



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ**

**ΠΕΡΟΥΛΑΚΗ ΛΥΔΙΑ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**«ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙΝΟΤΟΜΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ  
ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ CO<sub>2</sub> ΣΕ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ»**

**ΧΑΝΙΑ**

**2022**

## ΠΕΡΟΥΛΑΚΗ ΛΥΔΙΑ

### «ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙΝΟΤΟΜΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ CO<sub>2</sub> ΣΕ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ»

Επιβλέπων	1 <sup>ο</sup> μέλος	2 <sup>ο</sup> μέλος
Δημήτριος Ιψάκης	Μιχαήλ Κονσολάκης	Σπυρίδων Παπαευθυμίου
Επίκουρος Καθηγητής Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης Πολυτεχνείο Κρήτης	Αναπληρωτής Καθηγητής Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης Πολυτεχνείο Κρήτης	Αναπληρωτής Καθηγητής Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης Πολυτεχνείο Κρήτης

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΧΑΝΙΑ  
2022

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ

Αναμφισβήτητο είναι το γεγονός ότι η χρήση της ενέργειας, η οποία προέρχεται από τη καύση ορυκτών υλών, συμβάλλει στη κάλυψη των καθημερινών μας αναγκών. Λόγω της συνεχής χρήσης ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας, πρέπει διαρκώς να ανακαλύπτονται νέες τεχνολογίες για την προστασία του περιβάλλοντος από τα επιβλαβή παράγωγα που σχηματίζονται κατά αυτή την αντίδραση (αέρια του θερμοκηπίου). Ένα από τα κύρια παράγωγα της καύσης ορυκτών υλών είναι το διοξείδιο του άνθρακα το οποίο αποτελεί έναν από τους μεγαλύτερους παράγοντες που οδηγούν στην καταστροφική ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου και συνεπώς στην υπερθέρμανση του πλανήτη.

Τα συστήματα δέσμευσης, αποθήκευσης του CO<sub>2</sub> και μετατροπής αυτού σε εναλλακτικές μορφές ενέργειας είναι από τις σημαντικότερες τεχνολογίες που θα μπορούσαν να επιφέρουν άμεσες λύσεις για τον περιορισμό των εκπομπών του CO<sub>2</sub> σε συνδυασμό πάντα και με τις γνωστές ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, αναλύονται ορισμένες τεχνολογίες αξιοποίησης του CO<sub>2</sub> προς εναλλακτικές μορφές ενέργειας. Ειδικότερα, μελετάται η υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> προς το σχηματισμό μεθανίου, μεθανόλης και αερίου σύνθεσης. Σκοπός της εργασίας αποτελεί η ανάλυση λειτουργίας (μέσα από βιβλιογραφικές πηγές), καθώς και η οικονομοτεχνική αξιολόγηση της εφαρμογής τέτοιων καινοτόμων συστημάτων αξιοποίησης του CO<sub>2</sub> που παράγεται από βιομηχανικές εγκαταστάσεις όπως οι τσιμεντοβιομηχανίες και τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας από λιγνίτη. Από τις μελέτες που εξετάστηκαν, το χαμηλότερο κόστος υπηρεσιών κοινής ωφελείας παρουσίασε η μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε μεθανόλη, ενώ παράλληλα εμφάνισε το μέγιστο λειτουργικό κόστος και κόστος κεφαλαίου. Όσων αφορά το κόστος παραγωγής κάθε μονάδας, η πιο οικονομικά συμφέρουσα μέθοδος παρουσιάζεται για την παραγωγή του syngas μέσω βιοαντιδραστήρα.

Το μεγαλύτερο κέρδος παρουσιάστηκε σε έρευνα που εκπονήθηκε στο Πολυτεχνείο Κρήτης, με την τιμή του προϊόντος (μεθανίου) να ανέρχεται σε περίπου 280 εκατομμύρια €/έτος, ενώ το ελάχιστο κέρδος εμφάνισε η έρευνα για τη παραγωγή του syngas (βέβαια να τονισθεί πως αναφερόμαστε σε απόλυτα νούμερα και τιμές). Στα πλαίσια αυτά, το προϊόν που εμφάνισε το ελάχιστο κόστος ήταν η μεθανόλη με την τιμή της να ανέρχεται σε 1,08€/kg, ενώ ακολουθεί το αέριο σύνθεσης με 1,34€/kg. Αντίθετα η τιμή πώλησης του μεθανίου φαίνεται ότι είναι κατά πολύ ακριβότερη και υπερβαίνει και τις διαθέσιμες τιμές που υπάρχουν στην αγορά.

Σημειώνεται ότι οι τιμές των παραγώγων που εξετάστηκαν έχουν αποκλίσεις από τις τιμές εμπορίου ενώ έχουν και αυξημένο κόστος παραγωγής. Ως επακόλουθο, θα πρέπει να γίνουν κάποιες ενέργειες προκειμένου οι μελλοντικές έρευνες να οδηγήσουν στην λειτουργική και οικονομική βελτιστοποίηση των εργοστασίων που θα έχουν τη δυνατότητα να μετατρέψουν το CO<sub>2</sub> σε χημικά παράγωγα όπως το μεθάνιο, η μεθανόλη και το syngas, ώστε αυτά τα εργοστάσια να είναι βιώσιμα.

## ABSTRACT

It is a fact that the use of energy, which comes from the burning of fossil fuels, contributes to our daily needs. With the continuous combustion of these fossil fuels for energy production, new technologies must be discovered in order to protect the environment from the harmful derivatives (greenhouse gas emissions), formed during the combustion reaction. One of the main derivatives of combustion is carbon dioxide which is one of the biggest factors leading to the catastrophic enhancement of the greenhouse effect and therefore to global warming.

Systems for capturing, storing, and converting CO<sub>2</sub> into alternative forms of energy are among the most important technologies that could bring immediate solutions to reduce CO<sub>2</sub> emissions in direct combination with renewable energy sources.

In this thesis, some technologies of CO<sub>2</sub> utilization to alternative energy sources are analyzed. In particular, the hydrogenation of CO<sub>2</sub> towards the formation of methane, methanol and synthesis gas is studied. The purpose is the analysis of operation (through bibliographic sources), as well as the economic and technical evaluation of the implementation of innovative CO<sub>2</sub> conversion systems produced by industrial facilities such as cement production factories and lignite-based power plants. From the studies examined, the lowest cost of utility services was presented by the research on the conversion of CO<sub>2</sub> to methanol, while at the same time it showed the maximum operating cost and capital cost. Regarding the production cost of each unit, the most economical method was presented for the production of syngas through a bioreactor.

The highest profit was presented in the research conducted at the Technical University of Crete, with the price of the product (methane) amounting to approximately € 280 million / year, while the minimum profit was shown by the research for the production of syngas (to emphasize, we refer to absolute numbers and prices). The product that showed the minimum cost was methanol with its price amounting to 1.08 € / kg, followed by synthesis gas with 1.34 € / kg. On the contrary, the selling price of methane seems to be much more expensive and exceeds the available prices on the market.

It must be noted that the prices of the compounds examined have deviations from the trade prices while they have increased production costs. As a result, some action needs to be taken in future research to lead to the operational and economic optimization of plants that will be able to convert CO<sub>2</sub> to chemicals such as methane, methanol and syngas, so that these plants are viable.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Φτάνοντας στο τέλος των σπουδών μου, αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας και κατ' επέκταση των σπουδών μου. Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ιψάκη Δημήτριο για την άμεση και ουσιαστική βοήθεια καθώς και για την καθοδήγηση που μου παρείχε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου καθώς και όσους πίστεψαν σε εμένα, για την πολύτιμη υποστήριξη και για όλα όσα μου έχουν προσφέρει όλα αυτά τα χρόνια της ζωής μου αλλά και των σπουδών μου.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΙΔΙΑΙΤΕΡΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	9
2.1	ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ .....	9
2.2	Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ .....	10
2.2.1	Ο ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ .....	10
2.2.2	Ο ΓΕΩΛΟΓΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	11
2.3	ΣΥΝΘΕΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	12
2.3.1	ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ .....	12
2.3.2	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ.....	13
2.4	ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	14
2.5	ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ.....	15
2.6	ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ .....	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΤΟΥ CO <sub>2</sub> .....	20
3.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	20
3.2	ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ CO <sub>2</sub> (CCS) .....	20
3.2.1	ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ (POST – COMBUSTION CAPTURE).....	20
3.2.2	ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΠΡΟ ΚΑΥΣΗΣ (PRE – COMBUSTION CAPTURE).....	21
3.2.3	ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΜΕ ΚΑΥΣΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (OXY FUEL COMBUSTION CAPTURE).....	22
3.3	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> .....	23
3.3.1	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ H <sub>2</sub> ΚΑΙ CO <sub>2</sub> .....	23
3.3.2	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΑΠΟ H <sub>2</sub> ΚΑΙ CO <sub>2</sub> .....	25
3.3.3	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΕΡΙΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ (SYNGAS) ΑΠΟ H <sub>2</sub> ΚΑΙ CO <sub>2</sub> .....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ CO <sub>2</sub> ....	29
4.1	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΜΕΣΩ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ CO <sub>2</sub> .....	29
4.2	ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ .....	31
4.2.1	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΑΠΟ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΛΙΓΝΙΤΗ .....	31
4.1.2	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΑΠΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ (ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΥ ΕΚΠΟΝΗΘΗΚΕ ΑΠΟ ΤΟ ΜΠΔ, ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ) .....	35
4.3	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕΣΩ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ CO <sub>2</sub> .....	40
4.4	ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ .....	42
4.4.1	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ CO <sub>2</sub> ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΗΛΙΑΚΗΣ-ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	42
4.5	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΕΡΙΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ (SYNGAS) ΜΕΣΩ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ CO <sub>2</sub>	45

4.6	ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ SYNGAS.....	46
4.6.1	ΠΑΡΑΓΩΓΗ SYNGAS ΑΠΟ CO <sub>2</sub> ΜΕΣΩ ΒΙΟ-ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	46
4.7	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ.....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΠΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΤΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ CO <sub>2</sub>	54
5.1	ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ .....	54
5.2	ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ.....	56
5.3	ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ SYNGAS.....	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ/ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΑ ΒΗΜΑΤΑ.....	61
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	.....	64

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

---

Αδιαμφισβήτητο είναι το γεγονός ότι η χρήση της ενέργειας ήταν πάντοτε απαραίτητη για την κάλυψη των καθημερινών μας αναγκών. Από τη λήξη της βιομηχανικής επανάστασης και έπειτα, η ενέργεια θεωρείται ως ένα από τα μεγαλύτερα αγαθά για τη διατήρηση της ανάπτυξης καθώς και για την περαιτέρω εξέλιξη αυτής. Τόσο στην Ελλάδα αλλά και ανά τον κόσμο, η κύρια και πιο κοινή παραγωγή ενέργειας σχηματίζεται μέσω της καύσης ορυκτών καυσίμων όπως βενζίνη, πετρέλαιο, φυσικό αέριο κ.α. Ωστόσο λίγα είναι πλέον τα κοιτάσματα κατά τα οποία μπορούμε να λάβουμε ορυκτά καύσιμα ή δυστυχώς λόγω οικονομικών και πολιτικών συμφερόντων δεν είναι εφικτή η άντληση τους από τις διαθέσιμες πηγές. Η εξάντληση των ορυκτών καυσίμων είναι πλέον εμφανής με τις τιμές αυτών ολοένα και να αυξάνονται.

Όσο συνεχίζεται η καύση οργανικών ενώσεων για την παραγωγή ενέργειας, τόσο πρέπει να ανακαλύπτονται συνεχώς νέες τεχνολογίες για την προστασία του περιβάλλοντος από τα βλαβερά παράγωγα που σχηματίζονται κατά αυτή την αντίδραση. Ένα από τα κύρια παράγωγα της καύσης ορυκτών υλών είναι το διοξείδιο του άνθρακα το οποίο αποτελεί έναν από τους μεγαλύτερους παράγοντες που οδηγούν στην καταστροφική ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου και κατ' επέκταση στην θερμοκρασιακή αύξηση του πλανήτη.

Το αυξημένο κόστος και το μικρό προσδόκιμο ζωής των κοιτασμάτων ορυκτών καυσίμων, καθώς και τα σοβαρά περιβαλλοντικά ζητήματα λόγω των τεράστιων ποσοτήτων CO<sub>2</sub> που εκπέμπονται από την καύση άνθρακα, οδήγησαν στην εξέταση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας ως εναλλακτικών, ανεξάντλητων και φιλικότερων προς το περιβάλλον μορφών ενέργειας. Τα τελευταία χρόνια γίνονται όλο και μεγαλύτερες προσπάθειες για την ανάπτυξη ΑΠΕ που θέτουν ως κύριο στόχο την αποτροπή της περαιτέρω θερμοκρασιακής αύξησης της γης από τον σχηματισμό των αερίων του θερμοκηπίου.

Το CO<sub>2</sub> είναι ένα αέριο το οποίο αφθονεί στη Γη, είτε μέσω της παραγωγής του από τη φύση και τα ζώα είτε λόγω της ανθρωπογενής προέλευσής του ενώ είναι αναγκαίο για τη διατήρηση της ζωής στη Γη. Ωστόσο η εκτεταμένη και ανεξέλεγκτη παραγωγή του επιφέρει καταστροφικές συνέπειες στον πλανήτη μας. Η ανάπτυξη και η εφαρμογή τεχνολογιών μείωσης του CO<sub>2</sub> είναι πλέον πιο σημαντική από ποτέ.

Η υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> είναι μια λύση ικανή να καταπολεμήσει την ανεξέλεγκτη έκκληση των βλαβερών αυτών αερίων ρύπων καθώς και να συμβάλλει στην παραγωγή χημικών στοιχείων υψηλής προστιθέμενης αξίας τα οποία θα έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικά καύσιμα παραγόμενα από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η αντίδραση υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub> προς τον σχηματισμό χημικών στοιχείων κατάλληλων ώστε να μπορούν να αξιοποιηθούν ως νέα ανακυκλωμένα καύσιμα φιλικότερα προς το περιβάλλον. Παράλληλα γίνεται εφαρμογή διάφορων τεχνοοικονομικών αναλύσεων των τεχνολογιών δέσμευσης και μετατροπής του CO<sub>2</sub> σε μεθάνιο, μεθανόλη και αέριο σύνθεσης σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις.

Κατά το πρώτο (τρέχον) κεφάλαιο γίνεται μια εισαγωγή ώστε να παρουσιαστούν οι λόγοι για τους οποίους κρίνεται απαραίτητη η μείωση του αποτυπώματος άνθρακα στη Γη καθώς και η δημιουργία νέων καυσίμων.



Το δεύτερο κεφάλαιο αποσκοπεί στη μελέτη του διοξειδίου του άνθρακα ώστε να παρουσιαστούν τα χαρακτηριστικά που το καθιστούν αναγκαίο για τη διατήρηση της ζωής στον πλανήτη αλλά και τη τοξικότητα που κατέχει όταν υπάρχουν υψηλές συγκεντρώσεις αυτού στην ατμόσφαιρα. Παρουσιάζεται η ικανότητα με την οποία το CO<sub>2</sub> παράγεται από οργανισμούς καθώς επίσης και οι τρόποι με τους οποίους μπορεί να παρασκευαστεί βιομηχανικά και εργαστηριακά. Τέλος αναλύεται το πως η ανεξέλεγκτη παρασκευή του CO<sub>2</sub> μέσω της καύσης του άνθρακα οδηγεί στη καταστροφική αύξηση της θερμοκρασίας της Γης μέσω της ενίσχυσης του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Στο τρίτο κεφάλαιο εξετάζονται οι σημαντικότερες τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα που έχουν προταθεί, οι οποίες περιλαμβάνουν τη μετά καύσης δέσμευση του CO<sub>2</sub>, τη δέσμευση προ καύσης και τη δέσμευση με καύση μέσω της χρήσης οξυγόνου. Παράλληλα γίνεται μια σύντομη περιγραφή της κάθε μεθόδου μετατροπής του CO<sub>2</sub> σε μεθάνιο, μεθανόλη και αέριο σύνθεσης μέσω της υδρογόνωσης αυτού.

Το τέταρτο κεφάλαιο αναφέρεται αναλυτικότερα στις διεργασίες για την παραγωγή των χημικών ουσιών, στις οικονομοτεχνικές αναλύσεις που έχουν γίνει στις υπό εξέταση τεχνολογίες ώστε να προσδιοριστούν τα οικονομικά στοιχεία που αφορούν τέσσερις αναφορές που υπάρχουν στη βιβλιογραφία, καθώς επίσης και σε οικονομικά συμπεράσματα που έχουν ληφθεί μέσω της σύγκρισης αυτών των τεχνολογιών.

Προκειμένου να εξεταστούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις καθώς επίσης και τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται κάποιες περιβαλλοντικές μελέτες που αφορούν την υδρογόνωση του CO<sub>2</sub>.

Στο έκτο και τελευταίο κεφάλαιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από τις τεχνο-οικονομικές και περιβαλλοντικές αναλύσεις των προηγούμενων κεφαλαίων αλλά και προτάσεις για τη βελτίωση των τεχνολογιών από τις έρευνες που εξετάστηκαν.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΙΔΙΑΙΤΕΡΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

---

### 2.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Θεωρείται πιθανό ότι, το διοξείδιο του άνθρακα υπήρχε στην πρώτη ατμόσφαιρα της Γης, λίγο μετά το σχηματισμό της ενώ οι συγκεντρώσεις του ποικίλλουν στην ιστορία των 4,54 δισεκατομμυρίων ετών της Γης. Η δεύτερη ατμόσφαιρα, αποτελούμενη σε μεγάλο βαθμό από άζωτο και  $\text{CO}_2$  σχηματίστηκε από την εξάτμιση και έκρηξη ηφαιστειών και εκ των υστέρων συμπληρώθηκαν αέρια που παρήχθησαν κατά τη διάρκεια των βομβαρδισμών της Γης από τεράστιους αστεροειδείς [1]. Η παραγωγή ελεύθερου οξυγόνου μέσω της φωτοσύνθεσης οργανισμών οδήγησε τελικά στην καταστροφή της δεύτερης ατμόσφαιρας σχηματίζοντας την τρίτη ατμόσφαιρα της Γης.

Ωστόσο, το διοξείδιο του άνθρακα αποτέλεσε αντικείμενο έρευνας από πολλούς ερευνητές από τη μεσαιωνική εποχή και έπειτα, καθώς ήταν το πρώτο αέριο που μελετήθηκε ως συστατικό του αέρα. Σύμφωνα με ιστορικές πηγές [2], φαίνεται πως το διοξείδιο του άνθρακα παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τον Φλαμανδό Χημικό Jan Baptist van Helmont (1580 - 1644) τον 17ο αιώνα, ο οποίος κατά τη διάρκεια καύσης άνθρακα σε κλειστό δοχείο διαπίστωσε πως η μάζα της στάχτης που παράχθηκε ήταν μικρότερη από τη μάζα του άνθρακα προ καύσης. Ο ίδιος απέδωσε την ερμηνεία πως ένα μέρος του άνθρακα κατά τη διαδικασία της καύσης μετατράπηκε σε κάποια αόρατη ουσία, την οποία ουσία ονόμασε ως «gas = αέριο» ή «wild spirit = άγριο πνεύμα».

Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας 1750-1760 αυτός που μελέτησε περαιτέρω το αέριο και τις ιδιότητες αυτού, ήταν ο Σκωτσέζος φυσιολόγος Joseph Black (1728 - 1799). Ο Black παρατήρησε ότι κατά την θέρμανση ή την αντίδραση με οξέα του ασβεστόλιθου  $\text{CaCO}_3$  παράγεται ένα αέριο με μεγαλύτερη πυκνότητα από τον αέρα, που το ονόμασε ως «fixed air = σταθερό αέριο» και το οποίο δε συντηρούσε την καύση αλλά ούτε συμμετείχε κατά τις ζωικές λειτουργίες των διάφορων οργανισμών. Το έναυσμα για τη διαπίστωση του Joseph Black ότι διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί προϊόν της ζωικής αναπνοής και της μικροβιακής ζύμωσης ήταν ότι κατά τη διοχέτευση φυσαλίδων αυτού του αερίου σε υδατικό διάλυμα ασβεστίου  $\text{Ca(OH)}_2$  (υδροξείδιο του ασβεστίου), παραγόταν ίζημα ανθρακικού ασβεστίου.

Ο Άγγλος χημικός Joseph Priestley (1733 - 1804) το 1772, ύστερα από την πραγματοποίηση πειραμάτων, δημοσίευσε μια εργασία με τίτλο "*Εμπλουτισμός του νερού με Σταθερό Αέρα*" όπου περιγραφόταν η διαδικασία στην οποία σταγόνες θειικού οξέος κατακρημνίζονταν σε κιμωλία, προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα. Το αέριο όμως, διαλυόταν τη στιγμή που διοχετεύονταν σε δοχείο με νερό. Ο Priestley λοιπόν, ήταν ο πρώτος ο οποίος κατάφερε να παρασκευάσει υπέρκορο υδατικό διάλυμα  $\text{CO}_2$  (οξυανθρακούχο ύδωρ), το οποίο είχε όξινη γεύση εφόσον είχε pH: 3 έως 4 και "δροσιστικές" ιδιότητες.

Ο Hunphry Davy (1778 - 1829) και ο μαθητής του Michael Faraday (1791 - 1867), το 1823 κατάφεραν σε συνθήκες υψηλής πίεσης να υγροποιήσουν το διοξείδιο του άνθρακα,

ενώ το 1834 ο Γάλλος χημικός Adrien-Jean-Pierre Thilorier (1790 - 1844) παρασκεύασε στερεό CO<sub>2</sub> (ξηρός πάγος) [3][4].

Σήμερα ως διοξείδιο του άνθρακα CO<sub>2</sub> χαρακτηρίζεται η χημική ένωση η οποία αποτελείται από δυο άτομα οξυγόνου ενωμένα με ομοιοπολικό δεσμό με ένα άτομο άνθρακα έχοντας χημικό τύπο O=C=O. Το διοξείδιο του άνθρακα, όπως απέδειξαν και οι ανωτέρω επιστήμονες, πρόκειται για ένα άχρωμο αέριο με ελαφριά όξινη μυρωδιά και γεύση. Πρόκειται για ένα από τα φυσικά αέρια που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα της γης με την τρέχουσα συγκέντρωση του να ανέρχεται στις 418.53 ppm (Τελευταία ενημέρωση: 3:35:03 π.μ. στις 7 Μαρτίου 2021) [5] ενώ πριν ξεκινήσει η Βιομηχανική Επανάσταση στα μέσα του 1700, η παγκόσμια μέση ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα ήταν περίπου 280 ppm [6].

## 2.2 Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ως κύκλος του άνθρακα χαρακτηρίζεται ο βιογεωχημικός κύκλος κατά τον οποίο γίνεται ανταλλαγή άνθρακα μεταξύ της βιόσφαιρας, του εδάφους, της γεώσφαιρας, της υδρόσφαιρας καθώς και της ατμόσφαιρας της Γης. Όλα τα άτομα που αποτελούν δομικά στοιχεία των ζωντανών όντων αποτελούν μέρος των βιογεωχημικών κύκλων εκ των οποίων οι πιο συνηθισμένοι είναι οι κύκλοι άνθρακα και αζώτου. Μαζί με τον κύκλο του αζώτου και τον κύκλο του νερού, συγκροτούν μια ακολουθία γεγονότων που αποτελούν βασικά στοιχεία προκειμένου η διατήρηση της ζωής στη Γη να καθίσταται ικανή.

Ο κύκλος του άνθρακα μελετάται ευκολότερα ως δυο ξεχωριστοί κύκλοι που είναι άμεσα συνδεδεμένοι:

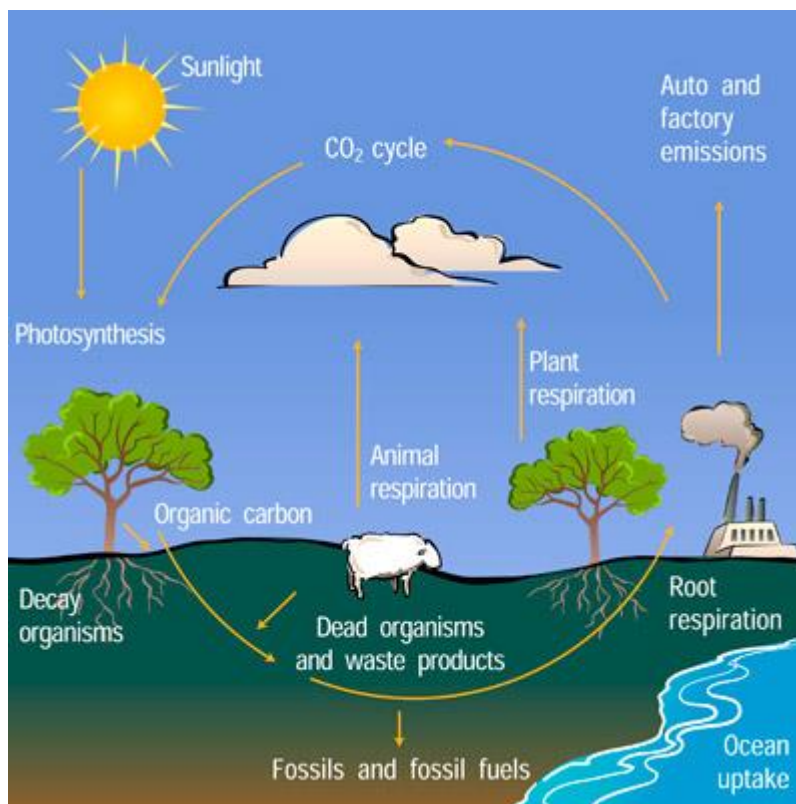
1. Ένας που ασχολείται με την ταχεία ανταλλαγή άνθρακα μεταξύ των ζωντανών οργανισμών και
2. Ένας που ασχολείται με τη μακροπρόθεσμη ανακύκλωση άνθρακα μέσω γεωλογικών διαδικασιών.

### 2.2.1 Ο ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο άνθρακας εισέρχεται σε όλους τους τροφικούς ιστούς, σε χερσαίους και υδρόβιους, μέσω των αυτότροφων ή των ετερότροφων οργανισμών. Σχεδόν όλοι οι αυτότροφοι οργανισμοί μπορούν και φωτοσυνθέτουν όπως τα φυτά και τα φύκια. Οι αυτότροφοι μπορούν και συλλαμβάνουν διοξείδιο του άνθρακα είτε από τον αέρα είτε από διττανθρακικά ιόντα μέσω του νερού και τα χρησιμοποιούν προς παραγωγή οργανικών ενώσεων. Οι υπόλοιποι οργανισμοί, όπως οι ετερότροφοι, καταναλώνουν τον οργανικό άνθρακα που εισέρχεται μέσω των τροφικών αλυσίδων και ιστών.

Προκειμένου να απελευθερωθεί η αποθηκευμένη ενέργεια που υπάρχει σε μόρια που εμπεριέχουν άνθρακα, όλοι οι οργανισμοί μέσω της κυτταρικής αναπνοής απελευθερώνουν μέσω των μορίων τους, διοξείδιο του άνθρακα. Οι οργανισμοί που αποσυντίθενται απελευθερώνουν εξίσου οργανικές ενώσεις και διοξείδιο του άνθρακα όταν παράγουν απόβλητα ή όταν πεθαίνουν. Ο άνθρακας μπορεί να κυκλοφορεί γρήγορα μέσω

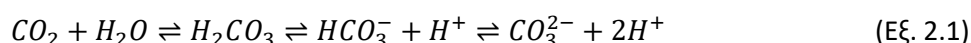
αυτής της βιολογικής οδού, ειδικά στα υδρόβια οικοσυστήματα. Στην εικόνα 2.1 παρουσιάζεται ο βιολογικός κύκλος του άνθρακα.



**Εικόνα 2.1:** Ο βιολογικός κύκλος του άνθρακα (Πηγή: UCAR <https://scied.ucar.edu/carbon-cycle> )

## 2.2.2 Ο ΓΕΩΛΟΓΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο γεωλογικός κύκλος του άνθρακα έχει μεγαλύτερη διάρκεια από τον βιολογικό καθώς χρειάζονται εκατομμύρια χρόνια προκειμένου ο άνθρακας να ανακυκλωθεί μέσω του γεωλογικού μονοπατιού. Συγκεκριμένα, ο άνθρακας μπορεί να αποθηκευτεί για μεγάλα χρονικά διαστήματα στην ατμόσφαιρα, σε ωκεανούς, στο χώμα, στους βράχους, σε ορυκτά καύσιμα καθώς και στο εσωτερικό της Γης. Το διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα διαλύεται στο νερό και αντιδρά με μόρια νερού όπως φαίνεται και στην ακόλουθη αλυσίδα εξισώσεων:

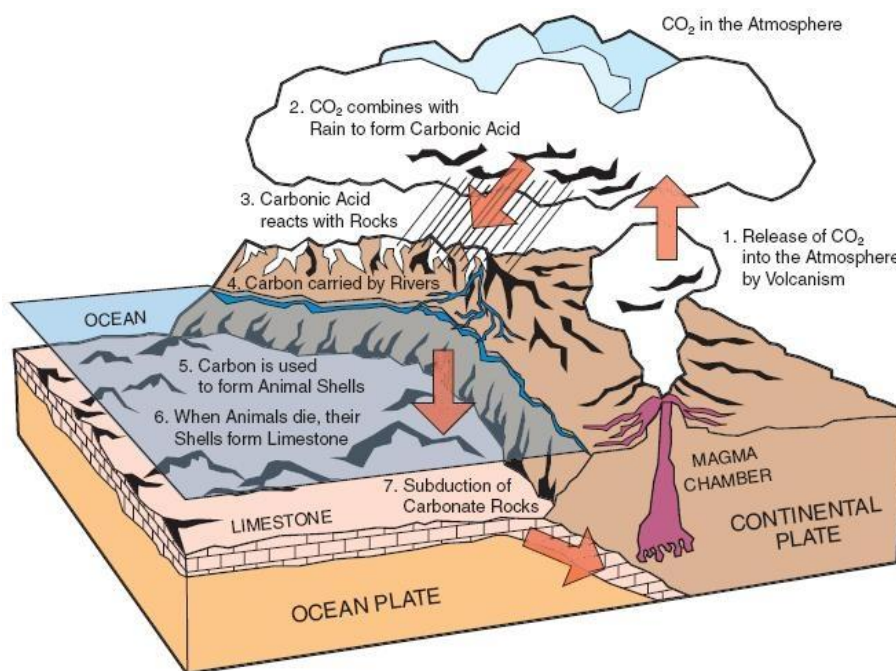


Τα ανθρακικά ιόντα  $\text{CO}_3^{2-}$  που σχηματίζονται κατά αυτή τη διαδικασία αντιδρούν με ιόντα ασβεστίου  $\text{Ca}^{2+}$  προκειμένου να παραχθεί το ανθρακικό ασβέστιο  $\text{CaCO}_3$ . Όταν οι οργανισμοί πεθαίνουν, μπορούν να βυθιστούν και να γίνουν μέρος του ιζήματος στον πυθμένα του ωκεανού, όπου το ιζημα μετατρέπεται σε ασβεστόλιθο, τη μεγαλύτερη δεξαμενή άνθρακα της Γης.

Στο έδαφος, ο άνθρακας αποθηκεύεται ως οργανικός άνθρακας από την αποσύνθεση των ζωντανών οργανισμών ή ως ανόργανος άνθρακας από τις τρέχουσες

καιρικές συνθήκες των χερσαίων πετρωμάτων και ορυκτών. Κάτω από το έδαφος υπάρχουν ορυκτά καύσιμα όπως το πετρέλαιο, ο άνθρακας και το φυσικό αέριο, τα οποία προέρχονται από υπολείμματα των φυτών που αποσυντίθενται μέσω αναερόβιων συνθηκών που πραγματοποιούνται χωρίς οξυγόνο. Τα ορυκτά καύσιμα, ως γνωστών, χρειάζονται εκατομμύρια χρόνια για να σχηματιστούν και όταν γίνεται η καύση αυτών, ο άνθρακας που εμπεριέχουν απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα ως διοξείδιο του άνθρακα.

Τα ιζήματα που περιέχουν άνθρακα στον πυθμένα, εξορύσσονται από τη Γη μέσω της υποαγωγής, κατά την οποία μια τεκτονική πλάκα κινείται κάτω από μια άλλη. Αυτή η διαδικασία σχηματίζει διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο μπορεί να απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα με ηφαιστειακές εκρήξεις ή αεραγωγούς [7], όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 2.2.



**Εικόνα 2.2:** Ο γεωλογικός κύκλος του άνθρακα (Πηγή NASA)

## 2.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Το διοξείδιο του άνθρακα πέρα από τη φυσική του μορφή που μπορεί να υπάρξει μέσω του κύκλου του άνθρακα όπως αναφέρθηκε, μπορεί να παρασκευαστεί βιομηχανικά καθώς και εργαστηριακά.

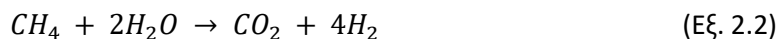
### 2.3.1 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ

Η παρασκευή διοξειδίου του άνθρακα δεν είναι δύσκολη από βιομηχανική άποψη. Όλες οι καύσεις των ουσιών που περιέχουν άνθρακα δίνουν ως τελικά προϊόντα μόρια CO<sub>2</sub> ενώ παράλληλα το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί παραπροϊόν αντιδράσεων με μεγάλη βιομηχανική σημασία. Συγκεκριμένα, το διοξείδιο του άνθρακα συλλέγεται ως παραπροϊόν άλλων διαδικασιών και αντιδράσεων και έπειτα υπόκειται σε στάδια καθαρισμού ώστε

τελικά να διατίθεται στο εμπόριο σε υγρή μορφή συμπιεσμένο σε κυλίνδρους ή ως στερεό «ξηρό πάγο».

Μερικές από τις αντιδράσεις κατά τις οποίες παράγεται διοξείδιο του άνθρακα είναι [4]:

- Αναμόρφωση με ατμό (steam reforming reaction):



Η αναμόρφωση με ατμό είναι μια μέθοδος για τη παραγωγή syngas (υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα) μέσω της αντίδρασης υδρογονανθράκων με νερό.

- Μετατόπιση (shift):



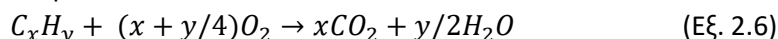
- Καύση του άνθρακα:



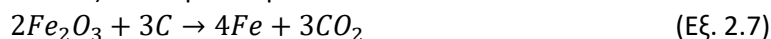
- Πύρωση ανθρακικών ορυκτών:



- Καύση υδρογονανθράκων:



- Αναγωγή μεταλλικών οξειδίων με άνθρακα:

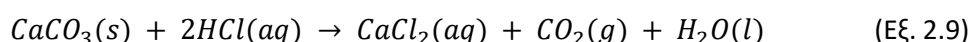


- Ζύμωση σακχάρων:

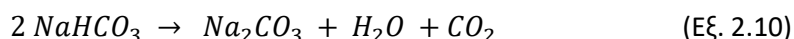


### 2.3.2 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ

Το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί εύκολα να παραχθεί, σε ένα εργαστήριο, όταν ένα ισχυρό οξύ αντιδράσει με ανθρακικά ορυκτά. Το ανθρακικό ασβέστιο και το υδροχλωρικό οξύ είναι πιο διαδεδομένα για χρήση επειδή είναι φθηνά και εύκολα στη λήψη τους. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας στερεό ανθρακικό ασβέστιο σε συνδυασμό με υδροχλωρικό παράγεται διοξείδιο του άνθρακα, χλωριούχο ασβέστιο και νερό όπως φαίνεται στην ακόλουθη εξίσωση.



Ένας δεύτερος τρόπος εργαστηριακής παρασκευής διοξειδίου του άνθρακα είναι με σχετικώς ελαφριά θέρμανση στερεών όξινων ανθρακικών αλάτων, όπως της μαγειρικής σόδας (όξινο ανθρακικό νάτριο), παίρνοντας νερό, διοξείδιο του άνθρακα και ανθρακικό νάτριο:



Τέλος, ένας άλλος τρόπος συλλογής του είναι σε ένα ξηρό, όρθιο βάζο αερίου εφόσον το διοξείδιο του άνθρακα είναι ελαφρώς διαλυτό στο νερό και πυκνότερο από τον αέρα. Καθώς το διοξείδιο του άνθρακα πέφτει έξω από το σωλήνα παροχής και μέσα στο δοχείο, ωθεί τον λιγότερο πυκνό αέρα έξω από την κορυφή του δοχείου.

Η χημική παρασκευή CO<sub>2</sub> πραγματοποιείται πλέον σπάνια, κυρίως για εκπαιδευτικούς λόγους σε μαθητές, αφού το αέριο αυτό διατίθεται σε υγροποιημένη μορφή υπό πίεση σε φιάλες διαφόρων μεγεθών με χαμηλό κόστος [8].

## 2.4 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Το διοξείδιο του άνθρακα για χαμηλές συγκεντρώσεις, συγκεκριμένα για μικρότερες από 0,5% v/v (όγκο κατ' όγκο) περιεκτικότητα, είναι αέριο μη τοξικό. Ωστόσο η έκθεση σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει μεταβολική οξέωση προκαλώντας δυσκολίες στο μεταβολισμό του φωσφόρου και του ασβεστίου. Σε περιεκτικότητα 1% v/v σε CO<sub>2</sub>, σε κλειστό χώρο χωρίς εξαερισμό και πληθώρα κόσμου, μπορεί να προκαλέσει υπνηλία, ενώ σε περιεκτικότητα 2% v/v αρχίζει να ενεργεί ως ήπιο ναρκωτικό καθώς αυξάνει την αρτηριακή πίεση και τον καρδιακό ρυθμό και μειώνει την ακουστική οξύτητα.

Σε περιεκτικότητα 5% v/v μπορεί να επιφέρει διέγερση του αναπνευστικού συστήματος, ζάλη, σύγχυση, κεφαλαλγία και δύσπνοια, ενώ σε περιεκτικότητα 8% v/v προξενεί κεφαλαλγία, εφίδρωση, παραισθήσεις και απώλεια συνείδησης μετά από έκθεση 5 έως 10 λεπτών σε αυτό. Ο ακόλουθος πίνακας επισυνάπτει τα συμπτώματα που ενδεχομένως μπορεί να εμφανίσει κάποιος άνθρωπος αν εκτεθεί σε κάποια ατμόσφαιρα σε διάφορες συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub> [4][9].

**Πίνακας 2.1 :** Επίδραση των διάφορων συγκεντρώσεων CO<sub>2</sub> στην υγεία.

<b>Κανονικά επίπεδα συγκέντρωσης CO<sub>2</sub></b>	
350 - 450 ppm	Κανονικά επίπεδα σε εξωτερικό χώρο
< 600 ppm	Αποδεκτά επίπεδα
600 – 1.000 ppm	Παράπονα για δυσκαμψία και οσμές
1.000 ppm	Πρότυπα ASHRAE και OSHA
1.000 – 2.500 ppm	Υπνηλία
2.500 – 5.000 ppm	Δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία
5.000 – 10.000 ppm	Μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση εντός 8 ωρών εργασίας
30.000 ppm	Μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση εντός περιόδου εργασίας 15 λεπτών
<b>Επικίνδυνα επίπεδα συγκέντρωσης CO<sub>2</sub></b>	
30.000 – 40.000 ppm	Ελαφρώς μεθυστικό, αύξηση του ρυθμού αναπνοής και σφυγμού, ναυτία
50.000 ppm	Πονοκέφαλος και προβλήματα όρασης
100.000 ppm	Λιποθυμία ενώ περαιτέρω έκθεση ισούται με θάνατο

## 2.5 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ

Η κλιματική αλλαγή αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα τα τελευταία χρόνια. Οδηγεί σε σταδιακή αύξηση της μέσης ετήσιας θερμοκρασίας του πλανήτη, η οποία ξεκίνησε με τη βιομηχανική επανάσταση στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα. Το κλίμα αλλάζει συνεχώς λόγω πολλών διαφορετικών φυσικών παραγόντων ωστόσο υπάρχουν δύο κύριοι λόγοι που επιδρούν στην παγκόσμια κλιματική αλλαγή:

1. οι αλλαγές του μαγνητικού πεδίου της Γης και
2. τα αέρια του θερμοκηπίου που υπάρχουν στα χαμηλότερα επίπεδα της γήινης ατμόσφαιρας

Η ανθρώπινη δραστηριότητα έχει συμβάλει στο σχηματισμό ενός νέου παράγοντα, ο οποίος επηρεάζει όλο και περισσότερο το κλίμα της Γης τα τελευταία 200 χρόνια. Ο αντίκτυπός του οποίου ορίζεται από το λεγόμενο φαινόμενο του θερμοκηπίου [10].

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου πρόκειται για μια φυσική διεργασία όπου ένας πλανήτης ο οποίος διαθέτει ατμόσφαιρα, συγκρατεί ποσά θερμότητας και συμβάλλει στην αύξηση της θερμοκρασίας της επιφάνειάς του. Αυτή η διαδικασία είναι απαραίτητη ώστε να υφίστανται ζωή στη Γη και να υπάρχει ανάπτυξη. Πάραυτα, το φαινόμενο τα τελευταία χρόνια έχει ενισχυθεί χάρη σε διάφορους ανθρωπογενείς παράγοντες.

Συγκεκριμένα, ο ήλιος μέσω της ακτινοβολίας που εκπέμπει θερμαίνει τον πλανήτη τη διάρκεια της μέρας, όμως ένα μέρος αυτής της ενέργειας αποβάλλεται τη νύχτα υπό τη μορφή υπέρυθρης ακτινοβολίας. Αέρια όπως το διοξείδιο του άνθρακα, τριατομικά αέρια και το νερό της ατμόσφαιρας τείνουν να απορροφούν την υπέρυθρη ακτινοβολία, έχοντας σαν αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> και μέρος της ενέργειας αυτής να εγκλωβίζεται στη Γη αυξάνοντας τη μέση θερμοκρασία της.

Υπάρχουν δέκα κύρια αέρια που οφείλονται για το σχηματισμό του φαινομένου του θερμοκηπίου όπου αναλύονται μερικές από τις ιδιότητες τους στον ακόλουθο πίνακα [11]:

The Main Greenhouse Gases<sup>1,2</sup>

Compound	Pre-industrial concentration (ppmv*)	Concentration in 2018 (ppmv)	Atmospheric lifetime (years)	Main human activity source	GWP**
Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> )	280	408	variable	Fossil fuels, cement production, land use change	1
Methane (CH <sub>4</sub> )	0.715	1.869	12	Fossil fuels, rice paddies, waste dumps, livestock	28
Nitrous oxide (N <sub>2</sub> O)	0.27	0.331	121	Fertilizers, combustion industrial processes	265
HFC 23 (CHF <sub>3</sub> )	0	0.000024***	222	Electronics, refrigerants	12,400
HFC 134a (CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F)	0	0.000062***	13	Refrigerants	1,300
HFC 152a (CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub> )	0	0.0000064***	1.5	Industrial processes	138
Perfluoromethane (CF <sub>4</sub> )	0.00004	0.000079***	50,000	Aluminum production	6,630
Perfluoroethane (C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> )	0	0.0000041***	10,000	Aluminum production	11,100
Sulphur hexafluoride (SF <sub>6</sub> )	0	0.0000073***	3,200	Electrical insulation	23,500

\*ppmv = parts per million by volume, \*\*GWP = 100-year global warming potential, \*\*\*Concentration in 2011  
Water vapor not included in table, see bullet.

**Εικόνα 2.3:** Τα κύρια αέρια του θερμοκηπίου (Πηγή: Center For Sustainable Systems: University of Michigan).



Σύμφωνα με έρευνες, η μέση θερμοκρασία της Γης έχει αυξηθεί κατά 0,5 έως 1 βαθμό Κελσίου τα τελευταία εκατό χρόνια. Πηγή αυτής της θερμοκρασιακής αύξησης είναι κατά κύριο λόγο η αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων διοξειδίου του άνθρακα που εκλύονται στην ατμόσφαιρα λόγω καύσεων. Η προέλευση των εκπομπών CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα από ανθρωπογενείς δραστηριότητες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα: [12]

**Πίνακας 2.2:** Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. (Πηγή Κούγκολος 2018)

Προέλευση	Εκπομπή CO <sub>2</sub> σε 10 <sup>9</sup> τόνους ανά έτος
Καύση άνθρακα	7
Καύση πετρελαίου	5
Καύση φυσικού αερίου	2
Άλλα	1
Σύνολο	15

Ωστόσο είναι σαφές ότι δεν υπάρχει απλή λύση στην αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής εφόσον σειρά τομέων και διαδικασιών συμβάλλουν στις παγκόσμιες εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου. Ακολουθεί ένας πίνακας που περιλαμβάνει τα ποσοστά εκπομπής των αερίων του θερμοκηπίου ανά τομέα.

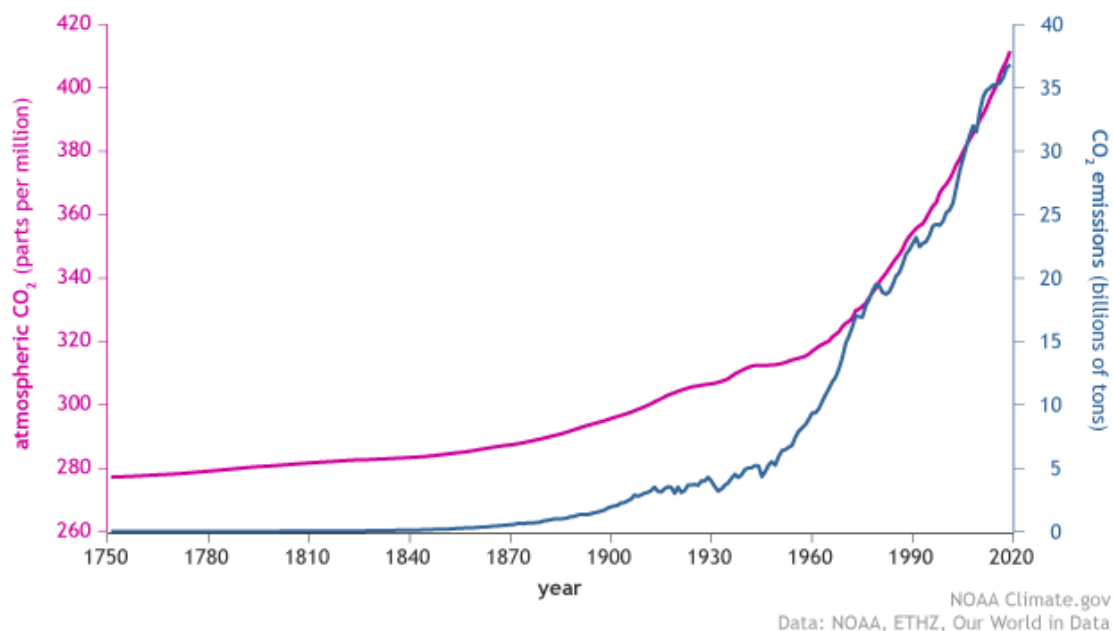
**Πίνακας 2.3:** Ποσοστά εκπομπής των αερίων του θερμοκηπίου ανά τομέα (Πηγή: Our World in Data).

<b>Παγκόσμιες εκπομπές αερίων θερμοκηπίου ανά τομέα</b>	
<b><u>Ενέργεια (ηλεκτρισμός, θερμότητα και μεταφορά): 73.2%</u></b>	
<b><u>Χρήση ενέργειας στη βιομηχανία: 24.2%</u></b>	
Σίδηρος και χάλυβας	7.2%
Χημικά και πετροχημικά	3.6%
Τρόφιμα και καπνός	1%
Μη σιδηρούχα μέταλλα	0.7%
Χαρτί και χαρτοπολτός	0.6%
Μηχανήματα	0.5%
Άλλες εκπομπές	10.6%
<b><u>Συγκοινωνίες: 16.2%</u></b>	
Οδικές μεταφορές	11.9%
Αεροπορία	1.9%
Ναυτιλία	1.7%
Σιδηρόδρομοι	0.4%
Αγωγοί	0.3%
<b><u>Χρήση ενέργειας σε κτίρια: 17.5%</u></b>	
Κατοικήσιμα κτίρια	10.9%
Εμπορικά κτίρια	6.6%
<b><u>Μη κατανεμημένη καύση: 7.8%</u></b>	
<b><u>Εκπομπές από παραγωγή ενέργειας: 5.8%</u></b>	
Φυσικές εκπομπές από πετρέλαιο και	3.9%

φυσικό αέριο	
Φυσικές εκπομπές από άνθρακα	1.9%
<b>Χρήση ενέργειας για τη γεωργία και την αλιεία: 1.7%</b>	
<b>Άμεσες βιομηχανικές διεργασίες: 5.2%</b>	
Τσιμεντοβιομηχανίες	3%
Χημικές ουσίες και πετροχημικά	2.2%
<b>Απόβλητα: 3.2%</b>	
Λύματα	1.3%
Χώροι υγειονομικής ταφής	1.9%
<b>Γεωργία, δασοκομία και χρήση γης: 18.4%</b>	
Λιβαδικές εκτάσεις	0.1%
Καλλιέργειες	1.4%
Αποψίλωση δασών	2.2%
Καύση καλλιεργειών	3.5%
Καλλιέργεια ρυζιού	1.3%
Γεωργικά εδάφη	4.1%
Κτηνοτροφία και κοπριά	5.8%

Η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα έχει αυξηθεί μαζί με τις ανθρωπίνες εκπομπές CO<sub>2</sub> από την έναρξη της Βιομηχανικής Επανάστασης το 1750, όπως φαίνεται στο διάγραμμα της εικόνα 2.4. Οι εκπομπές αυξήθηκαν αργά σε περίπου 5 δισεκατομμύρια τόνους ετησίως στα μέσα του 20ού αιώνα πριν από την άνοδο σε περισσότερους από 35 δισεκατομμύρια τόνους ετησίως έως το τέλος του αιώνα.

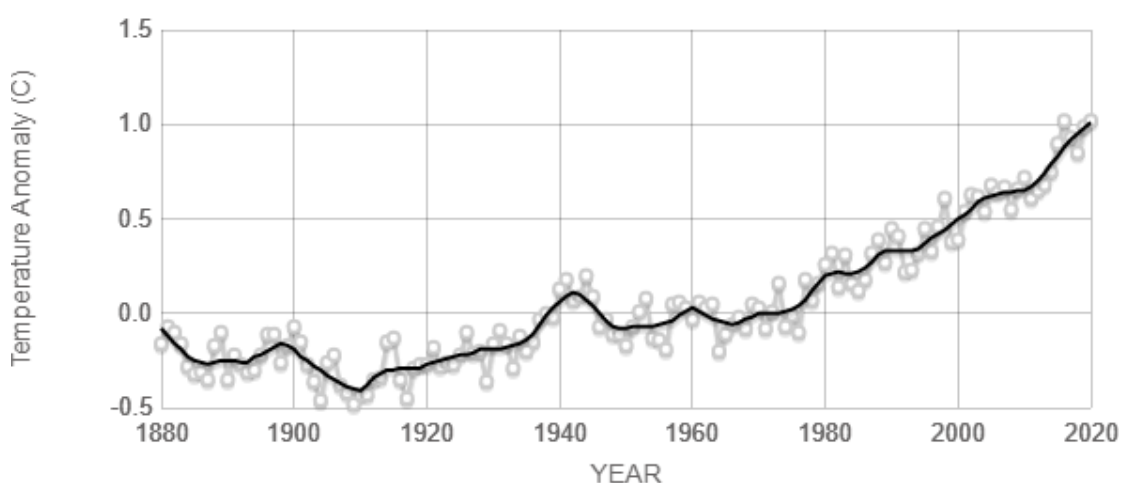
CO<sub>2</sub> in the atmosphere and annual emissions (1750-2019)



**Εικόνα 2.4:** Αύξηση του ατμοσφαιρικού και των εκπεμπόμενων μορίων διοξειδίου του άνθρακα από τη Βιομηχανική Επανάσταση έως το 2020 (Πηγή: Climate.gov).

Παίρνοντας ως δεδομένο το μέγεθος και τη θερμική ικανότητα που διαθέτουν οι ωκεανοί, χρειάζεται τεράστια ποσότητα θερμικής ενέργειας ώστε να αυξηθεί η μέση ετήσια

θερμοκρασία της Γης ακόμα και για ελάχιστη θερμοκρασιακή αύξηση. Η αύξηση κατά 2 βαθμούς στην παγκόσμια μέση θερμοκρασία επιφάνειας που έχει συμβεί από την προβιομηχανική εποχή και έπειτα (1880-1900) μπορεί να φαίνεται μικρή, αλλά σημαίνει σημαντική αύξηση της συσσωρευμένης θερμότητας στον πλανήτη. Μοντέλα προβλέπουν ότι η Γη θα θερμανθεί μεταξύ 2 και 6 βαθμών Κελσίου τον επόμενο αιώνα τη στιγμή που χρειάστηκαν στον πλανήτη 5000 χρόνια ώστε να θερμανθεί κατά 5 βαθμούς. Ο προβλεπόμενος αυτός ρυθμός θέρμανσης για τον επόμενο αιώνα είναι τουλάχιστον 20 φορές πιο γρήγορος. Το διάγραμμα που εμφανίζεται στην εικόνα 2.5 παρουσιάζει την παγκόσμια αλλαγή της θερμοκρασίας από το 1880 έως σήμερα.



**Εικόνα 2.5:** Αναπαράσταση της θερμοκρασιακής αύξησης από το 1880 έως το 2020. (Πηγή: NASA's Goddard Institute for Space Studies)

## 2.6 ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ

Κλείνοντας αυτό το κεφάλαιο, αξίζει να σημειωθεί ότι το διοξείδιο του άνθρακα και το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι απαραίτητα για τη διατήρηση της ζωής στη Γη. Ωστόσο οι ανθρώπινες δραστηριότητες που έχουν σχεδιαστεί για την προσφορά ενέργειας μέσω της συνεχούς καύσης ορυκτών καυσίμων, όπως οι σταθμοί παραγωγής ενέργειας και τα οχήματα μεταφοράς, απελευθερώνουν επιπλέον CO<sub>2</sub> σε τεράστιες ποσότητες. Η υπέρβαση των αποδεκτών επιπέδων CO<sub>2</sub> για τη Γη οδηγεί σε λιώσιμο των πάγων και στους δύο πόλους, αύξηση της στάθμης της θάλασσας, ζώα να αλλάζουν τα πρότυπα μετανάστευσης και πολλά μέρη να βιώνουν ακραία καιρικά φαινόμενα.

Η δυνατότητα δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα, μια προσέγγιση γνωστή ως δέσμευση και αποθήκευση άνθρακα (CCS), θα μπορούσε να βοηθήσει στον μετριασμό της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Η στρατηγική είναι να γίνει δέσμευση του εκπεμπόμενου CO<sub>2</sub> το οποίο παράγεται σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής και σε εργοστάσια που καίνε ορυκτά καύσιμα, έτσι ώστε το αέριο του θερμοκηπίου να μην μεταφέρεται στην ατμόσφαιρα. Η Διακυβερνητική Επιτροπή για την Κλιματική Αλλαγή εκτίμησε ότι η σύλληψη άνθρακα σε μια σύγχρονη συμβατική μονάδα ηλεκτροπαραγωγής θα μπορούσε να μειώσει τις εκπομπές CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα κατά περίπου 80-90% σε σύγκριση με μια μονάδα που δεν διαθέτει την τεχνολογία για τη σύλληψη άνθρακα.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, θα πρέπει να μελετηθούν και να αναλυθούν οι τρόποι μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα σε χρήσιμα προϊόντα όπως χημικά, ενέργεια κτλ. Στα πλαίσια αυτά, τα κεφάλαια που ακολουθούν θα περιγράψουν τις τεχνολογίες αξιοποίησης άνθρακα, ενώ παράλληλα θα παρουσιασθούν και οι κατάλληλες τεχνοοικονομικές και περιβαλλοντικές αναλύσεις, όπου αυτό είναι δυνατόν.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΤΟΥ CO<sub>2</sub>

---

### 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι καταστροφικές συνέπειες της κλιματικής αλλαγής απέχουν μόλις λίγα βήματα από το σήμερα. Σύμφωνα με τη Διακυβερνητική Επιτροπή για την Αλλαγή του Κλίματος (IPCC) εάν δεν ληφθούν άμεσα μέτρα, η θερμοκρασία του πλανήτη πρόκειται να αυξηθεί κατά 1,5 βαθμό Κελσίου έως το 2030, κατά 2 βαθμούς Κελσίου μέχρι το 2050 και θα συνεχίζει να αυξάνει τα επόμενα χρόνια [13]. Στόχος είναι να αναπτυχθεί μια στρατηγική για τη μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα το συντομότερο δυνατό.

Η δέσμευση και αποθήκευση του CO<sub>2</sub> (Carbon Capture and Storage) πρόκειται για μια νέα τεχνολογία κατά την οποία οι εκπομπές του CO<sub>2</sub> θα περιοριστούν κατά 10 έως και 20 έτη. Η βέλτιστη στρατηγική για τη μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> προβλέπει τον συνδυασμό της αυξημένης ενεργειακής απόδοσης, της παραγωγής και εκμετάλλευσης περισσότερων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας καθώς και την ευρεία εφαρμογή που αφορά την δέσμευση και αποθήκευση του CO<sub>2</sub>. Σύμφωνα με εκτιμήσεις, κατά αυτόν τον τρόπο οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα μπορούν να μειωθούν μέχρι περίπου 70% παγκοσμίως έως το 2050.

### 3.2 ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ CO<sub>2</sub> (CCS)

Ως δέσμευση και αποθήκευση του CO<sub>2</sub> χαρακτηρίζεται η διαδικασία η οποία συνίσταται στο διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα από βιομηχανικές μονάδες και ενεργειακές πηγές, η μεταφορά αυτού σε χώρους συγκέντρωσης και η μακροχρόνια απομόνωσή του από την ατμόσφαιρα. Μαζί με βελτιώσεις της ενεργειακής απόδοσης, τη μετάβαση σε καύσιμα με χαμηλότερη περιεκτικότητα άνθρακα και τη βέλτιστη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, η δέσμευση και αποθήκευση του CO<sub>2</sub> θεωρείται ως η καλύτερη επιλογή δράσης για τον μετριασμό και τη σταθεροποίηση των συγκεντρώσεων των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα.

Γενικά υπάρχουν τρεις διαφορετικές τεχνολογίες δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα οι οποίες είναι: α) η δέσμευση μετά καύσης, β) η δέσμευση προ καύσης και γ) η δέσμευση με καύση με οξυγόνο. Ωστόσο, το CO<sub>2</sub> θα συμπιεστεί και θα μεταφερθεί για αποθήκευση σε γεωλογικούς σχηματισμούς, στον ωκεανό, σε ανθρακικά άλατα, ή για χρήση σε βιομηχανικές διεργασίες. Η συγκέντρωση CO<sub>2</sub> στο αέριο, η πίεση του αερίου και ο τύπος καυσίμου (στερεό ή αέριο) είναι σημαντικοί παράγοντες στην επιλογή του κατάλληλου συστήματος δέσμευσης [14].

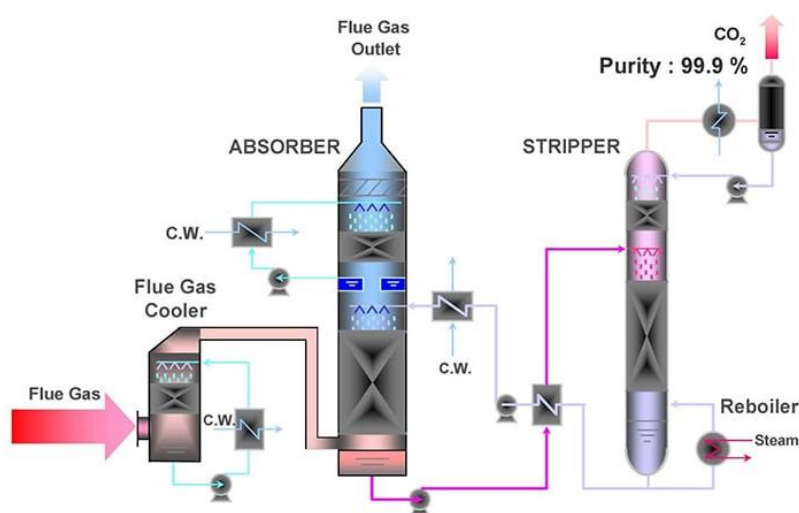
#### 3.2.1 ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ (POST – COMBUSTION CAPTURE)

Οι τεχνικές δέσμευσης άνθρακα μετά την καύση είναι οι πιο κοινές λόγω της ενασχόλησής τους με τη δέσμευση σημαντικών ποσοτήτων CO<sub>2</sub> που συχνά εκπέμπονται από διαφορετικές πηγές που περιλαμβάνουν την καύση ορυκτών καυσίμων. Η

προσρόφηση, η απορρόφηση, η κρυογονική κλασμάτωση και ο διαχωρισμός με χρήση μεμβράνης είναι οι πιο υποσχόμενες τεχνολογίες για τη δέσμευση CO<sub>2</sub> μετά καύσης.

Αρχικά, το υλικό αποστέλλεται σε μία διεργασία απορρόφησης (absorber) όπου διαχωρίζει το CO<sub>2</sub> από τα άλλα συστατικά καυσαερίων. Στη συνέχεια, το υλικό δέσμευσης (π.χ. αμίνη) “αναγεννάζεται”, σε ένα δεύτερο στάδιο μέσω αλλαγής θερμοκρασίας ή πίεσης (διεργασία απογύμνωσης). Το αέριο του διοξειδίου του άνθρακα απελευθερώνεται προς περαιτέρω αξιοποίηση (π.χ. γεωλογική αποθήκευση) ενώ το υλικό δέσμευσης χρησιμοποιείται ξανά για να «αιχμαλωτίσει/δεσμεύσει» μια νέα ποσότητα CO<sub>2</sub>.

Λόγω του μεγάλου όγκου CO<sub>2</sub> που πρέπει να δεσμευθεί, είναι σημαντικό το υλικό δέσμευσης να μπορεί να αναγεννηθεί και να χρησιμοποιηθεί επανειλημμένα. Αν και απαιτείται περισσότερη έρευνα, προκαταρκτικές δοκιμές έδειξαν ότι οι τεχνολογίες δέσμευσης άνθρακα έχουν τη δυνατότητα να απομακρύνουν σχεδόν όλο το διοξείδιο του άνθρακα από τα καυσαέρια [15]. Η εικόνα 3.1 αναπαριστά ένα σύστημα δέσμευσης μετά τη καύση.

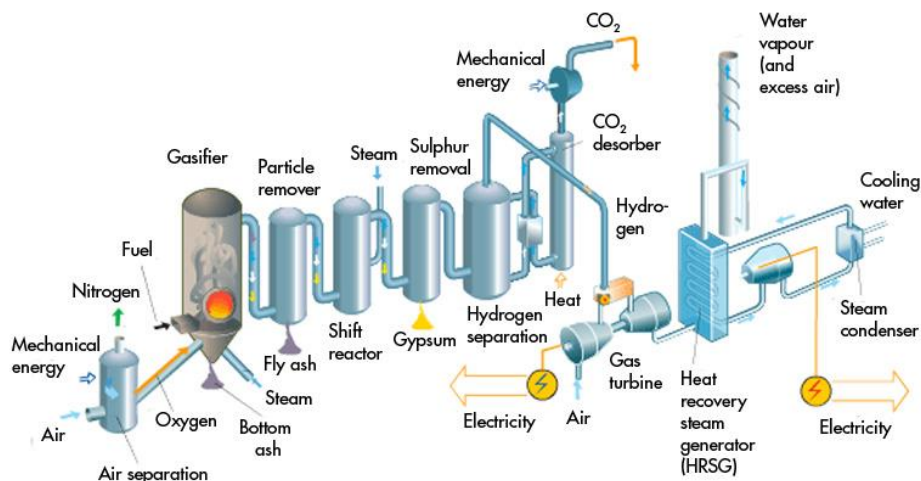


**Εικόνα 3.1:** Σύστημα δέσμευσης μετά την καύση (Πηγή powermag.com).

### 3.2.2 ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΠΡΟ ΚΑΥΣΗΣ (PRE – COMBUSTION CAPTURE)

Τα συστήματα προ-καύσης επεξεργάζονται το πρωτογενές καύσιμο σε έναν αντιδραστήρα με ατμό και αέρα ή οξυγόνο για την παραγωγή ενός μείγματος που αποτελείται κυρίως από μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο («αέριο σύνθεσης»). Σε ένα δεύτερο αντιδραστήρα, τον λεγόμενο και ως αντιδραστήρα μετατόπισης, το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με ατμό παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα και επιπλέον υδρογόνο. Το παραγόμενο μείγμα υδρογόνου και CO<sub>2</sub> μπορεί έπειτα να διαχωριστεί μέσω φυσικής ή χημικής απορρόφησης, ενώ επιπλέον το υδρογόνο μπορεί τώρα να χρησιμοποιηθεί και ως καύσιμο.

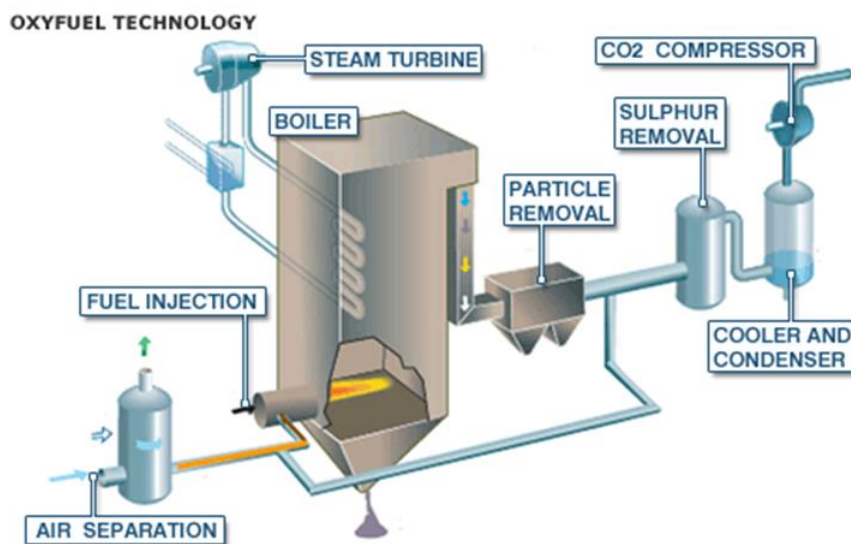
Η προ-καύση χρησιμοποιείται σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας που χρησιμοποιούν τεχνολογία ολοκληρωμένου αεριοποιημένου κύκλου (IGCC) [14], όπως αναπαρίστανται στην εικόνα 3.2.



**Εικόνα 3.2:** Σύστημα δέσμευσης προ καύσης (Πηγή Vattenfall).

### 3.2.3 ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΜΕ ΚΑΥΣΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (OXY FUEL COMBUSTION CAPTURE)

Τα συστήματα καύσης με οξυγόνο (Εικόνα 3.3) χρησιμοποιούν περιβάλλον οξυγόνου αντί αέρα για την καύση του πρωτογενούς καυσίμου προκειμένου να παραχθούν καυσαέρια που είναι κυρίως υδρατμοί και  $\text{CO}_2$ . Αυτό οδηγεί σε παραγωγή καυσαερίων με υψηλές συγκεντρώσεις  $\text{CO}_2$  (άνω του 80% κατ' όγκο). Ο υδρατμός αφαιρείται στη συνέχεια με ψύξη και συμπίεση του ρεύματος αερίου. Μπορεί να απαιτηθεί περαιτέρω επεξεργασία του καυσαερίου για την απομάκρυνση των ατμοσφαιρικών ρύπων και των μη συμπεκνωμένων αερίων (όπως το άζωτο) από τα καυσαέρια πριν από την αποστολή του  $\text{CO}_2$  στην αποθήκευση.



**Εικόνα 3.3:** Σύστημα δέσμευσης με καύση οξυκαυσίμου (Πηγή Institute of Carboquimica).

### 3.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ $H_2/CO_2$

Η χημική βιομηχανία βασίζεται σε διαδικασίες μετατροπής στις οποίες ο άνθρακας και το υδρογόνο είναι βασικά στοιχεία προκειμένου να επιτευχθούν κατάλληλοι μετασχηματισμοί. Η αντίδραση με ένα μείγμα υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα και διοξειδίου του άνθρακα είναι μια γνωστή προσέγγιση με βάση το αέριο σύνθεσης στη χημική βιομηχανία και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία όλων των βασικών χημικών ουσιών στη βιομηχανική χημική αλυσίδα.

Σε αντίθεση με τις συνήθεις διαδικασίες αεριοποίησης για τη μετατροπή των πρώτων υλών ορυκτού άνθρακα σε αέριο σύνθεσης, μπορούν να σχεδιαστούν εναλλακτικές οδοί χρησιμοποιώντας υδρογόνο από ηλεκτρισμό. Για πετροχημικά προϊόντα (δηλαδή μεθανόλη, ολεφίνες, αιθυλένιο, προπυλένιο και BTX), αλλά και συνθετικά καύσιμα απαιτείται πηγή άνθρακα. Το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να χρησιμεύσει ως τέτοια πηγή, όπου διατίθεται ως μέρος καυσαερίων από μονάδες παραγωγής ενέργειας με ορυκτά καύσιμα, από βιομηχανικές διεργασίες όπως παραγωγή ασβέστη/τσιμέντου, χάλυβα, αλλά και από την χημική βιομηχανία [16].

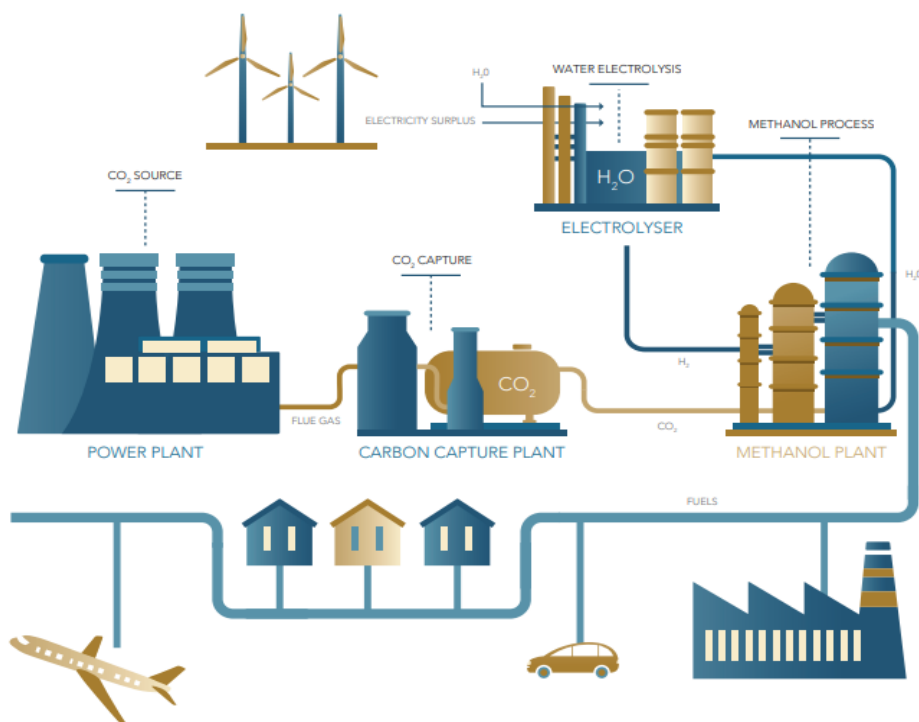
Στην πραγματικότητα, αυτές οι υποδομές παρέχουν ευκαιρίες στη χημική βιομηχανία να μειώσει την εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα, να μειώσει τις βιομηχανικές εκπομπές  $CO_2$  και να ανακυκλώσει καθώς και να αξιοποιήσει το εκπεμπόμενο  $CO_2$ . Στην συνέχεια, ακολουθεί μία πολύ συνοπτική εισαγωγή στις τεχνολογίες αξιοποίησης  $CO_2$  προς καύσιμα και χημικά υψηλής αξίας.

#### 3.3.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ $H_2$ ΚΑΙ $CO_2$

Η μεθανόλη ( $CH_3OH$  ή  $MeOH$ ), ονομαζόμενη και ως μεθυλική αλκοόλη, η οποία απαρτίζεται από μια ομάδα μεθυλίου ( $CH_3$ ) και μια ομάδα υδροξυλίου ( $OH$ ), αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα χημικά προϊόντα που μπορούν να παραχθούν χρησιμοποιώντας δεσμευμένο  $CO_2$ . Η μεθανόλη είναι ένας ενεργειακός πόρος που χρησιμοποιείται στους τομείς της ναυτιλίας, της αυτοκινητοβιομηχανίας και της ηλεκτρικής ενέργειας και χαρακτηρίζεται ως μια αναδυόμενη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Όλο και περισσότερο, τα περιβαλλοντικά και οικονομικά πλεονεκτήματα της μεθανόλης το καθιστούν ένα ελκυστικό εναλλακτικό καύσιμο για την τροφοδοσία οχημάτων και πλοίων, για οικιακή χρήση καθώς και για θέρμανση εσωτερικών χώρων.

Η μεθανόλη όμως, χρησιμεύει και ως πηγή για διάφορες άλλες ενώσεις αφού μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης καθώς και ως αντιδρών, ενώ ως υγρό καύσιμο η μεθανόλη θεωρείται κατάλληλο συστατικό αποθήκευσης ενέργειας λόγω της υψηλής ενεργειακής πυκνότητας (κατ' όγκο και κατά βάρος) και λόγω του εύκολου χειρισμού και αποθήκευσης της σε σύγκριση με το  $H_2$ . Η εικόνα 3.4 παρουσιάζει τη πληθώρα χρήσεων που μπορούμε να λάβουμε από τη μεθανόλη.

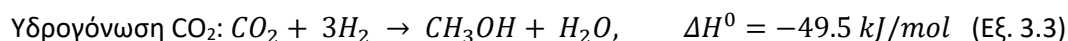




**Εικόνα 3.4:** Παραγωγή και χρήση μεθανόλης (Πηγή MefCO2).

Συμβατικά, η μεθανόλη παράγεται από ένα μείγμα CO, H<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>, κοινώς γνωστό ως αέριο σύνθεσης ή syngas, μέσω υδρογόνωσης του CO ενώ στην παραγωγή από CO<sub>2</sub>, πρέπει να συμπεριληφθεί και η αντίδραση αντίστροφης μετατόπισης νερού-αερίου για την εκμετάλλευση του επιπλέον διοξειδίου του άνθρακα. Συγκεκριμένα, μεθανόλη παράγεται σχεδόν αποκλειστικά σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας, χωρητικότητας έως 3.000 t/d (τόνοι ανά ημέρα) από αέριο σύνθεσης, το οποίο με την σειρά του παράγεται μέσω της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου [17].

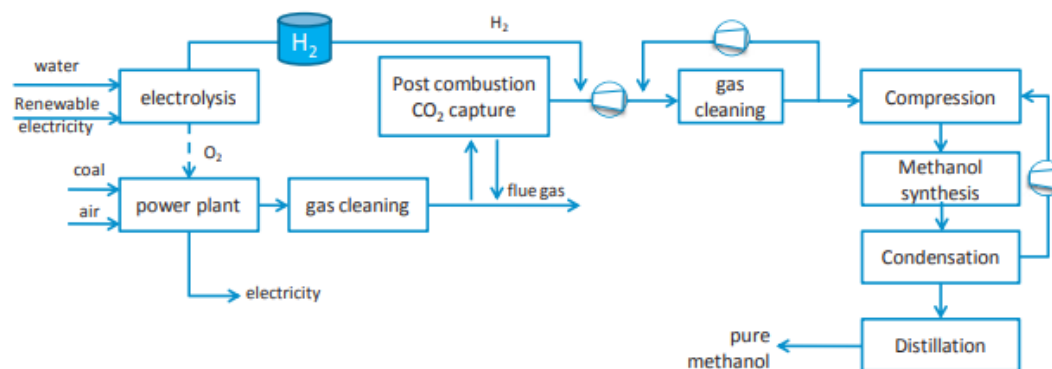
Το μείγμα αερίου syngas μετατρέπεται σε μεθανόλη με χρήση καταλύτη με βάση μέταλλο (π.χ. CuO / ZnO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Για την παραπάνω διεργασία χρησιμοποιούνται δυο αντιδραστήρες και αναμιγνύονται το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο προέρχεται από μια μονάδα ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα, και το υδρογόνο. Το μίγμα αυτό στη συνέχεια συμπιέζεται, θερμαίνεται και τροφοδοτείται στον πρώτο αντιδραστήρα ο οποίος μετατρέπει μερικώς το CO<sub>2</sub> σε μεθανόλη ως υγρό προϊόν. Η μετατροπή μεθανόλης επιτυγχάνεται κατά περίπου 5% ανά πέρασμα, επομένως τα αέρια που δεν αντέδρασαν ανακυκλώνονται στην είσοδο του αντιδραστήρα για να παράγουν περισσότερο προϊόν μεθανόλης. Ο καθαρισμός

πραγματοποιείται ώστε να αφαιρείται συνεχώς το αδρανές αέριο που συσσωρεύεται στον βρόχο κυκλοφορίας και στη συνέχεια αποστέλλεται στο τμήμα του αναμορφωτή. Τα αέρια που δεν αντέδρασαν απομακρύνονται και η μεθανόλη διαχωρίζεται από το νερό με απόσταξη [16][18].

Στην εικόνα 3.5 γίνεται μια σύντομη αναπαράσταση της διαδικασίας που περιεγράφηκε προηγουμένως και θα περιγραφεί αναλυτικά στα επόμενα κεφάλαια μαζί με τα οικονομικά και περιβαλλοντικά στοιχεία.



**Εικόνα 3.5:** Σύστημα παραγωγής μεθανόλης με χρήση ανανεώσιμης ηλεκτρικής ενέργειας ( [16] ).

### 3.3.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΑΠΟ $H_2$ ΚΑΙ $CO_2$

Το μεθάνιο είναι μια χημική ένωση αποτελούμενη από ένα άτομο άνθρακα και τέσσερα άτομα υδρογόνου, έχοντας χημικό τύπο  $CH_4$ . Η σχετική αφθονία μεθανίου στη Γη το καθιστά οικονομικά ελκυστικό καύσιμο, αν και η σύλληψη και η αποθήκευσή του δημιουργεί τεχνικές προκλήσεις λόγω της αέριας του κατάστασης, υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.

Στη φύση, το μεθάνιο παράγεται από την αναερόβια βακτηριακή αποσύνθεση φυτικής ύλης κάτω από το νερό μέσω των υγρότοπων. Άλλες σημαντικές φυσικές πηγές μεθανίου περιλαμβάνουν τερμίτες (ως αποτέλεσμα πεπτικών διεργασιών), ηφαίστεια, αεραγωγούς στον πυθμένα του ωκεανού και αποθέματα ένυδρου μεθανίου που εμφανίζονται κατά μήκος των ηπειρωτικών περιθωρίων, κάτω από τον πάγο της Ανταρκτικής και το μόνιμα παγωμένο έδαφος της Αρκτικής. Το μεθάνιο είναι επίσης το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου, το οποίο περιέχει από 50 έως 90 τοις εκατό μεθάνιο (ανάλογα με την πηγή), και εμφανίζεται ως συστατικό της πυρκαγιάς (εύφλεκτο αέριο).

Το μεθάνιο είναι μια σημαντική πηγή υδρογόνου και ορισμένων οργανικών χημικών. Αντιδρά με ατμό σε υψηλές θερμοκρασίες για να δώσει μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο (αντίδραση αναμόρφωσης) ενώ παράλληλα χρησιμοποιείται σε βιομηχανικές χημικές διεργασίες και μπορεί να μεταφερθεί ως ψυκτικό υγρό (υγροποιημένο φυσικό αέριο) [19].

Η παραγωγή συνθετικού μεθανίου (SNG) μέσω της υδρογόνωσης του μονοξειδίου ή του διοξειδίου του άνθρακα, η οποία αναφέρεται και ως Power-to-Gas ή Power-to-Methane, πραγματοποιείται βάση των ακόλουθων αντιδράσεων:

Υδρογόνωση CO:  $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ ,  $\Delta H^0 = -206 \text{ kJ/mol}$  (Εξ. 3.4)

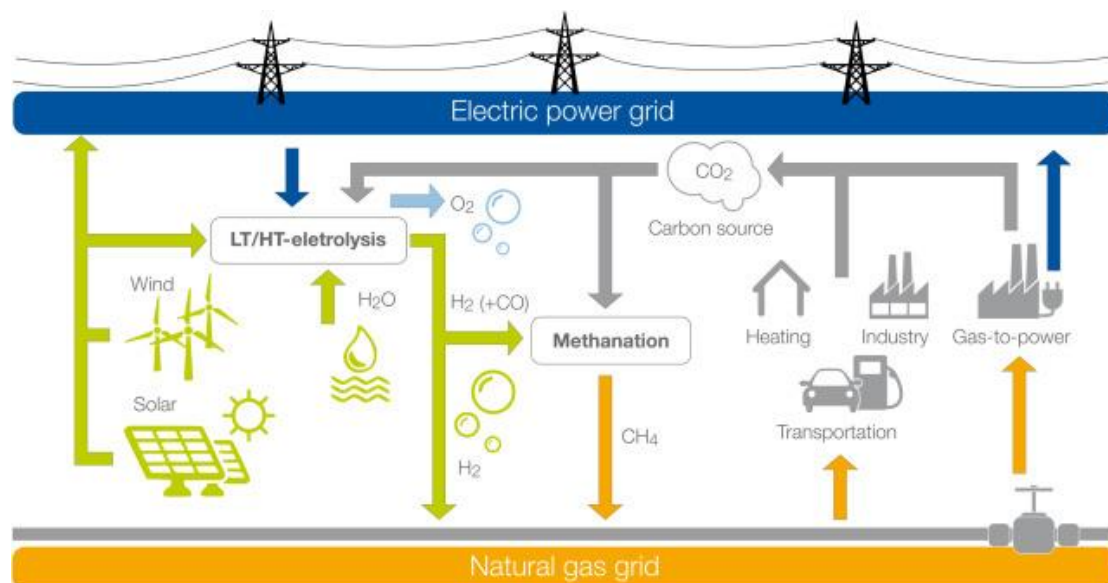
Υδρογόνωση CO<sub>2</sub>:  $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ ,  $\Delta H^0 = -165 \text{ kJ/mol}$  (Εξ. 3.5)

Κατά αυτήν την διαδικασία, όπως είναι εμφανές, σχηματίζονται μεγάλες ποσότητες νερού οι οποίες πρέπει να απομακρυνθούν μέσω της ξήρανσης του αερίου, ώστε να γίνει λήψη του καθαρού μεθανίου. Παράλληλα, η απώλεια υδρογόνου μέσω του σχηματισμού του νερού, είναι ένα αναπόφευκτο μειονέκτημα κατά την παραγωγή του συνθετικού μεθανίου εφόσον η ποσότητα του ανανεώσιμου υδρογόνου που απαιτείται, διπλασιάζεται.

Όπως φαίνεται στην Εξ. (3.5), η μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε μεθάνιο είναι μια εξαιρετικά εξώθερμη αντίδραση [20].

Η διαδικασία τροφοδοσίας υδρογόνου για τη μεθανοποίηση πραγματοποιείται από μονάδες ηλεκτρόλυσης που διασπούν το H<sub>2</sub>O μέσω διαδικασιών ηλεκτρόλυσης χαμηλής ή υψηλής θερμοκρασίας. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης χαμηλής θερμοκρασίας παράγονται μόνο H<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>. Πριν τη μεθανοποίηση το CO<sub>2</sub> αναμιγνύεται με το διαχωρισμένο H<sub>2</sub>. Από την άλλη, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης σε υψηλή θερμοκρασία, είναι δυνατή η δημιουργία διαχωρισμένου νερού και ταυτόχρονης ηλεκτρόλυσης διοξειδίου του άνθρακα και ατμού.

Το διοξείδιο του άνθρακα συν-τροφοδοτείται με ατμό και δρα ως αντιδρών στην ηλεκτροχημική διαδικασία και μετατρέπεται εσωτερικά μέσω αντιδράσεων μετατόπισης σε μονοξείδιο του άνθρακα. Επομένως, μπορεί να πραγματοποιηθεί επακόλουθη μεθανοποίηση του syngas για την παραγωγή SNG η οποία τελικά τροφοδοτείται σε γραμμές διανομής φυσικού αερίου.



**Εικόνα 3.6:** Η διαδικασία μετατροπής power-to-gas συνδέει το ηλεκτρικό δίκτυο με το δίκτυο αερίου και επιτρέπει την αποθήκευση της συλλεγόμενης ανανεώσιμης ενέργειας με τη μορφή υποκατάστατου φυσικού αερίου καθώς και το κλείσιμο του ουδέτερου κύκλου άνθρακα χρησιμοποιώντας το CO<sub>2</sub> ως πρώτη ύλη (Πηγή [21]).

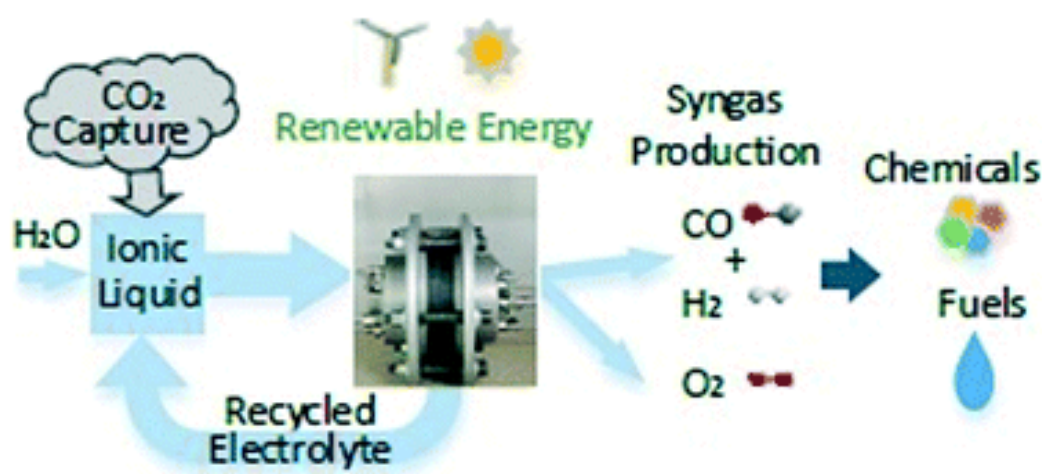
Τέλος, το παραγόμενο  $\text{CH}_4$  μπορεί να εισαχθεί στις διαθέσιμες υποδομές φυσικού αερίου ή υπηρεσίες αποθήκευσης. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί εύκολα σε όλες τις άλλες καθιερωμένες εγκαταστάσεις φυσικού αερίου, για θέρμανση σπιτιών ή μεταφοράς και μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με φυσικό αέριο για τη σταθεροποίηση του δικτύου ηλεκτρικής ενέργειας, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.6 [21] και θα περιγραφεί αναλυτικά στα επόμενα κεφάλαια μαζί με τα οικονομικά και περιβαλλοντικά στοιχεία.

### 3.3.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΕΡΙΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ (SYNGAS) ΑΠΟ $\text{H}_2$ ΚΑΙ $\text{CO}_2$

Το αέριο σύνθεσης, ή αλλιώς syngas, είναι ένα μίγμα αερίων που περιέχει υδρογόνο, μεθάνιο, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμούς καθώς και άλλους υδρογονάνθρακες, το οποίο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως πιθανό ενδιάμεσο στη μετατροπή της βιομάζας (π.χ. μέσω αεριοποίησης) σε καύσιμο. Είναι ένα κύριο προϊόν της αεριοποίησης άνθρακα και παράγεται μέσω της πυρόλυσης σε υψηλή θερμοκρασία που πραγματοποιείται σε οποιαδήποτε βιομάζα, σε υπολείμματα και απόβλητα [23].

Σημαντική πρόοδος έχει επιτευχθεί στη μετατροπή του αερίου σύνθεσης σε υδρογονάνθρακες την τελευταία δεκαετία. Πιο αναλυτικά, το Syngas μπορεί να παραχθεί από πολλές πηγές, όπως φυσικό αέριο, άνθρακα, βιομάζα, ή από οποιονδήποτε υδρογονάνθρακα, μέσω της αντίδρασης με ατμό (αναμόρφωση με ατμό), διοξείδιο του άνθρακα (ξηρή αναμόρφωση) ή οξυγόνο (μερική οξείδωση). Επιπλέον, η ηλεκτροχημική αναγωγή του  $\text{CO}_2$  με  $\text{H}_2\text{O}$  σε αέριο σύνθεσης θα παρείχε μια πολλά υποσχόμενη βιώσιμη οδό για την παραγωγή αερίου σύνθεσης στο μέλλον.

Είναι ένας κρίσιμος ενδιάμεσος πόρος για την παραγωγή καυσίμων υδρογόνου, αμμωνίας, μεθανόλης και συνθετικών υδρογονανθράκων. Χρησιμοποιείται επίσης ως ενδιάμεσος στην παραγωγή συνθετικού πετρελαίου για χρήση ως καύσιμο ή λιπαντικό μέσω της διαδικασίας Fischer-Tropsch, μια σειρά χημικών αντιδράσεων που μετατρέπουν το  $\text{CO}$  και το  $\text{H}_2$  σε υγρό υδρογονάνθρακα και προηγουμένως της διαδικασίας μεθανόλης προς βενζίνη.



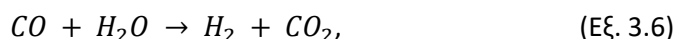
**Εικόνα 3.7:** Ηλεκτροχημική παραγωγή syngas από  $\text{CO}_2$  (Πηγή [25])

Οι μέθοδοι παραγωγής συνθετικού αερίου περιλαμβάνουν την αναμόρφωση με ατμό του φυσικού αερίου ή υγρών υδρογονανθράκων για την παραγωγή υδρογόνου, την

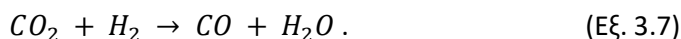
αεριοποίηση του άνθρακα, της βιομάζας και σε ορισμένους τύπους εγκαταστάσεων αεριοποίησης αποβλήτων προς ενέργεια.

Όμως, τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί η ηλεκτροχημική αναγωγή του CO<sub>2</sub> και του H<sub>2</sub>O σε αέριο σύνθεσης με συνδυασμό της έκλυσης H<sub>2</sub> από H<sub>2</sub>O με την αναγωγή του CO<sub>2</sub> σε CO. Κατά την ηλεκτροχημική διεργασία, το H<sub>2</sub>O και το CO<sub>2</sub> μειώνονται ηλεκτροχημικά σε μια κάθοδο με μια συγκεκριμένη εφαρμοζόμενη τάση. Αν και η απόδοση δεν είναι ακόμη αρκετά υψηλή αυτή τη στιγμή, αυτή η μέθοδος θα παρείχε έναν πολλά υποσχόμενο και βιώσιμο τρόπο για την παραγωγή αερίου σύνθεσης χρησιμοποιώντας φθηνή ηλεκτρική ενέργεια και ανανεώσιμες πηγές CO<sub>2</sub> στο προβλέψιμο μέλλον [35].

Κατά την παραγωγή αερίου σύνθεσης, η αντίδραση μετατόπισης νερού-αερίου (WGS), δηλαδή

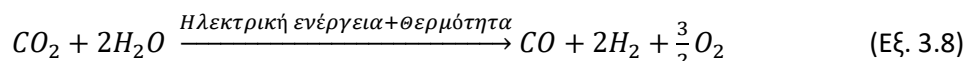


χρησιμοποιείται συνήθως για τη ρύθμιση της αναλογίας H<sub>2</sub>/CO. Η πιο σημαντική αντίδραση είναι η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης αερίου νερού (RWGS):

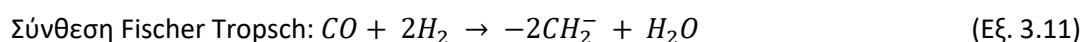
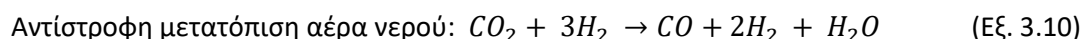
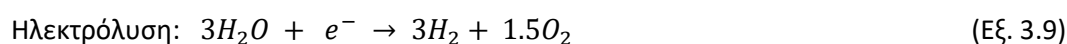


Η αντίδραση RWGS είναι μια ετερογενής καταλυτική αντίδραση παρουσία ενός στερεού καταλύτη όπως το Ni στο ηλεκτρόδιο Ni/YSZ. Σε υψηλές θερμοκρασίες είναι μια κινητικά γρήγορη αντίδραση ισορροπίας. Στην πραγματικότητα, θεωρήθηκε ότι οι περισσότερες μετατροπές CO<sub>2</sub> σε CO υπό συνθήκες συν-ηλεκτρόλυσης ατμού/CO<sub>2</sub> θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν μέσω της αντίδρασης RWGS αντί της ηλεκτροχημικής αντίδρασης μείωσης του CO<sub>2</sub>.

Για να διαχωριστεί ο ατμός και το CO<sub>2</sub>, πρέπει να παρέχεται ενέργεια στο σύστημα. Η συνολική ενέργεια για την αντίδραση αποτελείται από ηλεκτρική ενέργεια και θερμική ενέργεια [38]. Για την παραγωγή αερίου σύνθεσης με τυπική αναλογία 2 H<sub>2</sub> προς CO<sub>2</sub>, η συνολική αντίδραση μπορεί να γραφτεί ως:



Η κύρια χρήση του syngas είναι στην παραγωγή άλλων καυσίμων, δηλαδή μεθανόλης και ντίζελ. Σε ορισμένες βιομηχανικές εγκαταστάσεις (άλεση χάλυβα, διύλιση πετρελαίου κ.λπ.), παράγονται μεγάλες ποσότητες απορριμμάτων αερίων με αυτά τα χαρακτηριστικά [24]. Η απλουστευμένη αλληλουχία αντιδράσεων έχει ως εξής [16]:



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ CO<sub>2</sub>

---

### 4.1 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΜΕΣΩ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ CO<sub>2</sub>

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, μεταξύ των διαφορετικών τρόπων μείωσης των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, όπως η βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης ή η στροφή σε μη ορυκτά καύσιμα, η υδρογόνωσή του CO<sub>2</sub> σε χρήσιμα καύσιμα είναι μία από τις πιο υποσχόμενες εναλλακτικές λύσεις. Ένα από τα προϊόντα που μπορεί να ληφθεί μέσω υδρογόνωσης διοξειδίου του άνθρακα είναι το μεθάνιο. Το φυσικό αέριο είναι ένας από τους σημαντικότερους πόρους πρωτογενούς ενέργειας και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, τις χημικές βιομηχανίες, την ενέργεια αυτοκινήτων, κ.λπ.. Ενόψει της ενεργειακής κρίσης και της περιβαλλοντικής μόλυνσης, η μετατροπή άνθρακα σε συνθετικό φυσικό αέριο (SNG) προσελκύει όλο και μεγαλύτερη προσοχή παγκοσμίως.

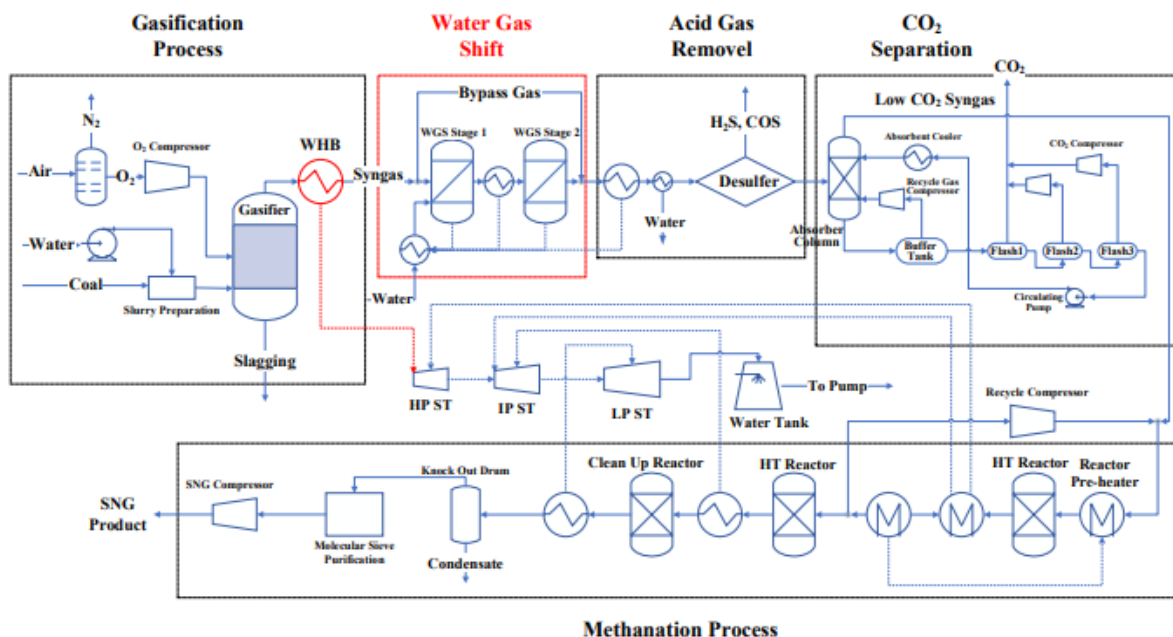
Κατά τη διαδικασία της υδρογόνωσης πραγματοποιείται μεθανοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα προκειμένου να παραχθεί μεθάνιο. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως «Power-to-Gas» και χρησιμοποιεί την περίσσεια ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές για την παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού. Αυτό το υδρογόνο μπορεί να αντιδράσει με το διοξείδιο του άνθρακα, που λαμβάνεται από διαφορετικές βιομηχανικές διεργασίες, για να σχηματιστεί μεθάνιο που μπορεί να αποθηκευτεί, να καεί ή να εγχυθεί στο υπάρχον δίκτυο φυσικού αερίου.

Τα κύρια πλεονεκτήματα του PtG σε σύγκριση με εναλλακτικές τεχνολογίες αποθήκευσης, όπως μηχανικές ή ηλεκτροχημικές είναι η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα του μεθανίου, η υψηλή χωρητικότητα αποθήκευσης και η ήδη υπάρχουσα υποδομή για διανομή.

Ένας τυπικός σχεδιασμός μιας μονάδας μετατροπής άνθρακα σε SNG, που περιγράφεται από τους Dandan Wang, Sheng Li, Lin Gao [26] εμφανίζεται στην Εικόνα 4.1. Η μονάδα αυτή αποτελείται από:

- μονάδα διαχωρισμού αέρα (ASU)
- αεριοποίηση άνθρακα
- αντίδραση μετατροπής υδραερίου/syngas (αντίδραση του μονοξειδίου του άνθρακα με νερό προς διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο) (WGS)
- αφαίρεση αερίων όπως H<sub>2</sub>S, COS (AGR)
- μονάδες μεθανοποίησης

Ο αεριοποιητής (GE) με τροφοδοσία άνθρακα χρησιμοποιείται συνήθως σε εργοστάσιο μετατροπής άνθρακα σε SNG. Ο άνθρακας θρυμματίζεται και αναμιγνύεται με νερό για να ληφθεί άνθρακας σε μορφή λάσπης και στη συνέχεια εισάγεται στον αεριοποιητή με οξυγόνο από τη μονάδα διαχωρισμού αέρα. Έπειτα, εφαρμόζεται η τεχνολογία κρυογονικού διαχωρισμού αέρα.



**Εικόνα 4.1:** Τυπικό διάγραμμα ροής μετατροπής άνθρακα σε SNG (Dandan Wang, Sheng Li, Lin Gao [26]).

Έπειτα, το ακατέργαστο αέριο σύνθεσης από τον αεριοποιητή αποστέλλεται σε μια αντίδραση μετατροπής υδραερίου (water gas shift section). Αυτή η διαδικασία αποτελείται από δύο αντιδραστήρες: ο πρώτος αντιδραστήρας είναι αδιαβατικός και ο επόμενος αντιδραστήρας είναι ισόθερμος που λειτουργεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Η ακόλουθη αντίδραση εμφανίζεται κατά αυτή τη διαδικασία (η οποία βέβαια έχει αντιστρεπτό χαρακτήρα).



Μια ροή παράκαμψης (by-pass) φρέσκου αερίου σύνθεσης θα αναμειχθεί με το μετατρεπόμενο αέριο από τους αντιδραστήρες WGS για να ρυθμίσει τη μοριακή αναλογία  $H_2$  προς  $CO$  σε 3. Μετέπειτα το προϊόν αερίου θα σταλεί στη μονάδα AGR (Acid Gas Removal) που χρησιμοποιεί τη διαδικασία Selexol για να αφαιρέσει το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρόθειο. Στη συνέχεια, το αέριο σύνθεσης πηγαίνει στη μονάδα μεθανοποίησης για να μετασχηματίσει το  $CO$  και το  $CO_2$  σε μεθάνιο μέσω της εξ. (4.1) και των επόμενων αντιδράσεων.



Η μεθανοποίηση είναι μια εξαιρετικά εξώθερμη αντίδραση και ως εκ τούτου θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί καταλύτης με βάση το νικέλιο ο οποίος θα είναι ανθεκτικός σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε αυτή τη διαδικασία, χρησιμοποιούνται τρεις αντιδραστήρες σε σειρά: οι δύο πρώτοι αντιδραστήρες υψηλής θερμοκρασίας μπορούν να μετατρέψουν το μεγαλύτερο μέρος του αερίου σύνθεσης σε  $CH_4$ . Μέρος του αερίου που δεν έχει μετατραπεί από τον πρώτο αντιδραστήρα ανακυκλώνεται για να διατηρηθεί η θερμοκρασία του αντιδραστήρα κάτω από  $700^\circ\text{C}$  σε περίπτωση απενεργοποίησης του καταλύτη. Μετά τον δεύτερο αντιδραστήρα, τα υπόλοιπα  $CO$ ,  $CO_2$  και  $H_2$  τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα καθαρισμού για να μετατραπούν πλήρως σε  $CH_4$ . Τελικά, το συμπυκνωμένο



και το υπολειπόμενο  $\text{CO}_2$  στο προϊόν αερίου θα αφαιρεθούν και το SNG θα συμπιεστεί στα 6,21 MPa για μεταφορά μέσω αγωγού [26].

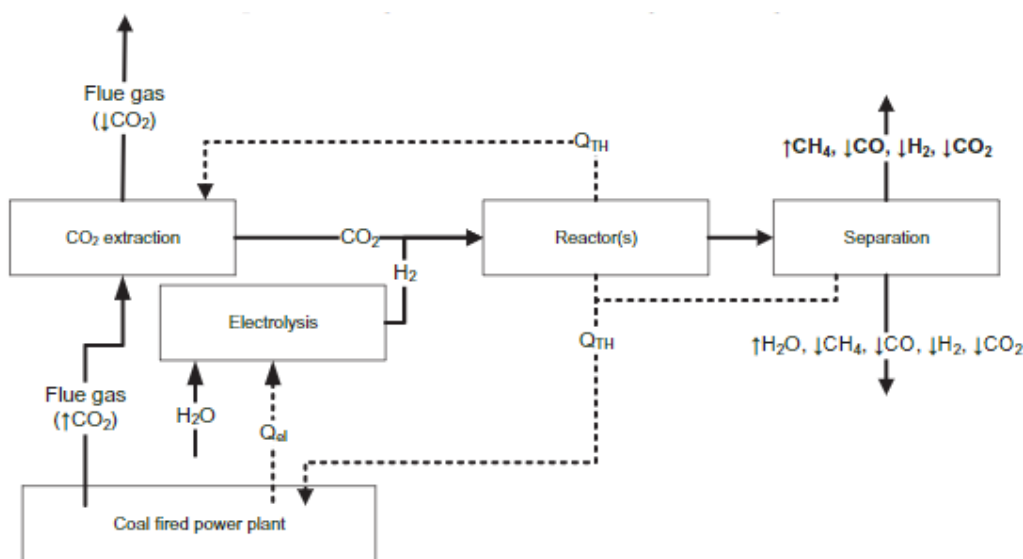
## 4.2 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ

### 4.2.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΑΠΟ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΛΙΓΝΙΤΗ

Σε συνέχεια της περιγραφής της διεργασίας παραγωγής μεθανίου από στερεά ορυκτά καύσιμα (π.χ. λιγνίτη), παρουσιάζονται χαρακτηριστικά αποτελέσματα οικονομικής και τεχνο-οικονομικής ανάλυσης. Τονίζεται, πως στην βιβλιογραφία υπάρχουν διάφορες μελέτες με άλλοτε παρόμοια αποτελέσματα και άλλοτε μη παρόμοια. Καθότι, αντικείμενο της διπλωματικής δεν είναι η εξουθενωτική παρουσίαση όλης της βιβλιογραφίας, η ενότητα αυτή θα παρουσιάσει τα επικρατέστερα αποτελέσματα.

Η πρώτη εργασία που θα παρουσιαστεί δείχνει τα αποτελέσματα μιας μελέτης εννοιολογικού σχεδιασμού και την τεchnοοικονομική αξιολόγηση της διαδικασίας Power-to-Gas (PtG) σε ένα εργοστάσιο αξιοποίησης λιγνίτη (LPP). Μια τεχνική αναπαράσταση μιας διαδικασίας PtG ενσωματωμένης με ένα εργοστάσιο παραγωγής λιγνίτη LPP (Lignite Power Plant) δίνεται στην Εικόνα 4.2.

Η διαδικασία PtG μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευση της πλεονάζουσας ηλεκτρικής ενέργειας από το ηλεκτρικό δίκτυο στο δίκτυο φυσικού αερίου προκειμένου να συμβάλει στη βελτίωση της βιωσιμότητας των εργοστασίων παραγωγής λιγνίτη (LPP) σε μια ραγδαία αναπτυσσόμενη αγορά ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Το  $\text{CO}_2$  καθαρίζεται από το παραγόμενο καυσαέριο του εργοστασίου LPP μέσω μιας συμβατικής διαδικασίας μονοαιθανολαμίνης (MEA) και η παραγόμενη θερμότητα της αντίδρασης Sabatier (για την παραγωγή SNG) χρησιμοποιείται για την κάλυψη αναγκών του αναβραστήρα του αναγεννητή διαλύτη αμίνης.



**Εικόνα 4.2:** Διαδικασία μετατροπής ενέργειας σε αξιοποιήσιμα καύσιμα Power-to-Gas σε ένα εργοστάσιο παραγωγής λιγνίτη (O.S.Buchholz, A.G.J.van der Ham, etc [27]).



Ο βασικός σχεδιασμός του εξοπλισμού κατασκευάστηκε σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται από τους *Seider, Seader, Lewin, Widagdo* στο βιβλίο με τίτλο “*Product and Process Design Principles*” στην πηγή [28], για τη διατήρηση των απαιτούμενων βασικών διαστάσεων της οικονομικής εκτίμησης, και αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη:

- 4 Συμπιεστές
- 1 Στρόβιλος
- 1 Αντλία
- 2 Διαχωριστές
- 6 Εναλλάκτες θερμότητας
- 1 Αντιδραστήρας μεθανοποίησης

Το ολικό κόστος παραγωγής δημιουργήθηκε βάση των στοιχείων που εμπεριέχονται στον πίνακα 4.1.

**Πίνακας 4.1:** Στοιχεία του κόστους παραγωγής με την υπόθεση ότι η τιμή της ηλεκτρικής ενέργειας ανέρχεται σε 41,95 €/MWh.

Χρήσεις	Σενάριο	Απαιτούμενο ποσό [MWh]	Ετήσιο κόστος χρησιμότητας [Μ€]
Ηλεκτρική ενέργεια	Σενάριο Α	64.859	2,72
	Σενάριο Β	97.289	4,08
Συντελεστής κόστους		Τυπικός παράγοντας σε μονάδες SI	
Λειτουργίες			
Άμεσες αμοιβές και παροχές (DW&B)		45,64 €/ώρα λειτουργίας	
Άμεσοι μισθοί και οφέλη		0,15 x (DW&B)	
Λειτουργικές προμήθειες και υπηρεσίες		0,06 x (DW&B)	
Τεχνική βοήθεια στην κατασκευή		71,59 €/ώρα λειτουργίας	
Εργαστήριο ελέγχου		77,56 €/βάρδια	
Συντήρηση			
Αμοιβές και παροχές (MW&B)		0,035 x Συνολικό αποσβέσιμο κεφάλαιο C <sub>TDC</sub>	
Μισθοί και οφέλη		0,25 x (MW&B)	
Υλικά και υπηρεσίες		1 x (MW&B)	
Γενικά έξοδα συντήρησης		0,05 x (MW&B)	
Λειτουργικά έξοδα		0,228 x (1,15 DW&B + 1,25 MW&B)	
Φόρος και ασφάλιση ιδιοκτησίας		0,02 X C <sub>TDC</sub>	
Απόσβεση		C <sub>TDC</sub> / έτος λειτουργίας	
Κόστος κατασκευής (COM)		ΣΥΝΟΛΟ ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΩΝ	
Γενικά έξοδα			
Έξοδα πώλησης (ή μεταφοράς)			
Άμεση έρευνα			
Έρευνα κατανεμημένη			
Διοικητικά έξοδα			
Αποζημίωση διαχείρισης κινήτρων			
Συνολικά γενικά έξοδα (GE)		0,05 + COM	
Συνολικό κόστος παραγωγής		GE + COM	

Το ετήσιο κόστος δίνεται μέσω της διαφοράς των ολικών πωλήσεων του OPEX (operating expenses) και του ολικού κόστους παραγωγής. Κατά αυτή τη μεθοδολογία εξετάστηκαν δυο περιπτώσεις:

**ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ Ι)** Χωρίς να λαμβάνεται το όφελος του κόστους λειτουργίας και συντήρησης του εργοστασίου παραγωγής λιγνίτη

**ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΙΙ)** Να λαμβάνεται το όφελος του κόστους λειτουργίας και συντήρησης του εργοστασίου παραγωγής λιγνίτη

Ενώ για κάθε περίπτωση εξετάστηκαν δυο διαφορετικά σενάρια:

**ΣΕΝΑΡΙΟ Α)** 800 ώρες λειτουργίας

**ΣΕΝΑΡΙΟ Β)** 1200 ώρες λειτουργίας

Το υψηλότερο κόστος συντήρησης, λόγω κυκλικών εργασιών, πιο πιθανόν είναι να εμφανιστεί με ένα αυξανόμενο μερίδιο ανανεώσιμης ενέργειας στο δίκτυο. Το κόστος συντήρησης περιλαμβάνει κόπωση και διάβρωση σε σωλήνες λέβητα, μέρη στροβίλου, συστήματα βαλβίδων καθώς και σε διάφορα άλλα εξαρτήματα.

Το κέρδος περιλαμβάνει, πιθανή εξοικονόμηση λιγνίτη μέσω της επανένταξης θερμότητας στην ενθαλπία της αντίδρασης, της πώλησης SNG σε τιμές αγοράς (0,44 €/kg) και του συνδυασμού δέσμευσης και χρήσης άνθρακα.

**Πίνακας 4.2:** Σύνοψη των αποτελεσμάτων από την οικονομική ανάλυση για διαφορετικούς χρόνους ροής.

	Περίπτωση Ι		Περίπτωση ΙΙ	
	Σενάριο Α (800 h/yr)	Σενάριο Β (1200 h/yr)	Σενάριο Α (800 h/yr)	Σενάριο Β (1200 h/yr)
<b>CAPEX [Μ€]</b>	110,11	110,11	110,11	110,11
<b>OPEX [Μ€]</b>	26,92	28,40	26,92	28,40
<b>ΚΕΡΔΟΣ / ΑΠΟΤΑΜΙΕΥΣΗ</b>	-29,75	-30,95	6,25	23,1
<b>ROI [%]</b>	-	-	3,0	11,0
<b>PBP [yr]</b>	-	-	7,6	4,7
<b>Τιμή κόστους SNG (€/kg)</b>	13,11	8,74		

Για τον υπολογισμό του κεφαλαίου (CAPEX) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος (Guthrie) με εύρος  $\pm 30\%$  κατά την οποία σχετίζεται η καθαρή αξία με την συνολική αξία της επένδυσης. Σύμφωνα με τα Λειτουργικά Έξοδα (OPEX), τα κόστη απόσβεσης και συντήρησης εμφανίζουν τα υψηλότερα περιουσιακά στοιχεία, όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 4.3.

Σε όλα τα στάδια της διαδικασίας σχεδιασμού, οι εκτιμήσεις τόσο της συνολικής επένδυσης κεφαλαίου όσο και του ετήσιου κόστους κατασκευής (COM) είναι ζωτικής σημασίας για την αξιολόγηση των εναλλακτικών. Τα κόστη χρησιμότητας, λειτουργιών, συντήρησης, φόρου και ασφάλισης ιδιοκτησίας καθώς και τα λειτουργικά κόστη, η απόσβεση αλλά και οι πρώτες ύλες αποτελούν βασικά στοιχεία για τον υπολογισμό του κόστους κατασκευής της συγκεκριμένης μονάδας μεθανοποίησης.

**Πίνακας 4.3:** Συνοπτικοί παράγοντες κόστους κατά τη διαδικασία μεθανοποίησης (σε Εκατομμύρια €).

Παράγοντες κόστους	Σενάριο Α (800 h)	Σενάριο Β (1200 h)
Υπηρεσίες Κοινής Ωφέλειας	2,76	4,14
Λειτουργίες	0,11	0,15
Συντήρηση	8,43	8,43
Λειτουργικά	1,09	1,10
Φόρος και ασφάλιση ιδιοκτησίας	2,14	2,14
Απόσβεση	10,7	10,7
Πρώτες ύλες	0,8	0,82
Κόστος κατασκευής (COM)	26,01	27,47
Συνολικά γενικά έξοδα (GE)	1,3	1,37
Συνολικό κόστος παραγωγής	27,31	28,85
Μείωση πωλήσεων / κόστος	32,85	49,28
Κέρδη	5,54	20,43
ROI [%]	3,0	11,0
Περίοδος Απόσβεσης (PBP) (έτη)	7,63	4,66

Τα έξοδα κοινής ωφέλειας διαδραματίζουν ζωτικό ρόλο καθώς είναι τα έξοδα χωρίς τα οποία δεν είναι δυνατές οι βασικές επιχειρηματικές δραστηριότητες. Η σημασία των εξόδων κοινής ωφέλειας είναι αναγκαία καθώς θεωρούνται απαραίτητα για την ομαλή λειτουργία μιας επιχείρησης ενώ χρεώνονται ανάλογα με τη χρήση. Υπολογίζονται διαιρώντας το συνολικό κόστος κοινής ωφέλειας με το συνολικό κόστος της επιχείρησης. Λιγότερη χρήση οδηγεί σε ελάχιστα έξοδα κοινής ωφέλειας.

Τα λειτουργικά κόστη είναι σημαντικά επειδή μπορούν να βοηθήσουν στην αξιολόγηση του κόστους και της αποτελεσματικότητας διαχείρισης αποθεμάτων μιας εταιρείας. Υπολογίζονται από το άθροισμα του κόστους των πωλημένων αγαθών με τα λειτουργικά έξοδα. Δίνουν έμφαση στο επίπεδο του κόστους που πρέπει να επιβαρυνθεί μια εταιρεία προκειμένου να αποφέρει έσοδα, ο οποίος είναι ο κύριος στόχος μιας εταιρείας. Το κόστος κατασκευής αντιπροσωπεύει την αποτελεσματικότητα της παραγωγικής διαδικασίας. Εάν το κόστος εργασίας, υλικών ή γενικών εξόδων φαίνεται πολύ υψηλό, τότε πρέπει να ληφθούν μέτρα.

Η απόσβεση είναι ο επιμερισμός του κόστους ενός περιουσιακού στοιχείου σε μια χρονική περίοδο για λογιστικούς και φορολογικούς σκοπούς. Αντιπροσωπεύει μείωση της αξίας ενός ακινήτου λόγω γενικής φθοράς ή απαξίωσης. Η περίοδος απόσβεσης είναι ο χρόνος που απαιτείται για να ισούται τα ετήσια κέρδη με την αρχική επένδυση. Οι επιχειρήσεις υψηλού κινδύνου θα πρέπει να έχουν περιόδους απόσβεσης μικρότερες των 2 ετών.

Όσον αφορά στον δείκτη μείωσης πωλήσεων ανά κόστος, η επιχείρηση πρέπει να στοχεύει στη μεγιστοποίηση των κερδών στο ίδιο επίπεδο πωλήσεων με τη μείωση του κόστους. Χωρίς να υποβαθμίζεται η ποιότητα του προϊόντος, επιδιώκεται μείωση του κόστους. Είναι ένας προγραμματισμένος τρόπος βελτίωσης της αποτελεσματικότητας των επιχειρηματικών λειτουργιών.

Το ROI (Return of Investment) είναι το ετήσιο επιτόκιο που προκύπτει από τα κέρδη της αρχικής επένδυσης. Η απόδοση επένδυσης παρέχει μια στιγμιαία προβολή της κερδοφορίας του εργοστασίου, χρησιμοποιώντας συνήθως εκτιμήσεις των στοιχείων της επένδυσης.

Με το κόστος του SNG να κυμαίνεται από 8,74 έως 13,11€/kg η 1<sup>η</sup> περίπτωση κρίνεται ως μη βιώσιμη, καθώς η τιμή αυτή υπερβαίνει τις τρέχουσες τιμές της αγοράς, καθώς είναι από 20 έως και 100 φορές μεγαλύτερη έχοντας ως σημείο αναφοράς τις τιμές των 0,44 €/kg για την Ευρώπη. Το κόστος παραγωγής δεν είναι ανταγωνιστικό και, ως εκ τούτου, πρέπει να συμπεριληφθεί αντιστάθμιση για λιγότερο δυναμική μονάδα λιγνίτη.

Οι κεφαλαιουχικές δαπάνες (CAPEX) εκτιμήθηκαν σε 110,11 εκατ. € με την αλκαλική ηλεκτρόλυση να είναι ο κύριος παράγοντας κόστους (δηλ. υψηλό κόστος παραγωγής H<sub>2</sub>). Τα λειτουργικά έξοδα εκτιμήθηκαν μεταξύ του εύρους των 27-28 εκατ. €/yr.

Η αύξηση των κοστών λειτουργίας και συντήρησης λόγω της ευέλικτης λειτουργίας της μονάδας παραγωγής λιγνίτη θεωρείται ότι θα ανέρχεται στο 50% των κοστών αυτών με αποτέλεσμα για την 2<sup>η</sup> περίπτωση και το σενάριο A, να έχουμε κόστος 30,59 εκατ. € και 39,33 χιλιάδες €/h. Το ετήσιο κέρδος ανά αποταμίευση είναι 6 εκατομμύρια με απόδοση επένδυσης 3% και χρόνο απόδοσης τα 8 έτη. Σε περίπτωση που υπάρχει μεγαλύτερος αριθμός ωρών (2<sup>η</sup> περίπτωση, σενάριο B) και το αυξημένο κόστος λειτουργίας και συντήρησης ανά ώρα παραμένει σταθερό, το εργοστάσιο παραγωγής PtG θα εμφανίζει ακόμη πιο άμεση απόδοση [27].

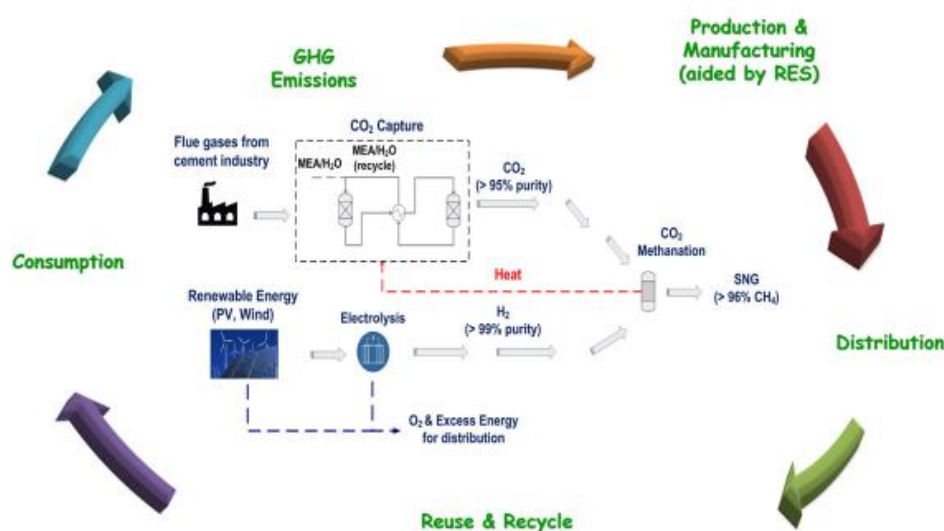
#### 4.1.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΑΠΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ (ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΥ ΕΚΠΟΝΗΘΗΚΕ ΑΠΟ ΤΟ ΜΠΔ, ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ)

Με στόχο να αναπτυχθεί μια τεχνοοικονομική μελέτη η οποία θα εστιάζει στην παραγωγή καυσίμων και χημικών υψηλής προστιθέμενης αξίας μέσω παραγωγής SNG από το CO<sub>2</sub> έχοντας σαν βάση το τσιμέντο, τα μέλη ΔΕΠ της σχολής ΜΠΔ του Πολυτεχνείου Κρήτης Ιψάκης, Κονσολάκης, Παπαευθυμίου, μαζί με τους συνεργάτες τους, προχώρησαν σε έναν σχεδιασμό που επαφίεται στις βασικές αρχές μιας κυκλικής οικονομίας. Συγκεκριμένα, κατά τη σχηματική αναπαράσταση που φαίνεται στην Εικόνα 4.3 απεικονίζεται ότι οι βιομηχανικά παραγόμενες εκπομπές CO<sub>2</sub> μετατρέπονται συνεχώς σε καύσιμα μέσω ενός κύκλου που περιλαμβάνει τα στάδια κατανάλωσης, παραγωγής, επαναχρησιμοποίησης και διανομής. Με τη βοήθεια ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (φωτοβολταϊκά, ανεμογεννήτριες) υλοποιείται ένα καινοτόμο σύστημα ώστε να επιτευχθεί η παραγωγή H<sub>2</sub> μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού, ενώ η δέσμευση CO<sub>2</sub> πραγματοποιείται επιτόπου από μια τυπική μονάδα τσιμέντου της οποίας τα λειτουργικά χαρακτηριστικά φαίνονται στον Πίνακα 4.4.

**Πίνακας 4.4:** Λειτουργικά χαρακτηριστικά μιας τυπικής τσιμεντοβιομηχανίας ([29]).

Παραγωγή τσιμέντου	1.405.000 τόνοι/έτος
Ώρες λειτουργίας	7.510 ώρες/έτος
Συντελεστής εκπομπής	0,81 τόνοι CO <sub>2</sub> /τόνο τσιμέντου κλίνκερ
Ειδική Κατανάλωση Ηλεκτρικής Ενέργειας	100 kWh/τόνο τσιμέντου
Χρήση SNG για χρήση θερμότητας/ενέργειας	200 τόνοι/ώρα

Το ρεύμα διεργασίας H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> με αναλογία 4:1, που παράγεται από μια μονάδα δέσμευσης MEA (μονοαιθανολαμίνη)/CO<sub>2</sub> μπορεί να εισέλθει στον καταλυτικό αντιδραστήρα για την παραγωγή μεθανίου και στη συνέχεια να εισέλθει στο σύστημα καθαρισμού έτσι ώστε να πληρούνται ορισμένες προδιαγραφές του αερίου (π.χ. ανακύκλωσης στην τσιμεντοβιομηχανία).



**Εικόνα 4.3:** Σχηματική αναπαράσταση μιας κυκλικής διεργασίας για την παραγωγή συνθετικού μεθανίου μέσω μιας διαδικασίας με καταλύτη που χρησιμοποιεί CO<sub>2</sub> με βάση το τσιμέντο και ανανεώσιμο H<sub>2</sub> ([29]).

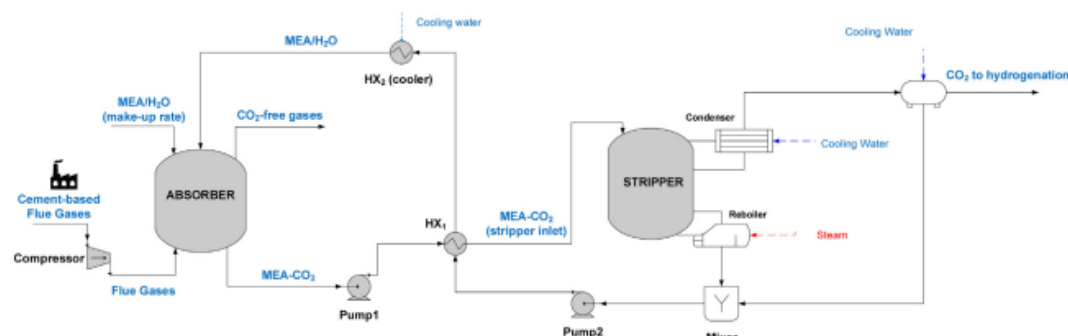
Το σύστημα διεργασίας MEA-CO<sub>2</sub> παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.4, όπως έχει προσομοιωθεί στο λογισμικό Aspen Plus. Για την επεξεργασία των εκπεμπόμενων καυσαερίων από τη συγκεκριμένη τσιμεντοβιομηχανία, χρησιμοποιείται μια στήλη απορρόφησης κατά την οποία εισέρχονται τα καυσαέρια έχοντας το κάθε ένα τη σύνθεση που αναφέρεται στον Πίνακα 4.5.

**Πίνακας 4.5:** Σύνθεση των εκπεμπόμενων αερίων που εισέρχονται στη στήλη απορρόφησης ενός εργοστασίου παραγωγής τσιμέντου [29].

Αέριο	Σύνθεση (v/v%)
O <sub>2</sub>	12,8
H <sub>2</sub> O	8,9
N <sub>2</sub>	64,6
CO <sub>2</sub>	13,7

Το ρεύμα υδατικού διαλύματος αμίνης MEA:H<sub>2</sub>O στις 66:34 (w/w %) εισέρχεται στη διεργασία με ροή 2.000 τόνοι/ώρα (37 °C/1,1 bar) και πραγματοποιείται η δέσμευση του CO<sub>2</sub>. Το «απαλλαγμένο από CO<sub>2</sub>» αέριο εξέρχεται από τον απορροφητή από την κορυφή με τη συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> να είναι μικρότερη από 1,5 v/v%. Ομοίως, η κάτω έξοδος υγρού του απορροφητή θερμαίνεται στους 80 °C (αύξηση κατά ~20 °C) μέσω της ανταλλαγής θερμότητας του ρεύματος διεργασίας και εισέρχεται στη 2<sup>η</sup> στήλη διεργασίας για να απελευθερώσει CO<sub>2</sub> (ή ισοδύναμα για την αναγέννηση MEA/H<sub>2</sub>O).

Η άνω έξοδος του απογυμνωτή (15 σταδίων) παρέχει ρεύμα CO<sub>2</sub> υψηλής καθαρότητας (>95 v/v% σε 25 βαθμούς Κελσίου και 1 bar), το οποίο μπορεί να υποβληθεί σε περαιτέρω επεξεργασία (π.χ. καθαρισμό (Το αναγεννημένο MEA/H<sub>2</sub>O από την κάτω έξοδο του διαχωριστή ανακυκλώνεται πίσω στον απορροφητήρα αερίου).



**Εικόνα 4.4:** Σύστημα διεργασίας MEA/CO<sub>2</sub> ([29]).

Ο Πίνακας 4.6 παρουσιάζει το κόστος εξοπλισμού κάθε συστήματος, ενώ το σύστημα των βοηθητικών παροχών παρέχεται ανεξάρτητα, καθώς σχετίζεται τόσο με συστήματα απορρόφησης/απομάκρυνσης MEA-CO<sub>2</sub> όσο και με συστήματα αντίδρασης υδρογόνωσης.

**Πίνακας 4.6:** Κόστος εξοπλισμού ανά σύστημα διεργασίας (€).

Εξοπλισμός	Σύστημα MEA/CO <sub>2</sub>	Σύστημα υδρογόνωσης CO <sub>2</sub>	Σύστημα υποστήριξης βοηθητικών υπηρεσιών
Απορροφητές	5.235.500	-	-
Συμπιεστές	8.080.700	18.610.900	-
Αντλίες	480.600	-	-
Εναλλάκτες θερμότητας	2.992.700	1.959.900	-
Διαχωριστές	9.747.100	-	-
Αποθηκευτικά δοχεία	209.500	284.800	-
Αντιδραστήρες	-	5.300.000	-
Καθαρισμός SNG	-	500.000	-
Ψυκτήρας	-	-	236.000.000
Παραγωγή ατμού	-	-	2.350.000
Κόστος βασικού εξοπλισμού	<b>26.746.100</b>	<b>26.655.600</b>	<b>238.350.000</b>

Προκειμένου να είναι δυνατή η ανάδειξη και τα οικονομικά οφέλη ενός εργοστασίου αξιοποίησης των εκπεμπόμενων αερίων CO<sub>2</sub> με βάση το τιμήμεντο και της παραγωγής H<sub>2</sub> με βάση ΑΠΕ, πραγματοποιείται μια αξιολόγηση με βάση συγκεκριμένους

χρηματοοικονομικούς δείκτες απόδοσης. Αυτοί οι δείκτες αντικατοπτρίζουν τη βιωσιμότητα και την κερδοφορία του εργοστασίου καθ' όλη την προβλεπόμενη ωφέλιμη ζωή του.

Σημεία αναφοράς αποτελούν:

- Ο συντελεστής λειτουργίας της εγκατάστασης ανέρχεται σε 86%.
- Η ωφέλιμη διάρκεια ζωής του εγχειρήματος θεωρείται ότι είναι εντός του εύρους των 25 ετών.
- Το προεξοφλητικό επιτόκιο επιλέχθηκε στο 4% με βάση τις μακροοικονομικές συνθήκες της επιλεγμένης χώρας.
- Ο συνολικός φόρος εισοδήματος 24% επί του καθαρού κέρδους της μονάδας επεξεργασίας προσαρμόζεται σύμφωνα με τους Ελληνικούς συντελεστές φορολογίας.

Οι βοηθητικές παροχές αναφέρονται σε :

- α) υπηρεσίες παροχής νερού ψύξης και απεσταγμένου νερού,
- β) βοηθητικές παροχές ατμού,
- γ) ροή ΜΕΑ κατά τη δέσμευση CO<sub>2</sub> στον απορροφητή και
- δ) καταλύτη μεθανοποίησης

Επιπλέον, η εκμετάλλευση προϊόντος αναφέρεται σε

- α) παραγωγή SNG από το σύστημα διεργασίας μεθανοποίησης και
- β) παραγωγή O<sub>2</sub> (σε συμπιεσμένες δεξαμενές αποθήκευσης ώστε να μπορεί να μεταφερθεί εύκολα) και περίσσεια ηλεκτρικής ενέργειας από το σύστημα ΑΠΕ-H<sub>2</sub>.

Οι αντίστοιχες τιμές φαίνονται στον Πίνακα 4.7.

**Πίνακας 4.7:** Κόστος ακατέργαστων υπηρεσιών κοινής ωφέλειας (€/έτος) και κόστος πώλησης προϊόντων (συμπεριλαμβανομένης της ηλεκτρικής ενέργειας) (€/έτος) με βάση τις τρέχουσες αξίες της αγοράς.

Χρησιμότητα/Προϊόν	Σύστημα διεργασίας ΜΕΑ-CO <sub>2</sub>	Σύστημα διεργασίας RES-H <sub>2</sub>	Σύστημα διεργασίας υδρογόνωσης CO <sub>2</sub>
<b>Κόστος υπηρεσιών κοινής ωφέλειας</b>			
<b>Ηλεκτρική ενέργεια</b>	Παροχή από ΑΠΕ	-	Παροχή από ΑΠΕ
<b>Νερό ψύξης</b>	2.562.900	-	520.700
<b>Δημιουργία ΜΕΑ και ετήσια απογραφή (1450 €/τόνο)</b>	3.778.000	-	-
<b>Ατμός (14€/τόνο)</b>	5.467.600	-	664.500
<b>Καταλύτης (6000€/τόνο)</b>	-	-	150.000
<b>Απεσταγμένο νερό για ηλεκτρολύτη (5,5 €/τόνο)</b>	-	15.590.800	-
<b>Συνολικό κόστος κοινής ωφέλειας (ανά σύστημα)</b>	<b>11.808.500</b>	<b>15.590.800</b>	<b>1.335.200</b>
<b>Εκμετάλλευση του προϊόντος της διαδικασίας</b>			

Οξυγόνο από ηλεκτρόλυση (80€/τόνο)	-	156.409.600	-
SNG > 95%ν/ν CH <sub>4</sub> (0,5€/kg)	-	-	239.191.800
Υπέρβαση ηλεκτρική ενέργειας (0,08€/kWh)	-	12.400.000	-
Συνολικό κόστος αγοράς προϊόντων (ανά σύστημα)	-	<b>168.809.600</b>	<b>239.191.800</b>

Από τα οικονομικά στοιχεία που παρουσιάζονται στον ανωτέρω πίνακα, βλέπουμε ότι το άθροισμα για τα κόστη βοηθητικών παροχών ανέρχεται σε 29 Εκατ. €/έτος, εκ των οποίων το ήμισυ αυτού αντιστοιχεί στο απαιτούμενο απεσταγμένο νερό για την παραγωγή H<sub>2</sub>. Οι συνολικές πωλήσεις των προϊόντων της διαδικασίας είναι σχεδόν 14 φορές υψηλότερες (~410 Εκατ. €/έτος), ενώ ταυτόχρονα το 62% των συνολικών εσόδων του προϊόντος αποδίδεται στην εκμετάλλευση του SNG.

Ο Πίνακας 4.8 συνοψίζει τις Συνολικές Επενδύσεις Πάγιου Κεφαλαίου και το Ετήσιο Κόστος Παραγωγής για τα τρία κύρια συστήματα. Προκύπτει λοιπόν, Καθαρό Κέρδος περίπου 621 εκ. €/έτος, το οποίο είναι περίπου 2,5 φορές υψηλότερο από το βασικό καθαρό κέρδος. Αυτή η τιμή μπορεί τελικά να οδηγήσει σε πλήρη απόσβεση του συνδυασμένου Συνολικού Κόστους Επενδύσεων Πάγιου Κεφαλαίου και του Ετήσιου Κόστους Παραγωγής κατά τη διάρκεια των 25 ετών (ROI = 6,4 %) [29].

**Πίνακας 4.8:** Συνολικό κόστος των επενδύσεων του παγίου κεφαλαίου και ετήσιες δαπάνες παραγωγής για τα συστήματα συνδεδεμένων διεργασιών.

Τύπος κόστους (€)	Σύστημα ΜΕΑ/CO <sub>2</sub>	Σύστημα ΑΠΕ/H <sub>2</sub>	Σύστημα υδρογόνωσης CO <sub>2</sub>	Σύστημα υποστήριξης βοηθητικών παροχών
Άμεσο κόστος	100.030.400		9.9691.900	
Έμμεσο κόστος	19.792.100		19.725.100	
Λοιπά κόστη	18.722.300		18.658.900	
Επένδυση Παγίου Κεφαλαίου	138.544.800	7.878.841.000	138.075.900	286.020.000
Κεφάλαιο Κίνησης	20.781.700	1.181.826.150	20.711.400	42.903.000
Συνολικές επενδύσεις παγίου κεφαλαίου	<b>159.326.500</b>	<b>9.030.334.150</b>	<b>158.787.300</b>	<b>328.923.000</b>
Άμεσο κόστος παραγωγής	24.665.500	34.422.700	14.232.700	13.769.000
Ετήσια πάγια έξοδα	23.346.500	5.229.200	23.535.900	1.743.000
Γενικά κόστη	2.340.200	160.000	2.152.400	64.000
Συνολικό ετήσιο κόστος παραγωγής	<b>50.352.200</b>	<b>39.811.900</b>	<b>39.739.000</b>	<b>15.576.000</b>



Το μικτό κέρδος, το καθαρό κέρδος, η απόδοση της επένδυσης και η καθαρή παρούσα αξία (NPV) παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.9 για τέσσερις διαφορετικές περιπτώσεις.

Κατά την πρώτη περίπτωση χρησιμοποιούνται οι τρέχουσες αξίες της αγοράς για το SNG (χωρίς επιλογή για ανακύκλωση), το O<sub>2</sub> και την ηλεκτρική ενέργεια. Οι επόμενες τρεις περιπτώσεις αναφέρουν την τιμή νεκρού σημείου για ένα μόνο από τα προϊόντα πώλησης κάθε φορά, προκειμένου να παρέχεται NPV ίσο με μηδέν στο τελευταίο έτος λειτουργίας. Με την τιμή του NPV να παίρνει αρνητική τιμή, φαίνεται ότι το βασικό σενάριο οδήγησε σε μια μη-βιώσιμη λύση, συνεπώς το προτεινόμενο έργο δεν μπορεί να ανταγωνιστεί την συμβατική αξία SNG.

**Πίνακας 4.9:** Δείκτες οικονομικής απόδοσης για την ολοκληρωμένη διαδικασία και τιμές νεκρού σημείου για το βασικό σενάριο της τιμής του CO<sub>2</sub> στα 25 €/τόνο και χωρίς ανακύκλωση για το SNG.

Τύπος κόστους	Συνολικό σύστημα	Τιμή νεκρού σημείου του SNG	Τιμή νεκρού σημείου του O <sub>2</sub>
<b>Μικτό κέρδος (Εκ. €/έτος)</b>	270,9	773,4	773,4
<b>Καθαρό κέρδος (Εκ.€/έτος)</b>	239,5	621,4	621,41
<b>ROI (%)</b>	2,47	6,40	6,40
<b>NPV (Εκ. €)</b>	-5.923,8	0,00	0,00
<b>SNG (€/τόνο)</b>	500	<b>1.550</b>	500
<b>O<sub>2</sub> (€/τόνο)</b>	80	80	<b>366</b>
<b>Ηλεκτρική ενέργεια (€/kWh)</b>	0,08	0,08	0,08

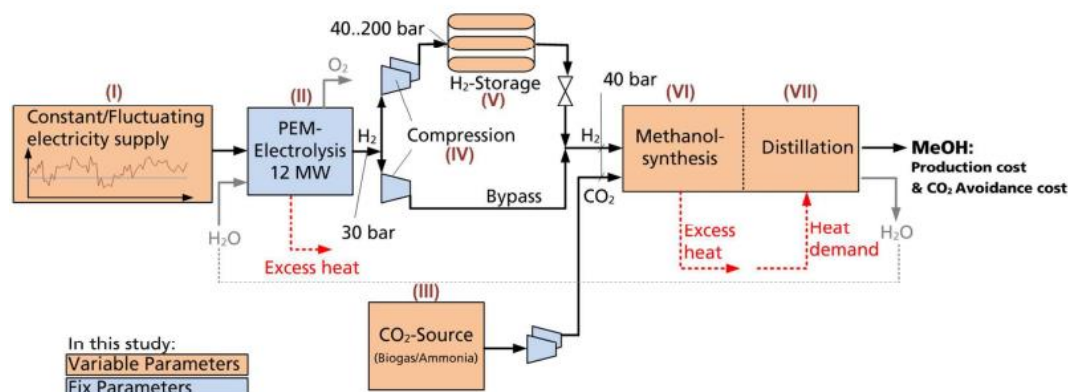
#### 4.3 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕΣΩ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ CO<sub>2</sub>

Η μετατροπή της ηλεκτρικής σε χημική ενέργεια είναι μια λύση που μπορεί επίσης να προσφέρει μια οδό για καθαρά συνθετικά καύσιμα, οδηγώντας δυνητικά σε μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου στον τομέα της κινητικότητας. Η μελλοντική κινητικότητα, εκτός από τα ηλεκτρικά οχήματα με μπαταρία και κυψέλες καυσίμου για τις ιδιωτικές μεταφορές, θα εξαρτηθεί επίσης από υγρά καύσιμα με ενεργειακή πυκνότητα κατάλληλα για βαριές οδικές εμπορευματικές μεταφορές, αεροπορία και ναυτιλία. Θα ήταν μια εξαιρετικά ελκυστική πρόταση εάν για τη χημική βιομηχανία αυτό μπορούσε να επιτευχθεί με ταυτόχρονη παραγωγή κατάλληλων χημικών.

Στα πλαίσια αυτά διακρίνεται μεγάλο ενδιαφέρον στη βιβλιογραφία και σε βιομηχανικό επίπεδο σχετικά με την διασύνδεση μεταξύ της αποθήκευσης ΑΠΕ και των συστημάτων παραγωγής χημικών/καυσίμων, όπως η δέσμευση και χρήση άνθρακα (CCU) και η μετατροπή των εκπεμπόμενων αερίων σε υγρά, όπως η μεθανόλη.

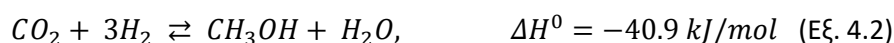
Επί του παρόντος, στη Γερμανία, αυτή η έννοια αναφέρεται γενικά ως "Power-to-X" (PtX). Το X αναφέρεται σε αέριο (H<sub>2</sub> ή CH<sub>4</sub> – Power-to-Gas (PtG)), χημικές ουσίες και φορείς υγρής ενέργειας (π.χ. MeOH, Fischer-Tropsch diesel – Power-to-Liquid (PtL)). Όσον αφορά το PtL, αυτό το σχήμα βασίζεται στην ανακύκλωση του CO<sub>2</sub> από βιομηχανικά καυσάερια ή

εγκαταστάσεις βιομάζας και στην υδρογόνωσή του (με H<sub>2</sub> που παράγεται από ηλεκτρόλυση H<sub>2</sub>O με τροφοδοσία ΑΠΕ) για την παραγωγή χημικών (Εικόνα 4.5).



**Εικόνα 4.5:** Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας Power-to-Liquid κατά την οποία παράγεται μεθανόλη με βάση ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, ηλεκτρόλυση νερού και ανακύκλωση/αξιοποίηση διοξειδίου του άνθρακα (Christoph Hank, Svenja Gelpk etc [30]).

Όσον αφορά τη σύνθεση μεθανόλης, τρεις βασικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα όπως παρουσιάζονται παρακάτω.

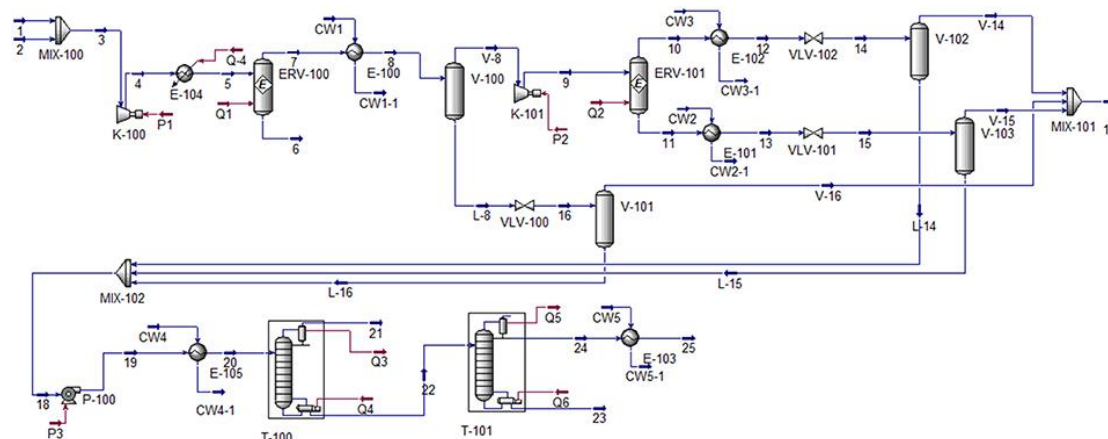


Όσον αφορά την περιγραφή της διεργασίας, χρησιμοποιούνται δύο αντιδραστήρες λόγω της χαμηλής μετατροπής της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub>. Το σχήμα της Εικόνας 4.6 αντιπροσωπεύει το διάγραμμα ροής της διαδικασίας παραγωγής μεθανόλης μέσω υδρογόνωσης CO<sub>2</sub> [31]. Σε αυτή τη διεργασία, η τροφοδοσία ως 1.000 kmol/hr CO<sub>2</sub> στους 40°C και σε πίεση 20 bar αναμειγνύεται με τα 3.000 kmol/hr υδρογόνου (στις ίδιες συνθήκες). Το μίγμα στη συνέχεια συμπιέζεται, θερμαίνεται και εισάγεται στον πρώτο αντιδραστήρα. Ο πρώτος αντιδραστήρας μετατρέπει εν μέρει το CO<sub>2</sub> σε μεθανόλη ως υγρό προϊόν, όπως φαίνεται στις αντιδράσεις 4.2, 4.3 και 4.4.

Το CO<sub>2</sub> που δεν αντέδρασε και το H<sub>2</sub> εισέρχονται στη συνέχεια στον δεύτερο αντιδραστήρα για να παράγουν περισσότερη μεθανόλη. Η πίεση της αέριας φάσης που εξέρχεται από τον δεύτερο αντιδραστήρα μειώνεται για να ανακτηθεί η μεθανόλη ως υγρή φάση. Όλα τα προϊόντα υγρής μεθανόλης στέλνονται στην πρώτη στήλη απόσταξης, όπου τα ελαφρά συστατικά (CO, CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>) απομακρύνονται από την κορυφή της στήλης. Το μίγμα μεθανόλης και νερού εξέρχεται από τον πυθμένα και εισέρχεται στη δεύτερη στήλη απόσταξης, όπου λαμβάνεται προϊόν μεθανόλης με καθαρότητα 99,5% mole από την κορυφή της στήλης [18].

Ως γενικά χαρακτηριστικά αναφέρεται πως το σύνολο αντιδράσεων λαμβάνει χώρα υπό συνθήκες εξώθερμες και κατά συνέπεια ευνοείται σε χαμηλή θερμοκρασία, ενώ λόγω μείωσης όγκου απαιτεί υψηλή πίεση. Η αποτελεσματική συμπίεση του ρεύματος

τροφοδοσίας καθώς και η διαχείριση της θερμότητας της εξώθερμης αντίδρασης, είναι σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν τη συνολική απόδοση της διαδικασίας [30].



**Εικόνα 4.6:** Προσομοίωση παραγωγής μεθανόλης μέσω διεργασίας υδρογόνωσης CO<sub>2</sub> ([18]).

## 4.4 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ

### 4.4.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ CO<sub>2</sub> ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΗΛΙΑΚΗΣ-ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, τονίζεται πως στην βιβλιογραφία υπάρχουν διάφορες μελέτες με άλλοτε παρόμοια αποτελέσματα και άλλοτε με μη παρόμοια. Καθότι, αντικείμενο της διπλωματικής δεν είναι η εξουθενωτική παρουσίαση όλης της βιβλιογραφίας, η ενότητα αυτή θα παρουσιάσει τα επικρατέστερα αποτελέσματα.

Έτσι, η περιγραφή του κύριου εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη απεικονίζεται στην Εικόνα 4.6 και ήταν η ακόλουθη.

- Συμπιεστές
- Εναλλάκτες θερμότητας
- Θερμαντήρες
- Στοιβαγμα
- Δοχεία επεξεργασίας
- Αντλίες
- Πύργοι
- Δίσκοι

Προκειμένου να καθοριστεί η τελική τιμή της μεθανόλης, προσδιορίζονται τα κεφάλαια και τα λειτουργικά κόστη των διαφόρων υποσυστημάτων διεργασίας. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκαν ονομαστικές τιμές CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και MeOH σύμφωνα με τις εκάστοτε τεχνολογικές αναλύσεις και τις τάσεις της αγοράς. Λεπτομερείς μελέτες ανάλυσης ευαισθησίας καθαρής παρουσίας αξίας (NPV) πραγματοποιήθηκαν επίσης χρησιμοποιώντας το πακέτο Aspen Process Economic Analyzer.

Γενικά, ως καθαρή παρούσα αξία (NPV) ορίζεται η διαφορά μεταξύ της παρούσας αξίας των ταμειακών εισροών και της παρούσας αξίας των ταμειακών εκροών για μια χρονική περίοδο. Το NPV χρησιμοποιείται στον προϋπολογισμό κεφαλαίου και στον προγραμματισμό επενδύσεων για την ανάλυση της κερδοφορίας μιας προβλεπόμενης επένδυσης ή ενός έργου.

Ένα θετικό NPV δείχνει ότι τα προβλεπόμενα κέρδη που δημιουργούνται από ένα έργο υπερβαίνουν το αναμενόμενο κόστος. Υποθετικά μια επένδυση με θετικό NPV θα είναι κερδοφόρα. Αντίθετα, μια επένδυση με αρνητικό NPV θα οδηγήσει σε καθαρή ζημία. Αυτή η ιδέα αποτελεί τη βάση για τον κανόνα της καθαρής παρούσας αξίας, ο οποίος υπαγορεύει ότι πρέπει να λαμβάνονται υπόψη μόνο οι επενδύσεις με θετικές τιμές NPV [32].

Οι πιο σημαντικές παράμετροι αξιολόγησης δίδονται στον Πίνακα 4.7. Το κόστος εργασίας περιλαμβάνει έξοδα χειριστή (17,84 €/άτομο/ώρα και έξοδα εποπτείας 31,21 €/άτομο/ώρα).

**Πίνακας 4.7:** Παράμετροι οικονομικής αξιολόγησης.

<b>Οικονομική ζωή του έργου</b>	<b>30</b>
<b>Κεφάλαιο κίνησης [% ποσοστό της δαπάνης του κεφαλαίου]</b>	5%
<b>Λειτουργικές χρεώσεις [% ποσοστό του λειτουργικού κόστους εργασίας]</b>	15%
<b>Γενική εγκατάσταση [% ποσοστό του κόστους εργασίας και συντήρησης]</b>	25%
<b>Επιθυμητό ποσοστό απόδοσης [%/έτος]</b>	8%
<b>Φορολογικός συντελεστής [%/έτος]</b>	35%
<b>Αξία διάσωσης (salvage value)[% ποσοστό του κόστους κεφαλαίου]</b>	20%
<b>Αξία υποτίμησης</b>	-
<b>Κλιμάκωση κεφαλαίου [%/έτος]</b>	5%
<b>Κλιμάκωση πρώτων υλών [%/έτος]</b>	2%
<b>Κλιμάκωση προϊόντος [%/έτος]</b>	5%
<b>Κλιμάκωση χρησιμότητας [%/έτος]</b>	2%

Οι τιμές των πρώτων υλών και των προϊόντων καθώς και το κόστος χρησιμότητας που εξετάστηκαν είναι τα εξής:

1. Τιμή CO<sub>2</sub>: Αρκετές μελέτες προσδιορίζουν την απορρόφηση αμίνης ως ένα από τα πιο οικονομικά συστήματα για την δέσμευση CO<sub>2</sub>. Χρησιμοποιώντας αυτή την τεχνολογία, η τιμή του CO<sub>2</sub> που προέρχεται από μια μονάδα δέσμευσης σε έναν σταθμό παραγωγής ενέργειας είναι περίπου 31,03 €/tn CO<sub>2</sub>.
2. H<sub>2</sub>O τιμή: Η τιμή που εξετάστηκε εδώ ήταν η τυπική τιμή του απιονισμένου νερού. Δηλαδή, 0,89 €/tn.
3. MeOH τιμή: Η τιμή της μεθανόλης έχει πολύ μεταβλητή συμπεριφορά. Για αυτήν τη συγκεκριμένη μελέτη εξετάστηκαν 398,04 €/tn.

Η διεργασία που παρουσιάστηκε περιλαμβάνει 4 διαφορετικές βοηθητικές παροχές, οι τιμές των οποίων δίνονται στον Πίνακα 4.8.

**Πίνακας 4.8:** Τιμές χρησιμότητας της μονάδας παραγωγής μεθανόλης.

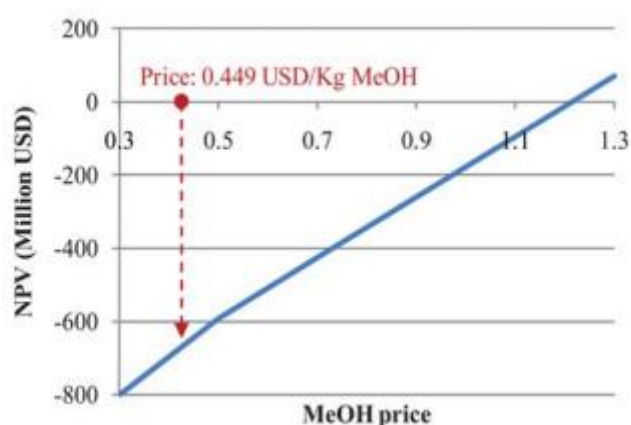
Ηλεκτρική ενέργεια [€/kWh]	0,053
Ρεύμα χαμηλής πίεσης [€/tn]	9,31
Ρεύμα υψηλής πίεσης [€/tn]	12,85
Νερό ψύξης [€/m <sup>3</sup> ]	0,027

Μια σύνοψη της οικονομικής αξιολόγησης με βάση τις παραμέτρους και τις τιμές που αναφέρονται παραπάνω δίδεται στον Πίνακα 4.9.

**Πίνακας 4.9:** Περιληπτικά στοιχεία της οικονομικής αξιολόγησης.

Χρονικός ορίζοντας έργου (έτη)	30
Συνολικό κόστος κεφαλαίου του έργου [€]	279.905.890 €
Ετήσιο κόστος κεφαλαίου [€/έτος]	48.565.315 €
Συνολικό λειτουργικό κόστος [€/έτος]	40.688.130 €
Συνολικές πωλήσεις προϊόντων [€/έτος]	33.049.316 €
Καθαρή παρούσα αξία έργου (NPV) [€]	-569.823.849 €

Οι δαπάνες κεφαλαίου για το έργο ανέρχονται σε περίπου 544,75 εκατομμύρια € και το ετήσιο κόστος κεφαλαίου 48,5 εκατομμύρια €/έτος. Το συνολικό κόστος λειτουργίας συμπεριλαμβανομένων των πρώτων υλών και των βοηθητικών παροχών είναι 40,6 εκατομμύρια €/έτος. Οι δύο αυτές τιμές υπερβαίνουν τις πωλήσεις μεθανόλης ύψους 33,04 εκατομμυρίων €/έτος με αποτέλεσμα να λαμβάνουμε αρνητικό NPV.



**Εικόνα 4.7:** Γραφική αναπαράσταση της ευαισθησίας του έργου του NPV σε σχέση με τη τιμή της μεθανόλης ([33]).

Το γράφημα της Εικόνας 4.7 παρουσιάζει την ευαισθησία του NPV σε σχέση με την τιμή της μεθανόλης. Εάν χρησιμοποιούνται ονομαστικές τιμές για όλες τις παραμέτρους αξιολόγησης (συμπεριλαμβανομένης της τιμής του CO<sub>2</sub>), απαιτείται τιμή μεθανόλης 1,08 €/kg για να φθάσει το νεκρό σημείο (ελάχιστη τιμή πώλησης για να υπάρχει κέρδος), το

οποίο είναι υψηλότερο από την τρέχουσα τιμή μεθανόλης (0,39 €/Kg MeOH όπως φαίνεται στο γράφημα).

Τέλος, προκειμένου να υπάρξει οικονομική βελτίωση της παρούσας τεχνολογίας απαιτείται η ανασυγκρότηση των διαχωρισμών των αερίων καθώς είναι οι μεγαλύτεροι μοχλοί για τη βελτίωση των οικονομικών στοιχείων της εγκατάστασης [33].

#### 4.5 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΕΡΙΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ (SYNGAS) ΜΕΣΩ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ CO<sub>2</sub>

Το Syngas, ένα μείγμα CO και H<sub>2</sub> (CO/H<sub>2</sub>), αποτελεί μια βασική πλατφόρμα για τη χρήση πόρων άνθρακα εκτός πετρελαίου, όπως το φυσικό αέριο ή το σχιστολιθικό αέριο και ο άνθρακας. Αέριο σύνθεσης μπορεί επίσης να παραχθεί από ανανεώσιμες πρώτες ύλες άνθρακα, όπως βιομάζα, ακόμη και CO<sub>2</sub>. Η αναγωγή του CO<sub>2</sub>, μέσω της μετατροπής αυτού σε αέριο σύνθεσης, μπορεί να προσφέρει έναν τρόπο βελτίωσης του αποτυπώματος άνθρακα ενώ παράλληλα πρόκειται για μια διαδικασία κατά την οποία μπορεί να γίνει αποθήκευση ενέργειας με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα.

Το Syngas αποτελεί ένα πολύ-λειτουργικό προϊόν που μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και να χρησιμοποιηθεί ως πρόδρομος για τη σύνθεση καυσίμων και χημικών ουσιών υψηλής προστιθέμενης αξίας [35].

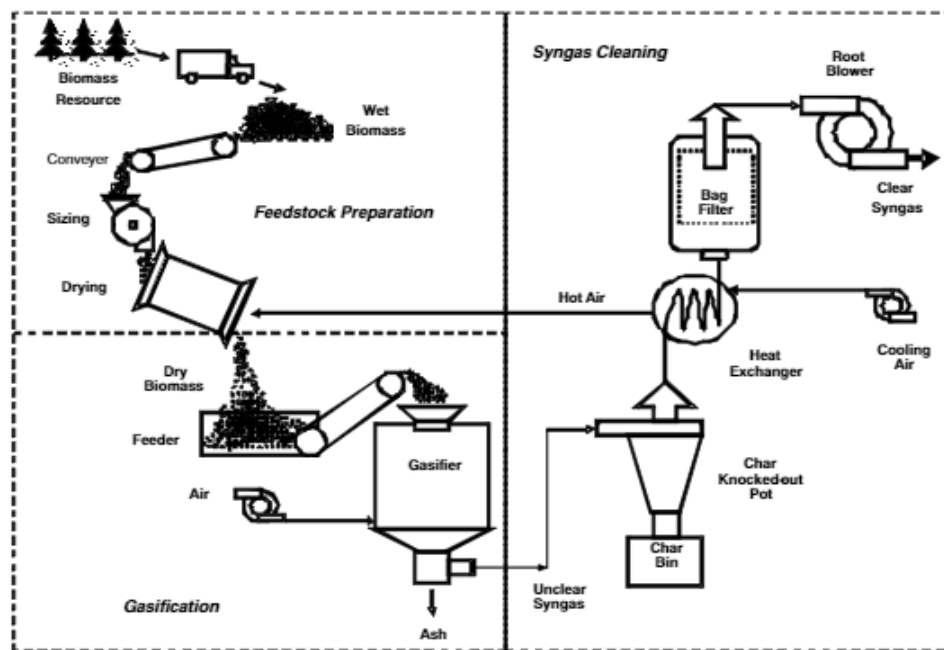
Παράλληλα, το αέριο σύνθεσης κατέχει το 50% της ενεργειακής πυκνότητας του φυσικού αερίου. Δεν μπορεί να καεί απευθείας, αλλά χρησιμοποιείται ως πηγή καυσίμου. Η άλλη χρήση αυτού είναι ως ενδιάμεσο για την παραγωγή άλλων χημικών ουσιών (σχετικές αντιδράσεις παρουσιάστηκαν προηγουμένως). Η παραγωγή αερίου σύνθεσης για χρήση ως πρώτη ύλη στην παραγωγή καυσίμων πραγματοποιείται με την αεριοποίηση άνθρακα ή αστικών απορριμμάτων. Σε αυτές τις αντιδράσεις, ο άνθρακας συνδυάζεται με νερό ή οξυγόνο για να δημιουργήσει διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο.

Οι γενικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την αεριοποίηση (δημιουργία αερίου σύνθεσης) είναι ο άνθρακας, τα υλικά με βάση το πετρέλαιο ή άλλα υλικά που θα μπορούσαν να απορριφθούν ως απόβλητα. Από αυτά τα υλικά, προκύπτει μια πρώτη ύλη. Αυτή εισάγεται στον αεριοποιητή σε ξηρή ή ιλυώδη μορφή όπου και αντιδρά σε περιβάλλον που δεν έχει οξυγόνο με ατμό σε αυξημένη πίεση και θερμοκρασία. Στη περίπτωση που τα καύσιμα όπως το ξύλο ή τα οργανικά απόβλητα τα οποία θεωρούνται βιολογικής προελεύσεως, εισέρθουν στον αεριοποιητή, το παραγόμενο αέριο της αεριοποίησης, καθώς επίσης και η ενέργεια που εκλύεται από τη καύση αυτού, θεωρούνται ως ανανεώσιμο καύσιμο και ανανεώσιμη ενέργεια αντίστοιχα [36]. Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης αποτελείται από 85% μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο και μικρές ποσότητες μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα. Η σύσταση του syngas, εξαρτάται κυρίως από τα στοιχεία που έχουν εισέρθει στον αεριοποιητή. Το αέριο σύνθεσης μπορεί να περιέχει ορισμένα ιχνοστοιχεία ακαθαρσιών, τα οποία αφαιρούνται μέσω περαιτέρω επεξεργασίας και είτε ανακτώνται είτε ανακατευθύνονται στον αεριοποιητή.



- εναλλάκτη θερμότητας
- φίλτρο
- δοχείο απανθράκωσης
- φυσητήρα

Η παραγωγή αερίου σύνθεσης στις εγκαταστάσεις αεριοποίησης μικροκλίμακας ξεκινά με την παραλαβή ακατέργαστης πρώτης ύλης, δηλ. της βιομάζας. Η προετοιμασμένη πρώτη ύλη τροφοδοτείται στη συνέχεια στον αεριοποιητή, όπου ένας εσωτερικός θερμαντήρας ενεργοποιείται για να ζεσταθεί το σύστημα και στη συνέχεια να αναφλεγεί η πρώτη ύλη. Αφού το σύστημα ζεσταθεί έως ότου φτάσει μια καθορισμένη θερμοκρασία, ο θερμαντήρας απενεργοποιείται αυτόματα. Σε εκείνο το σημείο, το σύστημα είναι υπό πλήρως αυτοματοποιημένο έλεγχο για την παραγωγή αερίου σύνθεσης.



**Εικόνα 4.9:** Σύστημα βιο-αεριοποίησης μικροκλίμακας αποτελούμενο από τα στάδια της προετοιμασίας, της αεριοποίησης καθώς και του καθαρισμού του syngas (L. Wei, L. O. Pordesimo, et al. [39]).

Η πρώτη ύλη που εισάγεται στον αεριοποιητή περνάει από τέσσερα στάδια χημικής αντίδρασης κατά τη διαδικασία μετατροπής σε αέριο σύνθεσης:

1. ξήρανση
2. πυρόλυση
3. οξειδωση
4. αναγωγή

Προκειμένου να κριθεί η οικονομική σκοπιμότητα μιας εγκατάστασης βιο-αεριοποίησης αναγκαίο είναι να γίνει ο προσδιορισμός του κόστους παραγωγής της, το οποίο είναι συνάρτηση της πρώτης ύλης της βιομάζας, της μεταφοράς, της μετατροπής, της προετοιμασίας του παραγόμενου αερίου σύνθεσης, άλλων προμηθειών, συναλλαγών και του κόστους ευκαιρίας.

Τα εκτιμώμενα αποτελέσματα έδειξαν ότι το συνολικό ετήσιο κόστος παραγωγής του syngas ήταν 105.710 € και το κόστος της μονάδας παραγωγής του syngas ήταν 1,08 €/Nm<sup>-3</sup>.



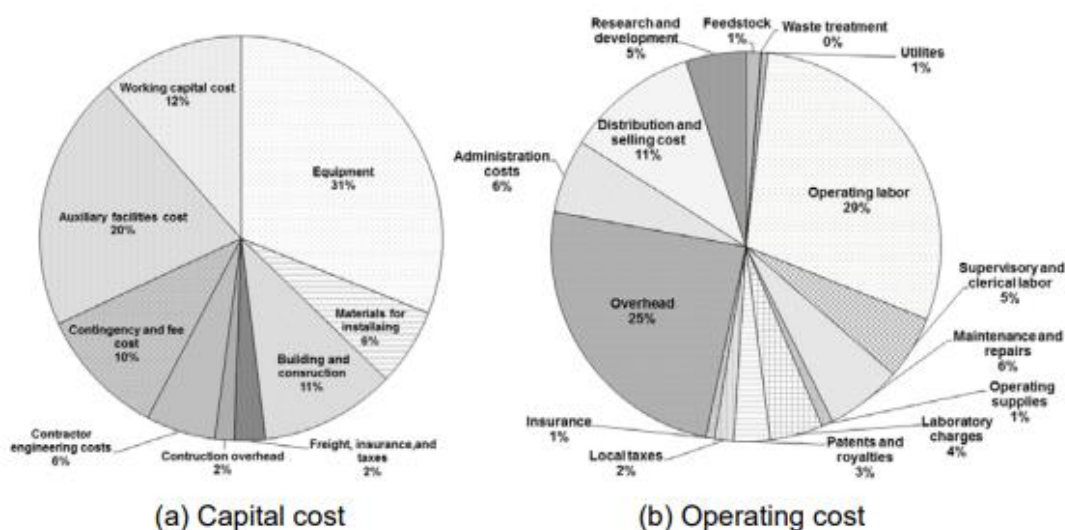
Το συνολικό ετήσιο κόστος κεφαλαίου, λειτουργίας και υποπροϊόντος ήταν 8.804 €, 100.406 € και 3.501 € αντίστοιχα. Το συνολικό ετήσιο κόστος λειτουργίας είναι το μεγαλύτερο μέρος του συνολικού ετήσιου κόστους παραγωγής για έναν βιο-αεριοποιητή χωρητικότητας  $60 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ . Οι συνιστώσες κόστους του κεφαλαίου και του λειτουργικού κόστους για ένα  $60 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$  φαίνονται στο Σχήμα της Εικόνας 4.10(α) και 4.9(β), αντίστοιχα.

**Πίνακας 4.10:** Αποτελέσματα λειτουργίας για τη βιοαεριοποίηση στα  $60 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ .

Στοιχεία υπολογισμού	Αξία
Ώρες λειτουργίας ανά έτος	1.820 ώρες
Κατανάλωση καυσόξυλων ανά έτος	17.522 κιλά
Ετήσια παραγωγή αερίου σύνθεσης	$109.200 \text{ N/m}^3$
Μερικό σύνολο ετήσιων κεφαλαιουχικών δαπανών	8.804 €
Μερικό σύνολο ετήσιου λειτουργικού κόστους	100.406 €
Πίστωση υποπροϊόντων (έσοδα)	3.501 €
Συνολικό ετήσιο κόστος παραγωγής	105.710 €
Κόστος μονάδας syngas	$1,08 \text{ €/Nm}^{-3}$

Το κόστος εξοπλισμού και οι βοηθητικές εγκαταστάσεις αντιπροσωπεύουν το 31% και το 20% του συνολικού κόστους κεφαλαίου, αντίστοιχα. Δεδομένου ότι κάθε κόστος εξαρτήματος που συμπεριλαμβάνεται στο κόστος κεφαλαίου υπολογίστηκε από τη συνάρτηση ή την εξίσωση με βάση το κόστος εξοπλισμού, η επιλογή ενός κατάλληλου συστήματος αεριοποιητή είναι πολύ σημαντική προκειμένου να μειωθεί το συνολικό κόστος κεφαλαίου.

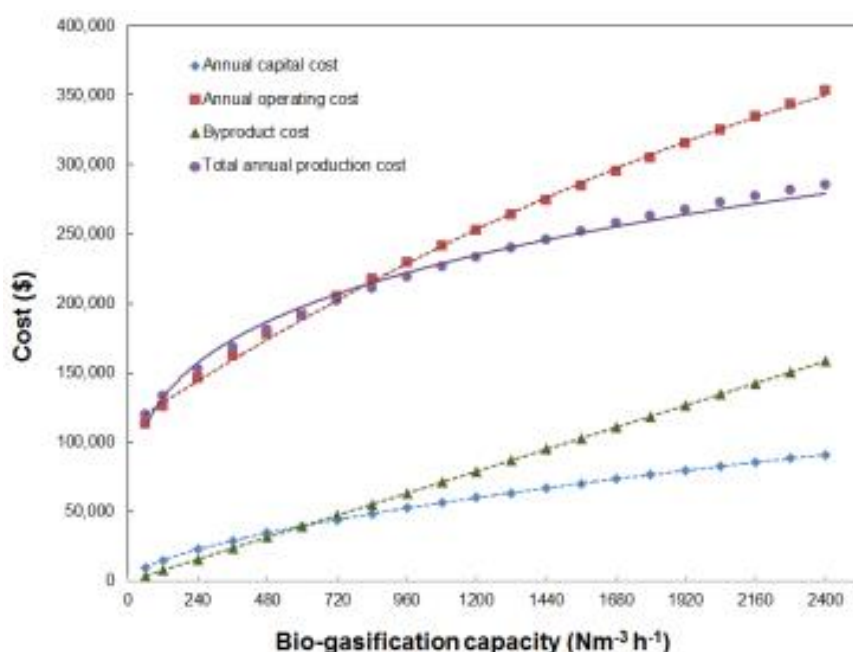
Το άμεσο λειτουργικό κόστος αντιπροσωπεύει το 51% του συνολικού ετήσιου λειτουργικού κόστους. Το μεγαλύτερο ποσοστό του συνολικού λειτουργικού κόστους κατέχει το κόστος εργασίας σε ποσοστό 29,3%, ακολουθούμενο από τα γενικά έξοδα (24,5%), τα έξοδα διανομής και πώλησης (11,0%) και συντήρηση και επισκευές (6,3%).



**Εικόνα 4.10:** Συνιστώσες α) του κόστους κεφαλαίου και β) του λειτουργικού κόστους για μια μονάδα  $60 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$  (Kim, Hakkwan, et al. [37]).

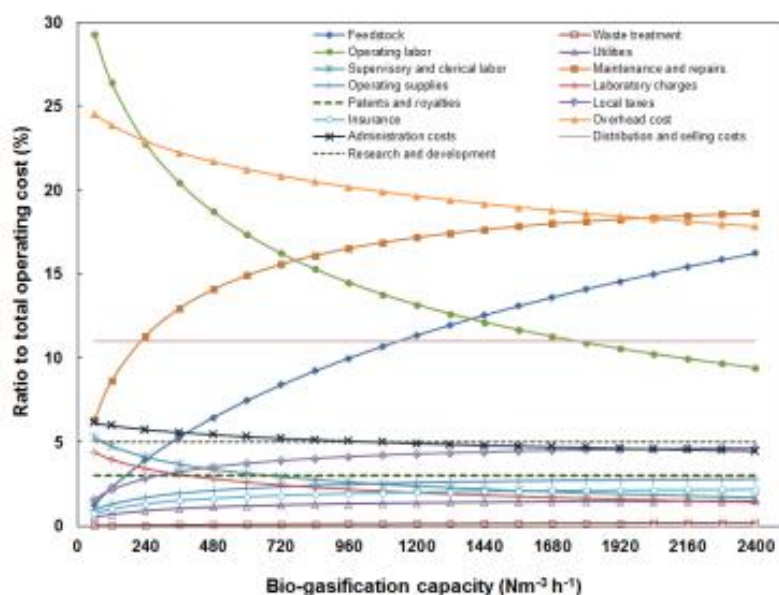
Κατά την ανάλυση της επίδρασης της δυναμικότητας της εγκατάστασης αεριοποίησης στο ετήσιο κόστος που σχετίζεται με την παραγωγή του αερίου σύνθεσης, όπως φαίνεται και από την Εικόνα 4.11, καθώς η ικανότητα βιοαεριοποίησης αυξήθηκε, όλο το κόστος αυξάνεται εξίσου.

Ο ρυθμός αύξησης του συνολικού ετήσιου κόστους παραγωγής ήταν χαμηλότερος σε σύγκριση με αυτόν του ετήσιου λειτουργικού κόστους, καθώς το κόστος της θερμότητας υποπροϊόντων που παράγεται από την αεριοποίηση αυξήθηκε γραμμικά όταν κλιμακώθηκε η δυναμικότητα αεριοποίησης.



**Εικόνα 4.11:** Ετήσιο κόστος παραγωγής για εγκαταστάσεις αεριοποίησης διαφορετικών δυναμικοτήτων (Kim, Hakkwan, et al. [37]).

Η σύνθεση του λειτουργικού κόστους για την παραγωγή αερίου σύνθεσης άλλαξε σημαντικά με την αύξηση της δυναμικότητας αεριοποίησης (Εικ. 4.12). Στην περίπτωση ειδών που σχετίζονται με πρώτη ύλη, επεξεργασία απορριμμάτων, κοινή χρήση, συντήρηση και επισκευές, λειτουργικά εφόδια, τοπικούς φόρους και ασφάλειες, το ποσοστό του συνολικού ετήσιου κόστους παραγωγής αυξανόταν συνεχώς, ενώ το κόστος εργασίας, το κόστος εποπτείας και γραφείου, τα έξοδα εργαστηρίου και το κόστος διαχείρισης των γενικών εξόδων μειώνονταν σταθερά με την αύξηση της δυναμικότητας αεριοποίησης. Τα δικαιώματα ευρεσιτεχνίας, το κόστος διανομής και πώλησης και το κόστος έρευνας και ανάπτυξης δεν άλλαξαν. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι παράγοντες κόστους όπως πρώτη ύλη, επεξεργασία απορριμμάτων, υπηρεσιών κοινής ωφέλειας, συντήρηση και επισκευές, λειτουργικές προμήθειες, τοπικοί φόροι και ασφάλιση έχουν σχετικά μεγάλο αντίκτυπο στο κόστος παραγωγής όταν βελτιώνουν την οικονομική σκοπιμότητα σε εγκαταστάσεις υψηλότερης δυναμικότητας.



**Εικόνα 4.12:** Σύνθεση κόστους σε διαφορετικές δυναμικότητες αεριοποίησης (Kim, Hakkwan, et al. [37]).

Ο αντίκτυπος των αλλαγών των παραμέτρων εξετάστηκε σε σχέση με το κόστος της μονάδας παραγωγής αερίου σύνθεσης. Το κόστος εργασίας και εξοπλισμού έχει τη μεγαλύτερη επίδραση στο κόστος παραγωγής αερίου συγκριτικά με άλλες παραμέτρους του μοντέλου (Πίνακας 4.11). Η ελαστικότητα μετρά την ποσότητα όπου μια αλλαγή στην τιμή επηρεάζει τη ζητούμενη ποσότητα.

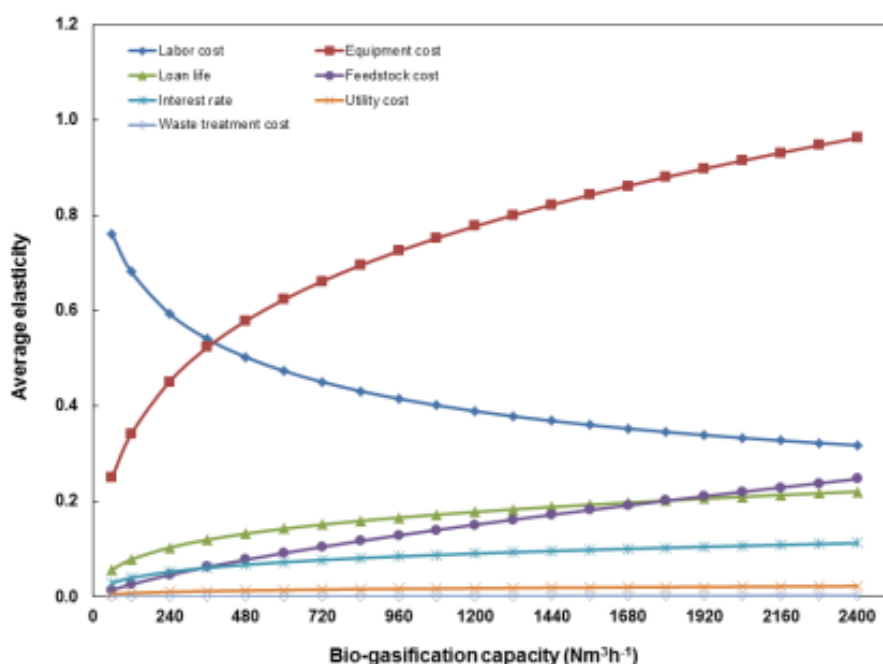
**Πίνακας 4.11:** Ανάλυση ευαισθησίας για τις παραμέτρους του οικονομικού μοντέλου.

Μεταβλητές	Αρχική τιμή	Μέση τιμή ελαστικότητας για όλα τα σενάρια	Μέση κατάταξη σε όλα τα σενάρια
Κόστος εργασίας	29.407 € έτους λειτουργίας	0,433	2
Κόστος εξοπλισμού	37.113€ για 60 Nm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	0,726	1
Ζωή δανείου	20 έτη	0,167	3
Κόστος πρώτης ύλης	30,93 €/ton FOB	0,144	4
Επιτόκιο	4%	0,085	5
Κόστος υπηρεσιών κοινής ωφελείας	0.063 €/kwh	0,017	6
Κόστος επεξεργασίας απορριμμάτων	35,35 €/ton	0,002	7

Όταν η τιμή ελαστικότητας είναι μικρότερη της μονάδας, τότε το μέγεθος της μεταβολής της ποσότητας είναι μικρότερο από το μέγεθος της μεταβολής της τιμής. Αυτό συνεπάγεται ότι θα χρειαζόταν μια σχετικά μεγάλη αλλαγή τιμής για να προκληθεί μια σχετικά μικρή αλλαγή στη ζητούμενη ποσότητα.

Το κόστος επεξεργασίας απορριμμάτων είχε τις χαμηλότερες τιμές ελαστικότητας. Το κόστος εξοπλισμού κατέλαβε την πρώτη θέση στις συνολικές παραμέτρους του

μοντέλου, ακολουθούμενο από το κόστος εργασίας, τη διάρκεια του δανείου, το κόστος πρώτης ύλης, το επιτόκιο, το κόστος κοινής ωφέλειας και το κόστος επεξεργασίας αποβλήτων. Η μέση ελαστικότητα για διαφορετική χωρητικότητα βιοαεριοποίησης φαίνεται στο Σχ. 4.13. Καθώς η δυναμικότητα της εγκατάστασης αυξήθηκε, η ελαστικότητα του κόστους εξοπλισμού, η διάρκεια του δανείου, το κόστος πρώτης ύλης, το επιτόκιο, το κόστος κοινής ωφέλειας και το κόστος επεξεργασίας αποβλήτων αυξήθηκε, ενώ η ελαστικότητα του κόστους εργασίας μειώθηκε.



**Εικόνα 4.13:** Μέση ελαστικότητα για διαφορετικές ικανότητες βιοαεριοποίησης (Kim, Hakkwan, et al. [37]).

Η δραστική αλλαγή της ελαστικότητας φάνηκε στο κόστος εξοπλισμού, εργασίας και πρώτης ύλης. Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι το κόστος εξοπλισμού, το κόστος εργασίας, η διάρκεια του δανείου και το κόστος πρώτης ύλης είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά το κόστος παραγωγής του αερίου σύνθεσης [37].

## 4.7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ

Όπως γίνεται αντιληπτό, υπάρχουν αρκετές εργασίες στη βιβλιογραφία που ασχολούνται με τη δέσμευση και τη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε ενέργεια και άλλα χημικά παράγωγα. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι το μεγαλύτερο μέρος των εργασιών που είναι δημοσιευμένες επικεντρώνεται στη μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε μεθάνιο..

Σε αυτό το κεφάλαιο, της παρούσας διπλωματικής εργασίας, μελετήθηκε η οικονομοτεχνική αξιολόγηση της μετατροπής του CO<sub>2</sub> προς μεθάνιο, μεθανόλη και αέριο σύνθεσης από σχετικές εργασίες που υπάρχουν διαθέσιμες σε βιβλιογραφικές βάσεις δεδομένων.

**Πίνακας 4.12:** Σύγκριση κοινών οικονομικών παραμέτρων που εντοπίστηκαν σε κάθε διαδικασία μετατροπής του CO<sub>2</sub> (Στις περιπτώσεις που στην συγκεκριμένη βιβλιογραφική αναφορά δεν υπάρχει η σχετική παράμετρος, το κελί παραμένει κενό).

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΗΓΗ			
	O.S. Buchholz et al. [27]	Dimitris Ipsakis, et al. [29]	Kim, Jiyong & Henao et al. [33]	Kim, Hakkwan, et al. [37]
<b>Παραγόμενο Προϊόν</b>	Μεθάνιο (SNG)	Μεθάνιο (SNG)	Μεθανόλη (CH <sub>3</sub> OH)	Αέριο Σύνθεσης (SYNGAS)
	<b>ΤΙΜΕΣ ΑΝΑ ΠΗΓΗ</b>			
<b>Παραγόμενη ποσότητα</b>	2,53 tn/h	60 tn/d = 2.5 tn/h	7742 kmol/d = 0.01008 tn/h	60 Nm <sup>3</sup> /h = 0.077 tn/h
<b>Χρονικός ορίζοντας έργου (έτη)</b>	-	25	30	20
<b>Κεφαλαιουχικές δαπάνες</b>	110.110.000 €	158.787.300 €	544.570.786 €	119.584 € για 60 Nm <sup>3</sup> /h
<b>Κεφαλαιουχικές δαπάνες ανά έτος</b>			48.357.957 €	8.830 € για 60 Nm <sup>3</sup> /h
<b>Κόστος Υπηρεσιών Κοινής Ωφελείας</b>	Σενάριο A: 2.756.282 €	1.335.200 €	1.102.326 €	0,064 €/kwh
	Σενάριο B: 4.138.554 €			
<b>Λειτουργικό κόστος</b>	1.090.026 €	-	40.514.405 €	100,697 € για 60 Nm <sup>3</sup> /h
<b>Κόστος παραγωγής</b>	Σενάριο A: 27.312.684 €	39.739.000 €	-	1.060.160 € για 60 Nm <sup>3</sup> /h
	Σενάριο B: 28.845.810 €			
<b>Κόστος εξοπλισμού</b>	-	26.655.600 €	-	37.220 €/60 Nm <sup>3</sup> /h
<b>Κέρδος</b>	Σενάριο A: 5.538.750 €	270.900.000 €/έτος	32.793.091 €/έτος	70.222 €/έτος
	Σενάριο B: 20.426.910 €			
<b>Κόστος παραγόμενου στοιχείου</b>	Σενάριο A: 13,29 €/kg	1.550 €/τόνο (=15,5 €/kg)	1,08 €/kg	1,08 €/Nm <sup>3</sup> (=1,34 €/kg)
	Σενάριο B: 8,86 €/kg			

Επειδή η κάθε μελέτη αναφέρεται σε διαφορετικές διεργασίες και τεχνολογίες μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα σε ενέργεια και χημικά, διαφορετικές μονάδες παραγωγής, διαφορετικές συνθήκες κ.α., οι έρευνες δεν ήταν το ίδιο δομημένες και κατ' επέκταση δεν εξετάζονταν σε κάθε έρευνα τα ίδια οικονομικά χαρακτηριστικά. Ωστόσο, προκειμένου να γίνει μια αξιολόγηση για την οικονομικά βέλτιστη διαδικασία εκ των τεσσάρων μεθοδολογιών που έχουν παρουσιαστεί στις προηγούμενες ενότητες, αναγκαία

είναι η σύγκριση των μεθόδων ως προς μερικές κοινές οικονομικές παραμέτρους όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.12.

Από τον Πίνακα 4.12 εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Εκ των 4 μεθόδων το χαμηλότερο κόστος υπηρεσιών κοινής ωφελείας παρουσίασε η έρευνα για τη μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε μεθανόλη ενώ παράλληλα εμφάνισε το μέγιστο λειτουργικό κόστος και κόστος κεφαλαίου.
2. Όσον αφορά το κόστος παραγωγής κάθε μονάδας, η οικονομικότερα συμφέρουσα μέθοδος παρουσιάζεται από τους Kim, Hakkwan, et al. [37] για την παραγωγή του syngas μέσω βιοαντιδραστήρα.
3. Το μεγαλύτερο κέρδος παρουσιάστηκε στην έρευνα των Ιψάκη κ.α [29] με την τιμή αυτού να ανέρχεται σε περίπου 280 εκατομμύρια €/έτος, ενώ το ελάχιστο κέρδος εμφάνισε η έρευνα για τη παραγωγή του syngas [37].
4. Ένα από τα βασικότερα στοιχεία που αξίζει να σχολιαστεί είναι η τιμή πώλησης που έχει το κάθε παραγόμενο στοιχείο μετά την ολοκλήρωση της κάθε διαδικασίας. Το στοιχείο που εμφάνισε το ελάχιστο κόστος ήταν η μεθανόλη με την τιμή της να ανέρχεται σε 1,08€/kg, ενώ ακολουθεί το αέριο σύνθεσης με 1,34€/kg. Αντίθετα η τιμή πώλησης του μεθανίου φαίνεται ότι είναι κατά πολύ ακριβότερη και υπερβαίνει και τις διαθέσιμες τιμές που υπάρχουν στην αγορά (σύμφωνα με την ιστοσελίδα [globalpetrolprices.com](http://globalpetrolprices.com) [40] και την τελευταία εκτίμηση στις 20 Δεκεμβρίου του 2021 η μέση τιμή του μεθανίου σε όλο τον κόσμο είναι 0,99 δολάριο ΗΠΑ ανά λίτρο (=1,65 €/kg)).

Ολοκληρώνοντας αυτό το κεφάλαιο, σημειώνεται ότι οι τιμές των παραγώγων και των τεσσάρων ερευνών που εξετάστηκαν έχουν αποκλίσεις από τις τιμές εμπορίου ενώ έχουν αυξημένο κόστος παραγωγής. Ως επακόλουθο, θα πρέπει να γίνουν κάποιες ενέργειες προκειμένου οι έρευνες να μπορέσουν να βελτιστοποιηθούν οικονομικά και τα εργοστάσια που θα έχουν τη δυνατότητα να μετατρέψουν το CO<sub>2</sub> σε χημικά παράγωγα όπως το μεθάνιο, η μεθανόλη και το syngas να είναι βιώσιμα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΠΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΤΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ CO<sub>2</sub>

### 5.1 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ

Οι τεχνολογίες Power-to-Gas (PtG) θεωρούνται ως υποσχόμενες επιλογές για ενεργειακά συστήματα εξαιτίας της μετατροπής και της αποθήκευσης της ηλεκτρικής ενέργειας, από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, σε αέρια. Η τεχνολογία PtG μπορεί επίσης να συμβάλλει στη μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> όταν συνδυάζεται με τη δέσμευση και χρήση άνθρακα από μεγάλες σημειακές πηγές. Η περίπτωση της δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα αυξάνει τον αντίκτυπο όλων των άλλων περιβαλλοντικών δεικτών εκτός από το δυναμικό κλιματικής αλλαγής CCP (Climate Change Potential), επειδή το CO<sub>2</sub> δεσμεύεται, μεταφέρεται και αποθηκεύεται με κόστος πρόσθετων υπηρεσιών κοινής ωφελείας (κυρίως ηλεκτρική ενέργεια για συμπίεση) και χημικών ουσιών (κυρίως διαλύτες για δέσμευση), ενώ η μείωση μόνο των εκπομπών CO<sub>2</sub> βελτιώνει την απόδοση του CCP [41].

Εξαιτίας της χρήσης πόρων, υλικών, ενέργειας και του σχηματισμού χημικών υποπροϊόντων, αυτές οι τεχνολογίες θα έχουν ποικίλες περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής τους [42], οι οποίες πρέπει να αξιολογηθούν.

Υποθέτοντας ότι η περίσσεια ενέργειας που επανενσωματώνεται στο εργοστάσιο παραγωγής λιγνίτη μειώνει το θερμικό φορτίο του λέβητα κατά το ίδιο ποσό, μπορεί να εκτιμηθεί η πιθανή εξοικονόμηση λιγνίτη και οι σχετικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, όπως αναφέρεται από τους O.S. Buchholz, A.G.J. van der Ham et al. [27]. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1 στην περίπτωση όπου ο χρόνος λειτουργίας της μονάδας PtG είναι 1.000 ώρες ετησίως. Ο λόγος για τον οποίο υπάρχουν τα εύρη τιμών είναι ότι οι εκπομπές του CO<sub>2</sub> σε ένα εργοστάσιο παραγωγής λιγνίτη κυμαίνονται μεταξύ του εύρους 970-1.800 kg<sub>CO2</sub>/MWh<sub>el</sub>. Με άλλα λόγια, η συγκεκριμένη μελέτη λαμβάνει υπόψιν τις εκπομπές CO<sub>2</sub> από εργοστάσιο ηλεκτροπαραγωγής με πρώτη ύλη τον λιγνίτη.

**Πίνακας 5.1:** Ποσότητα λιγνίτη και CO<sub>2</sub> που έχει εξοικονομηθεί για την πλήρη επανένταξη της πλεονάζουσας ανακτώμενης ενέργειας [27].

	Μείωση λιγνίτη	Μείωση CO <sub>2</sub>
[kg/s] / %	0,79 / 0,86	0,66 - 0,81 / 0,76 - 0,78
[kt] σε 1000 ώρες	2,84	2,83 – 2,92

Από τα στοιχεία του ανωτέρω πίνακα είναι εμφανές ότι κατά τη λειτουργία ενός εργοστασίου παραγωγής λιγνίτη, μέσω της μεθανοποίησης και της διαδικασίας PtG, μπορούν οι εκπεμπόμενοι ρύποι CO<sub>2</sub> να φτάσουν ένα ποσοστό μείωσης 0,81 kg/s. Εάν η ενέργεια που ανακτάται από τη διαδικασία μεθανοποίησης επανενσωματωθεί και χρησιμοποιηθεί πλήρως, αυτό θα μειώσει ελαφρά μόνο την κατανάλωση λιγνίτη της διεργασίας κατά 0,9%.

Παράλληλα, υπολογίζοντας την ποσότητα των καυσαερίων που απαιτείται για τον καθαρισμό του CO<sub>2</sub>, όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 5.2, η απαιτούμενη ποσότητα CO<sub>2</sub> είναι 7,52 t/h. Σε περίπτωση λειτουργικού φορτίου 40% για μπλοκ 800 MW<sub>el</sub>, παράγονται

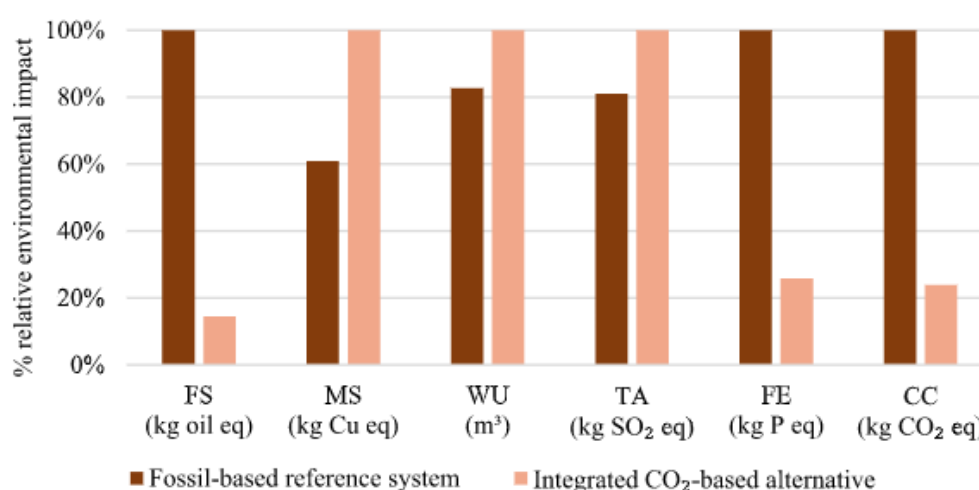
320 Mw<sub>el</sub>, εκπέμποντας έτσι, 310-384 tCO<sub>2</sub>/h. Γενικά απαιτούνται περίπου 41,8 t/h καυσαερίων για τη λειτουργία του εργοστασίου PtG με την υπόθεση ότι το 90% του CO<sub>2</sub> έχει δεσμευθεί.

**Πίνακας 5.2:** Αντίκτυπος καυσαερίων σε εργοστάσιο παραγωγής λιγνίτη [27].

Παραγόμενο CO <sub>2</sub> σε εργοστάσιο παραγωγής λιγνίτη (t/h)	Απαιτούμενο CO <sub>2</sub> (t/h)	Μερίδιο	Απαιτούμενα καυσαέρια (t/h)
310 - 384	7,52	2 – 2,4%	41,8

Χρησιμοποιώντας μια μεθοδολογία Αξιολόγησης του Κύκλου Ζωής (LCA), οι R. Chauvy, L. Dubois, D. Thomas et al. [42] επικεντρώνονται σε μια έρευνα ολοκληρωμένου συστήματος PtG, συμπεριλαμβανομένης της μετατροπής της ανανεώσιμης ενέργειας σε υδρογόνο μέσω ηλεκτρόλυσης με βάση την ατομική ενέργεια, που μετατρέπεται περαιτέρω σε συνθετικό φυσικό αέριο (SNG) αντιδρώντας με το δεσμευμένο CO<sub>2</sub> από καυσαέρια τσιμεντοβιομηχανίας.

Το σχήμα 5.1 δείχνει τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο της ολοκληρωμένης διαδικασίας μετατροπής CO<sub>2</sub> σε SNG σε σύγκριση με το σύστημα αναφοράς. Ο αντίκτυπος στην έλλειψη ορυκτών πόρων (MS), στη χρήση νερού (WU) και στη χερσαία οξίνιση (TA) είναι υψηλότερος από αυτόν των παραδοσιακών συστημάτων αναφοράς. Ωστόσο, ο αντίκτυπος στη σπανιότητα απολιθωμάτων (FS) και στον ευτροφισμό του γλυκού νερού (FE) έχει μειωθεί δραστικά κατά περισσότερο από 70%. Όσον αφορά τη κλιματική αλλαγή (CC), για την ολοκληρωμένη διαδικασία με βάση το CO<sub>2</sub>, το αποτέλεσμα έφτασε τα 19,65 kg CO<sub>2</sub>-eq ανά GJ, ενώ το αποτέλεσμα του συστήματος αναφοράς ήταν 82,17 kg CO<sub>2</sub>-eq ανά GJ. Επομένως, σε σύγκριση με το σύστημα αναφοράς, οι εκπομπές CO<sub>2</sub> της διεργασίας με βάση το CO<sub>2</sub> μειώνονται κατά περίπου 76% πράγμα που οφείλεται στην υψηλή ανάκτηση ενέργειας και ενσωμάτωση της αντίδρασης εξώθερμης μεθανοποίησης και στη χρήση συμπααραγωγής οξυγόνου.



**Εικόνα 5.1:** Οι συγκριτικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις και τα αποτελέσματα από το σχετικό ποσοστό του αντίκτυπου της ολοκληρωμένης διαδικασίας μετατροπής CO<sub>2</sub> σε SNG και στο σύστημα αναφοράς ([42]).



## 5.2 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ

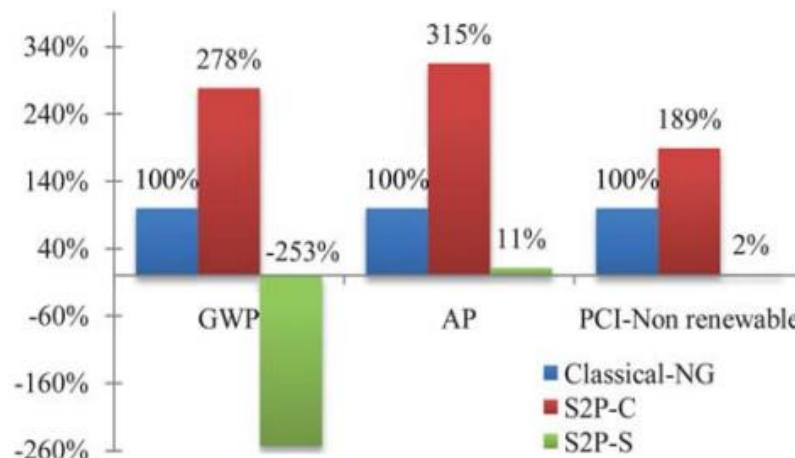
Για να εκτιμηθεί ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος αυτού του συστήματος, η εκτίμηση του κύκλου ζωής (LCA) πραγματοποιήθηκε από την εξαγωγή πόρων στην πύλη της εγκατάστασης (δηλαδή, πριν από τη μεταφορά του MeOH). Συνεπώς, τα όρια του συστήματος περιλαμβάνουν τις φάσεις κατασκευής, παραγωγής καυσίμου και αποσυναρμολόγησης του εργοστασίου παραγωγής MeOH. Το LCA υπολογίζεται σε τρεις διαδικασίες:

1. **Διαδικασία Classical-NG:** Συμβατική παραγωγή MeOH από φυσικό αέριο (NG), η οποία αποτελείται από τέσσερις επιμέρους διεργασίες: αναδιαμόρφωση ατμού φυσικού αερίου, καθαρισμό syngas, σύνθεση MeOH και διαχωρισμό MeOH.
2. **Διαδικασία S2P-C:** Η βασική γραμμή διαδικασίας διαμόρφωσης σε αυτή τη μελέτη με βοηθητικά προγράμματα (θερμότητα και ηλεκτρισμό) που παράγονται από συμβατικά καύσιμα.
3. **Διαδικασία S2P-S:** Η διαδικασία S2P (Sunshine to Petrol) με βοηθητικά προγράμματα που παράγονται από ηλιακή ενέργεια.

Σε μια εκτίμηση επιπτώσεων του κύκλου ζωής (LCA), μπορούν να εξεταστούν διάφορες κατηγορίες περιβαλλοντικών επιπτώσεων (π.χ. υπερθέρμανση του πλανήτη, οξίνιση, εξάντληση του όζοντος, ευτροφισμός και ανθρώπινη/οικολογική τοξικότητα). Η συγκεκριμένη μελέτη επικεντρώνεται κυρίως στις αναμενόμενες μεγαλύτερες επιπτώσεις, όπως στο δυναμικό της υπερθέρμανσης του πλανήτη (GWP) και στο δυναμικό AP. Επιπλέον, η κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας αξιολογείται χρησιμοποιώντας τον πρωτογενή δείκτη PCI. Αυτοί οι τρεις όροι, GWP, AP και PCI ορίζονται ως:

- **Ενδεχομένη υπερθέρμανση του πλανήτη (GWP):** Ο αντίκτυπος των αερίων του θερμοκηπίου (GHGs). Για απλότητα, λαμβάνονται υπόψη μόνο τα τρία πιο συναφή αέρια του θερμοκηπίου, δηλαδή: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> και N<sub>2</sub>O. Οι ποσότητες CH<sub>4</sub> και N<sub>2</sub>O που εκπέμπονται, μετατρέπονται σε ισοδύναμο CO<sub>2</sub> (kg CO<sub>2</sub> eq.).
- **Δυναμικό:** Η επίδραση από τις εκπομπές όξινων ρύπων, κυρίως SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> και NH<sub>4</sub>. Το δυναμικό για κάθε όξινη εκπομπή στον αέρα μετατρέπεται σε ισοδύναμο SO<sub>2</sub> (kg SO<sub>2</sub> eq.).
- **Πρωτογενής δείκτης PCI:** Η συνολική απαίτηση πρωτογενούς ενέργειας (kWh/kg MeOH) που χρησιμοποιείται για την ένδειξη της αρχικής κατανάλωσης ενέργειας. Εδώ γίνεται μελέτη μη ανανεώσιμων βασικών ενεργειακών απαιτήσεων.

Το παρακάτω γράφημα της Εικόνας 5.2 δείχνει μια σύγκριση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και της ενεργειακής κατανάλωσης των δύο διεργασιών S2P, ομαλοποιημένων σε σχέση με την κλασική διαδικασία NG. Παρά το πλεονέκτημα της άμεσης χρήσης του CO<sub>2</sub> ως πρώτη ύλη, τα GWP και AP της διαδικασίας S2P-C είναι υψηλότερα από εκείνα της διαδικασίας κλασικής-NG λόγω της υψηλής απαίτησης θερμότητας του συμβατικού συστήματος διαχωρισμού CO<sub>2</sub>. Ωστόσο, εάν παράγεται θερμότητα και ηλεκτρισμός χρησιμοποιώντας ηλιακή ενέργεια, όπως στη διαδικασία S2P-S, το GWP και το AP μειώνονται δραματικά.



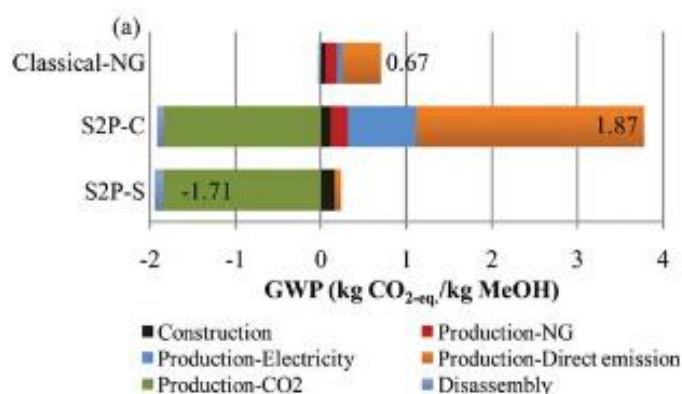
**Εικόνα 5.2:** Περιβαλλοντικές επιπτώσεις και κατανάλωση ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές των διαδικασιών S2P σε σύγκριση με την κλασική διαδικασία NG (Kim, Jiyong & Henaο [33]).

Δεδομένου ότι η κατανάλωση ηλιακής ενέργειας έχει ελάχιστο GWP, η κατανάλωση CO<sub>2</sub> ως πρώτη ύλη οδηγεί σε αρνητικό GWP και σε μικρές επιπτώσεις AP για το S2P-S. Η διαδικασία S2P-C εμφανίζει υψηλότερο PCI μη ανανεώσιμης ενέργειας σε σύγκριση με την κλασική διαδικασία NG, διότι μια σημαντική ποσότητα μη ανανεώσιμης ενέργειας χρησιμοποιείται για το CO<sub>2</sub>. Ωστόσο, το PCI για μη ανανεώσιμη ενέργεια του S2P-S είναι σχεδόν μηδέν επειδή δεν υπάρχει ανανεώσιμη ενέργεια κατανάλωσης στη φάση της παραγωγής καυσίμου. Το συνολικό PCI, το οποίο περιλαμβάνει μη ανανεώσιμη και ανανεώσιμη ενέργεια, από τις δύο διεργασίες είναι υψηλότερο από τη διαδικασία κλασικής-NG λόγω της χαμηλής απόδοσης σε χημικές ουσίες σε χημικά.

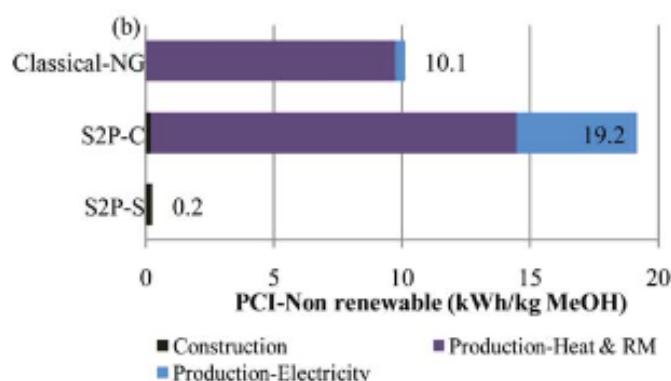
Οι συνεισφορές των τριών κύριων φάσεων στον κύκλο ζωής των εγκαταστάσεων (κατασκευή, παραγωγή καυσίμου και αποσυναρμολόγηση) στα GWP και PCI για μη ανανεώσιμη ενέργεια παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.3 (α). Πρώτον, σημειώνεται ότι στις διαδικασίες Classical-NG και S2P-C, η φάση παραγωγής καυσίμου αντιπροσωπεύει περισσότερο από το 97% του GWP και το 98% του PCI. Στη διαδικασία S2P-S, η φάση κατασκευής είναι κυρίαρχη επειδή οι άμεσες εκπομπές δεν είναι επιλέξιμες και δεν υπάρχει μη ανανεώσιμη κατανάλωση ενέργειας. Όσον αφορά το GWP, οι άμεσες εκπομπές (π.χ. καυσαέρια) συμβάλλουν σημαντικά τόσο στο NG-Classical όσο και στο S2P. Ο δεύτερος συντελεστής στη συμβατική διαδικασία είναι η παροχή φυσικού αερίου, συμπεριλαμβανομένης της εξόρυξης και της μεταφοράς, ενώ στη διαδικασία S2P-C είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Το GWP της διαδικασίας S2P-S είναι αρνητικό.

Όσον αφορά την πρωτογενή μη ανανεώσιμη ενεργειακή κατανάλωση, η χρήση φυσικού αερίου ως πρώτη ύλη και πηγή θέρμανσης (9,7 kWh/kg MeOH) είναι ο κύριος συντελεστής στην κλασική διαδικασία NG όπως φαίνεται στην εικόνα 5.3 (β). Στη διαδικασία S2P-C, η χρήση φυσικού αερίου για την παραγωγή θερμότητας διεργασίας είναι ο υψηλότερος συντελεστής που ακολουθείται από την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτές οι εγκαταστάσεις κοινής ωφέλειας αντιπροσωπεύουν το 98,9% της συνολικής απαίτησης για μη ανανεώσιμη ενέργεια.

Για αλλαγή σε επιχειρήσεις κοινής ωφέλειας από ηλιακή ενέργεια σε μεγάλη μείωση, μόνο 0,2 kWh/kg MeOH χρησιμοποιούνται κατά τη φάση κατασκευής της διαδικασίας S2P-S. Ομοίως, η ουσιαστική μείωση του φορτίου χρησιμότητας με διαφορετικούς διαχωρισμούς, συνδυασμένο CO<sub>2</sub>, διάσπαση νερού και ενσωμάτωση θερμότητας θα μειώσει σημαντικά το GWP και το PCI μιας S2P-C διαδικασίας.



**Εικόνα 5.3 (α)** : Συνεισφορές στη φάση κατασκευής, κατασκευής και αποσυναρμολόγησης. (α) Ενδεχόμενη υπερθέρμανση του πλανήτη (Kim, Jiyong & Henaio [33]).



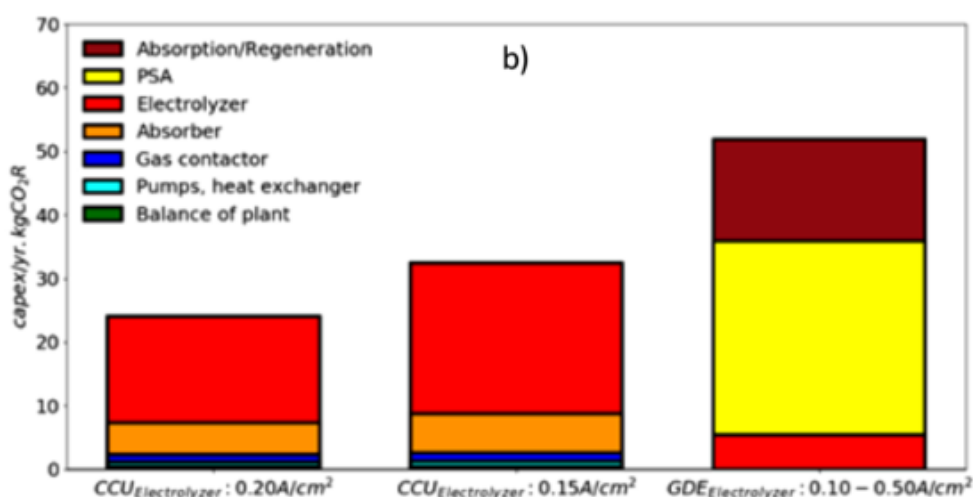
**Εικόνα 5.3 (β)**: Συνεισφορές στη φάση κατασκευής, κατασκευής και αποσυναρμολόγησης. β) Πρωτογενής συγκριτικός δείκτης για μη ανανεώσιμους (Kim, Jiyong & Henaio [33]).

Αυτή η προκαταρκτική εκτίμηση της οικονομικής ζωής του έργου LCA, ενώ περιορίζεται λόγω του πρώτου σταδίου ανάπτυξης της διαδικασίας S2P, υποδηλώνει ότι η βάση μιας διαδικασίας με ηλιακά προγράμματα κοινής ωφέλειας είναι μια σημαντική βελτίωση σε σχέση με τη συμβατική παραγωγή MeOH από φυσικό αέριο. Το ενδεχόμενο υπερθέρμανσης του πλανήτη GWP είναι αρνητικό και η χρήση μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι αμελητέα. [33]

### 5.3 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ SYNGAS

Προκειμένου να σχολιαστούν τα οφέλη καθώς και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της διαδικασίας παραγωγής αερίου σύνθεσης μέσω της υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub> μελετήθηκε η έρευνα από τους Ningshengjie Gao, Carlos Quiroz-Arita et al. [43]. Αυτή η εργασία διερευνά τη δέσμευση CO<sub>2</sub> με μια εντατικοποιημένη λειτουργία μονάδας για τη μείωση του CO<sub>2</sub> και την “αναγέννηση” των μέσων δέσμευσης. Επικεντρώνεται στη βελτίωση της απόδοσης της μονάδας ICC (εντατικοποιημένη συν-ηλεκτρόλυση δεσμευμένου CO<sub>2</sub>), ενώ ενσωματώνει το σύστημα με τη μονάδα δέσμευσης προκειμένου να επιτευχθεί η συνεχής μείωση του CO<sub>2</sub>.

Οι εκπομπές ισοδύναμου άνθρακα ανά κιλό μειωμένου CO<sub>2</sub> του κύκλου ζωής υπολογίστηκαν υποθέτοντας το 2018 μη κατανεμημένο μείγμα ηλεκτρικής ενέργειας στις ΗΠΑ. Οι αριθμοί στο σχήμα της Εικόνας 5.4 δείχνουν ότι αυτός ο τύπος υβριδικής ισχύος (στην οποία το 33% της ενέργειας παρέχεται από σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα) εκπέμπει περισσότερο άνθρακα από ό,τι μπορεί να μειώσει.

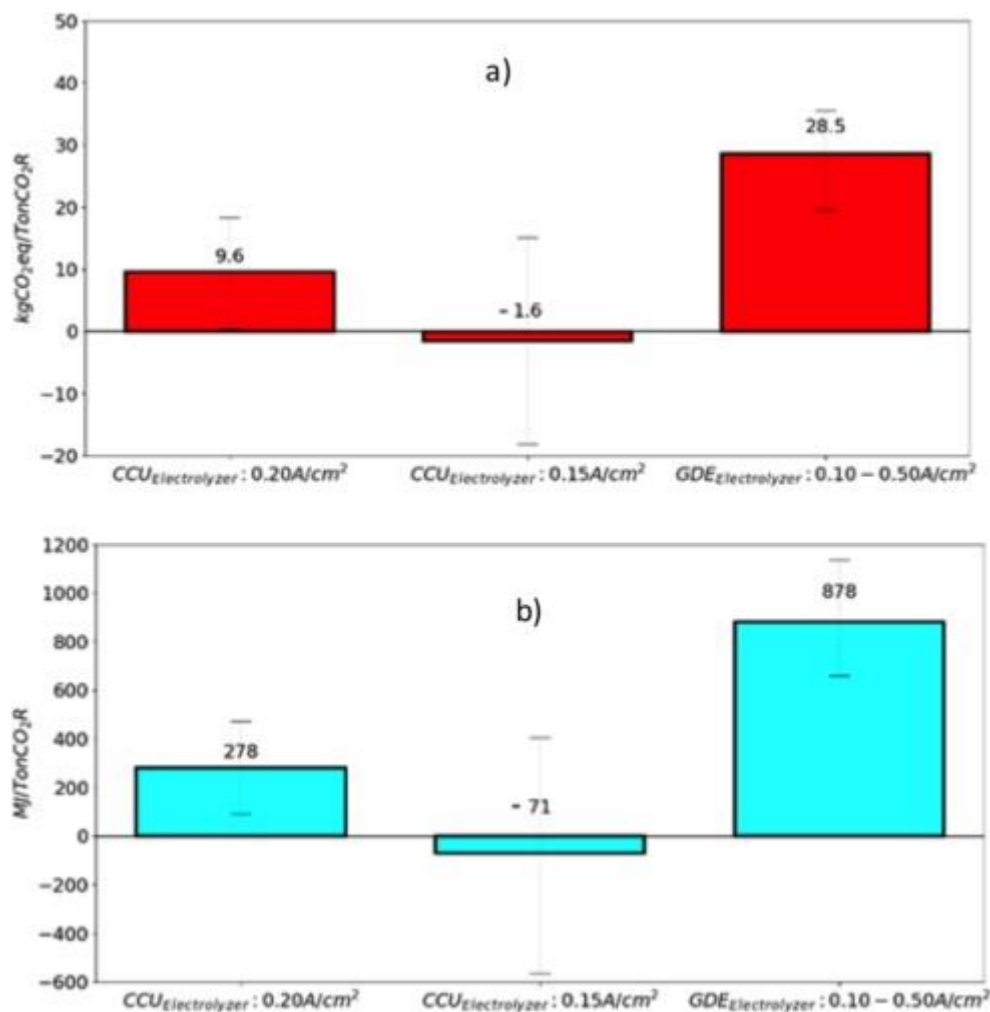


**Εικόνα 5.4:** Έξοδα κεφαλαίου (capex) για ηλεκτροχημική τεχνολογία αερίου σύνθεσης (CCUElectrolyzer που λειτουργεί στα 202 και 151 mA/cm<sup>2</sup>) και ανταγωνιστική τεχνολογία (GDEElectrolyzer) ([43]).

Οι καθαρές εκπομπές άνθρακα του κύκλου ζωής είναι λιγότερο ευνοϊκές για το σύστημα διάχυσης αερίου μέσω ηλεκτροδίου (GDE) καθώς οι αποδόσεις δέσμευσης άνθρακα είναι οι χαμηλότερες. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι οι εκπομπές CO<sub>2</sub> του κύκλου ζωής έχουν ως αποτέλεσμα αρνητική ροή άνθρακα που βελτιώνει τη μέτρηση της βιωσιμότητας για την ενσωματωμένη CCU (Carbon Capture and Utilization) στα 0,15 A/cm<sup>2</sup>, όπως φαίνεται στο Σχ. 5.5(α). Ως εκ τούτου, περιβαλλοντικά οφέλη θα μπορούσαν να επιτευχθούν μέσω της CCU χρησιμοποιώντας το μείγμα ηλεκτρικής ενέργειας των ΗΠΑ.

Η καθαρή αναλογία μειωμένης ενέργειας κύκλου ζωής προς άνθρακα (MJ/TonCO<sub>2</sub>R) παρουσιάζεται στο Σχ. 5.5 (β). Τα αποτελέσματα υποδηλώνουν μεγαλύτερα οφέλη για τις ενσωματωμένες εναλλακτικές λύσεις CCU που οφείλονται κυρίως από την υψηλότερη μετατόπιση έμμεσων υλικών και ενέργειας όπως το υδρογόνο. Οι χαμηλότερες καταναλώσεις ενέργειας μπορούν να εξηγήσουν τις αρνητικές τιμές για την ενσωματωμένη

επιλογή CCU στα  $0,15 \text{ A/cm}^2$  ανά μονάδα μειωμένου  $\text{CO}_2$  από ό,τι στα  $0,2 \text{ A/cm}^2$  και υψηλότερες αποδόσεις δέσμευσης άνθρακα από το σύστημα GDE. Γενικά η CCU παρουσιάζει περισσότερα περιβαλλοντικά οφέλη στον κύκλο ζωής από τη δέσμευση και αποθήκευση άνθρακα.



**Εικόνα 5.5:** Καθαρές εκπομπές άνθρακα προς μειωμένο άνθρακα κύκλου ζωής (kgCO<sub>2</sub>eq/TonCO<sub>2</sub>R) με μη κατανεμημένο μίγμα ηλεκτρικής ενέργειας (α) και καθαρή αναλογία κύκλου ζωής μειωμένης ενέργειας προς άνθρακα (MJ/TonCO<sub>2</sub>R) (β) για ενσωματωμένη CCU που λειτουργεί στα 0,2 και 0,15 A/cm<sup>2</sup> και τεχνολογία τροφοδοσίας αερίου για την παραγωγή αερίου σύνθεσης (Ningshengjie Gao et al. [43]).

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι η διαδικασία ICC μπορεί να ενσωματωθεί με τη δέσμευση άνθρακα για την παραγωγή αερίου σύνθεσης, επιτυγχάνοντας υψηλές μετατροπές CO<sub>2</sub> στη βιομηχανικά σχετική πυκνότητα ρεύματος  $0,2 \text{ A/cm}^2$  και περισσότερα περιβαλλοντικά οφέλη στα  $0,15 \text{ A/cm}^2$ .

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ/ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΑ ΒΗΜΑΤΑ

---

Καθημερινά ο κόσμος βασίζεται σε μεγάλο βαθμό από τα ορυκτά καύσιμα και συγκεκριμένα στην ενέργεια που παρέχουν μέσω της καύσης τους όπως για τη μετακίνηση, τον ηλεκτρισμό κ.α. Τα ορυκτά καύσιμα όπως το πετρέλαιο, ο άνθρακας και το φυσικό αέριο, είναι διαθέσιμα μόνο σε πεπερασμένες ποσότητες. Αν και παράγονται με φυσικές διαδικασίες, όπως για παράδειγμα μέσω του κύκλου του άνθρακα, δεν αναπληρώνονται τόσο γρήγορα όσο χρησιμοποιούνται. Η εξάντληση των ορυκτών καυσίμων σε συνδυασμό με την παραγωγή CO<sub>2</sub> σε μεγάλες ποσότητες μέσω της καύσης αυτών, επιφέρουν την ανάγκη να βρεθούν άμεσα νέες μορφές ενέργειας οι οποίες θα μπορέσουν να είναι φιλικότερες προς το περιβάλλον. Επομένως, μια καλή λύση στο πρόβλημα της υπερθέρμανσης του πλανήτη και της εκμετάλλευσης των εκλυόμενων ρύπων είναι ο σχεδιασμός συστημάτων κατάλληλων για τη δέσμευση και τη μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε άλλα χρήσιμα χημικά.

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώθηκε στην μελέτη και διερεύνηση συστημάτων μετατροπής CO<sub>2</sub> σε χημικά και ενέργεια προκειμένου να γίνει μια τεchnο-οικονομική αξιολόγηση για τη βέλτιστη διαδικασία. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν εγκαταστάσεις οι οποίες υπάρχουν σε εργοστάσια παραγωγής όπως τσιμεντοβιομηχανίες, εργοστάσιο ηλεκτροπαραγωγής με λιγνίτη ώστε να επιτευχθεί η εκμετάλλευση των παραγόμενων εκπομπών CO<sub>2</sub> μέσω της δέσμευσής τους και μετέπειτα η μετατροπή τους σε μεθάνιο, μεθανόλη και συνθετικό αέριο.

Μερικοί από τους λόγους για τους οποίους επιλέχθηκαν στην παρούσα εργασία τα συγκεκριμένα παράγωγα από τη μετατροπή του CO<sub>2</sub> είναι οι εξής:

- Το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>) είναι ένας υδρογονάνθρακας, το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου και ένα πολύ ισχυρό και σημαντικό αέριο θερμοκηπίου (GHG). Σε αντίθεση με άλλα αέρια του θερμοκηπίου, το μεθάνιο μπορεί να μετατραπεί σε χρήσιμη ενέργεια. Η δέσμευση και η χρήση του μεθανίου παρέχουν ευκαιρίες για τη δημιουργία νέας καθαρής ενέργειας και τον μετριασμό της παγκόσμιας κλιματικής αλλαγής [44].
- Η μεθανόλη (MeOH) είναι ένα εξαιρετικά χρήσιμο χημικό που χρησιμοποιείται ευρέως για βιομηχανικούς σκοπούς και είναι διαδεδομένο στην καθημερινή μας ζωή. Η αποτελεσματικότητά του ως φορέας ενέργειας το έχει κάνει όλο και πιο κοινό ως καύσιμο για τα εργοστάσια και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι πιθανές προσφορές μεθανόλης ως περιβαλλοντικά ορθής πηγής καυσίμου είναι τεράστιες και η ζήτηση αυξάνεται παγκοσμίως ως ένας πολλά υποσχόμενος πόρος για μια νέα εποχή καθαρής ενέργειας [45].
- Το αέριο σύνθεσης (syngas) είναι ένας κρίσιμος ενδιάμεσος φορέας για την παραγωγή καυσίμων υδρογόνου, αμμωνίας, μεθανόλης και συνθετικών υδρογονανθράκων. Χρησιμοποιείται επίσης ως ενδιάμεσος φορέας στην παραγωγή συνθετικού πετρελαίου για χρήση ως καύσιμο ή λιπαντικό μέσω της διαδικασίας Fischer-Tropsch, μια σειρά χημικών αντιδράσεων που μετατρέπουν το CO και το H<sub>2</sub> σε υγρό υδρογονάνθρακα και προηγουμένως της διαδικασίας μεθανόλης προς βενζίνη Mobil.

Κατά την εργασία μελετήθηκαν κυρίως έρευνες που αποσκοπούν στην τεchnο-οικονομική αξιολόγηση της διαδικασίας μετατροπής του CO<sub>2</sub>. Για τη μελέτη της υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub> προς το σχηματισμό μεθανίου επιλέχθηκαν να εξεταστούν οι έρευνες των O.S. Buchholz [27] και Δημήτρη Ιψάκη [29] ενώ για την παραγωγή μεθανόλης και αερίου σύνθεσης επιλέχθηκαν οι εργασίες των Kim, Jiyong & Henaο [33] και Kim, Hakkwan, et al [37] ,αντίστοιχα. Από αυτές τις μελέτες προέκυψαν τα ακόλουθα οικονομικά στοιχεία:

- Μεταξύ των τεσσάρων μεθόδων, η μελέτη της μετατροπής του CO<sub>2</sub> σε μεθανόλη έδειξε το χαμηλότερο κόστος υπηρεσιών κοινής ωφέλειας, ενώ έδειξε και το υψηλότερο λειτουργικό κόστος και κόστος κεφαλαίου.
- Όσον αφορά το κόστος παραγωγής κάθε μονάδας, οι Kim, Hakkwan [37] πρότειναν την πιο συμφέρουσα από οικονομική άποψη μέθοδο για την παραγωγή του syngas μέσω βιοαντιδραστήρα.
- Η έρευνα των Ιψάκη, Κονσολάκη, Παπαευθυμίου [29] έδειξε το υψηλότερο κέρδος, με τιμή περίπου 280 εκατ. ευρώ/έτος, ενώ η έρευνα για την παραγωγή αερίου σύνθεσης έδειξε το χαμηλότερο κέρδος [37].
- Το παραγόμενο στοιχείο με το χαμηλότερο κόστος είναι η μεθανόλη με τιμή 1,08 €/kg και ακολουθεί το αέριο σύνθεσης με τιμή 1,34 €/kg. Αντίθετα, η τιμή πώλησης του μεθανίου φαίνεται να είναι πολύ πιο ακριβή και να υπερβαίνει την τρέχουσα τιμή αγοράς.

Προκειμένου να βελτιστοποιηθούν οικονομικά οι διαδικασίες παραγωγής των παραγόμενων προϊόντων που εξετάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, αναγκαίο είναι να πραγματοποιηθούν κάποιες ενέργειες. Ακολουθούν μερικές προτάσεις βελτίωσης:

Τρεις οικονομικοί παράγοντες καθορίζουν τη στρατηγική λειτουργίας μιας μονάδας PtG ή PtX:

1. Η τιμή της ηλεκτρικής ενέργειας
2. Η τιμή αγοράς του SNG
3. Η τιμή δέσμευσης του CO<sub>2</sub> και η διαθεσιμότητά του

Η διαθεσιμότητα της αποθήκευσης των CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> για τη λειτουργία των υποσυστημάτων, ανεξάρτητα από την ηλεκτρόλυση και τη μεθανοποίηση, έχει επίδραση στον χρόνο παραμονής των λειτουργικών καταστάσεων. Ο χρόνος παραμονής στις καταστάσεις λειτουργίας έχει άμεσο αντίκτυπο στο κόστος παραγωγής του αερίου [46]. Σε περίπτωση που υπάρχει μεγαλύτερος αριθμός ωρών λειτουργίας της μονάδας και το αυξημένο κόστος λειτουργίας και συντήρησης ανά ώρα παραμένει σταθερό, το εργοστάσιο παραγωγής PtG θα εμφανίζει ακόμη πιο άμεση απόδοση.

- Όσον αφορά την περίπτωση για την παραγωγή μεθανόλης, οι εναλλακτικοί διαχωρισμοί των αερίων και ο συνδυασμός ηλιακού θερμοχημικού CO<sub>2</sub> και διάσπασης νερού (αποφυγή μετατόπισης νερού-αερίου και της σχετικής ανακύκλωσης), παρέχουν

σημαντικές και πιθανώς μεγαλύτερες ευκαιρίες για αύξηση της απόδοσης του συστήματος καθώς είναι οι μεγαλύτεροι μοχλοί για τη βελτίωση των οικονομικών στοιχείων της εγκατάστασης. Η αύξηση της απόδοσης CO<sub>2</sub> σε CO ανά πέρασμα (per pass), δηλαδή η αύξηση της συγκέντρωσης του CO (μείωση του συνολικού ρυθμού ροής) για μια δεδομένη απόδοση, θα επηρεάσει εξίσου το μέγεθος και το κόστος λειτουργίας των μονάδων διαχωρισμού.

- Το κόστος εξοπλισμού, το κόστος εργασίας, η διάρκεια ενός δανείου και το κόστος πρώτης ύλης είναι οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά το κόστος παραγωγής των προϊόντων. Συνεπώς όσο μεγαλύτερες είναι οι πιθανότητες στην εύρεση λύσης για τη μείωση των ανωτέρω κοστών τόσο ένα εργοστάσιο μπορεί να καταφέρει να μειώσει το κόστος παραγωγής του.

Ολοκληρώνοντας, αξίζει να σημειωθεί ότι το μέλλον για την παραγωγή ανανεώσιμων καυσίμων μέσω της δέσμευσης, αποθήκευσης και της μετατροπής του CO<sub>2</sub> φαίνεται πολλά υποσχόμενο αν και υπάρχουν πολλές ακόμη ενέργειες που πρέπει να ερευνηθούν και να επιτευχθούν ούτως ώστε να βελτιστοποιηθεί η αποδοτικότητα της παραγωγής.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

---

- [1] Zahnle, Kevin, et al. "Earth's Earliest Atmospheres." *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*, Cold Spring Harbor Laboratory Press, Oct. 2010, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2944365/>
- [2] Holmyard, Eric John (1931). *Makers of Chemistry*. Oxford: Oxford University Press. p. 121.
- [3] Clegg, Brian. "Carbon Dioxide." *Chemistry World*, 27 June 2012, [www.chemistryworld.com/podcasts/carbon-dioxide/3005728.article](http://www.chemistryworld.com/podcasts/carbon-dioxide/3005728.article)
- [4] Ευσταθίου, Κωνσταντίνος, και Θανάσης Βαλαβανίδης. "Η Χημική Ένωση Του Μήνα." *Οι Μέχρι Σήμερα "Ενώσεις Του Μήνα"*, Μάιος 2014, [http://195.134.76.37/chemicals/chem\\_carbondioxide.htm#01](http://195.134.76.37/chemicals/chem_carbondioxide.htm#01)
- [5] "Daily CO<sub>2</sub>." *CO<sub>2</sub>.Earth*, 7 Feb. 2021, <https://www.co2.earth/daily-co2>
- [6] Lindsey, Rebecca. "Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide." *Climate.gov*, 14 Aug. 2020, <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>
- [7] "Biogeochemical cycles" by Robert Bear, David Rintoul, Bruce Snyder, Martha Smith-Caldas, Christopher Herren, and Eva Horne, *Khan Academy*, <http://cnx.org/contents/db89c8f8-a27c-4685-ad2a-19d11a2a7e2e@24.18>
- [8] "Making Carbon Dioxide - Oxygen and Oxides - GCSE Chemistry (Single Science) Revision - Other - BBC Bitesize." *BBC News*, BBC, [www.bbc.co.uk/bitesize/guides/zxgkp39/revision/3](http://www.bbc.co.uk/bitesize/guides/zxgkp39/revision/3)
- [9] Engineering ToolBox, (2008). Carbon Dioxide Concentration - Comfort Levels. [online] Available at [https://www.engineeringtoolbox.com/co2-comfort-level-d\\_1024.html](https://www.engineeringtoolbox.com/co2-comfort-level-d_1024.html)
- [10] Mikhaylov, A.; Moiseev, N.; Aleshin, K.; Burkhardt, T. 2020. Global climate change and greenhouse effect, *Entrepreneurship and Sustainability Issues* 7(4): 2897-2913. [https://doi.org/10.9770/jesi.2020.7.4\(21\)](https://doi.org/10.9770/jesi.2020.7.4(21))
- [11] Center for Sustainable Systems, University of Michigan. 2020. "Greenhouse Gases Factsheet." Pub. No. CSS05-21.
- [12] Κούγκολος Γ. Αθανάσιος, Περιβαλλοντική Μηχανική: Ρύπανση και προστασία Περιβάλλοντος, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ, 2018
- [13] Hoegh-Guldberg, O., D. Jacob, M. Taylor, M. Bindi, S. Brown, I. Camilloni, A. Diedhiou, R. Djalante, K.L. Ebi, F. Engelbrecht, J. Guiot, Y. Hijikata, S. Mehrotra, A. Payne, S.I. Seneviratne, A. Thomas, R. Warren, and G. Zhou, 2018: Impacts of 1.5°C Global Warming on Natural and Human Systems. In: *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O.

- Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, and T. Waterfield (eds.)). In Press.
- [14] IPCC, 2005: IPCC Special Report on *Carbon Dioxide Capture and Storage*. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.
- [15] Holly M. Krutka, Sharon Sjostrom, C. Jean Bustard, Mike Durham, Ken Baldrey, Robin Stewart. *Summary of Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Technologies for Existing Coal-Fired Power Plants* .
- [16] Dr. Alexis Michael Bazzanella, Dr. Florian Ausfelder, DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. “*Low Carbon Energy and Feedstock for the European Chemical Industry.*” June 2017, ISBN: 978-3-89746-196-2
- [17] Sari Alsayegh, J.R. Johnson, Burkhard Ohs, Matthias Wessling, *Methanol production via direct carbon dioxide hydrogenation using hydrogen from photocatalytic water splitting: Process development and techno-economic analysis*, Journal of Cleaner Production, 2019, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.132>
- [18] Borisut P and Nuchitprasittichai A (2019) *Methanol Production via CO<sub>2</sub> Hydrogenation: Sensitivity Analysis and Simulation—Based Optimization*. Front. Energy Res. 7:81. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00081>
- [19] Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "Methane". *Encyclopedia Britannica*, 29 May. 2020, <https://www.britannica.com/science/methane> . Accessed 28 April 2021
- [20] Xiong Su, Jinghua Xu, Binglian Liang, Hongmin Duan, Baolin Hou, Yanqiang Huang, *Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies*, Journal of Energy Chemistry, 2016, ISSN 2095-4956, <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.03.009>
- [21] Mebrahtu, C., Krebs, F., Abate, S., Perathoner, S., Centi, G., & Palkovits, R. (2019). *CO<sub>2</sub> Methanation: Principles and Challenges*. Horizons in Sustainable Industrial Chemistry and Catalysis, 85–103. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64127-4.00005-7>
- [22] Jordi Guiler, Joan Ramon Morante, Teresa Andreu, *Economic viability of SNG production from power and CO<sub>2</sub>*, Energy Conversion and Management, 2018, ISSN 0196-8904, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.037>.
- [23] Syngas - High Energy Pyrolysis Gas for Power Applications, <http://www.biogreen-energy.com/syngas/> Accessed 3 May 2021
- [24] Capodaglio, A. G., & Bolognesi, S. (2019). *Ecofuel feedstocks and their prospects. Advances in Eco-Fuels for a Sustainable Environment*, 15– 51. <https://doi.org/10.21601/ejosdr/10812>
- [25] Messias, Sofia, et al. “*Electrochemical Production of Syngas from CO<sub>2</sub> at Pressures up to 30 Bar in Electrolytes Containing Ionic Liquid.*” Reaction Chemistry & Engineering, vol. 4, no. 11, 2019, pp. 1982–1990., doi:10.1039/c9re00271e.

- [26] Dandan Wang, Sheng Li, Lin Gao, *SNG production with CO<sub>2</sub> capture based on coal-steam gasification and one-step methanation*, 2019, ISSN 1876-6102, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.290>.
- [27] O.S. Buchholz, A.G.J. van der Ham, R. Veneman, D.W.F. Brilman, S.R.A. Kersten, *Power-to-Gas: Storing Surplus Electrical Energy. A Design Study*, Energy Procedia, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.836>
- [28] Warren D. Seider, *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Design*, 2010
- [29] Dimitris Ipsakis, Georgios Varvoutis, Athanasios Lampropoulos, Spiros Papaefthimiou, George E. Marnellos, Michalis Konsolakis, *Techno-economic assessment of industrially-captured CO<sub>2</sub> upgrade to synthetic natural gas by means of renewable hydrogen*, Renewable Energy, 2021, ISSN 0960-1481, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.07.109>
- [30] Hank, C., Gelpke, S., Schnabl, A., White, R. J., Full, J., Wiebe, N., Hebling, C. (2018). *Economics & carbon dioxide avoidance cost of methanol production based on renewable hydrogen and recycled carbon dioxide – power-to-methanol*. Sustainable Energy & Fuels, 2(6), 1244–1261. doi:10.1039/c8se00032h
- [31] Wiesberg, I. L., Medeiros, J. L., Alves, R. M. B., Coutinho, P. L. A., and Araújo, O. Q. F. (2016). *Carbon dioxide management by chemical conversion to methanol: Hydrogenation and Bi – reforming*. Energy Convers. Manage. 125, 320–335. doi: 10.1016/j.enconman.2016.04.041
- [32] Fernando, Jason. “Net Present Value (NPV).”, Investopedia, 29 Aug. 2021, <https://www.investopedia.com/terms/n/npv.asp>
- [33] Kim, Jiyong & Henao, Carlos & Johnson, Terry & Dedrick, Daniel & Miller, James & Stechel, Ellen & Maravelias, Christos. (2011). *Methanol production from CO<sub>2</sub> using solar-thermal energy: Process development and techno-economic analysis*. Energy & Environmental Science. <https://doi.org/10.1039/C1EE01311D>
- [34] Mar Pérez-Fortes, Jan C. Schöneberger, Aikaterini Boulamanti, Evangelos Tzimas, *Methanol synthesis using captured CO<sub>2</sub> as raw material: Techno-economic and environmental assessment*, Applied Energy, 2016, ISSN 0306-2619, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.067>
- [35] Kang Cheng, Jincan Kang, David L. King, Vijayanand Subramanian, Cheng Zhou, Qinghong Zhang, Ye Wang, *Chapter Three - Advances in Catalysis for Syngas Conversion to Hydrocarbons*, Editor(s): Chunshan Song, Advances in Catalysis, Academic Press, 2017, <https://doi.org/10.1016/bs.acat.2017.09.003>
- [36] “Συνθετικό Αέριο: Αέριο Σύνθεσης: Πτωχό Αέριο.” Clarke Energy, 15 Oct. 2020, <https://www.clarke-energy.com/el/applications/synthesis-gas-syngas/>
- [37] Kim, Hakkwan, et al. “Economic Analysis and Assessment of Syngas Production Using a Modeling Approach.” (Journal Article) | OSTI.GOV, 10 Aug. 2011, <https://www.osti.gov/servlets/purl/1079601>

- [38] Fu, Q., Mabilat, C., Zahid, M., Brisse, A., & Gautier, L. (2010). *Syngas production via high-temperature steam/CO<sub>2</sub> co-electrolysis: an economic assessment*. Energy & Environmental Science, 3(10), 1382. <https://doi.org/10.1039/C0EE00092B>
- [39] Wei, L., et al. “*Evaluation of Micro-Scale Syngas Production Costs through Modeling*.” *Evaluation of Micro-Scale Syngas Production Costs through Modeling*, 2009, <http://dx.doi.org/10.13031/2013.29116>
- [40] “*Methane Prices around the World*, 20-Dec-2021.” GlobalPetrolPrices.com, [https://www.globalpetrolprices.com/methane\\_prices/](https://www.globalpetrolprices.com/methane_prices/).
- [41] Wouter Schakel, Gabriel Oreggioni, Bhawna Singh, Anders Strømman, Andrea Ramírez, *Assessing the techno-environmental performance of CO<sub>2</sub> utilization via dry reforming of methane for the production of dimethyl ether*, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.06.005>.
- [42] Remi Chauvy, Lionel Dubois, Diane Thomas, Guy De Weireld, *Environmental impacts of the production of synthetic natural gas from industrial carbon dioxide*, Sustainable Production and Consumption, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.spc.2021.12.004>.
- [43] Ningshengjie Gao, Carlos Quiroz-Arita, Luis A. Diaz, Tedd E. Lister, *Intensified co-electrolysis process for syngas production from captured CO<sub>2</sub>*, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101365>.
- [44] “*Why Is Methane so Important?*” , Global Methane Initiative (GMI), <https://www.globalmethane.org/methane/index.aspx>.
- [45] “*The Many Uses of Methanol from Clothing to Fuel: Products and Technology Highlights: Innovation*.” Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., <https://www.mgc.co.jp/eng/rd/technology/methanol.html>.
- [46] Jachin Gorre, Felix Ortloff, Charlotte van Leeuwen, *Production costs for synthetic methane in 2030 and 2050 of an optimized Power-to-Gas plant with intermediate hydrogen storage*, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113594>.