποιητική απόδοση μετατροπής των αντιδρώντων σε προϊόντα. Η ποσοστιαία μεταβολή του διοξειδίου του άνθρακα πριν και μετά τον αντιδραστήρα αποτυπώνεται στο παρακάτω Διάγραμμα 13 εναλλάσσοντας τη σταθερή θερμοκρασία του ψυκτικού μέσου.

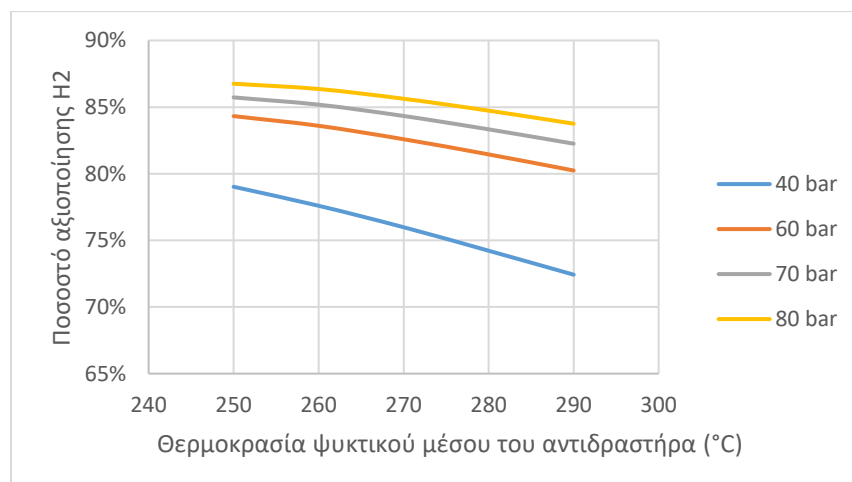


Διάγραμμα 13. Ποσοστιαία μετατροπή CO₂ στα πλαίσια του αντιδραστήρα.

Όπως και στη περίπτωση του αδιαβατικού αντιδραστήρα παρατηρείται μία σχεδόν γραμμική πτώση του ποσοστού μετατροπής του CO₂ με την αύξηση της θερμοκρασίας εξόδου των προϊόντων του αντιδραστήρα, η οποία προσεγγίζει και πλησιάζει τη σταθερή θερμοκρασία του ψυχρού ρεύματος λόγω μεταφορά θερμότητας. Όμοια, με την αύξηση της πίεσης λειτουργίας, για την ίδια θερμοκρασία ψυχρού ρεύματος, το ποσοστό μετατροπής αυξάνεται. Με την ίδια λογική εξάγονται στο Διάγραμμα 14. Ποσοστό αξιοποίησης του CO₂ σε όλο το υπό μελέτη σύστημα. Διάγραμμα 14 και στο Διάγραμμα 15 συμπεράσματα για την αξιοποίηση του υδρογόνου και του διοξειδίου σε ολόκληρο το σύστημα. Σε μεγάλες επιτρεπτές πιέσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα, αξιοποιούνται σε μεγαλύτερο βαθμό προς παραγωγή της ζητούμενης μεθανόλης, ενώ τα ποσοστά αυτά πέφτουν με την αυξημένη θερμοκρασία του ψυχρού ρεύματος.



Διάγραμμα 14. Ποσοστό αξιοποίησης του CO₂ σε όλο το υπό μελέτη σύστημα.



Διάγραμμα 15. Ποσοστό αξιοποίησης του H₂ σε όλο το υπό μελέτη σύστημα.

Συνοπτικά η βέλτιστη λειτουργία της μονάδας εξαρτάται από τη τελική ποσότητα της μεθανόλης που παράγεται. Αυτή επιτυγχάνεται για πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα 80 bar και θερμοκρασία ψυκτικού μέσου 250 °C. Όπως είναι αναμενόμενο σε αυτές τις συνθήκες λειτουργίας, η μετατροπή του CO₂ στον αντιδραστήρα είναι μέγιστη 28% (Διάγραμμα 13) και η συνολική αξιοποίηση του CO₂ και του H₂ στην υπό μελέτη εγκατάσταση είναι και αυτή μέγιστη σε ποσοστά 89% και 87% αντίστοιχα (Διάγραμμα 14, Διάγραμμα 15). Η απόδοση της μεθανόλης (Methanol yield) στο σύστημα αυτό είναι μέγιστη και αγγίζει το 85%.

Methanol yield (%)	$\frac{\text{Moles παραγόμενης μεθανόλης}}{\text{Moles εισαγόμενου CO}_2}$	(11)
--------------------	--	------

Για τις βέλτιστες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας αυτού του είδους αντιδραστήρα παρατίθενται παρακάτω πινακοποιημένα δεδομένα για τη λειτουργία του.

Πίνακας 16. Βασικά χαρακτηριστικά των ρευμάτων εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα.

	Μονάδες	S12-FEED	PRODUCTS	S24-RECYCLE
Θερμοκρασία	°C	200.00	284.29	41.34
Πίεση	bar	80.00	79.20	80.00
Ποσοστό ατμού	-	1	1	1
MOLE-FRAC				
H2	-	0.781	0.696	0.790
H2O	-	0.001	0.063	0.001
CO2	-	0.199	0.157	0.175
METHANOL	-	0.003	0.065	0.004
CO	-	0.000	0.000	0.000
N2	-	0.017	0.018	0.020

Πίνακας 17. Θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά της αντίδρασης κατά μήκος του αντιδραστήρα.

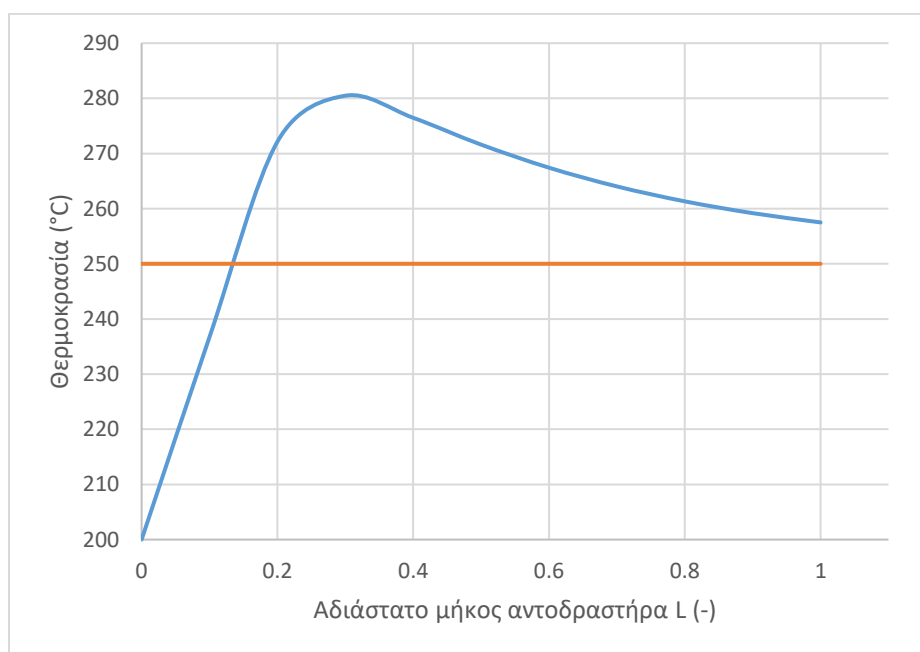
Μήκος	Πίεση	Θερμοκρασία	Duty	Χρόνος παραμονής
m	bar	C	kW	sec
0	80.000	200	0	0
0.1L	79.923	236.737	88.85	0.7818
0.2L	79.842	272.141	73.7387	1.5379
0.3L	79.760	280.475	-10.8047	2.2880
0.4L	79.679	276.468	-96.0057	3.0478
0.5L	79.597	271.606	-167.197	3.8189
0.6L	79.516	267.428	-224.885	4.5997
0.7L	79.436	264.032	-271.35	5.3886
0.8L	79.356	261.323	-308.791	6.1841
0.9L	79.275	259.184	-339.072	6.9850
L	79.195	257.503	-363.716	7.7901

Πίνακας 18. Προφίλ των γραμμομοριακών κλασμάτων κατά μήκος του αντιδραστήρα.

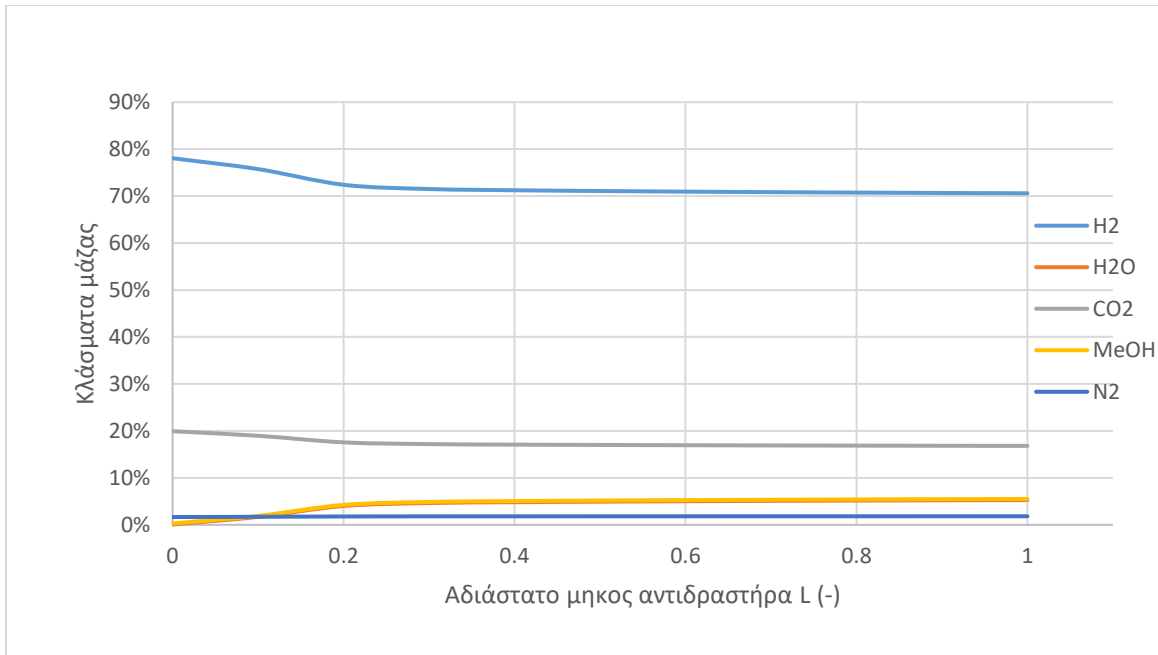
Μήκος	H2	H2O	CO2	METHANOL	N2
-					

0	78%	0%	19%	0%	2%
0.1L	76%	2%	18%	2%	2%
0.2L	73%	4%	17%	4%	2%
0.3L	72%	5%	16%	5%	2%
0.4L	71%	5%	16%	5%	2%
0.5L	71%	6%	16%	6%	2%
0.6L	70%	6%	16%	6%	2%
0.7L	70%	6%	16%	6%	2%
0.8L	70%	6%	16%	6%	2%
0.9L	70%	6%	16%	6%	2%
L	70%	6%	16%	6%	2%

Στο Διάγραμμα 16 παρουσιάζεται το θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του αντιδραστήρα. Σε αντίθεση με τον αδιαβατικό αντιδραστήρα, η θερμοκρασία του εισόδου αυξάνεται γραμμικά ως ένα σημείο, φτάνοντας μια μέγιστη τιμή θερμοκρασίας, ενώ στη συνέχεια μειώνεται προσεγγίζοντας τη βέλτιστη σταθερή θερμοκρασία του ψυκτικού υγρού. Αυτή η μέγιστη τιμή θερμοκρασίας του αντιδραστήρα δεν πρέπει και πάλι να ξεπερνάει τους 300 °C, ώστε να μην καταστραφεί ο καταλύτης της αντίδρασης.



Διάγραμμα 16. Προφίλ θερμοκρασίας κατά μήκος του αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 17. Κατανομή των κλασμάτων μάζας των συστατικών κατά μήκος του αντιδραστήρα.

3.6.3 Συγκριτικά αποτελέσματα για τους δύο τύπους αντιδραστήρα.

Για τις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας, ως προς τις παραμέτρους που μελετήθηκαν, των δύο τύπων αντιδραστήρων γίνεται συγκριτική ανασκόπηση σημαντικών αποτελεσμάτων και παρουσιάζονται στον

Πίνακας 19. Συγκριτικά συνολικά αποτελέσματα των δύο μοντέλων.

Αποτελέσματα	Τύπος αντιδραστήρα			
	Αδιαβατικός		Με σταθερή θερμοκρασία ψυκτικού μέσου	
Βέλτιστες συνθήκες	$T_{INREAC} = 200^{\circ}C,$ $P_{INREAC} = 80bar$		$T_{COOLREAC} = 250^{\circ}C$ $P_{INREAC} = 80bar$	
Μετατροπή CO ₂ στην αντίδραση	23%		28%	
Λόγος ανακυκλοφορίας Moles	78%		75%	
Γραμμομοριακή σύσταση της ανακύκλωσης	H ₂	76,2%	H ₂	79,5%
	CO ₂	21,7	CO ₂	17,5%
	MeOH	0,6%	MeOH	0,4%
	H ₂ O	0,1%	H ₂ O	0,07%
	N ₂	1,3%	N ₂	2%

Ρεύμα PURGE	0,24 kg/kg MeOH	0,18 kg/kg MeOH
Αξιοποίηση του CO ₂ στο σύστημα	86%	89%
Αξιοποίηση του H ₂ στο σύστημα	84%	87%
Συνολικές απώλειες CO ₂	0,23 kg/kg MeOH	0,21 kg/kg MeOH
Συνολικές απώλειες H ₂	0,035 kg/kg MeOH	0,029 kg/kg MeOH
Συνολικές απώλειες MeOH	0,030 kg/kg MeOH	0,021 kg/kg MeOH
Τελική ποσότητα MeOH	1: 7,2: 4,4 kg H ₂ /kg CO ₂ /kg MeOH	1: 7,2: 4,5 kg H ₂ /kg CO ₂ /kg MeOH
Συνολική απόδοση MeOH	83%	85%
Ενεργειακή απόδοση χημικής μετατροπής	72,6%	79%

Γίνεται πλέον φανερό πως ο αντιδραστήρας με το ρεύμα ψυκτικού μέσου σταθερής θερμοκρασίας είναι περισσότερο αποδοτικός από τον αδιαβατικό στις βέλτιστες συνθήκες που μελετήθηκαν. Οι συνολικές απώλειες τόσο του διοξειδίου όσο και του υδρογόνου είναι μικρότερες στο συνολικό σύστημα και αυτό μεταφράζεται σε λιγότερα έξοδα λειτουργίας με μεγαλύτερη απόδοση. Η ενεργειακή απόδοση είναι και αυτή μεγαλύτερη στη 2^η περίπτωση, αφού η μάζα μεθανόλης που παράγεται υπερβαίνει αυτή της 1^{ης} περίπτωσης με τον αδιαβατικό αντιδραστήρα. Για τον υπολογισμό της ενεργειακής απόδοσης, έγινε χρήση της παρακάτω εξίσωσης με όρους ενέργειας συνολικά για το σύστημα.

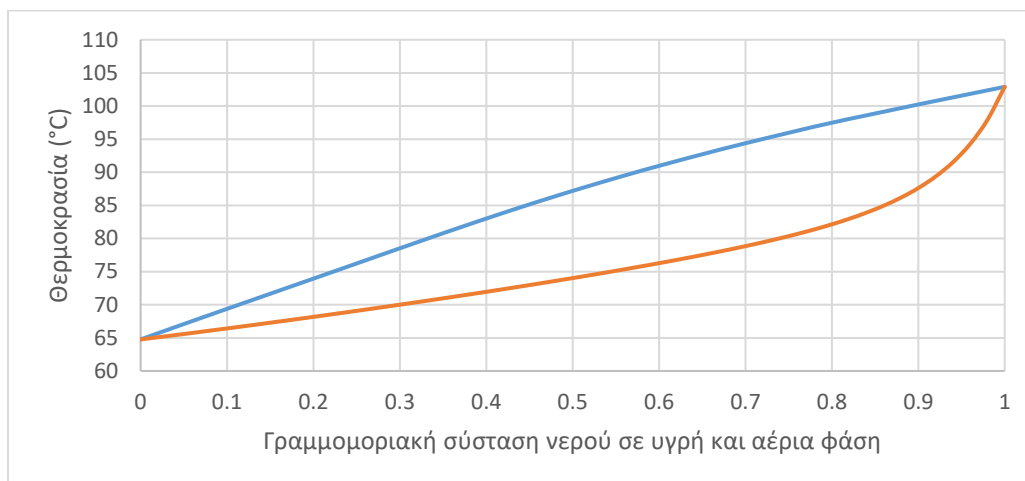
Ενεργειακή απόδοση χημικής μετατροπής η (%)	$\frac{\text{Total energy out}}{\text{Total energy in}} = \frac{LHV_{MeOH} m_{MeOH}}{LHV_{H_2} m_{H_2}}$
---	--

3.7 Μοντέλο απόσταξης της Μεθανόλης

Η μονάδα απόσταξης χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό της μεθανόλης από το νερό, τα αέρια που δεν αντέδρασαν και τα υποπροϊόντα της αντίδρασης. Η καθαρότητα του τελικού προϊόντος σε αυτή τη μελέτη επιλέχθηκε να είναι τουλάχιστον 99,9% κ.β. και η στήλη απόσταξης σχεδιάστηκε για την επίτευξη αυτού του στόχου. Η μονάδα απόσταξης προσομοιώθηκε χρησιμοποιώντας τη μονάδα RadFrac στο AspenPlus, καθώς παρέχει μια πιο αυστηρή προσομοίωση από τις άλλες επιλογές. Ο σχεδιασμός είναι ένα σύστημα δύο στηλών όπου η πρώτη στήλη αφαιρεί το νερό και η δεύτερη στήλη αφαιρεί τα αέρια που δεν αντέδρασαν.

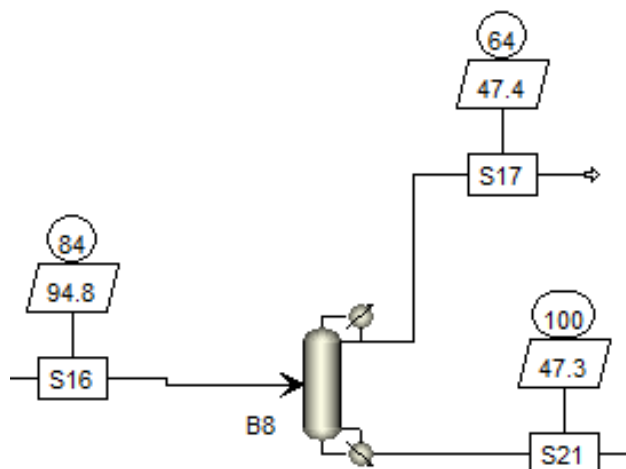
Η μονάδα απόσταξης RadFrac απαιτεί σαν είσοδο δεδομένων τον αριθμό των σταδίων της στήλης, τον τύπο του συμπυκνωτή και τον τύπο του αναθερμαντήρα. Ο λόγος αναρροής και οι ενεργειακές ανάγκες των εναλλακτών θερμότητας μελετώνται εκτενώς

για την επίτευξη της μεγαλύτερης καθαρότητας του τελικού προϊόντος μεθανόλης. Η προσέγγιση γίνεται, προσομοιάζοντας πρώτα το διάγραμμα Txy του διμερούς μείγματος μεθανόλης-νερού. Το διάγραμμα αυτό αναπαριστά κάτω από ποιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης συνυπάρχουν σε υγρή, αέρια και στερεή μορφή τα δύο μέρη του μείγματος. Με τα δεδομένα που εξάχθηκαν στο περιβάλλον του AspenPlus, παρουσιάζεται το ζητούμενο διάγραμμα.



Διάγραμμα 18. Διάγραμμα T-xy H₂O διαλύματος MeOH/H₂O σε ατμοσφαιρική πίεση.

Στις υψηλές θερμοκρασίες, επάνω από τη μπλε καμπύλη τα δύο συστατικά του μείγματος βρίσκονται σε αέρια φάση. Στις χαμηλές θερμοκρασίες, κάτω από την πορτοκαλί καμπύλη βρίσκονται σε υγρή φάση, ενώ ενδιάμεσα των καμπυλών συνυπάρχουν η υγρή και η αέρια φάση των συστατικών. Για ατμοσφαιρική πίεση και γραμμομοριακή σύσταση νερού να ισούται με 1, το διάλυμα αποτελείται από καθαρό H₂O, αφού η θερμοκρασία αυτή 100 °C είναι η θερμοκρασία βρασμού του νερού. Για μηδενική γραμμομοριακή σύσταση του H₂O το μείγμα περιέχει καθαρή μεθανόλη, καθώς η θερμοκρασία αυτή 65 °C αποτελεί τη θερμοκρασία βρασμού της μεθανόλης σε ατμοσφαιρική πίεση. Οι συγκεκριμένες θερμοκρασίες λειτουργίας επαληθεύονται από την ιδανική μονάδα απόσταξης του AspenPlus DSTWU η οποία διαχωρίζει ιδανικά το νερό από την μεθανόλη υπολογίζοντας τις απαραίτητες καταναλώσεις του συμπυκνωτή και αναθερμαντήρα.



Σχήμα 7. Ιδανική μονάδα απόσταξης μεθανόλης στο AspenPlus (DSTWU).

Με βάση τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της παραπάνω μονάδας προσομοιάζεται η λειτουργία της 1^{ης} στήλης απόσταξης της μελετώμενης εγκατάστασης ώστε να επιτευχθεί πιο αποδοτικός διαχωρισμός νερού μεθανόλης. Οι παράμετροι λειτουργίας του συστήματος απόσταξης αποτυπώνονται στον Πίνακα 20.

Πίνακας 20. Παράμετροι λειτουργίας του συστήματος απόσταξης.

	1 ^η στήλη	2 ^η στήλη
Αριθμός σταδίων	20	20
Στάδιο ρεύματος εισόδου	17	15
Ύψος	11 m	11 m
Διάμετρος	0,76 m	0,69 m
Λόγος αναρροής	1,1	1,2
Τύπος συμπυκνωτή	Partial - Vapor	Partial - Vapor
Τύπος αναθερμαντήρα	Kettle	Kettle
Έργο συμπυκνωτή	0,54 kWh/kg MeOH	0,72 kWh/kg MeOH
Έργο αναθερμαντήρα	0,25 kWh/kg MeOH	0,39 kWh/kg MeOH

Σαν αποτέλεσμα, η ακατέργαστη μεθανόλη (CRUDEMETHANOL) εισέρχεται στην 1^η στήλη διαχωρισμού αφού θερμανθεί στους 85 °C και αφού ενωθεί με το ρεύμα που ανακυκλώνεται. Έπειτα γίνεται ο διαχωρισμός της μεθανόλης από το νερό τη στιγμή που από την κορυφή της στήλης εξέρχεται καθαρή μεθανόλη και κατάλοιπα από την αντίδραση σε αέρια φάση σε θερμοκρασία 64°C, ενώ στο κάτω μέρος διαφεύγει μεγάλο ποσοστό νερού. Το ρεύμα καθαρής μεθανόλης συνεχίζει στη 2^η στήλη, στην οποία διαχωρίζεται κυρίως από το CO₂ και λοιπά υποπροϊόντα. Ένα μικρό ποσοστό νερού-μεθανόλης που διαφεύγει στο κάτω μέρος της 2^{ης} στήλης, ανακυκλώνεται και εισάγεται ξανά στην είσοδο της 1^{ης} στήλης απόσταξης. Στη κορυφή της 2^{ης} στήλης διαχωρίζεται

κυρίως το CO₂ σε αέρια φάση στους 61°C και παραμένει η τελική καθαρή μεθανόλη από νερό και λοιπά υποπροϊόντα, στους 64°C σε ατμοσφαιρική πίεση, η οποία ψύχεται στους 40°C και είναι έτοιμη προς αποθήκευση. Οι διαχωρισμοί που εκτελούνται σε κάθε στήλη και τα ποσοστά απόσταξης των συστατικών φαίνονται στον Πίνακα 21. Ρεύματα εισόδου και εξόδου στο σύστημα απόσταξης.

Πίνακας 21. Ρεύματα εισόδου και εξόδου στο σύστημα απόσταξης.

	Feed 1st (S7)	WATER	FEED 2nd (S20)	VAPOR	MEOH-WATER	MEOH
	83 °C	101 °C	64 °C	61 °C	64 °C	61 °C
	Mass Frac					
H ₂ O	0.353	0.994	0.0004	0.000	0.098	0.000
CO ₂	0.002	0.000	0.002	0.156	0.000	0.001
MeOH	0.648	0.006	0.996	0.843	0.99	0.999

Η μονάδα απόσταξης μελετήθηκε ακόμα, ώστε να παράγει μεθανόλη, που να χρησιμοποιείται σαν καύσιμο, κυρίως στη ναυτιλία. Φυσικά η καθαρότητα της μεθανόλης που επιτυγχάνεται είναι μικρότερη και είναι αποδεκτή στα όρια που δίνει ο κατασκευαστής ναυτικών μηχανών MAN (MAN, n.d.). Εξάγεται λοιπόν ο Πίνακας 22, που δείχνει τα ποσοστά απόσταξης σε αυτήν την περίπτωση.

Πίνακας 22. Ρεύματα εισόδου και εξόδου στο σύστημα απόσταξης 95%.

	Feed 1st (S7)	WATER	FEED 2nd (S20)	VAPOR	MEOH-WATER	MEOH
	85 °C	101 °C	69 °C	62 °C	102 °C	61 °C
	Mass Frac					
H ₂ O	0.374	0.993	0.072	0.013	0.999	0.044
CO ₂	0.001	0	0.002	0.158	0	0.0007
MeOH	0.623	0.006	0.924	0.828	0	0.954

Οι συνολικές ανάγκες κατανάλωσης ενέργειας στο σύστημα με παραγωγή μεθανόλης καθαρότητας 95% είναι λίγο μικρότερες από το σύστημα παραγωγής μεθανόλης καθαρότητας 99,9%. Συγκριτικά παρουσιάζονται οι συνολικές ανάγκες παρακάτω.

Πίνακας 23. Συγκριτικές ανάγκες ενέργειας του συστήματος απόσταξης.

	MeOH καθαρότητας 99,9%	MeOH καθαρότητας 95%
Συνολικές ανάγκες συμπτυκνωτή	1,25 kWh/kg MeOH	1,05 kWh/kg MeOH
Συνολικές ανάγκες αναθερμαντήρα	0,64 kWh/kg MeOH	0,45 kWh/kg MeOH

Το ερώτημα ποιο από τα δύο συστήματα απόσταξης αξίζει περισσότερο, θα το απαντήσει η τιμή πώλησης της μεθανόλης στον εκάστοτε τομέα και η μεταβολή της στα επόμενα χρόνια.

4. Τεχνοοικονομική ανάλυση

4.1 Οικονομική ανάλυση

Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει η οικονομική ανάλυση της μονάδας παραγωγής πράσινης μεθανόλης, όπως αυτή σχεδιάστηκε στο περιβάλλον του AspenPlus. Θα μελετηθεί οικονομικά το πιο αποδοτικό μοντέλο σύνθεσης πράσινης μεθανόλης σύμφωνα με την ανάλυση που έγινε στα προηγούμενα κεφάλαια, δηλαδή στις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας και χρήση αντιδραστήρα με ρεύμα σταθερής θερμοκρασίας. Ως πρώτες ύλες, εισάγεται υδρογόνο παραγόμενο από εμπορικό ηλεκτρολύτη της εταιρίας Siemens (Siemens Energy), Silyzer 300 17,5MW, απόδοσης 75% και ποσότητας 340 kg H₂ την ώρα. Το CO₂ που απαιτείται για τη διαδικασία, θεωρείται ότι δεσμεύεται από τα καυσαέρια μιας ήδη υπάρχουσας ηλεκτροπαραγωγικής λιγνιτικής μονάδας χωρίς κανένα επιπλέον κόστος. Για μία μέση τιμή δέσμευσης στα 47€/τόνο CO₂ (Garcia et al., 2022), τη στιγμή που οι φόροι εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα έχουν αγγίξει τα 90€/τόνο (EU ETS), εξετάζεται και η περίπτωση οικονομικού οφέλους (έσοδα) της μονάδας από την χρήση του δεσμευμένου CO₂. Το οικονομικό όφελος αυτό μπορεί να αυξηθεί μελλοντικά, όταν επιστημονικές έρευνες προβλέπουν αύξηση των φόρων εκπομπών διοξειδίου στα επίπεδα των τιμών 100-200€/τόνο ως το 2050 (Christoph Bertram, 2021). Το CO₂ λοιπόν, εισάγεται σε ποσότητα στοιχειομετρική με αναλογία moles 1:3 με το υδρογόνο ή σε αναλογία μαζών περίπου 7:1. Με τις ποσότητες αυτές ως πρώτες ύλες παράγονται 1,53 τόνους (ή 1976 λίτρα) μεθανόλη την ώρα καθαρότητας 99,9% την ώρα που οι συνολικές ανάγκες ενέργειας συγκαταλέγονται σε 2,63MW ψύξη, 0,86MW θέρμανση (παραγωγή ατμού), 0,53MW ηλεκτρική ενέργεια. Επιλέγεται ακόμη συντελεστής δυναμικότητας λειτουργίας της μονάδας CF = 90%, δηλαδή λειτουργία της μονάδας για 7890 ώρες το χρόνο με ετήσια παραγωγή 12,087 τόνους πράσινης μεθανόλης.

Silyzer 300 – PEM electrolysis



SIEMENS
Ingenuity for Life



Silyzer 300 – Module Array (24 modules)

Εικόνα 8. Ηλεκτρολύτης Silyzer 300 της Siemens Energy (Siemens Energy).

Τέλος θα εξετασθεί η οικονομική βιωσιμότητα της εγκατάστασης συνολικά και θα αξιολογηθεί για διάφορα μελλοντικά σενάρια. Οι κεφαλαιουχικές δαπάνες CAPEX και τα λειτουργικά έξοδα OPEX λαμβάνονται υπόψιν όπως αυτές υπολογίζονται και εκτιμώνται από την τεχνοοικονομική ανάλυση που διεξάγεται σε πρόγραμμα του AspenPlus, το APEA (Aspen Process Economic Analyzer). Ωστόσο, σε αυτή τη μελέτη χρησιμοποιείται μια πιο αναλυτική προσέγγιση για την εκτίμηση της συνολικής επένδυσης κεφαλαίου. Η μεθοδολογία εκτίμησης της επένδυσης κεφαλαίου που παρουσιάζεται από τους Peters & Timmerhaus (Peters & Timmerhaus, n.d.), αναλύει τις συνιστώσες του κόστους που απαιτούνται για την εκτίμηση της συνολικής επένδυσης κεφαλαίου (CAPEX) ενός έργου, και φαίνεται στους Πίνακας 24 Πίνακας 25.

Πίνακας 24. Άμεσες κεφαλαιουχικές δαπάνες όπως ορίζουν οι Peters, Timmerhaus (Peters & Timmerhaus, n.d.).

Άμεσες κεφαλαιουχικές δαπάνες (Capital Direct Cost CDC)	
Κόστος αγοράς εξοπλισμού	Όλα τα κόστη των συνολικών εξαρτημάτων του εξοπλισμού.
Εγκατάσταση και μεταφορά εξοπλισμού	Όλα τα κόστη που σχετίζονται με τα κόστη μεταφοράς, την εγκατάσταση και την ανέγερση του αγορασθέντος εξοπλισμού.
Όργανα και συστήματα ελέγχου	Όλα τα κόστη που σχετίζονται με το κόστος οργάνων, το κόστος εργασίας εγκατάστασης και τα έξοδα για βοηθητικό εξοπλισμό και υλικά.
Σύστημα σωληνώσεων	Όλα τα κόστη που σχετίζονται με την ανέγερση των συστημάτων σωληνώσεων (βαλβίδες, στηρίγματα, πρώτες ύλες κλπ).
Συστήματα ηλεκτρισμού	Όλα τα κόστη που σχετίζονται με τις καλωδιώσεις, το φωτισμό και την ηλεκτρολογική μελέτη.
Κτιριακές υποδομές	Όλα τα κόστη που σχετίζονται με τα έξοδα ανέγερσης βοηθητικών κτιρίων.
Άλλα	Κόστη που σχετίζονται με την αγορά του οικοπέδου, εγκαταστάσεις κοινής ωφέλειας και βελτίωση της ευρύτερης εγκατάστασης

Πίνακας 25. Έμμεσες κεφαλαιουχικές δαπάνες όπως ορίζουν οι Peters, Timmerhaus.

Έμμεσες κεφαλαιουχικές δαπάνες (Capital Indirect Cost CIC)	
Μηχανολογική μελέτη και επίβλεψη	Περιλαμβάνει τον σχεδιασμό και τη μελέτη κατασκευής, τα ταξίδια, τις επικοινωνίες και τα έξοδα γραφείου συν τα γενικά έξοδα.
Γενικά έξοδα κατασκευής	Περιλαμβάνει τα έξοδα κατασκευής και λειτουργίας, τα εργαλεία, το προσωπικό

γραφείου βρίσκεται στο εργοτάξιο, τη μισθοδοσία, τα ταξίδια και τη διαμονή, τους φόρους και την ασφάλιση και άλλα γενικά έξοδα κατασκευής.

Κόστος συμβολαίου

Περιλαμβάνει τα κόστη σχετιζόμενα με το συμβόλαιο της κατασκευής.

Απρόβλεπτα έξοδα

Περιλαμβάνει απρόβλεπτα έξοδα που προκύπτουν λόγω απροσδόκητων γεγονότων και αλλαγών που αυξάνουν το κόστος του έργου.

Αρχικό κεφάλαιο κίνησης

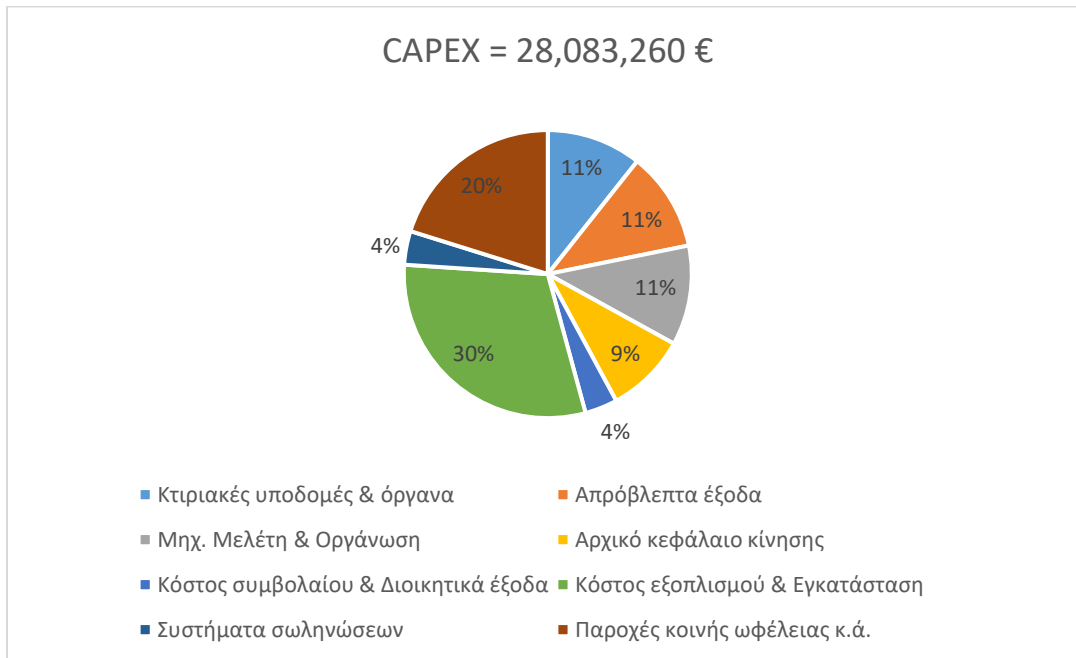
Περιλαμβάνει την επένδυση σε πρώτες ύλες, προμήθειες και τελικά προϊόντα σε απόθεμα, εισπρακτέους λογαριασμούς, μηνιαία πληρωμή λειτουργικών εξόδων (μισθοί, αγορές πρώτων υλών), πληρωτέους λογαριασμούς και φόρους.

Τα αποτελέσματα που εξάγονται από την τεχνοοικονομική μελέτη APEA παρατίθενται παρακάτω και συγκρίνονται ποσοστιαία με αυτά που προτείνονται από τους Peters & Timmerhaus.

Πίνακας 26. Υπολογισμός των συνολικών δαπανών κεφαλαίου CAPEX.

Άμεσες κεφαλαιουχικές δαπάνες (Capital Direct Cost CDC)			
	Ανάλυση APEA (Ευρώ)	Ποσοστό του CAPEX	Προτεινόμενα ποσοστά κατά τους Peter κ.ά.
Κόστος αγοράς εξοπλισμού & Εγκατάσταση	8,441,482	30%	-
Σύστημα σωληνώσεων	1,062,097	4%	5%
Κτιριακές υποδομές & όργανα	2,995,815	11%	10%
Άλλα (παροχές, οικόπεδο)	5,665,286	20%	18%
Έμμεσες κεφαλαιουχικές δαπάνες (Capital indirect Cost CIC)			
Απρόβλεπτα έξοδα	3,129,589	11%	9%
Κόστος συμβολαίου και διοικητικά έξοδα	1,027,287	4%	3%
Μηχανολογική μελέτη, επίβλεψη και κατασκευή	3,149,470	11%	8%
Αρχικό κεφάλαιο κίνησης (Working Capital Cost WC)	2,553,023	9%	9%
Πάγιο κεφάλαιο (Fixed Capital Cost FCC)		CDC + CIC	25,530,237 €
Συνολικές δαπάνες κεφαλαίου CAPEX		FCC + WC	28,083,260 €

Τα επιμέρους ποσοστά των κεφαλαιουχικών δαπανών από την ανάλυση ΑΡΕΑ φαίνεται να είναι πολύ κοντινά σε αυτά που προτείνονται στη διεθνή βιβλιογραφία και αποτυπώνουν με αρκετή ακρίβεια τον υπολογισμό του συνολικού κεφαλαίου μιας εγκατάστασης – εργοστάσιο. Στο Διάγραμμα 19 φαίνεται παραστατικά ο καταμερισμός των εξόδων για το CAPEX.



Διάγραμμα 19. Καταμερισμός των κεφαλαιουχικών εξόδων.

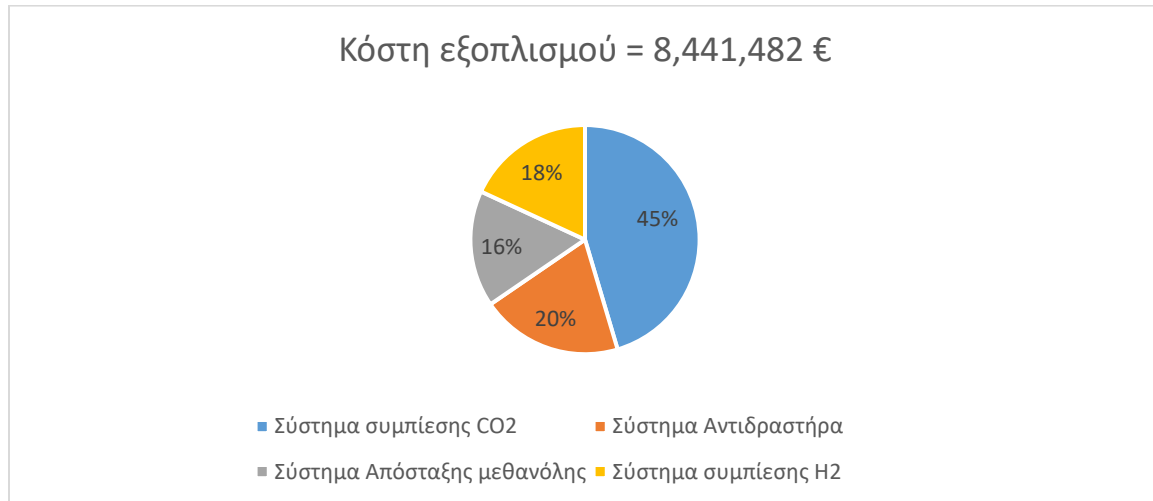
Ένα σημαντικό έξοδο για την μονάδα παραγωγής πράσινης μεθανόλης αποτελεί η αγορά και η εγκατάσταση του συνολικού εξοπλισμού. Όλα τα απαραίτητα εξαρτήματα ώστε να λειτουργεί σωστά το κάθε μηχάνημα, όλες οι προδιαγραφές για να αναγερθούν και να στηθούν με τον ιδανικό τρόπο όλα τα μέρη του εξοπλισμού και τα έξοδα μεταφοράς είναι κάποια από τα βασικά έξοδα για μία τέτοιας φύσης εγκατάσταση. Στον πίνακα παρακάτω Πίνακας 27 παρουσιάζονται δεδομένα για τα κόστη αγοράς και εγκατάστασης του εξοπλισμού της μονάδας, όπως αυτά προσεγγίστηκαν (διαστασιολόγηση, τιμολόγηση) από την ανάλυση ΑΡΕΑ στο περιβάλλον του AspenPlus.

Πίνακας 27. Επιμέρους κόστη εξοπλισμού συνολικά.

	Κόστος αγοράς & εγκατάστασης (Ευρώ)	Ποσοστό του συνολικού κόστους εξοπλισμού
Εναλλάκτες θερμότητας	774,900	9%
Αντιδραστήρας	482,900	5%

Στήλες απόσταξης MeOH	1,166,400	13%
Συμπύεση CO ₂	4,515,400	50%
Συμπύεση H ₂	1,626,000	18%
Δοχεία φυσ. διαχωρισμού	414,700	5%
Σύνολο	8,441,482 €	

Παρακάτω στο Διάγραμμα 20 φαίνονται συνοπτικά τα συνολικά έξοδα εξοπλισμού των βασικών συστημάτων της μονάδας.



Διάγραμμα 20. Επιμέρους κόστη εξοπλισμού.

Το βασικό στοιχείο μιας αξιόπιστης τεχνοοικονομικής ανάλυσης είναι το πλήρες ποσό του κόστους που σχετίζεται με τη λειτουργία της μονάδας παραγωγής. Τα επιμέρους κόστη που απαιτούνται για την εκτίμηση του συνολικού κόστους παραγωγής (TPC ή OPEX) ενός έργου σύμφωνα με τους Peters & Timmerhaus και Turton (Turton, n.d.), παρουσιάζονται στον Πίνακα 28. Τα διάφορα κόστη χωρίζονται σε μεταβλητά κόστη παραγωγής, τα σταθερά κόστη και τα γενικά έξοδα κάθε χρόνο ώστε η μονάδα να λειτουργεί κάτω από τις ιδανικές συνθήκες.

Πίνακας 28. Επιμέρους κόστη της παραγωγικής διαδικασίας.

Μεταβλητά κόστη λειτουργίας (Variable Operating Costs VOC)	
Πρώτες Ύλες	Όλα τα κόστη των πρώτων υλών που απαιτούνται για την παραγωγική διαδικασία.
Παροχές κοινής ωφέλειας	Παροχές ηλεκτρισμού, ψύξης και θέρμανσης που απαιτούνται για την παραγωγική διαδικασία.
Λειτουργική εργασία	Έξοδα εργασίας προσωπικού στην μονάδα παραγωγής

Επίβλεψη & Γραμματειακή υποστήριξη	Έξοδα εργασίας διοικητικού προσωπικού
Συντήρηση & Επισκευές	Έξοδα συντήρησης και επισκευής της μονάδας, του εξοπλισμού κ.ά.
Λειτουργικά & Εργαστηριακά έξοδα	Έξοδα για καταναλώσιμα είδη, αναγκαία για τη παραγωγική διαδικασία και εργαστηριακών εφαρμογών.
Σταθερά κόστη – Πάγιες χρεώσεις (Fixed Operating Costs FOC)	
Ετήσιο κόστος απόσβεσης	
Φόροι	Έξοδα που σχετίζονται με τους φόρους της ακίνητης περιουσίας.
Ασφάλεια	Κόστος ασφάλισης της εγκατάστασης.
Πρόσθετα γενικά έξοδα	Έξοδα για τμήματα πωλήσεων, διαφήμισης, έρευνας.
Διοικητικές δαπάνες	Έξοδα που σχετίζονται με εκτελεστικές δραστηριότητες, μισθούς κ.ά.

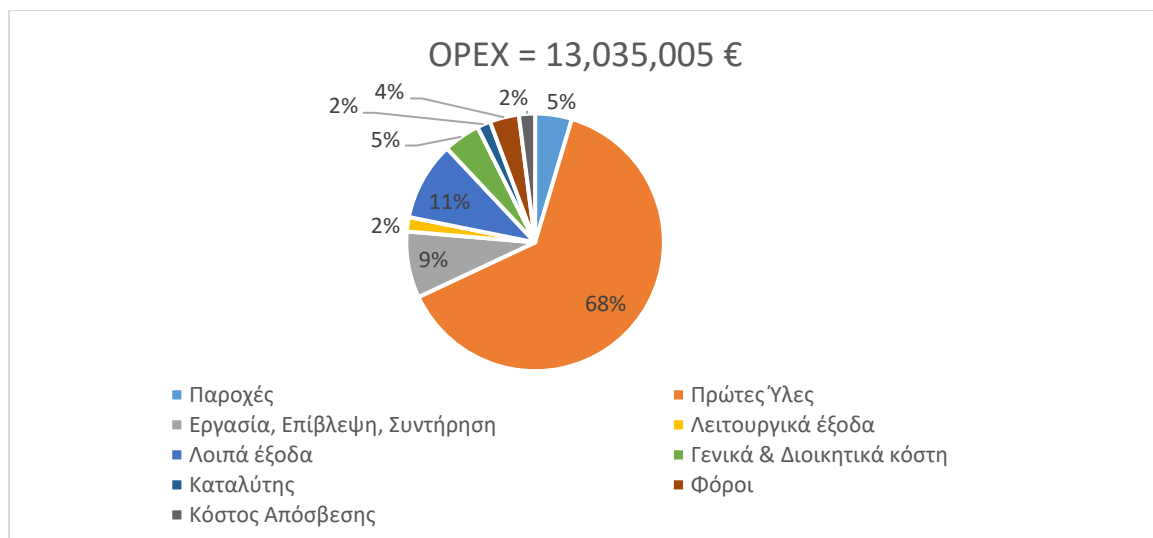
Τα αποτελέσματα της ανάλυσης ΑΡΕΑ όπως αυτά εξάχθηκαν από το περιβάλλον του AspenPlus αποτυπώνονται συνολικά στον Πίνακα 29. Όσον αφορά το κόστος πρώτων υλών, θεωρήθηκαν αμελητέα τα κόστη μεταφοράς και αποθήκευσης τους, πριν να εισαχθούν στην μονάδα παραγωγής πράσινης μεθανόλης. Το κόστος αγοράς τους είναι αυτό που λαμβάνεται υπόψιν σε αυτή τη μελέτη. Συγκεκριμένα η τιμή του πράσινου υδρογόνου λαμβάνεται στα 3,500 ευρώ τον τόνο και η τιμή της πράσινης μεθανόλης ανέρχεται στα 800 ευρώ τον τόνο σύμφωνα με το Παγκόσμιο Ινστιτούτο Μεθανόλης (Methanol Institute). Η ζωή του καταλύτη διαρκεί 5 χρόνια, για αυτό και αντικαθίσταται κάθε τόσο. Για τα δεδομένα αυτά, ο υπολογισμός του OPEX παρουσιάζεται παρακάτω.

Πίνακας 29. Επιμέρους ετήσια κόστη λειτουργίας της μονάδας.

Μεταβλητά κόστη λειτουργίας (Variable Operating Costs VOC)		
	Ανάλυση ΑΡΕΑ (Ευρώ)	Ποσοστό του OPEX
Πρώτη ύλη H ₂ (1,118€/ώρα)	8,825,754	68%
Παροχές		
Ηλεκτρισμός (0,1€/kWh)	396,360	3%
Ανάγκες σε Ψύξη	47,914	0,5%
Ανάγκες σε θέρμανση	198,072	2%
Λειτουργική Εργασία (20€/άτομο/ώρα)	741,660	2%
Επίβλεψη & Γραμματειακή υποστήριξη (35€/άτομο/ώρα)	259,581	2%
Συντήρηση & Επισκευές	159,445	3%

Λειτουργικά & Εργαστηριακά έξοδα	250,291	2%
Σταθερά κόστη – Πάγιες χρεώσεις (Fixed Operating Costs FOC)		
Φόροι (Turton, n.d.)	488,877	4%
Πρόσθετα γενικά έξοδα	580,305	5%
Διοικητικές δαπάνες	643,259	5%
Κόστος απόσβεσης (Peters & Timmerhaus, n.d.)	298,758	2%
Καταλύτης	234,830 €	
Έξοδα λειτουργίας OPEX	13,035,005 €	

Γίνεται αντιληπτό πως το σημαντικότερο κομμάτι των εξόδων λειτουργίας της μονάδας που μελετάται, είναι τα έξοδα αγοράς των πρώτων υλών, και κυρίως τα έξοδα αγοράς του H₂ που ανέρχονται στην απαγορευτική τιμή των 8,8 εκατομμυρίων ευρώ το χρόνο. Βέβαια η βιωσιμότητα της μονάδας εξαρτάται άμεσα από την μεταβλητότητα των τιμών των πρώτων υλών και της τιμής πώλησης του προϊόντος της μεθανόλης.



Διάγραμμα 21. Καταμερισμός των ετήσιων εξόδων λειτουργίας.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση με τα δεδομένα που δόθηκαν παραπάνω, μπορεί εύκολα κανείς να αποσαφηνίσει πως η μονάδα δεν είναι οικονομικά βιώσιμη. Τα ετήσια έξοδα (OPEX) είναι κατά πολύ μεγαλύτερα από τα ετήσια έσοδα των πωλήσεων της παραγόμενης μεθανόλης, τη στιγμή που τα κέρδη από τη χρήση του δεσμευμένου CO₂ είναι μηδενικά. Ωστόσο, η μεταβλητότητα των τιμών των πρώτων υλών και του προϊόντος παραγωγής, επιτρέπει την περαιτέρω μελέτη βιωσιμότητας της μονάδας και την ανάλυση ευαισθησίας του συστήματος.

Για να εκτιμηθεί οικονομικά η βιωσιμότητα της μονάδας και κατά πόσο κερδοφόρα μπορεί να είναι σε βάθος χρόνων λειτουργίας υπολογίζονται ορισμένοι οικονομικοί συντελεστές. Η καθαρή παρούσα αξία (Net Present Value NPV), εκτιμάται σύμφωνα με τις ταμειακές ροές, οι οποίες υπολογίζονται, λαμβάνοντας υπόψιν τα αναμενόμενα έσοδα της μονάδας και τα συνολικά έξοδα της. Γενικά το κόστος στο παρόν είναι λιγότερο πολύτιμο από το ίδιο κόστος στο παρελθόν. Έτσι λοιπόν, ο συντελεστής NPV λαμβάνει υπόψιν όλες τις καθαρές μελλοντικές ταμειακές ροές και εκτιμά την τελική αξία του έργου για τα δεδομένα χρόνια λειτουργίας στην παρούσα χρονική στιγμή. Για θετική τιμή NPV θεωρείται κερδοφόρα η μονάδα σε βάθος χρόνου και άξια προς επένδυση. Η τιμή του συντελεστή NPV υπολογίζεται ως εξής :

$$NPV = -CAPEX + \sum_{n=1}^N \frac{CF_n}{(1+r)^n} = -CAPEX + (1-TR) \sum_{n=1}^N \frac{CF_n}{(1+r)^n}$$

Όπου N είναι ο αριθμός των χρόνων λειτουργίας της εγκατάστασης, CF είναι οι καθαρές ταμειακές ροές κάθε έτους (Έσοδα – Κόστη Λειτουργίας), TR είναι ο συντελεστής φόρου που επιβάλλεται στις καθαρές ταμειακές ροές και r είναι το προεξοφλητικό επιτόκιο, υπεύθυνο για τον υπολογισμό της μεταβολής της αξίας των ταμειακών ροών, με συνήθεις τιμές 4-9% για εγκαταστάσεις της βιομηχανίας. Το προεξοφλητικό επιτόκιο αντανάκλα το κόστος ευκαιρίας του επενδυμένου κεφαλαίου, την επικινδυνότητα του έργου και το επίπεδο πληθωρισμού (Žižlavský, 2014). Ως έσοδα (REvenues) ορίζονται οι πωλήσεις της παραγόμενης πράσινης μεθανόλης.

Η περίοδος απόσβεσης μπορεί να εκτιμηθεί όταν η τιμή NPV γίνεται θετική από αρνητική. Ωστόσο, δεδομένου ότι ο συντελεστής NPV δεν μπορεί να εξετάσει πλήρως τη διαφορά στο μέγεθος της επένδυσης μεταξύ κάθε έργου, υπολογίζεται ακόμη ένας συντελεστής που ονομάζεται εσωτερικός συντελεστής απόδοσης (IRR). Το IRR είναι το προεξοφλητικό επιτόκιο που κάνει το τελικό NPV μηδέν και μπορεί να προκύψει από την εξίσωση ως εξής :

$$\sum_{n=1}^N \frac{CF_n}{(1+IRR)^n} = 0$$

Η τιμή του συντελεστή IRR θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το προεξοφλητικό επιτόκιο για την παραγωγή εσόδων, καθώς ένα έργο με υψηλότερο IRR μπορεί να αναμένεται να είναι πιο οικονομικά ανταγωνιστικό. Αν και το NPV είναι ο κύριος παράγοντας για την αξιολόγηση της οικονομικής σκοπιμότητας, η ανάλυση παραγόντων όπως το IRR συνεισφέρουν σε μια πιο αποτελεσματική σύγκριση και λήψη αποφάσεων. Με βάση όσα ορίστηκαν παραπάνω υπολογίζεται το σταθμισμένο κόστος παραγωγής μεθανόλης LCOM (Jang et al., 2022).

$$LCOM = \frac{CAPEX + \sum_{n=1}^N \frac{OPEX_n}{(1+r)^n} + TR \sum_{n=1}^N \frac{REV_n}{(1+r)^n}}{\text{Συνολική παραγωγή MeOH}}$$

Για τον υπολογισμό των παραπάνω οικονομικών συντελεστών και την ανάλυση ευαισθησίας στη μεταβλητότητα των τιμών γίνονται οι παρακάτω οικονομικές υποθέσεις. Επίσης γίνεται η υπόθεση ότι για την επένδυση δεν έχει ληφθεί κανένα δάνειο ή επιδοτήσεις. Ως εκ τούτου, οι πληρωμές δανείων και οι τόκοι σε χρέη δεν ελήφθησαν υπόψη.

Πίνακας 30. Οικονομικές υποθέσεις.

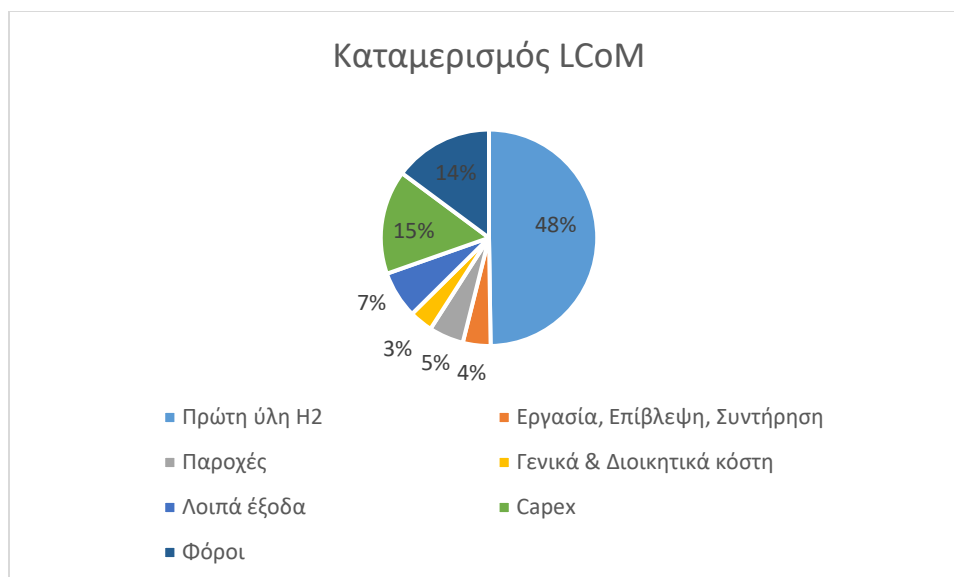
Ισοτιμία συναλλάγματος	0,94€/USD
Προεξοφλητικό επιτόκιο	10%
Χρόνος ζωής της μονάδας	20 χρόνια
Χρονολογία	2023
Τοποθεσία	Ευρώπη
Συντελεστής δυναμικότητας	90% (7890 ώρες/χρόνο)
Συντελεστής φόρου	30%

Για το βασικό σενάριο που μελετήθηκε με τις δεδομένες τιμές των πρώτων υλών και του παραχθέντος προϊόντος, παρουσιάζονται στον πίνακα μερικά οικονομικά αποτελέσματα.

Πίνακας 31. Οικονομικά αποτελέσματα για το βασικό σενάριο.

CAPEX	28,083,260 €
OPEX	13,135,587 €
Ετήσια Έσοδα	9,089,093 €
NPV	-51,828,130€
Περίοδος αποπληρωμής	Αδύνατο
LCoM	671 €/kg MeOH

Προφανώς δε χρειάζεται ιδιαίτερη ανάλυση για να καταλάβει κανείς πως η οικονομική βιωσιμότητα της μονάδας είναι αδύνατη. Τα ετήσια έξοδα είναι περισσότερα από τα ετήσια έσοδα, οπότε η επένδυση χρημάτων τίθεται απαγορευτική για μια τέτοια εγκατάσταση. Πιο αναλυτικά παρουσιάζονται παρακάτω τα επιμέρους κόστη σε ποσοστά, που συνθέτουν το σταθμισμένο κόστος παραγωγής μεθανόλης σε €/κιλό MeOH.

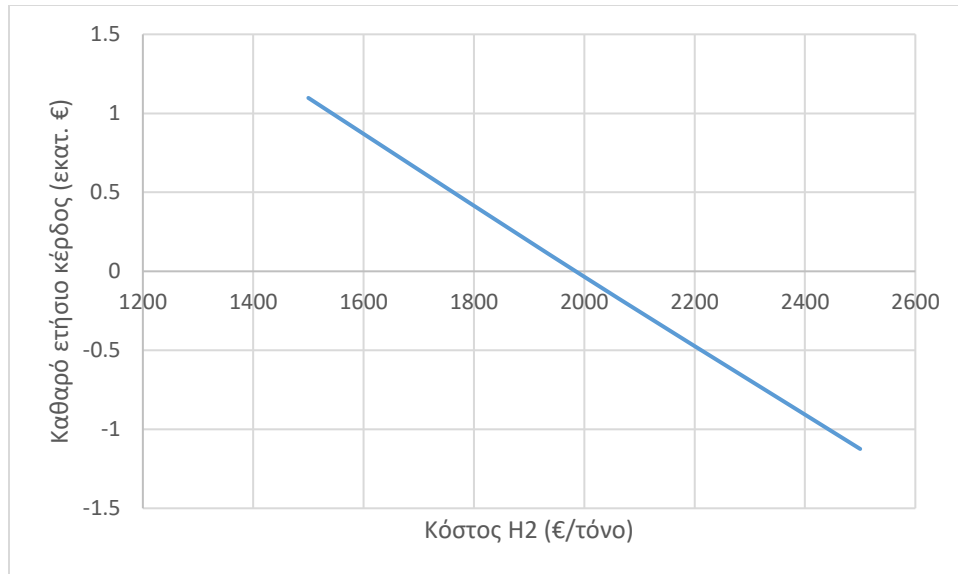


Διάγραμμα 22. Καταμερισμός του σταθμισμένου κόστους παραγωγής μεθανόλης.

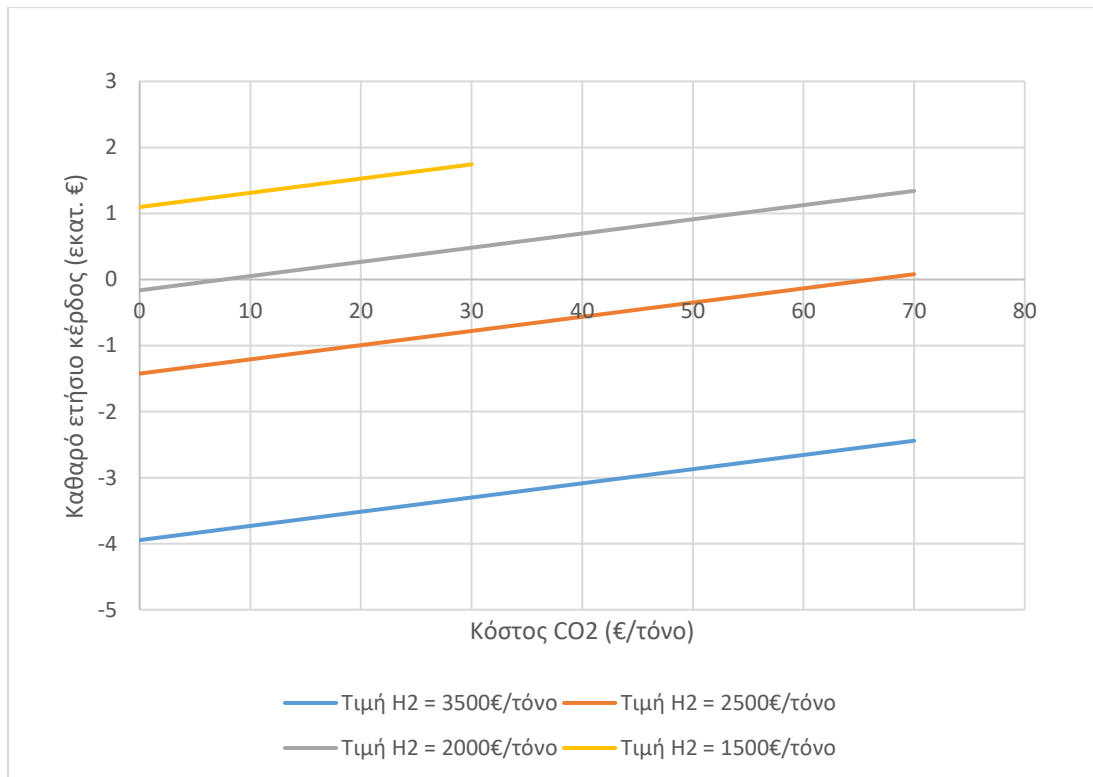
4.2 Οικονομική ανάλυση ευαισθησίας

Για να αξιολογηθεί καλύτερα η επίδραση της μεταβλητότητας των τιμών των πρώτων υλών στα καθαρά έσοδα (δηλαδή, κόστη πωλήσεων προϊόντος μείον κόστη λειτουργίας), πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας με επίκεντρο τις τιμές του H₂, της μεθανόλης, καθώς και τα τυχόν έσοδα από τη χρήση του διοξειδίου του άνθρακα. Όπως αναμενόταν, η βιωσιμότητα της εγκατάστασης MeOH εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις τιμές αυτών και κυρίως την τιμή του υδρογόνου. Ειδικότερα, με τον τρέχοντα σχεδιασμό της μονάδας παραγωγής MeOH, η διαδικασία θα ήταν οικονομικά βιώσιμη με τιμές H₂ χαμηλότερες από 2000€/τόνο, όπως άλλωστε φαίνεται στο Διάγραμμα 23. Σε αυτά τα επίπεδα κυμαίνονται, για τα τωρινά δεδομένα, οι τιμές του μπλε/γκρι υδρογόνου παραγόμενο από ορυκτά καύσιμα (Hydrogen Insight). Οι αναλύσεις που έγιναν για τις διάφορες τιμές των πρώτων υλών λαμβάνουν υπόψιν σταθερή τιμή πώλησης της μεθανόλης στα 800€/τόνο (Lloyd's Register, 2019).

Στο Διάγραμμα 24 λαμβάνεται υπόψιν το σενάριο της οικονομικής εκμετάλλευσης των ανθρακούχων εκπομπών, στο οποίο συνυπολογίζονται στα έσοδα, εκτός από τις πωλήσεις του προϊόντος της μεθανόλης, κάποιο κόστος, το οποίο προμηθεύεται από την λιγνιτική μονάδα που δεσμεύει το διοξείδιο. Το κομμάτι αυτό των εσόδων, μεταβάλλεται σύμφωνα με το κόστος δέσμευσης και το φόρο εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα, τα επίπεδα του οποίου αναμένονται να αυξηθούν ταχύτητα τα επόμενα χρόνια. Από την ραγδαία διόγκωση των φόρων, θα επωφεληθεί η οικονομική βιωσιμότητα της εγκατάστασης, η οποία αξιοποιεί αυτές τις εκπομπές προς παραγωγή μεθανόλης.



Διάγραμμα 23. Μεταβολή των καθαρών εσόδων συναρτήσει της τιμής του Η₂.



Διάγραμμα 24. Καθαρά έσοδα συναρτήσει των τιμών των πρώτων υλών.

Παρατηρείται λοιπόν πως για τιμές υδρογόνου μικρότερες από 2000€/τόνο οι ετήσιες καθαρές χρηματικές ροές είναι θετικές χωρίς, ενώ για τιμή υδρογόνου στα 2500€/τόνο απαιτείται η χρηματοδότηση τουλάχιστον 65€/τόνο CO₂ από την μονάδα

ηλεκτροπαραγωγής. Η συμφωνία του ποσού χρηματοδότησης εξαρτάται και από τις δύο πλευρές, και για αυτό στη παρούσα εργασία μελετάται η ευαισθησία της τιμής του CO₂.

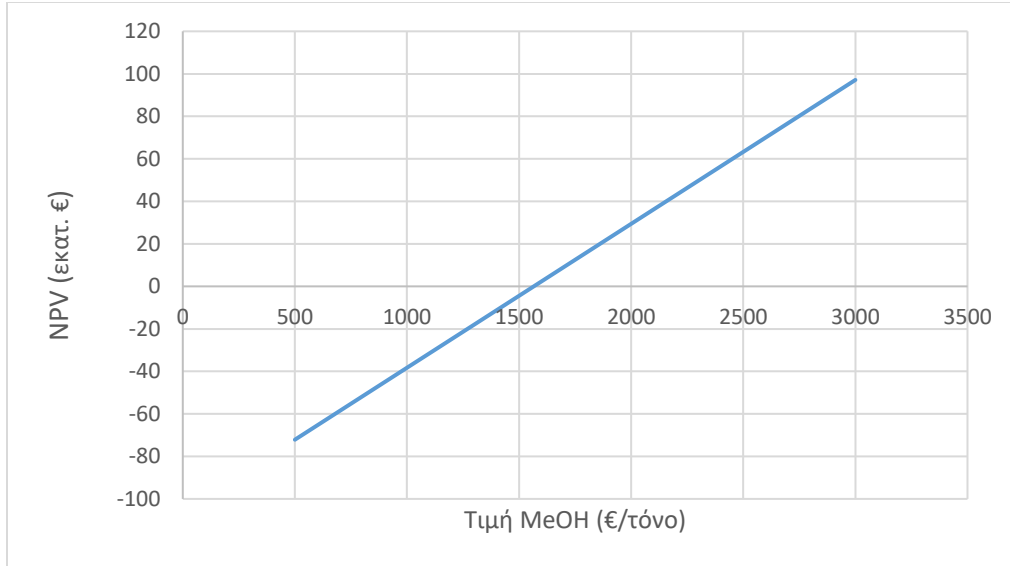
Το σταθμισμένο κόστος παραγωγής μεθανόλης (LCoM) επηρεάζεται και αυτό έντονα από παραμέτρους που μπορεί να μεταβληθούν. Με βάση το αρχικό σενάριο των τιμών των πρώτων υλών, της τιμής της ενέργειας και τις υποθέσεις του Πίνακα 30 υπολογίζεται το κόστος αυτό στα 671€/κιλό μεθανόλης. Στην ανάλυση αυτή μεταβάλλεται καθεμία παράμετρος κατά 30% της αρχικής τιμής της, διατηρώντας όλες τις άλλες τιμές σταθερές και εξάγονται αποτελέσματα για την μεταβολή του σταθμισμένου κόστους παραγωγής μεθανόλης στον Πίνακα 32.

Πίνακας 32. Μεταβολή του LCoM (€/kg) σε σχέση με βασικές παραμέτρους.

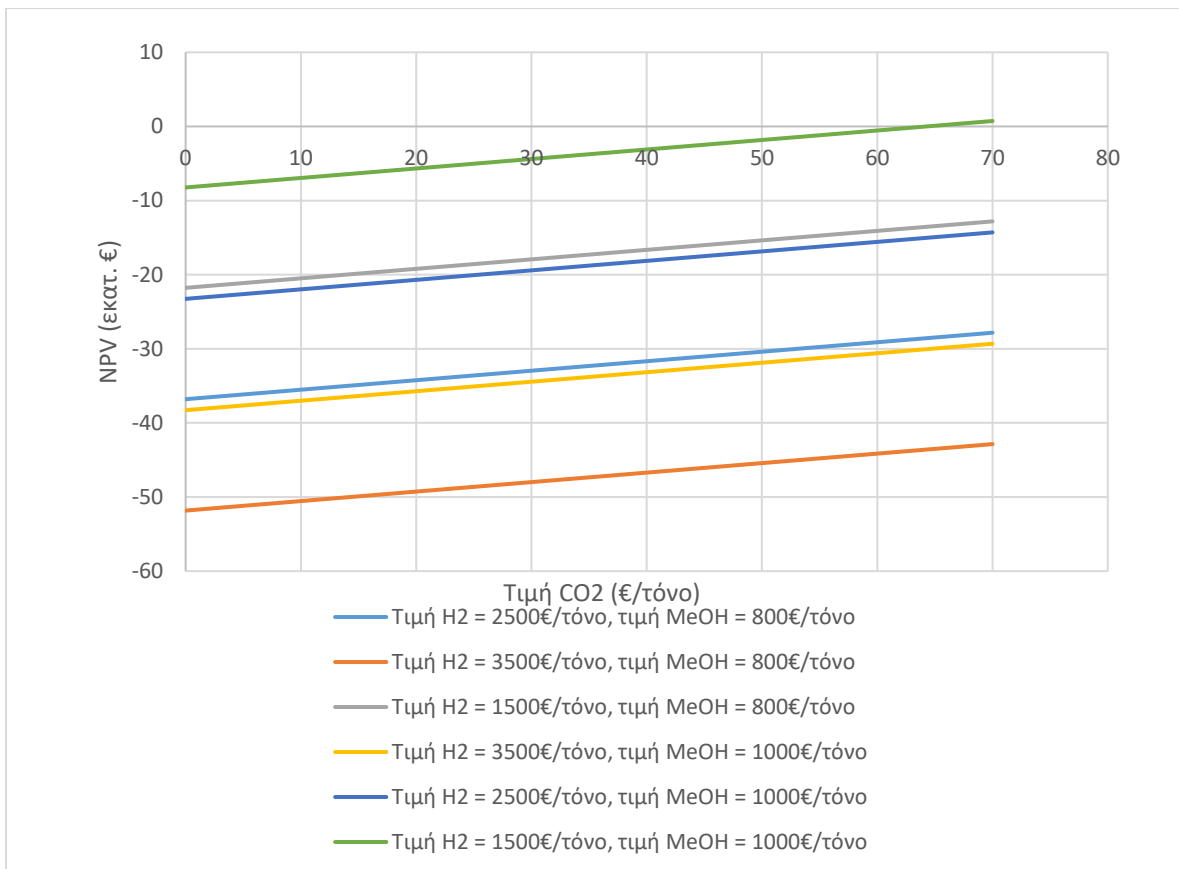
Παράμετρος	-30%	+30%
Κόστος H ₂	-13%	+13%
Τιμή MWh	-1%	+1%
CAPEX	-5%	+5%
Συντελεστής φόρου	-4%	+4%
Χρόνος ζωής	+43%	-23%

Το σταθμισμένο κόστος παραγωγής μεθανόλης αποτελεί ουσιαστικά το ελάχιστο κόστος πώλησης της, ώστε το έργο να είναι οικονομικά βιώσιμο. Μεγάλη είναι η επίδραση της τιμής του υδρογόνου σε αυτή την τιμή, όπως διακριβώθηκε και παραπάνω, καθώς και του χρόνου ζωής της εγκατάστασης. Για μείωση 30% του χρόνου λειτουργίας της μονάδας, το ελάχιστο κόστος πώλησης της πρέπει να αυξηθεί περίπου κατά το μισό, γεγονός που επηρεάζει αρκετά τον αγοραστή και θέτει σε κίνδυνο την βιωσιμότητα μιας τέτοιας μονάδας.

Η ανάλυση με τον συντελεστή NPV αξιολογεί οικονομικά την εγκατάσταση σε βάθος χρόνου και έτσι μελετάται η τιμή του για τις βασικές παραμέτρους της τιμής πώλησης της μεθανόλης, της τιμής αγοράς του υδρογόνου και του διοξειδίου. Για θετικές τιμές NPV, το έργο θεωρείται κερδοφόρο σύμφωνα με την ανάλυση αυτή. Για σταθερό κόστος H₂ 3500€/τόνο υπολογίζεται το NPV για τις διάφορες τιμές πώλησης της μεθανόλης και απεικονίζεται στο Διάγραμμα 255. Γίνεται αντιληπτό πως με τις τιμές των πρώτων υλών που πάρθηκαν στο βασικό σενάριο, η τιμή πώλησης της μεθανόλης θα πρέπει να εκτοξευθεί περίπου στα 1500 €/τόνο, ώστε να θεωρηθεί οικονομικά βιώσιμη η μονάδα αυτή, της στιγμή που το κόστος της γκρι μεθανόλης κυμαίνεται στα 300-600 €/τόνο. Αυτός ο οικονομικός συντελεστής αποδεικνύεται ότι είναι πιο αυστηρός ως προς την οικονομική βιωσιμότητα και στη συνέχεια παραμετροποιείται με όλες τις μεταβλητές στο Διάγραμμα 26.



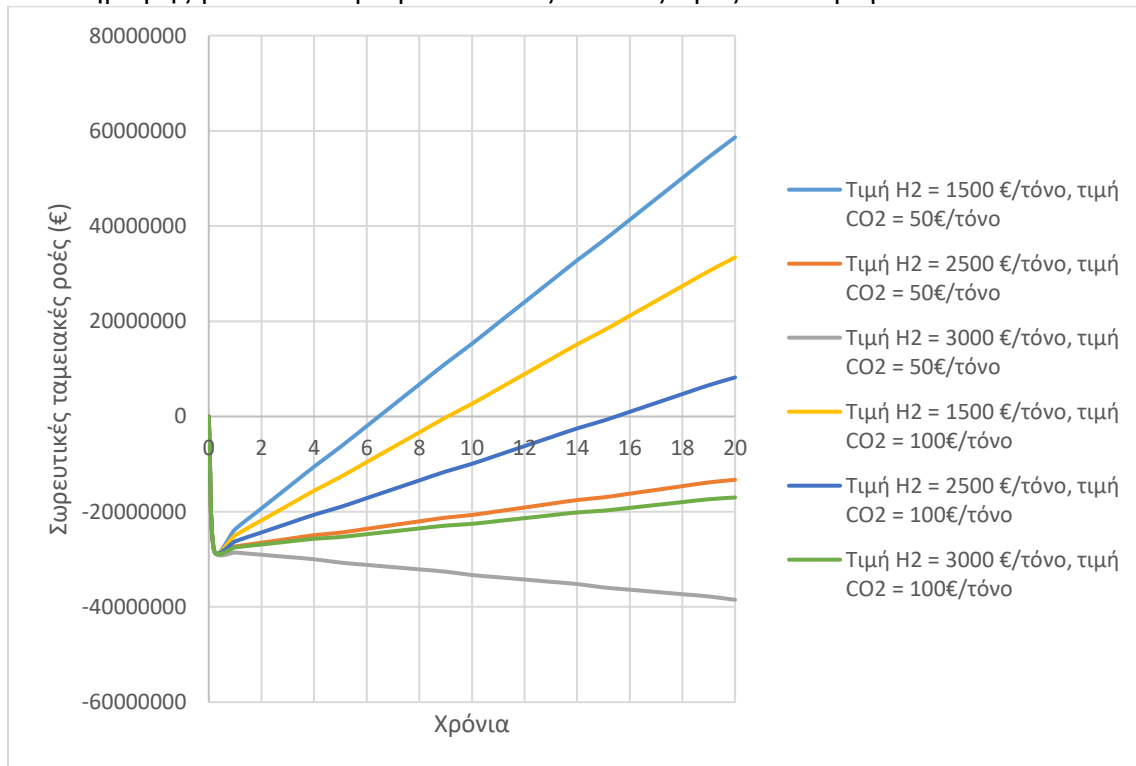
Διάγραμμα 25. NPV συναρτήσει τιμών μεθανόλης.



Διάγραμμα 26. NPV για μεταβολή των τιμών των πρώτων υλών.

Σύμφωνα με την ανάλυση του συντελεστή NPV, το έργο θεωρείται άξιο επένδυσης, αν ο συντελεστής είναι θετικός. Με τα σημερινά δεδομένα για τιμή πώλησης μεθανόλης 800 €, για τιμή πώλησης υδρογόνου στα 1500€ τον τόνο, είναι ανέφικτη η κερδοφορία του έργου αυτού, εάν η τιμή του CO₂ δεν ξεπεράσει τα 100€ τον τόνο. Ωστόσο για τιμή πώλησης μεθανόλης στα 1000 €, και τιμή υδρογόνου στα 1500€/τόνο, απαιτεί τιμή CO₂ στα 65€/τόνο, γεγονός που είναι εφικτό μέσα στα επόμενα χρόνια, σύμφωνα με προβλέψεις (IRENA, 2022).

Ένας ακόμη συντελεστής που μπορεί να αξιολογήσει μια επένδυση οικονομικά είναι ο συντελεστής περιόδου αποπληρωμής (Pay Back Period). Υπολογίζονται λοιπόν τα χρόνια που χρειάζονται ώστε οι ετήσιες σωρευτικές ταμειακές ροές να γίνουν θετικές. Αυτό βέβαια δεν θα επιτευχθεί ποτέ αν τα ετήσια έσοδα είναι λιγότερα από τα ετήσια κόστη λειτουργίας (OPEX). Για το βασικό σενάριο που έχει μελετηθεί, τα ετήσια έσοδα (9,089,093€) από την πώληση 12,087 τόνων μεθανόλης ετησίως, είναι σαφώς μικρότερα από τα έξοδα λειτουργίας (13,035,005€), γεγονός που καθιστά την επένδυση απορριπτέα. Ένα πιθανό μελλοντικό σενάριο κατά το οποίο η τιμή του υδρογόνου θα έχει πέσει στα 2000 €/τόνο, η τιμή του διοξειδίου θα κυμαίνεται στα 50-100€/τόνο και η τιμή πώλησης θα έχει ανέβει στα 900€/τόνο υπολογίζεται να έχει περίοδο αποπληρωμής 10,5 χρόνια. Πιο συγκεκριμένα το αποτέλεσμα αυτό φαίνεται από το διάγραμμα των σωρευτικών ταμειακών ροών παρακάτω, καθώς υπολογίζονται οι περίοδοι αποπληρωμής για δύο ακόμα μελλοντικές πιθανές τιμές του υδρογόνου.



Διάγραμμα 27. Διάγραμμα σωρευτικών ταμειακών ροών και περίοδος αποπληρωμής.

Πολιτικές στρατηγικές που σχετίζονται με την αύξηση των φόρων εκπομπών και την προώθηση της παραγωγής πράσινου υδρογόνου μπορούν να συνεισφέρουν κάλλιστα στην οικονομική βιωσιμότητα της μονάδας που μελετάται. Οι συντελεστές αξιολόγησης μιας οικονομικής επένδυσης βέβαια, δεν μπορούν να καθορίσουν ο καθένας μόνος του την κερδοφορία της επένδυσης αυτής. Η οικονομική βιωσιμότητα ενός έργου εξαρτάται από το συνδυασμό πολλών παραγόντων, καθώς το πρόβλημα χρήζει πολύπλευρης μελέτης και έρευνας.

5. Συμπεράσματα και προτάσεις εργασίας για το μέλλον

5.1 Συμπεράσματα

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε μια ανερχόμενη τεχνολογία αποθήκευσης ανανεώσιμης ηλεκτρικής ενέργειας με τη μορφή χημικής ενέργειας, που μπορεί κάλλιστα να συνεισφέρει στην επίτευξη των στόχων της Ευρωπαϊκής Ένωσης προς απανθρακοποίηση και απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα. Μελετήθηκε λοιπόν, μονάδα παραγωγής πράσινης μεθανόλης μέσω καταλυτικής υδρογόνωσης του CO₂, το οποίο δεσμεύτηκε από πηγή καυσαερίων με τη τεχνολογία Carbon Capture. Το υδρογόνο με τη σειρά του προήλθε από ηλεκτρόλυση με ηλεκτρολύτη Sylizer 300 της Siemens, χρησιμοποιώντας ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.

Η μελέτη αυτή εστίασε αποκλειστικά στην μονάδα παραγωγής, δίχως να λαμβάνει υπόψιν τις παραπάνω τεχνολογίες. Αρχικά διερευνάται το σύστημα συμπίεσης του διοξειδίου του άνθρακα και βελτιστοποιείται ως προς τον ιδανικό αριθμό συμπιεστών και τις ιδανικές συνθήκες λειτουργίας, δεδομένης των απαγορευτικών υψηλών θερμοκρασιών στην είσοδο κάθε συμπιεστή. Επιλέγεται λοιπόν ως βέλτιστη λύση, ενδιάμεση θερμοκρασία ψύξης τους 35°C και τελική πίεση συμπίεσης 80 bar, τη στιγμή που ο λόγος πίεσης του κάθε συμπιεστή επιλέγεται να είναι ο μέγιστος δυνατός για συμπίεση CO₂ και ίσος με 2,5 bar. Η τιμή της πίεσης αυτή, ενδείκνυται για την ιδανική πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα. Στη συνέχεια αναλύεται εκτενώς η λειτουργία του αδιαβατικού αντιδραστήρα και μελετώνται οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας. Στους 200°C θερμοκρασία εισόδου στον αντιδραστήρα και πίεση αντίδρασης τα 80 bar παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη παραγωγή μεθανόλης και το μεγαλύτερο ποσοστό μετατροπής των αντιδρώντων προς μεθανόλη. Παράλληλα αναλύεται η χρήση ενός εναλλακτικού τύπου αντιδραστήρα, με ψυκτικό ρεύμα σταθερής θερμοκρασίας. Παρατηρείται βέλτιστη λειτουργία του αντιδραστήρα σε πίεση 80 bar και θερμοκρασία ψυκτικού ρεύματος τους 250°C, τη στιγμή που αυτός ο τύπος αντιδραστήρα επιτυγχάνει μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής των CO₂ και H₂, κοντά στο 90%, μεγαλύτερη παραγωγή μεθανόλης και λιγότερες απώλειες πρώτων υλών σε σχέση με τον αδιαβατικό αντιδραστήρα.

Τέλος για το βέλτιστο σχήμα παραγωγής μεθανόλης που κατασκευάστηκε στο AspenPlus, εκτελείται τεχνοοικονομική ανάλυση. Υπολογίζονται αναλυτικά οι κεφαλαιουχικές δαπάνες και τα ετήσια κόστη λειτουργίας, ενώ στη συνέχεια ακολουθεί οικονομική ανάλυση ευαισθησίας. Σε ποσοστό 68%, τα έξοδα των πρώτων υλών αποτελούν ένα από τα σημαντικότερα κόστη της ετήσιας λειτουργίας της μονάδας, καθώς εξαιτίας κυρίως της απαγορευτικής δεδομένης τιμής του H₂, η μονάδα καθίσταται μη οικονομικά βιώσιμη με σταθμισμένο κόστος παραγωγής μεθανόλης τα 671€/kg MeOH. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας δείχνουν πως για τιμές υδρογόνου 1500-2000€/τόνο σε συνδυασμό με την τιμή πώλησης της μεθανόλης στα 900-

1000€/τόνο, και τις κατάλληλες εισφορές διοξειδίου του άνθρακα από τη λιγνιτική μονάδα, η μονάδα παραγωγής μεθανόλης μπορεί να θεωρηθεί κερδοφόρα και οικονομικά βιώσιμη με συντελεστή περιόδου αποπληρωμής τα 11 χρόνια. Οι προβλέψεις για έντονη μεταβλητότητα και μείωση της τιμής του υδρογόνου μελλοντικά σε συνδυασμό με τη ραγδαία αύξηση των φόρων των ανθρακούχων εκπομπών μπορούν να καθορίσουν την ανταγωνιστικότητα αυτής της τεχνολογίας.

5.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Τροφή για εκτενέστερη μελέτη και έρευνα μπορούν να αποτελέσουν οι παρακάτω προτάσεις, προσεγγίζοντας την τεχνολογία παραγωγής μεθανόλης με μεγαλύτερη ακρίβεια. Θα μπορούσε να μελετηθεί εκτενέστερα η λειτουργία των αντιδραστήρων μεθανόλης, να δοκιμαστούν διαφορετικοί τύποι αντιδραστήρα, ακόμη και το μοντέλο δύο αντιδραστήρων Lurgi για παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων μεθανόλης. Στη συνέχεια ενδιαφέρον αποκτά η ανάλυση του συστήματος απόσταξης της μεθανόλης, στο οποίο θα μπορούσε να ερευνηθεί εις βάθος η λειτουργία των στηλών, να εκτιμηθούν πιθανότητες πλημμύρας τους και γενικά να βελτιστοποιηθεί ο τρόπος λειτουργίας τους, χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα εργαλεία του AspenPlus.

Στη παρούσα εργασία, γίνεται η θεώρηση ενός συστήματος ελέγχου που περιλαμβάνει μονάχα τη μονάδα παραγωγής μεθανόλης, ξεκινώντας από τη διάθεση των πρώτων υλών και καταλήγοντας στο προϊόν της μεθανόλης. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον αποτελεί η μελέτη ενός συστήματος που θα περιλαμβάνει ακόμη τις μονάδες της ηλεκτρόλυσης και της δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα. Κατά πόσο είναι οικονομικά εφικτό να στηθεί μία τέτοια μονάδα, δεδομένου του απαγορευτικού κόστους της μονάδας ηλεκτρόλυσης; Η προσομοίωση των εν λόγω μονάδων στο περιβάλλον του AspenPlus αποτελεί και αυτή μια αξιόλογη πρόταση για μελλοντική εργασία. Τέλος θα μπορούσε να διεξαχθεί τεχνοοικονομική μελέτη βασισμένη στα τωρινά δεδομένα της αγοράς και να διερευνηθεί η οικονομική βιωσιμότητα των παραπάνω μονάδων. Θα μπορούσε να μελετηθεί τέλος το σενάριο το ηλεκτρολυτικό σύστημα να είναι διασυνδεδεμένο με πολλαπλά συστήματα ΑΠΕ και το δίκτυο, να εκμεταλλεύεται τόσο περικοπές ηλεκτρικής ενέργειας άλλα και χαμηλές τιμές ρεύματος του δικτύου. Σε αυτή την περίπτωση θα έπρεπε να γίνει μια πολύ αναλυτικότερη μελέτη για την διαστασιολόγηση του συστήματος που θα βασίζεται σε πραγματικά μοντέλα της αγοράς ενέργειας.

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. Συνολικές εκπομπές CO ₂ από καταναλώσεις ενέργειας και βιομηχανικές διεργασίες και η ετήσια μεταβολή τους (Energy Agency, 2021).	9
Διάγραμμα 2. Εκπομπές CO ₂ (Mt) από τις θαλάσσιες μεταφορές στην Ευρώπη.....	10
Διάγραμμα 3. Εγκατεστημένη ισχύς από ΑΠΕ στην Ευρώπη (IRENA, 2020).	14
Διάγραμμα 4. Ενεργειακή πυκνότητα σχετικών καυσίμων (Rivarolo et al., 2019).....	17
Διάγραμμα 5. Συνολική ζήτηση μεθανόλης (εκατ. τόνους) και εφαρμογές της ως το 2035 (Suseno, Triswan. (2021)).	18
Διάγραμμα 6. Εναλλακτικά καύσιμα για κινητήρες διπλού καυσίμου σε νεότευκτα πλοία (HIS Markit/FRD July 2022).	23
Διάγραμμα 7. Ποσοστιαία μετατροπή CO ₂ στα πλαίσια του αντιδραστήρα στις μεταβλητές συνθήκες λειτουργίας.....	45
Διάγραμμα 8. Γραμμομοριακός λόγος ανακυκλοφορίας στον αντιδραστήρα στις μεταβλητές συνθήκες λειτουργίας.....	45
Διάγραμμα 9. Προφίλ θερμοκρασίας κατά μήκος του αδιαβατικού αντιδραστήρα.	48
Διάγραμμα 10. Κατανομή των κλασμάτων μάζας των συστατικών κατά μήκος του αντιδραστήρα.	48
Διάγραμμα 11. Ποσοστό αξιοποίησης CO ₂ σε όλο το υπό μελέτη σύστημα.....	49
Διάγραμμα 12. Ποσοστό αξιοποίησης H ₂ σε όλο το υπό μελέτη σύστημα.	50
Διάγραμμα 13. Ποσοστιαία μετατροπή CO ₂ στα πλαίσια του αντιδραστήρα.	52
Διάγραμμα 14. Ποσοστό αξιοποίησης του CO ₂ σε όλο το υπό μελέτη σύστημα.	52
Διάγραμμα 15. Ποσοστό αξιοποίησης του H ₂ σε όλο το υπό μελέτη σύστημα.	53
Διάγραμμα 16. Προφίλ θερμοκρασίας κατά μήκος του αντιδραστήρα.	55
Διάγραμμα 17. Κατανομή των κλασμάτων μάζας των συστατικών κατά μήκος του αντιδραστήρα.	55
Διάγραμμα 18. Διάγραμμα T-xy H ₂ O διαλύματος MeOH/H ₂ O σε ατμοσφαιρική πίεση.	57
Διάγραμμα 19. Καταμερισμός των κεφαλαιουχικών εξόδων.....	64
Διάγραμμα 20. Επιμέρους κόστη εξοπλισμού.	65
Διάγραμμα 21. Καταμερισμός των ετήσιων εξόδων λειτουργίας.	67
Διάγραμμα 22. Καταμερισμός του σταθμισμένου κόστους παραγωγής μεθανόλης.....	70
Διάγραμμα 23. Μεταβολή των καθαρών εσόδων συναρτήσει της τιμής του H ₂	71
Διάγραμμα 24. Καθαρά έσοδα συναρτήσει των τιμών των πρώτων υλών.	71
Διάγραμμα 25. NPV συναρτήσει τιμών μεθανόλης.	73
Διάγραμμα 26. NPV για μεταβολή των τιμών των πρώτων υλών.	73
Διάγραμμα 27. Διάγραμμα σωρευτικών ταμειακών ροών και περιόδου αποπληρωμής.	74

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Υπάρχουσες και μελλοντικές μονάδες παρασκευής πράσινης μεθανόλης. .	30
Πίνακας 2. Αποτελέσματα αναγκών και καταναλώσεων ενέργειας στο σύστημα συμπίεσης CO ₂ και θερμοκρασίες εξόδου των συμπιεστών.	38
Πίνακας 3. Βελτίωση των θερμοκρασιών εξόδου με την προσθήκη ενός πέμπτου συμπιεστή	39
Πίνακας 4. Συντελεστές για την έκφραση του κινητικού παράγοντα της αντίδρασης R2	41
Πίνακας 5. . Συντελεστές για την έκφραση του δυναμικού κινητικής της αντίδρασης R2	41
Πίνακας 6. . Συντελεστές για την έκφραση της προσρόφησης της αντίδρασης R2	41
Πίνακας 7. Συντελεστές για την έκφραση του κινητικού παράγοντα της αντίδρασης R1	42
Πίνακας 8. Συντελεστές για την έκφραση του δυναμικού κινητικής της αντίδρασης R1	42
Πίνακας 9. Συντελεστές για την έκφραση της προσρόφησης της αντίδρασης R1	42
Πίνακας 10. Χαρακτηριστικά και σχεδιαστικές παράμετροι του αντιδραστήρα.....	43
Πίνακας 11. Θερμοκρασίες εξόδου στον αδιαβατικό αντιδραστήρα.....	44
Πίνακας 12. Βασικά χαρακτηριστικά εισόδου και εξόδου από τον αντιδραστήρα.....	46
Πίνακας 13. Θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά της αντίδρασης κατά μήκος του αντιδραστήρα.	47
Πίνακας 14. Προφίλ των γραμμομοριακών κλασμάτων κατά μήκος του αντιδραστήρα.	47
Πίνακας 15. Θερμοκρασιακά προφίλ, μέγιστης θερμοκρασίας αντιδραστήρα και θερμοκρασίας εξόδου από αυτόν.	51
Πίνακας 16. Βασικά χαρακτηριστικά των ρευμάτων εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα.	53
Πίνακας 17. Θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά της αντίδρασης κατά μήκος του αντιδραστήρα.	54
Πίνακας 18. Προφίλ των γραμμομοριακών κλασμάτων κατά μήκος του αντιδραστήρα.	54
Πίνακας 19. Συγκριτικά συνολικά αποτελέσματα των δύο μοντέλων.....	56
Πίνακας 20. Παράμετροι λειτουργίας του συστήματος απόσταξης.....	58
Πίνακας 21. Ρεύματα εισόδου και εξόδου στο σύστημα απόσταξης.....	59
Πίνακας 22. Ρεύματα εισόδου και εξόδου στο σύστημα απόσταξης 95%.	59
Πίνακας 23. Συγκριτικές ανάγκες ενέργειας του συστήματος απόσταξης.	60
Πίνακας 24. Άμεσες κεφαλαιουχικές δαπάνες όπως ορίζουν οι Peters, Timmerhaus (Peters & Timmerhaus, n.d.).....	62
Πίνακας 25. Έμμεσες κεφαλαιουχικές δαπάνες όπως ορίζουν οι Peters, Timmerhaus..	62
Πίνακας 26. Υπολογισμός των συνολικών δαπανών κεφαλαίου CAPEX.	63
Πίνακας 27. Επιμέρους κόστη εξοπλισμού συνολικά.	64
Πίνακας 28. Επιμέρους κόστη της παραγωγικής διαδικασίας.....	65

Πίνακας 29. Επιμέρους ετήσια κόστη λειτουργίας της μονάδας.....	66
Πίνακας 30. Οικονομικές υποθέσεις.	69
Πίνακας 31. Οικονομικά αποτελέσματα για το βασικό σενάριο.	69
Πίνακας 32. Μεταβολή του LCoM (€/kg) σε σχέση με βασικές παραμέτρους.....	72

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1. Ποσοστά χρήσης της μεθανόλης ως χημικό και ως καύσιμο (Tabibian & Sharifzadeh, 2023b).....	20
Σχήμα 2. Σχηματική απεικόνιση της μονάδας παραγωγής μεθανόλης	32
Σχήμα 3. Μονάδα σύνθεσης πράσινης μεθανόλης (B. Lee et al., 2020).....	33
Σχήμα 4. Απεικόνιση μονάδας CCS (Onarheim et al., 2017).	34
Σχήμα 5. Μοντέλο σύνθεσης μεθανόλης στο AspenPlus.....	36
Σχήμα 6. Βελτιωμένη προσομοίωση συμπίεσης CO ₂	39
Σχήμα 7. Ιδανική μονάδα απόσταξης μεθανόλης στο AspenPlus (DSTWU).	58

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1. Σενάριο αύξησης της παραγωγής υδρογόνου από ΑΠΕ σύμφωνα με τη Συμφωνία του Παρισιού.....	15
Εικόνα 2. Αξιοποίηση ενέργειας πράσινου υδρογόνου ανά κλάδο το 2050.....	16
Εικόνα 3. Νέα υπερωκεάνια πλοία που μπορούν να κινούνται με μεθανόλη (Methanex).	22
Εικόνα 4. Σχηματική αναπαράσταση εφαρμογής κυψέλης καυσίμου υδρογόνου σε πλοίο.	24
Εικόνα 5. Συνοπτικά οι διαδικασίες σύνθεσης της μεθανόλης μέσω syngas.....	27
Εικόνα 6. Σχηματική απεικόνιση παραγωγής πράσινης μεθανόλης.....	28
Εικόνα 7. Η πρώτη μονάδα παραγωγής πράσινης μεθανόλης από CO ₂ στην Ισλανδία..	29
Εικόνα 8. Ηλεκτρολύτης Sylizer 300 της Siemens Energy (Siemens Energy).	61

Κατάλογος Αναφορών

- Maritime, D. (2023). *Energy Transition Outlook 2023 – Maritime Forecast to 2050*.
- Al-Malah, K. I. (n.d.). *Aspen plus : chemical engineering applications*.
- Al-Mamoori, A., Krishnamurthy, A., Rownaghi, A. A., & Rezaei, F. (2017). Carbon Capture and Utilization Update. In *Energy Technology* (Vol. 5, Issue 6, pp. 834–849). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/ente.201600747>
- Baakeem, S. S., Orfi, J., & Alabdulkarem, A. (2018). Optimization of a multistage vapor-compression refrigeration system for various refrigerants. *Applied Thermal Engineering*, 136, 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.02.071>
- Bellotti, D., Sorce, A., Rivarolo, M., & Magistri, L. (2019). Techno-economic analysis for the integration of a power to fuel system with a CCS coal power plant. *Journal of CO2 Utilization*, 33, 262–272. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.019>
- Bertau, M., Offermanns, H., Plass, L., Schmidt, F., & Wernicke, H.-J. (n.d.). *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*.
- Bičáková, O., & Straka, P. (2012). Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 37, Issue 16, pp. 11563–11578). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.047>
- Bozzano, G., & Manenti, F. (2016). Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 56, pp. 71–105). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.06.001>
- Bussche, K. M. Vanden, & Froment, G. F. (1996). A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. In *JOURNAL OF CATALYSIS* (Vol. 161).
- Christoph Bertram, G. L. O. E. (2021). *how-to-reach-net-zero-emissions-bertram*.
- Cole, W., & Frazier, A. W. (2018). Impacts of increasing penetration of renewable energy on the operation of the power sector. *Electricity Journal*, 31(10), 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.tej.2018.11.009>
- Council. (2016). *World Energy Resources | 2016*. www.worldenergy.org
- De Oliveira Campos, B. L., Delgado, K. H., Wild, S., Studt, F., Pitter, S., & Sauer, J. (2021). Surface reaction kinetics of the methanol synthesis and the water gas shift reaction on Cu/ZnO/Al₂O₃. *Reaction Chemistry and Engineering*, 6(5), 868–887. <https://doi.org/10.1039/d1re00040c>

- DNV. (2022). *MARITIME FORECAST TO 2050*.
- EC. (2021). *Full-length report Accompanying the document Report from the Commission 2020 Annual Report on CO2 Emissions from Maritime Transport {C(2021) 6022 final}*.
- Energy Agency, I. (2021). *Global Energy Review: CO2 Emissions in 2021 Global emissions rebound sharply to highest ever level*. www.iea.org/t&c/
- European Commission. (2022). *REPowerEU Plan*.
- European Commission. (2023). *Full-length report Accompanying the document Report from the Commission Fourth Annual Report from the European Commission on CO2 Emissions from Maritime Transport (period 2018-2021)*.
- Garcia, J. A., Villen-Guzman, M., Rodriguez-Maroto, J. M., & Paz-Garcia, J. M. (2022). Technical analysis of CO2 capture pathways and technologies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108470>
- Gautam, P., Neha, Upadhyay, S. N., & Dubey, S. K. (2020). Bio-methanol as a renewable fuel from waste biomass: Current trends and future perspective. In *Fuel* (Vol. 273). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117783>
- IEA. (2022). *Renewables*.
- IEA. (2023). *Technology Perspectives*. www.iea.org
- International Council on Clean Transportation, T. (2050). *The International Maritime Organization's Initial Greenhouse Gas Strategy*.
- International Renewable Energy Agency. (n.d.). *Global energy transformation : a roadmap to 2050*.
- IPCC. (2022). Summary for Policymakers. In *Global Warming of 1.5°C* (pp. 1–24). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781009157940.001>
- Jackson, S., & Brodal, E. (2018). A comparison of the energy consumption for CO2 compression process alternatives. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 167(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/167/1/012031>
- Jang, D., Kim, J., Kim, D., Han, W. B., & Kang, S. (2022). Techno-economic analysis and Monte Carlo simulation of green hydrogen production technology through various water electrolysis technologies. *Energy Conversion and Management*, 258. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115499>
- Joeri, R., Michel den Elzen, & Niklas, H. (2016). *Paris Agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2 °C*.

- Kajaste, R., Hurme, M., & Oinas, P. (2018). Methanol-Managing greenhouse gas emissions in the production chain by optimizing the resource base. *AIMS Energy*, 6(6), 1074–1102. <https://doi.org/10.3934/ENERGY.2018.6.1074>
- Kang, S. (n.d.). *Innovation outlook : renewable methanol*.
- Karelin, D. L., Boldyrev, A. V., & Belousov, A. M. (2017). Design Features of Multistage Centrifugal Compressor of Vapor Refrigerating Machine with Complete Working Fluid Intercooling. *Procedia Engineering*, 206, 1488–1496. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.10.666>
- Khalil, Y. F. (2018). *Coal to Methanol Conversion System Dynamics View project Sensors View project*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.18020.68489>
- Ki-moon, B. (n.d.). “Climate change is the defining challenge of our age.”
- Kiss, A. A., Pragt, J. J., Vos, H. J., Bargeman, G., & de Groot, M. T. (2016). Novel efficient process for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, 284, 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.101>
- Kowalski, R., Kuczyński, S., Łaciak, M., Szurlej, A., & Włodek, T. (2020). A case study of the supercritical CO₂-Brayton cycle at a natural gas compression station. *Energies*, 13(10). <https://doi.org/10.3390/en13102447>
- KYOTO PROTOCOL TO THE UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE UNITED NATIONS. (1998).
- Law, K., Rosenfeld, J., & Jackson, M. (2013). *Methanol as a Renewable Energy Resource White Paper*.
- Le, V. V., Huynh, T. T., Ölçer, A., Hoang, A. T., Le, A. T., Nayak, S. K., & Pham, V. V. (2020). A remarkable review of the effect of lockdowns during COVID-19 pandemic on global PM emissions. In *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*. Bellwether Publishing, Ltd. <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1853854>
- Lee, B., Lee, H., Lim, D., Brigljević, B., Cho, W., Cho, H. S., Kim, C. H., & Lim, H. (2020). Renewable methanol synthesis from renewable H₂ and captured CO₂: How can power-to-liquid technology be economically feasible? *Applied Energy*, 279. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115827>
- Lee, J. K., Lee, I. B., & Han, J. (2019). Techno-economic analysis of methanol production from joint feedstock of coke oven gas and basic oxygen furnace gas from steel-making. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 75, 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.02.019>

- Lind, M., Hägg, M., Siwe, U., & Haraldson, S. (2016). Sea Traffic Management - Beneficial for all Maritime Stakeholders. *Transportation Research Procedia*, 14, 183–192. <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2016.05.054>
- Liu, H., Ampah, J. D., Zhao, Y., Sun, X., Xu, L., Jiang, X., & Wang, S. (2023a). A Perspective on the Overarching Role of Hydrogen, Ammonia, and Methanol Carbon-Neutral Fuels towards Net Zero Emission in the Next Three Decades. *Energies*, 16(1). <https://doi.org/10.3390/en16010280>
- Liu, H., Ampah, J. D., Zhao, Y., Sun, X., Xu, L., Jiang, X., & Wang, S. (2023b). A Perspective on the Overarching Role of Hydrogen, Ammonia, and Methanol Carbon-Neutral Fuels towards Net Zero Emission in the Next Three Decades. *Energies*, 16(1). <https://doi.org/10.3390/en16010280>
- Lloyd’s Register. (2019). *Fuel production cost estimates and assumptions*.
- MAN, T. paper. (n.d.). *MAN_MEOH_H2O*.
- Nyári, J. (n.d.). *Techno-economic feasibility study of a methanol plant using carbon dioxide and hydrogen*.
- Onarheim, K., Santos, S., Kangas, P., & Hankalin, V. (2017). Performance and costs of CCS in the pulp and paper industry part 1: Performance of amine-based post-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 59, 58–73. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.02.008>
- Peters, M., & Timmerhaus. (n.d.). *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*.
- Renewable Energy Agency, I. (2020). *RENEWABLE CAPACITY STATISTICS 2020 STATISTIQUES DE CAPACITÉ RENOUVELABLE 2020 ESTADÍSTICAS DE CAPACIDAD RENOVABLE 2020*. www.irena.org
- Rivarolo, M., Riveros-Godoy, G., Magistri, L., & Massardo, A. F. (2019). Clean hydrogen and ammonia synthesis in Paraguay from the Itaipu 14 GW hydroelectric plant. *ChemEngineering*, 3(4), 1–11. <https://doi.org/10.3390/chemengineering3040087>
- Roode-Gutzmer, Q. I., Kaiser, D., & Bertau, M. (2019a). Renewable Methanol Synthesis. In *ChemBioEng Reviews* (Vol. 6, Issue 6, pp. 209–236). Wiley-Blackwell. <https://doi.org/10.1002/cben.201900012>
- Roode-Gutzmer, Q. I., Kaiser, D., & Bertau, M. (2019b). Renewable Methanol Synthesis. In *ChemBioEng Reviews* (Vol. 6, Issue 6, pp. 209–236). Wiley-Blackwell. <https://doi.org/10.1002/cben.201900012>
- Sá, S., Silva, H., Brandão, L., Sousa, J. M., & Mendes, A. (2010). Catalysts for methanol steam reforming-A review. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vol. 99, Issues 1–2, pp. 43–57). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.015>

Study on the use of fuel cells in shipping DNV GL 1 MARITIME STUDY ON THE USE OF FUEL CELLS IN SHIPPING. (n.d.).

Tabibian, S. S., & Sharifzadeh, M. (2023a). Statistical and analytical investigation of methanol applications, production technologies, value-chain and economy with a special focus on renewable methanol. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 179. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113281>

Tabibian, S. S., & Sharifzadeh, M. (2023b). Statistical and analytical investigation of methanol applications, production technologies, value-chain and economy with a special focus on renewable methanol. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 179. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113281>

Turton. (n.d.). *Turton 4th ed.*

UNIDO. (2020). *EPRBRO_Report_EU_Green_Deal_2020.*

United Nations. (2016). *THE PARIS AGREEMENT.*
https://treaties.un.org/Pages/ViewDetails.aspx?src=TREATY&mtdsg_no=XXVII-7-

Van-Dal, É. S., & Bouallou, C. (2013). Design and simulation of a methanol production plant from CO₂ hydrogenation. *Journal of Cleaner Production*, 57, 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.06.008>

Vesterinen Supervisor, E., Larmi Advisor, M., & Magdeldin, M. (2018). *Methanol Production via CO₂ Hydrogenation.*

Wang, F., Harindintwali, J. D., Yuan, Z., Wang, M., Wang, F., Li, S., Yin, Z., Huang, L., Fu, Y., Li, L., Chang, S. X., Zhang, L., Rinklebe, J., Yuan, Z., Zhu, Q., Xiang, L., Tsang, D. C. W., Xu, L., Jiang, X., ... Chen, J. M. (2021). Technologies and perspectives for achieving carbon neutrality. In *Innovation* (Vol. 2, Issue 4). Cell Press. <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2021.100180>

Wang, W., Yuan, B., Sun, Q., & Wennersten, R. (2022). Application of energy storage in integrated energy systems — A solution to fluctuation and uncertainty of renewable energy. In *Journal of Energy Storage* (Vol. 52). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104812>

Wissner, N., Healy, S., Cames, M., & Sutter, J. (n.d.). *Methanol as a marine fuel.*
www.oeko.de

Wu, X., Tian, Z., & Guo, J. (2022). A review of the theoretical research and practical progress of carbon neutrality. *Sustainable Operations and Computers*, 3, 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.susoc.2021.10.001>

Zhu, M., Yuen, K. F., Ge, J. W., & Li, K. X. (2018). Impact of maritime emissions trading system on fleet deployment and mitigation of CO₂ emission. *Transportation*

Research Part D: Transport and Environment, 62, 474–488.
<https://doi.org/10.1016/j.trd.2018.03.016>

Žižlavský, O. (2014). Net Present Value Approach: Method for Economic Assessment of Innovation Projects. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 156, 506–512.
<https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2014.11.230>

Ζενέλη Διπλ Μηχανολόγος Μηχανικός ΕΜΠ, Μ. (n.d.). *Διδακτορική Διατριβή ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΑΙΝΟΤΟΜΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΒΑΣΙΖΟΜΕΝΩΝ ΣΕ ΠΟΛΥΦΑΣΙΚΕΣ ΡΟΕΣ Numerical investigation of novel energy storage systems based on multi-phase flows.*

--- Τέλος εγγράφου ---