



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Σχεδιασμός διεργασιών και τεχνο-οικονομική μελέτη  
δέσμευσης, αποθήκευσης και αξιοποίησης CO<sub>2</sub> από  
βιομηχανίες παραγωγής τσιμέντου για παραγωγή  
μεθανόλης

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του Χριστόφορου Σίσκου

Επιβλέπων καθηγητής:

Ανέστης Βλυσίδης

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2023

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Με την παρούσα διπλωματική ολοκληρώνονται οι σπουδές μου στο προπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα κατ' αρχάς να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επίκουρο καθηγητή κ. Ανέστη Βλυσίδα, για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, την πολύτιμη καθοδήγησή του και τη διαρκή υποστήριξή του κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας.

Σημαντικός αρωγός ήταν επίσης και ο κ. Λάζαρος Καραογλάνογλου, ΕΔΙΠ, τον οποίο ευχαριστώ για τη σπουδαία και συνεχή βοήθειά του.

Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω τους Κατσιώτη Μάριο, Group Head of R&D, Μιχάλη Βασίλειο, Head of Process Optimization και Διαμαντώνη Νικόλαο, Senior Green Process Expert από τη Διεύθυνση Έρευνας, Καινοτομίας και Ποιότητας του ομίλου TITAN για τη σημαντικότερη συμβολή τους, τόσο σε τεχνικό, όσο και σε πνευματικό επίπεδο.

Θα ήθελα να δώσω επίσης τις ευχαριστίες μου στον υποψήφιο διδάκτορα Παντελεήμων Μανάκα για τη βοήθεια που μου προσέφερε.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου που ήταν πάντα δίπλα μου καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η υπερθέρμανση του πλανήτη λόγω της συσσώρευσης του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα από ανθρωπογενείς δραστηριότητες συνιστά ένα μείζον περιβαλλοντικό ζήτημα που χρήζει άμεσης αντιμετώπισης. Με τη βιομηχανία τσιμέντου να είναι υπεύθυνη για το 8% των παγκόσμιων εκπομπών CO<sub>2</sub>, απόπειρες μετριασμού των εκλυόμενων εκπομπών είναι απαραίτητες. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, με τη χρήση του λογισμικού Aspen Plus V11, σχεδιάστηκαν δύο μονάδες: η πρώτη περιλαμβάνει την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα από τα απαέρια παραγωγής τσιμέντου με διαλύτη μονοαιθανολαμίνης (MEA) και η δεύτερη περιέχει τη μετέπειτα αξιοποίηση του δεσμευθέντος CO<sub>2</sub> προς παραγωγή μεθανόλης μέσω άμεσης καταλυτικής υδρογόνωσης. Αφού σχεδιάστηκαν οι δύο μονάδες, πραγματοποιήθηκε μία τεχνο-οικονομική μελέτη καθώς και υπολογισμός του αποτύπωματος άνθρακα για διαφορετικά σενάρια (process alternatives). Οπότε, αρχικά διαστασιολογήθηκε και κοστολογήθηκε ο βασικός μηχανολογικός εξοπλισμός της καθεμίας διεργασίας για δυναμικότητες εργοστασίων 626606 t CO<sub>2</sub>/γ και 444568 t μεθανόλης/γ και στη συνέχεια υπολογίστηκε η συνολική πάγια επένδυση που αντιστοιχεί σε 146 Μ€ για τη διεργασία δέσμευσης του CO<sub>2</sub> και σε 390 Μ€ για τη συνολική διεργασία δέσμευσης και αξιοποίησης προς παραγωγή μεθανόλης. Αντίστοιχα, τα συνολικά κόστη παραγωγής (TPC) ανέρχονται στα 194 €/t δεσμευθέντος CO<sub>2</sub> και σε 2087 €/t παραγόμενης μεθανόλης. Μετά από αξιολόγηση του επενδυτικού σχεδίου για την κατασκευή και τη λειτουργία των δύο εργοστασίων, προκύπτει ότι η διεργασία δέσμευσης θα ήταν οριακά συμφέρουσα για φόρο άνθρακα 167 €/t CO<sub>2</sub>, ενώ η συνολική μονάδα για 1155 €/t CO<sub>2</sub>. Αναλύοντας τα hot spots των δύο διεργασιών παρατηρήθηκε ότι την μεγαλύτερη συμβολή τόσο στο TPC όσο και στις ετήσιες χρηματοροές την έχουν με φθίνουσα σειρά σημαντικότητας η τροφοδοσία πράσινου υδρογόνου, το πάγιο κόστος του εξοπλισμού, το μέσο κόστος ατμού και η κατανάλωση ηλεκτρισμού. Για αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας αλλάζοντας στρατηγικά τις τιμές του υδρογόνου και του πάγιου κόστους και αξιολογήθηκε εκ νέου η επένδυση. Σε ένα «ιδανικό» σενάριο όπου το υδρογόνο στοιχίζει 2 \$/kg και το πάγιο κόστος του εξοπλισμού κοστίζει 30% λιγότερο, το συνολικό κόστος παραγωγής μειώθηκε κατά 54.8%, φτάνοντας τα 943 €/t παραγόμενης μεθανόλης, ενώ ο ελάχιστος φόρος άνθρακα που θα καθιστούσε οριακά συμφέρουσα την επένδυση κατασκευής ενός τέτοιου εργοστασίου ισούται με 387 €/t CO<sub>2</sub>. Επιπρόσθετα, με το λογισμικό SimaPro 9 υπολογίστηκε το αποτύπωμα άνθρακα των 2 μονάδων και έγινε σύγκριση με το αποτύπωμα άνθρακα του σεναρίου «Δεν Κάνω Τίποτα», σημειώνοντας μείωση κατά 45.2% για το σενάριο με δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα και 62.7% για το σενάριο με δέσμευση και αξιοποίηση του διοξειδίου του

άνθρακα. Παρόλο που δεν είναι συμφέρουσες προσεχώς από οικονομικής σκοπιάς, οι εξεταζόμενες τεχνολογίες είναι σαφώς καλύτερες περιβαλλοντικά από την υπάρχουσα κατάσταση χωρίς αυτές.

## ABSTRACT

Global warming due to carbon dioxide accumulation in the atmosphere from human activities stands as a major environmental concern that needs to be addressed. With the cement industry responsible for 8% of global emissions, efforts to mitigate them are necessary. In the present diploma thesis, with the use of Aspen Plus V11 software, based on available process designs, 2 units were designed: the former for the carbon dioxide capture from cement production flue gases with monoethanolamine (MEA) solvent and the latter for the utilization of captured CO<sub>2</sub> for methanol production through direct hydrogenation thereafter. Following that, a techno-economical study was conducted, along with the calculation of the carbon footprint for different process alternatives. With the fundamental mechanical equipment sized and costed, the total capital expenditure for unit capacities of 626606 t CO<sub>2</sub>/y and 444568 t methanol/y was calculated, which equals to 146 M€ for the capture process and 390 M€ for the total capture and utilization process to methanol production, while the total production costs amount to 194 €/t CO<sub>2</sub> captured and 2087 €/t methanol produced respectively. After the evaluation of an investment plan for construction and operation, it is concluded that the capture process would be marginally profitable for a carbon tax of 167 €/t of CO<sub>2</sub>, while the total process for 1155 €/t CO<sub>2</sub>. Through analyzing the hot spots of these 2 process it was show that the biggest contribution, both to the total product cost and annual cash flows, in order of most to least importance, are the green hydrogen feed, the fixed capital investment, the mean cost of steam and the consumption of electricity. Due to this observation, a sensitivity analysis was made by strategic alterations of the cost of hydrogen and fixed capital investment and the investment was re-evaluated. In an “ideal” scenario where hydrogen costs 2 \$/kg and the fixed capital investment costs 30% less, the total production cost was reduced by 54.8%, reaching 943 €/t methanol produced, while the minimum carbon tax for a marginally acceptable investment was calculated to be 387 €/t CO<sub>2</sub>. Furthermore, by using SimaPro 9 software, the carbon footprint of these 2 units was calculated and compared with the carbon footprint of the “Do Nothing” scenario, with it being reduced by 45.2% for the carbon capture scenario and 62.7% for the carbon capture and utilization scenario. Even though they are not economically profitable now, the evaluated technologies are clearly superior from an environmental standpoint compared to the present situation without them.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	13
1.1 ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΥΠΕΡΘΕΡΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΠΛΑΝΗΤΗ.....	13
1.2 ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	14
1.3 ΔΙΟΔΟΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΔΕΣΜΕΥΘΕΝΤΟΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	16
2. ΣΚΟΠΟΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ .....	19
3. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO <sub>2</sub> .....	20
3.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO <sub>2</sub> ΜΕΣΩ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΜΟΝΟΑΙΘΑΝΟΛΑΜΙΝΗΣ .....	20
3.2 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO <sub>2</sub> ΣΤΟ ASPEN PLUS .....	22
3.2.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ .....	22
3.2.2 ΧΗΜΙΚΑ ΕΙΔΗ .....	23
3.2.3 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ.....	23
3.2.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ .....	24
3.2.5 ΤΜΗΜΑ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO <sub>2</sub> .....	26
3.2.6 ΤΜΗΜΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ CO <sub>2</sub> ΑΠΟ H <sub>2</sub> O.....	31
3.2.7 ΤΜΗΜΑ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΔΙΑΛΥΤΗ .....	32
3.2.8 ΤΜΗΜΑ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΑΠΑΕΡΙΩΝ .....	33
3.2.9 ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΒΑΣΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΗΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO <sub>2</sub> .....	33
4. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ CO <sub>2</sub> .....	36
4.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΜΕΣΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΤΟΥ CO <sub>2</sub> .....	36
4.2 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ CO <sub>2</sub> ΣΤΟ ASPEN PLUS ....	37
4.2.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ .....	38
4.2.2 ΧΗΜΙΚΑ ΕΙΔΗ .....	38
4.2.3 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ.....	38
4.2.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ .....	39
4.2.5 ΤΜΗΜΑ ΑΝΑΜΙΞΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ.....	43

4.2.6 ΤΜΗΜΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΚΑΙ ΠΡΩΤΟΥ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ .....	44
4.2.7 ΤΜΗΜΑ ΤΕΛΙΚΟΥ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΛΑΒΗΣ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ.....	48
4.2.8 ΤΜΗΜΑ ΚΑΥΣΗΣ ΑΠΑΕΡΙΩΝ.....	49
4.2.9 ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΒΑΣΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΗΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ CO <sub>2</sub> .....	50
5. ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΒΑΣΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ ΜΟΝΑΔΩΝ .....	52
5.1 ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΣΥΜΠΙΕΣΤΩΝ/ΑΕΡΙΟΣΤΡΟΒΙΛΩΝ .....	52
5.2 ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΑΝΤΛΙΩΝ .....	54
5.3 ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΕΝΑΛΛΑΚΤΩΝ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ .....	56
5.4 ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΔΟΧΕΙΩΝ ΠΙΕΣΗΣ.....	59
5.4.1 ΔΟΧΕΙΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ.....	61
5.4.2 ΣΤΗΛΕΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ/ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ .....	62
5.4.3 ΣΤΗΛΗ ΠΡΟ-ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΑΕΡΙΩΝ .....	63
5.4.4 ΑΠΟΣΤΑΚΤΙΚΗ ΣΤΗΛΗ .....	65
5.4.5 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ .....	66
5.5 ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ ΜΟΝΑΔΑΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO <sub>2</sub> .....	67
5.6 ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ ΣΥΝΟΛΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ CO <sub>2</sub> .....	68
6. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΠΑΓΙΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΚΑΙ ΚΟΣΤΟΥΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ .....	70
6.1 ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΠΑΓΙΟ ΚΟΣΤΟΣ.....	70
6.1.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΟΣΤΟΥΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΠΛΗΡΩΣΗΣ ΣΤΗΛΩΝ ΜΟΝΑΔΑΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO <sub>2</sub> .....	70
6.1.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΠΑΓΙΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ .....	71
6.2 ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ.....	73
6.2.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΟΣΤΟΥΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ .....	74
6.2.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΟΣΤΟΥΣ ΑΜΕΣΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ .....	74
6.2.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΟΣΤΟΥΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ .....	75
6.2.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΟΣΤΟΥΣ ΒΟΗΘΗΤΙΚΩΝ ΠΑΡΟΧΩΝ.....	76

6.2.5 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΟΣΤΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΥ .....	76
6.2.6 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΟΣΤΟΥΣ ΝΕΡΟΥ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	77
6.2.7 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΟΣΤΟΥΣ ΝΕΡΟΥ ΨΥΞΗΣ ΚΑΙ ΕΛΑΦΡΩΣ ΨΥΓΜΕΝΟΥ ΝΕΡΟΥ .....	77
6.2.8 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΟΣΤΟΥΣ ΑΤΜΟΥ.....	78
6.2.9 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΣΒΕΣΗΣ .....	81
6.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΚΠΟΜΠΩΝ CO <sub>2</sub> .....	81
6.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ.....	83
6.5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΥΝΟΛΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ CO <sub>2</sub> .....	87
7. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΠΕΝΔΥΣΗΣ .....	89
7.1 ΣΕΝΑΡΙΟ 1 <sup>ο</sup> : ΥΠΑΡΧΟΥΣΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ .....	91
7.2 ΣΕΝΑΡΙΟ 2 <sup>ο</sup> : ΜΟΝΑΔΑ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO <sub>2</sub> .....	91
7.3 ΣΕΝΑΡΙΟ 3 <sup>ο</sup> : ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ .....	93
7.4 ΣΕΝΑΡΙΟ 4 <sup>ο</sup> : ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕ ΦΘΗΝΟΤΕΡΟ ΔΥΝΑΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΚΑΙ ΧΑΜΗΛΟΤΕΡΗ ΠΑΓΙΑ ΕΠΕΝΔΥΣΗ .....	94
7.5 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΛΑΧΙΣΤΟΥ ΦΟΡΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ .....	96
8. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΥΠΩΜΑΤΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ.....	97
8.1 ΑΠΟΤΥΠΩΜΑ ΑΝΘΡΑΚΑ 1 <sup>ης</sup> ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ .....	98
8.2 ΑΠΟΤΥΠΩΜΑ ΑΝΘΡΑΚΑ 2 <sup>ης</sup> ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ .....	100
8.3 ΑΠΟΤΥΠΩΜΑ ΑΝΘΡΑΚΑ 3 <sup>ης</sup> ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ .....	100
9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	103
10. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ.....	104
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	105
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....	111
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....	115
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ .....	118
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ.....	122



## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Χημικά είδη της διεργασίας δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	23
Πίνακας 2: Χημικές αντιδράσεις Chemistry MEA-CHEM.....	24
Πίνακας 3: Χημικές αντιδράσεις Chemistry MEA-RXN.....	24
Πίνακας 4: Χημικές αντιδράσεις Chemistry MEA-STP.....	25
Πίνακας 5: Κινητικοί συντελεστές k και E διεργασίας δέσμευσης CO <sub>2</sub> που χρησιμοποιήθηκαν στο Aspen Plus.....	26
Πίνακας 6: Μοριακή σύσταση ρεύματος FLUEGAS.....	27
Πίνακας 7: Παράμετροι και ορίσματα του ABSORBER.....	27
Πίνακας 8: Ορίσματα αντίδρασης απορρόφησης του ABSORBER.....	28
Πίνακας 9: Παράμετροι και ορίσματα του STRIPPER .....	30
Πίνακας 10: Ορίσματα αντίδρασης απογύμνωσης του STRIPPER .....	30
Πίνακας 11: Ισοζύγιο μάζας προσομοίωσης διεργασίας δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	34
Πίνακας 12: Ενεργειακές απαιτήσεις των βασικών στοιχείων της προσομοίωσης της διεργασίας δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	35
Πίνακας 13: Χημικά είδη της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> .....	38
Πίνακας 14: Χημικές αντιδράσεις της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> .....	39
Πίνακας 15: Τιμές παραγόντων k και E αντιδράσεων 1 και 2 διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> .....	41
Πίνακας 16: Τιμές εκθετών συγκέντρωσης CO <sub>2</sub> και H <sub>2</sub> του δυναμικού των αντιδράσεων 1 και 2 προς τα δεξιά.....	41
Πίνακας 17: Τιμές εκθετών συγκέντρωσης H <sub>2</sub> O και H <sub>2</sub> της προσρόφησης των αντιδράσεων 1 και 2 της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> .....	41
Πίνακας 18: Τιμές συντελεστών εκάστοτε όρου προσρόφησης των αντιδράσεων 1 και 2 της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> .....	42
Πίνακας 19: Τιμές Κινητικοί συντελεστές k,E και εκθέτες συγκέντρωσης των αντιδράσεων 3,4 της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> στο Aspen Plus.....	42
Πίνακας 20: Παράμετροι και ορίσματα αντιδραστήρα REACTOR.....	46
Πίνακας 21: Παράμετροι και ορίσματα της αποστακτικής στήλης DIST.....	48
Πίνακας 22: Ισοζύγιο μάζας προσομοίωσης διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> ...	50
Πίνακας 23: Ενεργειακές απαιτήσεις των βασικών στοιχείων της προσομοίωσης διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> .....	51

Πίνακας 24: Συντελεστές και κόστος συμπιεστών και αεριοστρόβιλων μονάδας δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	53
Πίνακας 25: Συντελεστές και κόστος συμπιεστών και αεριοστρόβιλων μονάδας παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> .....	53
Πίνακας 26: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά αντλιών μονάδας δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	55
Πίνακας 27: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά αντλιών μονάδας παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> .....	55
Πίνακας 28: Συντελεστές και κόστος αντλιών μονάδας δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	55
Πίνακας 29: Συντελεστές και κόστος αντλιών μονάδας παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> .....	56
Πίνακας 30: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά ψυκτών μονάδας δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	58
Πίνακας 31: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά ψυκτών μονάδας παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> .....	58
Πίνακας 32: Συντελεστές και κόστος εναλλακτών θερμότητας μονάδας δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	59
Πίνακας 33: Συντελεστές και κόστος εναλλακτών θερμότητας μονάδας παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> .....	59
Πίνακας 34: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, τιμή συντελεστή $F_p$ και δοχείων διαχωρισμού μονάδας δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	62
Πίνακας 35: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, τιμή συντελεστή $F_p$ και κόστους δοχείων διαχωρισμού μονάδας παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> .....	62
Πίνακας 36: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, τιμή συντελεστή $F_p$ και κόστους στηλών απορρόφησης και εκρόφησης μονάδας δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	63
Πίνακας 37: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, τιμή συντελεστή $F_p$ και κόστος στήλης προ-επεξεργασίας απαερίων μονάδας δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	65
Πίνακας 38: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, τιμή συντελεστών $F_m$ , $F_p$ και κόστος αποστακτικής στήλης παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> .....	66
Πίνακας 39: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά και κόστος αντιδραστήρα παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> .....	67
Πίνακας 40: Κόστος εξοπλισμού μονάδας δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	67
Πίνακας 41: Κόστος εξοπλισμού συνολικής μονάδας.....	68
Πίνακας 42: Κόστος αρχικής πλήρωσης στηλών προ-επεξεργασίας και μονάδας δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	71
Πίνακας 43: Συνολικό πάγιο κόστος επένδυσης μονάδας δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	72
Πίνακας 44: Συνολικό πάγιο κόστος επένδυσης ολικής μονάδας.....	73
Πίνακας 45: Κόστος επεξεργασίας αποβλήτων μονάδων .....	74

Πίνακας 46: Κόστος άμεσης εργασίας μονάδων.....	75
Πίνακας 47: Κόστος πρώτων υλών μονάδων .....	76
Πίνακας 48: Ηλεκτρικές καταναλώσεις και κόστος ηλεκτρισμού μονάδων.....	77
Πίνακας 49: Κατανάλωση και κόστος νερού διεργασίας μονάδας δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	77
Πίνακας 50: Παράμετροι και κόστος νερών κάλυψης ψυκτικών αναγκών των μονάδων .....	78
Πίνακας 51: Κατώτερες θερμογόνες δυνάμεις, ροές και αξιοποιήσιμη θερμότητα καύσιμων συστατικών ρεύματος COMBMIX.....	80
Πίνακας 52: Χαρακτηριστικά και κόστος ατμού μονάδων .....	81
Πίνακας 53: Εκπομπές CO <sub>2</sub> και % τιμές δεικτών απόδοσης δέσμευσης CO <sub>2</sub> ,αποφευχθέντος CO <sub>2</sub> και ισοδύναμου αποφευχθέντος CO <sub>2</sub> των μονάδων δέσμευσης CO <sub>2</sub> και της συνολικής δέσμευσης και αξιοποίησης.....	83
Πίνακας 54: Συνολικό κόστος παραγωγής μονάδας δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	84
Πίνακας 55: Συνολικό κόστος παραγωγής συνολικής μονάδας παραγωγής μεθανόλης .....	85
Πίνακας 56: Συνολικό κόστος παραγωγής συνολικής ανά €/t δεσμευθέντος CO <sub>2</sub> , €/t ισοδύναμου δεσμευθέντος CO <sub>2</sub> και €/t παραγόμενης μεθανόλης .....	86
Πίνακας 57: Παράμετροι αξιολόγησης επενδυτικών σχεδίων.....	89
Πίνακας 58: Αποτύπωμα άνθρακα σεναρίων για λειτουργική μονάδα 1 t CO <sub>2</sub> στην είσοδο. 98	
Πίνακας 59: Αποτύπωμα άνθρακα 2 <sup>ου</sup> σεναρίου για λειτουργική μονάδα 1 t δεσμευθέντος CO <sub>2</sub> .....	100
Πίνακας 60: Αποτύπωμα άνθρακα σεναρίων 3,4,5 για λειτουργική μονάδα 1 t παραγόμενης μεθανόλης .....	101

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Γραφική παράσταση ανάλυσης ευαισθησίας μοριακής ροής CO <sub>2</sub> στην κορυφή του ABSORBER συναρτήσει της πίεσης της 1 <sup>ης</sup> βαθμίδα ..... 28	28
Σχήμα 2: Γραφική παράσταση προφίλ μοριακής σύστασης υγρής και ατμώδους φάσης στα χημικά είδη CO <sub>2</sub> , MEA και MEACOO <sup>-</sup> ανά βαθμίδα του ABSORBER..... 29	29
Σχήμα 3: Γραφική παράσταση ανάλυσης ευαισθησίας μοριακής ροής CO <sub>2</sub> στην κορυφή του ABSORBER συναρτήσει της μαζικής ροής του ρεύματος LEANIN ..... 29	29
Σχήμα 4: Γραφική παράσταση ανάλυσης ευαισθησίας μαζικής καθαρότητας CO <sub>2</sub> του ρεύματος CO <sub>2</sub> OUT συναρτήσει της θερμοκρασίας λειτουργίας του δοχείου διαχωρισμού CO <sub>2</sub> FLASH ..... 32	32
Σχήμα 5: Διάγραμμα ροής διεργασίας άμεσης σύνθεσης μεθανόλης μέσω υδρογόνωσης του CO <sub>2</sub> ..... 36	36
Σχήμα 6: Γραφική παράσταση ανάλυσης ευαισθησίας της ροής μεθανόλης στην έξοδο του αντιδραστήρα συναρτήσει της πίεσης του ρεύματος REACTIN..... 44	44
Σχήμα 7: Γραφική παράσταση ανάλυσης ευαισθησίας της ροής μεθανόλης στην έξοδο του αντιδραστήρα συναρτήσει της θερμοκρασίας του ρεύματος REACTIN ..... 45	45
Σχήμα 8: Γραφική παράσταση ανάλυσης ευαισθησίας της ροής μεθανόλης στην ρεύμα CRUDEME συναρτήσει της θερμοκρασίας λειτουργίας του FLASH1 ..... 47	47
Σχήμα 9: Συμβολή στο συνολικό f.o.b κόστος εξοπλισμού της μονάδας δέσμευσης CO <sub>2</sub> ανάλογα με το είδος διάταξης ..... 68	68
Σχήμα 10: Συμβολή στο συνολικό f.o.b κόστος εξοπλισμού της συνολικής μονάδας ανάλογα με το είδος διάταξης ..... 69	69
Σχήμα 11: % συνεισφορά στοιχείων του TPC στο κόστος €/t δεσμευθέντος CO <sub>2</sub> της μονάδας δέσμευσης CO <sub>2</sub> ..... 86	86
Σχήμα 12: % συνεισφορά στοιχείων του TPC στο κόστος €/t παραγόμενης μεθανόλης της συνολικής μονάδας ..... 86	86
Σχήμα 13: Ανάλυση ευαισθησίας 4 κύριων στοιχείων επιρροής στο κόστος σε €/t παραγόμενης μεθανόλης της συνολικής μονάδας ..... 88	88
Σχήμα 14: Συγκριτικό διάγραμμα ετήσιων χρηματοροών 1 <sup>ου</sup> και 2 <sup>ου</sup> σεναρίου ..... 92	92
Σχήμα 15: Συγκριτικό διάγραμμα χρηματοροών 1 <sup>ου</sup> και 3 <sup>ου</sup> σεναρίου ..... 94	94
Σχήμα 16: Συγκριτικό διάγραμμα χρηματοροών 1 <sup>ου</sup> και 4 <sup>ου</sup> σεναρίου ..... 95	95
Σχήμα 17: Συγκριτικό διάγραμμα NPV όλων των σεναρίων αξιολόγησης επένδυσης ..... 95	95
Σχήμα 18: Ελάχιστη τιμή φόρου άνθρακα ανά σενάριο αξιολόγησης επένδυσης..... 96	96

Σχήμα 19: Συγκριτικό διάγραμμα συνολικού αποτυπώματος άνθρακα για λειτουργική μονάδα 1 t CO <sub>2</sub> στην είσοδο.....	99
Σχήμα 20: Γραφική παράσταση συμβολής των επιμέρους στοιχείων στο συνολικό αποτύπωμα όλων των σεναρίων για λειτουργική μονάδα 1 t CO <sub>2</sub> στην είσοδο .....	99
Σχήμα 21: Γραφική αναπαράσταση συμβολής των επιμέρους στοιχείων στο συνολικό αποτύπωμα άνθρακα στο σενάριο 2 για λειτουργική μονάδα 1 t δεσμευθέντος CO <sub>2</sub> .....	100
Σχήμα 22: Συγκριτικό διάγραμμα συνολικού αποτυπώματος άνθρακα για λειτουργική μονάδα 1 t παραγόμενης μεθανόλης .....	101
Σχήμα 23: Γραφική παράσταση συγκριτικής συμβολής των στοιχείων του αποτυπώματος άνθρακα των σεναρίων 3,4,5 για λειτουργική μονάδα 1 t παραγόμενης μεθανόλης.....	102

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Διάγραμμα ροής διεργασίας δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	20
Εικόνα 2: Διάγραμμα ροής διεργασίας δέσμευσης CO <sub>2</sub> στο Aspen Plus .....	23
Εικόνα 3: Διάγραμμα ροής του τμήματος δέσμευσης και αποδέσμευσης CO <sub>2</sub> της διεργασίας Carbon Capture στο Aspen Plus .....	26
Εικόνα 4: Διάγραμμα ροής του τμήματος διαχωρισμού CO <sub>2</sub> από H <sub>2</sub> O της διεργασίας Carbon Capture στο Aspen Plus .....	31
Εικόνα 5: Διάγραμμα ροής του τμήματος ανακύκλωσης διαλύτη της διεργασίας Carbon Capture στο Aspen Plus .....	32
Εικόνα 6: Διάγραμμα ροής του τμήματος έκπλυσης κατεργασμένων απαερίων της διεργασίας Carbon Capture στο Aspen Plus .....	33
Εικόνα 7: Διάγραμμα ροής διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> στο Aspen Plus ....	38
Εικόνα 8: Διάγραμμα ροής τμήματος ανάμιξης αερίων αντιδρώντων διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> στο Aspen Plus.....	43
Εικόνα 9: Διάγραμμα ροής τμήματος αντίδρασης παραγωγής μεθανόλης και πρώτου διαχωρισμού της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> στο Aspen Plus .....	45
Εικόνα 10: Διάγραμμα ροής τμήματος τελικού διαχωρισμού και παραλαβής προϊόντος της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> στο Aspen Plus .....	48
Εικόνα 11: Διάγραμμα ροής τμήματος καύσης απαερίων της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO <sub>2</sub> στο Aspen Plus.....	49

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΥΠΕΡΘΕΡΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΠΛΑΝΗΤΗ

Σε ένα κόσμο που ο πληθυσμός ολοένα και αυξάνεται, γίνεται εκτενέστατη χρήση της καύσης ορυκτών καυσίμων (κάρβουνο, πετρέλαιο, φυσικό αέριο) για να καλυφθούν οι ενεργειακές ανάγκες του [1]. Ειδικότερα, το 2020, τα ορυκτά καύσιμα αποτέλεσαν το 84% της κύριας ενεργειακής κατανάλωσης, ενώ γίνεται κατανάλωση περίπου 22 εκατομμυρίων τόνων κάρβουνο, 12 εκατομμυρίων τόνων πετρελαίου και 10 δισεκατομμυρίων κυβικών μέτρων φυσικού αερίου ημερησίως για να ικανοποιηθεί προσεγγιστικά το 82% των συνολικών ενεργειακών απαιτήσεων [2].

Η καύση των προαναφερθέντων ποσοτήτων οδηγεί σε εκπομπές 30 δισεκατομμυρίων τόνων διοξειδίου του άνθρακα κάθε χρόνο, με τη μέση κατανάλωση ηλεκτρικής ισχύος ταυτόχρονα να προβλέπεται να αυξηθεί σε 27.6 terawatts έως το 2050. Επιπρόσθετα, κλάδοι βιομηχανίας όπως του χάλυβα, σιδήρου και τιμέντου είναι υπεύθυνοι για εκπομπές δεκάδων έως εκατοντάδων τόνων CO<sub>2</sub> σε τοπική και συγκεντρωμένη μορφή ετησίως, για να παραχθούν υλικά απαραίτητα για την οικονομία. Απόρροια των παραπάνω ανθρωπίνων ενεργειών είναι η κατακράτηση του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα, με τη μέση συγκέντρωσή του, που βρισκόταν στο επίπεδο των 200-300 ppm για εκατοντάδες χιλιάδες χρόνια, να υπερβαίνει τη σήμερα ημέρα τα 400 ppm [2].

Ο ρόλος του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα αποτελεί τον εγκλωβισμό της ηλιακής θερμότητας [1], που ρυθμίζει τη θερμοκρασία της Γης [2], και ως εκ τούτου είναι ένα αξιοσημείωτο αέριο του θερμοκηπίου [1,3]. Ωστόσο, η αύξηση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου είναι υπεύθυνη για το φαινόμενο της υπερθέρμανσης του πλανήτη [4], με το CO<sub>2</sub> να αποτελεί το αέριο με την επικρατέστερη συνεισφορά [5]. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου, αποκαλούμενο και ως κλιματική αλλαγή λόγω του ότι οδηγεί σε μεταβολές στα μοτίβα κατακρημνίσεων και λοιπές περιβαλλοντικές αλλαγές, συνιστά ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά ζητήματα, επειδή προκαλεί τη διάβρωση των ακτών, την επιμήκυνση της περιόδου βλάστησης σε ορισμένες περιοχές, την θερμοκρασιακή αύξηση (η οποία με τη σειρά της οδηγεί στο λιώσιμο των πάγων και την ανύψωση του επιπέδου της θάλασσας), σε υπέρμετρη μείωση του όζοντος, καθώς και σε ακραίες αλλαγές σε παγκόσμια καιρικά και κλιματικά μοτίβα (λ.χ πλημμύρες, ξηρασία, κυκλώνες και τυφώνες) [4].

Βάσει των παραπάνω, το Διακυβερνητικό Συμβούλιο για την κλιματική αλλαγή (Intergovernmental Panel on Climate Change ή IPCC) εφιστά την προσοχή στο ότι δεν πρέπει

να εκπεμφθούν παραπάνω από 1000 Gt CO<sub>2</sub> μέχρι το 2050, με σκοπό να μετριαστεί η θερμοκρασιακή αύξηση στους 2 °C. Επιπρόσθετα, η Συμφωνία του Παρισιού το 2015 έχει φέρει ως πρόταση να περιοριστεί η αύξηση της παγκόσμιας θερμοκρασίας κάτω από τους 2 °C, συγκριτικά με τα επίπεδα πριν τη βιομηχανική επανάσταση και αποπειράται ενέργειες περιορισμού της θερμοκρασιακής αύξησης στους 1.5 °C πάνω από τα επίπεδα πριν την εμφάνιση της βιομηχανίας [2]. Για να επιτευχθούν οι παραπάνω προτάσεις μέσω της μείωσης των εκπομπών CO<sub>2</sub>, οι επικρατέστερες επιλογές είναι ο μετριασμός της κατανάλωσης ενέργειας (ή αλλιώς βελτιστοποίηση ενεργειακής απόδοσης), η υποκατάσταση των ορυκτών καυσίμων με καθαρές/εναλλακτικές πηγές ενέργειας και καυσίμων [6,7], καθώς και η δέσμευση και αποθήκευση του CO<sub>2</sub> [7]. Ωστόσο, ο περιορισμός της κατανάλωσης ενέργειας δε δύναται να επιλύσει το ζήτημα από μόνος του [1], ενώ οι καθαρές πηγές ενέργειας δεν είναι σε βραχυπρόθεσμη προοπτική εξίσου ανταγωνιστικές με τα ορυκτά καύσιμα, όσον αφορά στην αξιοπιστία και στην οικονομική εφικτότητα [7].

## 1.2 ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η δέσμευση και αποθήκευση του CO<sub>2</sub>, γνωστή και ως Carbon Capture and Sequestration ή εν συντομία CCS αποτελεί ένα σύνολο τεχνικών και τεχνολογιών που καθιστούν εφικτή τη δέσμευση του CO<sub>2</sub> από την κατανάλωση καυσίμων ή από διεργασίες στη βιομηχανία, τη μετακίνησή του μέσω πλοίων και δικτύων σωληνώσεων, καθώς και την υπεδάφια αποθήκευσή του, σε εξαντλημένα κοιτάσματα πετρελαίου και φυσικού αερίου και σε αλατώδεις διαμορφώσεις που βρίσκονται σε βάθος [7].

Πιο συγκεκριμένα, στην τσιμεντοβιομηχανία, η συνεισφορά της οποίας στις παγκόσμιες εκπομπές CO<sub>2</sub> ανέρχεται στο 8% [8], το 60 % των εκπομπών της παραγωγής τσιμέντου προέρχεται από την παραγωγή του οξειδίου του ασβεστίου (CaO) και το υπόλοιπο από την χρήση καυσίμων. Βάσει των παραπάνω, ενώ οι εκπομπές CO<sub>2</sub> από τα καύσιμα μπορούν να μετριαστούν μέσω αντικατάστασης με βιομάζα ή καυσίμων με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα, το υπόλοιπο ποσοστό δε δύναται να μειωθεί, διότι η διάσπαση του ασβεστόλιθου (CaCO<sub>3</sub>), σύμφωνα με την εξίσωση 1.1 είναι αναπόφευκτη για τον τελικό σχηματισμό του κλίνκερ και παράγει CO<sub>2</sub>. Εξαιτίας των παραπάνω ιδιαίτερων συνθηκών, η δέσμευση και η μετέπειτα αποθήκευση ή αξιοποίηση του CO<sub>2</sub> από τα εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου είναι απαραίτητη [8].



Όσον αφορά στη δέσμευση του CO<sub>2</sub>, δύναται να ακολουθηθούν 2 στρατηγικές: είτε να γίνει δέσμευση από σημειακές πηγές όπου το CO<sub>2</sub> βρίσκεται σε υψηλή μερική πίεση, όπως τα βιομηχανικά απαέρια, είτε κατευθείαν από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Οι τεχνολογίες άμεσης δέσμευσης από τον αέρα, γνωστές και ως direct air capture ή DAC, απαιτούν σημαντικά υψηλότερη εισαγωγή ενέργειας και την επεξεργασία μεγαλύτερων όγκων αερίων, με αποτέλεσμα τα κόστη μίας τέτοιας τεχνολογίας να είναι έως και δεκαπλάσια από τη σημειακή δέσμευση CO<sub>2</sub> [9]. Εκτός αυτού, υπάρχουν 3 προσεγγίσεις σχετικά με τη δέσμευση από σημειακές πηγές:

1. Δέσμευση πριν την καύση ή pre-combustion capture: Αξιοποιεί κυρίως την τεχνολογία συνδυασμένου κύκλου ενσωματωμένης αεριοποίησης (Integrated Gasification Combined Cycle ή IGCC), μέσω της αεριοποίησης των ορυκτών καυσίμων με αέρα ή/και ατμό, παράγοντας αέριο σύνθεσης (syngas) [10], που συνίσταται από ένα μίγμα H<sub>2</sub>-CO [11]. Τοιουτοτρόπως επιτυγχάνεται η δέσμευση του CO<sub>2</sub> πριν την καύση των καυσίμων [10], ωστόσο, η παραπάνω μετατροπή του καυσίμου πριν την καύση συνιστά μια πολύπλοκη διεργασία με υψηλό κόστος [11].
2. Δέσμευση με οξυ-καύση ή oxy-fuel combustion: Αποσκοπεί στην επίτευξη υψηλής συγκέντρωσης CO<sub>2</sub>, εύκολα διαχωρίσιμης, καθώς και στην αύξηση της αποδοτικότητας της καύσης, μέσω της καύσης του καυσίμου με σχεδόν εξ'ολοκλήρου καθαρό O<sub>2</sub> αντί για αέρα [10]. Ένα προφανές μειονέκτημα αυτής της προσέγγισης είναι ότι χρειάζονται αξιοσημείωτα ποσά ενέργειας, για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός του οξυγόνου από τον αέρα [11].
3. Δέσμευση μετά την καύση ή post combustion capture: Περιλαμβάνει τη δέσμευση του CO<sub>2</sub> από επεξεργασμένα απαέρια. Χαρακτηρίζεται από το πλεονέκτημα ότι οι τεχνολογίες της προσέγγισης αυτής δύναται να ενσωματωθούν σε ήδη υπάρχοντα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας και βιομηχανίες παραγωγής τσιμέντου, χωρίς να υποστούν σημαντικές μετατροπές [11].

Υπάρχει πληθώρα τεχνολογιών δέσμευσης του CO<sub>2</sub> μετά την καύση από μίγματα απαερίων, όπως η χρήση μεμβρανών, ο κρυογονικός διαχωρισμός, η φυσική και χημική απορρόφηση, η ρόφηση με χρήση στερεών ροφητών κλπ [11]. Από τις προαναφερθείσες τεχνολογίες, η δέσμευση μέσω χημικής απορρόφησης με τη χρήση αμινικών διαλυτών έχει λάβει το περισσότερο ενδιαφέρον, λόγω της ωριμότητάς της, τη σχέση κόστους-αποτελεσματικότητας και της δυνατότητας να διαχειρίζεται μεγάλους όγκους ρευμάτων απαερίων. Συν τοις άλλοις, σημειώνεται ότι το πιο ανεπτυγμένο πιλοτικό εγχείρημα δέσμευσης CO<sub>2</sub> στην



τσιμεντοβιομηχανία, που βρίσκεται στο Brevik της Νορβηγίας, αξιοποιεί αμινικούς διαλύτες [12].

Θεμιτά χαρακτηριστικά ενός αμινικού διαλύτη είναι η ταχεία κινητική και ο υψηλός ρυθμός απορρόφησης-εκρόφησης, ο υψηλός ρυθμός μεταφοράς μάζας, μεγάλη κυκλική δυνατότητα και καταπόνηση, οι ελάχιστες δυνατές απώλειες λόγω υποβάθμισης και πτητικότητας, καθώς και το χαμηλό ενεργειακό κόστος της αναγέννησης του διαλύτη. Παρόλο που χρειάζεται υψηλή ενέργεια αναγέννησης, η μονοαιθανολαμίνη (Monoethanolamine ή MEA) συχνά συνιστά τον πρότυπο αμινικό διαλύτη για δέσμευση CO<sub>2</sub> εξαιτίας του γρήγορου ρυθμού αντίδρασης, της υψηλής μεταφοράς μάζας, της αποδοτικότητας δέσμευσης CO<sub>2</sub> έως και 90% σε απαέρια χαμηλής πίεσης και του μικρού κόστους [10].

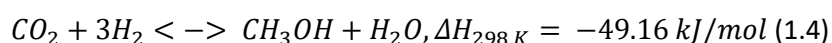
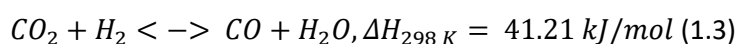
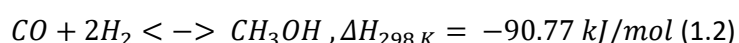
### 1.3 ΔΙΟΔΟΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΔΕΣΜΕΥΘΕΝΤΟΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Παρόλο που η δέσμευση και αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα (Carbon Capture and Storage/Sequestration, CCS) λογίζεται σαν μια στρατηγική με προοπτικές μεσοπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα, ως μέθοδος βρίσκεται αντιμέτωπη με διάφορα εμπόδια που καθιστούν δύσκολη τη χρήση της σε μεγάλη κλίμακα και εγείρουν ανησυχίες προς την εκτεταμένη χρήση της τεχνολογίας CCS όπως: (i) υψηλά σχεδιαστικά και λειτουργικά κόστη για εξειδικευμένες εφαρμογές, (ii) περιορισμένη δυνατότητα αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα στο έδαφος, (iii) αντίδραση της κοινής γνώμης, (iv) φόβοι για πιθανές διαρροές, (v) έξοδα σχετικά με τον έλεγχο των εγχυμένων ποσοτήτων και (vi) τις ενεργειακές απαιτήσεις της συμπίεσης του CO<sub>2</sub> που είναι απαραίτητες για τη μεταφορά και την τελική αποθήκευσή του. Ως εκ τούτου, ερευνητικές προσπάθειες τείνουν προς την εναλλακτική κατεύθυνση της δέσμευσης και αξιοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα (Carbon Capture and Utilization, CCU) [6].

Η δέσμευση και αξιοποίηση αντιπροσωπεύει μια καινούργια οικονομία για το CO<sub>2</sub>, καθώς μετά τη δέσμευση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη σε διάφορες διεργασίες. Αυτήν τη στιγμή, υπάρχουν πολλές τεχνολογίες δέσμευσης και αξιοποίησης, σε διαφορετικά επίπεδα τεχνολογικής ανάπτυξης και εμπορικής αξιοποίησης. Ενδεικτικά, μερικές επιλογές είναι η παραγωγή καυσίμων (μεθάνιο, κηροζίνη), ενισχυμένη απόληψη πετρελαίου, διαχείριση υδάτων, χρήση ως ψυκτικό, χρήση ως διαλύτη, χρήση ως μέσο πυρόσβεσης και σε διάφορες βιολογικές μετατροπές (φωτο-μετατροπή διοξειδίου, βακτηριακή ζύμωση, σε βιοδιυλιστήριο μικροφυκών) κ.ά. Εκτός των παραπάνω οδών, το CO<sub>2</sub> δύναται να αξιοποιηθεί για τη σύνθεση χημικών προϊόντων, όπως ανθρακίτες, πολυμερή, ουρία και μεθανόλη [6,13].

Δεδομένης της έκτασης της ήδη υπάρχουσας και ενδεχόμενης αύξησης της αγοράς μεθανόλης, η δέσμευση και μετέπειτα αξιοποίηση του CO<sub>2</sub> προς αυτήν την κατεύθυνση αποτελεί μια αξιοσημείωτη τακτική αειφορικής προμήθειας ενέργειας του μέλλοντος και μετρίασης της κλιματικής αλλαγής [6]. Ειδικότερα, η μεθανόλη χαρακτηρίζεται από ένα μεγάλο βεληνεκές εφαρμογών στον ενεργειακό τομέα καθώς και στον τομέα των χημικών, διότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στη σύνθεση ακετικού οξέος, μεθυλοτριτοβουτυλαιθέρα (MTBE), διμεθυλαιθέρα και φορμαλδεΐδης, τα οποία με τη σειρά τους δύνανται να αξιοποιηθούν σε προϊόντα όπως κόλλες, αφρούς, υποδάπεδα κόντρα-πλακέ, διαλύτες κ.ά. Επιπρόσθετα, η μεθανόλη είναι δυνατό να αξιοποιηθεί ως υποκατάστατο παραγώνων πετρελαίου και να χρησιμοποιηθεί κατευθείαν ως καύσιμο σε θερμικές μηχανές και κελιά καυσίμων. Χάρη στον υψηλό αριθμό οκτανίου που περιέχει επιτρέπει μεγαλύτερους λόγους συμπίεσης και αποδοτικότερες καύσεις [14].

Συμβατικά, η μεθανόλη παράγεται μέσω αερίου σύνθεσης, γνωστό και ως syngas, το οποίο προέρχεται από τον ατμό ορυκτών καυσίμων, με χρήση καταλύτη Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Εάν υπάρχει CO<sub>2</sub> στο ρεύμα του syngas, λαμβάνει χώρα επίσης και η αντίδραση Reverse Water Gas Shift, εν συντομία RWGS, όπως προκύπτει από τις αντιδράσεις 1.2-1.4 που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη κατά τη σύνθεση της μεθανόλης [3]. Παρόλο που χαρακτηρίζεται από σημαντικά χαμηλότερη μετατροπή ισορροπίας σε μεθανόλη συγκριτικά με τη συμβατική διεργασία παραγωγής μεθανόλης [9], η σύνθεση μεθανόλης από CO<sub>2</sub> είναι εφικτή, μέσω μιας πληθώρας τεχνολογιών όπως: ηλεκτροχημική αναγωγή, φωτοηλεκτρική αναγωγή, στοιχειομετρική αντίδραση με πεπλεγμένα ζεύγη Lewis με βάση το Al, χρήση αντιδραστήρα πλάσματος, καθώς και με καταλυτική υδρογόνωση με μεταλλικής φύσεως καταλύτη [3].



Όσον αφορά στην καταλυτική υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> προς μεθανόλη, υφίστανται 2 επικρατούσες τεχνολογίες: η άμεση (direct), όπου η αντίδραση σύνθεσης μεθανόλης πραγματοποιείται σε 1 στάδιο και η έμμεση (indirect), όπου η αντίδραση RWGS λαμβάνει χώρα πριν την αντίδραση σύνθεσης της μεθανόλης [15]. Η έμμεση μέθοδος, βάσει της οποίας λειτουργεί η πιλοτική μονάδα CAMERE στη νότια Κορέα, εμφανίζει διπλάσια μετατροπή προς μεθανόλη συγκριτικά με την άμεση, εντούτοις χρειάζεται να επιλεγθεί προσεκτικά η απομακρυνόμενη ποσότητα του H<sub>2</sub>O που προέρχεται από την RWGS, επειδή η αύξηση της

εκλεκτικότητας και κατ' επέκταση της απόδοσης σε μεθανόλη συμβαδίζει με την καταλυτική απενεργοποίηση [16]. Επισημαίνεται επίσης ότι η άμεση καταλυτική υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> προς μεθανόλη έχει βρει εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα στο εργοστάσιο George Olah στην Ισλανδία και αποτελεί, συν τοις άλλοις, χάρη στη μεθανόλη, το πρώτο εργοστάσιο παραγωγής καυσίμων από CO<sub>2</sub> παγκοσμίως [16,17].

Ως εκ τούτου, με βάση την κατάσταση που επικρατεί, είναι εξαιρετικά σημαντικό να λαμβάνουν χώρα ερευνητικές προσπάθειες με σκοπό την αξιολόγηση της εφικτότητας διαφόρων τεχνολογιών απομάκρυνσης του διοξειδίου του άνθρακα από τη ατμόσφαιρα και αξιοποίησής του, τόσο από τεχνική όσο και οικονομική σκοπιά, ώστε σε μετέπειτα στάδιο να χρησιμοποιηθούν οι καταλληλότερες για να περιοριστεί στο μέγιστο δυνατό βαθμό η συνεισφορά του CO<sub>2</sub> στην υπερθέρμανση της Γης.

## 2. ΣΚΟΠΟΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι, βάσει των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων μιας συνολικής μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub> από απαέρια τσιμεντοβιομηχανίας με τη χρήση διαλύτη ΜΕΑ και της κατόπιν μετατροπής του δεσμευθέντος CO<sub>2</sub> σε μεθανόλη με άμεση καταλυτική υδρογόνωση, να πραγματοποιηθεί οικονομική αποτίμηση των επιμέρους μονάδων αλλά και της συνολικής μονάδας, σε συνδυασμό με την εύρεση του αποτυπώματος άνθρακα της εκάστοτε διεργασίας.

Κατά τη διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκαν τα εξής στάδια:

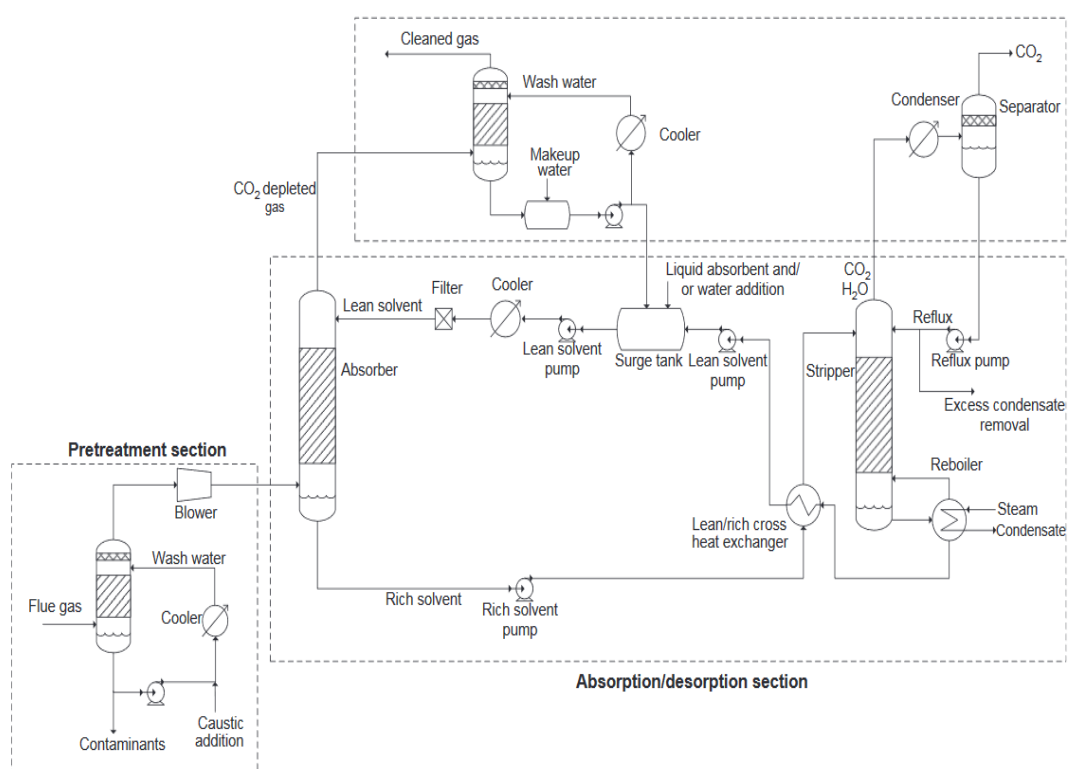
1. Σχεδιασμός διεργασίας δέσμευσης CO<sub>2</sub> με διαλύτη ΜΕΑ στο λογισμικό Aspen Plus V11.
2. Σχεδιασμός διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub> στο λογισμικό Aspen Plus V11.
3. Διαστασιολόγηση του βασικού εξοπλισμού των σχεδιασμένων μονάδων με χρήση του λογισμικού Aspen Plus V11 και εμπειρικών εξισώσεων της βιβλιογραφίας.
4. Κοστολόγηση του βασικού εξοπλισμού των σχεδιασμένων μονάδων με χρήση εμπειρικών εξισώσεων της βιβλιογραφίας.
5. Υπολογισμός συνολικού παγίου κόστους και κόστους συνολικής παραγωγής των μονάδων δέσμευσης CO<sub>2</sub> καθώς και της συνολικής μονάδας (carbon capture + carbon utilization), βάσει βιβλιογραφίας.
6. Αξιολόγηση ενδεχόμενης επένδυσης για κατασκευή και λειτουργία ενός εργοστασίου, το οποίο θα βασίζεται στη μελετηθείσα τεχνολογία δέσμευσης CO<sub>2</sub> αλλά και μίας ολοκληρωμένης λύσης που θα περιλαμβάνει και τη μονάδα παραγωγής μεθανόλης.
7. Εκτίμηση του αποτυπώματος άνθρακα των παραπάνω μονάδων με τη χρήση του λογισμικού SimaPro 9.

### 3. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO<sub>2</sub>

Στην παρούσα ενότητα περιγράφεται η διεργασία δέσμευσης του CO<sub>2</sub>, η οποία θα αποτελέσει βάση για τον μετέπειτα σχεδιασμό της αντίστοιχης διεργασίας. Βάσει της βιβλιογραφικής ανασκόπησης που παρατίθεται στο Παράρτημα Α (σελ.111), επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί σχεδιασμός διεργασίας δέσμευσης CO<sub>2</sub> με απορρόφηση μέσω υδατικού διαλύματος μονοαιθανολαμίνης (MEA), καθώς αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη και τεχνολογικά ώριμη επιλογή, σε συνδυασμό με την υψηλή απόδοση δέσμευσης (capture rate) που επιτυγχάνει.

#### 3.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO<sub>2</sub> ΜΕΣΩ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΜΟΝΟΑΙΘΑΝΟΛΑΜΙΝΗΣ

Ένα ενδεικτικό διάγραμμα ροής της διεργασίας δέσμευσης CO<sub>2</sub> με υδατικό διαλύτη MEA παρουσιάζεται στην εικόνα 1 [18].

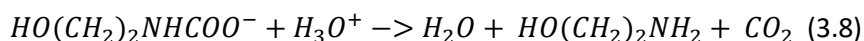
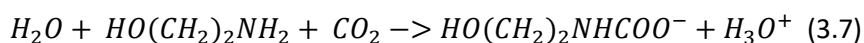
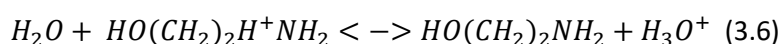
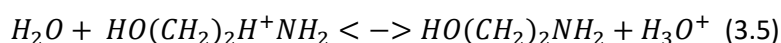
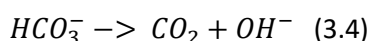
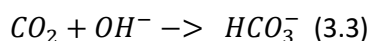
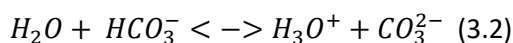
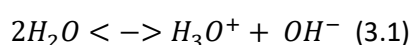


Εικόνα 1: Διάγραμμα ροής διεργασίας δέσμευσης CO<sub>2</sub>

Αρχικά, τα παραγόμενα απαέρια υπόκεινται σε προ-επεξεργασία, με σκοπό την απομάκρυνση τυχόν προσμίξεων, καθώς οι διαλύτες με αμίνες παρουσιάζουν ευαισθησία σε βαρέα μέταλλα, NO<sub>x</sub> και SO<sub>x</sub>, λόγω ενδεχόμενου σχηματισμού θερμοανθεκτικών αλάτων, μέσω αντίδρασης με ιλύ CaCO<sub>3</sub> ή διάλυμα NaOH, που λειτουργεί σαν υγρή πλυντρίδα απομάκρυνσης των θειικών οξειδίων. Επισημαίνεται επίσης ότι δεν έχει ληφθεί υπόψιν στον

μετέπειτα σχεδιασμό της μονάδας, αλλά συμπεριλαμβάνεται ως υπομονάδα στους τεχνο-οικονομικούς υπολογισμούς. Εάν κρίνεται απαραίτητο, γίνεται χρήση και ηλεκτροστατικού κατακρημνιστή για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων [19,20], ο οποίος ωστόσο δε λαμβάνεται υπόψιν στο μετέπειτα σχεδιασμό της μονάδας, καθώς δεν υπάρχουν ίχνη βαρέων μετάλλων στα απαέρια. Όσον αφορά τα NO<sub>x</sub>, δυνατότητα σχηματισμού αλάτων παρουσιάζει το NO<sub>2</sub> και ενδέχεται να χρειαστεί η απομάκρυνση τους μέσω επιλεκτικής καταλυτικής αναγωγής, στην περίπτωση που η συγκέντρωσή του στα απαέρια είναι άνω των αποδεκτών ορίων [21]. Στη σχεδιαθείσα διεργασία δεν έχει σχεδιαστεί μονάδα καταλυτικής αναγωγής, καθώς η συγκέντρωση των NO<sub>2</sub> βρίσκεται σε αποδεκτά όρια και γίνεται η παραδοχή ότι απομακρύνονται από την πλυντρίδα αποθειοποίησης.

Με το πέρας της προ-επεξεργασίας, τα απαέρια οδηγούνται στη στήλη απορρόφησης, όπου εισέρχονται από τον πυθμένα της, σε συνδυασμό με το διαλύτη ΜΕΑ που τροφοδοτείται από την κορυφή της στήλης. Εκτός αυτού, η στήλη περιέχει πληρωτικό υλικό, συνήθως δακτυλίους από ανοξείδωτο χάλυβα, ενώ λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις σε συνθήκες θερμοκρασίας από 40 °C έως 60 °C -για υποβοήθηση της απορρόφησης [18]- και πίεσης ως επί το πλείστον 1-2 bar [22,23] [24]:



Το ρεύμα που εξέρχεται από την κορυφή της στήλης απορρόφησης και περιέχει το CO<sub>2</sub> που δεν έχει δεσμευθεί στη συνέχεια ξεπλένεται με νερό και απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, ενώ το ρεύμα του πυθμένα της στήλης απορρόφησης, που περιέχει το δεσμευμένο CO<sub>2</sub>, διέρχεται από εναλλάκτη θερμότητας με σκοπό την θέρμανση του ρεύματος που θα εισαχθεί στη στήλη απογύμνωσης και την ταυτόχρονη ψύξη του ρεύματος του πυθμένα που εξέρχεται από την στήλη εκρόφησης και περιέχει σχεδόν καθαρό διάλυμα ΜΕΑ.

Η ροή με το προσροφημένο CO<sub>2</sub> που είναι πλέον σε μορφή αμινικού συμπλόκου (βλ. αντιδράσεις 3.1.-3.8) εισέρχεται σε απογυμνωτή όπου λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός του CO<sub>2</sub> από την αμίνη. Ο απογυμνωτής περιέχει και αυτός πληρωτικό υλικό και τροφοδοτείται με θερμότητα που προέρχεται από ατμό, η οποία προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας στους 100 °C έως 140 °C, ώστε να υποβοηθηθεί η εκρόφιση.

Το CO<sub>2</sub> τελικά διαχωρίζεται από το H<sub>2</sub>O του ρεύματος κορυφής της στήλης απογύμνωσης με τη χρήση ενός συμπυκνωτή, ενώ το ρεύμα πυθμένα που εξέρχεται από τον απογυμνωτή, όπως έχει προαναφερθεί, ψύχεται με τη διέλευση από τον εναλλάκτη θερμότητας, αναπληρώνεται με επιπλέον διαλύτη ή/και νερό, ψύχεται εκ νέου αν κρίνεται απαραίτητο και ανακυκλώνεται στην κορυφή της στήλης απορρόφησης [18].

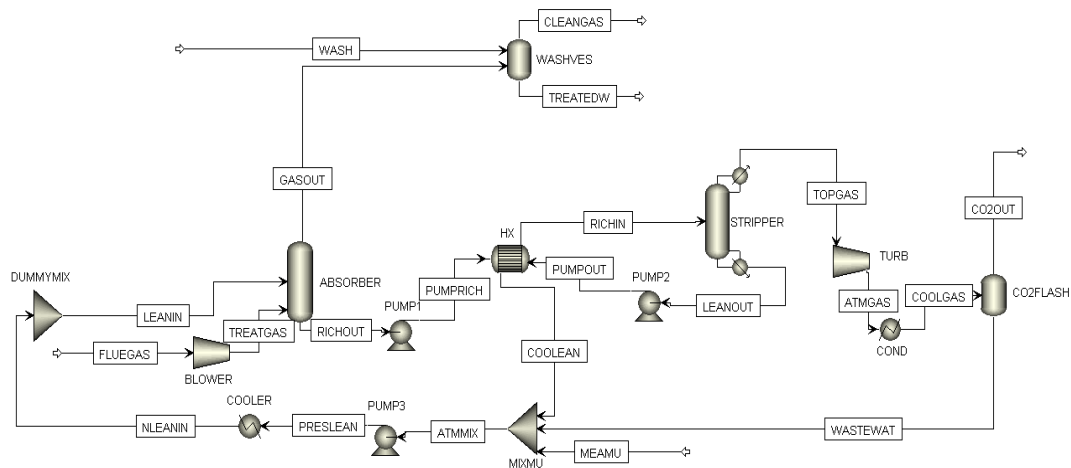
### 3.2 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO<sub>2</sub> ΣΤΟ ASPEN PLUS

Σε αυτήν την υποενότητα περιγράφεται η διεργασία δέσμησης του CO<sub>2</sub> μέσω διαλύματος ΜΕΑ, η οποία προσομοιώθηκε με τη χρήση του λογισμικού Aspen Plus V11 και έχει βασιστεί σε αντίστοιχο διαθέσιμο παράδειγμα της AspenTech [25], το οποίο έχει προσαρμοστεί καταλλήλως με σκοπό τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια στην προσομοίωση. Για την παραπάνω προσομοίωση, ισχύουν οι εξής παραδοχές:

- Η μονάδα εξετάζεται υπό την προοπτική της μόνιμης κατάστασης (steady state).
- Η ετήσια διάρκεια λειτουργία της μονάδας ισούται, ομοίως με τη μονάδα δέσμησης του CO<sub>2</sub>, με 8000 h/y.
- Έχει γίνει προ-επεξεργασία των απαερίων πριν τη είσοδό τους στη μονάδα δέσμησης και ως εκ τούτου οι ποσότητες των ρύπων που βρίσκονται ως ίχνη (SO<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>) θεωρούνται μηδενικές.

#### 3.2.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

Το διάγραμμα ροής της διεργασίας δέσμησης του CO<sub>2</sub> με διαλύτη ΜΕΑ παρατίθεται παρακάτω (Εικόνα 2):



Εικόνα 2: Διάγραμμα ροής διεργασίας δέσμευσης CO<sub>2</sub> στο Aspen Plus

### 3.2.2 ΧΗΜΙΚΑ ΕΙΔΗ

Τα χημικά είδη που εμφανίζονται στην προσομοίωση παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1: Χημικά είδη της διεργασίας δέσμευσης CO<sub>2</sub>

Όνομα χημικού είδους	Κατηγορία	Χημικό είδος	Χημικός τύπος
MEA	Conventional	MONOETHANOLAMINE	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO
H <sub>2</sub> O	Conventional	WATER	H <sub>2</sub> O
CO <sub>2</sub>	Conventional	CARBON DIOXIDE	CO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> S	Conventional	HYDROGEN-SULFIDE	H <sub>2</sub> S
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Conventional	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
OH <sup>-</sup>	Conventional	OH <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Conventional	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Conventional	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
HS <sup>-</sup>	Conventional	HS <sup>-</sup>	HS <sup>-</sup>
S <sup>2-</sup>	Conventional	S <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>
MEAH <sup>+</sup>	Conventional	MEAH <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> NO <sup>+</sup>
MEACOO <sup>-</sup>	Conventional	MEACOO <sup>-</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sup>3-</sup>
N <sub>2</sub>	Conventional	NITROGEN	N <sub>2</sub>
O <sub>2</sub>	Conventional	OXYGEN	O <sub>2</sub>

### 3.2.3 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Η θερμοδυναμική μέθοδος που έχει επιλεχθεί για το μοντέλο είναι η Electrolyte Non Two Random Liquid-Redlich-Kwong (ENRTL-RK), βάσει βιβλιογραφικών ενδείξεων που αξιοποίησαν το παραπάνω μοντέλο για το σχεδιασμό παρόμοιας διεργασίας, [25, 26, 27, 28], επειδή η διεργασία περιέχει ηλεκτρολύτες που αλληλεπιδρούν με ρεύματα σε αέρια φάση.



### 3.2.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Λόγω της ύπαρξης ηλεκτρολυτών σε υδατικό διάλυμα, ορίζονται οι παρακάτω αντιδράσεις ισορροπίας (equilibrium), κατηγοριοποιημένες ως όρισμα χημείας ηλεκτρολυτικών αντιδράσεων (chemistry) MEA-CHEM στην προσομοίωση, σύμφωνα με τον πίνακα 2. Οι σταθερές ισορροπίας ( $K_{eq}$ ) υπολογίζονται από τις ενέργειες Gibbs. [25].

Πίνακας 2: Χημικές αντιδράσεις Chemistry MEA-CHEM

Αριθμός αντίδρασης	Είδος αντίδρασης	Χημική εξίσωση
1	Equilibrium	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
2	Equilibrium	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
3	Equilibrium	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
4	Equilibrium	$\text{MEA}\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MEA} + \text{H}_3\text{O}^+$
5	Equilibrium	$\text{MEACOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MEA} + \text{HCO}_3^-$

Το σύνολο των αντιδράσεων της απορρόφησης και της εκρόφησης του  $\text{CO}_2$  της προσομοίωσης συμπεριλαμβάνονται στα σύνολα αντιδράσεων (reaction sets) MEA-RXN και MEA-STP αντίστοιχα, τα οποία αποτελούν όρισμα του λογισμικού προσομοίωσης και παρουσιάζονται στους πίνακες 3 και 4. Όμοια με το chemistry set MEA-CHEM, οι σταθερές ισορροπίας ( $K_{eq}$ ) των αντιδράσεων ισορροπίας υπολογίζονται από τις ελεύθερες ενέργειες Gibbs [25].

Πίνακας 3: Χημικές αντιδράσεις Chemistry MEA-RXN

Αριθμός αντίδρασης	Είδος αντίδρασης	Χημική εξίσωση
1	Equilibrium	$\text{MEA}\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MEA} + \text{H}_3\text{O}^+$
2	Equilibrium	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
3	Equilibrium	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
4	Kinetic	$\text{OH}^- + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{HCO}_3^-$
5	Kinetic	$\text{HCO}_3^- \Rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_2$
6	Kinetic	$\text{MEA} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{MEACOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
7	Kinetic	$\text{MEACOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{MEA} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Ο ρυθμός αντίδρασης των αντιδράσεων 4-7 υπολογίζεται σύμφωνα με την ανηγμένη εξίσωση Powerlaw [25]:

$$r = kT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \prod_{i=1}^N (x_i \gamma_i)^{a_i} \quad (3.9)$$

Πίνακας 4: Χημικές αντιδράσεις Chemistry MEA-STP

Αριθμός αντίδρασης	Είδος αντίδρασης	Χημική εξίσωση
1	Equilibrium	$\text{MEA}^{\text{H}^+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MEA} + \text{H}_3\text{O}^+$
2	Equilibrium	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
3	Equilibrium	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
4	Kinetic	$\text{OH}^- + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{HCO}_3^-$
5	Kinetic	$\text{HCO}_3^- \Rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_2$
6	Kinetic	$\text{MEA} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{MEACOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
7	Kinetic	$\text{MEACOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{MEA} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
8	Equilibrium	$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
9	Equilibrium	$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$

Όπου:

r: Ρυθμός αντίδρασης

k: Προ-εκθετικός παράγοντας

T: Απόλυτη θερμοκρασία

n: Θερμοκρασιακός εκθέτης

E: Ενέργεια ενεργοποίησης

R: Παγκόσμια σταθερά των αερίων

N: Αριθμός χημικών ειδών στην αντίδραση

$x_i$ : Σύσταση του είδους i σε mole

$\gamma_i$ : Συντελεστής ενεργότητας του είδους i

$a_i$ : Στοιχειομετρικός συντελεστής του είδους i στη χημική εξίσωση

Στο λογισμικό Aspen Plus, στις παραπάνω κινητικές αντιδράσεις, ο συντελεστής  $a_i$  ορίζεται ως ο εκθέτης (exponent) του εκάστοτε είδους και σε καθεμία αντίδραση ισούται με 0 για τα προϊόντα και 1 για τα αντιδρώντα, εκτός του  $\text{H}_2\text{O}$ , που ισούται με 0. Επιπρόσθετα, σε κάθε αντίδραση, ο παράγοντας n είναι ίσος με το 0 και το γινόμενο  $x_i \gamma_i$  ορίζεται με βάση συγκέντρωσης ( $C_i$  basis στο λογισμικό) mole gamma, όπου ο συντελεστής ενεργότητας  $\gamma_i$  ισούται με 1. Επίσης, ο όρος  $T_0$  δεν ορίζεται στην προσομοίωση.

Οι συντελεστές k και E κάθε αντίδρασης ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία [25] και δίνονται στον πίνακα 5.

Πίνακας 5: Κινητικοί συντελεστές k και E διεργασίας δέσμησης CO<sub>2</sub> που χρησιμοποιήθηκαν στο Aspen Plus

Αριθμός αντίδρασης	k	E (MBtu/lbmol)
4	1.33E+17	23.85
5	6.63E+16	46.18
6	3.02E+14	17.74
7 (MEA-RXN)	5.52E+23	29.73
7 (MEA-STP)	6.50E+27	41.01

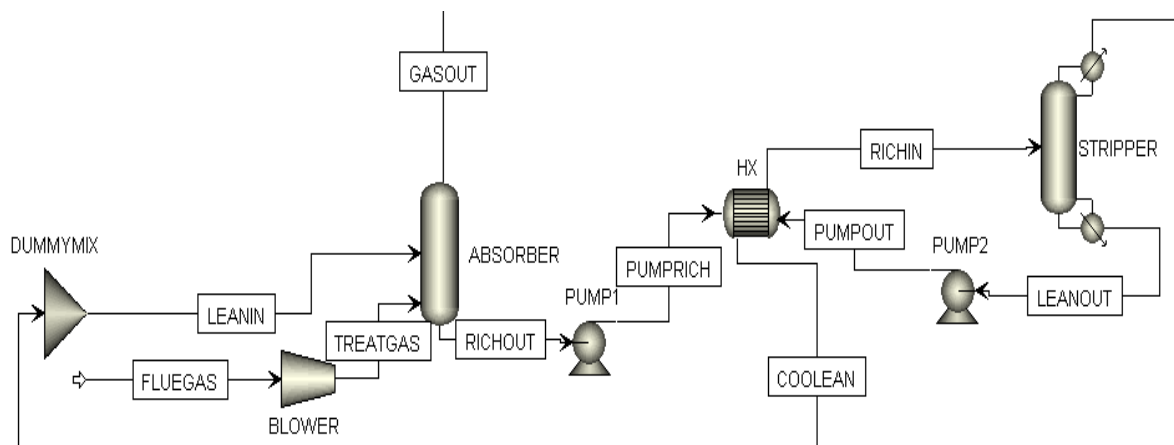
Η διαφορά των τιμών k και E της αντίδρασης 7, όπως φαίνεται στον πίνακα 5, ανάμεσα στα reaction sets οφείλεται σε γραμμική προσαρμογή των σταθερών, σε θερμοκρασιακό εύρος 303-353 K για το MEA-RXN και σε 353-393 K για το MEA-STP αντίστοιχα [25]. Δεδομένου ότι η στήλη απογύμνωσης αναπτύσσει θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 120 °C, θεωρείται ότι σε αυτές τις θερμοκρασίες ισχύουν οι σταθερές του σετ MEA-STP.

Όπου εμφανίζονται αντλίες στη διεργασία, η απόδοση του ηλεκτρικού κινητήρα ισούται με 1 και η μηχανική απόδοση  $n_p$  της αντλίας υπολογίζεται από τη σχέση 3.10 [29]:

$$n_p = 0.885 + 0.00824 \ln Q - 0.01199 (\ln Q)^2 \quad (3.10)$$

Όπου Q: ογκομετρική παροχή σε m<sup>3</sup>/s.

### 3.2.5 ΤΜΗΜΑ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO<sub>2</sub>



Εικόνα 3: Διάγραμμα ροής του τμήματος δέσμησης και αποδέσμησης CO<sub>2</sub> της διεργασίας Carbon Capture στο Aspen Plus

Στην εικόνα 3 παρουσιάζεται το τμήμα από το συνολικό διάγραμμα ροής της διεργασίας όπου λαμβάνει χώρα η δέσμηση και η αποδέσμηση του CO<sub>2</sub>.

Το ρεύμα των απαερίων FLUEGAS, που αποτελεί το κύριο ρεύμα εισόδου της διεργασίας, έχει οριστεί με ροή CO<sub>2</sub> ίση με 100 t/h, η οποία προκύπτει με αναγωγή στην ώρα των τυπικών εκπομπών μιας τσιμεντοβιομηχανίας που παράγει 1000000 τόνους κλίνκερ τον χρόνο [30,31].

Η θερμοκρασία (40 °C) και πίεση (1 bar) των απαερίων είναι ίσες με τις αντίστοιχες τιμές των απαερίων της μονάδας παραγωγής τσιμέντου της εταιρείας Norcem στο Brevik της Νορβηγίας μετά από ψύξη και χωρίς συμπίεση [24], όπως και η σύστασή τους, η οποία περιγράφεται στον πίνακα 6 [24]. Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, η συνολική ροή των απαερίων ισούται με 249056 Nm<sup>3</sup>/h, σε θερμοκρασία 40 °C και πίεση 1 bar.

Πίνακας 6: Μοριακή σύσταση ρεύματος FLUEGAS

Χημικό είδος	Μοριακή σύσταση απαερίων
N <sub>2</sub>	64.7 %
CO <sub>2</sub>	20.4%
H <sub>2</sub> O	6.2%
O <sub>2</sub>	8.6%
CO	1330 ppm
SO <sub>2</sub>	111 ppm
NO	474 ppm
NO <sub>2</sub>	2 ppm

Αρχικά, τα απαέρια συμπιέζονται στα 2 bar μέσω του συμπιεστή BLOWER (Compr block), ο οποίος λειτουργεί ισεντροπικά με μηχανικό βαθμό απόδοσης ίσο με 0.8. Στη συνέχεια, το νέο ρεύμα TREATGAS μαζί με το ρεύμα LEANIN, το οποίο βρίσκεται σε πίεση 2 bar, θερμοκρασία 40 °C και περιέχει το υδατικό διάλυμα 30% wt MEA, εισέρχονται στη στήλη απορρόφησης ABSORBER (RadFrack block), της οποίας οι λειτουργικές παράμετροι παρουσιάζονται στον πίνακα 7 και τα ορίσματα για την αντίδραση απορρόφησης (specifications και holdups στην υποκατηγορία reactions) στον πίνακα 8.

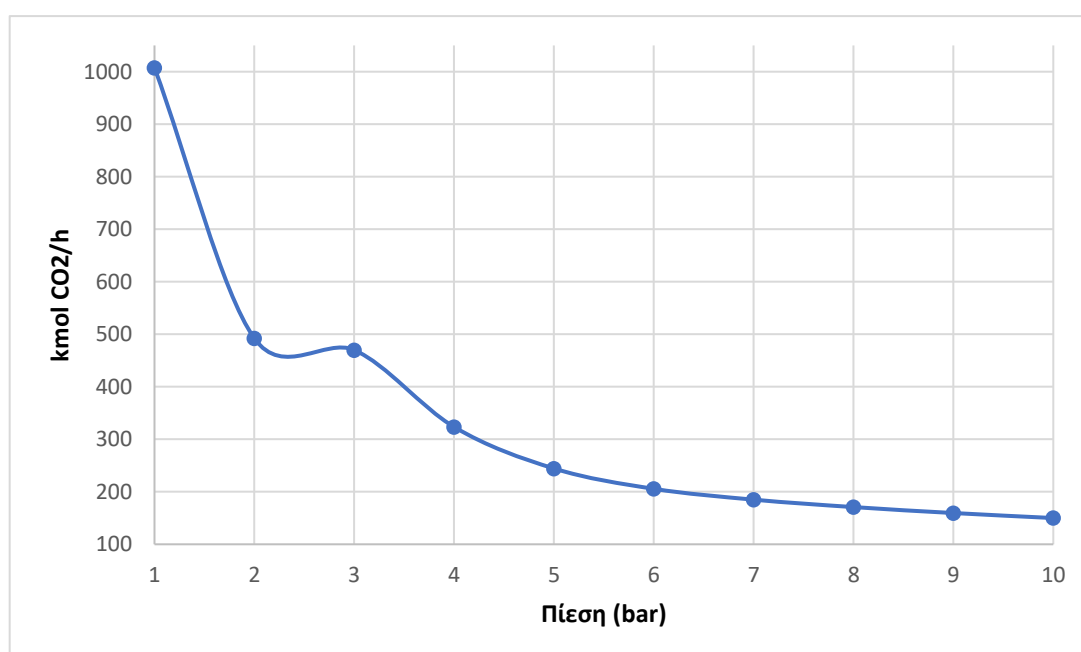
Πίνακας 7: Παράμετροι και ορίσματα του ABSORBER

Παράμετρος	Όρισμα
Calculation type	Equilibrium
Number of stages	35
Condenser	None
Reboiler	None
Valid phases	Vapor-Liquid
Convergence method	Standard
Top stage pressure (bar)	2
Column pressure drop (bar)	0.01
LEANIN stream stage entrance	1 (Liquid)
TREATGAS stream stage entrance	35 (Vapor)

Πίνακας 8: Ορίσματα αντίδρασης απορρόφησης του ABSORBER

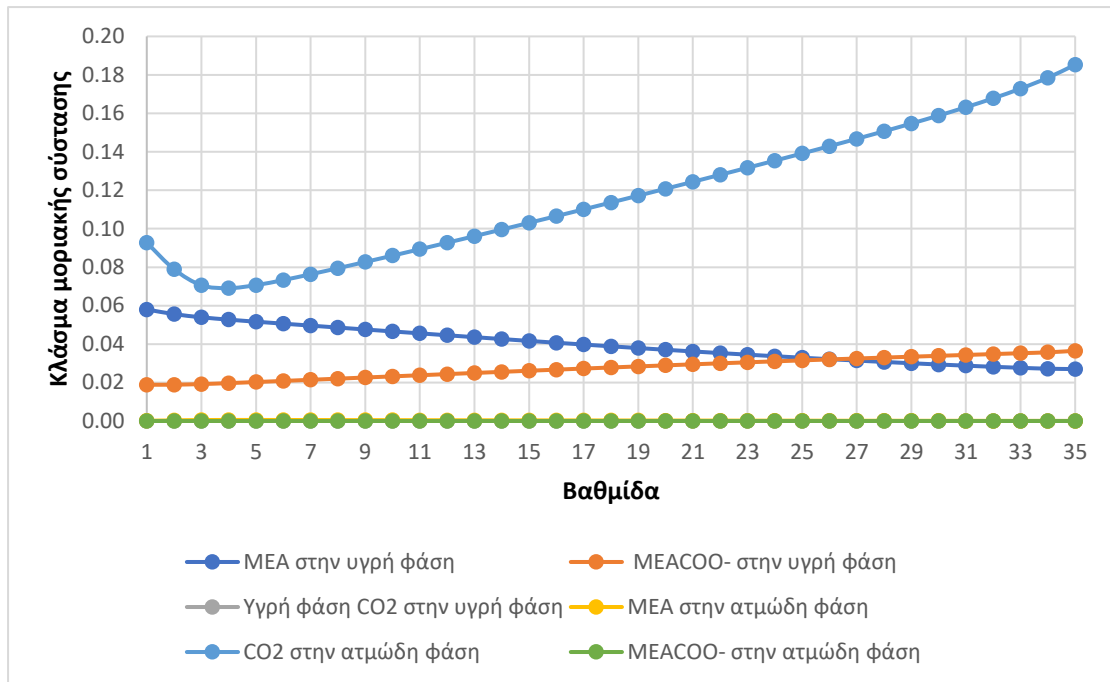
Αρχική βαθμίδα	Τελική βαθμίδα	Σετ αντιδράσεων	Κατακράτηση υγρού (m <sup>3</sup> )
1	35	MEA-RXN	0.0001

Όπως φαίνεται από τα σχήματα 1 και 2, που προέρχονται από ανάλυση ευαισθησίας, η ελαφρώς αυξημένη πίεση λειτουργίας των 2 bar και οι 35 βαθμίδες της στήλης απορρόφησης, συντελούν σε υψηλότερη απορρόφηση του CO<sub>2</sub> στο διαλύτη. Δεν επιλέγονται υψηλότερες τιμές για αποφυγή επιπλέον πάγιων και λειτουργικών εξόδων, σε συνδυασμό με την ενδεχόμενη εμφάνιση μη-ρεαλιστικών διαστάσεων στη στήλη. Ειδικότερα, στην περίπτωση της πίεσης λειτουργίας, δεν υπάρχει σύγκλιση για τιμές μεγαλύτερες των 2 bar. Εκτός αυτού, η πτώση πίεσης έχει ληφθεί από το παράδειγμα της AspenTech [25].

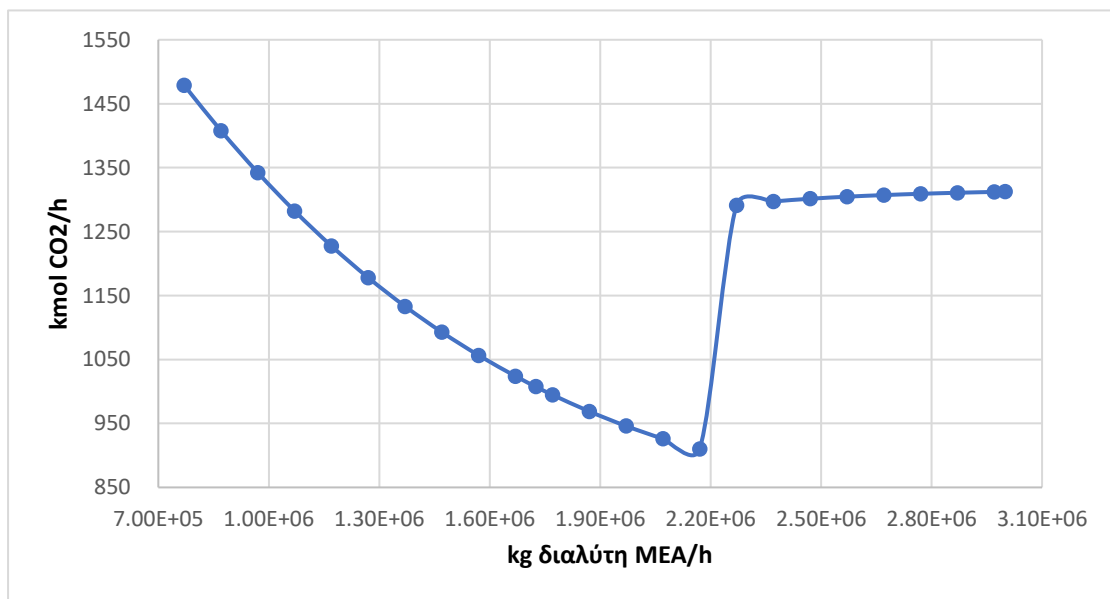


Σχήμα 1: Γραφική παράσταση ανάλυσης ευαισθησίας μοριακής ροής CO<sub>2</sub> στην κορυφή του ABSORBER συναρτήσει της πίεσης της 1<sup>ης</sup> βαθμίδας

Η αρχική μαζική ροή του LEANIN επιλέγεται στους 1725 t/h, γιατί, μια από τις βασικότερες παραμέτρους που πρέπει να αρχικοποιηθούν είναι η προαναφερθείσα παροχή. Σύμφωνα με την ανάλυση ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκε χωρίς ανακύκλωση στη διεργασία και σε πίεση 1 bar, για λόγους ευστάθειας και η οποία παρουσιάζεται στο σχήμα 3, αν και υπάρχει μαζική ροή που επιτυγχάνεται μέγιστη απορρόφηση, για αποφυγή περαιτέρω παγίων και λειτουργικών εξόδων επιλέγεται μικρότερη ροή με λόγο 0.31 mol CO<sub>2</sub>/mol MEA ή αλλιώς lean loading, που είναι κοντά σε βιβλιογραφικές τιμές [30]. Εκτός αυτού, στην πραγματικότητα θα είχε σύσταση 30% wt σε MEA, αλλά ορίζεται με σύσταση 26.25% wt σε MEA και 3.75% wt σε CO<sub>2</sub>, ώστε να επιτευχθεί έπειτα η ανακύκλωση του διαλύτη.



Σχήμα 2: Γραφική παράσταση προφίλ μοριακής σύστασης υγρής και ατμώδους φάσης στα χημικά είδη CO<sub>2</sub>, MEA και MEACOO<sup>-</sup> ανά βαθμίδα του ABSORBER



Σχήμα 3: Γραφική παράσταση ανάλυσης ευαισθησίας μοριακής ροής CO<sub>2</sub> στην κορυφή του ABSORBER συναρτήσει της μαζικής ροής του ρεύματος LEANIN

Το CO<sub>2</sub> που έχει απορροφηθεί μέσω του σχηματισμού του συμπλόκου MEACOO<sup>-</sup>, αφού εξέλθει από τον πυθμένα της στήλης απορρόφησης με το ρεύμα RICHOUT σε πίεση 2.01 bar και θερμοκρασία 70.2 °C, πηγαίνει στην αντλία PUMP 1 (Pump block), η οποία το συμπιέζει στα 4 bar με μηχανικό βαθμό απόδοσης 0.9 και έπειτα το ρεύμα PUMPRICH, αφού περάσει από τον εναλλάκτη θερμότητας HX (HeatX block), ρόλος του οποίου είναι η εναλλαγή θερμότητας μεταξύ του παραπάνω ψυχρού ρεύματος και του θερμού ρεύματος που εξέρχεται από τον πυθμένα του απογυμνωτή με σκοπό την εξοικονόμηση ενέργειας,

θερμαίνεται στους 119 °C ως ρεύμα RICHIN και εισέρχεται στη στήλη απογύμνωσης STRIPPER (RadFrac block), η οποία λειτουργεί σύμφωνα με τα ορίσματα του πίνακα 9 και τα χαρακτηριστικά της αντίδρασης (specifications και holdups στην υποκατηγορία reactions) απογύμνωσης του πίνακα 10. Η αναλυτική διαδικασία ορισμού του εναλλάκτη ΗΧ παρατίθεται στο Παράρτημα Β (σελ.115).

Πίνακας 9: Παράμετροι και ορίσματα του STRIPPER

Παράμετρος	Όρισμα
Calculation type	Equilibrium
Number of stages	20
Condenser	None
Reboiler	Kettle
Valid phases	Vapor-Liquid
Convergence method	Standard
Top stage pressure (bar)	4
Column pressure drop (bar)	0.01
RICHIN stream stage entrance	1 (On-Stage)
Reboiler duty (MW)	100.98

Πίνακας 10: Ορίσματα αντίδρασης απογύμνωσης του STRIPPER

Αρχική βαθμίδα	Τελική βαθμίδα	Σετ αντιδράσεων	Κατακράτηση υγρού (m <sup>3</sup> )
1	19	MEA-STP	0.000001
20	20	MEA-CHEM	0.000001

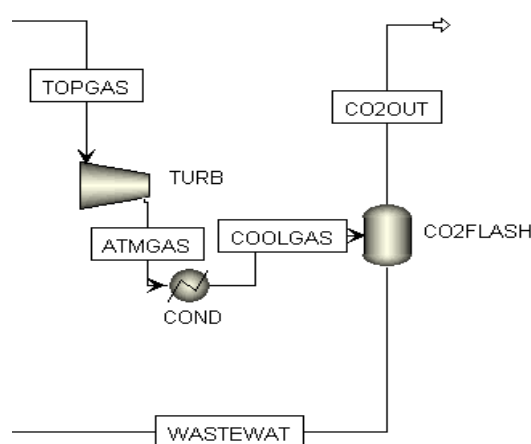
Η 20<sup>η</sup> βαθμίδα θεωρείται ως βαθμίδα ισορροπίας του αναβραστήρα με βάση την αντίστοιχη σύμβαση του λογισμικού, συνεπώς δε λαμβάνει χώρα η αντίδραση απογύμνωσης εκεί. Στο STRIPPER έχει οριστεί επίσης ένας λειτουργικός περιορισμός ως προδιαγραφή λειτουργίας (design specification), κατά τον οποίο ο λόγος mol CO<sub>2</sub>/mol MEA (σετ ιδιοτήτων MLOAD) πρέπει να ισούται με 0.197995 mol CO<sub>2</sub>/ mol MEA στο ρεύμα του πυθμένα LEANOUT, μεταβάλλοντας τη θερμική απαίτηση στον αναβραστήρα (reboiler duty). Η παραπάνω προδιαγραφή λειτουργίας έχει βασιστεί στη μεθοδολογία των Penteado et.al [27] ώστε να επιτευχθεί συγκλίνουσα ανακύκλωση του διαλύτη.

Η πίεση στο STRIPPER επιλέγεται στα 4 bar, καθώς παρόλο που η απογύμνωση μπορεί να γίνει στον ίδιο βαθμό σε χαμηλότερη τιμή πίεσης και ως εκ τούτου με λιγότερα πάγια έξοδα, θα χρειαστεί περισσότερη θερμική απαίτηση στον αναβραστήρα, το οποίο με τη σειρά του

θα αυξήσει τα λειτουργικά έξοδα και ως εκ τούτου τις έμμεσες εκπομπές CO<sub>2</sub> της διεργασίας. Επιπρόσθετα, υψηλότερη πίεση λειτουργείας οδηγεί σε μεγαλύτερη θερμοκρασία εξόδου του ρεύματος LEANOUT και κατ' επέκταση σε εκτενέστερη θέρμανση του ρεύματος PUMPRICH στον εναλλάκτη θερμότητας.

### 3.2.6 ΤΜΗΜΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ CO<sub>2</sub> ΑΠΟ H<sub>2</sub>O

Στην εικόνα 4 αναλύεται ο διαχωρισμός του CO<sub>2</sub> από το H<sub>2</sub>O του ρεύματος TOPGAS και η τελική παραλαβή καθαρού αέριου CO<sub>2</sub>.



Εικόνα 4: Διάγραμμα ροής του τμήματος διαχωρισμού CO<sub>2</sub> από H<sub>2</sub>O της διεργασίας Carbon Capture στο Aspen Plus

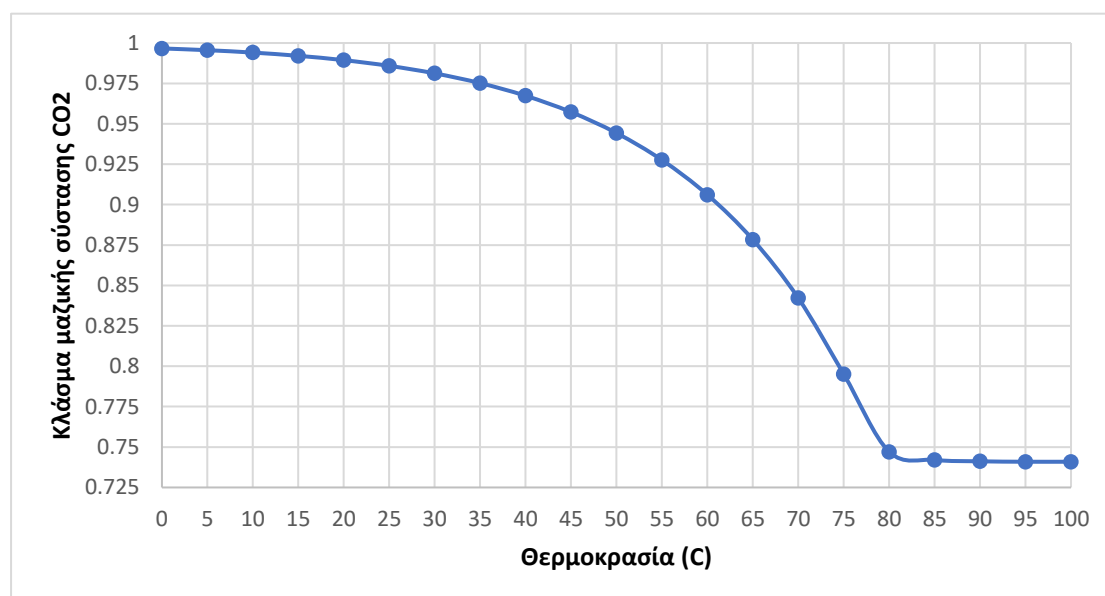
Το ρεύμα TOPGAS που εξέρχεται από την κορυφή του STRIPPER σε πίεση 4 bar και θερμοκρασία 119.3 °C, αποτελείται από CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O οδεύει προς διαχωρισμό των 2 παραπάνω συστατικών. Το ρεύμα LEANOUT με τιμή πίεσης 4.01 bar και θερμοκρασίας 141.8 °C, μέσω της αντλίας PUMP2 (Pump block) που λειτουργεί με μηχανική απόδοση 0.9, οδηγείται, με απειροελάχιστη αύξηση πίεσης στα 4.02 bar, στον εναλλάκτη θερμότητας HX όπου ψύχεται στους 90.9 °C και οδεύει προς ανακύκλωση, ώστε να μην χρειαστεί επεξεργασία ως υγρό απόβλητο αλλά και να αποφευχθεί προσθήκη νερού αναπλήρωσης.

Μετά την απογύμνωση, το ρεύμα TOPGAS οδηγείται στο στρόβιλο TURB (Compr block), ο οποίος λειτουργεί με ισεντροπικό και μηχανικό βαθμό απόδοσης 0.8, όπου εκτονώνεται από 4 στο 1 bar και ψύχεται μέσω του φαινομένου Joule-Thompson από 119.3 στους 77.7 °C. Έπειτα, το ρεύμα ATMGAS ψύχεται στους 25 °C μέσω του ψύκτη COND (Heater block) και οδηγείται στο δοχείο διαχωρισμού CO2FLASH (Flash2 block), όπου γίνεται διαχωρισμός του CO<sub>2</sub> από το H<sub>2</sub>O στους 25 °C και σε 1 bar. Το αέριο ρεύμα CO2OUT, με καθαρότητα 98.5% wt



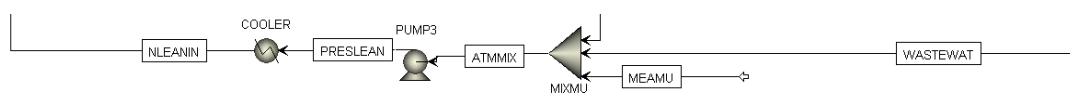
σε CO<sub>2</sub> χρησιμοποιηθεί ως ρεύμα εισόδου στην παραγωγή μεθανόλης και το ρεύμα WASTEWAT, το οποίο αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από H<sub>2</sub>O, θα ανακυκλωθεί μαζί με το ρεύμα COOLEAN.

Η θερμοκρασία ψύξης του COND και κατ' επέκταση το όρισμα στο δοχείο CO2FLASH, από το οποίο προκύπτει η καθαρότητα του CO<sub>2</sub> στο ρεύμα CO2OUT, επιλέγεται με βάση την ανάλυση ευαισθησίας χωρίς ανακύκλωση του σχήματος 4: όσο πιο χαμηλή είναι η θερμοκρασία εισόδου του ρεύματος ATMGAS, τόσο πιο καθαρό σε CO<sub>2</sub> θα είναι το ρεύμα CO2OUT. Εντούτοις, για θερμοκρασίες χαμηλότερες των 25 °C, η καθαρότητα αυξάνεται οριακά και επιπροσθέτως χρειάζεται μεγαλύτερη ποσότητα ψυκτικού υγρού (ελαφρώς ψυγμένο νερό) στο COND ή επιλογή διαφορετικού ψυκτικού μέσου. Λόγω των ανωτέρω, και επειδή δεν εμφανίζεται ανάγκη καθαρότητας άνω του 98% στο ρεύμα του CO<sub>2</sub> για παραγωγή μεθανόλης [14] η θερμοκρασία επιλέγεται στους 25 °C για το CO2FLASH.



Σχήμα 4: Γραφική παράσταση ανάλυσης ευαισθησίας μαζικής καθαρότητας CO<sub>2</sub> του ρεύματος CO2OUT συναρτήσει της θερμοκρασίας λειτουργίας του δοχείου διαχωρισμού CO2FLASH

### 3.2.7 ΤΜΗΜΑ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΔΙΑΛΥΤΗ

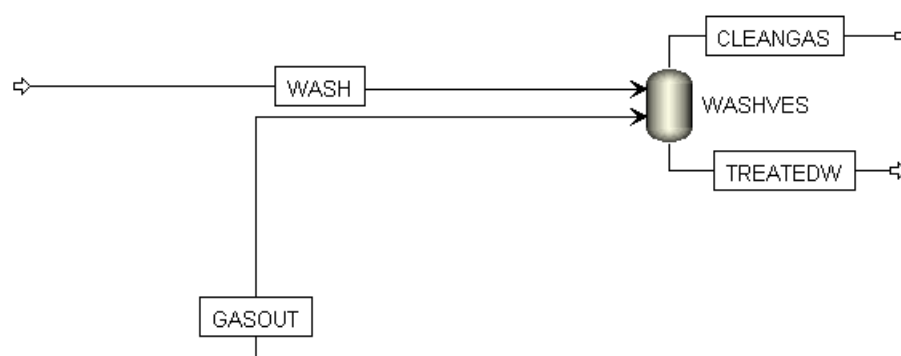


Εικόνα 5: Διάγραμμα ροής του τμήματος ανακύκλωσης διαλύτη της διεργασίας Carbon Capture στο Aspen Plus

Σε αυτήν την υποενότητα αναλύεται το τμήμα ανακύκλωσης του διαλύτη MEA στη στήλη απορρόφησης, βάσει του αντίστοιχου τμήματος της διεργασίας δέσμησης CO<sub>2</sub> που παρατίθεται στην εικόνα 5. Η διαδικασία που ακολουθείται για τη σύγκλιση της ανακύκλωσης περιγράφεται αναλυτικά στο Παράρτημα Β (σελ.115).

Τα ρεύματα COOLEAN και WASTEWAT, που προέρχονται από τη δέσμευση και το διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> αντίστοιχα, αναμειγνύονται μέσω του MIXMU (Mixer block) με το ρεύμα αναπλήρωσης της MEA, MEAMU. Το ρεύμα ATMMIX που προκύπτει, βρίσκεται σε πίεση 1 bar και θερμοκρασία 89.9 °C, συμπιέζεται στα 2 bar μέσω της αντλίας PUMP3 (Pump block), που λειτουργεί με μηχανικό βαθμό απόδοσης 0.9 και στη συνέχεια ψύχεται μέσω του COOLER (Heater block) στους 40 °C, ώστε οι τιμές θερμοκρασίας και πίεσης του ρεύματος NLEANIN να είναι ίδιες με του ρεύματος LEANIN.

### 3.2.8 ΤΜΗΜΑ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΑΠΑΕΡΙΩΝ



Εικόνα 6: Διάγραμμα ροής του τμήματος έκπλυσης κατεργασμένων απαερίων της διεργασίας Carbon Capture στο Aspen Plus

Στην εικόνα 6 παρουσιάζεται το τμήμα της έκπλυσης των απαερίων που περιέχουν το μη-δεσμευθέν CO<sub>2</sub> πριν την απελευθέρωσή τους στην ατμόσφαιρα.

Ένα μέρος της ποσότητας της υγρής MEA που εισέρχεται στο ABSORBER μεταβαίνει στην ατμώδη φάση και διαφεύγει μαζί με τα κατεργασμένα απαέρια από την κορυφή του, μέσω του ρεύματος GASOUT. Για να είναι οι εκπομπές της MEA μέσα στα αποδεκτά όρια των 15 t/y [32], τα παραπάνω απαέρια, μαζί με το ρεύμα νερού WASH οδηγούνται στο δοχείο διαχωρισμού WASHVES, που λειτουργεί σε 1 bar, με πρακτικά μηδενικές απώλειες θερμότητας (όρισμα 0 Duty). Το αέριο ρεύμα CLEANGAS από την κορυφή του δοχείου, έχοντας πλέον ποσότητα σε MEA εντός των αποδεκτών ορίων, απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα και το υγρό ρεύμα TREATEDW από τον πυθμένα θα υποστεί επεξεργασία και θα αποβληθεί.

### 3.2.9 ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΒΑΣΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΗΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO<sub>2</sub>

Το ισοζύγιο μάζας της προσομοίωσης της διεργασίας δέσμευσης CO<sub>2</sub> παρατίθεται στον πίνακα 11.

Πίνακας 11: Ισοζύγιο μάζας προσομοίωσης διεργασίας δέσμευσης CO<sub>2</sub>

ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΜΑΖΑΣ						
	ΕΙΣΕΡΧΟΜΕΝΗ ΜΑΖΑ (t/h)			ΕΞΕΡΧΟΜΕΝΗ ΜΑΖΑ (t/h)		
	FLUEGAS	MEAMU	WASH	CLEANGAS	CO2OUT	TREATEDW
MEA	0	0.11	0	0.001	0	0.002
H <sub>2</sub> O	12.44	0	1.80	12.68	1.06	0.37
CO <sub>2</sub>	<b>100</b>	0	0	<b>21.65</b>	<b>78.33</b>	0
H <sub>2</sub> S	0	0	0	0	0	0
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0	0	0	0	0	0
OH <sup>-</sup>	0	0	0	0	0	0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	0	0	0	0	0.01
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0	0	0	0	0	0
HS <sup>-</sup>	0	0	0	0	0	0
S <sup>2-</sup>	0	0	0	0	0	0
MEA <sup>+</sup>	0	0	0	0	0	0.02
MEACOO <sup>-</sup>	0	0	0	0	0	0.02
N <sub>2</sub>	201.88	0	0	201.80	0.08	0
O <sub>2</sub>	30.65	0	0	30.63	0.02	0
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>	<b>344.97</b>	<b>0.11</b>	<b>1.80</b>	<b>266.76</b>	<b>79.49</b>	<b>0.41</b>
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΑΖΙΚΗ ΡΟΗ</b>	<b>346.88</b>			<b>346.66</b>		

Το σφάλμα της διαφοράς της συνολικής ροής μάζας εισόδου και εξόδου είναι μικρότερο του 0.5% και ως εκ τούτου η διαφορά θεωρείται αμελητέα.

Από το παραπάνω ισοζύγιο μάζας μπορεί να υπολογιστεί η απόδοση δέσμευσης CO<sub>2</sub>, η οποία βρίσκεται σύμφωνα με την εξίσωση 3.11:

$$\text{Απόδοση δέσμευσης } CO_2 (\%) = \left( \frac{CO_{2in} - CO_{2out}}{CO_{2in}} \right) 100 \quad (3.11)$$

Όπου:

CO<sub>2, in</sub>: Ροή αέριας μάζας CO<sub>2</sub> στα ρεύματα εισόδου της διεργασίας

CO<sub>2, out</sub>: Ροή αέριας μάζας CO<sub>2</sub> στα ρεύματα εξόδου της διεργασίας

Η ροή μάζας στο ρεύμα εξόδου CLEANGAS ισούται με 21.65 t/h, συνεπώς **η απόδοση δέσμευσης CO<sub>2</sub> ισούται με 78.33%**, τιμή η οποία βρίσκεται μέσα στο εύρος 76.1%-90%, που αναφέρεται στη βιβλιογραφία [24,30].

Οι ενεργειακές απαιτήσεις των βασικών στοιχείων της προσομοίωσης της διεργασίας δέσμευσης CO<sub>2</sub> παρατίθεται στον πίνακα 12.

Πίνακας 12: Ενεργειακές απαιτήσεις των βασικών στοιχείων της προσομοίωσης της διεργασίας δέσμευσης CO<sub>2</sub>

<b>ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΒΑΣΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ</b>			
	<b>ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΠΑΙΤΗΣΗ (MW)</b>	<b>ΨΥΚΤΙΚΗ ΑΠΑΙΤΗΣΗ (MW)</b>	<b>ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΥ (MW)</b>
<b>REBOILER (STRIPPER)</b>	100.98	-	-
<b>COOLER</b>	-	87.88	-
<b>COND</b>	-	17.29	-
<b>BLOWER</b>	-	-	9.55
<b>PUMP1</b>	-	-	0.16
<b>PUMP2</b>	-	-	0.001
<b>PUMP3</b>	-	-	0.05
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>	<b>100.98</b>	<b>105.17</b>	<b>9.77</b>

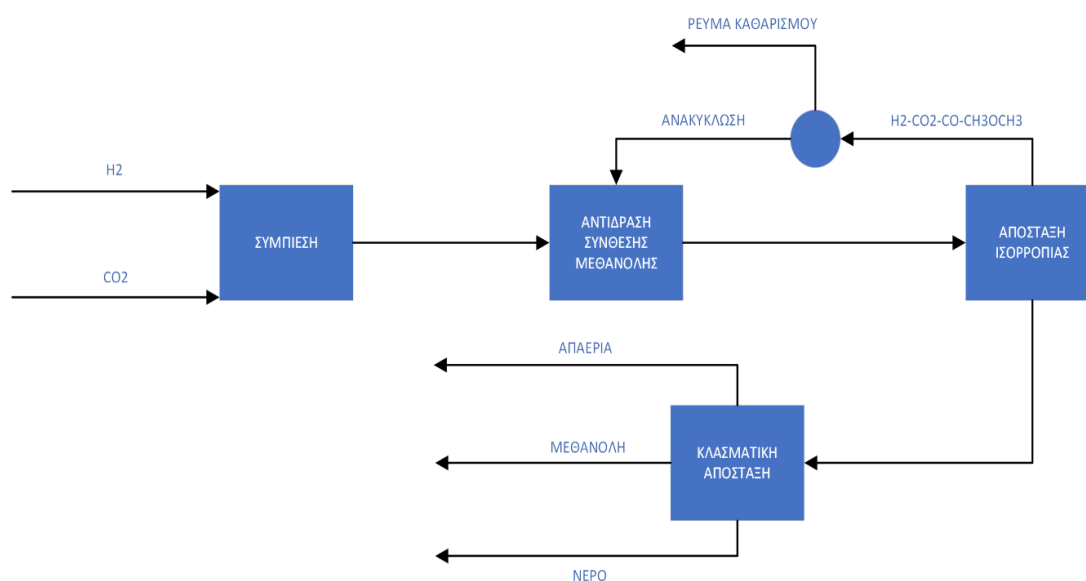
## 4. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ

### CO<sub>2</sub>

Σε αυτήν την ενότητα περιγράφεται η διεργασία παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub>, η οποία θα είναι η βάση για τον σχεδιασμό της αντίστοιχης διεργασίας που ακολουθεί. Επισημαίνεται ότι επιλέχθηκε ο σχεδιασμός διεργασίας άμεσης υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub> προς μεθανόλη έναντι των υπολοίπων τεχνολογιών, επειδή βασίστηκε σε ήδη υπάρχον μοντέλο σχεδιασμού [14] και έχει βρει εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα [16].

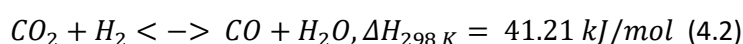
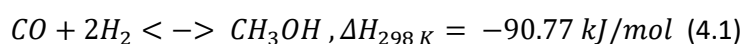
#### 4.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΜΕΣΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΤΟΥ CO<sub>2</sub>

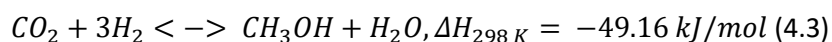
Ένα ενδεικτικό διάγραμμα ροής της διεργασίας άμεσης σύνθεσης μεθανόλης μέσω υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub>, σύμφωνα με βιβλιογραφικές ενδείξεις [32,33] παρατίθεται στο σχήμα 5.



Σχήμα 5: Διάγραμμα ροής διεργασίας άμεσης σύνθεσης μεθανόλης μέσω υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub>

Συνοπτικά, η διεργασία πραγματοποιείται ως εξής: τα ρεύματα που περιέχουν H<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> αντίστοιχως, συμπιέζονται στην πίεση όπου, όπως έχει αναφερθεί, λαμβάνει χώρα η αντίδραση σύνθεσης της μεθανόλης με τη χρήση καταλύτη, σε εύρος από 35 έως 90 bar [33,34] και στη συνέχεια το μίγμα που προκύπτει οδηγείται στον αντιδραστήρα σύνθεσης μεθανόλης, όπου συντίθεται βάσει των αντιδράσεων της αέριας φάσης 4.1 έως 4.3 [35]:





Από τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα προκύπτει ότι πέρα της αντίδρασης 4.2, γνωστή και ως Reverse Water-Gas Shift (RWGS), οι αντιδράσεις σύνθεσης της μεθανόλης από CO και CO<sub>2</sub> είναι εξώθερμες και ως εκ τούτου το θερμοκρασιακό εύρος της αντίδρασης βρίσκεται από 230 °C έως 350 °C [33,34]. Επιπρόσθετα, λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας που προέρχεται από τις αντιδράσεις, ενδείκνυται, ανάλογα με τις εκάστοτε συνθήκες τις διεργασίας, η χρήση αδιαβατικού αντιδραστήρα [15,28].

Εφόσον λάβει χώρα η αντίδραση και παραχθεί το επιθυμητό προϊόν, το μίγμα που προκύπτει υπόκειται σε διαχωρισμό ισορροπίας, σε πίεση ίση με αυτήν της αντίδρασης, ώστε να απομακρυνθούν, επί το πλείστον, τα αέρια από τα υγρά συστατικά του. Το μεγαλύτερο μέρος του ρεύματος κορυφής ανακυκλώνεται πίσω στον αντιδραστήρα, ενώ το υπόλοιπο απορρίπτεται, προς αποφυγή αύξησης λειτουργικών δαπανών συσσώρευσης αδρανών στοιχείων στο σύστημα [14,36].

Το ρεύμα του πυθμένα του δοχείου διαχωρισμού, που αποτελείται κυρίως από μεθανόλη και νερό, οδηγείται τελικά σε μια αποστακτική στήλη, που λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση, από όπου παραλαμβάνεται το προϊόν, στον επιθυμητό βαθμό καθαρότητας, με τα εναπομείναντα αέρια και το νερό να απομακρύνονται.

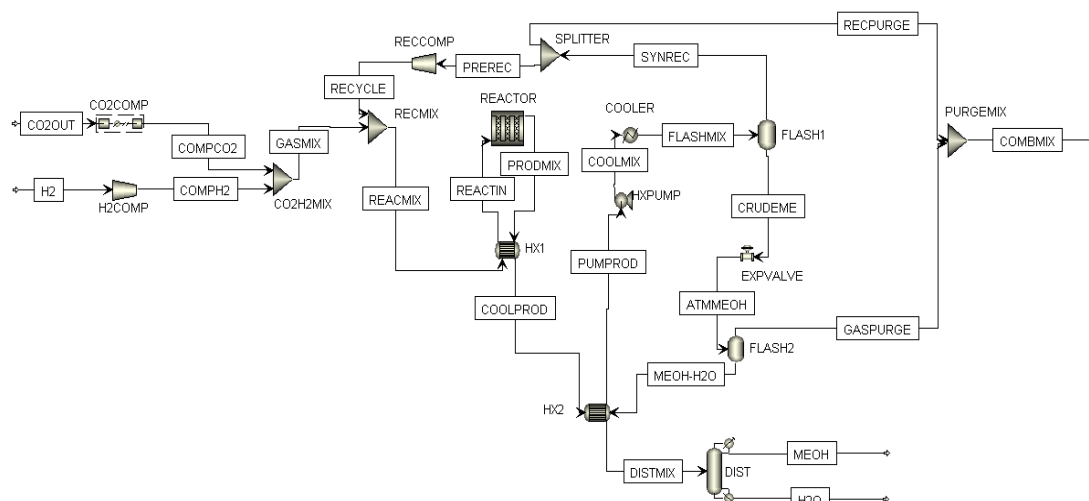
## 4.2 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ CO<sub>2</sub> ΣΤΟ ASPEN PLUS

Σε αυτήν την υποενότητα περιγράφεται η διεργασία παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub> μέσω άμεσης υδρογόνωσης, η οποία προσομοιώθηκε με τη χρήση του λογισμικού Aspen Plus V11 και έχει βασιστεί στο έργο των Meunier et al. [14]. Για την παραπάνω προσομοίωση, ισχύουν οι εξής παραδοχές:

- Το σύστημα βρίσκεται σε μόνιμες συνθήκες (steady state).
- Η ετήσια διάρκεια λειτουργίας της μονάδας ισούται, ομοίως με τη μονάδα δέσμευσης του CO<sub>2</sub>, με 8000 h/y.
- Τα σύμπλοκα που σχηματίζει με το CO<sub>2</sub> στην υγρή φάση δε συμπεριλαμβάνονται στα χημικά είδη που συμμετέχουν στη διεργασία, λόγω της μικρής ποσότητας MEA στο ρεύμα CO<sub>2</sub>OUT της μονάδας δέσμευσης.
- Η αντίδραση σύνθεσης μεθανόλης μπορεί να προσομοιωθεί με μοντέλο αντιδραστήρα εμβολικής ροής.

#### 4.2.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

Το διάγραμμα ροής της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης με υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> παρατίθεται παρακάτω στην εικόνα 7.



Εικόνα 7: Διάγραμμα ροής διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub> στο Aspen Plus

#### 4.2.2 ΧΗΜΙΚΑ ΕΙΔΗ

Τα χημικά είδη που συμμετέχουν στην προσομοίωση της διεργασίας παρουσιάζονται στον πίνακα 13.

Πίνακας 13: Χημικά είδη της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub>

Όνομα χημικού είδους	Κατηγορία	Χημικό είδος	Χημικός τύπος
O <sub>2</sub>	Conventional	OXYGEN	O <sub>2</sub>
H <sub>2</sub>	Conventional	HYDROGEN	H <sub>2</sub>
N <sub>2</sub>	Conventional	NITROGEN	N <sub>2</sub>
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
CO <sub>2</sub>	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO <sub>2</sub>
MEOH	Conventional	METHANOL	CH <sub>4</sub> O
H <sub>2</sub> O	Conventional	WATER	H <sub>2</sub> O
ETHANOL	Conventional	ETHANOL	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
DME	Conventional	DIMETHYL-ETHER	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
MEA	Conventional	MONOETHANOLAMINE	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O

#### 4.2.3 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Η θερμοδυναμική μέθοδος που έχει επιλεγεί για το μοντέλο είναι η κυβική καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong (SRK), βάσει βιβλιογραφικών ενδείξεων που αξιοποίησαν το

παραπάνω μοντέλο για το σχεδιασμό παρόμοιας διεργασίας [15,37], λόγω του ότι εμφανίζονται στην παραπάνω διεργασία υψηλές τιμές πίεσης σε ρεύματα στην ατμώδη φάση.

#### 4.2.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Για την παραγωγή της μεθανόλης από CO<sub>2</sub>, επιλέγεται εμπορικός καταλύτης CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, σύμφωνα με τις προτάσεις της διαθέσιμης βιβλιογραφίας [14,15,37]. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην ατμώδη φάση στην επιφάνεια του καταλύτη ορίζονται ως reaction set MEOH-SYN και παρατίθενται στον πίνακα 14 [37].

Πίνακας 14: Χημικές αντιδράσεις της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub>

Αριθμός αντίδρασης	Είδος αντίδρασης	Χημική εξίσωση
1	LHHW	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> => CO + H <sub>2</sub> O
2	LHHW	CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> => CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O
3	Kinetic	CO + 4H <sub>2</sub> => CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O
4	Kinetic	2CH <sub>3</sub> OH => CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O

Στο παραπάνω σύνολο αντιδράσεων δε συμπεριλαμβάνεται η αντίδραση σύνθεσης μεθανόλης με υδρογόνωση του CO, καθώς η κινητική σταθερά k της είναι αρκετές τάξεις μικρότερη των αντιδράσεων 1 και 2. Συνεπώς μπορεί να αγνοηθεί χωρίς να επηρεάζει την προβλεπτική δυνατότητα του μοντέλου που παραμένει πολύ υψηλή [14].

Στο λογισμικό Aspen Plus, οι αντιδράσεις που ακολουθούν κινητική Langmuir- Hinshelwood, στη γενικότερη μορφή τους περιγράφονται από τη σχέση 4.4:

$$r = \frac{((\text{Παράγοντας κινητικής})(\text{Δυναμικό}))}{\text{Εκρόφηση}} \quad (4.4)$$

Ο ρυθμός των αντιδράσεων Reverse Water Gas Shift και σύνθεσης μεθανόλης από CO<sub>2</sub> (1 και 2) δίνεται από τις εξισώσεις 4.5 και 4.6, αντίστοιχα [37]:

$$r_1 = \frac{k_{1,ref} \exp\left(-\frac{E_1}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) P_{CO_2} \left(1 - \frac{P_{H_2O} P_{CH_3OH}}{K_{D,1} P_{H_2}^3 P_{CO_2}}\right)}{\left(K_A + K_B \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right) + K_C P_{H_2}^{0.5} + K_D P_{H_2O}\right)} (W_{cat} F_{cat}) \quad (4.5)$$

Όπου:

r<sub>1</sub>: Ρυθμός αντίδρασης WGS προς τα δεξιά σε kmol/kg s

k<sub>1,ref</sub>: Σταθερά αναφοράς ρυθμού αντίδρασης WGS προς τα δεξιά

E<sub>1</sub>: Ενέργεια ενεργοποίησης αντίδρασης RWGS

T<sub>ref</sub>: Θερμοκρασία αναφοράς



$P_i$ : Μερική πίεση του χημικού είδους  $i$ , σε bar

$K_{D,1}$ : Σταθερά ισορροπίας αντίδρασης RWGS

$K_A$ : 1<sup>ος</sup> όρος προσρόφησης

$K_B$ : 2<sup>ος</sup> όρος προσρόφησης

$K_C$ : 3<sup>ος</sup> όρος προσρόφησης

$K_D$ : 4<sup>ος</sup> όρος προσρόφησης

$W_{cat}$ : Μάζα καταλύτη

$F_{cat}$ : Ενεργότητα καταλύτη

$$r_2 = \frac{k_{2,ref} \exp\left(-\frac{E_2}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) P_{CO_2} P_{H_2} \left(1 - \frac{P_{H_2O} P_{CH_3OH}}{K_{D,2} P_{H_2}^3 P_{CO_2}}\right)}{\left(K_A + K_B \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right) + K_C P_{H_2}^{0.5} + K_D P_{H_2O}\right)^3} (W_{cat} F_{cat}) \quad (4.6)$$

Όπου:

$r_2$ : Ρυθμός αντίδρασης σύνθεσης μεθανόλης προς τα δεξιά σε kmol/kg s

$k_{2,ref}$ : Σταθερά αναφοράς ρυθμού αντίδρασης μεθανόλης προς τα δεξιά

$E_2$ : Ενέργεια ενεργοποίησης αντίδρασης σύνθεσης μεθανόλης

$T$ : Θερμοκρασία αντίδρασης

$T_{ref}$ : Θερμοκρασία αναφοράς

$P_i$ : Μερική πίεση του χημικού είδους  $i$ , σε bar

$K_{D,2}$ : Σταθερά ισορροπίας αντίδρασης σύνθεσης μεθανόλης

$K_A$ : 1<sup>ος</sup> όρος προσρόφησης

$K_B$ : 2<sup>ος</sup> όρος προσρόφησης

$K_C$ : 3<sup>ος</sup> όρος προσρόφησης

$K_D$ : 4<sup>ος</sup> όρος προσρόφησης

$W_{cat}$ : Μάζα καταλύτη

$F_{cat}$ : Ενεργότητα καταλύτη

Στις παραπάνω αντιδράσεις, οι όροι προσρόφησης υπολογίζονται από τη σχέση 4.7 [36]:

$$\ln K_n = A_n + \frac{B_n}{T} \quad (4.7)$$

Όπου:

$K_n$ : n-οστός όρος προσρόφησης

$A_n$ : Συντελεστής A του n-οστού όρου προσρόφησης

$B_n$ : Συντελεστής B του n-οστού όρου προσρόφησης

$T$ : Θερμοκρασία αντίδρασης

Όσον αφορά στον ορισμό του παράγοντα κινητικής στην εξίσωση Langmuir-Hinshelwood των αντιδράσεων 1 και 2 στο λογισμικό Aspen Plus, ο παράγοντας  $n$  ισούται με 0, η θερμοκρασία

αναφοράς  $T_0=228.42$  °C και οι μονάδες του ρυθμού αντίδρασης (reaction rate units) είναι kmol/kg s. Οι τιμές των k και E ορίζονται σύμφωνα με τον πίνακα 15 [37].

Πίνακας 15: Τιμές παραγόντων k και E αντιδράσεων 1 και 2 διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub>

Αριθμός αντίδρασης	k	E (kcal/kmol)
1	0.00165	22.65
2	7.07034	-8.77

Σχετικά με το δυναμικό των αντιδράσεων, στον πίνακα 16 παρατίθενται οι εκθέτες συγκέντρωσης (concentration exponents) του εκάστοτε αντιδρώντος στην αντίδραση προς τα δεξιά. Η αντιδρούσα φάση είναι η ατμώδης (vapor), η βάση της συγκέντρωσης (C<sub>i</sub> basis) είναι η μερική πίεση (partial pressure) σε bar και η βάση του ρυθμού (reaction basis) είναι το βάρος του καταλύτη. Επιπρόσθετα, ο ρυθμός της αντίστροφης αντίδρασης υπολογίζεται με την αξιοποίηση της μικροσκοπικής αναστρεψιμότητας [37].

Πίνακας 16: Τιμές εκθετών συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> του δυναμικού των αντιδράσεων 1 και 2 προς τα δεξιά

Αριθμός αντίδρασης	Εκθέτης H <sub>2</sub>	Εκθέτης CO <sub>2</sub>
1	0	1
2	1	1

Στην έκφραση της προσρόφησης, στην αντίδραση RWGS (1) ο εκθέτης (adsorption exponent) της παραπάνω έκφρασης είναι ίσος με 1 και στην αντίδραση σύνθεσης μεθανόλης (2) ισούται με 3. Οι εκθέτες (concentration exponents) των H<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O παρουσιάζονται στον πίνακα 17 και οι συντελεστές του εκάστοτε όρου προσρόφησης (adsorption constants) στον πίνακα 18. Οι σταθερές των αντιδράσεων ( $K_{eq}$ ) υπολογίζονται από τις ενέργειες Gibbs [37].

Πίνακας 17: Τιμές εκθετών συγκέντρωσης H<sub>2</sub>O και H<sub>2</sub> της προσρόφησης των αντιδράσεων 1 και 2 της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub>

Αριθμός όρου	Εκθέτης H <sub>2</sub> O	Εκθέτης H <sub>2</sub>
1	0	0
2	1	-1
3	0	0.5
4	1	0

Ο ρυθμός αντίδρασης των παράπλευρων αντιδράσεων 3 και 4 υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση 4.8, που συνιστά σχέση τύπου Powerlaw [25,37]:

Πίνακας 18: Τιμές συντελεστών εκάστοτε όρου προσρόφησης των αντιδράσεων 1 και 2 της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub>

Όρος προσρόφησης	A <sub>n</sub>	B <sub>n</sub>
K <sub>A</sub>	0	0
K <sub>B</sub>	8.1	0
K <sub>C</sub>	-0.7	2068.3
K <sub>D</sub>	-23.4	14928.2

$$r = k \exp\left(-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \prod_{i=1}^N (P_i)^{x_i} (W_{cat} F_{cat}) \quad (4.8)$$

Όπου:

r: Ρυθμός αντίδρασης

k: Προ-εκθετικός παράγοντας

T: Απόλυτη θερμοκρασία

T<sub>0</sub>: Θερμοκρασία αναφοράς

n: Θερμοκρασιακός εκθέτης

E: Ενέργεια ενεργοποίησης

R: Παγκόσμια σταθερά των αερίων

N: Αριθμός χημικών ειδών στην αντίδραση

P<sub>i</sub>: Μερική πίεση του αντιδρώντος i σε bar

x<sub>i</sub>: Εκθέτης συγκέντρωσης του αντιδρώντος i στη εξίσωση του ρυθμού

W<sub>cat</sub>: Μάζα καταλύτη

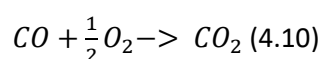
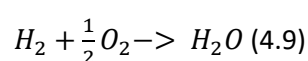
F<sub>cat</sub>: Ενεργότητα καταλύτη

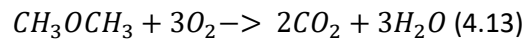
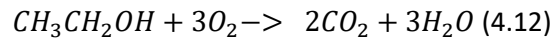
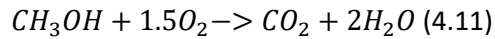
Στο λογισμικό Aspen Plus, στις παραπάνω αντιδράσεις ο όρος T<sub>0</sub> ισούται με 228.42 °C και ο ρυθμός της αντίδρασης είναι σε μονάδες kmol/kg s. Οι υπόλοιποι συντελεστές δίνονται στον πίνακα 19 [37].

Πίνακας 19: Τιμές Κινητικοί συντελεστές k, E και εκθέτες συγκέντρωσης των αντιδράσεων 3,4 της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub> στο Aspen Plus

Αριθμός αντίδρασης	k	E (kcal/kmol)	Εκθέτης CO	Εκθέτης H <sub>2</sub>	Εκθέτης CH <sub>3</sub> OH
3	1.00E-12	19.47	1	1.5	-
4	4.20E-11	18.66	-	-	0.55

Οι χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων καύσης των απαιρίων της διεργασίας παρατίθενται παρακάτω:

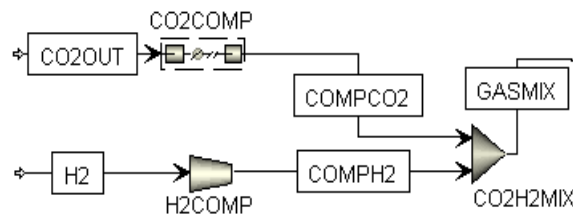




Η απόδοση των αντλιών που προσομοιώθηκαν υπολογίστηκε τοιούτοτρόπως με την υποενότητα 3.2.4.

#### 4.2.5 ΤΜΗΜΑ ΑΝΑΜΙΞΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ

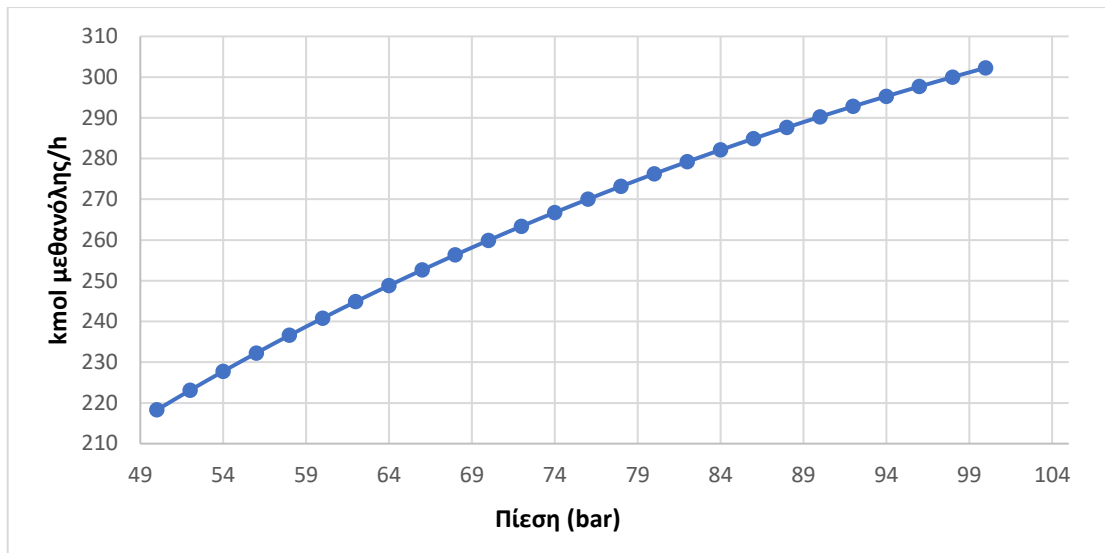
Σε αυτό το τμήμα της διεργασίας, που παρουσιάζεται στην εικόνα 8, λαμβάνει χώρα η συμπίεση και η ανάμιξη των αερίων ρευμάτων τροφοδοσίας.



Εικόνα 8: Διάγραμμα ροής τμήματος ανάμιξης αερίων αντιδρώντων διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub> στο Aspen Plus

Το ρεύμα CO<sub>2</sub>OUT που προέρχεται από τη διεργασία δέσμευσης CO<sub>2</sub> με MEA, συμπιέζεται στον πολυβάθμιο συμπιεστή CO<sub>2</sub>COMP (MCompr block) που αποτελείται από 4 βαθμίδες (stages) και από τον οποίο εξέρχεται το αέριο ρεύμα COMPCO<sub>2</sub> σε πίεση 80 bar μέσω ίσου λόγου πιέσεων (equal pressure ratio) και θερμοκρασία 497 °C, έχοντας ψύκτη στην 1<sup>η</sup> βαθμίδα με θερμοκρασία εξόδου τους 128 °C. Η συνθήκη λειτουργίας του ψύκτη έχει ληφθεί από τη βιβλιογραφία [14] και η τελική θερμοκρασία εξόδου υπολογίστηκε με την τοποθέτηση ενός μονοβάθμιου συμπιεστή (Compr block) που λειτουργεί στην ίδια συνθήκη πίεσης εξόδου.

Η πίεση των 80 bar ορίζεται ύστερα από ανάλυση ευαισθησίας απουσία ανακύκλωσης σχετικά με την επιρροή της πίεσης του ρεύματος των αντιδρώντων στην παραγόμενη ποσότητα μεθανόλης. Σύμφωνα με το σχήμα 6, όσο αυξάνεται η πίεση, τόσο αυξάνεται και η ποσότητα της μεθανόλης που παράγεται. Εντούτοις, δεδομένου ότι με περαιτέρω αύξηση στην πίεση της τάξης των 5 bar δεν προκύπτει εξαιρετικά υψηλότερη ποσότητα μεθανόλης και πως μεγαλύτερη πίεση λειτουργίας θα οδηγήσει σε αυξημένο πάγιο και λειτουργικό κόστος. Για τους άνω λόγους, επιλέγεται η συμπίεση των ρευμάτων να γίνει στα 80 bar.



Σχήμα 6: Γραφική παράσταση ανάλυσης ευαισθησίας της ροής μεθανόλης στην έξοδο του αντιδραστήρα συναρτήσει της πίεσης του ρεύματος REACTIN

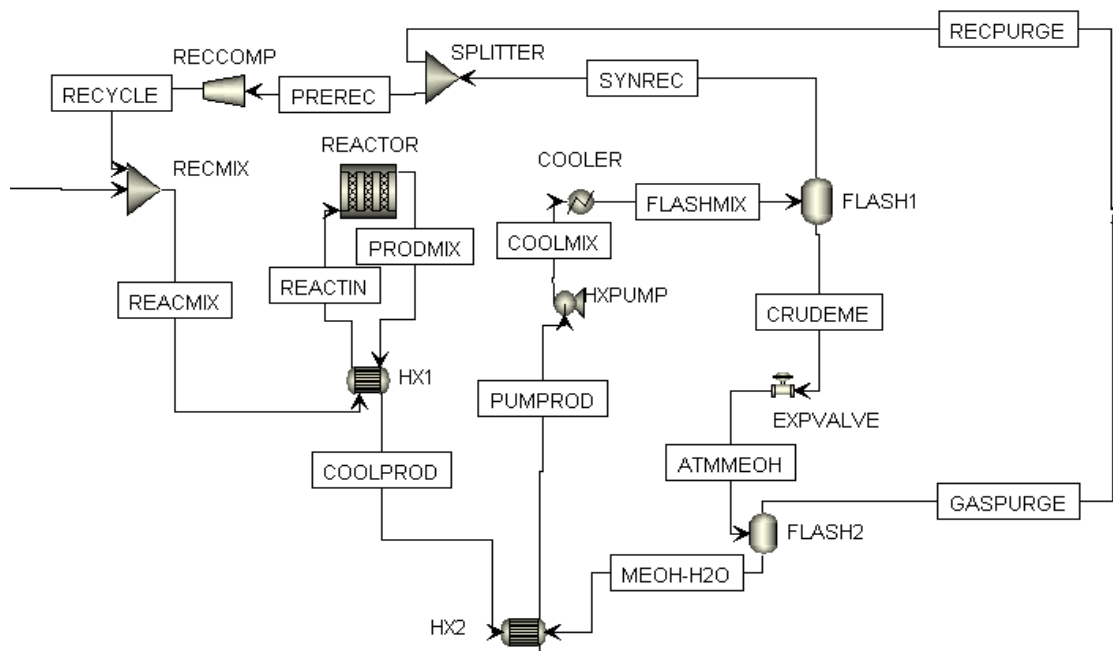
Εκτός αυτού, εισέρχεται στη διεργασία και το ρεύμα H<sub>2</sub> που αποτελείται από καθαρό H<sub>2</sub> μοριακής ροής 5339.2 kmol/h, ώστε ο λόγος H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> κατά mole να είναι ίσος με 3 [14,15], σε πίεση 30 bar και θερμοκρασία 25 °C, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [14]. Το παραπάνω ρεύμα συμπιέζεται από τον μονοβάθμιο συμπιεστή H<sub>2</sub>COMP (Compr block), που λειτουργεί με ισεντροπικό και μηχανικό βαθμό απόδοσης 0.8, στα 80 bar.

Τα συμπιεσμένα ρεύματα COMPCO<sub>2</sub>, COMPH<sub>2</sub> ενώνονται στη διάταξη ανάμιξης (Mixer block) CO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>MIX, από όπου προκύπτει το ρεύμα GASMIX.

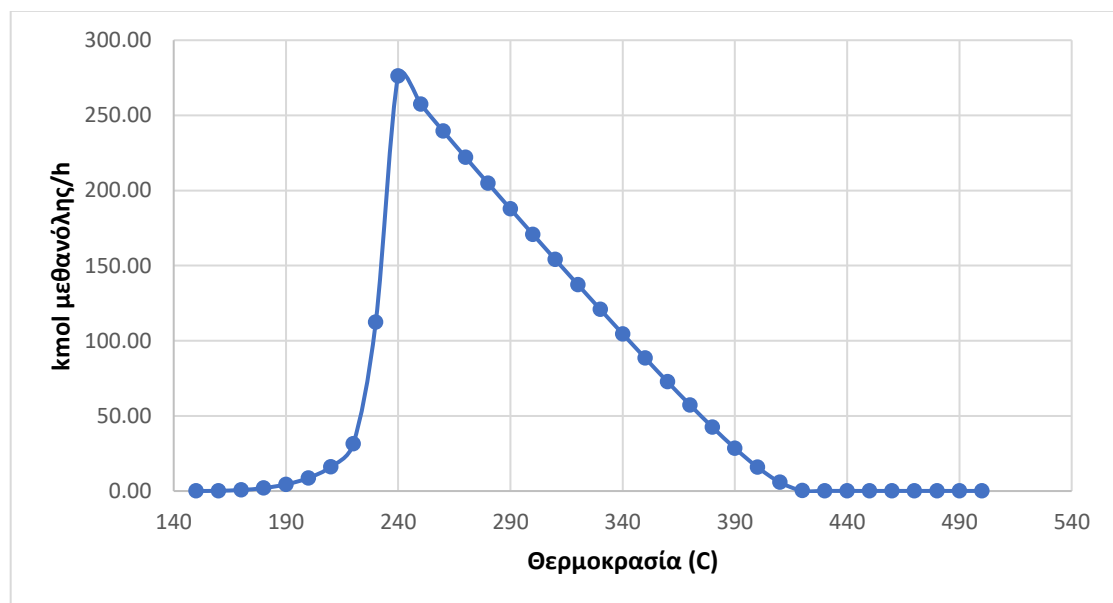
#### 4.2.6 ΤΜΗΜΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΚΑΙ ΠΡΩΤΟΥ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

Στην εικόνα 9 παρουσιάζεται η υπομονάδα όπου συντίθεται το προϊόν και υπόκειται σε 2 διαχωρισμούς από τα αέρια αντιδρώντα και παραπροϊόντα της αντίδρασης.

Το ρεύμα GASMIX ενώνεται με το συμπιεσμένο ρεύμα ανακύκλωσης RECYCLE και το ρεύμα REACMIX. Στη συνέχεια θερμαίνεται στους 240 °C μέσω του εναλλάκτη θερμότητας HX1 (HeatX block) που λειτουργεί με τη μέθοδο Shortcut, όπου τελικά εισέρχεται στον αντιδραστήρα REACTOR (RPlug block). Η θερμοκρασιακή τιμή των 240 °C, η οποία ορίζεται ως θερμοκρασία εξόδου του ψυχρού ρεύματος (cold stream outlet temperature) επιλέγεται έπειτα από ανάλυση ευαισθησίας απουσία ανακύκλωσης στο λογισμικό σχετικά με τη βέλτιστη θερμοκρασία του εισερχόμενου ρεύματος στο αντιδραστήρα (δεδομένου ότι λειτουργεί αδιαβατικά), όπως αποφαίνεται στο σχήμα 7.



Εικόνα 9: Διάγραμμα ροής τμήματος αντίδρασης παραγωγής μεθανόλης και πρώτου διαχωρισμού της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub> στο Aspen Plus



Σχήμα 7: Γραφική παράσταση ανάλυσης ευαισθησίας της ροής μεθανόλης στην έξοδο του αντιδραστήρα συναρτήσει της θερμοκρασίας του ρεύματος REACTIN

Οι συνθήκες λειτουργίας του αδιαβατικού αντιδραστήρα [28] παρουσιάζονται στον πίνακα 20. Ο καταλύτης της αντίδρασης CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> τοποθετείται στο εσωτερικό του με τη μορφή σωματιδίων.

Η % μετατροπή της αντίδρασης σε μεθανόλη (% methanol conversion), δεδομένου ότι το περιοριστικό στην αντίδραση σύνθεσής της είναι το CO<sub>2</sub>, υπολογίζεται από τη σχέση 4.14:

$$\text{Methanol conversion} = \left( \frac{CH_3OH_{out} - CH_3OH_{in}}{CO_{2in}} \right) 100 \quad (4.14)$$

και ισούται με  $[(1735.16-68.48)/4774.91]*100= 34.9\%$ .

Πίνακας 20: Παράμετροι και ορίσματα αντιδραστήρα REACTOR

Παράμετρος	Όρισμα
Reactor type	Adiabatic reactor
Length (m)	6.5
Diameter (m)	5
Reactor rise (m)	0
Valid phases (Process stream)	Vapor-Only
Reaction set	MEOH-SYN
Pressure drop correlation	Ergun
Bed voidage	0.35
Particle density (kg/m <sup>3</sup> )	1940
Particle diameter (mm)	6
Shape factor	1
Catalyst activity	1

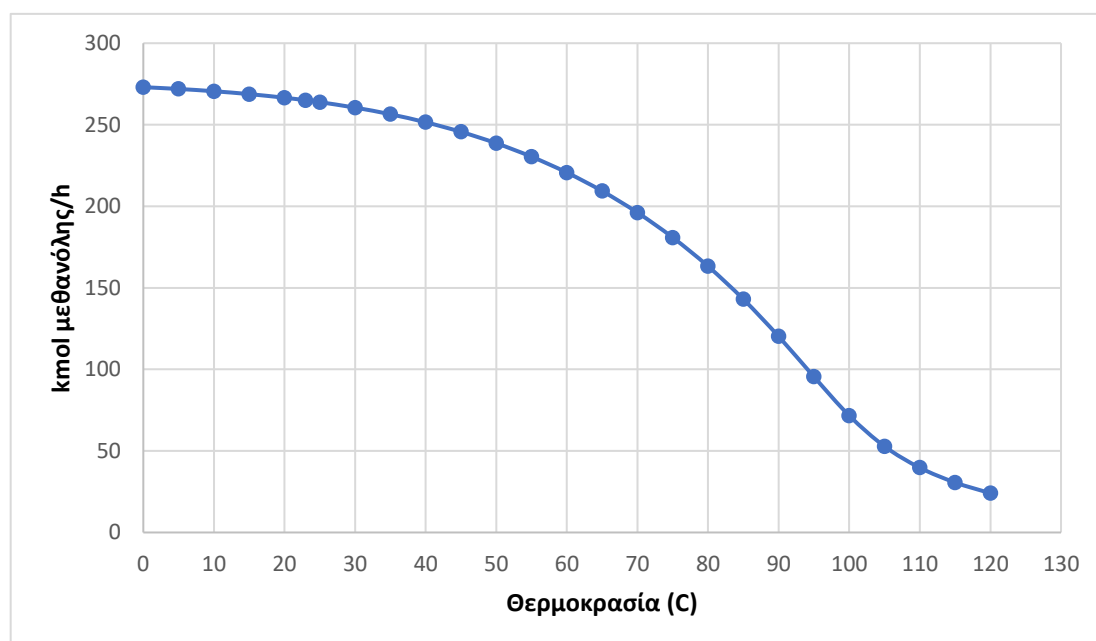
Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα PRODMIX, λόγω της πτώσης πίεσης και της εξώθερμης φύσης της αντίδρασης σύνθεσης της μεθανόλης, βρίσκεται σε πίεση 79.36 bar και θερμοκρασία 307.3 °C. Η αυξημένη αυτή θερμοκρασία αξιοποιείται για την θέρμανση του ρεύματος τροφοδοσίας του αντιδραστήρα REACTIN στους 240 °C.

Από τον εναλλάκτη θερμότητας HX1, το ρεύμα PRODMIX εξέρχεται ως COOLPROD σε θερμοκρασία 128.6 °C και στη συνέχεια διέρχεται από τον εναλλάκτη θερμότητας HX2 (HeatX block), όπου θερμαίνει το ρεύμα MEOH-H<sub>2</sub>O στους 90 °C και εκείνο ψύχεται στους 81.3 °C. Ο ορισμός της θερμοκρασίας εξόδου του ψυχρού ρεύματος (cold stream outlet temperature) στους 90 °C προκύπτει από βηματικό έλεγχο και επανάθεση τιμών, ώστε το ρεύμα DISTMIX που οδηγείται τελικά για απόσταξη να βρίσκεται στην κατάλληλη θερμοκρασία ώστε να είναι δυνατός ο διαχωρισμός της CH<sub>3</sub>OH από το H<sub>2</sub>O με τις αντίστοιχες προδιαγραφές, οι οποίες αναφέρονται στο τμήμα τελικού διαχωρισμού.

Έπειτα, το ρεύμα PUMPROD που είναι το ρεύμα COOLPROD μετά την ψύξη, διέρχεται από την αντλία, HXPUMP, η οποία λειτουργεί με μηχανικό βαθμό απόδοσης 0.7 και επαναφέρει την πίεση του στα 80 bar, δεδομένου ότι το ρεύμα RECYCLE οδηγείται προς τον αντιδραστήρα κατά την ανακύκλωση. Το προκύπτον ρεύμα COOLMIX ψύχεται στους 23 °C στο COOLER (Heater block) και στη συνέχεια το FLASHMIX οδηγείται στο 1<sup>ο</sup> δοχείο διαχωρισμού FLASH1

(Flash2 block), το οποίο λειτουργεί σε πίεση 80 bar και θερμοκρασία 23 °C στο οποίο τα μόρια  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  διαχωρίζονται από τα υπόλοιπα αέρια χημικά είδη.

Η θερμοκρασία λειτουργίας του COOLER και κατ' επέκταση η θερμοκρασία λειτουργίας του FLASH1 προκύπτει με βάση την ανάλυση ευαισθησίας στο σχήμα 8: όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία λειτουργίας, τόσο υψηλότερη ποσότητα μεθανόλης διαχωρίζεται στο ρεύμα του πυθμένα. Ωστόσο, για να είναι εφικτή η χρήση ελαφρώς ψυγμένου νερού ως ψυκτικού μέσου με τις θερμοκρασιακές συνθήκες εισόδου και εξόδου που αναφέρονται στην τεχνο-οικονομική ανάλυση, χωρίς θερμοκρασιακή διασταύρωση (temperature crossover) στον ψύκτη COOLER, σε συνδυασμό με δεδομένο ότι, για θερμοκρασίες κάτω των 30 °C, μείωση της θερμοκρασίας κατά 5 °C επιφέρει οριακή αύξηση την ποσότητας της μεθανόλης στο ρεύμα του πυθμένα, επιλέγεται η θερμοκρασία λειτουργίας να είναι στους 23 °C.



Σχήμα 8: Γραφική παράσταση ανάλυσης ευαισθησίας της ροής μεθανόλης στην ρεύμα CRUDEME συναρτήσει της θερμοκρασίας λειτουργίας του FLASH1

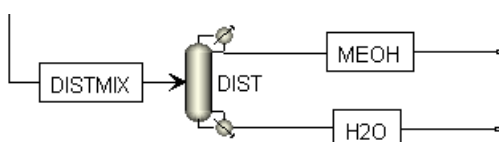
Το αέριο ρεύμα SYNREC από την κορυφή του FLASH1 αποτελείται κυρίως από  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  και  $\text{CO}_2$  και ανακυκλώνεται κατά 99.341% στη διεργασία, ώστε να επιτευχθεί μοριακός λόγος ανακύκλωσης κοντά στο 6, σε συνέπεια με τις τιμές της βιβλιογραφίας προς αποφυγή υψηλότερων πάγιων και λειτουργικών εξόδων [36]. Η παραπάνω τιμή του λόγου ανακύκλωσης οφείλεται στο γεγονός ότι η απόδοση της αντίδρασης παραγωγής μεθανόλης (yield) έχει μέγιστο στο 15% χωρίς ανακύκλωση [36]. Η ποσότητα του ρεύματος SYNREC που δεν ανακυκλώνεται απορρίπτεται ως purge, μέσω του SPLITTER (FSplit block) στο ρεύμα RECPURGE. Η επίτευξη της σύγκλισης της ανακύκλωσης περιγράφεται αναλυτικά στο Παράρτημα Β (σελ.115).



Το ρεύμα CRUDEME από τον πυθμένα του FLASH1 εκτονώνεται από τα 80 στο 1 bar μέσω της βαλβίδας εκτόνωσης EXPVALVE και το ρεύμα ATMME που προκύπτει οδηγείται στο δοχείο διαχωρισμού FLASH2, όπου τα εναπομείναντα αέρια συστατικά απομακρύνονται από το ρεύμα GASPURGE. Το ρεύμα ΜΕΟΗ-Η<sub>2</sub>Ο, που βρίσκεται πλέον στην υγρή φάση, θερμαίνεται μέσω του εναλλάκτη θερμότητας ΗΧ2 στους 90 °C και οδηγείται στην αποστακτική στήλη DIST.

#### 4.2.7 ΤΜΗΜΑ ΤΕΛΙΚΟΥ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΛΑΒΗΣ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ

Στο παραπάνω τμήμα, που παρατίθεται στην εικόνα 10, λαμβάνει χώρα ο τελικός διαχωρισμός του ρεύματος DISTMIX, που αποτελείται κυρίως από νερό και μεθανόλη, ώστε να παραληφθεί τελικά το προϊόν της συνολικής μονάδας.



Εικόνα 10: Διάγραμμα ροής τμήματος τελικού διαχωρισμού και παραλαβής προϊόντος της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub> στο Aspen Plus

Το ρεύμα DISTMIX που έχει προκύψει οδηγείται στην αποστακτική στήλη DIST (RadFrac block), η οποία λειτουργεί σύμφωνα με τις συνθήκες που περιγράφονται στον πίνακα 21.

Πίνακας 21: Παράμετροι και ορίσματα της αποστακτικής στήλης DIST

Παράμετρος	Όρισμα
Calculation type	Equilibrium
Number of stages	30
Condenser	Total
Reboiler	Kettle
Valid phases	Vapor-Liquid
Convergence method	Strongly non-ideal liquid
Top stage pressure (bar)	1
Column pressure drop (bar)	0.01
DISTMIX stream stage entrance	19 (Above-stage)
Reflux ratio (Mole)	0.509824
Distillate to feed ratio (Mole)	1.93008

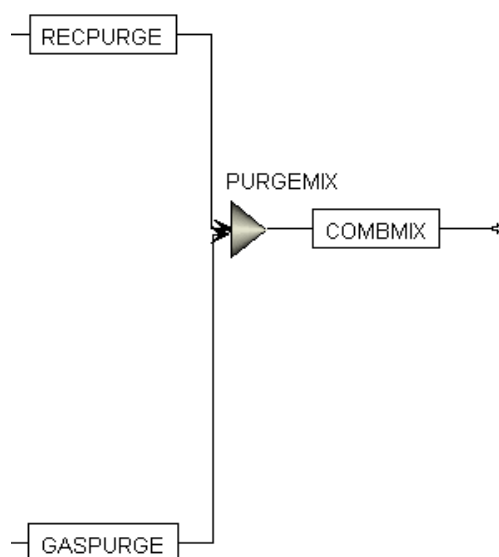
Η παραπάνω αποστακτική στήλη έχει δύο προδιαγραφές λειτουργίας (design specifications): (i) η μεθανόλη στο ρεύμα κορυφής ΜΕΟΗ να είναι καθαρή κατά 95.6% wt και (ii) η ροή της μεθανόλης στο ίδιο ρεύμα να ισούται με 1658 kmol/h, με μεταβλητές το λόγο μοριακής ροής

αποστάγματος προς τη τροφοδοσία και το λόγο αναρροής κατά mole. Η 2<sup>η</sup> προδιαγραφή έχει οριστεί ώστε, δεδομένου πως η μεθανόλη στην είσοδο έχει ροή 1660.69 kmol/h, να υπάρχει σχεδόν πλήρης ανάκτηση (99.4% κατά mol) της παραπάνω ποσότητας, ενώ η 1<sup>η</sup> προδιαγραφή αποσκοπεί στο να δύναται να πωληθεί ως προϊόν το ρεύμα μεθανόλης που εξέρχεται, αλλά και να υποστεί επεξεργασία για αύξηση της καθαρότητας, εάν κριθεί απαραίτητο. Επιπλέον, το απόσταγμα και ρεύμα αναρροής ψύχονται στους 25 °C.

Από την αποστακτική στήλη DIST εξέρχεται το ρεύμα H<sub>2</sub>O, το οποίο αποτελείται κυρίως από νερό με καθαρότητα 99.7% wt καθώς και το ρεύμα ΜΕΟΗ, που συνίσταται επί το πλείστον από μεθανόλη, καθαρότητας 95.6% wt. Παρόλο που η μεθανόλη που παραλαμβάνεται δεν έχει καθαρότητα βαθμού Α ή ΑΑ (καθαρότητα>99.85%) [38], είναι επαρκώς καθαρή ώστε να πουληθεί ως καύσιμο (καθαρότητα>90% wt) [39].

#### 4.2.8 ΤΜΗΜΑ ΚΑΥΣΗΣ ΑΠΑΕΡΙΩΝ

Στο παρακάτω τμήμα, που απεικονίζεται στην εικόνα 11, λαμβάνει χώρα η ανάμιξη των ρευμάτων των απαερίων, πριν την καύση τους και την απελευθέρωσή τους στην ατμόσφαιρα.



Εικόνα 11: Διάγραμμα ροής τμήματος καύσης απαερίων της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub> στο Aspen Plus

Τα ρεύματα RECPURGE και GASPURGE της διεργασίας ενώνονται μέσω του PURGEMIX (Mixer block) στο ρεύμα COMBMIX, το οποίο περιέχει CO και ατμούς CH<sub>3</sub>OH και ως εκ τούτου υπόκειται σε καύση, που θεωρείται ότι είναι τέλεια, για να αποφευχθεί η εκπομπή τους στην ατμόσφαιρα και να ανακτηθεί ένα ποσοστό της παραγόμενης θερμότητας για παραγωγή ατμού στον αναβραστήρα της αποστακτικής στήλης DIST. Καθώς το κύριο συστατικό του παραπάνω ρεύματος είναι υδρογόνο σε σύσταση 73.7% mol σε πίεση 1 bar, θεωρείται ότι

ακόμα και με την προσθήκη αέρα κατά την καύση σε κατάλληλο ατμολέβητα, το ρεύμα θα βρίσκεται εντός των ορίων αναφλεξιμότητας του H<sub>2</sub> [40].

Η παραπάνω καύση δεν έχει προσομοιωθεί στο λογισμικό Aspen Plus, οι μεταβολές στις ποσότητες των συστατικών μετά την καύση του COMBMIX υπολογίζονται με βάση τις μοριακές ροές των χημικών στοιχείων στο ρεύμα, όπως λαμβάνονται από την προσομοίωση και τις χημικές εξισώσεις 4.9 – 4.13 .

#### 4.2.9 ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΒΑΣΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΗΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ CO<sub>2</sub>

Το ισοζύγιο μάζας της προσομοίωσης της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub> παρατίθεται στον πίνακα 22.

Πίνακας 22: Ισοζύγιο μάζας προσομοίωσης διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub>

ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΜΑΖΑΣ					
	ΕΙΣΕΡΧΟΜΕΝΗ ΜΑΖΑ (t/h)		ΕΞΕΡΧΟΜΕΝΗ ΜΑΖΑ (t/h)		
	CO <sub>2</sub> OUT	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	ΜΕΟΗ	COMBMIX
O <sub>2</sub>	0.02	0	0	0	0.02
H <sub>2</sub>	0	10.76	0	0	0.51
N <sub>2</sub>	0.08	0	0	0	0.08
CO	0	0	0	0	0.35
CO <sub>2</sub>	78.33	0	0	0.40	2.94
ΜΕΟΗ	0	0	0.09	53.13	0.19
H <sub>2</sub> O	1.06	0	30.46	1.48	0.03
ΕΤΗΑΝΟΛ	0	0	0	0.56	0.002
DME	0	0	0	0.001	0.001
ΜΕΑ	0	0	0	0	0
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>	79.49	10.76	30.55	55.57	4.12
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΡΟΗ ΜΑΖΑΣ</b>	<b>90.25</b>		<b>90.24</b>		

Το σφάλμα της διαφοράς της συνολικής ροής μάζας εισόδου και εξόδου είναι μικρότερο του 0.5% και ως εκ τούτου η διαφορά θεωρείται αμελητέα.

Λαμβάνοντας υπόψιν και τις εκπομπές CO<sub>2</sub> της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης, σύμφωνα με τη σχέση 3.11, η απόδοση δέσμευσης CO<sub>2</sub> της συνολικής διεργασίας ισούται με **74.57%**.

Οι ενεργειακές απαιτήσεις των βασικών στοιχείων της προσομοίωσης της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub> παρατίθεται στον πίνακα 23.

Πίνακας 23: Ενεργειακές απαιτήσεις των βασικών στοιχείων της προσομοίωσης διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub>

<b>ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΒΑΣΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ</b>			
	<b>ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΠΑΙΤΗΣΗ (MW)</b>	<b>ΨΥΚΤΙΚΗ ΑΠΑΙΤΗΣΗ (MW)</b>	<b>ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΥ (MW)</b>
<b>REBOILER (DIST)</b>	19.98	-	-
<b>COOLER</b>	-	37.37	-
<b>CONDENSER (DIST)</b>	-	61.65	-
<b>CO2COMP</b>	-	-	10.63
<b>H2COMP</b>	-	-	6.68
<b>RECCOMP</b>	-	-	0.01
<b>HXPUMP</b>	-	-	0.35
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>	<b>19.98</b>	<b>99.02</b>	<b>17.66</b>

## 5. ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΒΑΣΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ ΜΟΝΑΔΩΝ

Στην παρακάτω ενότητα περιγράφεται αναλυτικά ο υπολογισμός του κόστους αγοράς free on board (f.o.b), δηλαδή του κόστους εξοπλισμού φορτωμένου σε μέσο μεταφοράς και στις εγκαταστάσεις του κατασκευαστή [29], των βασικότερων στοιχείων του εξοπλισμού των διεργασιών δέσμευσης και αξιοποίησης του CO<sub>2</sub> προς παραγωγή μεθανόλης. Σημειώνεται επίσης ότι το υλικό κατασκευής των παρακάτω τμημάτων του εξοπλισμού επιλέγεται να είναι ο ανοξείδωτος χάλυβας 304 (Stainless Steel 304), εξαιτίας των επιθυμητών μηχανικών ιδιοτήτων του και της αντοχής του στη διάβρωση, η οποία μπορεί να προκληθεί από την παρουσία μονοαιθανολαμίνης και της μεθανόλης σε υψηλές πιέσεις. Εκτός αυτού, δε λαμβάνονται υπόψιν στον υπολογισμό κόστους οι ατμολέβητες για την παραγωγή ατμού.

Οι εξισώσεις για τον υπολογισμό του κόστους του εκάστοτε στοιχείου του εξοπλισμού που παρατίθενται παρακάτω ισχύουν για ένα συγκεκριμένο έτος αναφοράς. Η αναγωγή του κόστους στο έτος 2023 γίνεται μέσω της σχέσης 5.1 [29]:

$$C_{P,2023} = \frac{CEPCI_{2023}}{CEPCI_{t_0}} C_{P,t_0} \quad (5.1)$$

Όπου:

$C_{P,2023}$ : Κόστος εξοπλισμού το έτος 2023 (€)

$CEPCI_{2023}$ : Τιμή δείκτη Chemical Engineering Plant Cost Index για το έτος 2023

$C_{P,t_0}$ : Κόστος εξοπλισμού το έτος αναφοράς  $t_0$  (€)

$CEPCI_{t_0}$ : Τιμή δείκτη Chemical Engineering Plant Cost Index το έτος αναφοράς  $t_0$

Η τιμή του δείκτη CEPCI για το εκάστοτε έτος αναφοράς λαμβάνεται από τη βιβλιογραφία [29]. Για το 2023, υπολογίζεται από το μέσο όρο των τιμών του Ιανουαρίου, Φεβρουαρίου και Μαρτίου του τρέχοντος έτους, και είναι ίση με 799.9 [41]. Επιπρόσθετα, η ισοτιμία του αμερικάνικου δολαρίου σε ευρώ λαμβάνεται ίση με 0.92, το μέσο όρο του εξαμήνου από 02/2023 έως 08/2023 [42].

### 5.1 ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΣΥΜΠΙΕΣΤΩΝ/ΑΕΡΙΟΣΤΡΟΒΙΛΩΝ

Το f.o.b κόστος των συμπιεστών και αεριοστρόβιλων των διεργασιών υπολογίζεται από το την εξίσωση 5.2 [29].

$$C_p^0(@1968) = F_d 515P^{0.82}, 30 \leq P \leq 10000 \quad (5.2)$$

Όπου:

$C_p^0(@1968)$ : Κόστος συμπιεστή/αεριοστρόβιλου σε \$ το 1968

F<sub>d</sub>: Συντελεστής διόρθωσης, εξαρτάται από το είδος του συμπιεστή/αεριοστρόβιλου

P: Ισχύς συμπιεστή σε bhp

Για τις μονάδες που μελετώνται επιλέγονται φυγοκεντρικοί συμπιεστές και αεριοστρόβιλοι, εξαιτίας είτε λόγω των υψηλών ογκομετρικών παροχών που εισέρχονται είτε λόγω της υψηλών πιέσεων λειτουργίας τους. Η τιμή της ισχύος του κάθε συμπιεστή ή στρόβιλου λαμβάνεται από το λογισμικό Aspen Plus. Όσον αφορά στους συμπιεστές με κατανάλωση ισχύος εκτός των ορίων της σχέσης 5.2, με την παραδοχή πως το συνολικό κόστος αυξάνεται γραμμικά με βάση το κόστος ενός συμπιεστή που λειτουργεί εκτός των ορίων πίεσης, υπολογίζεται ως εξής:

1. Προστίθεται η συνολική κατανάλωση ισχύος από τους συμπιεστές της εκάστοτε μονάδας με ισχύς λειτουργίας εκτός των ορίων της εξίσωσης 5.2.
2. Υπολογίζεται ο λόγος πολλαπλασιασμού, μέσω διαίρεσης του αθροίσματος της ισχύος των αντίστοιχων συμπιεστών με τη μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή κατανάλωσης ισχύος, που ισούται με το ανώτερο όριο των 10000 bhp.
3. Υπολογίζεται το κόστος ενός υποθετικού συμπιεστή με κατανάλωση ισχύος 10000 bhp και πολλαπλασιάζεται με τον παραπάνω λόγο πολλαπλασιασμού για την εύρεση του συνολικού κόστους των παραπάνω συμπιεστών.

Οι τιμές των σχετικών συντελεστών και το κόστος των διατάξεων των συμπιεστών και αεριοστρόβιλων των διεργασιών δέσμευσης CO<sub>2</sub> και παραγωγής μεθανόλης παρουσιάζονται στους πίνακες 24 και 25 αντίστοιχα.

Πίνακας 24: Συντελεστές και κόστος συμπιεστών και αεριοστρόβιλων μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub>

	Είδος	F <sub>d</sub>	P (bhp)	Κόστος (Μ€)
<b>BLOWER</b>	Συμπιεστής	1	12812	10.92
<b>TURB</b>	Αεριοστρόβιλος	1.15	4248	3.15
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ</b>				<b>14.07</b>

Πίνακας 25: Συντελεστές και κόστος συμπιεστών και αεριοστρόβιλων μονάδας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub>

	Είδος	F <sub>d</sub>	P (bhp)	Κόστος (Μ€)
<b>CO2COMP</b>	Συμπιεστής	1	19113.1	12.15
<b>H2COMP</b>	Συμπιεστής	1	12008.4	7.63
<b>RECCOMP</b>	Συμπιεστής	1	11	0.01
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ</b>				<b>19.79</b>

## 5.2 ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΑΝΤΛΙΩΝ

Όσον αφορά το κόστος των αντλιών, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [29] κοστολογείται η διάταξη της αντλίας καθεαυτής αλλά και του ηλεκτρικού κινητήρα που απαιτείται. Επιπρόσθετα, επιλέγεται η αγορά φυγόκεντρων αντλιών, λόγω της μηχανολογικής απλότητας, καθώς και του χαμηλού κόστους αγοράς και συντήρησης. Το f.o.b κόστος της αντλίας σε \$ δίνεται από τη σχέση 4.3 [29]:

$$C_p(@1979) = F_m F_T C_{P, \text{pump}}^0 \quad (5.3)$$

Όπου:

$F_T$ : Συντελεστής διόρθωσης, εξαρτάται από την ταχύτητα περιστροφής και τον αριθμό των βαθμίδων

$F_m$ : Συντελεστής υλικού

$C_{P, \text{pump}}^0$ : Αρχικό κόστος αντλίας σε \$ το 1979

Το αρχικό κόστος  $C_{P, \text{pump}}^0$  υπολογίζεται με τη σειρά του από τη σχέση 5.4 [29]:

$$C_{P, \text{pump}}^0(@1979) = \exp[7.2234 + 0.3451 \ln(S) + 0.0519(\ln(S))^2] \quad (5.4)$$

Όπου  $S$ : το χαρακτηριστικό μέγεθος της αντλίας, που βρίσκεται από τη σχέση 5.5 [29]:

$$S = Q \sqrt{\Delta h g} \quad (5.5)$$

Όπου:

$Q$ : Ογκομετρική παροχή στην αντλία σε  $\text{m}^3/\text{s}$

$\Delta h$ : Γινόμενο μανομετρικού ύψους αντλίας σε m

$g$ : Επιτάχυνση της βαρύτητας σε  $\text{m}/\text{s}^2$

Ο συντελεστής  $F_T$  για ταχύτητα περιστροφής 3550 rpm υπολογίζεται από την εξίσωση 5.6 [29]:

$$F_T = \exp[0.4612 - 0.1872 \ln(S) - 0.0253(\ln(S))^2] \quad (5.6)$$

Γίνεται επίσης η παραδοχή ότι η σχέση 5.6 ισχύει και για ταχύτητα περιστροφής 3600 rpm, η οποία είναι η ταχύτητα περιστροφής όλων των σχεδιαζόμενων αντλιών. Εκτός αυτού, οι αντλίες είναι αερόψυκτες και είναι εγκατεστημένες σε πλήρως κλειστό χώρο.

Η f.o.b τιμή του ηλεκτρικού κινητήρα σε \$ βρίσκεται από τη σχέση 5.7 [29]:

$$C_p^0(@1979) = \exp[A + B \ln\left(\frac{P_B}{745.7}\right) + C(\ln\left(\frac{P_B}{745.7}\right))^2] \quad (5.7)$$

Όπου:

$P_B$ : Κατανάλωση ηλεκτρικής ισχύος σε Watt

A, B και C: Σταθερές που βασίζονται στην ηλεκτρική ισχύ και την ταχύτητα περιστροφής της αντλίας

Δεδομένου ότι όλες οι αντλίες είναι κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα SS304, ο συντελεστής υλικού  $F_m$  είναι ίσος με 2. Επιπροσθέτως, η κατανάλωση ηλεκτρικής ισχύος  $P_B$  δίνεται από το λογισμικό Aspen Plus. Οι τιμές των συντελεστών A, B και C για ταχύτητα περιστροφής 3600 rpm και  $P_B$  από 7.5 έως 250 hp ισούνται με 3.854, 0.833 και 0.024, αντίστοιχα. Γίνεται επίσης η παραδοχή ότι για τιμές του  $P_B$  άνω των 250 hp έχουν ισχύ οι ίδιες σταθερές. Για αντλίες με ίδια ταχύτητα περιστροφής και  $P_B$  από 1 έως 7.5 hp, οι παραπάνω συντελεστές ισούνται με 5.106, 0.033 και 0.154 αντίστοιχα.

Τα κύρια χαρακτηριστικά των αντλιών των διεργασιών δέσμωσης  $CO_2$  και παραγωγής μεθανόλης παρατίθενται στους πίνακες 26 και 27 αντίστοιχα, ενώ οι τιμές των σχετικών συντελεστών και το κόστος των αντλιών των διεργασιών δέσμωσης  $CO_2$  και παραγωγής μεθανόλης παρατίθενται στους πίνακες 28 και 29 αντίστοιχα. Επίσης, σημειώνεται πως το συνολικό κόστος των αντλιών και κινητήρων είναι 2 φορές το άθροισμα της τιμής των επιμέρους στοιχείων, καθώς αγοράζονται εις διπλούν, για να αποφευχθεί κώλυμα στην παραγωγική διαδικασία που οφείλεται σε ενδεχόμενη βλάβη ή δυσλειτουργία κάποιας αντλίας.

Πίνακας 26: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά αντλιών μονάδας δέσμωσης  $CO_2$

	$\Delta h$ (m)	S	$F_T$	$P_B$ (W)	$P_B$ (hp)
<b>PUMP1</b>	20.3	6.63	1.017	107472	140
<b>PUMP2</b>	0.102	0.49	1.790	560	0.73
<b>PUMP3</b>	10.2	4.76	1.114	54525	71

Πίνακας 27: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά αντλιών μονάδας παραγωγής μεθανόλης από  $CO_2$

	$\Delta h$ (m)	S	$F_T$	$P_B$ (W)	$P_B$ (hp)
<b>HXPUMP</b>	6.5	37.95	0.575	348473	453

Πίνακας 28: Συντελεστές και κόστος αντλιών μονάδας δέσμωσης  $CO_2$

	Κόστος αντλίας (Μ€)	Κόστος κινητήρα (Μ€)	Αθροιστικό κόστος (Μ€)
<b>PUMP1</b>	0.020	0.017	0.036
<b>PUMP2</b>	0.011746	0.0004935	0.012
<b>PUMP3</b>	0.018	0.008	0.026
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ</b>			<b>0.150</b>



Πίνακας 29: Συντελεστές και κόστος αντλιών μονάδας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub>

	Κόστος αντλίας (Μ€)	Κόστος κινητήρα (Μ€)	Αθροιστικό κόστος (Μ€)
<b>HXPUMP</b>	0.034	0.060	0.094
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ</b>			<b>0.188</b>

### 5.3 ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΕΝΑΛΛΑΚΤΩΝ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

Ως εναλλάκτες θερμότητας διαστασιολογούνται όλες οι διατάξεις όπου λαμβάνει χώρα εναλλαγή θερμότητας σε ένα ρεύμα, με ή χωρίς αλλαγή φάσης (συμβατικοί εναλλάκτες θερμότητας, ψύκτες, συμπυκνωτές και αναβραστήρες). Εκτός αυτού, όλοι οι εναλλάκτες είναι τύπου κελύφους-αυλών, όπου το ψυχρό ρεύμα ρέει στην πλευρά του κελύφους και το θερμό στην πλευρά των αυλών. Και οι αυλοί και το κέλυφος κάθε εναλλάκτη είναι κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα 304.

Το f.o.b κόστος εναλλακτών θερμότητας κελύφους-αυλών σε \$ δίνεται από την εξίσωση 5.8 [29]:

$$C_p(@1968) = F_m (F_p + F_D) C_{p,HX}^0 \quad (5.8)$$

Όπου:

F<sub>d</sub>: Συντελεστής διόρθωσης, από το είδος του εναλλάκτη κελύφους-αυλών

F<sub>p</sub>: Συντελεστής πίεσης, με βάση μονάδες bar

F<sub>m</sub>: Συντελεστής υλικού

C<sub>p,HX</sub><sup>0</sup>: Αρχικό κόστος εναλλάκτη σε \$ το 1968

Το αρχικό κόστος C<sub>p,HX</sub><sup>0</sup> υπολογίζεται με τη σειρά του από τη σχέση 5.9 [29]:

$$C_{p,HX}^0(@1968) = 477A^{0.65}, 10 \leq A \leq 1000 \quad (5.9)$$

Όπου:

A: Εμβαδόν επιφάνειας εναλλαγής θερμότητας σε m<sup>2</sup>

Ο υπολογισμός της επιφάνειας εναλλαγής θερμότητας εξαρτάται από το είδος του εναλλάκτη και τις φάσεις των ρευμάτων με τις διεργασίες:

Για εναλλάκτες που έχουν οριστεί με HeatX block και τους αναβραστήρες των στηλών εκρόφησης και απόσταξης, το A λαμβάνεται από το λογισμικό Aspen Plus.

Για τον ολικό συμπυκνωτή στην αποστακτική στήλη DIST στη μονάδα παραγωγής μεθανόλης, δεδομένου ότι λαμβάνει χώρα αλλαγή φάσης στο ψυχόμενο ρεύμα, η εύρεση του A γίνεται μέσω του λογισμικού Aspen Plus με την εξής μέθοδο:

1. Επιλέγεται το ψυκτικό υγρό, το οποίο είναι ελαφρώς ψυγμένο νερό που εισέρχεται στους 5 °C και εξέρχεται στους 20 °C.
2. Τοποθετείται ένας ψύκτης μέσω Heater block, ο οποίος έχει λειτουργικές συνθήκες πίεση 1 bar και κλάσμα ατμού ίσο με το 0.
3. Ορίζεται προδιαγραφή λειτουργίας στο διάγραμμα ροής (flowsheet), όπου μεταβάλλοντας τη μαζική ροή του ρεύματος του ψυκτικού υγρού λαμβάνει χώρα εναλλαγή θερμότητας ίση με το ψυκτικό καθήκον (cooling duty) που χρειάζεται και το οποίο λαμβάνεται από την προσομοίωση.
4. Αφαιρείται ο συμπυκνωτήρας από την προσομοίωση της μεθανόλης και επαναλαμβάνεται η προσομοίωση.
5. Με μαζική ροή ψυκτικού το αποτέλεσμα της παραπάνω προδιαγραφής, τοποθετείται HeatX block που λειτουργεί με τη μέθοδο shortcut, με θερμό ρεύμα το αέριο ρεύμα της κορυφής της στήλης που προκύπτει από το βήμα 4, το οποίο ορίζεται να εξέρχεται στη θερμοκρασία υπόψυξης, που είναι 25 °C. Αφού επαναληφθεί η προσομοίωση, λαμβάνεται η τιμή A του παραπάνω εναλλάκτη θερμότητας.

Στους ψύκτες των εκάστοτε διεργασιών, επειδή δεν λαμβάνει αλλαγή φάσης μεταξύ του ρεύματος εισόδου και εξόδου, το εμβαδόν A σε m<sup>2</sup> βρίσκεται από την εξίσωση 5.10 [44]:

$$A = \frac{Q}{U\Delta T_m} \quad (5.10)$$

Όπου: Q: Ψυκτική απαίτηση ψύκτη σε kW

U: Συνολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας σε kW/m<sup>2</sup> °C

$\Delta T_m$ : Λογαριθμική μέση θερμοκρασιακή διαφορά σε °C

Ο όρος  $\Delta T_m$  υπολογίζεται από τη σχέση 5.11:

$$\Delta T_m = \frac{(T_{h,out} - T_{c,in}) - (T_{h,in} - T_{c,out})}{\ln [(T_{h,out} - T_{c,in}) / (T_{h,in} - T_{c,out})]} \quad (5.11)$$

Όπου:  $T_{h,out}$ : Θερμοκρασία εξόδου θερμού ρεύματος σε °C

$T_{h,in}$ : Θερμοκρασία εισόδου θερμού ρεύματος σε °C

$T_{c,out}$ : Θερμοκρασία εξόδου ψυχρού ρεύματος σε °C

$T_{c,in}$ : Θερμοκρασία εισόδου ψυχρού ρεύματος σε °C

Η θερμική απαίτηση  $Q$  και οι θερμοκρασίες εισόδου-εξόδου των θερμών ρευμάτων λαμβάνονται από την προσομοίωση του λογισμικού Aspen Plus. Ο συντελεστής  $U$  και οι θερμοκρασίες εισόδου-εξόδου των ψυχρών ρευμάτων επιλέγονται βάσει βιβλιογραφικών ενδείξεων [29]. Τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά των ψυκτών παρουσιάζονται στους πίνακες 30 και 31.

Πίνακας 30: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά ψυκτών μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub>

	COOLER	COND
Είδος ψυκτικού υγρού	Νερό ψύξης	Ελαφρώς ψυγμένο νερό
$Q$ (kW)	87885	17293
$U$ (kW/m <sup>2</sup> °C)	1.7	0.5
$T_{h,in}$ (°C)	90	78
$T_{h,out}$ (°C)	40	25
$T_{c,in}$ (°C)	16	5
$T_{c,out}$ (°C)	36	20

Πίνακας 31: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά ψυκτών μονάδας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub>

	COOLER
Είδος ψυκτικού υγρού	Ελαφρώς ψυγμένο νερό
$Q$ (kW)	17293
$U$ (kW/m <sup>2</sup> °C)	0.5
$T_{h,in}$ (°C)	78
$T_{h,out}$ (°C)	25
$T_{c,in}$ (°C)	5
$T_{c,out}$ (°C)	20

Στην περίπτωση που η τιμή της επιφάνειας εναλλαγής θερμότητας είναι εκτός των ορίων της σχέσης 5.9, με την παραδοχή πως το συνολικό κόστος αυξάνεται γραμμικά με βάση το κόστος ενός εναλλάκτη με επιφάνεια εναλλαγής εκτός των ορίων, υπολογίζεται ως εξής:

1. Προστίθεται η συνολική επιφάνεια εναλλαγής των εναλλακτών με επιφάνεια εναλλαγής εκτός των ορίων της εξίσωσης 5.9 ανάλογα με το είδος τους (πλωτής κεφαλής, αναβραστήρας τύπου kettle) της εκάστοτε μονάδας.
2. Υπολογίζεται ο λόγος πολλαπλασιασμού, μέσω διαίρεσης του αθροίσματος της επιφάνειας εναλλαγής του κάθε είδους εναλλάκτη με τη μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή επιφάνειας, που ισούται με το ανώτερο όριο των 1000 m<sup>2</sup>.

3. Υπολογίζεται το κόστος ενός υποθετικού εναλλάκτη με επιφάνεια 1000 m<sup>2</sup> και πολλαπλασιάζεται με τον παραπάνω λόγο πολλαπλασιασμού για την εύρεση του συνολικού κόστους των παραπάνω εναλλακτών.

Ο συντελεστής υλικού  $F_m$  είναι ίσος με 2, για όλους τους εναλλάκτες των διεργασιών [29]. Εκτός αυτού, στους εναλλάκτες της μονάδας παραγωγής μεθανόλης με πίεση λειτουργίας στα 80 bar, θεωρείται ότι ο συντελεστής  $F_p$  έχει την ίδια τιμή με το συντελεστή  $F_p$  έως 69 bar. Οι τιμές των σχετικών συντελεστών [29] και το κόστος των διατάξεων των εναλλακτών θερμότητας των διεργασιών παρατίθεται στους πίνακες 32 και 33.

Πίνακας 32: Συντελεστές και κόστος εναλλακτών θερμότητας μονάδας δέσμμευσης CO<sub>2</sub>

	Είδος	P (bar)	F <sub>d</sub>	F <sub>p</sub>	A (m <sup>2</sup> )	Κόστος (Μ€)
<b>HX</b>	Πλωτής κεφαλής	4.02	1	0	4865	6.03
<b>COOLER</b>	Πλωτής κεφαλής	2	1	0	1399	1.73
<b>COND</b>	Πλωτής κεφαλής	1	1	0	972	1.22
<b>STRIPPER REBOILER</b>	Kettle	4.01	1.35	0	1771	2.96
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ</b>						<b>11.94</b>

Πίνακας 33: Συντελεστές και κόστος εναλλακτών θερμότητας μονάδας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub>

	Είδος	P (bar)	F <sub>d</sub>	F <sub>p</sub>	A (m <sup>2</sup> )	Κόστος (Μ€)
<b>HX1</b>	Πλωτής κεφαλής	80	1	0.55	1379	2.65
<b>HX2</b>	Πλωτής κεφαλής	80	1	0.55	1011	1.94
<b>COOLER</b>	Πλωτής κεφαλής	80	1	0.55	3504	6.73
<b>DIST CONDENSER</b>	Πλωτής κεφαλής	1	1	0	2003	2.48
<b>DIST REBOILER</b>	Kettle	1.01	1.35	0	213	0.61
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ</b>						<b>14.42</b>

#### 5.4 ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΔΟΧΕΙΩΝ ΠΙΕΣΗΣ

Ως δοχείο πίεσης κοστολογείται, με βάση τους Timmerhaus και West [45], η μεταλλική κατασκευή των στηλών απορρόφησης, εκρόφησης και απόσταξης, τα δοχεία διαχωρισμού φάσεων και το εξωτερικό του αντιδραστήρα παραγωγής μεθανόλης. Όλες οι άνω λειτουργικές μονάδες έχουν κυλινδρικό σχήμα και γίνεται η παραδοχή ότι ένα δοχείο αποτελείται συνολικά από 3 τμήματα ένα κυλινδρικό και 2 ημισφαιρικά εκατέρωθεν του κυλινδρικού [45].

Το f.o.b κόστος ενός δοχείου πίεσης σε \$ δίνεται από τη σχέση 5.12 [45]:

$$C_p(@1990) = F_m F_P C_{P,PV}^0 \quad (5.12)$$

Όπου:

$F_P$ : Συντελεστής πίεσης, με βάση μονάδες psig

$F_m$ : Συντελεστής υλικού

$C_{P,PV}^0$ : Αρχικό κόστος δοχείου πίεσης σε \$ το 1990

Το αρχικό κόστος  $C_{P,PV}^0$  δίνεται από την εξίσωση 5.13 [45]:

$$C_{P,PV}^0(@1990) = 80W_{tot}^{0.66}, 800 \leq W_{tot} \leq 100000 \quad (5.13)$$

Όπου:

$W_{tot}$ : Συνολικό βάρος δοχείου πίεσης σε lb

Γίνεται επίσης η παραδοχή πως η εξίσωση 5.12 ισχύει και για δοχεία με συνολικό βάρος μεγαλύτερο των 100000 lb.

Το συνολικό βάρος  $W_{tot}$  σε lb με τη σειρά του υπολογίζεται από τη σχέση 5.14 [45]:

$$W_{tot} = W_{col} + W_{shell} \quad (5.14)$$

Όπου:

$W_{col}$ : Συνολικό βάρος κυλινδρικού τμήματος δοχείου πίεσης σε lb

$W_{shell}$ : Συνολικό βάρος ημισφαιρικού τμήματος δοχείου πίεσης σε lb

Το συνολικό βάρος του κυλινδρικού τμήματος  $W_{col}$  δίνεται από την εξίσωση 5.15 [45]:

$$W_{col} = \pi t_{col} D L d \quad (5.15)$$

Όπου:

$t_{col}$ : Πάχος τοιχώματος κυλινδρικού τμήματος σε inches

$D$ : Διάμετρος δοχείου σε ft

$L$ : Ύψος/Μήκος δοχείου σε ft

$d$ : Πυκνότητα υλικού κατασκευής σε lb/ft<sup>3</sup>

Αντίστοιχα, το συνολικό βάρος  $W_{shell}$  του εκάστοτε ημισφαιρικού τμήματος βρίσκεται από την εξίσωση 5.16 [45]:

$$W_{shell} = 2\pi t_{shell} r^2 d \quad (5.16)$$

Όπου:

$r$ : Ακτίνα δοχείου σε ft

$t_{shell}$ : Πάχος τοιχώματος ημισφαιρικού τμήματος σε inches

$d$ : Πυκνότητα υλικού κατασκευής σε lb/ft<sup>3</sup>

Το πάχος του τοιχώματος του κυλινδρικού τμήματος  $t_{col}$  υπολογίζεται από τη σχέση 5.17 [45]:

$$t_{col} = \frac{r P_g}{E S - 0.6 P_g} + C \quad (5.17)$$

Όπου:

$r$ : Ακτίνα δοχείου σε ft

$P_g$ : Μέγιστη επιτρεπόμενη εσωτερική πίεση σε psig

$S$ : Μέγιστη επιτρεπόμενη τάση λειτουργίας σε psi

$E$ : Κλάσμα αποδοτικότητας συγκόλλησης

$C$ : Επιπρόσθετο περιθώριο για διάβρωση σε inches

Αντίστοιχα, το πάχος του τοιχώματος του καθενός ημισφαιρικού τμήματος  $t_{shell}$  δίνεται από την εξίσωση 5.18 [45]:

$$t_{shell} = \frac{r P_g}{2E S - 0.2 P_g} + C \quad (5.18)$$

Όπου οι όροι της είναι οι αντίστοιχοι όροι της εξίσωσης 5.17.

Για όλα τα δοχεία διαχωρισμού των προς μελέτη διεργασιών, το κλάσμα αποδοτικότητας  $E$  ισούται με 0.85, το επιπρόσθετο περιθώριο διάβρωσης θεωρείται ίσο με 0.125 inches, ο συντελεστής υλικού  $F_m$  για SS304 είναι ίσος με 2 και η μέγιστη επιτρεπόμενη τάση λειτουργίας είναι 18700 psi [45] ενώ η πυκνότητα  $d$  του υλικού ισούται με 495.05 lb/ft<sup>3</sup> [46]. Ως τιμή της  $P_g$  θεωρείται η μέγιστη τιμή πίεσης που εμφανίζεται στο εκάστοτε δοχείο πίεσης και λαμβάνεται από την προσομοίωση του λογισμικού Aspen Plus. Εάν η τιμή του  $P_g$  ενός δοχείου ισούται με 1 bar, τότε οι υπολογισμοί γίνονται θεωρώντας το  $P_g$  ίσο με 1.01 bar.

#### 5.4.1 ΔΟΧΕΙΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

Οι διαστάσεις (ύψος και διάμετρος) των δοχείων διαχωρισμού λαμβάνονται από το λογισμικό Aspen Plus. Η τιμή του συντελεστή πίεσης  $F_p$  δίνεται από το βιβλίο των Peters και Timmerhaus [45].

Τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, η τιμή του συντελεστή  $F_p$  [45] και το κόστος των δοχείων διαχωρισμού των διεργασιών δέσμευσης CO<sub>2</sub> και παραγωγής μεθανόλης παρατίθενται στους πίνακες 34 και 35, αντιστοίχως.

Πίνακας 34: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, τιμή συντελεστή  $F_p$  και δοχείων διαχωρισμού μονάδας δέσμησης  $CO_2$

	CO2FLASH	WASHVES
H (m)	3.66	3.66
D (m)	2.59	6.10
P (bar)	1.01	1.01
$F_p$	1	1
$t_{col}$ (in)	0.125	0.126
$t_{shell}$ (in)	0.125	0.126
$W_{tot}$ (lb)	2830	10425
$W_{tot}$ (t)	1.3	4.7
Κόστος (Μ€)	0.062	0.148
<b>Συνολικό Κόστος (Μ€)</b>	<b>0.210</b>	

Πίνακας 35: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, τιμή συντελεστή  $F_p$  και κόστους δοχείων διαχωρισμού μονάδας παραγωγής μεθανόλης από  $CO_2$

	FLASH1	FLASH2	DIST CONDENSER DRUM
H (m)	4.42	5.79	6.71
D (m)	2.44	1.98	2.13
P (bar)	80	80	1.01
$F_p$	5.4	5.4	1
$t_{col}$ (in)	3.740	4.201	0.125
$t_{shell}$ (in)	1.867	2.062	0.125
$W_{tot}$ (lb)	71668	77689	3296
$W_{tot}$ (t)	32	35	1.5
Κόστος (Μ€)	2.85	2.29	0.07
<b>Συνολικό Κόστος (Μ€)</b>	<b>5.21</b>		

#### 5.4.2 ΣΤΗΛΕΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ/ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ

Τα δοχεία των στηλών απορρόφησης και εκρόφησης της μονάδας δέσμησης του  $CO_2$  διαστασιολογούνται και κοστολογούνται όπως και τα δοχεία διαχωρισμού, με τη διαφορά ότι περιέχουν και πληρωτικό υλικό [18,25]. Για τις παραπάνω υπομονάδες, γίνεται η παραδοχή ότι το πληρωτικό υλικό είναι κεραμικοί δακτύλιοι τύπου Raschig 1 in., των οποίων η τιμή το 2004 ήταν ίση με  $800 \text{ \$/m}^3$  [29]. Επίσης, θεωρείται πως το κλάσμα κενού χώρου των 2 στηλών ισούται με 0.3. Τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά και το κόστος των στηλών παρουσιάζονται στον 36 [45].

Πίνακας 36: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, τιμή συντελεστή  $F_p$  και κόστους στηλών απορρόφησης και εκρόφησης μονάδας δέσμησης  $CO_2$

	ABSORBER	STRIPPER
H (m)	34.14	20.73
D (m)	7.77	4.88
P (bar)	2.01	4.01
$F_p$	1	1
$t_{col}$ (in)	0.266	0.389
$t_{shell}$ (in)	0.195	0.257
$W_{tot}$ (lb)	114878	63336
$W_{tot}$ (t)	52	29
Κόστος στήλης (Μ€)	0.72	0.49
Κόστος πληρωτικού υλικού (Μ€)	1.50	0.36
Συνολικό Κόστος (Μ€)	3.07	

#### 5.4.3 ΣΤΗΛΗ ΠΡΟ-ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΑΕΡΙΩΝ

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, πριν τη δέσμηση του  $CO_2$  με το διάλυμα MEA, τα απαέρια από την καμινάδα του εργοστασίου παραγωγής τσιμέντου υπόκεινται σε προ-επεξεργασία, για να απομακρυνθούν τα  $SO_x$  και  $NO_x$  μέσω υλίου  $CaCO_3$  [48,49]. Στην διεργασία της προ-επεξεργασίας, γίνεται επίσης η παραδοχή ότι απομακρύνονται και τα ίχνη  $CO$  και  $NO_x$ . Η στήλη της προ-επεξεργασίας δεν έχει σχεδιαστεί με το λογισμικό Aspen Plus, ωστόσο αποτελεί μέρος της συνολικής τεchnο-οικονομικής ανάλυσης και ως εκ τούτου διαστασιολογείται και κοστολογείται. Η διαστασιολόγηση λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τη μεθοδολογία διαστασιολόγησης αποστακτικής στήλης [29]. Παρόλο που είναι στήλη απορρόφησης, δεν επιλέγεται η χρήση της σχέσης του Kremser, όπως συμβαίνει στις περισσότερες περιπτώσεις, λόγω του ότι η συνολική συγκέντρωση των ιχνών που απομακρύνονται δεν είναι πολύ μικρή, όπως παρουσιάστηκε παραπάνω στον πίνακα 6 (βλ υποενότητα 3.2.5).

Η διάμετρος  $D$  σε m της στήλης υπολογίζεται από την εξίσωση 5.19 [29]:

$$D = \sqrt{\frac{4}{\pi \lambda} A_{net}} \quad (5.19)$$

Όπου:

$A_{net}$ : Διαθέσιμη επιφάνεια θεωρητικού δίσκου για την κίνηση του αέριου ρεύματος σε  $m^2$

$\lambda$ : Κλάσμα επιφάνεια δίσκου που είναι διαθέσιμο στο αέριο ρεύμα



Η τιμή του  $\lambda$  λαμβάνεται ίση με 0.88. Ο όρος  $A_{net}$  υπολογίζεται από τη σχέση 5.20 [29]:

$$A_{net} = \frac{V'}{u_v \rho_v} \quad (5.20)$$

Όπου:

$\rho_v$ : Πυκνότητα αερίου ρεύματος σε  $\text{kg/m}^3$

$u_v$ : Ταχύτητα αερίου ρεύματος σε  $\text{m/s}$

Η ταχύτητα  $u_v$  με τη σειρά της υπολογίζεται από την εξίσωση 5.21 [29]:

$$u_v = \sqrt{(\rho_L - \rho_v) / \rho_v} \quad (5.21)$$

Όπου:

$\rho_v$ : Πυκνότητα αερίου ρεύματος σε  $\text{kg/m}^3$

$\rho_L$ : Πυκνότητα υγρού ρεύματος σε  $\text{kg/m}^3$

Η πυκνότητα του αερίου ρεύματος θεωρείται ίδια με την πυκνότητα του ρεύματος απαερίων που εισέρχεται στη μονάδα δέσμευσης και λαμβάνεται από το λογισμικό Aspen Plus, ενώ η πυκνότητα του υγρού ρεύματος θεωρείται ίση με την πυκνότητα του νερού ( $1000 \text{ kg/m}^3$ ). Επιπρόσθετα, γίνεται η παραδοχή ότι η μαζική ροή του αερίου και του υγρού ρεύματος σε μια δεδομένη θεωρητική βαθμίδα είναι ίδια σε όλες τις θεωρητικές βαθμίδες της στήλης.

Για τον υπολογισμό του ύψους  $H$  της στήλης σε  $\text{m}$ , χρησιμοποιείται η σχέση 5.22 [29]:

$$H = 1.2 (N - 1) TS \quad (5.22)$$

Όπου:

$TS$ : Tray spacing, απόσταση μεταξύ των δίσκων σε  $\text{m}$

$N$ : Πραγματικός αριθμός βαθμίδων

Ο πραγματικός αριθμός βαθμίδων  $N$  βρίσκεται από τη σχέση 5.23 [29]:

$$N = \frac{N_{\theta} - 1}{E_{\theta}} \quad (5.23)$$

Όπου:

$N_{\theta}$ : Αριθμός θεωρητικών βαθμίδων

$E_{\theta}$ : Απόδοση βαθμίδας

Επειδή η διάμετρος της στήλης είναι μεγαλύτερη από 1.5m, η απόσταση  $TS$  θεωρείται ίση με 0.61 m [29]. Ο αριθμός των θεωρητικών βαθμίδων ισούται με 6 και η απόδοση κάθε βαθμίδας με 0.6 [48]. Γίνεται επίσης η παραδοχή ότι η παραπάνω στήλη απορρόφησης είναι πύργος ψεκασμού (spray tower) [47], άρα δεν περιέχει πληρωτικό υλικό. Επιπρόσθετα, θεωρείται ότι υπάρχει πτώση πίεσης 0.01 bar κατά μήκος του πύργου. Τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά [29,45] και το κόστος της στήλης προ-επεξεργασίας παρατίθενται στον πίνακα 37.

Πίνακας 37: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, τιμή συντελεστή  $F_p$  και κόστος στήλης προ-επεξεργασίας απαερίων μονάδας δέσμησης  $CO_2$

<b>H (m)</b>	5.37
<b>D (m)</b>	8.18
<b>P (bar)</b>	1.01
<b><math>F_p</math></b>	1
<b><math>t_{col}</math> (in)</b>	0.126
<b><math>t_{shell}</math> (in)</b>	0.128
<b><math>W_{tot}</math> (lb)</b>	19690
<b><math>W_{tot}</math> (t)</b>	9
<b>Κόστος στήλης (Μ€)</b>	<b>0.225</b>

#### 5.4.4 ΑΠΟΣΤΑΚΤΙΚΗ ΣΤΗΛΗ

Η αποστακτική στήλη στο τέλος της μονάδας παραγωγής μεθανόλης από  $CO_2$  κοστολογείται όπως ένα δοχείο διαχωρισμού, με τη διαφορά ότι περιέχει και δίσκους απόσταξης στο εσωτερικό της. Το κόστος των διάτρητων δίσκων σε \$ υπολογίζεται από την εξίσωση 5.24 [29]:

$$C_p(@1979) = NT F_m C_{P,TR}^0 \quad (5.24)$$

Όπου:

$F_m$ : Συντελεστής υλικού

$C_{P,TR}^0$ : Αρχικό κόστος διάτρητου δίσκου σε \$ το 1979

NT: Πραγματικός αριθμός βαθμίδων/δίσκων

Το αρχικό κόστος δίσκου  $C_{P,TR}^0$  βρίσκεται από τη σχέση 5.25 [29]:

$$C_{P,TR}^0(@1979) = \exp(0.5705D) \max \left[ 1, \frac{2.25}{1.0414^{NT}} \right] \quad (5.25)$$

Όπου D: Διάμετρος στήλης/δίσκων και NT όπως στην εξίσωση 5.24

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πίνακα 38 που παρατίθεται παρακάτω, ο όρος  $2.25/1.0414^{NT}$  ισούται με 0.444, συνεπώς η 5.24 γίνεται:

$$C_{P,TR}^0(@1979) = \exp(0.5705D) \quad (5.26)$$

Ο συντελεστής υλικού  $F_m$ , για SS304, δίνεται από τη σχέση 5.27 [29]:

$$F_m = 1.189 + 0.0577D_{in} \quad (5.27)$$

Όπου  $D_{in}$ : Διάμετρος στήλης/δίσκων

Τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, η τιμή του παράγοντα  $F_m$  των δίσκων και  $F_p$  του δοχείου, μαζί με το κόστος της διάταξης παρουσιάζονται στον πίνακα 38 [29,45].

Πίνακας 38: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, τιμή συντελεστών  $F_m$ ,  $F_p$  και κόστος αποστακτικής στήλης παραγωγής μεθανόλης από  $CO_2$

<b>Απόσταση μεταξύ δίσκων (m)</b>	0.61
<b>Αριθμός πραγματικών βαθμίδων</b>	40
<b>H (m)</b>	28.04
<b>D (m)</b>	5.64
<b>P (bar)</b>	1.01
<b><math>F_p</math></b>	1
<b><math>t_{col}</math> (in)</b>	0.126
<b><math>t_{shell}</math> (in)</b>	0.126
<b><math>W_{tot}</math> (lb)</b>	33346
<b><math>W_{tot}</math> (t)</b>	15
<b>Είδος δίσκων</b>	Διάτρητοι
<b><math>F_{m, tray}</math></b>	1.51
<b>Κόστος στήλης (Μ€)</b>	0.32
<b>Κόστος δίσκων (Μ€)</b>	1.30
<b>Συνολικό Κόστος (Μ€)</b>	<b>1.62</b>

#### 5.4.5 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ

Ο αντιδραστήρας σύνθεσης μεθανόλης θεωρείται ως ένα αδιαβατικό δοχείο με τον καταλύτη εσωτερικά σε μορφή κλίνης σωματιδίων [28]. Ως εκ τούτου, κοστολογείται ως αντιδραστήρας σταθερής κλίνης σαν δοχείο πίεσης, με τον επιλεγμένο καταλύτη στο εσωτερικό του [43]. Ειδικότερα σχετικά με τον καταλύτη, το κόστος του είναι ίσο με 10 \$/kg [15]. Εκτός αυτού, γίνεται η παραδοχή πως έχει ενεργότητα ίση με 1, δε σχηματίζεται coke, δεν απενεργοποιείται λόγω πυροσυσσωμάτωσης λόγω της παρουσίας  $H_2O$  και αντικαθίσταται κάθε 2 χρόνια. Επιπρόσθετα, στο συνολικό κόστος του αντιδραστήρα, το κόστος του καταλύτη πολλαπλασιάζεται επί 2, ώστε να υπάρχει εύκαιρη μια ακόμα κλίνη για άμεση αντικατάσταση χωρίς να επηρεαστεί σημαντικά η παραγωγική διαδικασία, στο ενδεχόμενο μηχανικής βλάβης ή απρόβλεπτης υποβάθμισης στην ποιότητα του καταλύτη. Τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά, η τιμή του συντελεστή  $F_p$ , μαζί με το κόστος του δοχείου, της καταλυτικής κλίνης και του αντιδραστήρα συνολικά παρατίθενται στον πίνακα 39 [29,45].

Πίνακας 39: Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά και κόστος αντιδραστήρα παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub>

<b>H (m)</b>	6.5
<b>D (m)</b>	5
<b>P (bar)</b>	80
<b>F<sub>p</sub></b>	5
<b>t<sub>col</sub> (in)</b>	7.537
<b>t<sub>shell</sub> (in)</b>	3.696
<b>W<sub>tot</sub> (lb)</b>	470388
<b>W<sub>tot</sub> (t)</b>	212
<b>Όγκος αντιδραστήρα (m<sup>3</sup>)</b>	128
<b>Κλάσμα κενού χώρου</b>	0.35
<b>Είδος καταλύτη</b>	CuO/ZnO/AlO <sub>3</sub>
<b>Όγκος καταλύτη (m<sup>3</sup>)</b>	83
<b>Πυκνότητα καταλύτη (kg/m<sup>3</sup>)</b>	1940
<b>Βάρος καταλύτη (t)</b>	161
<b>Κόστος στήλης (Μ€)</b>	9.13
<b>Κόστος καταλύτη (Μ€)</b>	1.48
<b>Συνολικό Κόστος (Μ€)</b>	<b>12.09</b>

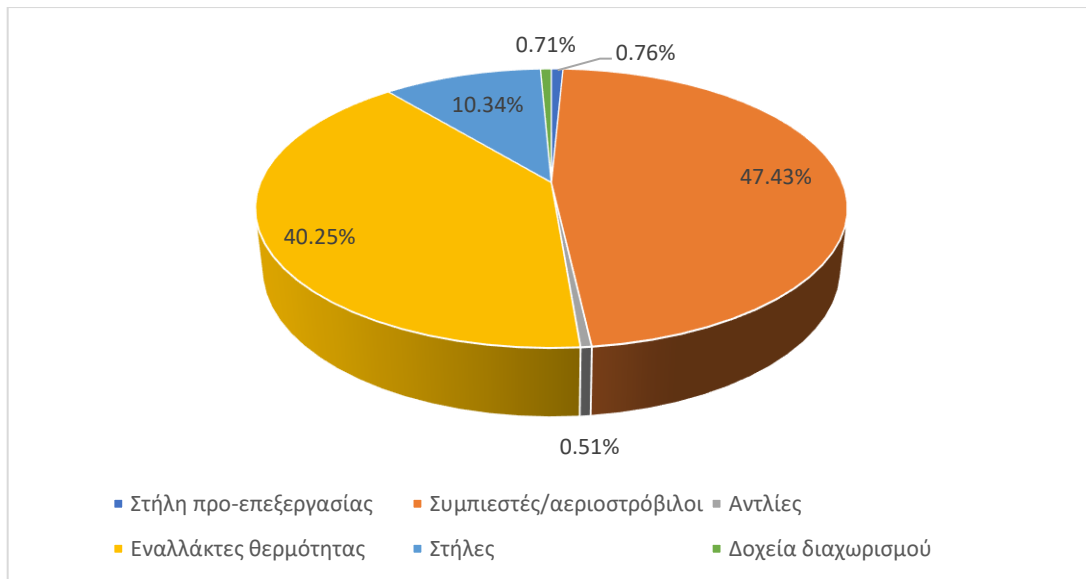
## 5.5 ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ ΜΟΝΑΔΑΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO<sub>2</sub>

Το συνολικό κόστος του βασικού εξοπλισμού της μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub>, χωρίς τις απαραίτητες διατάξεις για συμπίεση και αποθήκευση, παρουσιάζεται στον πίνακα 40.

Πίνακας 40: Κόστος εξοπλισμού μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub>

<b>Εξοπλισμός</b>	<b>Κόστος f.o.b (Μ€)</b>
Στήλη προ-επεξεργασίας	0.23
Συμπιεστές/αεριοστροβίλοι	14.07
Αντλίες	0.15
Εναλλάκτες θερμότητας	11.94
Στήλες απορρόφησης και εκρόφησης	3.07
Δοχεία διαχωρισμού	0.21
<b>Συνολικό κόστος (Μ€)</b>	<b>29.67</b>

Στο Σχήμα 9 παρουσιάζεται η % συμβολή του κάθε είδους μηχανολογικού εξοπλισμού στο συνολικό f.o.b κόστος της παραπάνω μονάδας.



Σχήμα 9: Συμβολή στο συνολικό f.o.b κόστος εξοπλισμού της μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub> ανάλογα με το είδος διάταξης

Από το παραπάνω σχήμα παρατηρείται ότι τη μεγαλύτερη συμβολή στο κόστος του μηχανολογικού εξοπλισμού έχουν οι συμπιεστές/αεριοστρόβιλοι και οι εναλλάκτες θερμότητας, με πρωτοστάτες τη διάταξη του συμπιεστή BLOWER (10.92 Μ€) και του εναλλάκτη θερμότητας HX (6.03 Μ€).

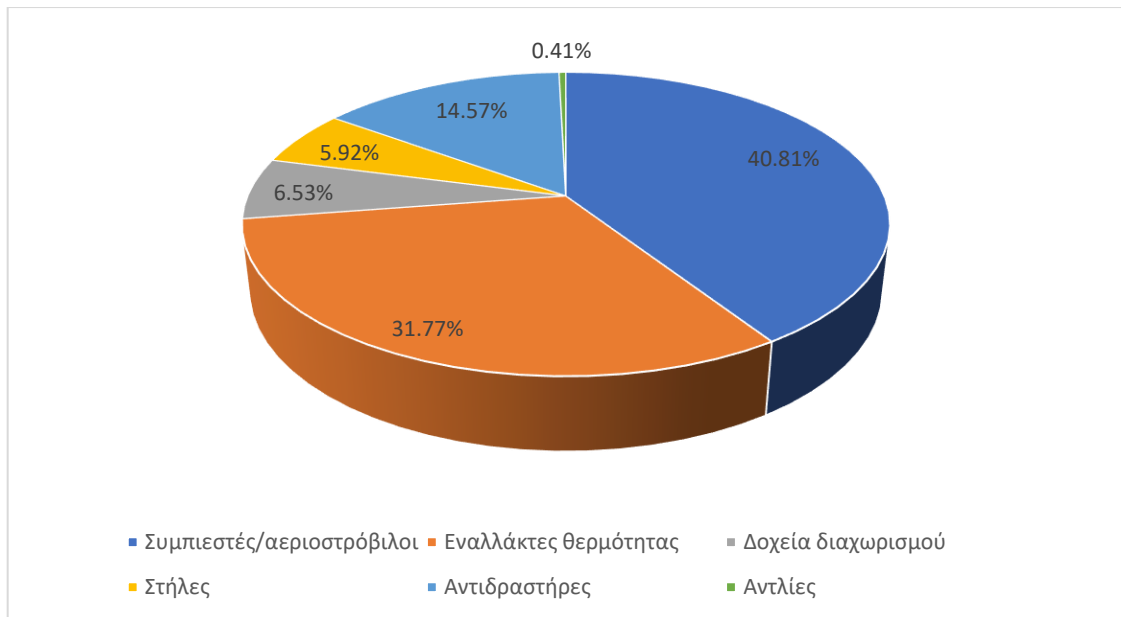
## 5.6 ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ ΣΥΝΟΛΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ CO<sub>2</sub>

Το συνολικό f.o.b κόστος του βασικού εξοπλισμού της συνολικής μονάδας προκύπτει από το άθροισμα του κόστους των διατάξεων των επιμέρους μονάδων και παρατίθεται στον πίνακα 41.

Αντίστοιχα, στο σχήμα 10 δίνεται η % συμβολή του κάθε είδους μηχανολογικού εξοπλισμού στο συνολικό κόστος της συνολικής μονάδας.

Πίνακας 41: Κόστος εξοπλισμού συνολικής μονάδας

Εξοπλισμός	Κόστος f.o.b (Μ€)
Συμπιεστές/αεριοστρόβιλοι	33.86
Εναλλάκτες θερμότητας	26.36
Δοχεία διαχωρισμού	5.41
Στήλες	4.91
Αντιδραστήρες	12.09
Αντλίες	0.34
<b>Συνολικό κόστος (Μ€)</b>	<b>82.97</b>



Σχήμα 10: Συμβολή στο συνολικό f.o.b κόστος εξοπλισμού της συνολικής μονάδας ανάλογα με το είδος διάταξης

Παρατηρείται ότι το f.o.b κόστος εξοπλισμού υπερδιπλασιάζεται όταν προστίθεται η μονάδα παραγωγής μεθανόλης. Από το σχήμα 10 φαίνεται ότι, ομοίως με τη μονάδα δέσμευσης CO<sub>2</sub>, τη μεγαλύτερη συμβολή στο κόστος του μηχανολογικού εξοπλισμού έχουν οι συμπιεστές/αεριοστροβίλοι και οι εναλλάκτες θερμότητας. Από τις 2 προαναφερθείσες κατηγορίες, το μεγαλύτερο κόστος έχουν οι διατάξεις των συμπιεστών BLOWER της μονάδας δέσμευσης (10.92 M€) και CO<sub>2</sub>COMP (12.15 M€), H<sub>2</sub>COMP (7.63 M€) της μονάδας παραγωγής μεθανόλης, ενώ όσον αφορά στους εναλλάκτες θερμότητας, οι ακριβότερες διατάξεις είναι του εναλλάκτη HX της μονάδας δέσμευσης (6.03 M€) και του ψύκτη COOLER της μονάδας παραγωγής μεθανόλης (6.73 M€). Ακόμα, σε ποσοστό 15% συμβάλλει και η αγορά του αντιδραστήρα (12.09 M€).

## 6. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΠΑΓΙΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΚΑΙ ΚΟΣΤΟΥΣ

### ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Σε αυτήν την ενότητα, βάσει της βιβλιογραφίας, υπολογίζεται το συνολικό κόστος της πάγιας επένδυσης και το συνολικό κόστος παραγωγής της μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub> και της συνολικής μονάδας και αξιοποίησης.

#### 6.1 ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΠΑΓΙΟ ΚΟΣΤΟΣ

Εφόσον έχει υπολογιστεί το συνολικό f.o.b του βασικού μηχανολογικού εξοπλισμού ή αλλιώς Total equipment cost (TEC), βάσει της τιμής του γίνεται ο υπολογισμός της συνολικής πάγιας επένδυσης ή συνολικού πάγιου κόστους (Capital Expenditure ή CAPEX) των μονάδων δέσμευσης CO<sub>2</sub> και της συνολικής μονάδας δέσμευσης και αξιοποίησης, σύμφωνα με τη μέθοδο των Peters και Timmerhaus [29], όπου τα επιμέρους στοιχεία της πάγιας επένδυσης υπολογίζονται προσεγγιστικά βάσει ποσοστών επί του συνολικού κόστους εξοπλισμού.

##### 6.1.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΟΣΤΟΥΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΠΛΗΡΩΣΗΣ ΣΤΗΛΩΝ ΜΟΝΑΔΑΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO<sub>2</sub>

Στο συνολικό κόστος πάγιας επένδυσης συμπεριλαμβάνεται επίσης το αρχικό κόστος πλήρωσης λόγω της ύπαρξης ανακυκλοφορίας των στηλών προ-επεξεργασίας απαερίων [48], απορρόφησης και εκρόφησης, μέχρι να επέλθει μόνιμη κατάσταση στη μονάδα.

Οι στήλες απορρόφησης και εκρόφησης γεμίζονται με διαλύτη MEA. Με την προαναφερθείσα θεώρηση κυλινδρικού σχήματος κατά τη διαστασιολόγηση και τιμή του κλάσματος κενού χώρου, υπολογίζεται ο συνολικός όγκος πλήρωσης του διαλύτη που απαιτείται, ο οποίος είναι ίσος με το άθροισμα του κενού όγκου των στηλών απορρόφησης και εκρόφησης. Στη συνέχεια, με βάση την τιμή του διαλύτη που ισούται με 1450 €/t διαλύτη [30] και την πυκνότητά του, η οποία είναι ίση με 1039.6 kg/m<sup>3</sup>, βρίσκεται το συνολικό κόστος πλήρωσης των 2 παραπάνω στηλών.

Όσον αφορά στη στήλη προ-επεξεργασίας, ο απαιτούμενος όγκος πλήρωσης από την ιλύ CaCO<sub>3</sub> δίνεται όπως στην προηγούμενη περίπτωση και γεμίζεται με απιονισμένο νερό (process water), που κοστίζει 1 \$/m<sup>3</sup> [29]. Η ποσότητα CaCO<sub>3</sub> που χρειάζεται βρίσκεται από το λόγο CaCO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O βάσει της παραπάνω ποσότητας H<sub>2</sub>O, ο οποίος ισούται με 0.0001 t CaCO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O. Η μέθοδος υπολογισμού του λόγου αυτού περιγράφεται αναλυτικά στην ενότητα υπολογισμού του κόστους των πρώτων υλών. Εκτός αυτού, το κόστος του CaCO<sub>3</sub> θεωρείται ίσο με 395 \$/t CaCO<sub>3</sub> [49].

Το κόστος πλήρωσης των στηλών απορρόφησης, εκρόφησης και προ-επεξεργασίας παρουσιάζεται στον πίνακα 42.

Πίνακας 42: Κόστος αρχικής πλήρωσης στηλών προ-επεξεργασίας και μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub>

	Κενός όγκος (m <sup>3</sup> )	Κόστος αρχικής πλήρωσης (Μ€)
Στήλες μονάδας δέσμευσης CO <sub>2</sub>	602	0.908
Πύργος προ-επεξεργασίας	282	0.0002

### 6.1.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΠΑΓΙΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ

Το κόστος της συνολικής πάγιας επένδυσης της μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub> χωρίς συμπίεση και αποθήκευση, καθώς και της συνολικής μονάδας παρατίθενται στους πίνακες 43 και 44 αντιστοίχως. Σημειώνεται η παραδοχή ότι, επειδή δεν έχουν συμπεριληφθεί δεξαμενές αποθήκευσης των διαφόρων χημικών ουσιών κατά την κοστολόγηση του μηχανολογικού εξοπλισμού, το κόστος των παραπάνω διατάξεων είναι ίσο με ένα ποσοστό της τάξης του 30% του συνολικού κόστους εξοπλισμού της εκάστοτε μονάδας. Επιπρόσθετα, επειδή εξετάζεται το ενδεχόμενο της κατασκευής του εργοστασίου που περιγράφεται από τις παρούσες διεργασίες στο χώρο μιας ήδη υπάρχουσας τσιμεντοβιομηχανίας, θεωρείται πως δεν υπάρχουν έξοδα για την αγορά οικοπέδου για τον απαραίτητο χώρο. Εκτός αυτού, στο συνολικό κόστος της πάγιας επένδυσης συμπεριλαμβάνεται και το κεφάλαιο κίνησης, που θεωρείται ότι ισούται με ποσοστό 10% της πάγιας επένδυσης κεφαλαίου ή Fixed Capital Investment (FCI).

Επειδή τα απρόβλεπτα κόστη βρίσκονται βάσει της τιμής του FCI και ίσα με 10% της τιμής του, το FCI βρίσκεται από την εξίσωση 6.1 [29]:

$$FCI = \frac{(DC+IC')}{0.9} \quad (6.1)$$

Όπου:

DC: Συνολικό άμεσο κόστος

IC': Συνολικό έμμεσο κόστος πλην των απρόβλεπτων

Βάσει των πινάκων 43 και 44, η συνολική πάγια επένδυση της συνολικής μονάδας δέσμευσης και αξιοποίησης ανέρχεται στα 390.33 Μ€, σημαντικά υψηλότερη από την τιμή των 43.7 Μ€ που αναφέρεται στη βιβλιογραφία για πανομοιότυπη μονάδα που έχει σχεδιαστεί [14], ωστόσο, η μονάδα παραγωγής μεθανόλης χωρίς τη μονάδα δέσμευσης εμφανίζει CAPEX ίσο με 244.38 Μ€, το οποίο βρίσκεται μέσα στο εύρος των 220 Μ€ [13] έως 465.52 Μ€ [15] για παρόμοιες διεργασίες παραγωγής μεθανόλης.



Πίνακας 43: Συνολικό πάγιο κόστος επένδυσης μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub>

Στοιχείο	Υπολογισμός	Κόστος (Μ€)
<b>ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΜΕΣΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ</b>		
Κόστος αγοράς εξοπλισμού (TEC)	100% του TEC	29.67
Εγκατάσταση εξοπλισμού	40% του TEC	11.87
Αυτόματος έλεγχος και όργανα	20% του TEC	5.93
Σύστημα αντλιών	50% του TEC	14.83
Ηλεκτρολογικός εξοπλισμός	10% του TEC	2.97
Κτίρια	20% του TEC	5.93
Βελτίωση οικοπέδου και εγκατάσταση βοηθητικών παροχών	50% του TEC	14.83
Αποθήκευση	30% του TEC	8.90
Οικόπεδο	0% του TEC	0
<b>Συνολικό άμεσο κόστος (DC)</b>		<b>94.94</b>
<b>ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΕΜΜΕΣΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ</b>		
Μελέτη και επίβλεψη	15% του DC	14.24
Αμοιβή εργολάβου και έξοδα ανεγέρσεως	10% του DC	9.49
Απρόβλεπτα	10% του FCI	13.19
<b>Συνολικό έμμεσο κόστος (IC)</b>		<b>36.92</b>
<b>Πάγια επένδυση κεφαλαίου (FCI)</b>	DC+IC	<b>131.86</b>
Κεφάλαιο κίνησης	10% του FCI	13.19
Αρχικό κόστος διαλύτη MEA		0.91
Αρχικό κόστος ιλύος CaCO <sub>3</sub>		0.0002
<b>Συνολική πάγια επένδυση (CAPEX)</b>		<b>145.95</b>

Πίνακας 44: Συνολικό πάγιο κόστος επένδυσης ολικής μονάδας

Στοιχείο	Υπολογισμός	Κόστος (Μ€)
<b>ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΜΕΣΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ</b>		
Κόστος αγοράς εξοπλισμού (TEC)	100% του TEC	82.97
Εγκατάσταση εξοπλισμού	40% του TEC	33.19
Αυτόματος έλεγχος και όργανα	20% του TEC	16.59
Σύστημα αντλιών	50% του TEC	41.49
Ηλεκτρολογικός εξοπλισμός	10% του TEC	8.30
Κτίρια	20% του TEC	16.59
Βελτίωση οικοπέδου και εγκατάσταση βοηθητικών παροχών	50% του TEC	41.49
Αποθήκευση	30% του TEC	24.89
Οικόπεδο	0% του TEC	0
<b>Συνολικό άμεσο κόστος (DC)</b>		<b>265.52</b>
<b>ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΕΜΜΕΣΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ</b>		
Μελέτη και επίβλεψη	15% του DC	39.83
Αμοιβή εργολάβου και έξοδα ανεγέρσεως	10% του DC	13.28
Απρόβλεπτα	10% του FCI	35.40
<b>Συνολικό έμμεσο κόστος (IC)</b>		<b>88.51</b>
<b>Πάγια επένδυση κεφαλαίου (FCI)</b>	DC+IC	<b>354.02</b>
Κεφάλαιο κίνησης	10% του FCI	35.40
Αρχικό κόστος διαλύτη MEA		0.91
Αρχικό κόστος ιλύος CaCO <sub>3</sub>		0.0002
<b>Συνολική πάγια επένδυση (CAPEX)</b>		<b>390.33</b>

## 6.2 ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζεται ο υπολογισμός του συνολικού κόστους παραγωγής ή συνολικού κόστους προϊόντος (Total Product Cost, TPC) σε Μ€/γ, σε €/t δεσμευθέντος CO<sub>2</sub>, σε €/t ισοδύναμου αποφευχθέντος CO<sub>2</sub>, καθώς και σε €/t παραγόμενης μεθανόλης για τη συνολική μονάδα. Το παραπάνω ζητούμενο επιτυγχάνεται μέσω αρχικά της εύρεσης της επεξεργασίας των αποβλήτων, του κόστους των πρώτων υλών, της άμεσης εργασίας, των βοηθητικών παροχών και της απόσβεσης του μηχανολογικού εξοπλισμού. Το κόστος των υπόλοιπων στοιχείων του TPC δίνεται προσεγγιστικά με βάση συγκεκριμένα ποσοστά επί των προαναφερθέντων κατηγοριών κόστους και του FCI [29]. Υπολογίζονται επίσης οι εκπομπές CO<sub>2</sub> της μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub> χωρίς συμπίεση και αποθήκευση και της συνολικής

μονάδας, συμπεριλαμβανομένων και των εκπομπών που προέρχονται από την παραγωγή ατμού και ηλεκτρισμού.

### 6.2.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΟΣΤΟΥΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Προς επεξεργασία αποβλήτων πηγαίνουν τα υγρά ρεύματα εξόδου TREATEDW της μονάδας δέσμησης CO<sub>2</sub> και το H<sub>2</sub>O της μονάδας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub>. Λόγω της μικρής περιεκτικότητας των παραπάνω ρευμάτων σε οργανικές ουσίες, θεωρείται ότι υπόκεινται σε πρωτογενή επεξεργασία νερού, το κόστος της οποίας είναι ίσο με 0.041 \$/m<sup>3</sup> [29]. Το κόστος επεξεργασίας των ρευμάτων αυτών παρουσιάζεται στον πίνακα 45.

Πίνακας 45: Κόστος επεξεργασίας αποβλήτων μονάδων

Μονάδα	Ρεύμα	Ογκομετρική παροχή (m <sup>3</sup> /γ)	Κόστος (Μ€)
Δέσμησης CO <sub>2</sub>	TREATEDW	3213	0.0001
Παραγωγής μεθανόλης	H <sub>2</sub> O	275506	0.0104

### 6.2.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΟΣΤΟΥΣ ΑΜΕΣΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Το κόστος άμεσης εργασίας C<sub>OL</sub> σε € υπολογίζεται με βάση την εξίσωση 6.2 [50] :

$$C_W = N_{Op} C_{sal} \quad (6.2)$$

Όπου:

C<sub>w</sub>: Ετήσια έξοδα για μισθοδοσία εργαζομένων σε €

C<sub>sal</sub>: Ετήσιο μισθολογικό κόστος εργαζομένου σε €

N<sub>op</sub>: Αριθμός εργαζομένων

Για να βρεθεί το κόστος άμεσης εργασίας C<sub>OL</sub>, τα έξοδα C<sub>w</sub> πολλαπλασιάζονται επί 2, ώστε να ληφθούν υπόψιν τα διάφορα έξοδα απασχόλησης των εργαζομένων πέραν του μισθού τους (έξοδα σίτισης, μεταφοράς κλπ).

Το ετήσιο μισθολογικό κόστος ενός εργαζομένου θεωρείται ίσο με 25256 €/γ [51].

Ο αριθμός εργαζομένων υπολογίζεται από τη σχέση 6.3 [50]:

$$N_{Op} = f N_{OL} \quad (6.3)$$

Όπου:

N<sub>OL</sub>: Αριθμός εργαζομένων ανά βάρδια

f: Αριθμός συνολικών βαρδιών ανά χρόνο προς αριθμό βαρδιών ανά εργαζόμενο

Ο συντελεστής f υπολογίζεται με τις εξής θεωρήσεις:

1. Ένας εργαζόμενος απασχολείται εβδομαδιαία για 5 βάρδιες των 8 ωρών, για 49 εβδομάδες το χρόνο (θεωρείται ότι έχει ετήσια άδεια 3 εβδομάδων). Συνεπώς, απασχολείται για 245 βάρδιες το χρόνο.
2. Το εργοστάσιο βρίσκεται σε λειτουργία 365 μέρες το χρόνο, συμπεριλαμβανομένων πιθανών διακοπών και εργασιών συντήρησης. Γίνεται επίσης η θεώρηση ότι κάθε μέρα έχει 3 βάρδιες των 8 ωρών. Άρα, ένας χρόνος αποτελείται από 1095 βάρδιες.

Βάσει των παραπάνω θεωρήσεων, η τιμή του συντελεστή  $f$  ισούται προσεγγιστικά με  $1095/245=4.5$ .

Ο αριθμός εργαζομένων ανά βάρδια  $N_{OL}$  με τη σειρά του βρίσκεται από την εξίσωση 6.4 [50]:

$$N_{OL} = \sqrt{6.29 + 31.7 P^2 + 0.23 N_{np}} \quad (6.4)$$

Όπου:

$P$ : Αριθμός σταδίων της μονάδας που διαχειρίζονται στερεές ουσίες

$N_{np}$ : Αριθμός σταδίων μονάδας που δεν υφίσταται διαχείριση στερεών ουσιών (συμπιέσεις, θερμάνσεις, ψύξεις, αναμίξεις, διαχωρισμοί και αντιδράσεις), αγνοώντας την παρουσία αντλιών και δοχείων.

Τα κόστη άμεσης εργασίας των μονάδων δέσμευσης  $CO_2$  χωρίς συμπίεση και αποθήκευση και της συνολικής μονάδας παρατίθενται στον πίνακα 46. Επισημαίνεται ότι στις διεργασίες δεν υπάρχουν στάδια διαχείρισης στερεών ( $P=0$ ) και πως η ευρεθείσα τιμή του  $N_{OL}$  στρογγυλοποιείται στον μεγαλύτερο ακέραιο (δεν υπάρχουν συμβάσεις ημι-απασχόλησης).

Πίνακας 46: Κόστος άμεσης εργασίας μονάδων

Μονάδα	$N_{np}$	$N_{OL}$	Κόστος (Μ€)
Δέσμευσης $CO_2$	7	3	0.682
Συνολική	15	4	0.909

### 6.2.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΟΣΤΟΥΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

Οι πρώτες ύλες που απαιτούνται είναι η ΜΕΑ αναπλήρωσης, το  $H_2$  για τη σύνθεση μεθανόλης και η ιλύς  $CaCO_3$  για την προ-επεξεργασία των απαερίων.

Οι ποσότητες των  $H_2$  και ΜΕΑ που χρειάζονται λαμβάνονται από τις προσομοιώσεις του λογισμικού Aspen Plus. Η απαιτούμενη ποσότητα  $CaCO_3$  υπολογίζεται βάσει των λόγων  $Ca/S$  και  $L/G$ , οι τιμές των οποίων θεωρούνται ίσες με  $1.02 \text{ mol Ca}$  στην ιλύ/ $\text{mol S}$  στα απαέρια και  $5 \text{ L ιλύος/ Nm}^3$  απαερίων [47]. Μέσω των παραπάνω 2 λόγων, θεωρώντας τη μοριακή μάζα

του CaCO<sub>3</sub> ίση 100 kg/kmol, διαιρείται η απαιτούμενη ποσότητα CaCO<sub>3</sub> σε t/h με την απαιτούμενη ογκομετρική παροχή νερού σε m<sup>3</sup>/h και βρίσκεται ο λόγος CaCO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O της ροής ιλύος που εισέρχεται στη στήλη προ-επεξεργασίας, η οποία έχει αναφερθεί προηγουμένως στον υπολογισμό της συνολικής πάγιας επένδυσης. Το κόστος του νερού που απαιτείται για την ιλύ υπολογίζεται στο κόστος του απαιτούμενου νερού διεργασίας, που περιγράφεται αναλυτικά στην ενότητα υπολογισμού του κόστους των βοηθητικών παροχών.

Η τιμή της ΜΕΑ θεωρείται ίση με την τιμή του διαλύματος ΜΕΑ που χρησιμοποιείται στην αρχική πλήρωση, η οποία, όπως έχει προαναφερθεί κατά τον υπολογισμό της συνολικής πάγιας επένδυσης, λαμβάνεται ίση με 1450 €/t διαλύτη [30]. Η τιμή του CaCO<sub>3</sub> θεωρείται ίση με 395 \$/t CaCO<sub>3</sub> [49]. Επιλέγεται επίσης η αγορά πράσινου υδρογόνου για τη μέγιστη δυνατή μείωση του αποτυπώματος άνθρακα της συνολικής μονάδας, που γίνεται η παραδοχή ότι κοστίζει 6 \$/kg [52,53,54].

Οι ποσότητες και τα κόστη των πρώτων υλών των μονάδων παρουσιάζονται στον πίνακα 47.

Πίνακας 47: Κόστος πρώτων υλών μονάδων

Είδος	Μαζική ροή (t/y)	Κόστος (Μ€)
ΜΕΑ	880	1.28
CaCO <sub>3</sub>	1008	0.37
H <sub>2</sub>	86106	475.30

#### 6.2.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΟΣΤΟΥΣ ΒΟΗΘΗΤΙΚΩΝ ΠΑΡΟΧΩΝ

Οι βοηθητικές παροχές των μονάδων της παρούσας εργασίας αποτελούνται από τον καταναλισκόμενο ηλεκτρισμό, νερό διεργασίας, νερό ψύξης, ελαφρώς ψυγμένο νερό και τον ατμό. Στη συνέχεια αναλύεται η μέθοδος υπολογισμού της καθεμίας από τις προαναφερθείσες παροχές.

#### 6.2.5 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΟΣΤΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΥ

Το ετήσιο κόστος του ηλεκτρισμού υπολογίζεται από την κατανάλωση ηλεκτρισμού των συμπιεστών και των αντλιών των μονάδων. Η κατανάλωση ηλεκτρισμού των υπόλοιπων διατάξεων θεωρείται αμελητέα και ως εκ τούτου δε λαμβάνεται υπόψη στους υπολογισμούς. Η τιμή του ηλεκτρισμού ορίζεται στην τιμή των 51.1 €/MWh, η οποία προκύπτει από τον μέσο όρο της τιμής του ηλεκτρισμού της Ευρωπαϊκής Ένωσης για μη-οικιακή χρήση τα έτη 2019-2021, για ετήσια κατανάλωση άνω των 150 GWh (Band IG) [55]. Στους πίνακα 48 παρουσιάζεται η ετήσια κατανάλωση ηλεκτρισμού ανά διάταξη και αντίστοιχο κόστος του ηλεκτρισμού της μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub> και της μονάδας σύνθεσης μεθανόλης από CO<sub>2</sub>.

Πίνακας 48: Ηλεκτρικές καταναλώσεις και κόστος ηλεκτρισμού μονάδων

Μονάδα	Διάταξη	Κατανάλωση ηλεκτρισμού (MWh/y)	Κόστος (Μ€/y)
Δέσμησης CO <sub>2</sub>	BLOWER	76432	3.90
	PUMP1	860	0.044
	PUMP2	4.5	0.0002
	PUMP3	436	0.022
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΜΟΝΑΔΑΣ</b>			<b>3.97</b>
Παραγωγής μεθανόλης	CO2COMP	85027	4.34
	H2COMP	53421.	2.73
	RECCOMP	48	0.002
	HXPUMP	2788	0.142
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΜΟΝΑΔΑΣ</b>			<b>7.21</b>

#### 6.2.6 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΟΣΤΟΥΣ ΝΕΡΟΥ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η ύπαρξη απιονισμένου νερού ή αλλιώς νερού διεργασίας είναι αναγκαία μόνο στη μονάδα δέσμησης CO<sub>2</sub>, για την έκπλυση του αέριου ρεύματος που εξέρχεται από την κορυφή της στήλης απορρόφησης και την αναπλήρωση του νερού στην ιλύ CaCO<sub>3</sub>. Επειδή η υπομονάδα της προ-επεξεργασίας περιέχει ανακύκλωση ενός μέρους του νερού του προϊόντος της [48], θεωρείται ότι το αναπληρωτέο νερό διεργασίας ισούται με το 5% του συνολικού H<sub>2</sub>O που χρειάζεται στην ιλύ. Η κατανάλωση νερού διεργασίας και το κόστος του στη μονάδα δέσμησης CO<sub>2</sub> παρατίθεται στον πίνακα 49. Η τιμή του νερού διεργασίας λαμβάνεται ίση με 1 €/m<sup>3</sup> [29].

Πίνακας 49: Κατανάλωση και κόστος νερού διεργασίας μονάδας δέσμησης CO<sub>2</sub>

Ρεύμα	Ογκομετρική ροή (m <sup>3</sup> /y)	Κόστος (Μ€/y)
WASH	14453	0.01
PRE-TREATMENT	10049040	0.46
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ</b>		<b>0.47</b>

#### 6.2.7 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΟΣΤΟΥΣ ΝΕΡΟΥ ΨΥΞΗΣ ΚΑΙ ΕΛΑΦΡΩΣ ΨΥΓΜΕΝΟΥ ΝΕΡΟΥ

Η μαζική παροχή νερού ψύξης ή ελαφρώς ψυγμένου νερού  $\dot{m}_W$  σε kg/s που χρειάζεται ένας ψύκτης βρίσκεται από τη σχέση 6.5 [44]:

$$\dot{m}_W = \frac{Q}{c_{p,w}\Delta T} \quad (6.5)$$

Όπου:

Q: Ψυκτική απαίτηση ψύκτη σε kW

$C_{p,w}$ : Ειδική θερμοχωρητικότητα νερού σε kJ/kg K

$\Delta T$ : Θερμοκρασιακή διαφορά εισόδου και εξόδου νερού σε K

Για την ειδική θερμοχωρητικότητα, γίνεται η παραδοχή ότι παραμένει σταθερή κατά τη μεταβολή θερμοκρασίας του νερού και λαμβάνεται ίση με 4.18 kJ/kg K. Για νερό ψύξης υπενθυμίζεται ότι η θερμοκρασία εισόδου και εξόδου του ισούται με 16 °C και 36 °C, ενώ για ελαφρώς ψυγμένο νερό 5 °C και 20 °C αντιστοίχως. Για τον υπολογισμό της ετήσιας παροχής του εκάστοτε είδους ψυκτικού νερού, η πυκνότητά του θεωρείται είναι ίση με 1000 kg/m<sup>3</sup>. Σημειώνεται επίσης πως η απαιτούμενη ροή μάζας του νερού του ολικού συμπυκνωτή της αποστακτικής στήλης της μονάδας παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub> βρίσκεται μέσω του λογισμικού Aspen Plus. Οι απαραίτητες χαρακτηριστικές παράμετροι των ψυκτών και το κόστος του κάθε είδους νερού για τις διεργασίες δέσμευσης CO<sub>2</sub> και παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub> δίνονται στον πίνακα 50. Η τιμή του νερού ψύξης ισούται με 0.0148 \$/m<sup>3</sup> και του ελαφρώς ψυγμένου, θεωρώντας σταθερή την πυκνότητα του νερού, σε 0.185 \$/m<sup>3</sup> [29].

Πίνακας 50: Παράμετροι και κόστος νερών κάλυψης ψυκτικών αναγκών των μονάδων

Μονάδα	Δέσμευσης CO <sub>2</sub>		Παραγωγής μεθανόλης	
Είδος νερού	Ψύξης	Ελαφρώς ψυγμένο	Ελαφρώς ψυγμένο	Ελαφρώς ψυγμένο
Εναλλάκτης	COOLER	COND	COOLER	TOTAL CONDENSER
Ψυκτική απαίτηση (kW)	87885	17293	37373	61651
Ογκομετρική παροχή (m <sup>3</sup> /y)	30276240	5957469	17166437	28254594
Κόστος (Μ€)	<b>0.41</b>	<b>1.01</b>	2.83	4.65
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ (Μονάδα μεθανόλης) (Μ€/y)</b>			<b>7.48</b>	

### 6.2.8 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΟΣΤΟΥΣ ΑΤΜΟΥ

Ο ατμός  $\dot{m}_s$  που παρέχεται στους αναβραστήρες των στηλών εκρόφησης και απόσταξης, σε kg/s, με την παραδοχή ότι δεν υπάρχουν απώλειες θερμότητας υπολογίζεται από την εξίσωση 6.6 [44]:

$$\dot{m}_s = \frac{Q}{\Delta H_s} \quad (6.6)$$

Όπου:

Q: Ροή θερμότητας αναβραστήρα σε kW

$\Delta H_s$ : Ειδική ενθαλπία συμπύκνωσης ατμού θέρμανσης σε kJ/kg

Στις διεργασίες χρησιμοποιούνται δύο είδη ατμού: (i) ατμός μεσαίας πίεσης σε θερμοκρασία 175 °C για την παροχή θερμότητας στον αναβραστήρα της μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub> και (ii) ατμός χαμηλής πίεσης, θερμοκρασίας 125 °C για τη θέρμανση που λαμβάνει χώρα στον αναβραστήρα της αποστακτικής στήλης της μονάδας παραγωγής μεθανόλης. Για την παραγωγή των παραπάνω ειδών ατμού, ο βαθμός απόδοσης του ατμολέβητα ισούται με 0.9. Οι τιμές ΔH<sub>s</sub> για τα παραπάνω είδη ατμού ισούνται με 2031.7 kJ/kg στους 175 °C και με 2188 kJ/kg στους 125 °C [56].

Το κόστος του ατμού μεσαίας πίεσης C<sub>G</sub> σε \$/Klb ατμού υπολογίζεται από την εξίσωση 6.7 [57]:

$$C_G = 1.3 \frac{a_F(H_S - h_W)}{1000} / n_B \quad (6.7)$$

Όπου:

a<sub>F</sub>: Κόστος καυσίμου παραγωγής ατμού, σε \$/MMBtu

H<sub>S</sub>: Ενθαλπία παραγόμενου ατμού, σε Btu/lb

h<sub>w</sub>: Ενθαλπία νερού τροφοδοσίας ατμολέβητα, σε Btu/lb

n<sub>B</sub>: Απόδοση ατμολέβητα

Ως καύσιμο για παραγωγή ατμού επιλέγεται το φυσικό αέριο, του οποίου η τιμή υπολογίζεται από το μέσο όρο τιμής μη-οικιακής κατανάλωσης, ύψους 10<sup>6</sup> έως 40<sup>6</sup> GJ ετησίως (Band I5), της Ευρωπαϊκής Ένωσης των ετών 2019, 2020, 2021 [58] και είναι ίση με 30.5 €/MWh. Η ενθαλπία του παραγόμενου ατμού στους 175 °C ισούται με 2772.7 kJ/kg και το νερό τροφοδοσίας θεωρείται πως εισέρχεται στους 25 °C, με ενθαλπία 104.83 kJ/kg [56]. Επειδή η παραγωγή ατμού χαμηλής πίεσης από φυσικό αέριο λαμβάνει χώρα στο ίδιο ατμολέβητα με τον ατμό μεσαίας πίεσης, το κόστος του ατμού χαμηλής πίεσης C<sub>L</sub> σε \$/Klb ατμού δίνεται από τη σχέση 6.8 [57]:

$$C_L = \frac{C_G(H_{S,L} - h_W)}{(H_{S,M} - h_W)} \quad (6.8)$$

Όπου:

H<sub>S, M</sub>: Ενθαλπία ατμού μεσαίας πίεσης

H<sub>S, L</sub>: Ενθαλπία ατμού χαμηλής πίεσης

Η ενθαλπία του ατμού στους 125 °C είναι ίση με 2713.1 kJ/kg [56].

Εκτός από το ατμολέβητα φυσικού αερίου, όπως έχει αναφερθεί στην ενότητα P, λειτουργεί και ένας ατμολέβητας για την αξιοποίηση της θερμότητας που εκλύεται από την καύση των αέριων συστατικών του ρεύματος COMBMIX, πλην της MEA που θεωρείται αμελητέα λόγω



χαμηλής ποσότητας, προς παραγωγή ατμού χαμηλής πίεσης. Με την απόδοση του παραπάνω ατμολέβητα ίση με 0.9, η αξιοποιήσιμη θερμότητα  $Q_g$  που παράγεται από το εκάστοτε αέριο σε MJ/h δίνεται από την εξίσωση 6.9:

$$Q_g = \dot{m}_g LHV_g n_B \quad (6.9)$$

Όπου:

$LHV_g$ : Κατώτερη θερμογόνος δύναμη του εκάστοτε αερίου σε MJ/kg

$\dot{m}_g$ : Μαζική ροή αερίου σε kg/h και  $n_B$  ομοίως με την (6.7)

Οι κατώτερες θερμογόνες δυνάμεις [14,59] οι ροές των συστατικών που καίγονται (λαμβάνονται από το λογισμικό Aspen Plus) και οι αντίστοιχες αξιοποιήσιμες παραγόμενες θερμότητες παρουσιάζονται στον πίνακα 51.

Πίνακας 51: Κατώτερες θερμογόνες δυνάμεις, ροές και αξιοποιήσιμη θερμότητα καύσιμων συστατικών ρεύματος COMBMIX

Χημική ουσία	$\dot{m}_g$ (kg/h)	LHV (MJ/kg)	$Q_g$ (MW)
H <sub>2</sub>	4077170	120	15.29
CO	2804431	10.1	0.89
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	11044	28.9	0.01
CH <sub>3</sub> OH	13824	26.7	0.01
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	1534644	19.9	0.95
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΡΟΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΙΜΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ</b>			<b>17.15</b>

Επισημαίνεται ότι η υπόλοιπη θερμότητα που απαιτείται στην αποστακτική στήλη της μονάδας παραγωγής μεθανόλης καλύπτεται από ατμό που παράγεται μέσω φυσικού αερίου.

Δεδομένου ότι κυρίως το κόστος του καυσίμου επηρεάζει το κόστος του ατμού [57], τα καύσιμα συστατικά του μίγματος απαερίων παράγονται μέσα στη μονάδα παραγωγής μεθανόλης και ότι το κλάσμα της εισερχόμενης ροής υδρογόνου που καταλήγει στα απαέρια έχει κοστολογηθεί ως πρώτη ύλη, το κόστος του ατμού από την καύση των απαερίων, με την παραδοχή πως λόγω της χρήσης διαφορετικού ατμολέβητα κοστολογείται με την εξίσωση 6.7 και βρίσκεται από τη σχέση 6.10 [57] :

$$C_G = 0.3 \frac{a_F(H_S - h_W)}{1000} / n_B \quad (6.10)$$

Επειδή το ρεύμα COMBMIX αποτελείται κυρίως από υδρογόνο κατά mole, χρησιμοποιείται το κόστος καυσίμου του πράσινου υδρογόνου στην εξίσωση 6.10, το οποίο έχει ληφθεί ίσο με 6 \$/kg H<sub>2</sub>.

Τα χαρακτηριστικά και το κόστος του ατμού των μονάδων δέσμευσης CO<sub>2</sub> και παραγωγής μεθανόλης από CO<sub>2</sub> παρατίθενται στον πίνακα 52.

Πίνακας 52: Χαρακτηριστικά και κόστος ατμού μονάδων

Μονάδα	Δέσμευσης CO <sub>2</sub>	Παραγωγής μεθανόλης	
Καύσιμο	Φυσικό αέριο	Φυσικό αέριο	Μίγμα απαερίων
Θερμική απαίτηση (MW)	100.98	2.83	17.15
Παροχή ατμού (t/γ)	1431443	37310	250829
Κόστος ατμού (€/t)	32.59	31.86	39.99
Κόστος (M€/γ)	46.65	1.19	10.03
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΑΝΑ ΜΟΝΑΔΑ (M€/γ)</b>	<b>46.65</b>	<b>11.22</b>	

### 6.2.9 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΣΒΕΣΗΣ

Για τον υπολογισμό της απόσβεσης χρησιμοποιείται η γραμμική μέθοδος, με το ύψος της ετήσιας απόσβεσης του μηχανολογικού εξοπλισμού  $D_y$  σε M€/γ να δίνεται από την εξίσωση 6.11 [29]:

$$D_y = \frac{DC-S}{N} \quad (6.11)$$

Όπου:

DC: Συνολικό ποσό απόσβεσης σε M€

S: Υπολειμματική αξία σε M€

N: Έτη αποπληρωμής απόσβεσης

Για τον υπολογισμό του συνολικού κόστους προϊόντος, θεωρείται ότι ο όρος DC ισούται με το FCI της εκάστοτε μονάδας [29], η υπολειμματική αξία είναι μηδενική και η απόσβεση ολοκληρώνεται σε 10 έτη. Βάσει των παραπάνω θεωρήσεων, η ετήσια απόσβεση της μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub> υπολογίζεται στα 13.19 M€/γ και της συνολικής μονάδας στα 35.4 M€/γ.

### 6.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΚΠΟΜΠΩΝ CO<sub>2</sub>

Στην παρούσα υποενοότητα πραγματοποιείται μια βασική εκτίμηση των άμεσων και έμμεσων εκπομπών CO<sub>2</sub> των διεργασιών που σχεδιάστηκαν, ώστε στη συνέχεια να καθίσταται εφικτή η σύγκρισή τους από οικονομικής και περιβαλλοντικής σκοπιάς με λοιπές διεργασίες δέσμευσης και αξιοποίησης. Ο υπολογισμός των συνολικών εκπομπών και η μετέπειτα

αξιολόγηση ως προς την απομακρυνόμενη ποσότητα του CO<sub>2</sub> από την ατμόσφαιρα βασίζονται στους παρακάτω «δείκτες-κλειδιά της διεργασίας» (key-process indicators)[30]:

- CO<sub>2</sub> capture ratio ή απόδοση δέσμησης CO<sub>2</sub>: Έχει οριστεί και υπολογιστεί για τη συνολική διεργασία και τη διεργασία δέσμησης CO<sub>2</sub> στην ενότητα 3 (ενότητα σχεδιασμού των διεργασιών).
- CO<sub>2</sub> avoided ή αποφευχθέν CO<sub>2</sub>: Δείκτης που λαμβάνει υπόψιν τις άμεσες εκπομπές των διεργασιών από τα ρεύματα εξόδου και την παραγωγή ατμού. Βρίσκεται από την εξίσωση 6.12:

$$CO_{2,av} = (e_i - e_f)/e_i \quad (6.12)$$

Όπου:

e<sub>i</sub>: Αρχικές εκπομπές CO<sub>2</sub> χωρίς διεργασίες δέσμησης

e<sub>f</sub>: Τελικές εκπομπές CO<sub>2</sub> από ρεύματα εξόδου και παραγωγή ατμού διεργασιών δέσμησης

- Equivalent CO<sub>2</sub> avoided ή ισοδύναμο αποφευχθέν CO<sub>2</sub>: Δείκτης που λαμβάνει υπόψιν τις άμεσες εκπομπές των διεργασιών από τα ρεύματα εξόδου και την παραγωγή ατμού, σε συνδυασμό με τις έμμεσες εκπομπές από την κατανάλωση ηλεκτρισμού. Υπολογίζεται από τη σχέση 5.13:

$$CO_{2,eq,av} = (e_i - e_{eq,f})/e_i \quad (6.13)$$

Όπου:

e<sub>eq, f</sub>: Τελικές εκπομπές CO<sub>2</sub> από ρεύματα εξόδου, παραγωγή ατμού και κατανάλωση ηλεκτρισμού και e<sub>i</sub> όμοια με την (6.12)

Οι εκπομπές από την παραγωγή ατμού μέσω των απαερίων υπολογίζονται βάσει των αντιδράσεων καύσης 4.9-4.13 και του ισοζυγίου μάζας της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης (βλ. υποενότητα 4.2.9), ενώ οι ειδικές εκπομπές παραγωγής ατμού από φυσικό αέριο είναι ίσες με 0.0561 t CO<sub>2</sub> [30]. Οι εκπομπές από την κατανάλωση ηλεκτρισμού θεωρούνται ίσες με 0.262 t CO<sub>2</sub>/MWh [30]. Οι συνολικές εκπομπές της μονάδας δέσμησης CO<sub>2</sub> και της συνολικής μονάδας, καθώς και η % τιμή των προ-αναφερθέντων δεικτών παρατίθενται συγκεντρωτικά στον πίνακα 53.

Πίνακας 53: Εκπομπές CO<sub>2</sub> και % τιμές δεικτών απόδοσης δέσμευσης CO<sub>2</sub>, αποφευχθέντος CO<sub>2</sub> και ισοδύναμου αποφευχθέντος CO<sub>2</sub> των μονάδων δέσμευσης CO<sub>2</sub> και της συνολικής δέσμευσης και αξιοποίησης

Μονάδα	Δέσμευσης CO <sub>2</sub>	Συνολική
Δεσμευθέν CO <sub>2</sub> (t/y)	626606	596557
Ενεργειακή κατανάλωση φυσικού αερίου (GJ/y)	2908263	3322109
Κατανάλωση ηλεκτρισμού (MWh/y)	77732	219015
Εκπομπές CO <sub>2</sub> από φυσικό αέριο (t/y)	163154	186370
Εκπομπές CO <sub>2</sub> από ηλεκτρισμό (t/y)	20366	57382
Αποφευχθέν CO <sub>2</sub> (t/y)	463453	410187
Ισοδύναμο αποφευχθέν CO <sub>2</sub> (t/y)	443087	352805
Απόδοση δέσμευσης (%)	<b>78.33%</b>	<b>74.57%</b>
Αποφευχθέν CO <sub>2</sub> (%)	<b>57.93%</b>	<b>51.27%</b>
Ισοδύναμο αποφευχθέν CO <sub>2</sub> (%)	<b>55.39%</b>	<b>44.10%</b>

#### 6.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Το συνολικό κόστος παραγωγής της μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub> και της συνολικής μονάδας παρουσιάζεται στους πίνακες 54 και 55 αντιστοίχως. Όπως φαίνεται παρακάτω, καθώς μερικά στοιχεία του συνολικού κόστους παραγωγής υπολογίζονται βάσει ενός ποσοστού της τιμής του TPC, το TPC υπολογίζεται από τη σχέση 6.14 [29]:

$$TPC = \frac{(DC' + FC')}{0.68} \quad (6.14)$$

Όπου:

DC': Συνολικό άμεσο κόστος προϊόντος πλην δικαιωμάτων ευρεσιτεχνίας

FC': Συνολικό σταθερό κόστος προϊόντος πλην επιβαρύνσεων

Πίνακας 54: Συνολικό κόστος παραγωγής μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub>

Στοιχείο	Υπολογισμός	Κόστος (Μ€/γ)
<b>ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΜΕΣΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ</b>		
Συμπλήρωμα ΜΕΑ		1.28
Ιλύς CaCO <sub>3</sub>		0.37
Νερό διεργασίας		0.47
Ελαφρώς ψυγμένο νερό		1.01
Νερό ψύξης		0.41
Κατανάλωση ηλεκτρισμού		3.97
Ατμός		46.65
Επεξεργασία αποβλήτων		0.0001
Άμεση εργασία		0.68
Επίβλεψη	15% του C <sub>0L</sub>	0.10
Συντήρηση	6% του FCI	7.91
Λειτουργικές προμήθειες	1% του FCI	1.32
Κόστος εργαστηρίων	15% του C <sub>0L</sub>	0.10
Δικαιώματα ευρεσιτεχνίας	3% του TPC	3.65
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΑΜΕΣΟ ΚΟΣΤΟΣ</b>		<b>67.92</b>
<b>ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΤΑΘΕΡΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ</b>		
Απόσβεση		13.19
Φόροι	3% του FCI	3.96
Ασφάλιση	1% του FCI	1.32
Επιβαρύνσεις	10% του TPC	12.17
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΣΤΑΘΕΡΟ ΚΟΣΤΟΣ</b>		<b>30.63</b>
<b>ΓΕΝΙΚΑ ΕΞΟΔΑ</b>		
Διοικητικά έξοδα	4% του TPC	4.87
Διανομή	10% του TPC	12.17
Έρευνα και ανάπτυξη	5% του TPC	6.08
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΓΕΝΙΚΑ ΕΞΟΔΑ</b>		<b>23.12</b>
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ</b>		<b>121.67</b>

Πίνακας 55: Συνολικό κόστος παραγωγής συνολικής μονάδας παραγωγής μεθανόλης

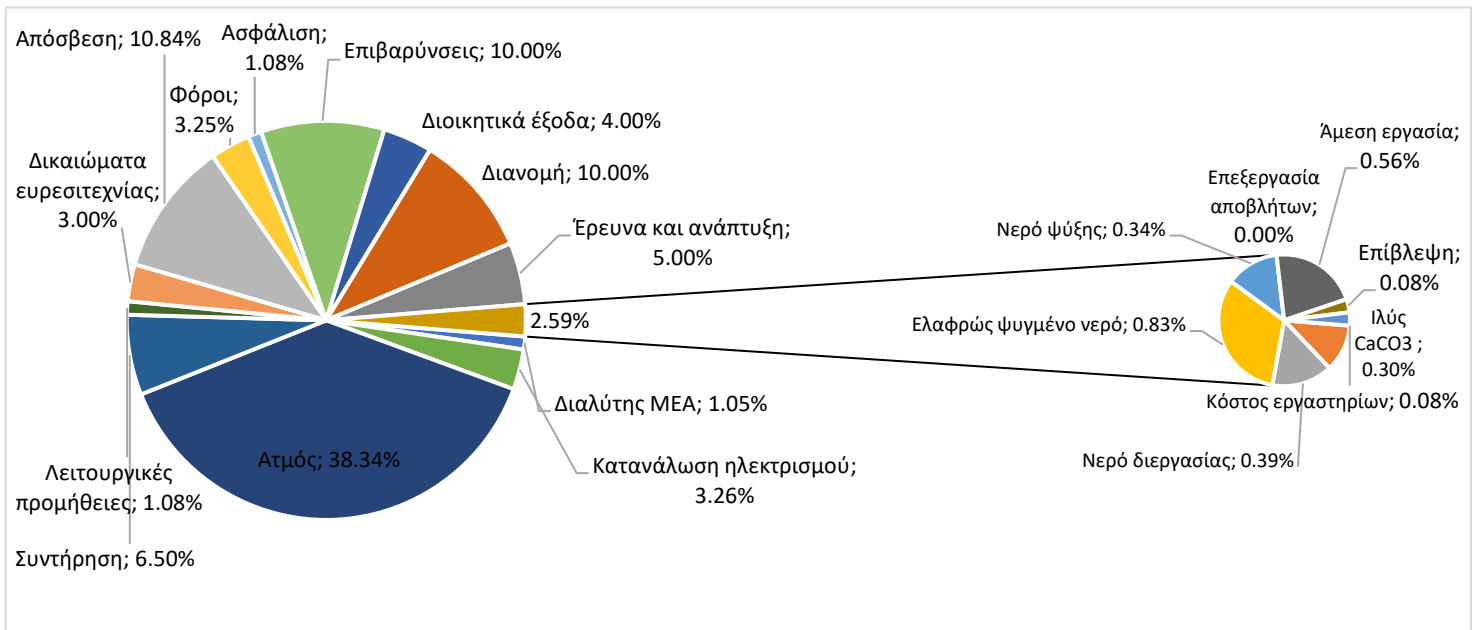
Στοιχείο	Υπολογισμός	Κόστος (Μ€/γ)
<b>ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΜΕΣΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ</b>		
Τροφοδοσία H <sub>2</sub>		475.30
Συμπλήρωμα ΜΕΑ		1.28
Ιλύς CaCO <sub>3</sub>		0.37
Νερό διεργασίας		0.47
Ελαφρώς ψυγμένο νερό		8.49
Νερό ψύξης		0.41
Κατανάλωση ηλεκτρισμού		11.18
Ατμός		57.87
Επεξεργασία αποβλήτων		0.01
Άμεση εργασία		0.91
Επίβλεψη	15% του C <sub>0L</sub>	0.14
Συντήρηση	6% του FCI	21.24
Λειτουργικές προμήθειες	1% του FCI	3.54
Κόστος εργαστηρίων	15% του C <sub>0L</sub>	0.14
Δικαιώματα ευρεσιτεχνίας	3% του TPC	27.83
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΑΜΕΣΟ ΚΟΣΤΟΣ</b>		<b>609.18</b>
<b>ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΤΑΘΕΡΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ</b>		
Απόσβεση		35.40
Φόροι	3% του FCI	10.62
Ασφάλιση	1% του FCI	3.54
Επιβαρύνσεις	10% του TPC	92.78
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΣΤΑΘΕΡΟ ΚΟΣΤΟΣ</b>		<b>142.34</b>
<b>ΓΕΝΙΚΑ ΕΞΟΔΑ</b>		
Διοικητικά έξοδα	4% του TPC	37.11
Πωλήσεις και διανομή	10% του TPC	92.78
Έρευνα και ανάπτυξη	5% του TPC	46.39
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΓΕΝΙΚΑ ΕΞΟΔΑ</b>		<b>176.28</b>
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ</b>		<b>927.81</b>

Επιπρόσθετα, στον πίνακα 56 παρατίθενται το συνολικό κόστος προϊόντος ανά €/t δεσμευθέντος CO<sub>2</sub>, €/t ισοδύναμου δεσμευθέντος CO<sub>2</sub> των παραπάνω μονάδων, καθώς και το TPC σε €/t παραγόμενης μεθανόλης. Εκτός αυτού στα σχήματα 11 και 12 που δίνονται παρακάτω, απεικονίζεται η % συνεισφορά των επιμέρους στοιχείων του TPC στο κόστος σε

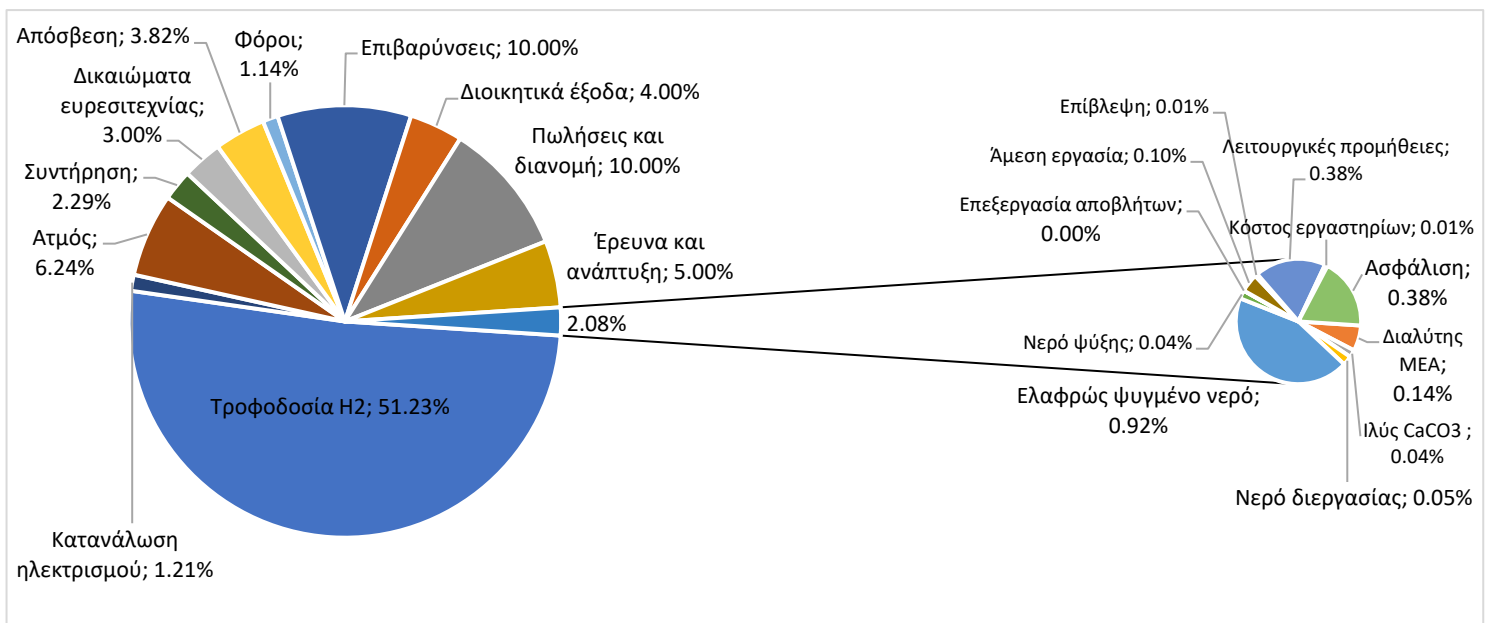
€/t δεσμευθέντος CO<sub>2</sub> της μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub> και σε €/t παραγόμενης μεθανόλης της συνολικής μονάδας αντίστοιχα.

Πίνακας 56: Συνολικό κόστος παραγωγής συνολικής ανά €/t δεσμευθέντος CO<sub>2</sub>, €/t ισοδύναμου δεσμευθέντος CO<sub>2</sub> και €/t παραγόμενης μεθανόλης

Μονάδα	€/t δεσμευθέντος CO <sub>2</sub>	€/t ισοδύναμου δεσμευθέντος CO <sub>2</sub>	€/t παραγόμενης μεθανόλης
Δέσμευσης CO <sub>2</sub>	194.17	274.59	-
Συνολική	1555.27	2629.81	2086.99



Σχήμα 11: % συνεισφορά στοιχείων του TPC στο κόστος €/t δεσμευθέντος CO<sub>2</sub> της μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub>



Σχήμα 12: % συνεισφορά στοιχείων του TPC στο κόστος €/t παραγόμενης μεθανόλης της συνολικής μονάδας

Με βάση τον πίνακα 56 και το σχήμα 11, χωρίς αποθήκευση και συμπίεση, το συνολικό κόστος παραγωγής της μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub> ανέρχεται στα 194.18 €/t δεσμευθέντος CO<sub>2</sub>, το οποίο είναι σημαντικά υψηλό για τη δεδομένη τεχνολογία και είδος απαερίων (58-87 €/t δεσμευθέντος CO<sub>2</sub>) [9], με κύριους συνεισφορείς το κόστος ατμού (38.34%), το κόστος ηλεκτρισμού (3.26%) και αθροιστικά οι παράγοντες που επηρεάζουν το κόστος της πάγιας επένδυσης (FCI, απόσβεση, συντήρηση κλπ) (23%).

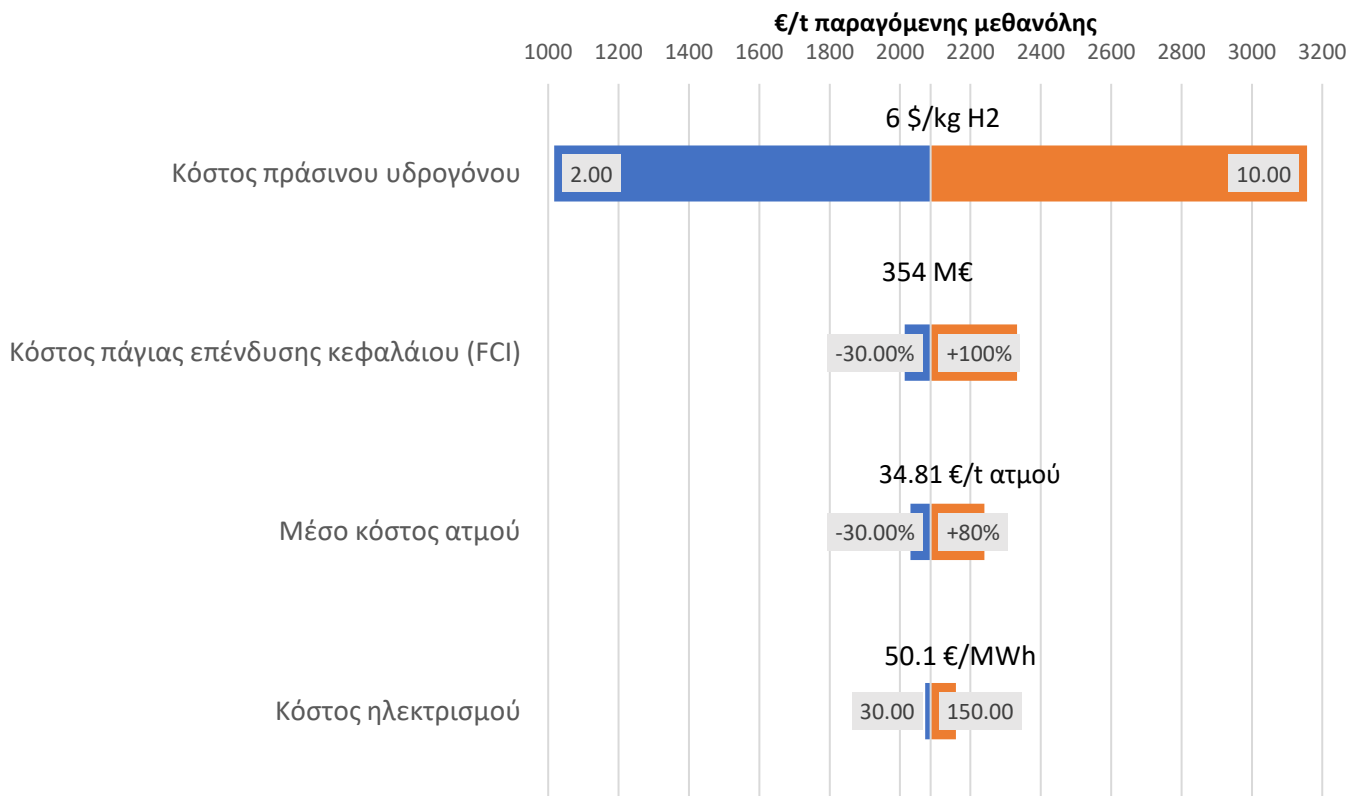
Επιπρόσθετα, από τον πίνακα 56 και το σχήμα 12 προκύπτει ότι στη συνολική μονάδα (CCU), το συνολικό κόστος παραγωγής ισούται με 1555.27 €/t δεσμευθέντος CO<sub>2</sub>, που σημαίνει ότι, η προσθήκη της μονάδας παραγωγής μεθανόλης αυξάνει το συνολικό κόστος προϊόντος περίπου 8 φορές, και 2086.99 €/t παραγόμενης μεθανόλης, τιμή που έγκειται στο άνω όριο των 1600 €/t παραγόμενης μεθανόλης για τη συγκεκριμένη οικογένεια τεχνολογιών παραγωγής μεθανόλης από πράσινο υδρογόνο και δεσμευθέν CO<sub>2</sub> (e-methanol) [60], και ως εκ τούτου σημαντικά υψηλότερο από την τιμή των 808 €/t μεθανόλης πανομοιότυπης μονάδας [14] και 1117.3 €/t μεθανόλης, με την ίδια τεχνολογία χωρίς μονάδας δέσμευσης [13]. Για το παραπάνω κόστος ευθύνεται κυρίως η μονάδα παραγωγής της μεθανόλης, με κύριους συνεισφορείς το κόστος της τροφοδοσίας H<sub>2</sub> (51.23%), το κόστος ατμού (6.24%), ηλεκτρισμού (1.21%) και το αθροιστικό κόστος των παραγόντων που επηρεάζονται από το ύψος της πάγιας επένδυσης (FCI) (απόσβεση, συντήρηση, ασφάλεια, φόροι, λειτουργικές προμήθειες) (8.01%).

## 6.5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΥΝΟΛΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ CO<sub>2</sub>

Στη συνολική μονάδα παραγωγής μεθανόλης, εξετάζεται η μεταβολή του συνολικού κόστους παραγωγής με τη μεταβολή των 4 στοιχείων που επιδρούν περισσότερο στο TPC και δεν υπολογίζονται βάσει αυτού: το κόστος του πράσινου υδρογόνου, η τιμή του FCI της επένδυσης (η οποία με τη σειρά της επηρεάζει το ύψος της απόσβεσης, τα σταθερά κόστη, το κόστος συντήρησης και το κόστος των λειτουργικών προμηθειών), το μέσο κόστος ατμού σε €/t ατμού και το κόστος του ηλεκτρικού ρεύματος. Το εύρος της τιμής που εξετάζεται στην εκάστοτε μεταβλητή, σε συνδυασμό με το TPC σε €/t παραγόμενης μεθανόλης που προκύπτει σε κάθε περίπτωση απεικονίζονται μέσω ενός “διαγράμματος τυφώνα” (tornado chart) στο σχήμα 13.

Με βάση το σχήμα 13 προκύπτει ότι μεταβολές στην τιμή του πράσινου υδρογόνου επηρεάζουν σημαντικά το συνολικό κόστος, σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό συγκριτικά με τα υπόλοιπα hotspots που εμφανίζονται.





Σχήμα 13: Ανάλυση ευαισθησίας 4 κύριων στοιχείων επιρροής στο κόστος σε €/t παραγόμενης μεθανόλης της συνολικής μονάδας

## 7. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΠΕΝΔΥΣΗΣ

Στην παρούσα ενότητα εξετάζεται η εφικτότητα της υλοποίησης της κατασκευής και λειτουργίας μιας εργοστασιακής μονάδας, με πρότυπο τη διεργασία δέσμευσης CO<sub>2</sub> και τη συνολική διεργασία δέσμευσης και αξιοποίησης του CO<sub>2</sub> αντίστοιχα, από μια ήδη υπάρχουσα τσιμεντοβιομηχανία. Βάσει αυτού, λαμβάνει χώρα μια οικονομική ανάλυση της χρηματικής επένδυσης που είναι απαραίτητη, μέσω υπολογισμού των ετήσιων χρηματικών ροών, καθώς και της καθαρής παρούσας αξίας (Net Present Value ή NPV) στο τέλος του ωφέλιμου χρόνου ζωής του εργοστασίου.

Η αξιολόγηση των πιθανών επενδυτικών σχεδίων πραγματοποιείται βάσει των παραμέτρων που παρατίθενται στον πίνακα 57. Η τιμή του φόρου άνθρακα και ο ωφέλιμος χρόνος ζωής του εργοστασίου λαμβάνονται ως παραδοχές, ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι από βιβλιογραφικές συστάσεις [29].

Πίνακας 57: Παράμετροι αξιολόγησης επενδυτικών σχεδίων

<b>Χρονική διάρκεια κατασκευής εργοστασίου</b>	3 γ
<b>Ωφέλιμος χρόνος ζωής εργοστασίου</b>	20 γ
<b>Πληρωτέο CAPEX τον 1ο χρόνο</b>	8%
<b>Πληρωτέο CAPEX το 2ο χρόνο</b>	60%
<b>Πληρωτέο CAPEX το 3ο χρόνο</b>	32%
<b>Παραγωγικότητα 1<sup>ου</sup> χρόνου λειτουργίας</b>	90%
<b>Φόρος άνθρακα</b>	80 €/t CO <sub>2</sub>
<b>Συντελεστής φορολογίας</b>	35%
<b>Κάλυψη CAPEX από δανειοδότηση</b>	40%
<b>Επιτόκιο δανείου</b>	8%
<b>Περίοδος ανατοκισμού</b>	1 γ
<b>Χρονική διάρκεια αποπληρωμής δανείου</b>	10 γ
<b>Ελάχιστος αποδεκτός ρυθμός επιστροφής (i)</b>	10%
<b>Χρονική διάρκεια αποπληρωμής απόσβεσης εξοπλισμού</b>	10 γ

Σε συνδυασμό με τις παραπάνω παραμέτρους, ισχύουν και οι εξής παραδοχές:

- Τα ετήσια έσοδα και κόσθη κάθε επενδυτικού σχεδίου παραμένουν σταθερά στη χρονική διάρκεια της επενδυτικής αξιολόγησης.
- Ο πληθωρισμός είναι σταθερός και δε λαμβάνεται υπόψιν.

- Δεν υπάρχει υπολειπόμενη αξία του εργοστασίου (salvage value) στο τελευταίο έτος της αξιολόγησης.
- Μετά το πέρας του ωφέλιμου χρόνου ζωής, επιστρέφεται το κεφάλαιο κίνησης της επένδυσης, το οποίο ισούται με το κεφάλαιο κίνησης που υπεισέρχεται στη συνολική πάγια επένδυση.
- Η απόσβεση του μηχανολογικού εξοπλισμού υπολογίζεται με τη γραμμική μέθοδο και ισούται με την υπολογισμένη απόσβεση του συνολικού κόστους προϊόντος.
- Το δάνειο λαμβάνεται στο τέλος του χρόνου 0, πριν την εκκίνηση κατασκευής του εργοστασίου τον 1<sup>ο</sup> χρόνο.
- Στα επενδυτικά σχέδια που περιλαμβάνουν την κατασκευή μονάδας, δεν πληρώνεται φόρος για τις εκπομπές CO<sub>2</sub> κατά τη διάρκεια κατασκευής.

Για τον υπολογισμό των τόκων και των χρεολυσίων κάθε έτους κατά την αποπληρωμή του δανείου, θεωρείται ότι οι τοκοχρεολυτικές δόσεις είναι ίσες κάθε χρόνο και δίνονται από τη σχέση 7.1 [61]:

$$TX_{yr} = \Delta i \frac{(i+1)^n}{(i+1)^n - 1} \quad (7.1)$$

Όπου:

Δ: Χρηματικό ποσό δανείου

n: Αριθμός συνολικών δόσεων

i: Συντελεστής ανάκτησης κεφαλαίου ή επιτόκιο δανείου

Η καθαρή παρούσα αξία σε κάθε επενδυτικό σχέδιο υπολογίζεται από την εξίσωση 7.2 [29]:

$$NPV = \sum_{k=0}^N \frac{CF_k}{(i+1)^k} \quad (7.2)$$

Όπου:

N: Συνολικός αριθμός περιόδων ανάλυσης

k: Εκάστοτε περίοδος

CF<sub>k</sub>: Χρηματοροή περιόδου k

i: Ελάχιστος αποδεκτός ρυθμός επιστροφής

Στις μετέπειτα αξιολογήσεις, 1 περίοδος αντιστοιχεί σε 1 έτος και ως εκ τούτου ο ελάχιστος αποδεκτός ρυθμός επιστροφής έχει ετήσια βάση.

Η χρηματοροή C<sub>F</sub> κάθε περιόδου δίνεται από τη σχέση 7.3:

$$C_F = (TI - TC - T) (1 - F_{Tax}) + D - X \pm CAPF \quad (7.3)$$

Όπου:

TI: Έσοδα περιόδου

TC: Κόστη περιόδου (συμπεριλαμβάνεται η απόσβεση)

T: Τιμή πληρωτέου τόκου περιόδου

F<sub>Tax</sub>: Συντελεστής φορολογίας

D: Απόσβεση περιόδου

X: Τιμή χρεολυσίου περιόδου

CAPF: Άλλες ροές κεφαλαίων (κεφάλαιο κίνησης)

Εάν δεν υπάρχουν έσοδα τη δεδομένη περίοδο, τότε η C<sub>F</sub> βρίσκεται από την εξίσωση 7.4:

$$C_F = (TI - TC - T) + D - X \pm CAPF \quad (7.4)$$

Όπου οι όροι της είναι όμοιοι με εκείνους της 7.3

Επισημαίνεται, επιπλέον, ότι οι πίνακες με τον αναλυτικό υπολογισμό των χρηματοροών ανά έτος κάθε σεναρίου παρατίθενται στο Παράρτημα Γ (σελ. 118).

## 7.1 ΣΕΝΑΡΙΟ 1<sup>ο</sup>: ΥΠΑΡΧΟΥΣΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Δεδομένου ότι εξετάζεται η περίπτωση η επένδυση για την κατασκευή ενός εργοστασίου, που βασίζεται στη διεργασία δέσμευσης CO<sub>2</sub> με διαλύτη MEA και στη συνολική διεργασία αξιοποίησης του δεσμευμένου CO<sub>2</sub> προς παραγωγή μεθανόλης, να γίνει από μια ήδη υπάρχουσα τσιμεντοβιομηχανία, είναι σημαντικό να εκτιμηθεί η οικονομική επίπτωση της μη- κατασκευής του, βάσει της παραδοχής ότι αυτή αποτελεί την πληρωμή ετήσιου φόρου άνθρακα για τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα.

Στο παρόν σενάριο, επειδή η παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου βρίσκεται εκτός των ορίων του συστήματος, δε λαμβάνει χώρα λήψη δανείου και πάγια επένδυση για κατασκευή εργοστασίου. Επιπρόσθετα, δεν υπάρχουν έσοδα και αποπληρωμή απόσβεσης. Τα κόστη του σεναρίου είναι ο φόρος άνθρακα που πληρώνεται στο τέλος κάθε έτους, για 23 έτη συνολικά και για 800000 t CO<sub>2</sub>/γ, αντιστοιχεί σε -64 Μ€/γ.

Από την εξίσωση 7.2, το NPV του 1<sup>ου</sup> σεναρίου υπολογίζεται στα -569 Μ€.

## 7.2 ΣΕΝΑΡΙΟ 2<sup>ο</sup>: ΜΟΝΑΔΑ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO<sub>2</sub>

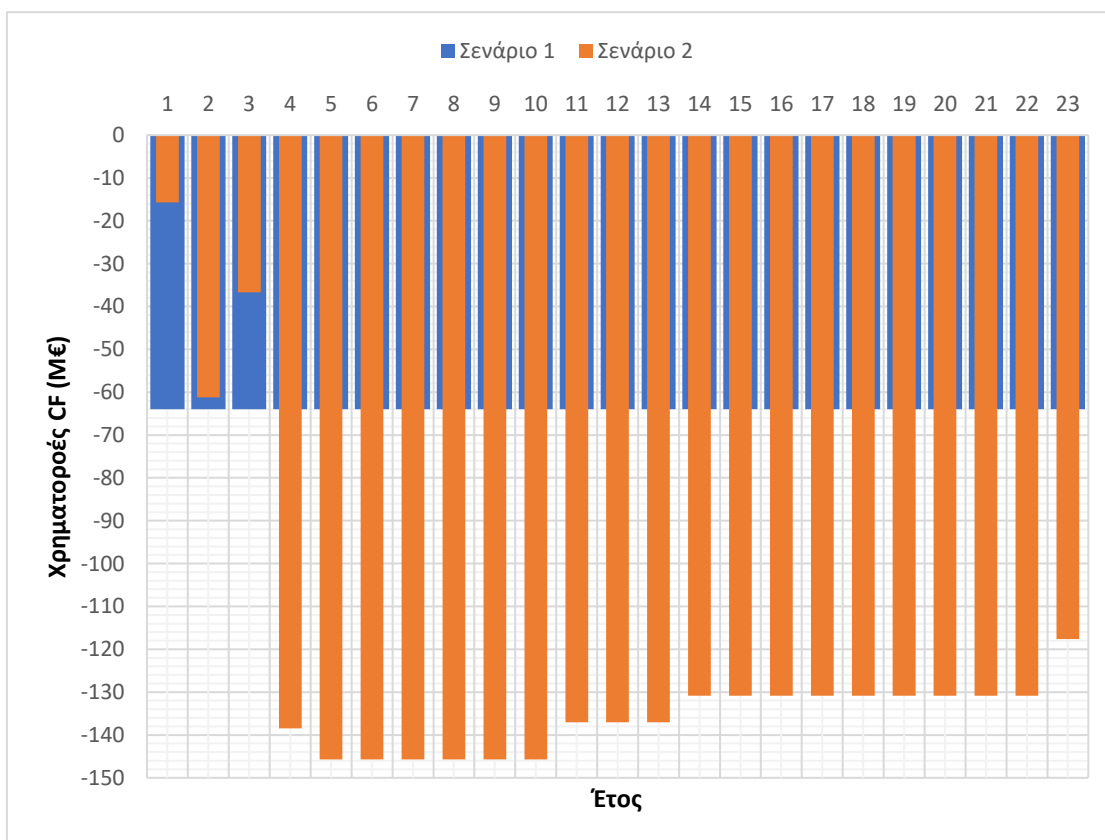
Σε αυτό το σενάριο αξιολογείται το ενδεχόμενο κατασκευής και λειτουργίας μιας μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub>, σύμφωνα με την αντίστοιχη διεργασία που έχει σχεδιαστεί και κοστολογηθεί. Επισημαίνεται ότι στην επένδυση δε λαμβάνεται υπόψιν περαιτέρω αξιοποίηση ή αποθήκευση του δεσμευθέντος CO<sub>2</sub>.

Επειδή δεν παράγεται κάποιο προϊόν διαθέσιμο προς πώληση, δεν υπάρχουν έσοδα από τη λειτουργία της μονάδας. Τα πρώτα 3 χρόνια της ανάλυσης καταβάλλεται, σύμφωνα με τις προαναφερθείσες παραμέτρους της αξιολόγησης, το αντίστοιχο ποσοστό της συνολικής πάγιας επένδυσης που καλύπτεται από τα ίδια κεφάλαια της επιχείρησης.

Με το πέρας της κατασκευής της μονάδας, τα ετήσια κόστη συνίστανται από το άθροισμα του συνολικού κόστους προϊόντος και τη φορολογία των εκπομπών CO<sub>2</sub>, οι οποίες με τη σειρά τους υπολογίζονται από τη διαφορά των εκπομπών CO<sub>2</sub> χωρίς μονάδα δέσμευσης και της ετήσιας ισοδύναμης αποφευχθείσας ποσότητας CO<sub>2</sub> της μονάδας δέσμευσης με ΜΕΑ. Σημειώνεται επίσης ότι τον 1<sup>ο</sup> χρόνο λειτουργίας, τα συνολικά κόστη βρίσκονται από το γινόμενο αυτών με τη % δυναμικότητα που έχει προαναφερθεί, ενώ για το φορολογούμενο ποσό λόγω των εκπομπών, η ισοδύναμη ποσότητα CO<sub>2</sub> που αποφεύγεται είναι ίση με το 90% εκείνης των υπολοίπων χρόνων.

Επιπρόσθετα, μετά την αποπληρωμή της απόσβεσης του εξοπλισμού, στα συνολικά ετήσια κόστη λαμβάνεται υπόψιν το συνολικό κόστος προϊόντος με μηδενική απόσβεση, το οποίο ισούται με 102.28 Μ€/γ.

Στο σχήμα 14 παρουσιάζονται οι χρηματοροές του 2<sup>ου</sup> σεναρίου ανά έτος, συγκριτικά με τις αντίστοιχες χρηματοροές του 1<sup>ου</sup> σεναρίου.



Σχήμα 14: Συγκριτικό διάγραμμα ετήσιων χρηματοροών 1<sup>ου</sup> και 2<sup>ου</sup> σεναρίου

Το NPV του 2<sup>ου</sup> σεναρίου, ισούται με -983 Μ€. Βάσει του σχήματος 14, διαφαίνεται ότι εκτός των πρώτων 3 ετών που κατασκευάζεται η μονάδα, στη διάρκεια λειτουργίας της οι απαιτούμενες ετήσιες χρηματοροές είναι υπερδιπλάσιες των αντιστοίχων με την απουσία της μονάδας δέσμευσης.

### 7.3 ΣΕΝΑΡΙΟ 3<sup>ο</sup>: ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ

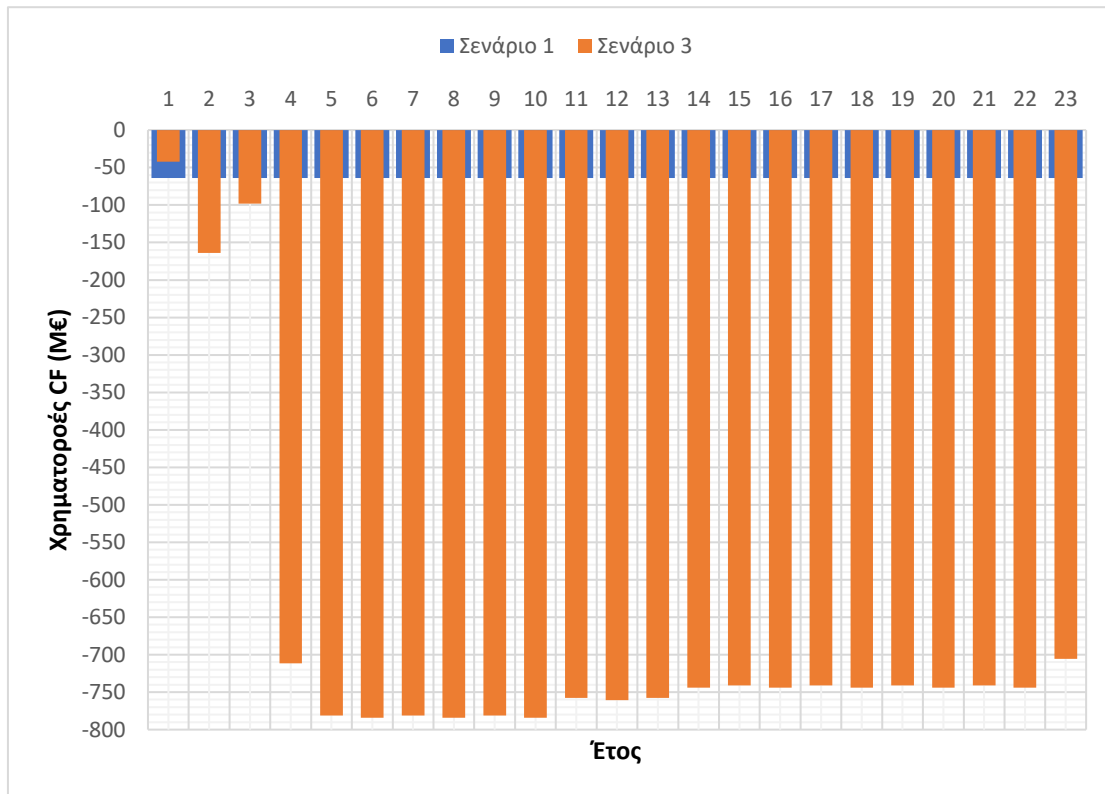
Τα στοιχεία εκ των οποίων αποτελείται η χρηματοροή της συνολικής μονάδα κάθε έτος υπολογίζονται ομοίως με τη μονάδα του 2<sup>ου</sup> σεναρίου, με τη διαφορά πως στα έξοδα, κάθε 2<sup>ο</sup> χρόνο λειτουργίας αντικαθίσταται ο καταλύτης της αντίδρασης σύνθεσης μεθανόλης και λαμβάνεται υπόψιν το κόστος της αντικατάστασης, σε συνδυασμό με την ύπαρξη εσόδων από την πώληση μεθανόλης.

Τα έσοδα από την πώληση της μεθανόλης, που ανέρχονται στα 170.35 Μ€/γ, υπολογίζονται μέσω του γινομένου της ετήσιας ροής του ρεύματος ΜΕΟΗ της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης επί την τιμή πώλησης της μεθανόλης, η οποία με τη σειρά δίνεται μέσα από τον μέσο όρο των μέσων όρων της τιμής της μεθανόλης από 01/2021 έως 06/2023, σύμφωνα με τα διαθέσιμα δεδομένα αντίστοιχων προμηθευτών [62,63] και ισούται με 416.5 €/t μεθανόλης. Το 1<sup>ο</sup> χρόνο λειτουργίας, τα διαθέσιμα έσοδα είναι ίσα με το 90% των υπολοίπων χρόνων. Γίνονται επίσης οι παραδοχές πως η καθαρότητα του τελικού προϊόντος δεν επηρεάζει την τιμή πώλησης και ότι παραμένει σταθερή.

Εφόσον αποπληρωθεί η απόσβεση του εξοπλισμού, το συνολικό κόστος προϊόντος ή πλέον λειτουργικό κόστος (Operational expenditure, OPEX) ανέρχεται στα 875.75 Μ€/γ.

Στο σχήμα 15 παρατίθεται το συγκριτικό διάγραμμα χρηματοροών του 3<sup>ου</sup> σεναρίου με το 1<sup>ο</sup> σενάριο.

Το NPV του 3<sup>ου</sup> σεναρίου ανέρχεται στα -5107 Μ€. Εκτός του 1<sup>ου</sup> έτους, που δίνεται το μικρότερο ποσοστό της συνολικής πάγιας επένδυσης, όλα τα υπόλοιπα έτη η εκάστοτε χρηματοροή είναι υπερδεκαπλάσια από την αντίστοιχη χωρίς μονάδα δέσμευσης και επεξεργασίας του CO<sub>2</sub>, ενώ ταυτόχρονα είναι και υπερτετραπλάσια από τις αντίστοιχες του σεναρίου 2.



Σχήμα 15: Συγκριτικό διάγραμμα χρηματοροών 1<sup>ου</sup> και 3<sup>ου</sup> σεναρίου

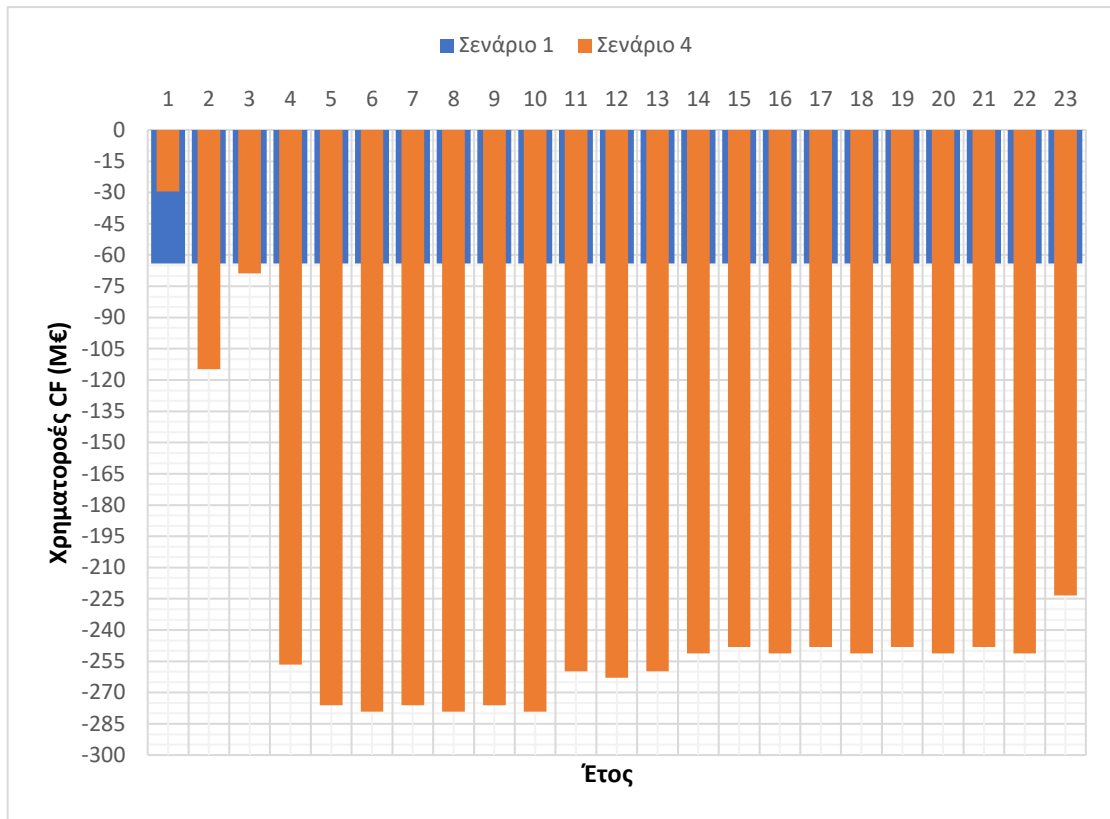
#### 7.4 ΣΕΝΑΡΙΟ 4<sup>ο</sup>: ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕ ΦΘΗΝΟΤΕΡΟ ΔΥΝΑΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΚΑΙ ΧΑΜΗΛΟΤΕΡΗ ΠΑΓΙΑ ΕΠΕΝΔΥΣΗ

Όπως προκύπτει από το σενάριο 3 και την ενότητα 6, οι 2 κυριότεροι παράγοντες που επιδρούν στο συνολικό κόστος παραγωγής της μονάδας δέσμευσης και αξιοποίησης προς μεθανόλη είναι το κόστος της τροφοδοσίας υδρογόνου και το πάγιο κόστος (FCI). Ως εκ τούτου, σε αυτό το σενάριο αξιολογείται μια ενδεχόμενη επένδυση με την επιλογή υδρογόνου που παράγεται πετροχημικά από φυσικό αέριο, γνωστό και ως γκρι υδρογόνο, με τιμή 2 \$/ kg H<sub>2</sub> [52], καθώς και με FCI μειωμένο κατά 30%.

Το συνολικό κόστος παραγωγής της παραπάνω «ιδανικής» μονάδας ανέρχεται στα 419.2 Μ€/γ ή 943 €/t παραγόμενης μεθανόλης, το οποίο είναι 54.8% χαμηλότερο από το TPC της μονάδας με πράσινο υδρογόνο, ενώ το TPC του 4<sup>ου</sup> σεναρίου χωρίς απόσβεση ισούται με 382.8 Μ€/γ ή 861 €/t παραγόμενης μεθανόλης.

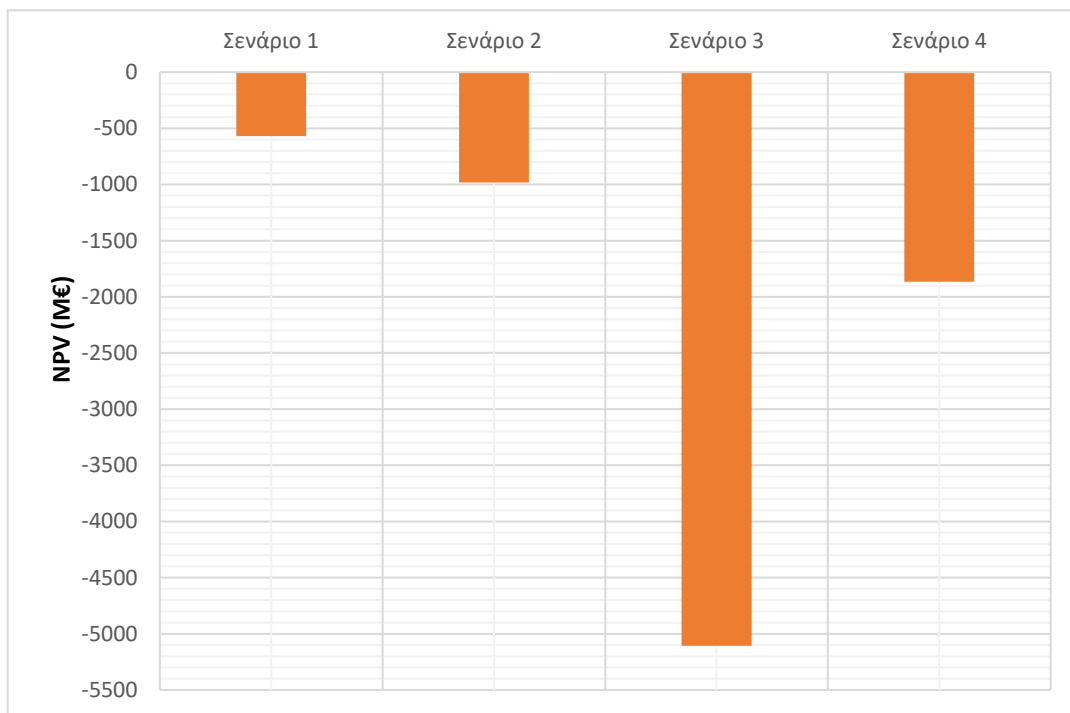
Οι ετήσιες χρηματοροές του σεναρίου 4 σε σύγκριση με του 1<sup>ου</sup> παρατίθενται στο σχήμα 16.

Παρόλο που, εκτός από το 1<sup>ο</sup> έτος, οι χρηματοροές της συνολικής μονάδας είναι υπερτριπλάσιες από τις αντίστοιχες απουσία της, έχει επέλθει μια αξιοσημείωτη μείωση συγκριτικά με το σενάριο 3, η οποία φαίνεται και μέσω του NPV του σεναρίου, που ανέρχεται στα -1866 Μ€.



Σχήμα 16: Συγκριτικό διάγραμμα χρηματοροών 1<sup>ου</sup> και 4<sup>ου</sup> σεναρίου

Επιπρόσθετα, στο σχήμα 17, παρουσιάζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα του NPV όλων των σεναρίων, από όπου αποφαίνεται ότι η κατασκευή της μονάδας δέσμευσης είναι πιο συμφέρουσα από την κατασκευή μιας μονάδας που περιέχει και αξιοποίηση, εντούτοις το σενάριο 4 διαφαίνεται σημαντικά πιο συμφέρον οικονομικά από το σενάριο 3.



Σχήμα 17: Συγκριτικό διάγραμμα NPV όλων των σεναρίων αξιολόγησης επένδυσης



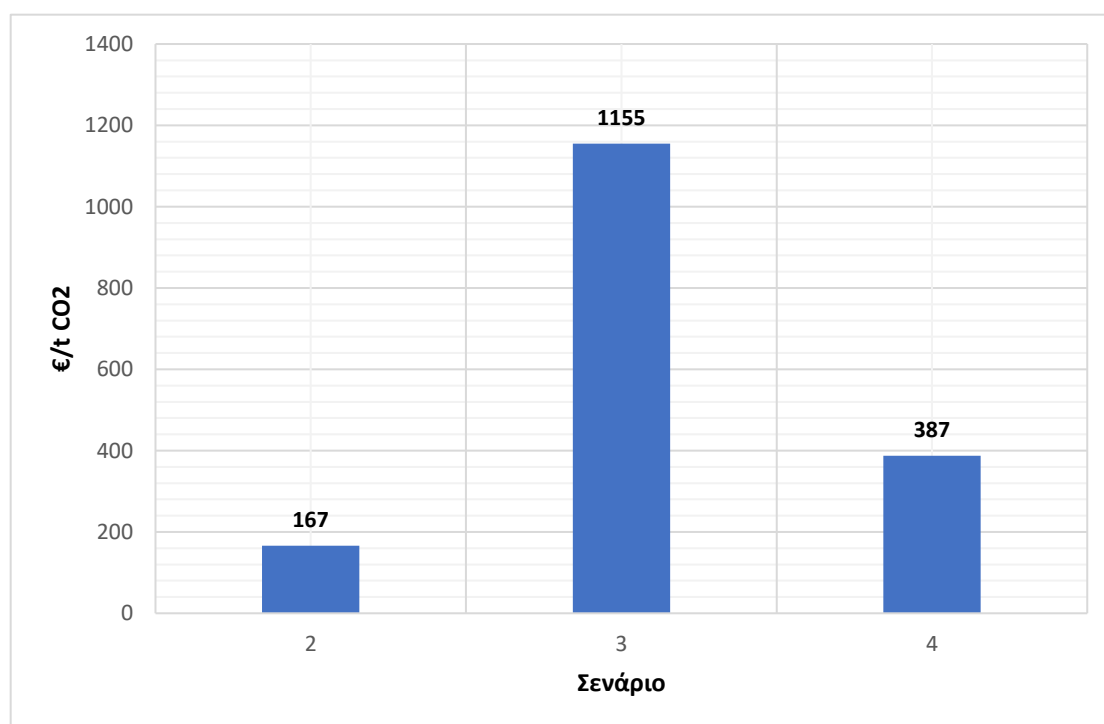
## 7.5 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΛΑΧΙΣΤΟΥ ΦΟΡΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Από τα αποτελέσματα των παραπάνω αξιολογήσεων φαίνεται ότι, με τους τεχνο-οικονομικούς υπολογισμούς που έχουν πραγματοποιηθεί και τις παραδοχές που έχουν ληφθεί, μια πιθανή επένδυση για κατασκευή και λειτουργία είτε μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub> (Σενάριο 2) είτε μονάδας δέσμευσης και αξιοποίησης του CO<sub>2</sub> (Σενάρια 3,4), δεν είναι συμφέρουσα, λόγω της χαμηλότερης τιμής του NPV των σεναρίων αυτών συγκριτικά με το Σενάριο 1 [29].

Ως εκ τούτου, είναι θεμιτός ο υπολογισμός του ελαχίστου φόρου άνθρακα (minimum carbon tax ή MCT), για τον οποίο οι επενδύσεις που περιγράφονται από τα σενάρια 2,3 και 4 να είναι οριακά αποδεκτές.

Για την εύρεση της παραπάνω τιμής στο εκάστοτε σενάριο, βρίσκεται η διαφορά μεταξύ των NPV του σεναρίου 2, 3 ή 4 και του σεναρίου 1. Έπειτα, με τη χρήση του εργαλείου solver του λογισμικού Excel, μεταβάλεται η τιμή της παραμέτρου του φόρου άνθρακα, ώστε η εκάστοτε διαφορά των NPV να ισούται με 0.

Στο σχήμα 18 παρατίθεται ο ελάχιστος φόρος άνθρακα των σεναρίων 2, 3 και 4.



Σχήμα 18: Ελάχιστη τιμή φόρου άνθρακα ανά σενάριο αξιολόγησης επένδυσης

## 8. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΥΠΩΜΑΤΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μιας λεπτομερέστερης ανάλυσης του αποτυπώματος άνθρακα της υπάρχουσας κατάστασης, καθώς και των διεργασιών δέσμευσης CO<sub>2</sub> και συνολικής παραγωγής μεθανόλης, μέσω της χρήσης του λογισμικού SimaPro 9.

Για την εκτίμηση του αποτυπώματος άνθρακα, στο λογισμικό SimaPro έχουν εξεταστεί τα εξής σενάρια:

1. Υπάρχουσα κατάσταση: Περιλαμβάνει το αποτύπωμα άνθρακα μόνο των απαερίων μιας τσιμεντοβιομηχανίας με τις εκπομπές CO<sub>2</sub> που έχει γίνει ο σχεδιασμός και η τεχνο-οικονομική ανάλυση των διεργασιών, απουσία διεργασιών δέσμευσης και αξιοποίησης.
2. Διεργασία δέσμευσης CO<sub>2</sub>: Περιλαμβάνει το αποτύπωμα άνθρακα της διεργασίας δέσμευσης CO<sub>2</sub>, με την παραδοχή ότι το αέριο ρεύμα με το δεσμευθέν CO<sub>2</sub> δεν εκπέμπεται ούτε υπόκειται σε διεργασία συμπίεσης και αποθήκευσης.
3. Διεργασία δέσμευσης και αξιοποίησης CO<sub>2</sub> προς παραγωγή μεθανόλης, χωρίς καύση απαερίων: Περιλαμβάνει τη συνολική διεργασία παραγωγής μεθανόλης, αλλά το ρεύμα απαερίων COMBMIX εκπέμπεται ως έχει και δεν υπόκειται σε καύση.
4. Διεργασία δέσμευσης και αξιοποίησης CO<sub>2</sub> προς παραγωγή μεθανόλης, με καύση απαερίων: Περιλαμβάνει τη συνολική διεργασία παραγωγής μεθανόλης, αλλά η θερμότητα καύσης των απαερίων του ρεύματος COMBMIX δεν αξιοποιείται για παραγωγή ατμού.
5. Διεργασία δέσμευσης και αξιοποίησης CO<sub>2</sub> προς παραγωγή μεθανόλης, με καύση απαερίων σε ατμολέβητα: Περιλαμβάνει τη συνολική διεργασία παραγωγής μεθανόλης, όπως έχει σχεδιαστεί και αναλυθεί τεχνο-οικονομικά.

Για την αξιολόγηση των παραπάνω σεναρίων στο λογισμικό, έχουν επιλεγθεί οι εξής λειτουργικές μονάδες (functional units ή FU):

- Λειτουργική μονάδα 1: 1 t CO<sub>2</sub> στην είσοδο (όλα τα σενάρια)
- Λειτουργική μονάδα 2: 1 t δεσμευθέντος CO<sub>2</sub> (σενάριο 2)
- Λειτουργική μονάδα 3: 1 t παραγόμενης μεθανόλης (σενάρια 3,4,5)

Τα ορίσματα και η βιβλιοθήκη που χρησιμοποιήθηκαν στο λογισμικό δίνονται στο Παράρτημα Δ (σελ.122). Επισημαίνεται ότι έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος επιπτώσεων

(impact method) IPCC 2013 GWP 100a V1.03. Έχει επίσης επιλεγεί στην προσομοίωση υδρογόνο που παράγεται από ορυκτά καύσιμα.

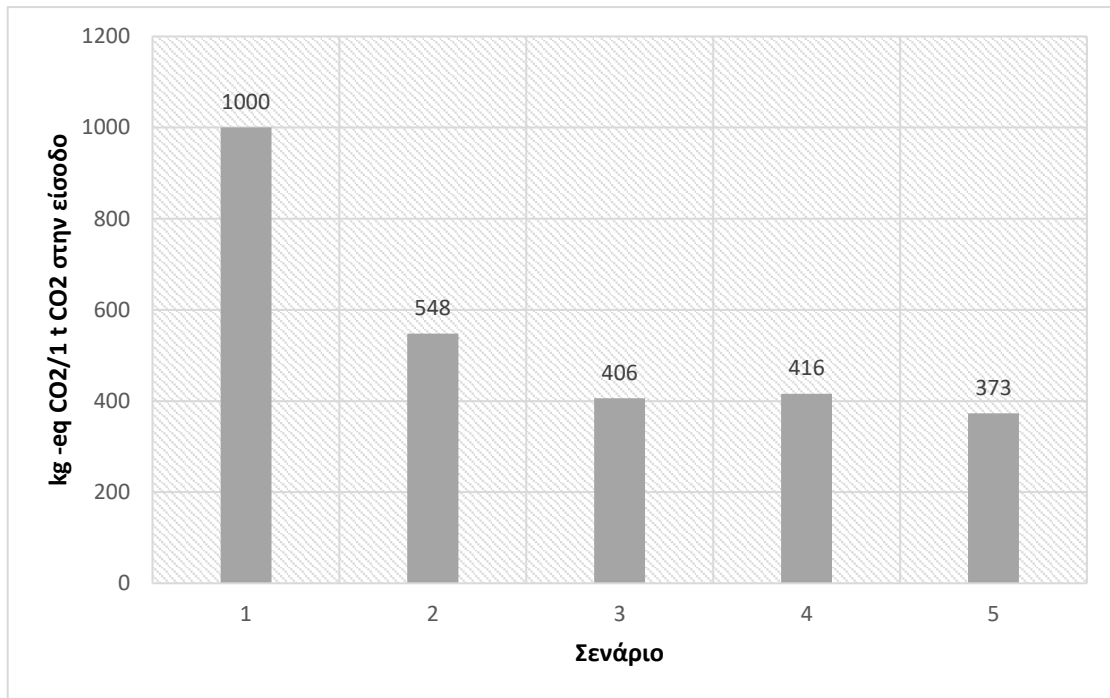
## 8.1 ΑΠΟΤΥΠΩΜΑ ΑΝΘΡΑΚΑ 1<sup>ης</sup> ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ

Στον πίνακα 58, για λειτουργική μονάδα 1 t CO<sub>2</sub> στην είσοδο, παρατίθεται το συνολικό αποτύπωμα άνθρακα κάθε σεναρίου μαζί με την αντίστοιχη συνεισφορά κάθε στοιχείου που το αποτελεί, ενώ στο σχήμα 19 παρουσιάζεται μέσω γραφικής αναπαράστασης η διαφορά του συνολικού αποτυπώματος μεταξύ των σεναρίων. Εκτός αυτού, η συνεισφορά του κάθε στοιχείου στο συνολικό αποτύπωμα για κάθε σενάριο παρουσιάζεται και γραφικά στο σχήμα 20.

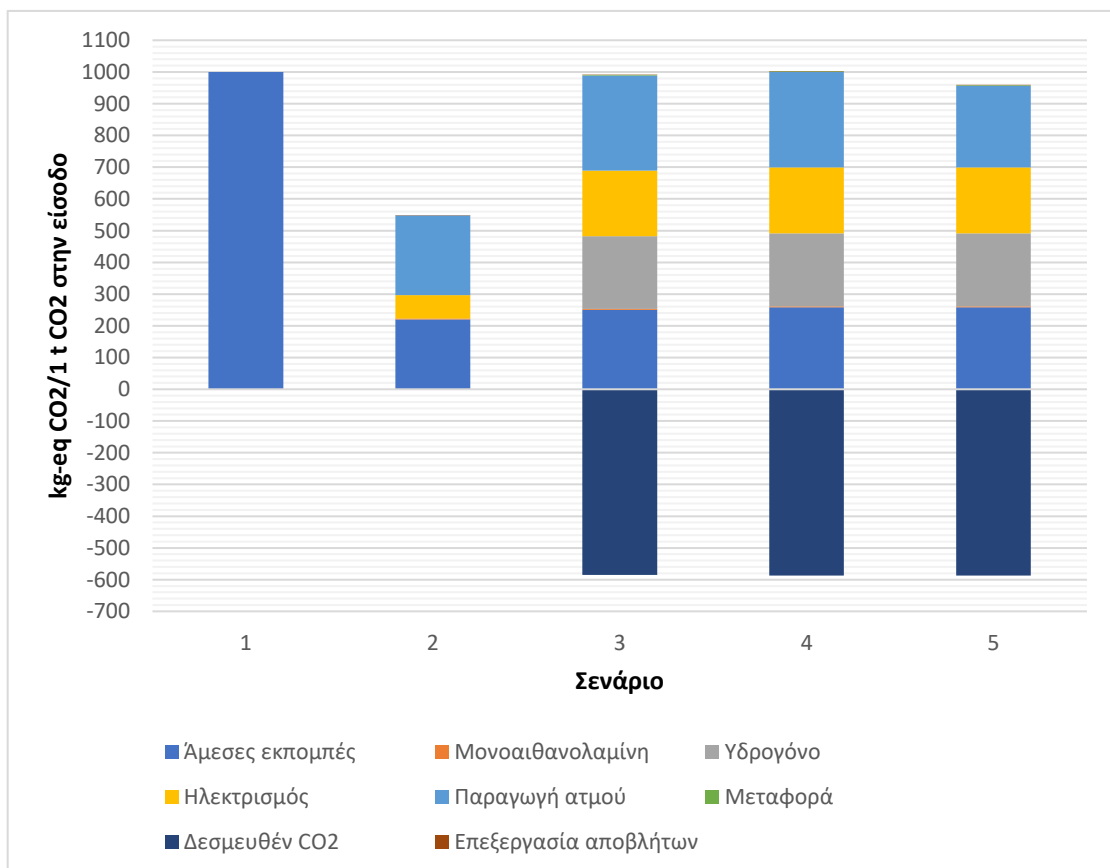
Πίνακας 58: Αποτύπωμα άνθρακα σεναρίων για λειτουργική μονάδα 1 t CO<sub>2</sub> στην είσοδο

Σενάριο	1	2	3	4	5
Άμεσες εκπομπές	1000	220	250	258	258
Μονοαιθανολαμίνη	0	3.12	3.11	3.13	3.12
Υδρογόνο	0	0	229	230	230
Ηλεκτρισμός	0	73.4	207	208	208
Παραγωγή ατμού	0	251	300	301	258
Μεταφορά	0	0	1.75	1.75	1.75
Δεσμευθέν CO <sub>2</sub>	0	0	-585	-587	-587
Επεξεργασία αποβλήτων	0	0.0646	0.217	0.241	0.241
<b>ΣΥΝΟΛΟ (kg -eq CO<sub>2</sub>/1 t CO<sub>2</sub> στην είσοδο)</b>	<b>1000</b>	<b>548</b>	<b>406</b>	<b>416</b>	<b>373</b>

Με βάση τα παραπάνω σχήματα και πίνακα, προκύπτει ότι σε κάθε σενάριο, ο παράγοντας που συνεισφέρει περισσότερο στο συνολικό αποτύπωμα είναι η παραγωγή ατμού, ο οποίος υπερτερεί έναντι των άμεσων εκπομπών. Στα σενάρια 3, 4 και 5, όπου προμηθεύεται υδρογόνο από ορυκτά καύσιμα, υπάρχει σημαντική συνεισφορά από την προαναφερθείσα πρώτη ύλη, ενώ στα ίδια σενάρια αυξάνεται σημαντικά και η συνεισφορά του ηλεκτρισμού στο συνολικό αποτύπωμα. Επιπλέον, συγκριτικά με την υπάρχουσα κατάσταση (Σενάριο 1), προκύπτει ότι η λειτουργία της μονάδας δέσμευσης CO<sub>2</sub> (Σενάριο 2) οδηγεί σε μείωση του συνολικού αποτυπώματος άνθρακα κατά 45.2%, ενώ η λειτουργία της μονάδας δέσμευσης και αξιοποίησης με υδρογόνο από ορυκτά καύσιμα (Σενάριο 5) κατά 62.7%.



Σχήμα 19: Συγκριτικό διάγραμμα συνολικού αποτυπώματος άνθρακα για λειτουργική μονάδα 1 t CO<sub>2</sub> στην είσοδο



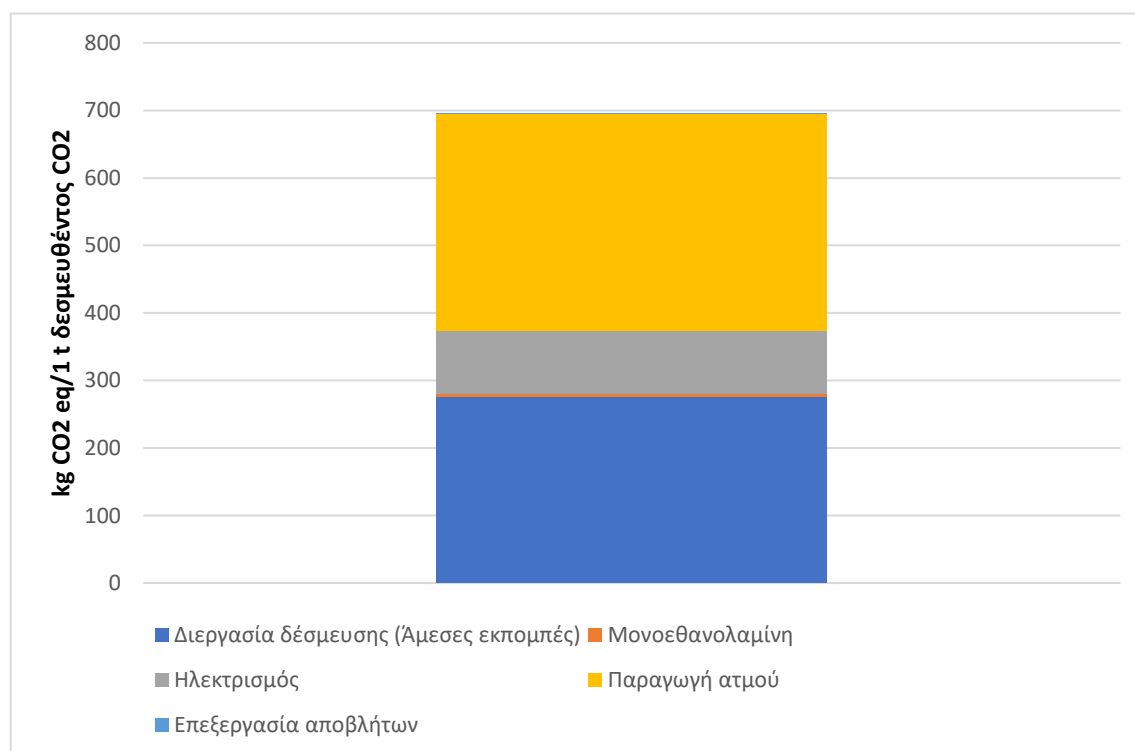
Σχήμα 20: Γραφική παράσταση συμβολής των επιμέρους στοιχείων στο συνολικό αποτύπωμα όλων των σεναρίων για λειτουργική μονάδα 1 t CO<sub>2</sub> στην είσοδο

## 8.2 ΑΠΟΤΥΠΩΜΑ ΑΝΘΡΑΚΑ 2<sup>ης</sup> ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ

Για το σενάριο 2, το συνολικό αποτύπωμα και η συνεισφορά του κάθε στοιχείου, για λειτουργική μονάδα 1 t δεσμευθέντος CO<sub>2</sub>, παρατίθεται στον πίνακα 59, με τη συμβολή των επιμέρους στοιχείων να αναπαρίσταται και γραφικά στο σχήμα 21. Από τα παραπάνω προκύπτουν παρόμοια συμπεράσματα με της προηγούμενης υποενότητας, ωστόσο το συνολικό αποτύπωμα είναι μεγαλύτερο για αυτήν τη λειτουργική μονάδα, καθώς δε λαμβάνει χώρα 100% δέσμευση του εισερχόμενου διοξειδίου του άνθρακα.

Πίνακας 59: Αποτύπωμα άνθρακα 2<sup>ου</sup> σεναρίου για λειτουργική μονάδα 1 t δεσμευθέντος CO<sub>2</sub>

<b>Σενάριο</b>	2
<b>Άμεσες εκπομπές</b>	276
<b>Μονοεθανολαμίνη</b>	3.97
<b>Ηλεκτρισμός</b>	93.8
<b>Παραγωγή ατμού</b>	321
<b>Επεξεργασία αποβλήτων</b>	0.0803
<b>ΣΥΝΟΛΟ (kg -eq CO<sub>2</sub> /1 t δεσμευθέντος CO<sub>2</sub>)</b>	<b>695</b>



Σχήμα 21: Γραφική αναπαράσταση συμβολής των επιμέρους στοιχείων στο συνολικό αποτύπωμα άνθρακα στο σενάριο 2 για λειτουργική μονάδα 1 t δεσμευθέντος CO<sub>2</sub>

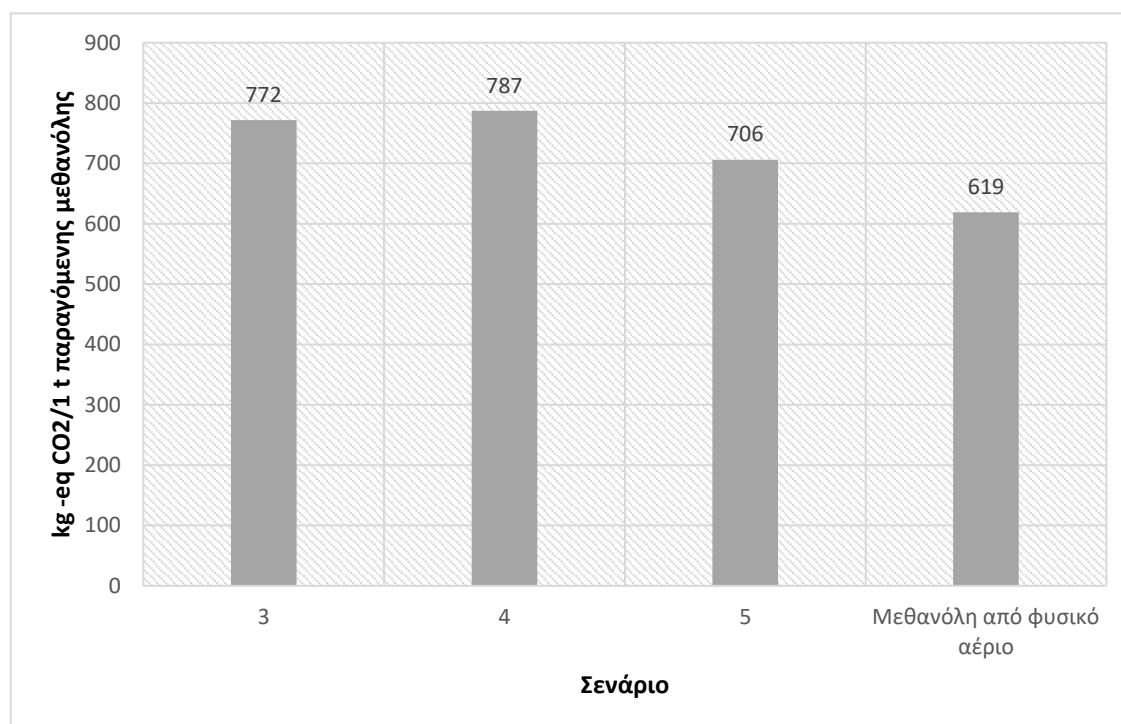
## 8.3 ΑΠΟΤΥΠΩΜΑ ΑΝΘΡΑΚΑ 3<sup>ης</sup> ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ

Για τα 3 τελευταία σενάρια, που συνιστούν παραλλαγές της συνολικής μονάδας δέσμευσης και αξιοποίησης του CO<sub>2</sub>, για λειτουργική μονάδα 1 t παραγόμενης μεθανόλης, εκτός από την

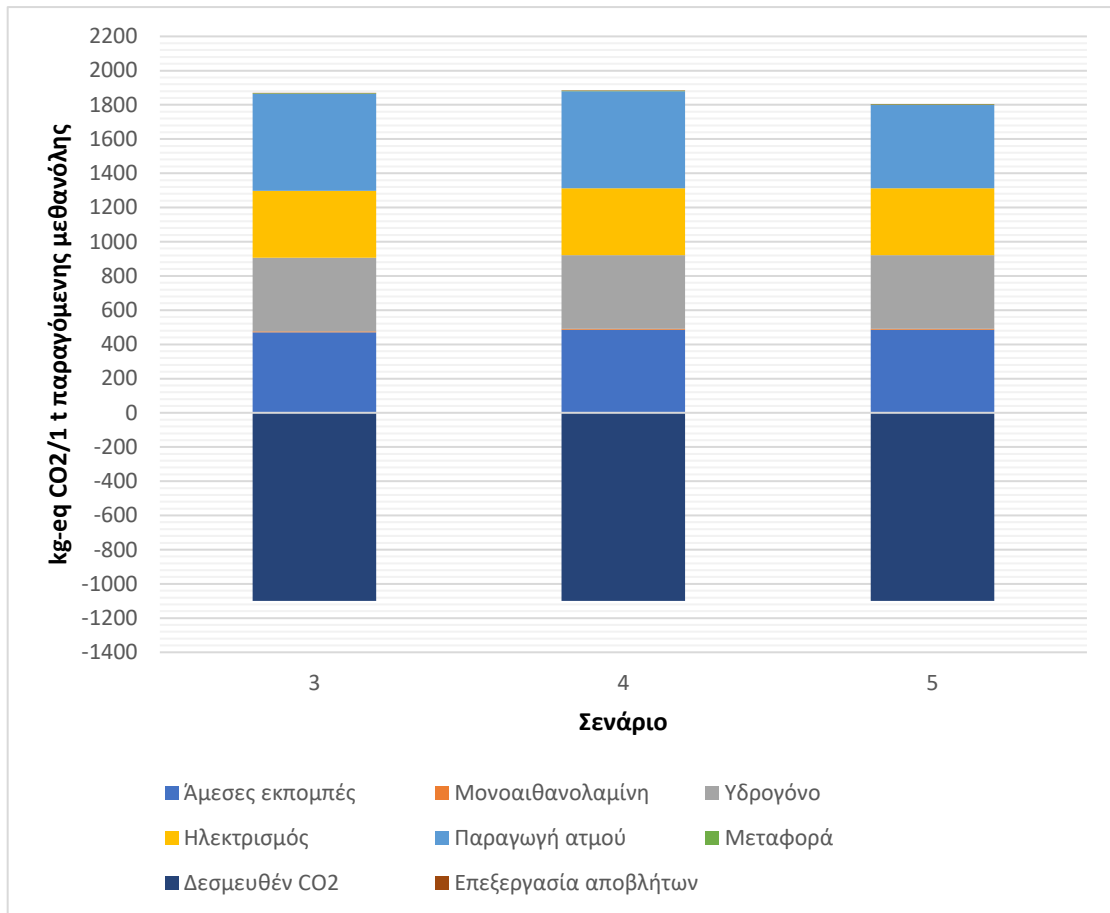
επιμέρους συνεισφορά κάθε στοιχείου που το αποτελεί και το συνολικό αποτύπωμα άνθρακα, τα οποία παρουσιάζονται στον πίνακα 60, το συνολικό αποτύπωμα άνθρακα κάθε σεναρίου συγκρίνεται και με το αντίστοιχο μιας συμβατικής μονάδας παραγωγής μεθανόλης από φυσικό αέριο, σύμφωνα με τα δεδομένα της βιβλιοθήκης Ecoinvent 3.6 που χρησιμοποιείται στο λογισμικό SimaPro 9 και παρατίθεται στο σχήμα 22. Εκτός αυτού, στο σχήμα 23 παρουσιάζεται συγκριτικά η συμβολή κάθε επιμέρους στοιχείου του συνολικού αποτυπώματος για τα σενάρια 3, 4 και 5.

Πίνακας 60: Αποτύπωμα άνθρακα σεναρίων 3,4,5 για λειτουργική μονάδα 1 t παραγόμενης μεθανόλης

Σενάριο	3	4	5
Άμεσες εκπομπές	470	485	485
Μονοαιθανολαμίνη	5.96	5.96	5.96
Υδρογόνο	431	431	431
Ηλεκτρισμός	391	391	391
Παραγωγή ατμού	566	566	486
Μεταφορά	3.29	3.29	3.29
Δεσμευθέν CO <sub>2</sub>	-1100	-1100	-1100
Επεξεργασία αποβλήτων	0.409	0.453	0.453
<b>ΣΥΝΟΛΟ (kg -eq CO<sub>2</sub>/1 t παραγόμενης μεθανόλης)</b>	<b>772</b>	<b>787</b>	<b>706</b>



Σχήμα 22: Συγκριτικό διάγραμμα συνολικού αποτυπώματος άνθρακα για λειτουργική μονάδα 1 t παραγόμενης μεθανόλης



Σχήμα 23: Γραφική παράσταση συγκριτικής συμβολής των στοιχείων του αποτυπώματος άνθρακα των σεναρίων 3,4,5 για λειτουργική μονάδα 1 t παραγόμενης μεθανόλης

Με βάση τα παραπάνω σχήματα και πίνακες, προκύπτει επιπλέον ότι η παραλλαγή με την καύση των απαερίων σε ατμολέβητα (Σενάριο 5) επιτυγχάνεται η μέγιστη μείωση του αποτυπώματος άνθρακα μεταξύ των σεναρίων 3, 4 και 5. Εάν ωστόσο δεν αξιοποιηθεί η θερμότητα τους, επιτυγχάνεται μικρότερο αποτύπωμα άνθρακα απουσία της καύσης των απαερίων. Συγκριτικά επίσης με τη συμβατική διεργασία, όλα τα σενάρια παρουσιάζουν ελαφρώς υψηλότερο αποτύπωμα άνθρακα. Συν τοις άλλοις, το αποτύπωμα άνθρακα του σεναρίου 5 είναι σημαντικά υψηλότερο από την τιμή των -900 kg-eq CO<sub>2</sub>/1 t παραγόμενης μεθανόλης που αναφέρεται στη βιβλιογραφία για πανομοιότυπη μονάδα [14], στην οποία ωστόσο έχει υπολογιστεί το αποτύπωμα άνθρακα με πράσινο υδρογόνο.

## 9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Βάσει των αποτελεσμάτων που έχουν εξαχθεί από την τεχνο-οικονομική ανάλυση και την ανάλυση του αποτυπώματος άνθρακα, συμπεραίνονται τα εξής:

- Για να αξίζει επενδυτικά η κατασκευή ενός εργοστασίου δέσμευσης CO<sub>2</sub> με ΜΕΑ, χρειάζεται να αυξηθεί σημαντικά ο φόρος άνθρακα ή/και να μειωθούν οι σημαντικότεροι παράγοντες που συνεισφέρουν στο συνολικό κόστος προϊόντος (ατμός με φθηνότερο φυσικό αέριο ή άλλο καύσιμο, χαμηλότερη πάγια επένδυση, χαμηλότερη τιμή ηλεκτρισμού).
- Η συνολική παραγωγή μεθανόλης με πράσινο υδρογόνο απαιτεί μη-ρεαλιστικά υψηλή τιμή φόρου άνθρακα και ως εκ τούτου είναι οικονομικά ασύμφορη. Παρόλο που προσεχώς μια τέτοιου είδους επένδυση δεν είναι κερδοφόρα [14], για να υπάρχουν περιθώρια αποδοχής μιας παρόμοιας επένδυσης, πρέπει να μειωθεί το κόστος της τροφοδοσίας υδρογόνου που απαιτείται στο 1/3 τουλάχιστον, να αυξηθεί η παραγωγικότητα του προϊόντος, να αυξηθεί εξαιρετικά ο φόρος άνθρακα και να διευκολυνθεί το οικονομικό πλαίσιο για επενδύσεις σε τεχνολογίες δέσμευσης και αξιοποίησης του CO<sub>2</sub>.
- Σε όλες τις διεργασίες που εξετάστηκαν, για το υπολογισθέν αποτύπωμα άνθρακα κύριος παράγοντας είναι η παραγωγή ατμού. Ωστόσο, στη συνολική διεργασία παραγωγής μεθανόλης καθώς και στις παραλλαγές της, σημαντική επίδραση στο συνολικό αποτύπωμα έχει και η προμήθεια του υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα. Φαίνεται επίσης, ότι εκτός από μεγαλύτερη ενεργειακή ολοκλήρωση, η καύση των απαερίων της συνολικής διεργασίας σε ατμολέβητα μειώνει σημαντικά το αποτύπωμα άνθρακα.
- Μια συμβατική παραγωγή μεθανόλης από φυσικό αέριο χαρακτηρίζεται από χαμηλότερο αποτύπωμα άνθρακα από την μονάδα δέσμευσης και αξιοποίησης που σχεδιάστηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, πιθανόν λόγω της υψηλότερης παραγωγικότητας που τη χαρακτηρίζει [9].



## 10. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

Με βάση τη μεθοδολογία που ακολουθήθηκε και τα συμπεράσματα που προέκυψαν, παρατίθενται παρακάτω οι εξής προτάσεις για περαιτέρω έρευνα:

- Αξιολόγηση της οικονομικής επένδυσης με το ανταλλακτικό σύστημα εκπομπών άνθρακα της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Emissions Trading System ή ETS).
- Σχεδιασμός των μονάδων με κατασκευή δικτύου εναλλακτών θερμότητας για ενεργειακή ολοκλήρωσή τους.
- Υπολογισμός συνολικού κόστους επένδυσης και παραγωγής με την αξιοποίηση πύργου ψύξης ούτως ώστε να μειωθεί αισθητά το κόστος των βοηθητικών παροχών νερού για ψύξη.
- Σχεδιασμός και τεchnο-οικονομική ανάλυση διεργασίας μεθανόλης με πιο αποδοτικό, φθηνότερο ή ανθεκτικότερο καταλύτη.
- Υπολογισμός αποτυπώματος άνθρακα στο λογισμικό SimaPro με πράσινο υδρογόνο.
- Εξέταση άλλων μονοπατιών CCU τα οποία θα δίνουν προϊόντα υψηλότερης αξίας.
- Πολιτική βούληση για ανάπτυξη επενδύσεων σε τεχνολογίες CCU (χρηματοδότηση από ΕΣΠΑ και ΕΕ, μείωση τόκων σε δάνεια για τέτοιες επενδύσεις, προσαρμογή αποσβέσεων, χαμηλότερη φορολογία στα έσοδα).

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Goeppert, Alain, et al. "Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Derived Products – Closing the Loop." *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 23, Royal Society of Chemistry (RSC), 17 June 2014, pp. 7995–8048. <https://doi.org/10.1039/c4cs00122b>.
2. Alam, Md. Imteyaz, et al. "Mechanistic and Multiscale Aspects of Thermo-Catalytic CO<sub>2</sub> Conversion to C<sub>1</sub> Products". *Catalysis Science & Technology*, vol. 11, no. 20, Royal Society of Chemistry (RSC), 2021, pp. 6601–6629. <https://doi.org/10.1039/d1cy00922b>.
3. Biswal, Trinath, et al. "Conversion of Carbon Dioxide to Methanol: A Comprehensive Review". *Chemosphere*, vol. 298, Elsevier BV, July 2022, p. 134299. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134299>.
4. Hussin, Farihausnah, and Mohamed Kheireddine Aroua. "Recent Trends in the Development of Adsorption Technologies for Carbon Dioxide Capture: A Brief Literature and Patent Reviews (2014–2018)". *Journal of Cleaner Production*, vol. 253, Elsevier BV, Apr. 2020, p. 119707. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119707>.
5. Fayisa, Busha Assaba, et al. "Engineered Chemical Utilization of CO<sub>2</sub> to Methanol via Direct and Indirect Hydrogenation Pathways: A Review". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 61, no. 29, American Chemical Society (ACS), 11 Apr. 2022, pp. 10319–10335. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00402>.
6. Sabri, Muhammad Ashraf, et al. "Current and Future Perspectives on Catalytic-Based Integrated Carbon Capture and Utilization". *Science of The Total Environment*, vol. 790, Elsevier BV, Oct. 2021, p. 148081. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148081>.
7. Liu, Ji Yong, et al. "Development Status and Energy Penalty of Carbon Dioxide Capture Technologies." *Advanced Materials Research*, vol. 864–867, Trans Tech Publications, Dec. 2013, pp. 1598–1601. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.864-867.1598.
8. Nwaoha, Chikezie, et al. "Techno-Economic Analysis of CO<sub>2</sub> Capture from a 1.2 million MTPA Cement Plant Using AMP-PZ-MEA Blend". *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 78, Elsevier BV, Nov. 2018, pp. 400–412. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.07.015>.
9. Dieterich, Vincent, et al. "Power-to-Liquid via Synthesis of Methanol, DME or Fischer–Tropsch-Fuels: A Review". *Energy & Environmental Science*, vol. 13, no. 10, Royal

- Society of Chemistry (RSC), 2020, pp. 3207–3252.  
<https://doi.org/10.1039/d0ee01187h>.
10. Nwaoha, Chikezie, et al. “Advancement and New Perspectives of Using Formulated Reactive Amine Blends for Post-Combustion Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) Capture Technologies”. *Petroleum*, vol. 3, no. 1, Elsevier BV, Mar. 2017, pp. 10–36.  
<https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.002>.
  11. Mukherjee, Alivia, et al. “Review of Post-Combustion Carbon Dioxide Capture Technologies Using Activated Carbon”. *Journal of Environmental Sciences*, vol. 83, Elsevier BV, Sept. 2019, pp. 46–63. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.03.014>.
  12. Koytsoumpa, Efthymia Ioanna, et al. “The CO<sub>2</sub> Economy: Review of CO<sub>2</sub> Capture and Reuse Technologies”. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 132, Elsevier BV, Feb. 2018, pp. 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.029>.
  13. Pérez-Fortes, Mar, et al. “Methanol Synthesis Using Captured CO<sub>2</sub> as Raw Material: Techno-Economic and Environmental Assessment”. *Applied Energy*, vol. 161, Elsevier BV, Jan. 2016, pp. 718–732. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.067>.
  14. Meunier, Nicolas, et al. “Alternative Production of Methanol from Industrial CO<sub>2</sub>”. *Renewable Energy*, vol. 146, Elsevier BV, Feb. 2020, pp. 1192–1203.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.010>.
  15. Haghghatjoo, Fatemeh, et al. “Techno-Economic and Environmental Assessment of CO<sub>2</sub> Conversion to Methanol: Direct versus Indirect Conversion Routes”. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 184, Elsevier BV, Feb. 2023, p. 109264. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109264>.
  16. Samiee, Leila, and Sergey Gandzha. “Power to Methanol Technologies via CO<sub>2</sub> Recovery: CO<sub>2</sub> Hydrogenation and Electrocatalytic Routes”. *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 37, no. 5, Walter de Gruyter GmbH, 4 Oct. 2019.  
<https://doi.org/10.1515/revce-2019-0012>.
  17. “New Page — CRI - Carbon Recycling International.” *CRI - Carbon Recycling International*, [www.carbonrecycling.is/project-goplant](http://www.carbonrecycling.is/project-goplant). (Accessed 13/09/2023)
  18. “Absorption-Based Post-combustion Capture of Carbon Dioxide.” *Elsevier eBooks*, 2016, Chapters 2,3,26. <https://doi.org/10.1016/c2014-0-03382-5>.
  19. De Meyer, Frédéric, and Stephane Jouenne. “Industrial Carbon Capture by Absorption: Recent Advances and Path Forward.” *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 38, Elsevier BV, Dec. 2022, p. 100868.  
<https://doi.org/10.1016/j.coche.2022.100868>.

20. Poullikkas, Andreas. "Review of Design, Operating, and Financial Considerations in Flue Gas Desulfurization Systems." *Energy Technology and Policy*, vol. 2, no. 1, Taylor and Francis, Jan. 2015, pp. 92–103. <https://doi.org/10.1080/23317000.2015.1064794>.
21. Adams, Deborah. "Flue gas treatment for CO<sub>2</sub> capture." 2010, [https://usea.org/sites/default/files/062010\\_Flue%20gas%20treatment%20for%20co2%20capture\\_ccc169.pdf](https://usea.org/sites/default/files/062010_Flue%20gas%20treatment%20for%20co2%20capture_ccc169.pdf) (Accessed 09/2023)
22. Gardarsdottir, Stefania Osk, et al. "Investment Costs and CO<sub>2</sub> Reduction Potential of Carbon Capture from Industrial Plants – a Swedish Case Study." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 76, Elsevier BV, Sept. 2018, pp. 111–24. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.06.022>.
23. Verhaeghe, Antoine, et al. "Absorption-based Carbon Capture Energy Penalty Reduction for Micro Gas Turbine Application: Pre-assessment of the Impact of Appropriate Amine Solvent and Process Selection (Final Version)." *34th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems (ECOS 2021)*, Jan. 2022, <https://doi.org/10.52202/062738-0188>.
24. Dubois, Lionel, and Diane Thomas. "Comparison of Various Configurations of the Absorption-regeneration Process Using Different Solvents for the Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture Applied to Cement Plant Flue Gases." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 69, Elsevier BV, Feb. 2018, pp. 20–35. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.12.004>.
25. AspenTech, "Rate-Based Model of the CO<sub>2</sub> Capture Process by MEA using Aspen Plus", Version 11
26. Hu, Guihua, et al. "Techno-economic Evaluation of Post-combustion Carbon Capture Based on Chemical Absorption for the Thermal Cracking Furnace in Ethylene Manufacturing." *Fuel*, vol. 331, Elsevier BV, Jan. 2023, p. 125604. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125604>.
27. Penteado, Alberto, et al. "Design and Assessment of a Membrane and Absorption Based Carbon Dioxide Removal Process for Oxidative Coupling of Methane." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, no. 27, American Chemical Society, June 2016, pp. 7473–83. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04910>.
28. Tiesma, Anthea. "Simulation of CO<sub>2</sub> Capture and Conversion into Methanol Using Aspen Plus and the Design of an Adaptive Communication Tool for the Development of a Shared Vision Within Interdisciplinary Virtual Institutes." *TU Delft Repositories*, 2021, resolver.tudelft.nl/uuid:f2113125-5a28-4e0e-812f-24199faf1d0e.

29. Κούκος, Ιωάννης, *Εισαγωγή στον σχεδιασμό χημικών εργοστασίων*, Εκδόσεις Τζιόλα, 2<sup>η</sup> έκδοση, Πάτρα, 2019, Κεφάλαια 3, 4, 5, 8
30. Voldsund, Mari, et al. "CEMCAP Comparative Techno-Economic Analysis of CO<sub>2</sub> Capture in Cement Plants (D4. 6)." 2018, <https://zenodo.org/record/2597091> (Accessed 09/2023)
31. Dekeukelaere, Anne. "The EU ETS and a low CO<sub>2</sub> cement", Cementis, 05/2020, <https://carbonmarketwatch.org/wp-content/uploads/2020/05/Anne-Anne-Dekeukelaere.pdf>
32. "Review of amine emissions from carbon capture systems", SEPA, Version 2.01, 08/2015, <https://www.sepa.org.uk/media/155585/review-of-amine-emissions-from-carbon-capture-systems.pdf> (Accessed 09/2023)
33. Ngan, Thai, et al. "A CO<sub>2</sub> Utilization Framework for Liquid Fuels and Chemical Production: Techno-economic and Environmental Analysis." *Energy and Environmental Science*, vol. 15, no. 1, Royal Society of Chemistry, Jan. 2022, pp. 169–84. <https://doi.org/10.1039/d1ee01444g>.
34. D'Amore, Federico, et al. "Turning CO<sub>2</sub> From Fuel Combustion Into e-Fuel? Consider Alternative Pathways." *Energy Conversion and Management*, vol. 289, Elsevier BV, Aug. 2023, p. 117170. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117170>.
35. Kiss, Anton A., et al. "Novel Efficient Process for Methanol Synthesis by CO<sub>2</sub> Hydrogenation." *Chemical Engineering Journal*, vol. 284, Elsevier BV, Jan. 2016, pp. 260–69. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.101>.
36. Moiola, Emanuele, et al. "Renewable Energy Storage via CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> Conversion to Methane and Methanol: Assessment for Small Scale Applications." *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, vol. 107, Elsevier BV, June 2019, pp. 497–506. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.022>.
37. AspenTech, "Aspen Plus Methanol Synthesis Model", Version 11
38. "METHANOL - Ataman Kimya." *Ataman Kimya*, [www.atamanchemicals.com/methanol\\_u27711](http://www.atamanchemicals.com/methanol_u27711). (Accessed 09/2023)
39. AMF. [www.iea-amf.org/content/fuel\\_information/methanol](http://www.iea-amf.org/content/fuel_information/methanol). (Accessed 09/2023)
40. Schroedder, Volkmann. "Calculation of Flammability and Lower Flammability Limits of Gas Mixtures for Classification Purposes", *BAM*, 09/09/2016, Berlin. <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/files/41830/Schroeder++Calculation+of+Flammability+Limits.pdf>

41. Maxwell, Charles. *Cost Indices – Towering Skills*. toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices. (Accessed 09/2023)
42. European Central Bank. “ECB Euro Reference Exchange Rate: US Dollar (USD).” *European Central Bank*, 13 Sept. 2023, [www.ecb.europa.eu/stats/policy\\_and\\_exchange\\_rates/euro\\_reference\\_exchange\\_rates/html/eurofxref-graph-usd.en.html](http://www.ecb.europa.eu/stats/policy_and_exchange_rates/euro_reference_exchange_rates/html/eurofxref-graph-usd.en.html).
43. Peters, Max, Timmerhaus, Klaus, West, Ronald. *Σχεδιασμός και οικονομική μελέτη εγκαταστάσεων για μηχανικούς*, Εκδόσεις Τζιόλα, 5<sup>η</sup> έκδοση, Αθήνα, 2021, Κεφάλαια 12,13
44. Κροκίδα, Μ, Μαρίνος-Κουρής, Δ, Μαρούλης, Ζ. *Σχεδιασμός Θερμικών Διεργασιών*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2003, σελ.42,56
45. Peters, Max S and Timmerhaus, Klaus. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. 1990, pp. 537-545
46. *Density of Stainless Steel 304 - Amardeep Steel*. [www.amardeepsteel.com/blog/density-of-stainless-steel-304.html](http://www.amardeepsteel.com/blog/density-of-stainless-steel-304.html). (Accessed 09/2023)
47. Ortiz, F. J. Gutiérrez, et al. “Pilot-Plant Technical Assessment of Wet Flue Gas Desulfurization Using Limestone.” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 4, American Chemical Society, Jan. 2006, pp. 1466–77. <https://doi.org/10.1021/ie051316o>.
48. Duque, Carlos S., et al. “Simulation of Two Alternatives for SO<sub>2</sub> Removal from Wet Cement Kiln Exhaust Gases.” *Aprende En Linea (Universidad De Antioquia)*, University of Antioquia, Jan. 2010, [revistas.udea.edu.co/index.php/ingenieria/article/view/14652](http://revistas.udea.edu.co/index.php/ingenieria/article/view/14652).
49. *Calcium Carbonate Prices, News, Monitor | ChemAnalyst*. [www.chemanalyst.com/Pricing-data/calcium-carbonate-1158](http://www.chemanalyst.com/Pricing-data/calcium-carbonate-1158).
50. Verret, Jonathan. “Cost of Operating Labour.” *Pressbooks*, 16 Aug. 2020, [pressbooks.bccampus.ca/chbe220/chapter/cost-of-operating-labour](http://pressbooks.bccampus.ca/chbe220/chapter/cost-of-operating-labour).
51. *Salary calculator*. Eurostat, [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Salary\\_calculator](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Salary_calculator) (Accessed 09/2023)
52. “Economics — SGH2 Energy.” *SGH2 Energy*, [www.sgh2energy.com/economics](http://www.sgh2energy.com/economics). (Accessed 09/2023)

53. Gep. “Outlook for Green and Blue Hydrogen Market.” *GEP*, [www.gep.com/blog/strategy/Green-and-blue-hydrogen-current-levelized-cost-of-production-and-outlook](http://www.gep.com/blog/strategy/Green-and-blue-hydrogen-current-levelized-cost-of-production-and-outlook). (Accessed 09/2023)
54. PricewaterhouseCoopers. “Green Hydrogen Economy - Predicted Development of Tomorrow.” *PwC*, [www.pwc.com/gx/en/industries/energy-utilities-resources/future-energy/green-hydrogen-cost.html](http://www.pwc.com/gx/en/industries/energy-utilities-resources/future-energy/green-hydrogen-cost.html). (Accessed 09/2023)
55. *Electricity prices components for non-household consumers - annual data (from 2007 onwards)*. Eurostat, [https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/NRG\\_PC\\_205\\_C\\_custom\\_726064\\_1/default/table?lang=en](https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/NRG_PC_205_C_custom_726064_1/default/table?lang=en) (Accessed 09/2023)
56. *Steam saturation table (Temperature)*, NIST, <https://www.nist.gov/system/files/documents/srd/NISTIR5078-Tab1.pdf> (Accessed 09/2023)
57. *How to calculate true cost of steam*, US Department of Energy, <https://www.energy.gov/eere/amo/articles/how-calculate-true-cost-steam> (Accessed 09/2023)
58. *Gas prices for non-household consumers - bi-annual data (from 2007 onwards)*. Eurostat, [https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/NRG\\_PC\\_205\\_C\\_custom\\_7260641/default/table?lang=en](https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/NRG_PC_205_C_custom_7260641/default/table?lang=en) (Accessed 09/2023)
59. *Fuels - Higher and Lower Calorific Values*. [www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d\\_169.html](http://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html). (Accessed 09/2023)
60. Zacharakis, Keith Mackrell Stergios. “Renewable Methanol Drives Maritime Industry Decarbonization: Institute CEO.” *S&P Global Commodity Insights*, 15 Feb. 2023, [www.spglobal.com/commodityinsights/en/market-insights/latest-news/petrochemicals/021523-renewable-methanol-drives-maritime-industry-decarbonization-institute-ceo](http://www.spglobal.com/commodityinsights/en/market-insights/latest-news/petrochemicals/021523-renewable-methanol-drives-maritime-industry-decarbonization-institute-ceo).
61. Τσακανίκας, Άγγελος. *Διαφάνειες μαθήματος Οικονομικής Ανάλυσης και Διοίκησης Επιχειρήσεων για μηχανικούς*, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα, 2021
62. Methanol Institute. “Methanol Price | Methanol Institute | www.methanol.org.” *METHANOL INSTITUTE*, 30 Aug. 2023, [www.methanol.org/methanol-price-supply-demand](http://www.methanol.org/methanol-price-supply-demand).
63. Methanex. “Pricing - Methanex.” *Methanex*, 31 Aug. 2023, [www.methanex.com/about-methanol/pricing](http://www.methanex.com/about-methanol/pricing).

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α**

Βιβλιογραφική επισκόπηση τεχνολογιών δέσμευσης CO<sub>2</sub>



Μέσο απορρόφησης	Είδος απαερίων	Ποσοστό δέσμευσης CO <sub>2</sub>	Ειδική ενέργεια αναγέννησης	Σχεδιασμός διεργασίας	Παραπομπή
Υδατικό διάλυμα 30 % wt MEA/Μονοαιθανολαμίνης	Από παραγωγή τσιμέντου	30%-40%	-	-	Bjerge L.M,2014,URL: <a href="https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.680">https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.680</a>
Υδατικό διάλυμα 30 % wt MEA/Μονοαιθανολαμίνης	Από παραγωγή τσιμέντου	90%	-	-	Gardarsdottir et al.,2014,URL: <a href="https://doi.org/10.1021/ie503852m">https://doi.org/10.1021/ie503852m</a>
15 % wt υδατική αμμωνία	Από παραγωγή τσιμέντου	90%	-	-	
Υδατικό διάλυμα MDEA/Μεθυλδισαιθανολαμίνης	Από καύση φυσικού αερίου	90.16%	-	-	Cormos C.C.,2015,URL: <a href="https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.02.054">https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.02.054</a>
Υδατικό διάλυμα 30 % wt MEA/Μονοαιθανολαμίνης	Από καύση γαιάνθρακα	90%	-	✓	Olaleye et al.,2015,URL: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.013">http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.013</a>
30 % wt MEA σε μεθανόλη	-	90%	3.22 MJ/kg CO <sub>2</sub>	-	Gao et al.,2016,URL: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.04.033">http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.04.033</a>

Υδατικό διάλυμα 30 % wt MEA/Μονοαιθανολαμίνης	Από παραγωγή τσιμέντου	90%	-	-	Roussanaly et al.,2017,URL: <a href="https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.176">https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.176</a> 1
Υδατικό διάλυμα 50 % wt MDEA/Μεθυλδαιθανολαμίνης	Από καύση γαιάνθρακα	90.5 %	-	-	Petrescu et al.,2017,URL: <a href="https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.225">https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.225</a>
7.5% wt υδατική αμμωνία	Από καύση γαιάνθρακα	85%	-	-	
Υδατικό διάλυμα 30 % wt MEA/Μονοαιθανολαμίνης	Από καύση γαιάνθρακα	90%	-	✓	Ferrara et al.,2017, URL: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.04.096">http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.04.096</a>
Υδατικό διάλυμα 30 % wt MEA/Μονοαιθανολαμίνης	Από παραγωγή τσιμέντου	90%	3.36 GJ/t CO <sub>2</sub>	✓	Dubois et al.,2017, URL: <a href="https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.12.004">https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.12.004</a>
Υδατικό διάλυμα 40% wt PZ/Πιπεραζίνης	Από παραγωγή τσιμέντου	90%	3.14 GJ/t CO <sub>2</sub>	✓	
Υδατικό διάλυμα 10% wt MDEA + 30%wt PZ	Από παραγωγή τσιμέντου	90%	2.75 GJ/t CO <sub>2</sub>	✓	
Υδατικό διάλυμα 30 % wt MEA/Μονοαιθανολαμίνης	Παραγωγής τσιμέντου	90%	-	-	Gardarsdottir et al.,2018, URL: <a href="https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.06.022">https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.06.022</a>

Υδατικό διάλυμα 40% wt ΡΖ/Πιπεραζίνης	Από καύση γαιάνθρακα	100%	-	✓	Chung et al.,2018, URL: <a href="https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.05.009">https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.05.009</a>
Υδατικό διάλυμα 30 % wt ΜΕΑ/Μονοαιθανολαμίνης	Από παραγωγή τσιμέντου	90%	2.89 GJ/t CO <sub>2</sub>	-	Nwaoha et al.,2018, URL: <a href="https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.07.015">https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.07.015</a>
Υδατικό διάλυμα 30 % wt ΜΕΑ/Μονοαιθανολαμίνης	Από παραγωγή τσιμέντου	90%	-	✓	Markewitz et al.,2019, URL: <a href="https://doi.org/10.3390/en12122432">https://doi.org/10.3390/en12122432</a>
Υδατικό διάλυμα 30 % wt ΜΕΑ/Μονοαιθανολαμίνης	Από παραγωγή αιθυλενίου μέσω νάφθας	90%	-	✓	Hu et al.,2022, URL: <a href="https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125604">https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125604</a>
Υδατικό διάλυμα 30 % wt ΜΕΑ/Μονοαιθανολαμίνης	Από παραγωγή τσιμέντου	90%	-	-	Wang et al.,2022, URL: <a href="https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115426">https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115426</a>

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β**

Διαδικασία ορισμού block και επίτευξης ανακύκλωσης στις  
προσομοιώσεις στο λογισμικό Aspen Plus

## ΕΝΑΛΛΑΚΤΗΣ ΗΧ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO<sub>2</sub>

Ο εναλλάκτης ΗΧ ορίζεται ως εξής:

1. Αρχικά, ο εναλλάκτης θερμότητας ΗΧ ορίζεται με Heater block, το οποίο θερμαίνει το ρεύμα PUMPRICH σε μια τιμή θερμοκρασίας κοντά σε εκείνη που θα είχε με HeatX block.
2. Με βάση την ορισθείσα τιμή πίεσης και την προδιαγραφή λειτουργίας του STRIPPER, το ρεύμα PUMPOUT ορίζεται ως tear stream.
3. Το Heater block αντικαθίσταται με HeatX block που λειτουργεί με τη μέθοδο Shortcut.
4. Επιλέγεται ως όρισμα η υψηλότερη δυνατή τιμή θερμοκρασίας εξόδου του ρεύματος RICHIN στο ΗΧ (η αντίστοιχη μεταβλητή στο Aspen Plus είναι Cold Stream Outlet Temperature), για την οποία επιτυγχάνεται η υψηλότερη δυνατή θέρμανση και μια τιμή επιφάνειας εναλλαγής θερμότητας κάτω των 6000 m<sup>2</sup>.

## ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO<sub>2</sub>

Η σύγκλιση της ανακύκλωσης του διαλύτη επιτυγχάνεται ως εξής, με βάση τη μεθοδολογία των Penteado et.al [27]:

1. Ορίζεται αρχικά ως προδιαγραφή λειτουργίας (design specification) στο STRIPPER η τιμή του property set MLLOAD του ρεύματος LEANIN, η οποία ισούται με 0.198052 mol CO<sub>2</sub>/mol MEA.
2. Αφού τρέξει το μοντέλο χωρίς ανακύκλωση, προστίθεται μέσω του ρεύματος MEAMU η απαιτούμενη ποσότητα αναπλήρωσης της MEA.
3. Η προσομοίωση επαναλαμβάνεται άλλη μια φορά και συγκρίνονται οι τιμές της συνολικής μοριακής ροής, της μοριακής ροής της MEA και της τιμής του property set MLLOAD μεταξύ των ρευμάτων LEANIN και NLEANIN.
4. Αν οι τιμές των μοριακών ροών διαφέρουν έως το πρώτο δεκαδικό ψηφίο ή του MLLOAD μεταξύ των παραπάνω ρευμάτων διαφέρουν έως το έκτο δεκαδικό ψηφίο, τότε αφαιρείται η τιμή του MLLOAD του NLEANIN από την αντίστοιχη τιμή του LEANIN .
5. Η παραπάνω διαφορά προστίθεται στην τιμή MLLOAD που έχει οριστεί προηγουμένως ως design specification στο STRIPPER και τοιουτοτρόπως να ορίζεται ξανά η τιμή της προδιαγραφής λειτουργίας.
6. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι η τιμή του MLLOAD των ρευμάτων NLEANIN και LEANIN να είναι ίδιες μέχρι το και το έκτο δεκαδικό ψηφίο, ενώ

ταυτόχρονα οι τιμές της συνολικής μοριακής ροής και της μοριακής ροής της MEA να είναι ίδιες μέχρι και το πρώτο δεκαδικό ψηφίο.

7. Όταν επιτευχθούν οι παραπάνω συνθήκες, προστίθεται το εικονικό block ανάμιξης DUMMYMIX (Mixer block) και ορίζεται το ρεύμα NLEANIN ως tear stream, κλείνοντας τοιουτοτρόπως το βρόχο ανακύκλωσης.

## ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ CO<sub>2</sub>

Για να σχεδιαστεί και να συγκλίνει η ανακύκλωση ακολουθούνται τα εξής βήματα:

1. Γίνεται προσομοίωση της διεργασίας χωρίς ανακύκλωση και με τους εναλλάκτες θερμότητας να λειτουργούν μέσω Heater blocks και όχι HeatX blocks.
2. Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν, αρχικοποιείται το ρεύμα SYNREC και ορίζεται ως tear stream.
3. Ξεκινώντας από την τιμή 0.9 στο split fraction του SPLITTER, κλείνει ο βρόχος ανακύκλωσης και το μοντέλο επαναλαμβάνεται.
4. Με κάθε επιτυχή σύγκλιση, αρχικοποιείται εκ νέου το ρεύμα SYNREC με τις νέες τιμές που προκύπτουν.
5. Αυξάνεται σταδιακά η τιμή του split fraction κατά 0.01.
6. Εάν δεν υπάρξει επιτυχής σύγκλιση, μειώνεται το βήμα αύξησης μέχρι να βρεθεί τιμή του split fraction που επιφέρει σύγκλιση.
7. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι ο μοριακός λόγος ανακύκλωσης να έχει τιμή κοντά στο 6.
8. Αντικαθίστανται τα Heater blocks που είχαν τοποθετηθεί αρχικά με HeatX blocks.

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ**

Πίνακες υπολογισμού χρηματορών σεναρίου 2, 3 και 4 της  
αξιολόγησης επένδυσης

ΠΙΝΑΚΑΣ ΧΡΗΜΑΤΟΡΟΩΝ ΕΠΕΝΔΥΣΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΣΕΝΑΡΙΟΥ 2 (Μ€)							
Έτος	TI	TC	T	D	TI-TC-T	X	C <sub>F</sub>
1	0	0	5	0	-5	4	-16
2	0	0	4	0	-4	4	-61
3	0	0	4	0	-4	5	-37
4	0	143	4	13	-147	5	-138
5	0	150	3	13	-153	5	-146
6	0	150	3	13	-153	6	-146
7	0	150	2	13	-153	6	-146
8	0	150	2	13	-152	7	-146
9	0	150	1	13	-151	7	-146
10	0	150	1	13	-151	8	-146
11	0	150	0	13	-150	0	-137
12	0	150	0	13	-150	0	-137
13	0	150	0	13	-150	0	-137
14	0	131	0	0	-131	0	-131
15	0	131	0	0	-131	0	-131
16	0	131	0	0	-131	0	-131
17	0	131	0	0	-131	0	-131
18	0	131	0	0	-131	0	-131
19	0	131	0	0	-131	0	-131
20	0	131	0	0	-131	0	-131
21	0	131	0	0	-131	0	-131
22	0	131	0	0	-131	0	-131
23	0	131	0	0	-131	0	-118



ΠΙΝΑΚΑΣ ΧΡΗΜΑΤΟΡΟΩΝ ΕΠΕΝΔΥΣΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΣΕΝΑΡΙΟΥ 3 (Μ€)							
Έτος	TI	TC	T	D	TI-TC-T	X	C <sub>F</sub>
1	0	0	12	0	-12	11	-42
2	0	0	12	0	-12	12	-164
3	0	0	11	0	-11	13	-98
4	153	877	10	35	-734	14	-712
5	170	964	9	35	-802	15	-781
6	170	967	7	35	-804	16	-784
7	170	964	6	35	-799	17	-781
8	170	967	5	35	-801	18	-784
9	170	964	3	35	-797	20	-781
10	170	967	2	35	-798	22	-784
11	170	964	0	35	-793	0	-758
12	170	967	0	35	-796	0	-761
13	170	964	0	35	-793	0	-758
14	170	914	0	0	-744	0	-744
15	170	912	0	0	-741	0	-741
16	170	914	0	0	-744	0	-744
17	170	912	0	0	-741	0	-741
18	170	914	0	0	-744	0	-744
19	170	912	0	0	-741	0	-741
20	170	914	0	0	-744	0	-744
21	170	912	0	0	-741	0	-741
22	170	914	0	0	-744	0	-744
23	170	912	0	0	-741	0	-706

ΠΙΝΑΚΑΣ ΧΡΗΜΑΤΟΡΟΩΝ ΕΠΕΝΔΥΣΗΣ ΣΕΝΑΡΙΟΥ 4 (Μ€)							
Έτος	TI	TC	T	D	TI-TC-T	X	C <sub>F</sub>
1	0	0	9	0	-9	8	-29
2	0	0	8	0	-8	8	-115
3	0	0	7	0	-7	9	-69
4	153	418	7	25	-272	10	-257
5	170	455	6	25	-291	10	-276
6	170	458	5	25	-293	11	-279
7	170	455	4	25	-289	12	-276
8	170	458	3	25	-291	13	-279
9	170	455	2	25	-287	14	-276
10	170	458	1	25	-289	15	-279
11	170	455	0	25	-285	0	-260
12	170	458	0	25	-288	0	-263
13	170	455	0	25	-285	0	-260
14	170	421	0	0	-251	0	-251
15	170	419	0	0	-248	0	-248
16	170	421	0	0	-251	0	-251
17	170	419	0	0	-248	0	-248
18	170	421	0	0	-251	0	-251
19	170	419	0	0	-248	0	-248
20	170	421	0	0	-251	0	-251
21	170	419	0	0	-248	0	-248
22	170	421	0	0	-251	0	-251
23	170	419	0	0	-248	0	-223

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ**

Δεδομένα εισόδου και ορίσματα στο λογισμικό SimaPro

Έκδοση λογισμικού SimaPro: SimaPro 9

Βιβλιοθήκες: Ecoinvent 3.6

Μέθοδος: IPCC 2013 GWP 100a V1.03

Δεδομένα εισόδου:

- Monoethanolamine {GLO}| market for | Cut-off, S
- Hydrogen, liquid {RER}| market for | Cut-off, S
- Electricity, low voltage {GR}| market for | Cut-off, S
- Heat, district or industrial, natural gas {Europe without Switzerland}| heat production, natural gas, at boiler modulating >100kW | Cut-off, S
- Transport, freight, lorry 16-32 metric ton, euro6 {RER}| market for transport, freight, lorry 16-32 metric ton, EURO6 | Cut-off, S
- Carbon dioxide, liquid {RER}| market for | Cut-off, S
- Wastewater, average {Europe without Switzerland}| market for wastewater, average | Cut-off, S