

Energiatehnoloogia instituut

**DIMETÜÜLKARBONAADI TOOTMINE
SÜSIHAPPEGAASIST JA METANOLIST**

**DIMETHYL CARBONATE PRODUCTION FROM CARBON
DIOXIDE AND METHANOL**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Kristo Tarkmeel

Üliõpilaskood: 224590EACB

Oliver Järvik, kaasprofessor,

Juhendaja: tenuuris

Tallinn 2024

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“31” mai 2024

Autor: Kristo Tarkmeel

Töö vastab bakalaureusetöö esitatud nõuetele

“31” mai 2024

Juhendaja: Oliver Järvik

Kaitsmisele lubatud

“20” mai 2024

Kaitsmiskomisjoni esimees: Oliver Järvik

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Kristo Tarkmeel

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Dimetüülkarbonaadi tootmine süsihappegaasist ja metanoolist,

mille juhendaja on Oliver Järvik

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

“31” mai 2024

¹ *Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingulise tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.*

Energiatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Kristo Tarkmeel, 224590EACB

Õppekava, peeriala: Keskkonna-, energia- ja keemiatehnoloogia

Juhendaja(d): kaasprofessor tenuuris, Oliver Järvik, 6203909

Lõputöö teema:

Dimetüülkarbonaadi tootmine süsihappegaasist ja metanoolist

Dimethyl Carbonate Production from Carbon Dioxide and Methanol

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Kajastada kirjandusallikate abil CO₂ -e kasutamise tööstuslikke võimalusi
2. Tuua välja kirjandusallikate abil DMK väljatöötatud tootmisvõimalusi.
3. Kirjeldada DMK otsest tootmist CO₂-st ja metanoolist (protsessi parameetrid, kasutatavad katalüsaatorid).
4. Hinnata kirjandusest otsitud mudeli põhjal DMK tootmise maksumust.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Allikate kogumine ja töö põhiosa kirjutamine	01-02.2024
2.	Metanoolist ja CO ₂ -st dimetüülkarbonaadi otsese sünteesi kirjeldamine	03-04.2024
3.	Mudeli arvutuste tegemine	04-05.2024

Töö keel: eesti keel

Lõputöö esitamise tähtaeg: "31" mai 2024a

Üliõpilane: Kristo Tarkmeel "31" mai 2024a

/allkirjastatud digitaalselt/

Juhendaja: Oliver Järvik "31" mai 2024a

/allkirjastatud digitaalselt/

Programmijuht: Oliver Järvik "31" mai 2024a

/allkirjastatud digitaalselt/

SISUKORD

EESSÕNA.....	8
LÜHENDITE LOETELU.....	9
SISSEJUHATUS.....	11
1. TÖÖSTUSLIKUD CO ₂ -E KASUTAMISE VÕIMALUSED.....	12
1.1 CO ₂ -e kasutamise üldised aspektid.....	12
1.2 CO ₂ -e kasutamise termodünaamilised aspektid.....	15
1.3 Metanooli tootmine CO ₂ -st.....	17
1.3.1 Metanooli tööstuslik tootmine CO ₂ -st ja H ₂ -st.....	19
1.4 Uurea tootmine CO ₂ -st.....	20
1.4.1 Uurea tööstusliku tootmise protsess.....	20
1.5 Salitsüülhappe tootmine CO ₂ -st.....	21
1.6 Polükarbonaatide tootmine CO ₂ -st.....	22
1.6.1 Polükarbonaadi tootmine Asahi Kasei protsessiga.....	23
1.7 Metaani süntees CO ₂ -st.....	24
1.7.1 Tropsoe Recycle Energy-efficient Methanation Process (TREMPE)....	25
2. ROHEVESINIKU TOOTMINE.....	27
3. DIMETÜÜLKARBONAADI VÕIMALIKUD TOOTMISMEETODID.....	29
3.1 Dimetüülkarbonaadi füüsikalised omadused.....	29
3.2 Dimetüülkarbonaadi keemilised omadused ja kasutusvaldkonnad.....	30
3.3 Fosgeenimine.....	30
3.4 Ümberesterdamise protsess etüleenkarbonaadiga.....	30
3.5 Metanooliga oksüdatiivne karbonüülimine.....	31
3.6 Uureaga ümberesterdamise protsess.....	32
3.7 Dimetüülkarbonaadi tööstuslik tootmine etüleenkarbonaadiga esterdamise kaudu.....	32
3.8 Dimetüülkarbonaadi eelnevalt kirjeldatud tootmismeetodite omavaheline võrdlus.....	33
4. DIMETÜÜLKARBONAADI TOOTMINE CO ₂ -ST JA METANOOLIST.....	34
4.1 Dimetüülkarbonaadi tootmise üldised aspektid.....	34
4.2 Katalüsaatorid ja protsessi parameetrid dimetüülkarbonaadi sünteesi puhul.....	35
4.3 Dimetüülkarbonaadi tehnoloogilised tootmisskeemid.....	36

4.3.1 RDSRT mudeli lühikirjeldus.....	36
4.3.2 CSTR mudeli lühikirjeldus.....	37
4.3.3 Membraanreaktori mudeli lühikirjeldus.....	38
5. VAADELDUD SKEEMIDE RAKENDAMINE ÜHE CO ₂ -E ALLIKA NÄITEL.....	40
5.1 Arvutuste sisendparameetrite leidmine.....	40
5.1.1 Kütusekulu arvutus.....	40
5.1.2 Tekkiva CO ₂ -e ning metanooli materjalibilansi arvutus.....	41
5.1.3 Metanooli tootmiseks vajaminevate ainete materjalikulu ning energiatarvete arvutus.....	42
5.1.4 Reaktorite voogude arvutused.....	43
5.1.5 Süsteemi voogude arvutused.....	46
5.2 Energiatarbimise arvutused.....	48
5.2.1 Reaktsiooni käigus tekkiva energia arvutus.....	51
5.3 Hinnaarvutus.....	52
5.3.1 Süsteemi sisenevate voogude hinnaarvutus.....	52
5.3.2 Energiakulu.....	53
5.3.3 Kogu tootmishind.....	53
5.4 Järeldused.....	54
5.4.1 RDSRT, CSTR ja membraani omavaheline võrdlus.....	54
5.4.2 Kahe erineva DMK tootmisprotsessi omavaheline võrdlus.....	55
KOKKUVÕTE.....	56
SUMMARY.....	57
KASUTATUD ALLIKAD.....	58
LISAD.....	64

EESSÕNA

Selle bakalaureusetöö andis autorile keskkonna-, energia, ja keemiatehnoloogia programmi juhti ja töö juhendaja Oliver Järvik. Töö koostamisel kasutati kirjandusallikate otsimisel põhiliselt Google Scholarit, Sciencedirecti ja Researchgat'i. Mudelite modelleerimised teostati avatud lähtekoodiga CAPE-OPEN-ühilduva keemiliste protsesside simulaatori (DWSIM) abil. Autor soovib tänada oma juhendajat.

Märksõnad: CO₂ kasutamine, DMK tootmine, DMK sünteesi modelleerimine, bakalaureusetöö

LÜHENDITE LOETELU

DWSIM - CAPE-OPEN-ühilduva keemiliste protsesside simulaator

CO₂ – süsinikdioksiid ja süsihappegaas, 124-38-9

DMK, DMC – dimetüülkarbonaat, 616-38-6

MeOH, CH₃OH – metanool, 67-56-1

H₂O – divesinikoksiid ja vesi, 7732-18-5

2-TP – 2-tsüanopüridiin, 100-70-9

2-PA – 2-pikolinamiid, 1452-77-3

ZrO₂ – tsirkooniumdioksiid, 53801-45-9

CeO₂ – tseeriumdioksiid, 1306-38-3

K₂CO₃ - kaaliumkarbonaat, 584-08-7

SBA-15 - mesoporne suure pindalaga ränidioksiidist materjal

EO – etüleenoksiid, 75-21-8

EK – etüleenkarbonaat, 96-49-1

TiO₂- titaandioksiid, 13463-67-7

Fe₂O₃ – raud(III)oksiid, 1309-37-1

CuSoPm - Cu₂S-ga seotud sulfoonitunud orgaanilised polümeerid

RDSRT – reaktsioonidestillatsioon kõrvalreaktoriga koos täieliku dehüdreerimisega

CSTR – pidev segureaktor

CCS – süsiniku püüdmine ja ladustamine

TREMP - Tropsoe Recycle Energy-efficient Methanation Process

TVT – tehnoloogia valmidustase

Ac-Fe(NO₃)₃ – aktiinium-raud(III)nitraat, 7440-34-8 (Ac) ja 7782-63-0 (Fe(NO₃)₃)

Ac-Cu(NO₃)₂ – aktiinium-vask(II)nitraat, 7440-34-8 (Ac) ja 10031-43-3 (Cu(NO₃)₂)

CH₃OK – kaaliummetanolaat, 865-33-8

DMP - Dess-Martin perjodinaan, 87413-09-0

CO – süsinikmonooksiid, 630-08-0

H₂ – vesinik, 1333-74-0

HCl – vesinikkloriidhape, 7647-01-0

CH₄ – metaan, 74-82-8

DFK – difenüülkarbonaat, 102-09-0

PK – polükarbonaat, 25037-45-0

MIBK – metüülisobutüülketoon, 108-10-1

SISSEJUHATUS

Lõputöö autori pikaajalise huvi tõttu süsinikdioksiidi (CO₂) temaatika vastu ja erinevate allikate uurimine viis mõtteni keskenduda lõputöös CO₂-e tööstuslikule kasutamisele ja erinevate kemikaalide tootmisele CO₂-st. Selle töö teema on aktuaalne, sest fossiilkütuste massilise kasutamise tulemusena on atmosfääri paiskunud juba 1,5 Tt [1] CO₂-te ajavahemikus 1751 kuni 2017. Probleemi lahenduseks otsivad teadlased lahendusi CO₂-e kasuliku rakendamise kohta. Peamiseks põhjuseks, miks ei saa ära hoida suures ulatuses CO₂-e heitmeid, on asjaolu, et kogu tänapäevane majandus on väga tihedalt seotud süsinikuga läbi energeetika ja muude valdkondade. Üleminek süsinikuvabale majandusele on keeruline, kuid hädavajalik protsess. Innovatsioon, teadusuuringud ja tehnoloogilised lahendused on võtmetegurid, mis aitavad leida tasakaalu majanduskasvu ja keskkonnahoidlikkuse vahel.

Üks variant CO₂-e kasutusele võtuks on dimetüülkarbonaadi (DMK) tootmine. DMK-d kasutatakse akudes elektrolüüdina ja pliivabas bensiinis. DMK-st saab toota vaike, liime, taimekaitsevahendeid, värvaineid, insektitsiide, ravimeid, toidulisandeid ja antioksidantide. Hetkel toodetakse enamik DMK-ti etüleenoksiidist ümberestendamise teel. CO₂-st ja metanoolist DMK otsetootmise võimaldamiseks tegeletakse laborikatsetustega ning püütakse leida uusi katalüsaatoreid.

Sellest tulenevalt on käesoleva bakalaureusetöö peamiseks eesmärgiks uurida DMK tootmise üldisi aspekte, keskendudes CO₂-st ja metanoolist DMK otsetootmisele, sh katalüsaatoritele ja reaktsioonitingimustele. Lisaks, leida kirjanduses välja pakutud DMK tootmisskeeme ning nende allikatele tuginedes hinnata ühe CO₂-e allika näitel DMK otsetootmise teostatavust ja maksumust.

1. TÖÖSTUSLIKUD CO₂-E KASUTAMISE VÕIMALUSED

1.1 CO₂-e kasutamise üldised aspektid

2015. aastal sõlmiti Pariisis 195 riigi vahel õiguslikult siduv kokkulepe, mille eesmärgiks on hoida planeedi keskmist temperatuuri tõusu alla 2 °C võrreldes tööstusajastu eelse ajaga [2]. Selle kokkulepe põhiülesandeks on kasvuhoonegaaside heitkoguste vähendamine. Ülemaailmsete kasvuhoonegaaside vähendamise eesmärkide saavutamiseks tuleb mõista, kuidas ja millised kasvuhoonegaasid satuvad atmosfääri ja kuidas need mõjutavad kliimat.

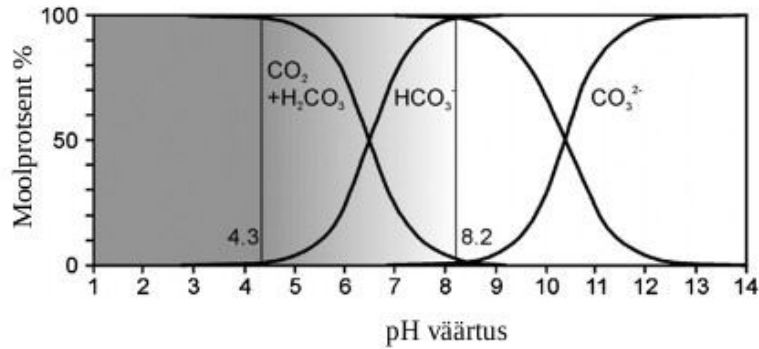
Kasvuhoonegaasid (KHG) on gaasid, mis põhjustavad kasvuhooneefekti ja on peamiseks süüdlaseks kliimasoojenemises. KHG-deks on CO₂, veeaur (H₂O), metaan (CH₄), diämmastikoksiid (N₂O) ja freoonid. Kõigist kasvuhoonegaasidest on CO₂ peamine probleem, sest CO₂-e emissioonid on kõige suuremad.

Kasvuhooneefekt toimemehhanism on järgmine: päikesekiirgus jõuab maapinnale, millest osa neeldub maapinna sisse ja osa peegeldub tagasi Maa atmosfääri. Kasvuhoonegaasid neelavad osa maapinnalt tagasipeegeldunud soojuse endasse, mis aitab kaasa atmosfääri soojendamisele. See nähtus on üks põhjustest, miks me planeedil eksisteerib elu. [3]

Selleks, et mõista CO₂-e atmosfääri sattumise mehhanisme, tuleb mõista süsinikuringi. Süsinikuring kirjeldab CO₂-te atmosfäärist siduvaid protsesse ja emiteerivaid protsesse. CO₂-te siduvateks on fotosüntees ja mineraliseerumine. Fotosüntees toimub taimetes päikesekiirguse toimetel, kus CO₂ reageerib veega moodustades glükoosi.

Mineraliseerumine algab CO₂-e lahustumisega vees, kus CO₂ võib esineda erinevate mineraalse süsiniku vormidena sõltuvalt sellest, milline on vee pH (vt. joonis 1.1). Samal ajal reageerivad vees leiduvad mineraalid karbonaatidega, moodustades stabiilseid karbonaate nagu kaltsiumkarbonaat (CaCO₃), magneesiumkarbonaat (MgCO₃) ja raudkarbonaat (FeCO₃). [4]

CO₂-e tasakaaluline kontsentratsioon vees sõltub pH-st (vt. jooniselt 1.1) [5]. Joonisel 1.1 heledama värviga ala tähistab madalamat CO₂-e kontsentratsiooni. Kui pH väärtus on alla 4,3 esineb CO₂ vees valdavalt lahustunud kujul. PH väärtuse vahemikus 4,3 kuni 8,2 on näha CO₂-e kontsentratsiooni langust ja vesinikkarbonaatide (HCO₃⁻) kontsentratsiooni suurenemist. Vahemikus 7 kuni 10 domineerivad põhiliselt HCO₃⁻ ioonid. PH väärtuse tõusmisel üle 10 muutuvad valdavaks karbonaatioonide (CO₃²⁻) sisaldus vees.

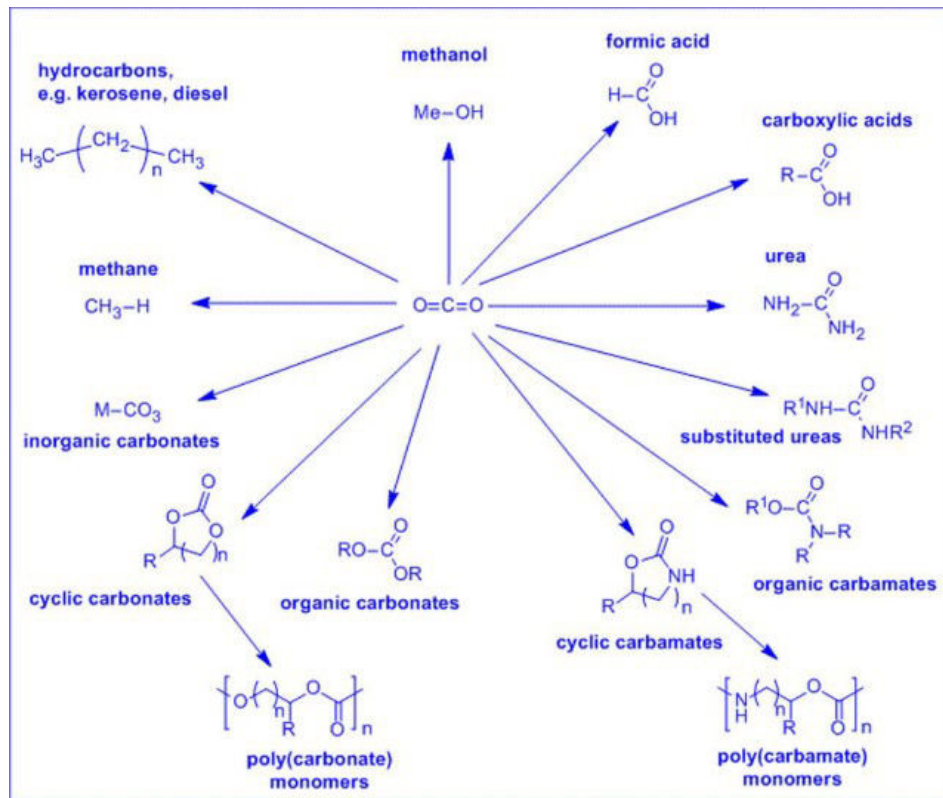


Joonis 1.1 Mineraalse süsiniku sisalduse sõltuvus vee pH-st [5]

CO_2 -te atmosfääri emiteerub põlemisel ja ainevahetuse tagajärjel. Just peamiselt fossiilkütuste ulatuslikku põletamise tagajärjel 2021. aastal sattus atmosfääri 33,5 Gt [6] CO_2 -te.

Energeetikast tuleb umbes 14,6 Gt CO_2 -te aastas [6], mille heitmeid saab vähendada taastuvenergiatehnoloogiate kasutuselevõtu suurendamisega. Samas isegi energia täielikust dekarboniseerimisest pole piisavalt kasu, sest suur osa heitmetest tekib tööstuses, kus tekkis 2021. aastal 6,3 Gt CO_2 -e heitmeid [6]. Tööstuses tekkivaid heitmeid saab püüda süsinikdioksiidi kogumise ja säilitamise (CCS) tehnoloogia abil, mis on kindlasti tulevikus oluline vahend CO_2 -e heitmete vähendamiseks. Rahvusvahelise Energiaagentuuri (IEA) väitel on vaja ära hoida 2035. aastaks CCS tehnoloogia abil 2,1 Gt CO_2 -e heidet aastas [7]. Püütud CO_2 -e kasutamise tulemusena keemiatööstuse toorainena saab vältida igal aastal miljonite tonnide CO_2 -e heitkoguseid. Seetõttu on viimasel ajal suurenenud huvi CO_2 kasutamise teostatavuse vastu ja on kirjutatud palju teadusartikleid teemal, kuidas CO_2 on kasutatud erinevate keemiatoodete lähteainena.

Praegu väike osa tööstusest kasutab tootmises lähteainena CO_2 -te, et toota keemilisi ühendeid. Näiteks 2019. aastal võeti CO_2 -te kasutusele umbes 230 Mt, millest 130 Mt CO_2 -te läks urea tootmisele [8]. Nendest andmetest tuleneb, et CO_2 keemiatööstuse tooraine CO_2 -e kasutuselevõtu potentsiaal on väga suur, kuna tegelikult saaks toota paljusid kemikaale CO_2 -st. (vt. jooniselt 1.2). [9]



Joonis 1.2 Erinevad võimalikud ained, mis on toodetud CO₂-st [9]

Tabelis 1.1 kajastatakse kõige suurema toodanguga orgaanilisi aineid, mis on toodetud CO₂-st

Tabel 1.1 Erinevate orgaaniliste ainete tootmishulgad CO₂-st (Mt - miljonit tonni) [8]

Kemikaal	Toodang aastas (Mt)
Uurea	150
Metanool	4
Polükarbonaadid	0,6
Salitsüülhape	0,17

Eelnevalt juba sai mainitud, et CO₂ maailma aastased emissioonid on 33 Gt, aga teoreetiliselt ainult 22,5 Gt saaks võtta kasutusele heitme spetsiifika tõttu [6]. Transpordi- ja põllumajandussektoriga seotud heitmeid on raske kasutusele võtta. Nendest andmetest tuleneb, et CO₂ keemiatööstuse tooraine CO₂-e kasutuselevõtu potentsiaal on väga suur.

Üks variant ka kütuste tootmiseks on kasutada püütud CO₂-te, mida tulevikus saab kasutada *power-to-gas* tehnoloogias. Seda tehnoloogiat kasutades on võimalik liigse tuule-, ja päikeseenergia abil toota vesinikku (H₂) elektrolüüsi abil ja koos CO₂-ga toota sünteetilist CH₄. See omakorda vähendab sõltuvust naftast, maagaasist ja

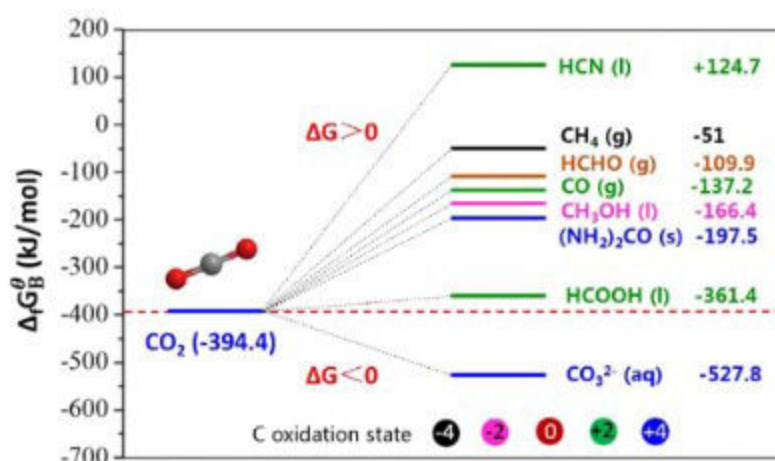
kivisöest. Eriti saab siis kokku hoida CO₂-e transpordi- ja ladustamiskulude pealt, kui kasutuskoht asub heiteallikale lähedal. [7]

1.2 CO₂-e kasutamise termodünaamilised aspektid

CO₂-e rakendamisel keemiatööstuse toorainena on aga mitmeid takistusi. Esiteks on CO₂-l suur aktiveerimisenergia, mille põhjuseks on süsiniku kõrgeim oksüdatsiooniaste, mis muudab CO₂-e kasutuselevõtu termodünaamiliselt keeruliseks. Selleks, et ületada termodünaamilisi piiranguid tuleb kasutada lisaenergiat temperatuuri ja rõhu näol. Tavaliselt tuleb rakendada ka sobivaid katalüsaatoreid. Looduses neid piiranguid CO₂ ületab päikeselt saadud lisaenergia abil.

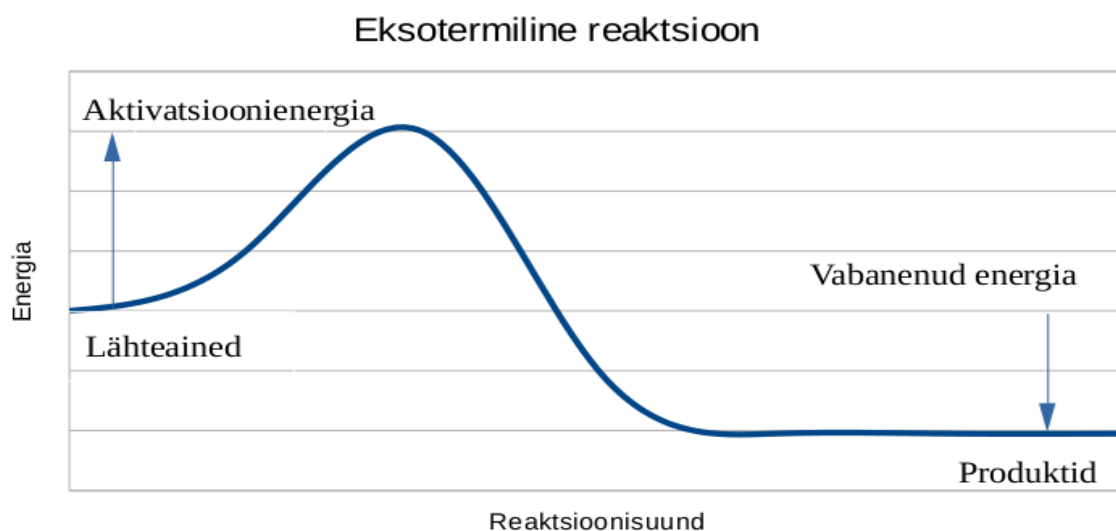
Lisaks üks piirangutest on ka suur süsiniku ja hapniku sideme energia. Süsiniku ja hapniku vahelise kaksiksideme energia on 750 kJ/mol. Võrdluseks süsiniku ja süsiniku vaheline üksiksideme energia on 336 kJ/mol, süsiniku ja hapniku vaheline üksiksideme energia on 327 kJ/mol ning süsiniku ja vesiniku vaheline üksiksideme energia on 411 kJ/mol. [10]

Peale selle peab jälgima Gibbsi vabaenergiat. Positiivse tulemuse juures pole reaktsioon iseeneslik (endergooniline reaktsioon). Negatiivse tulemuse saamisel on reaktsioon iseeneslik (eksergooniline reaktsioon). Jooniselt 1.3 [11] on näha, et Gibbsi vabaenergia on negatiivne ainult CO₂-st karbonaatide moodustumisel. Kõigi ülejäänute orgaaniliste ainete tekkimisel on Gibbsi vabaenergia positiivne. Sellelt jooniselt võib järeldada, et CO₂-st orgaaniliste ainete süntees pole iseeneslik, kuna saaduste Gibbsi vabaenergia väärtus on kõrgem kui CO₂-e oma.



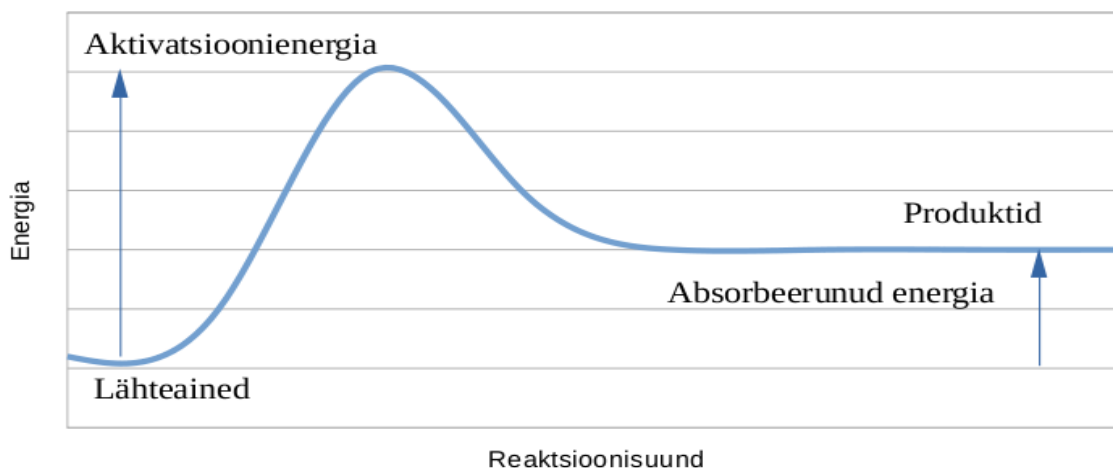
Joonis 1.3 Gibbsi vabaenergia erinevate ainete tekkimisel [11]

Veel termodünaamiliselt on tähtis teada, kas keemiline reaktsioon on ekso- või endotermiline (vt. jooniselt 1.4 ja 1.5). Eksotermilise reaktsiooni käigus eraldub energia ja endotermilise reaktsiooni käigus neeldub energia.



Joonis 1.4 Eksotermiline reaktsioon termodünaamilisest aspektist.

Endotermiline reaktsioon



Joonis 1.5 Endotermiline reaktsioon termodünaamilisest aspektist.

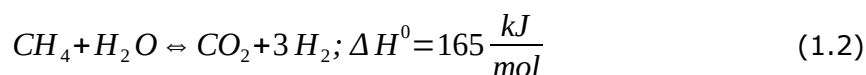
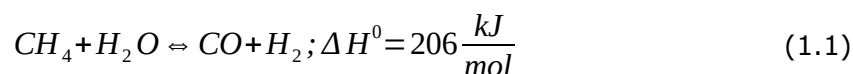
Kokkuvõtteks uute ainete sünteesiks CO_2 -st on vaja katalüsaatoreid, sest nad vähendavad aktivatsioonienergiat ja seega suurendavad reaktsioonikiirust.

1.3 Metanooli tootmine CO_2 -st

Üks võimalus CO_2 -e heitmete vähendamiseks on toota metanooli (MeOH), mille aastane nõudlus on 110 miljonit tonni [12] ning MeOH-d on vaja paljudes valdkondades. MeOH on üks levinumaid lahusteid ja seetõttu teda kasutatakse palju tööstuses erinevate kemikaalide tootmisel nagu formaldehüüd, äädikhape ja metüültert-butüüleeter ning metanool võib olla ka suurepärase lisand kütusele. Seepärast on metanooli kasutamine kasulik nii majanduslikus mõttes kui ka keskkonnasäästlikkuse seisukohalt. CO_2 -e kasutuselevõttu takistavad termodünaamilised piirangud, mistõttu MeOH sünteesil kasutatakse metallipõhiseid katalüsaatoreid, mis parandavad reaktsioonikulgu. Enamlevinud katalüsaator, mida kasutatakse CO_2 -st metanooli tootmiseks, on vaseoksiidi (CuO)/ tsinkoksiidi (ZnO)/ alumiiniumkarbonaadi (Al_2CO_3) katalüsaator. [12]

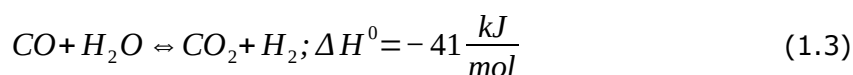
Hetkel toodetakse tööstuslikult enamuse metanooli maagaasist läbi süngaasi. See protsess sisaldab kahte etappi:

1. Metaani, mis on saadud maagast, reformimist auruga vastavalt reaktsioonidele (vt. võrranditelt 1.1 ja 1.2) [12]:

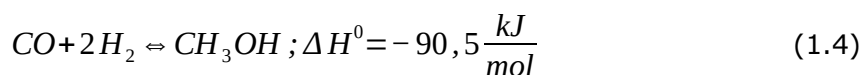


Reaktsioon nõuab kõrget temperatuuri 1173 K ja rõhkusid 1,6-3,0 MPa. CO₂-e võib ka toota vee-gaasi nihkereaktsiooni kaudu. Vee-gaasi nihkereaktsioon reaktsioon on eksotermiline reaktsioon, kus süsinikmonooksiidist (CO) ja aurust (H₂O) moodustub süsinikdioksiid ning vesinik. [12]

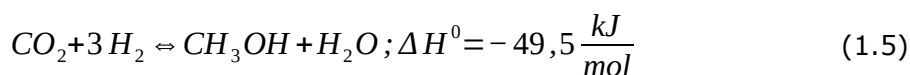
Võrrandil 1.3 on näidatud keemiline reaktsioonivõrrand vee-gaasi nihkereaktsioon kohta [12]:



2. Metanooli tootmine süngaasist toimub järgmise reaktsiooni järgi (vt. võrrandilt 1.4) [12]:



Metanooli on võimalik toota ka CO₂-st ja H₂-st (vt. võrrandilt 1.5) [12]:



Viimane reaktsioonietapp viiakse läbi temperatuuril 250-300 °C 5-10 MPa katalüsaatori CuO/ZnO/Al₂O₃ juuresolekul.

Kokkuvõttes võib öelda, et tänu katalüsaatori tehnoloogia arengule on muutunud metanooli tootmine CO₂-st aina enam kättesaadavaks, mistõttu on juba jõutud ka suuremahulise tootmiseni. Võrranditelt 1.4 ja 1.5 on näha, et süngaasist toota metanooli on termodünaamiliselt soodsam. Seda on ka näha MeOH saagiste pealt 200 °C juures, kus CO₂-te lähteainena kasutades on saagis 40% ja CO-d kasutades 80% [13]. Lisaks tuleb arvestada ka moolsuhtega. Kõige soodsam H₂/CO₂ moolsuhe on 3. 250 °C juures ja rõhul 5 MPa on CO₂ konversioon 27% ja metanooli selektiivsus 68%. [14]

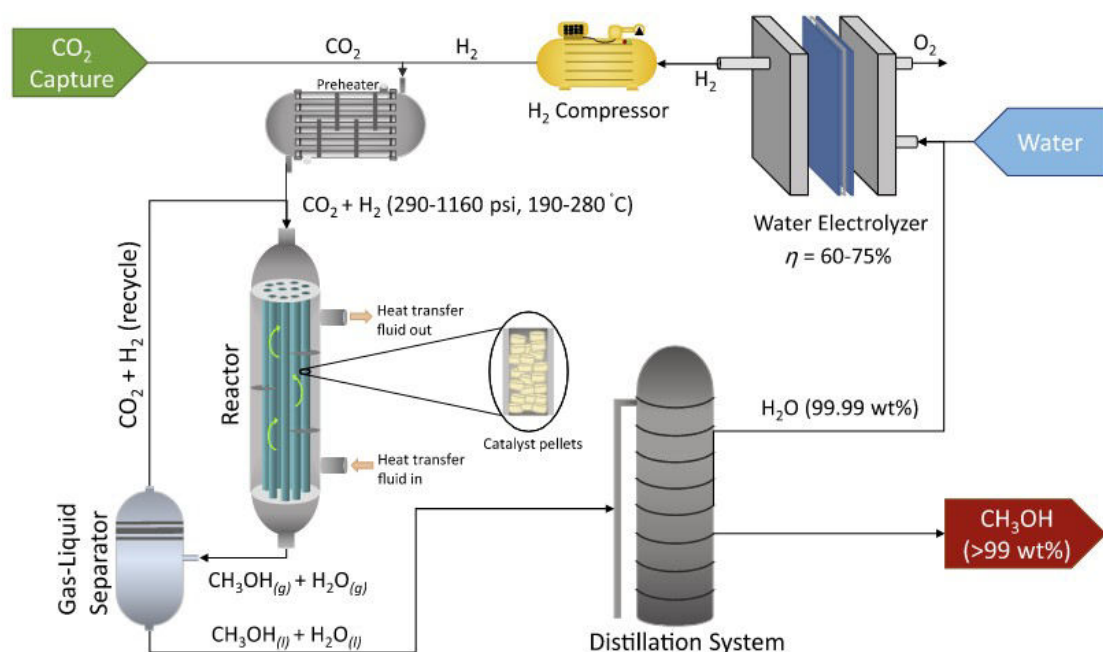
1.3.1 Metanooli tööstuslik tootmine CO₂-st ja H₂-st

Joonisel 1.6 on näidatud tööstuslik katalüütiline MeOH CO₂-st hüdrogeenimise skeem. Reaktor on täidetud granuleeritud CuO/ZnO/Al₂O₃ katalüsaatoriga, mis tagab, et katalüsaator ei hakkas liikuma ega ei muutuks pulbriks. Pärast reaktsiooni toimumist eraldatakse omavahel gaasi-vedeliku separaatoris vedelik ja gaasisegu (CO₂ ja H₂). Gaasisegu retsirkuleeritakse läbi soojusvaheti tagasi reaktorisse. Vedelikusegu juhitakse destillatsioonikolonni, kus eraldatakse omavahel metanool ja vesi. Destilleerimisest saadud vesi juhitakse tagasi elektrolüüserisse, et minimeerida protsessi veekasutust. CO₂ hüdrogeenimise ja vee elektrolüüsimise, mis on vajalikud metanooli tootmiseks, energiakasutus jääb vahemikku 9,9–12,4 kWh/kg MeOH kohta. [15]

Selleks, et toota 1000 kg MeOH-d tuleb kasutada 1400 kg CO₂-te, 200 kg vesinikku ja 1700 kg vett. [16]

2012. aastal ehitati esimene metanoolitehas „The George Olah Plant“ Islandil, kus toodetakse kinnipüütud CO₂-st ja rohevesinikust e-kütusena metanooli. Aastas toodetakse selles tehases 4000 t metanooli ja seotakse 5500 t CO₂-te. [17]

2022. aasta oktoobris käivitati samuti üks metanooli tootev tehas Hiinas Anyangi linnas, kus kasutatakse Islandi metanoolitehasega sama tehnoloogiat ning toodetakse 110000 t MeOH-d aastas. Tehas seob 160000 t CO₂-te aastas. [18]

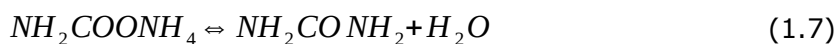
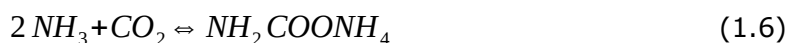


Joonis 1.6 Metanooli tootmisskeem CO₂-st ja vesinikust [15]

1.4 Uurea tootmine CO₂-st

Uurea (NH₂CONH₂) ehk karbamiid on orgaanilises koostises oluline bioaktiivne orgaaniline aine keemias ja leidub tihti looduslikes toodetes, pestitsiidides ja ravimites. Eelmise sajandi 60-ndatel töötati välja meetod, mis kasutab CO₂-st uurea tootmisel fosgeeni, isotsüanaati ja süsinikmonooksiidi. Need ained on keskkonnale ja inimesele ohtlikud, mistõttu tänapäeval toodetakse ureat CO₂-st ja ammoniaagist (NH₃). Seda protsessi nimetatakse Bosch-Meiseri protsessiks, mis töötati välja 1922. aastal. [19]

Enne uurea tootmist on vaja eelnevalt toota süngaasist CO₂-te ja lisaks toota piisavas koguses ammoniaaki. Reaktsioon ise koosneb kahest etapist. Esimeses etapis reageerib ammoniaak CO₂-ga ja tekib ammooniumkarbonaat (NH₂COONH₄). Teises etapis dehüdreerub ammooniumkarbonaat ureaks (vt. võrranditelt 1.6 ja 1.7). [20]



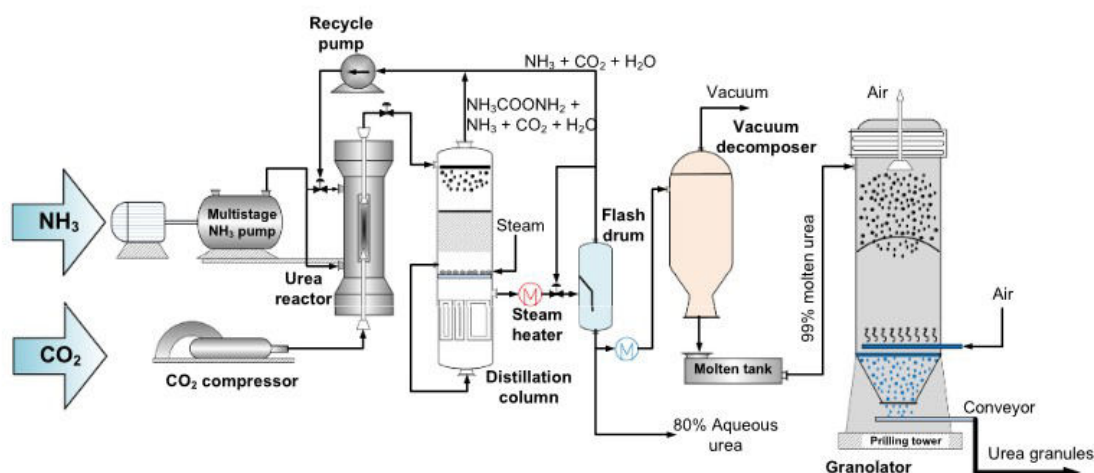
Reaktsioonitingimusteks on 175-180 °C ja rõhk 13,5–14,5 MPa. Esimene reaktsioon on kiire ja eksotermiline ($H_r = -117$ kJ/mol), teine reaktsioon endotermiline ja aeglane ($H_r = 15,5$ kJ/mol). [20]

1.4.1 Uurea tööstusliku tootmise protsess

Alguses toodetakse metaani ja veeauruga aurureformimise teel süngaas. Seejärel toimub vee-gaasi nihkereaktsioon, et toota piisavas koguses vesinikku, mis läheb koos lämmastikuga ammoniaagi tootmiseks. See on tuntud kui Haber-Boschi protsess. Uurea tööstuslik tootmine on tuntud Bosch-Meiseri protsessina. Uurea enda tootmisel on neli etappi (vt. joonis 1.7). Alguses toimub reaktsioon reaktoris, kus toodetakse uurea NH₃-st ja CO₂-st. Reaktsioonikäigus tekkiv segu suunatakse destillatsioonikolonni. Pärast seda uurea lahustatakse vaakumlagundajasse ning reageerimata NH₃ ja CO₂ retsirkuleeritakse tagasi reaktoris. Vaakumlagundajas aurutatakse uurea lahusest välja vesi. Granulaatoris muudetakse uurea tahkeks ning vormitakse ureast graanulid. [21]

Aurureformimise, Haber-Boschi ja Bosch-Meiseri protsessi energiakulu on modelleeritud Aspen Plusi abil. Kokkuvõttes energiakulud modelleerimise tulemusel on umbes 27,3 MJ/kg uurea kohta. [22]

Ruwais Fertilizer Industries avas 2012. aastal tehase, kus toodetakse CO₂-st 3500 t ureeat päevas. CF Industries alustas 2015. aastal Lousianas ureea tootmist CO₂-st, mille toodang on 3500 t ureeat päevas. [23]



Joonis 1.7 Uurea tööstuslik tootmisprotsess [21]

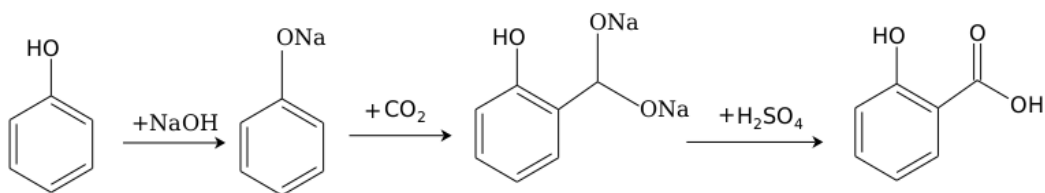
1.5 Salitsüülhappe tootmine CO₂-st

Salitsüülhape (SA) ehk 2-hüdroksübenseenkarboksüülhape on üks tugevamaid orgaanilisi happeid. Toimib kui infektsioonivastane aine ja taimede hormoon. Teda kasutatakse vaheühendina ravimite (aspiirini) tootmisel. Lisaks SA-d kasutatakse kosmeetika tootmiseks. [24]

Otsest SA sünteesi viiakse läbi fenoolist ja CO₂-st. Protsess koosneb kahest etapist. Esimeses etapis toodetakse ja puhastatakse leelismetallifenoksiid. Peale reaktsiooni on vajalik segust aurutada välja vesi, NaOH jäägid ja fenool 353 K juures ja kuivatada vaakumis 453 K juures. Selle protsessi miinuseks on kõrged energiakulud ja seetõttu kõrged tootmiskulud. See tuleneb puhastamisnõuetest, mis on seotud leelismetallide fenoksiidiga. Teises etapis viiakse läbi karbonüülimine. [25]

SA sünteesi puhul on uuritud erinevaid katalüsaatoreid, mille hulgast leiti, et kaaliumkarbonaadil (K₂CO₃) on kõige suurem katalüütiline aktiivsus. Kasutada on veel võimalik erinevaid katalüsaatoreid: nagu liitium-, naatrium- ja kaltsiumkarbonaat, kuid

nende katalüütiline aktiivsus on antud reaktsioonis suhteliselt nõrk. Katalüsaatori liitiumkarbonaadi (LiCO_3) puhul on CO_2 konversioon moolprotsentides kõigest 0,24, aga kaaliumkarbonaadi (K_2CO_3) puhul on konversioon 36,57. [25]



Joonis 1.8 Kolbe-Schmitti reaktsioon [25]

SA sünteesi nimetatakse Kolbe-Schmitti reaktsiooniks (vt. jooniselt 1.8). Kolbe-Schmitti optimaalsed reaktsioonitingimused on kindlaks tehtud temperatuuri, CO_2 rõhu ja viibimisaja katsetega, kus on uuritud erinevate reaktsioonitingimuste mõju saagisele. Katsed näitavad, et optimaalsed reaktsioonitingimused on 473 K ja 8 MPa. Lisaks parim viibimisaeg on 5 h. [25]

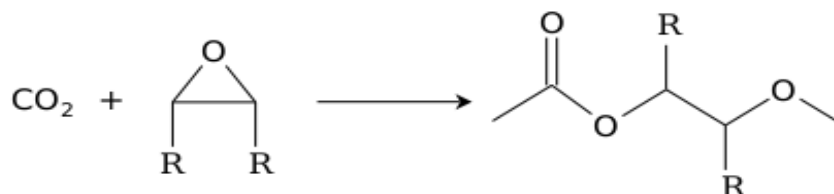
1.6 Polükarbonaatide tootmine CO_2 -st

Polükarbonaadid (PK) on termoplastidest polümeerid, mis sisaldavad karbonaatide rühma. Polükarbonaatidel on suur löögitaluvus, väike väsimustegur ja suur kulumiskindlus. Oma omaduste tõttu teda kasutatakse ehitusmaterjalides, andmekogudes, 3D trükkimises ja elektroonikas. 2016. aastal toodeti kokku 4,89 miljonit tonni polükarbonaati. Esimene ilma fosgeenita polükarbonaatide CO_2 -st tootmisprotsess töötati välja Asahi Kasei poolt. 2019. aastal selle tehnoloogiaga tehased tootsid 1,07 miljonit tonni toodangut. [26]

Polükarbonaatide otse süntees CO_2 -e kaudu aina lootustandvamaid protsesse, sest see aitab täielikult vabaneda fosgeenist. Polükarbonaate praegu sünteesitakse bisfenoolist A-st ja fosgeenist. Fosgeeni mürgisuse, suure lahustikulu ja reovee teke tõttu üritatakse sellest reaktsioonist loobuda. Fosgeeni võib asendada polükarbonaatidega, kus lähteainena on kasutatud CO_2 -te ja etüleenoksiidi. See reaktsioon on keskkonnale oluliselt sõbralikum võimalus PK-d toota, mis muudab reaktsiooni eriti perspektiivikaks. Selle reaktsiooni perspektiivikusest hoolimata toodetakse enamiku polükarbonaatidest praegu fosgeeni meetodi kaudu. Peamised põhjused tulenevad tehnoloogilistest barjääridest. Esimeseks tehnoloogiliseks barjääriks on seotud madala

hinnaga ultrapuhhta difenüülkarbonaadi (DFK) tootmisega. DFK ülipuhas saamine on vältimatu, et toota kõrgekvaliteedilist PK. Praegu aga DFK-d ei toodeta tööstuslikus koguses. Väikesed kogused on saadud fosgeeni abiga. Teiseks barjääriks on ülikõrge sulamisviskoossus. Seda probleemi saab lahendada töötades välja uusi postpolümerisatsiooni reaktoreid. [26]

Joonisel 1.9 on toodud polüetüleenkarbonaadi süntees [27]:

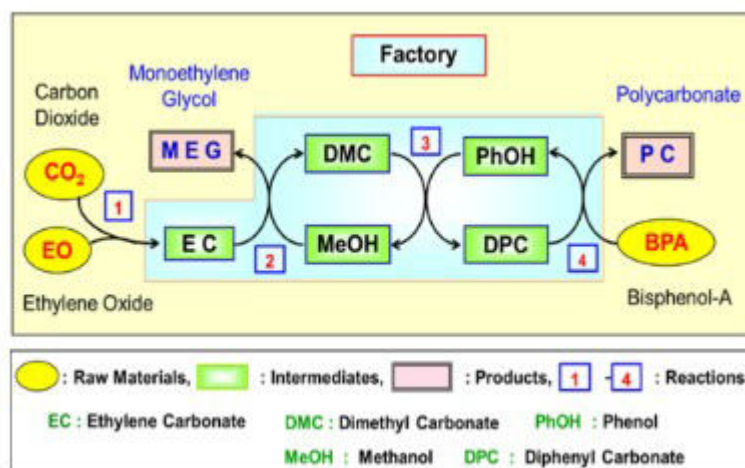


Joonis 1.9 Polüetüleenkarbonaadi süntees CO₂-st ja epoksiidist [27]

1.6.1 Polükarbonaadi tootmine Asahi Kasei protsessiga

Asahi Kasei protsess on üks variant polükarbonaatide tootmiseks (vt joonis 1.10). Alguses reageerib etüleenoksiid (EO) CO₂-ga, mille tulemusena tekib etüleenkarbonaat (EK). Teise reaktsioonina reageerib EK metanooliga, mille saaduseks on DMK ja kõrvalproduktina monoetüleenglükool. Kolmanda reaktsioonina reageerib fenool DMK-ga ja produktiks on DFK. Viimase reaktsioonina reageerib DFK ja bisfenool-A moodustades polükarbonaadi. [26]

Esimene Asahi Kasei protsessi kasutatav tehas püstitati 2002. aastal Taiwanis, mis alguses tootis 50000 t polükarbonaati, aga toodang tõusis kiiresti 65000 t. 2006. aastal püstitati juba teine tehas. Kokku need kaks tehas annavad 150000 t toodangut aastas. Samas maailma suurim tehas on ehitatud Saudi Araabias 2011. aastal, mis annab 260000 t toodangut aastas. 2018. aastal rajati veel üks tehas Asahi Kasei tehnoloogiaga Hiinas, mis toodab 130000 t polükarbonaati aastas. [26]

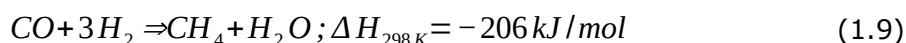
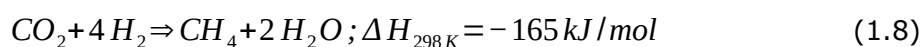


Joonis 1.10 Asahi Kasei protsess [26]

1.7 Metaani süntees CO₂-st

CO₂ metaanimine on oluline protsess, kuidas suuri CO₂-e koguseid kasulikult ära kasutada. Reaktsiooni käigus tekib täielikult redutseerunud süsinik, mille tootmiseks on vaja ületada kineetilised ja termodünaamilised piirangud. Sellepärast selle protsessi läbiviimiseks on vaja kasutada katalüsaatoreid. Peamisteks kasutatavateks katalüsaatoriteks on ruteenium (Ru), roodium (Rh), nikkel (Ni), koobalt (Co) ja raud (Fe) ning nende oksiidid, mis võimaldavad suurendada CO₂-e metaanimise protsessi kiirust. [28]

Otse CO₂-e muutmise metaaniks on tuntud kui Sabatier reaktsioon, mis on näidatud võrrandil 1.8 ja metaani üldine reaktsioon CO-st on näidatud võrrandil 1.9. [29]



Mõlemast võrrandist tuleneb, et reaktsioon on eksotermiline, mis tingib pideva reaktori jahutamise. Jahutamine on vajalik, sest teatud reaktsioonitemperatuuril, mis on kõrgemal kui 450 °C, kõrvalproduktide saagis suureneb ja CH₄ selektiivsus väheneb vee-gaasi nihkereaktsioon tõttu [29]. Üle 600 °C muutub vee-gaasi nihkereaktsioon peamiseks reaktsiooniks [28]. Seetõttu Sabatier protsessis kasutatakse katalüsaatoreid, millel on suur aktiivsus madalamatel temperatuuridel (300 °C). Katalüsaatori Ni/H-Al₂CO₃ (valmistamise temperatuuri 400 °C) puhul ületab CO₂

konversioon 90% 265 °C juures ja 300 °C juures saavutab maksimumi 99% ning CH₄ selektiivsus mõlemal temperatuuril on 99% [30].

Tähtis on mõista ka CO₂ metaanimise termodünaamikat. Selle protsessi mõistmine aitab veel leevendada tavalistes reaktsioonitingimustes esinevat aeglast kineetikat, madalat efektiivsust, vähest paindlikkust ning murda suuri rakendamise piiranguid. Hoolimata sellest, et reaktsiooniprotsessi on põhjalikult uuritud, pole siiani täielikult välja selgitatud CO₂-e hüdrogeenimisprotsessi mõned termodünaamilised detailid selle reaktsiooni keerulisuse tõttu. [31]

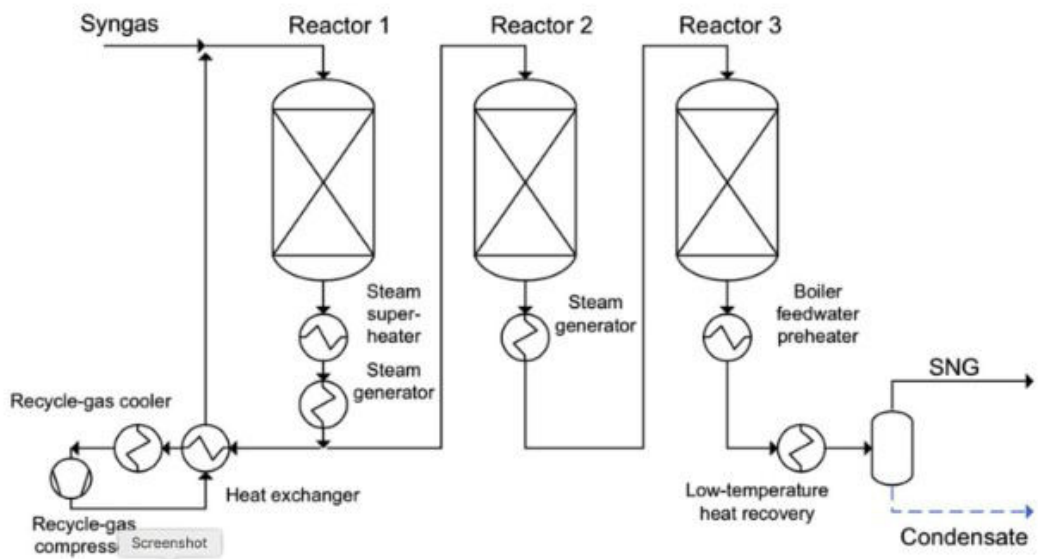
Üldiselt termodünaamiliselt on optimaalseteks tingimusteks kõrge rõhk (umbes 3 MPa) ja temperatuur alla 400 °C. Samuti H₂ ja CO₂-e stöhhiomeetriline suhe mõjutab CO₂ konversiooni. Stöhhiomeetrilise suhte 4 puhul, on CO₂ konversioon 1 atm-i ja 300 °C juures ligi 95% ja CH₄ selektiivsus 100%. Teisalt, kui stöhhiomeetriline suhe on 2 samal rõhul, langeb konversioon 50-70%-ni ja CH₄ selektiivsus 73%-ni. [28]

1.7.1 Tropsae Recycle Energy-efficient Methanation Process (TREMP)

TREMP on tööstuslik protsess, mille käigus gaasisegust, mis koosneb CO₂-st, CO-st ja H₂-st, toodetakse metaani. Protsess toimub mitmes adiabaatilises järjestikus liikumatu kihiga reaktoris. TREMP töötati välja selleks, et maksimeerida kogu metaanimise protsessi efektiivsust. Esimeses reaktoris toodetakse kõrgel temperatuuril, umbes 700 °C juures, auru. Järgmistes reaktorites alandatakse temperatuuri reaktsiooni paremaks kulgemiseks. Metaanimise kõrge reaktsioonisoojuse tõttu kasutatakse retsirkulatsiooni esimeses reaktoris. Samas selles protsessis hoitakse retsirkulatsiooni minimaalsena, et hoida kokku energiakulusid. See on võimalik tänu nikli baasil olevatele MCR katalüsaatoritele, mis taluvad kõrgeid temperatuure. Need katalüsaatorid on võimelised töötama vahemikus 250 °C kuni 700 °C ja isegi üle selle temperatuuri. Just see katalüsaatori omadus võimaldab muuta TREMP-i kõige efektiivsemaks sünteetilist metaani tootvaks protsessiks. Seda näitab ka soojusefektiivsus, kus 85% vabanenud soojusest saadakse ülekuumendatud auruna tagasi. Kasutades veel tahkeoksiidiga elektrolüüsielementi 700 °C juures, on saavutatav 80%-ne efektiivsus elektri muundamisel metaaniks. [29], [32]

Maailma suurim Haldor Tropsae tehnoloogiaga sünteetilist maagaasi (SNG) tootev tehas avati 2013. aastal Hiinas, mille aastane toodang on 1,4 miljardit

normaalkuupmeetrit SNG-d. Tehas kasutab toormaterjalina kivisütt, mis muundatakse sünteesgaasiks (CO , H_2 , CO_2) ja see omakorda sünteetiliseks maagaasiks. [33]



Joonis 1.11 Trempi skeem [29]

2. ROHEVESINIKU TOOTMINE

Vesiniku aatom koosneb ühest prootonist ja ühest elektronist, mis teeb temast kergeima molekuli. Vesinikku saab kasutada energiasektoris kütusena või keemiatööstuse toorainena. Lisaks on vesinikul kõrge kütteväärtus massiühiku kohta (120 MJ/kg), aga madal kütteväärtus ruumalaühiku kohta (8 MJ/l). Vesinik looduses on seotud keemiliselt vette, fossiilkütustesse ja biomassi. Kõige keerulisem rohevesiniku tootmisel on keskkonnasõbralik ja efektiivne teistest keemilistest ühenditest eraldamise protsess. Samas ülemaailmse dekarboniseerimise paremaks saavutamiseks on vaja tegeleda rohevesiniku tootmise uurimisega, et leida paremaid lahendusi. Seepärast on kasvanud huvi rohevesiniku laiaulatusliku rakendamise kohta. [34]

Vesinikku saab toota taastuvatest ja taastumatutest toorainetest. Kokku 2020. aastal toodeti 87 Mt vesinikku. Praegu vesiniku tootmine põhjustab märkimisväärse CO₂ emissiooni, ulatudes 2020. aastal 830 Mt, sest 95% vesinikust toodetakse taastumatutest allikatest. Vesiniku tootmine jaguneb vesiniku päritolu järgi erinevateks värvideks: pruuniks, mustaks, halliks, siniseks ja rohelineks. [34]

Tabelis 2.1 ja tabelis 2.2 toodud hindades on eeldatud, et \$=€.

Tabel 2.1 Erinevate vesiniku tootmismeetodite võrdlus [34]

Vesiniku värv	Tehnoloogia	Allikas	Produktid	Hind, \$/kg	CO ₂ emissioonid
Pruun	Gasifitseerimine	Pruunsüsi	H ₂ +CO ₂	1,2-2,1	Kõrge
Must	Gasifitseerimine	Pruunsüsi	H ₂ +CO ₂	1,2-2,1	Kõrge
Hall	Reformimine	Maagaas	H ₂ +CO ₂	1-2,1	Keskmine
Sinine	Reformimine ja süsiniku püüdmine	Maagaas	H ₂ +CO ₂	1,5-2,9	Madal
Roheline	Vee Elektrolüüs	Vesi	H ₂ +O ₂	3,6-5,8	Väga madal

Tabelis 2.1 on näha, et rohevesiniku tootmine on kõige kallim suurte energiakulude tõttu. Ühe mooli vesiniku tootmiseks vee elektrolüüsi teel kulub 237,2 kJ elektrienergiat ja 48,6 kJ soojusenergiat. Sellest järeldub, et 17% koguenergia tarbimisest on soojusenergia. Teoreetiliste arvutuste põhjal oleks vaja veesideme lõhkumiseks toatemperatuuril vesinikuks ja hapnikuks 1,23 V. Katsed aga näitavad, et veesideme efektiivseks lõhkumiseks oleks vaja 1,48 V. Kahe pinge vaheline energia kulub elektrolüüdi kineetilise ja ohmilise takistuse ületamiseks. [34]

Tootmishind sõltub elektri hinnast. 86% tootmishind moodustab elektrienergia kulu. [35]

Tootmishinda saab arvutada järgmise valemiga (vt. võrrandilt 2.1). Eeldus on, et elektri hind pole null ja elektrikulu kogu tootmiskulust on jääv. Elektrienergia kulu sees on ka kasutegur sisse arvatud. Näite arvutus on tehtud AEM tehnoloogia baasil:

$$H_{\epsilon} = \frac{E * 100 * H}{86 * \rho} \quad (2.1)$$

kus H_{ϵ} - tootmishind, €/kg, E - energiakulu, kWh/Nm³, H - elektri hind, €/kWh, ρ - vesiniku tihedus, kg/Nm³

Elektrihinna aluseks on võetud Nord Pooli börsi keskmine hind 2023. aastal, milleks on 10,896 senti/kWh [36]. Elektrienergia kulu andmed on võetud allikast [34].

Praegu on välja töötatud neli erinevat tehnoloogiat rohevesiniku tootmiseks vee elektrolüüsi teel: leeliseline elektrolüüser, anioonivahetusmembraaniga elektrolüüser (AEM), prootonivahetusmembraaniga elektrolüüser (PEM) ja tahkeoksiid elektrolüüdiga elektrolüüser. Tabelis 2.2 on nende tehnoloogiate parameetrid

Tabel 2.2 Nelja erineva vesiniku tootmistehnoloogiate parameetrid [34]

Näitaja	Leeliseline	AEM	PEM	Tahkeoksiid
Elektrolüüt	Kaaliumhüdroksiid (KOH)/naatriumhüdroksiid (NaOH) (5M)	Divinüülbenseen ja KOH/NaOH (1M)	Tahke polümeeriga elektrolüüt	Ütrium stabiliseeritud ZrO ₂
Temperatuur, °C	70-90	40-60	50-80	700-850
Rõhk, bar	<30	<35	<70 bar	1
Efektiivsus, %	50-78	57-59	50-83	89
Kapitalihind €/kW	270	-	400	> 2000
Tootmishind, €	6,40	7,15	6,71	5,37
Plussid	Hästi väljakujunenud tehnoloogia, Suhteliselt madal hind	Väärismetalli vaba elektrokatalüsaator, Madala kontsentratsiooniga vedel elektrolüüt	Kompaktne disain, Kõrge puhtusega gaasid	Kõrge temperatuur, Kõrge efektiivsus
Miinused	Kõrge kontsentratsiooniga vedel elektrolüüt	Madal stabiilsus Tehnoloogia on välja töötamisel	Väärismetallist elektrokatalüsaatorid, Happeline elektrolüüt	Piiratud stabiilsus Tehnoloogia on välja töötamisel

3. DIMETÜÜLKARBONAADI VÕIMALIKUD TOOTMISMEETODID

3.1 Dimetüülkarbonaadi füüsikalised omadused

DMK on väärtuslik loodussõbralik ja mittemürgine aine. Lisaks ta on värvitu, läbipaistev, kergelt magus ja kergesti süttiv toatemperatuuril. DMK lahustuvus vees on väike, aga saab moodustada aseotroobi veega. Peale selle veel segunev kõigi orgaaniliste lahustitega ja on suurepärase lahusti. Ainel on veel kõrge pindpinevus, madal viskoossus ja madal dielektriline läbitavus. Tänu DMK mitmekülgsetele füüsikaliste omadustega teda kasutatakse akudes elektrolüüdina ja pliivabas bensiinis. DMK ja dietüülkarbonaadi segu vahekorras 1:1 kasutatakse elektrolüüdina, et tagada suur võimsus tühjenemisel ja vältida tühjenemise ajal mahtuvuse kiiret vähenemist madalatel temperatuuridel. [37]

Täpsemad füüsikalised parameetrid on toodud Tabelis 3.1:

Tabel 3.1 DMK füüsikalised omadused [37]

Parameeter	Arvväärtus
Sulamistemperatuur °C	4,0
Keemistemperatuur °C (0.1 MPa)	90,10
Tihedus g/cm ³	1,069
Molekulmass g/mol	90,07
Leekpunkt °C	21,70
Murdumisnäitaja ND ²⁰	1,3687
Põlemissoojus kJ/kg	14452,83
Viskoossus (mPa*s) 20 °C	0,664
Kriitiline rõhk MPa	4,57
Kriitiline temperatuur °C	266,0
Latentne aurustumissoojus kJ/kmol	8382,0
Dielektriline konstant F/m	3,10
Plahvatuspiir %	3,8-21,3

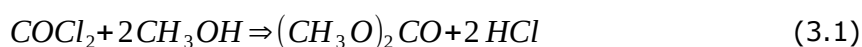
3.2 Dimetüülkarbonaadi keemilised omadused ja kasutusvaldkonnad

DMK molekul sisaldab järgmisi keemilisi funktsionaalrühmi: metüül, metoksü ja metüülatsetaat. Selle aine molekul võib sobivates reaktsioonitingimustes reageerida alkoholide, fenoolide, hapete, ketoonide ja amiinidega. DMK võib kasutada väga hea alternatiivina polükarbonaadi, polüuretaani ja polükarbonaatglükooli sünteesil. DMK kasutatakse keemiatööstuses vaikude, liimide, taimekaitsevahendite, värvainete, insektitsiide, ravimite, toidulisandite ja antioksidantide tootmisel. [37]

3.3 Fosgeenimine

1980. aastatel alustas edukalt Bayeri ettevõtte fosgeenist DMK tootmisega. Selle reaktsiooni käigus üks metanooli molekul läbib karbonüülimise fosgeeni poolt ja hiljem seob end teise metanooli molekuliga ja tekib DMK saagisega 82%. Reaktsiooniks kasutatakse ka anorgaanilist hapet, et nihutada tasakaal DMK teke suunas. Hape puudumisel saab ka tasakaalu nihutada produktide suunas temperatuuri tõstmisega 50-100 °C-ni. Protsess saab toimuda ka 0 °C juures toluenis või diklorometaanis. Segusse lisatakse veel püriidini, soolhape (HCl) ära sidumiseks, et nihutada tasakaalu saaduste suunas. Sel reaktsioonil on oma puudused. Fosgeen on mürgine ja hape kahjustab aparatuuri. Tänapäeval üritatakse sellest tootmismeetodist loobuda ja asendada keskkonnasõbralikema tootmisprotsessidega. [38]

Täpsem reaktsioonivõrrand on esitatud võrrandil 3.1 [38]:

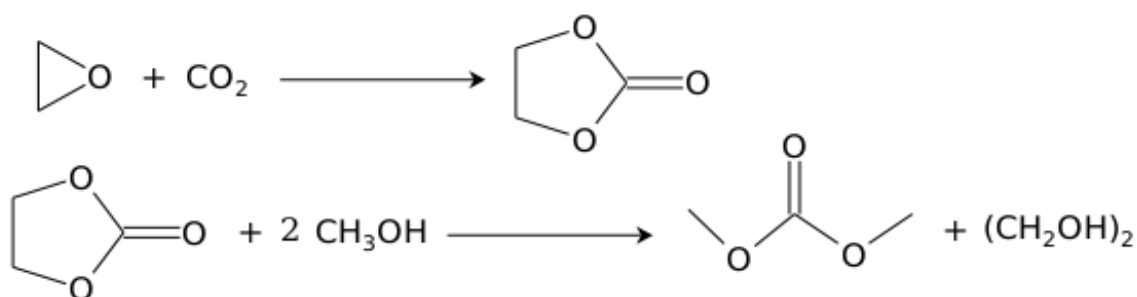


3.4 Ümberesterdamise protsess etüleenkarbonaadiga

1990. aastatel hakati USA-s, Hollandis ja Hiinas tööstuslikult tootma kaheastmelise transesterdamise protsessiga DMK-d. Selle protsessi alguses reageerib EO CO₂-ga ja

tekib etüleenkarbonaat. Seejärel reageerib EK MeOH-ga, mille tulemusena produktiks saadakse DMK. Katalüsaatoritena kasutatakse tertsiarseid amiine, ioniseid vedelikke ja metalliühendeid. See meetod on ka paraku kallid ja etüleenoksiidi tootmiseks kasutatakse klorohüdriinimist, mis on keskkonnale kahjulik. Veel see reaktsioon kaldub lähteainete suunas, mistõttu tuleb kasutada lisaaineid, et kallutada reaktsiooni saaduste suunas. Probleemidest hoolimata toodetakse enamiku DMK selle meetodiga. [38] Reaktsioonitingimusteks on 170 °C ja rõhuks 21 bar-i. [39]

Täpsed reaktsioonivõrrandid on esitatud joonisel 3.1:



Joonis 3.1 Ümberesterdamine etüleenkarbonaadiga [38]

3.5 Metanooliga oksüdatiivne karbonüülimine

Selle meetodiga alustas 1983. aastal tootmist Enichemi ettevõtte Itaalias. Vedelfaasiline metanooli oksüdatiivne karbonüülimine toimub katalüsaatorite vaskkloriidi (CuCl) või vaskjodiidi (CuI) juuresolekul. Produkti aurustamine toimub tugeva eksotermilise reaktsioonina. Selles protsessis kasutatakse hapnikku, mis vähendab katalüsaatori stabiilsust ja tekitab plahvatusohu. Samuti reaktsiooni käigus võivad tekkida suured HCl kogused, mis koos veega põhjustavad korrosiooni. See reaktsioon on väga tugevalt eksotermiline $\Delta H_{500^{\circ}\text{C}} = -318 \text{ kJ/mol}$. [38] Reaktsioonitingimusteks on 130 °C ja 24 bar-i. [39]

Täpsemad reaktsioonivõrrandid on kujutatud võrrandil 3.2 ja 3.3 [38]:

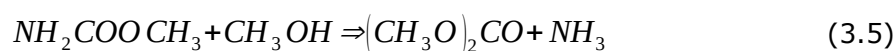


3.6 Uureaga ümberesterdamise protsess

1990. aastatel töötati välja edukalt DMK süntees uureaga ümberesterdamise teel. Protsessi urea tootmiseks alustatakse vesiniku tootmisega. Tänapäeval toodetakse vesinikku maagaasi aurureformimise teel sünteesgaasist. Katalüütiline reformimine viiakse läbi temperatuuridel 750-900 °C ja rõhul 34 MPa. Optimaalne moolsuhe H₂/CO vahel on 3. [40]

Vesinik reageerib lämmastikuga moodustades ammoniaagi. Seejärel ammoniaak reageerib CO₂-ga moodustades metüülkarbamaadi. Järgmisena viiakse läbi uureaga esterdamine, millel on kaks etappi. Esimeses etapis reageerib metüülkarbamaat metanooliga, mille produktiks on urea, mis omakorda reageerib uuesti metanooliga, mille produktiks on DMK. Esimene etapp toimub temperatuuril 100 °C ja teine etapp 180–190 °C vahel. [38]

Täpsemad reaktsioonivõrrandid on esitatud võrranditel 3.4 ja 3.5 [38]:

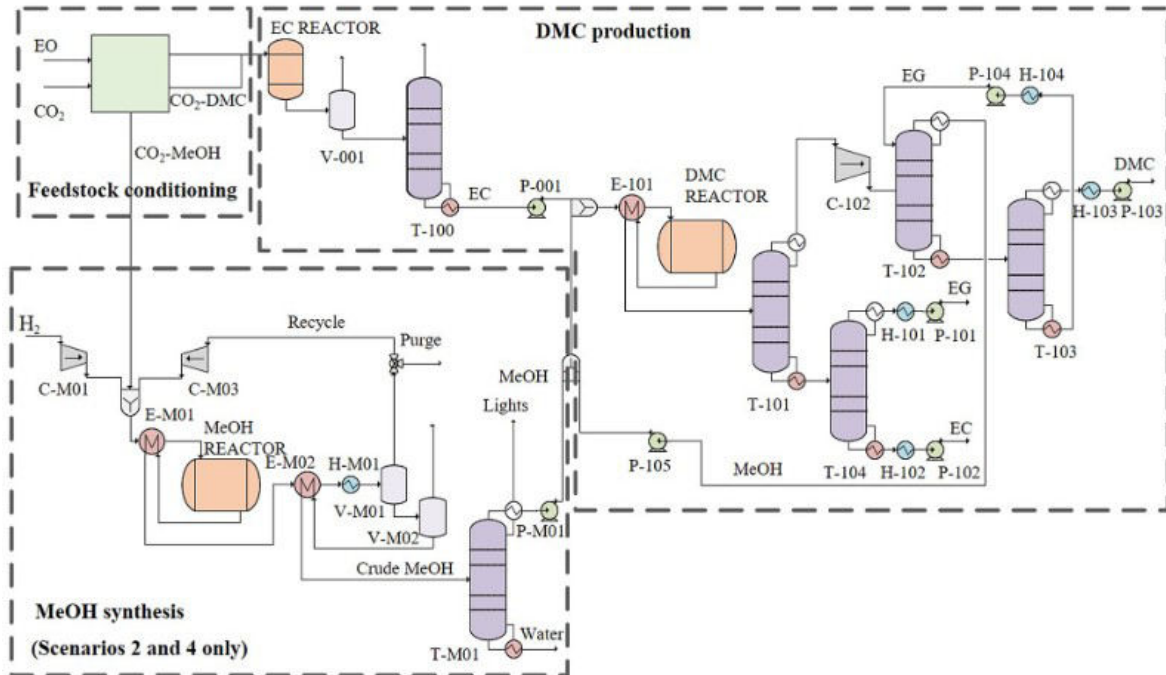


3.7 Dimetüülkarbonaadi tööstuslik tootmine etüleenkarbonaadiga esterdamise kaudu

Üks võimalus tööstuslikult toota DMK ilma fosgeenita, on etüleenkarbonaadiga esterdamine. Esimene ilma fosgeenita DMK-ti CO₂-st ja EO-st tootev tehas püstitati Asahi Kasei ettevõtte poolt Taiwanis selle sajandi alguses. [26]

Alguses CO₂-st ja EO-st toodetakse EK ning reaktsioonitingimusteks on 100 °C ja 39,5 bari. DMK toodetakse EK-st ja MeOH-st ning reaktsioonitingimusteks on 41 °C ja 1,5 bari. Katalüsaatoritena kasutatakse K₂CO₃-i. Pärast puhastatakse DMK segu etüleenglükoolist, mis on reaktsiooni kõrvalprodukt ja DMK ise saadakse saagisega 75% ja moolkuluga 209 kmol/h. Kokkuvõttes ühe tonni DMK tootmiseks kasutatakse lähteainena 0,48 tonni CO₂-te. DMK sünteesi käigus elektri- ja soojusenergia kulub on vesiniku tootmisele, vee elektrolüüsisele, süsiniku püüdmisele, MeOH tootmisele ja DMK sünteesile. Elektritarve kõikide protsesside peale kokku on 5,953 MW ja

soojustarve 61,186 MW. Metanooli tootmiseks vajalik soojusenergia tarve on 11 MW. Veetarve kokku on 7910 m³/h. [41]



Joonis 3.2 DMK tootmine etüleenkarbonaadiga esterdamise kaudu [41]

3.8 Dimetüülkarbonaadi eelnevalt kirjeldatud tootmismeetodite omavaheline võrdlus

Tabelis 3.2 on toodud eelnevalt kirjeldatud DMK tootmismeetodite omavaheline võrdlus.

Tabel 3.2 DMK tootmismeetodite omavaheline võrdlus [42]

Protsess	Konversioon (konv.) %	Selektiivsus (sel.) %	Saagis %	Tehnoloogia valmidus
Fosgeenimine	-	-	82-85	Tööstuslik
Metanooliga oksüdatiivne karbonüülimine	20	80-90	16-18	Tööstuslik
Ümberesterdamise protsess etüleenkarbonaadiga	80-85	98-100	80-85	Tööstuslik
Uureaga ümberesterdamine	-	-	50	Labor

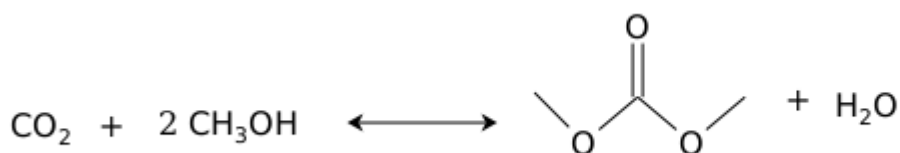
4. DIMETÜÜLKARBONAADI TOOTMINE CO₂-ST JA METANOOLIST

4.1 Dimetüülkarbonaadi tootmise üldised aspektid

DMK süntees CO₂-st on alates 1980. aastatest väga atraktiivne DMK tootmismeetod keskkonnasõbraliku keemia aspektist, sest CO₂-e otsese kasutuselevõtu ja sellest DMK tootmise tagajärjel ei kasutata ohtlikke aineid, aga CO₂-e aktiveerimine ja kasutamine on keeruline molekuli termodünaamilise stabiilsuse tõttu. CO₂-e keemilise inertsuse tõttu vajab CO₂-st ja metanoolist DMK tootmine suuri energiakoguseid. Lisaks on, CO₂-st ja metanoolist, DMK otsesünteesi Gibbsi vabaenergia muut positiivne $\Delta G_{298K} = 26,2$ kJ/mol. See tähendab, et reaktsiooni läbiviimiseks on vaja kasutada lisaenergiat, et reaktsioon muutuks iseeneslikuks. [38], [43]

CO₂-st saab palju erinevaid kemikaale, mis on head alternatiivid naftale ja maagaasile. Praegu uuritakse ka, kuidas kõrvaldada CO₂-st DMK-i otsetootmise probleeme. Praeguseks on selge, et CO₂-e tasakaalu saab nihutada saaduste suunas sobivate reaktsioonitingimuste teel. Samas peamisteks uurimisvaldkondadeks, mis on ka suurimateks probleemideks CO₂-st DMK-i tootmisel, on aga sobivate katalüsaatorite uurimine, millest osad on näidatud alapeatükis 4.2. Teiseks uurimisvaldkonnaks on reaktsiooni käigus tekkiva vee eemaldamine reaktsioonisegust, kuna vesi nihutab tasakaalu lähteainete suunas. Dehüdreeriv aine dibutüül(dimetoksü)stannaan (Bu₂Sn(OMe)₂) on efektiivne DMK sünteesil, aga tema miinuseks on kõrge hind ja Bu₂Sn(OMe)₂ on segust raske eemaldada. Lisaks võib kasutada vee eemaldamiseks membraane. Kõigi nende probleemide tõttu praegu ei toimu DMK otsetootmist CO₂-st ja metanoolist ja tehnoloogia valmiduse tase (TVT) on 3. [38], [44], [45]

DMK sünteesi reaktsioonivõrrand CO₂-st on kujutatud joonisel 4.1, mille tekkeentalpia standardtingimustel on $\Delta H_r^0 = -27,90$ kJ/mol [46].



Joonis 4.1 DMK-i süntees metanoolist ja CO₂-st [49]

4.2 Katalüsaatorid ja protsessi parameetrid dimetüülkarbonaadi sünteesi puhul

Selles peatükis näidatakse katalüsaatoreid ja protsessi parameetreid, mis on kajastatud teadusartiklites. Katseid on tehtud veel paljude katalüsaatoritega, aga kõiki siin töös kajastada pole mõistlik. Seega on katalüsaatorite valik tehtud uuemate teadustööde alusel.

Tabel 4.1 Katalüsaatorid ja protsessi parameetrid

Katalüsaator	Promootor/ dehüdreeriv aine	Temp. (K)	Rõhk (MPa)	Saagis (%)	Viib. aeg reaktor (h)	DMK sel. (%)	MeOH konv. (%)	Reaktor
Ti _{0,10} Ce _{0,90} O ₂ [48]	-	413	2,4	40	10	78,5	24,3	Liikumatu kihiga reaktor
Ti _{0,04} Ce _{0,96} O ₂ [48], [47]	-	413	2,2	-	-	83,1	5,4	Liikumatu kihiga reaktor
Zr _{0,10} Ce _{0,90} O ₂ [48]	-	413	7,5			9,6	11,2	Liikumatu kihiga reaktor
CeO ₂ [49]	2- tsüanopürdiin (TP)	393	3	99	1/6	99	99	Pidev segureaktor
CeO ₂ [37], [50]	-	413	6,5	-	-	100	0,51	Periodiline
Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ [37], [51]	-	393	15	-	-	100	0,77	Periodiline
Zr/SBA-15-L [52]	-	403	10	0,012	1	-	-	Periodiline
Zr/SBA-15 [52]	-	403	10	0,029	1	-	-	Periodiline
Zr/SBA-15-H [52]	-	403	10	0,061	1	-	-	Periodiline
Zr/SBA-15-S [52]	-	403	10	0,087	1	-	-	Periodiline
Zr/SBA-15 [52]	-	403	10	0,220	4	-	-	Periodiline
CH ₃ OK [53]	Metüüljodiid (CH ₃ I)/ Molekulaarsõel +DMP	353	4	42,8	24	88	48,6	Periodiline
CH ₃ OK [53]	Metüüljodiid (CH ₃ I)/ Molekulaarsõel	353	4	30,5	24	-	-	Periodiline

Tabel 4.1 järg

Tabel 4.1 Katalüsaatorid ja protsessi parameetrid

ZrO ₂ [54]	-	413	5	-	2	-	0,011 3	Perioodiline
Cu-SOPm [55]	-	383	3,0	18,3	2	100	-	Perioodiline
Cu-SOPm [55]	-	383	3,0	52	-	-	42,8	Pidev
Zn _{0.10} Ce _{0.90} O ₂ [57], [56]	2-TP	433	2,4	-	-	82,1	20,5	Liikumatu kihiga reaktor
Ac-Fe(NO ₃) ₃ [58]	CH ₃ I/ molekulaarsöel	353	4	23,5	24	100	23,5	Perioodiline
Ac-Cu(NO ₃) ₂ [58]	CH ₃ I/ molekulaarsöel	353	4	18,4	24	100	18,4	Perioodiline
Fe _{0.7} Zr _{0.3} O _y [37], [59]	-	383	5	-	4	100	0,23	Liikumatu kihiga reaktor

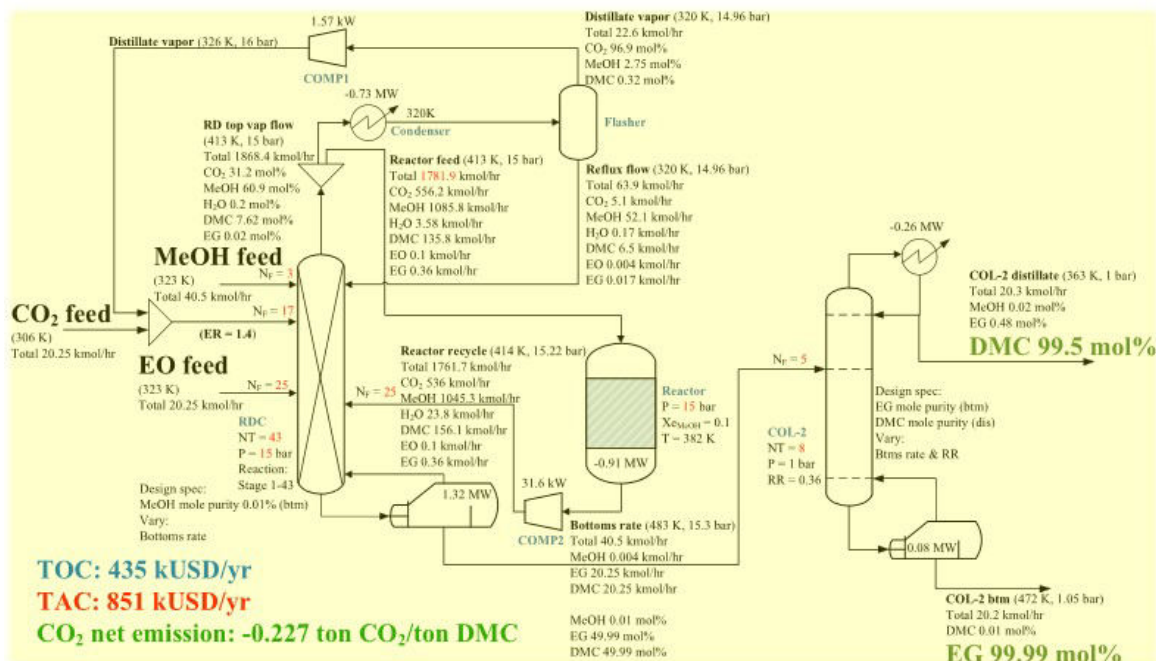
4.3 Dimetüülkarbonaadi tehnoloogilised tootmisskeemid

Järgnevas kolmes vaadeldavas mudelis modelleriti DMK sünteesi CO₂-st ja metanoolist Aspen Plusi abil (vt. joonistelt 4.2, 4.3 ja 4.4). Otsesünteesil tekib vesi, mis nihutab reaktsiooni tasakaalu lähteainete suunas. DMK saagise tõstmiseks on pakutud välja erinevaid võimalusi vee eraldamiseks reaktsioonisegust. RDSRT ja CSTR puhul kasutatakse dehüdreerimiseks dehüdreerivaid aineid, membraanmudeli puhul membraani.

4.3.1 RDSRT mudeli lühikirjeldus

Protsessis kasutatakse reaktsioonidestillatsiooni (RD) kolonni koos reaktoriga (edaspidi RDSRT) (vt. jooniselt 4.2). Protsessi täielikuks dehüdreerimiseks kasutatakse etüleenoksiidi, mis juhitakse samuti RD kolonni. Lähteainete segunemine ja osaline DMK teke (6 kmol/h) toimub RD kolonnis. Osa kolonnist väljunud segu liigub edasi läbi kondensaatori separaatorisse, kus eraldatakse flegma ja aur, mis liiguvad tagasi RD kolonni. Suurem osa segust suunatakse kolonnist reaktorisse, kus toimub DMK süntees, mille tulemusena tekib DMK moolkuluga 20,2 kmol/h ja puhtusega 99,5%.

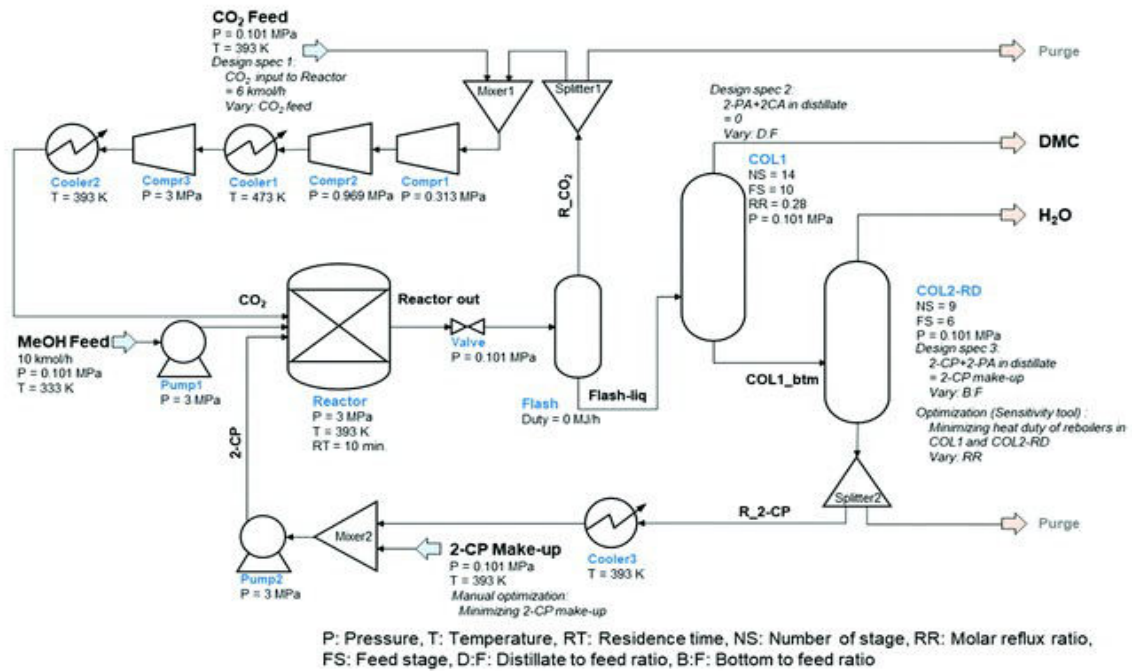
Pärast reaktorist väljumist suunatakse reaktsioonisegu tagasi RD kolonni, kus suurem osa juhitakse tagasi läbi aurutamise ja eraldamise reaktoris tagasi. Destillatsioonikolonnis (COL-2) eraldatakse omavahel DMK ja etüleenglükool (EG). Reaktsioonitingimusteks reaktoris on 382 K ja 15 bar-i. [60]



Joonis 4.2 DMK sünteesi mudel reaktsioonidestillatsiooni kolonniga (TOC - kogu tegevuskulu, TAC - aasta kogukulu) [60]

4.3.2 CSTR mudeli lühikirjeldus

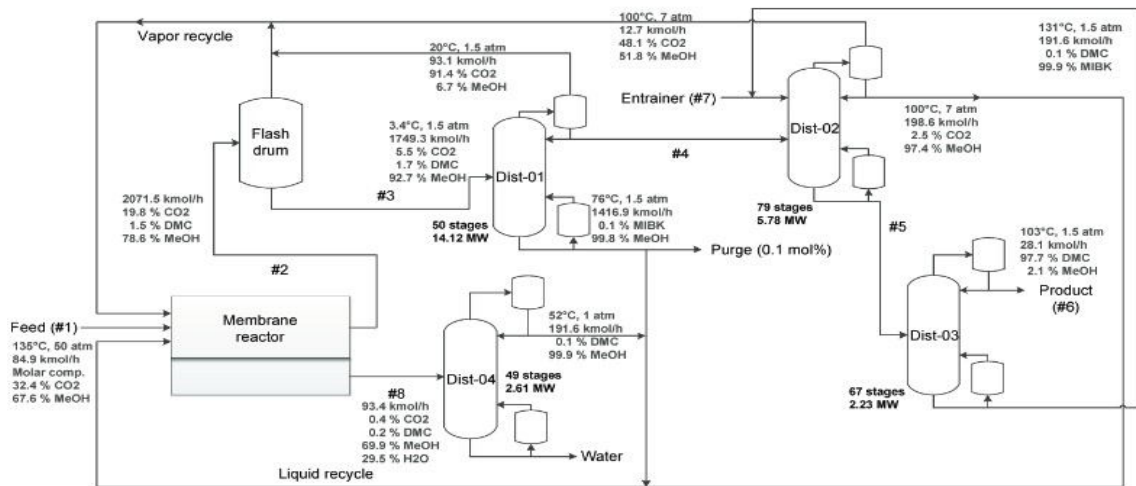
DMK süntees CO₂-st toimub antud juhul pidevas segureaktoris (edaspidi CSTR) (vt jooniselt 4.3). Katalüsaatorit tseeriumdioksiidi (CeO₂) manustatakse reaktoris 440 kg. Viibimisaeg reaktoris on umbes 10 minutit. Dehüdreeriva aine kasutatakse 2-TP. MeOH antakse reaktoris temperatuuril 333 K ja CO₂-te 393 K juures. Rõhk reaktoris on 3 MPa. Pärast reaktorit vähendatakse rõhku atmosfäärirõhuni. CO₂-te, MeOH ja DMK segu suunatakse separaatorisse, kus CO₂ ja MeOH retsirkuleeritakse tagasi reaktoris. Vedelfaasiline segu, mis koosneb peamiselt DMK ja pikolinamiidist (2-PA) juhitakse destillatsioonikolonni (COL1), kus nad omavahel eraldatakse. DMK suunatakse süsteemist välja. 2-PA veelahus liigub teise kolonni (COL2-RD), kus vee eraldumisel taastatakse 2-TP. [49]



Joonis 4.3 DMK sünteesiskeem CeO₂ katalüsaatoriga pidevas segureaktoris kasutades dehüdreeriva aineena 2-TP-d [49]

4.3.3 Membraanreaktori mudeli lühikirjeldus

DMK reaktsioon viiakse läbi membraanreaktoriga (edaspidi membraan) (vt jooniselt 4.4). Katalüsaatorina kasutatakse CeO₂. Suurem osa reaktoris tekkinud DMK-st liigub läbi kiiraurusti, kus DMK liigub edasi läbi nelja destillatsioonikoloni (Dist-01, Dist-02, Dist-03, Dist-04), kus DMK eraldatakse metanooli ja CO₂-e jääkidest. Lõpuks saadakse DMK produkt puhtusega 97,7% ja moolkuluga 27,45 kmol/h. Väike osa DMK-i, mis destilleerimise tulemusena paratamatult satub aurufaasi, juhatakse tagasi reaktoris. Paremaks ekstraktiivseks destilleerimiseks kasutatakse ekstrahenti metüülsobutüülketoon (MIBK). Reaktsioonitingimusteks on 135 °C ja 50 atm-i. [42]



Joonis 4.4 DMK tootmiskeem membraanreaktoriga [42]

5. VAADELDUD SKEEMIDE RAKENDAMINE ÜHE CO₂-E ALLIKA NÄITEL

Arvutused põhinevad artiklitel, mis on toodud peatükis 4.3 kirjeldatud mudelitel. Mastaabiefekte ei ole arvestatud. Arvutuste eesmärgiks on teha kindlaks, CO₂-st ja metanoolist, DMK tootmise materjalibilanss. Lisaks teha kindlaks elektri- ja soojusenergia tarve. Peale selle veel moolkulude ning elektri- ja soojusenergia maksumuse. Maksumuse arvutusteks kasutatakse hindasid maailmaturul ja hinnad omakorda korrutatakse materjalikuluga.

5.1 Arvutuste sisendparameetrite leidmine

5.1.1 Kütusekulu arvutus

Selleks, et teada saada, kui palju valitud mudeli puhul tekib DMK ja muid kemikaale, on vaja teada, kui palju tekib CO₂-te. Sellepärast otsustati valida konkreetse CO₂-e allika, mille põhjal saab teha konkreetseid arvutused. Selles töös on valitud CO₂-e allikaks katel, mille soojuslik võimsus on ca 48 MW. Arvutustes on võetud kütuse suhteliseks niiskuseks 40%. Kütuseks puiduhakke, mille põlevaine kütteväärtus on 18,9 MJ/kg [61]. Arvutustes on eeldatud, et kütuse tuhasus on null.

Järgmisena on kirjeldatud tarbimisaine ülemise kütteväärtuse arvutusvalem:

$$Q_t^{\ddot{u}} = Q_a^k * \left(1 - \frac{\%_{H_2O}}{100} \right) \quad (5.1)$$

kus $Q_t^{\ddot{u}}$ - tarbimisaine ülemine kütteväärtus, MJ/kg Q_a^k - kuivaine alumine kütteväärtus, MJ/kg ja $\%_{H_2O}$ - kütuse suhteline niiskussisaldus, %

Tarbimisaine ülemise kütteväärtuse kaudu saab arvutada tarbimisaine alumise kütteväärtuse:

$$Q_a^t = Q_t^{\ddot{u}} - Q_{H_2O} \quad (5.2)$$

kus Q_a^t - tarbimisaine alumine kütteväärtus, MJ/kg ja Q_{H_2O} - kondensatsioonisoojus, MJ/kg

Tarbimisaine kütuse masskulu valem:

$$B_{ta} = \frac{N}{Q_a^t} \quad (5.3)$$

kus B_{ta} - tarbimisaine kütuse masskulu, kg/s ja N - katla võimsus, MW

Kütuse kuivaine masskulu valem:

$$B_k = B_{ta} * \left(1 - \frac{\%_{H_2O}}{100}\right) \quad (5.4)$$

kus B_k - kuivaine kütuse masskulu, kg/s

5.1.2 Tekkiva CO₂-e ning metanooli materjalibilansi arvutus

CO₂-e moolkulu DMK sünteesiks saab leida süsiniku moolkulu kaudu ja nende omavaheline moolsuhe on 1:1-le.

CO₂-e moolkulu arvutusvalem:

$$N_{CO_2} = \frac{B_k * \left(\frac{\%_C}{100}\right)}{M} \quad (5.5)$$

kus N_{CO_2} - CO₂-e moolkulu, kmol/h, M - süsiniku molaarmass, kg/kmol ja $\%_C$ - süsiniku sisaldus kütuses, %

DMK sünteesireaktsiooniks on vaja 1 mooli CO₂-te ja 2 mooli metanooli:

$$N_{CH_3OH} = N_{CO_2} * N \quad (5.6)$$

kus N_{CH_3OH} - DMK reaktsiooniks vajamineva metanooli moolkulu, kmol/h ja N - moolsuhe

5.1.3 Metanooli tootmiseks vajaminevate ainete materjalikulu ning energiatarvete arvutus

Metanooli tootmiseks on vaja CO₂-te, vesinikku ja vett. CO₂-e allikat antud arvutuste puhul pole arvestatud.

Reaktsiooni jaoks vajamineva CO₂-e moolkulu on võrdne metanooli moolkuluga.

CO₂-e moolkulu saab arvutada analoogselt valemiga 5.6.

Metanooli tootmisreaktsiooni jaoks peab olema vesiniku moolkulu 3 korda suurem, kui metanooli moolkulu.

Vesiniku moolkulu saab arvutada analoogselt valemiga 5.6.

Metanooli tootmisprotsessis kulub vesi vesiniku tootmiseks. Vee ja metanooli massisuhe on 1,7 (vt. 1.3.1), mille kaudu saab arvutada metanooli tootmiseks vajaliku vee moolkulu.

Vee moolkulu valem:

$$N_{H_2O} = \frac{N_{CH_3OH} * M * M_{CH_3OH}}{M_{H_2O}} \quad (5.7)$$

kus N_{H_2O} - vee moolkulu, kmol/h, M - metanooli ja vee massisuhe,

M_{CH_3OH} - metanooli molaarmass, kg/kmol ja M_{H_2O} - vee molaarmass, kg/kmol

Metanooli tootmiseks kuluv energiatarve on toodud alapeatükis 1.3.1. Metanooli tootmiseks kuluv energiatarve koosneb vee elektrolüüsi ja CO₂-e hüdrogeenimise energiatarvete summast.

Metanooli tootmiseks kogu kuluva energiatarve arvutusvalem:

$$E = N_{CH_3OH} * M_{CH_3OH} * E_{elekt} \quad (5.8)$$

kus E - kogu elektrienergia, kWh ja E_{elekt} - 1 kg MeOH tootmise energiatarve, kWh/kg

Tabel 5.1 Metanooli tootmise materjalikulu ja energiatarve

Metanooli moolkulu kmol/h	CO ₂ -e moolkulu kmol/h	Vesiniku moolkulu kmol/h	Vee moolkulu kmol/h	Metanooli tootmises kuluv energia MWh
822	822	2466	2487	263,37

Järgmisena arvutatakse välja vesiniku tootmiseks, mis läheb metanooli sünteesiks, vajalik elektri- ja soojusenergia tarve. 2. peatükis sai juba mainitud, et ühe mooli vesiniku tootmiseks kulub 237,2 kJ elektrienergiat ja 48,6 kJ soojusenergiat. Vesiniku moolkulu on antud tabelis 5.1 Energiatarbimise arvutuste tulemused vesiniku tootmiseks on toodud tabelis 5.2.

Tabel 5.2 Vee elektrolüüsile kuluv soojus- ja elektritarve

Vesiniku moolkulu kmol/h	Soojusenergia MW	Elektrienergia MW
2466	33.3	162,5

5.1.4 Reaktorite voogude arvutused

Arvutused on pikemalt lahti kirjutatud CSTR (vt. L1.1) mudeli puhul, kuid tabelites 5.3 ja 5.4 on kajastatud ka RDSRT ja membraan mudelite arvutustulemused autori poolt valitud ühe CO₂-e allika näitel. Edaspidi on eristatud arvutustes ühe CO₂-e allika andmeid (edaspidi näide) ja alapeatükis 4.3 kajastatud mudelite andmeid (edaspidi mudel).

Metanooli konversiooni arvutusvalem kasutades mudelis toodud andmeid (vt. jooniselt L1.1):

$$\%_{MeOH} = \frac{N_{CH_3OH\text{sisse}} - N_{CH_3OH\text{välja}}}{N_{CH_3OH\text{sisse}}} * 100 \quad (5.9)$$

$\%_{MeOH}$ - metanooli konversioon, %, $N_{CH_3OH\text{sisse}}$ - reaktorisse sisenev metanooli moolkulu, kmol/h ja $N_{CH_3OH\text{välja}}$ - reaktorist väljuv metanooli moolkulu, kmol/h

Seepärast antud mudelis sisseantav metanooli moolkulu on peaaegu võrdne reaktsiooni jaoks vajamineva metanooli moolkuluga.

Reaktorisse siseneva metanooli moolkulu arvutusvalem näite puhul:

$$N_{CH_3OH\text{sisse}} = \frac{N_{CH_3OH}}{\left(\frac{\%_{MeOH}}{100}\right)} \quad (5.10)$$

Järgmiseks on toodud reaktorist väljuva metanooli moolkulu arvutusvalem näite puhul:

$$N_{CH_3OH\text{välja}} = N_{CH_3OH\text{sisse}} - N_{CH_3OH} \quad (5.11)$$

Metanooli ja CO₂-e moolsuhe näitab, et reaktsiooni jaoks peab CO₂-te olema kaks korda vähem ehk 411 kmol/h. Andmete abil (vt. L1.1) arvutatakse välja, et CO₂-e konversioon on 83,38 %. CO₂-e konversiooni ja reaktoris reageeriva CO₂-e moolkulu kaudu saab arvutada reaktoris siseneva CO₂-e moolkulu sarnaselt võrrandile 5.10.

Reaktorist väljuva CO₂-e moolkulu saab arvutada analoogse valemiga, mis on toodud võrrandil 5.11.

Lisaks kasutatakse reaktsioonis 2-TP-i, mida on vaja reaktsiooni toimimiseks sama palju kui vett ja lisaks osa, mis jääb reageerimata. Andmetes (vt. L1.1) on kirjas, et vett tekib reaktoris moolkuluga 4,999 kmol/h ja 2-TP-i juhatakse reaktoris moolkuluga 5,011 kmol/h.

Vee ja 2-TP-i omavahelise suhte arvutusvalem mudeli puhul:

$$X_1 = \frac{N_{\text{vesi}}}{N_{TP}} \quad (5.12)$$

kus X_1 – vee teke ja reaktoris siseneva 2-TP suhe, N_{vesi} – vee teke reaktoris moolkuludes, kmol/h ja N_{TP} – reaktoris sisenev 2-TP moolkuludes, kmol/h

Sellest suhtest saab teada, kui palju rohkem on vaja 2-TP-i reaktsiooni läbiviimiseks, et kogu reaktsiooni käigus tekkiv vesi ära reageeriks.

Reaktoris siseneva 2-TP moolkulu arvutusvalem on näite puhul analoogne valemiga 5.10.

Reaktorist väljavoolav 2-TP-i moolkulu näite puhul saab arvutada valemiga:

$$N_{TP\text{välja}} = N_{TP\text{sisse}} * (1 - X_1) \quad (5.13)$$

kus $N_{TP\text{välja}}$ - reaktorist väljavoolav 2-TP moolkulu, kmol/h ja $N_{TP\text{sisse}}$ - reaktoris sisenev 2-TP moolkulu, kmol/h

Järgmiseks arvutatakse reaktoris siseneva ja väljuva DMK moolkulu. Mudeli puhul reaktoris suunatud DMK moolkulu on 1,657 kmol/h ja tekkiv DMK moolkulu on 4,999 kmol/h (vt. L1.1).

Reaktoris siseneva DMK-i protsendi tekkivast DMK-i moolkulust saab mudeli puhul arvutada valemiga, mis on analoogne valemiga 5.12.

Osa DMK läheb retsirkulatsiooni käigus tagasi reaktoris. Retsirkuleeritava DMK moolkulu näitel leitakse seosega:

$$N_{rDMK} = N_{DMK} * X_2 \quad (5.14)$$

kus N_{rDMK} - retsirkuleeritava DMK moolkulu, kmol/h, X_2 - osakaal retsirkuleeritava ja reaktsiooni käigus tekkiva DMK vahel ja N_{DMK} - reaktsiooni käigus tekkiv DMK moolkulu, kmol/h

Reaktorist väljuva DMK moolkulu näite puhul saab arvutada valemiga:

$$N_{DMKv\grave{a}lja} = N_{rDMK} + N_{DMK} \quad (5.15)$$

kus $N_{DMKv\grave{a}lja}$ - DMK moolkulu väljavool reaktorist, kmol/h

Vett ei sisene reaktorisse ega lahku reaktorist, kuna vesi ja 2-TP reageerivad reaktoris moodustades 2-PA. Mudelis juhitakse reaktorisse 2-PA moolkuluga 0,081 kmol/h ja reaktorist välja 5,081 kmol/h (vt. L1.1). Reaktorist väljub 2-PA rohkem kui vett reaktoris tekib, mis tähendab, et osa 2-PA retsirkuleeritakse tagasi reaktorisse.

Retsirkuleeritava 2-PA osakaalu saab arvutada valemiga mudeli puhul:

$$X_{rPA} = \frac{N_{PA\text{sisse}}}{N_{PAv\grave{a}lja}} \quad (5.16)$$

kus X_{rPA} - retsirkuleeritava 2-PA ja reaktorist väljajuhitava 2-PA osakaal, $N_{PA\text{sisse}}$ - reaktorisse sisenev 2-PA moolkulu, kmol/h ja $N_{PAv\grave{a}lja}$ - reaktorist väljajuhitav 2-PA moolkulu, kmol/h

Reaktorist väljuva 2-PA moolkulu näite puhul saab arvutada valemiga:

$$N_{vPA} = \frac{N_{H_2O}}{1 - X_{rPA}} \quad (5.17)$$

kus N_{vPA} - reaktorist väljuva 2-PA moolkulu, kmol/h ja N_{H_2O} - vee teke moolkuludes reaktsiooni käigus, kmol/h

Retsirkulatsiooni mineva 2-PA moolkulu saab näite puhul arvutada järgmise valemiga:

$$N_{rPA} = N_{vPA} * X_{rPA} \quad (5.18)$$

kus N_{rPA} - retsirkuleeritava 2-PA moolkulu, kmol/h

Kogu reaktorisse sisenev moolkulu arvutatakse valemiga:

$$N_{sisse} = N_{CH_3OH\ sisse} + N_{CO_2\ sisse} + N_{TP\ sisse} + N_{rDMK} + N_{rPA} \quad (5.19)$$

kus N_{sisse} - reaktorisse sisenev moolkulu, kmol/h ja $N_{CO_2\ sisse}$ - Reaktorisse sisenev CO₂-e moolkulu, kmol/h

Metanooli osakaal segus:

$$X_3 = \frac{N_{CH_3OHsisse}}{N_{sisse}} \quad (5.20)$$

kus X_3 - metanooli osakaal kogu sisenevast moolkulust

Reaktorist väljuva voo moolkulu arvutusvalem on arvatud analoogselt valemiga 5.19.

Kõigi ainete osakaal väljuvas segus on arvatud analoogselt valemiga 5.20.

Kõik reaktoriga seotud arvutuste tulemused on näidatud tabelis 5.3.

Tabel 5.3 Reaktori voogude andmed

Mudel	Reaktorisse sisenev voog kmol/h	Siseneva voo koostis %	Reaktorisse väljuv voog kmol/h	Väljuva voo koostis %	MeOH konv. %	DMK sel. %
RDSRT	36196,09	CO ₂ 31,3 MeOH 60,9 DMK 7,62 H ₂ O 0,2 EG 0,02 EO 0,0056	35785,09	CO ₂ 30,5 MeOH 59,3 DMK 8,9 H ₂ O 1,3 EG 0,02 EO 0,0056	3,73	100
CSTR	1869,80	CO ₂ 26,4 MeOH 43,97 2-TP 22 DMK 7,27 PA 0,4	1047,80	CO ₂ 7,8 MeOH 0,01 2-TP 0,09 DMK 52,2 PA 39,87	99,98	100
Membraan	32420,23	CO ₂ 19,89 MeOH 79,98 DMK 0,13	32009,23	CO ₂ 18,86 MeOH 78,43 DMK 1,42 H ₂ O 1,28	3,20	100

5.1.5 Süsteemi voogude arvutused

Lisaks tuleb arvutada süsteemi sisenevad ja väljuvad moolkulud. Selleks kasutatakse allikast saadud andmeid (vt. L1.1) ja ekstrapoleeritakse need siia töösse.

Valem süsteemist väljuva metanooli moolkulu arvutamiseks:

$$N_{VCH_3OH} = \frac{N_{CH_3OHvälja}}{2} \quad (5.21)$$

kus N_{VCH_3OH} - süsteemist väljuv metanooli moolkulu, kmol/h

Seega on süsteemi siseneva metanooli moolkulu:

$$N_{SCH_3OH} = N_{CH_3OH} + N_{VCH_3OH} \quad (5.22)$$

kus N_{SCH_3OH} - süsteemi siseneva metanooli moolkulu, kmol/h

Veel tuleb arvutada süsteemist väljuva CO₂-e moolkulu. L1.1 tulevatest andmetest saab välja arvutada mudeli puhul, mitu protsenti reaktorist väljuvast CO₂-e moolkulust läheb süsteemist välja:

$$N_{VCO_2\%} = \frac{N_{VCO_2} * 100}{N_{CO_2\text{välja}}} \quad (5.23)$$

kus $N_{VCO_2\%}$ - süsteemist väljuva CO₂-e protsent reaktorist väljuvast CO₂-st, %, N_{VCO_2} - süsteemist väljuv CO₂-e moolkulu, kmol/h ja $N_{CO_2\text{välja}}$ - reaktorist väljuv CO₂-e moolkulu, kmol/h

Süsteemist väljuva CO₂-e moolkulu näite puhul arvutusvalem:

$$N_{VCO_2} = \frac{N_{CO_2\text{välja}} * N_{VCO_2\%}}{100} \quad (5.24)$$

Seega süsteemi siseneva CO₂-e moolkulu näite puhul on:

$$N_{SCO_2} = N_{CO_2} + N_{VCO_2} \quad (5.25)$$

kus N_{SCO_2} - süsteemi sisenev CO₂-e moolkulu, kmol/h

Süsteemist väljuva 2-TP-i ja reaktorisse siseneva 2-TP-i suhe mudeli puhul (vt. L1.1):

$$X_{TP} = \frac{N_{VTP}}{N_{TPsisse}} \quad (5.26)$$

kus X_{TP} - süsteemist väljuva 2-TP ja reaktorisse siseneva 2-TP suhe, N_{VTP} - süsteemist väljuva 2-TP moolkulu, kmol/h ja $N_{TPsisse}$ - reaktorisse sisenev 2-TP moolkulu, kmol/h.

Seega süsteemist väljuva 2-TP moolkulu näite puhul on:

$$N_{VTP} = N_{TPsisse} * X_{TP} \quad (5.27)$$

Nendest arvutustest tuleneb, et süsteemi tuleb juurde anda 2-TP-i, et tagada pidev dehüdreerimine reaktsiooni käigus.

DMK ja vesi lahkuvad süsteemist sama moolkuluga, millega nad reaktoris tekivad (411 kmol/h).

Süsteemi sisenevate voogude summaarne moolkulu:

$$N_S = N_{SCH_3OH} + N_{SCO_2} + N_{STP} \quad (5.28)$$

kus N_s - süsteemi sisenev kogu moolkulu, kmol/h ja N_{STP} - süsteemi sisenev 2-TP moolkulu, kmol/h.

Summaarne moolkulu võimaldab välja arvutada erinevate komponentide osa sisenevates voogudes. Näiteks metanooli protsentuaalne sisaldus sisenevas voos on:

$$X_{CH_3OH} = \frac{N_{SCH_3OH} * 100}{N_s} \quad (5.29)$$

kus X_{CH_3OH} - metanooli protsent kogu sisenevast moolkulust, %

Süsteemist väljuvate ainete moolkulude summa on arvatud analoogselt valemiga 5.28.

Analoogselt võrrandile 5.29 saab arvutada erinevate komponentide osa väljuvates voogudes.

Süsteemiga seotud tulemused on toodud tabelis 5.4.

Tabel 5.4 Süsteemi voogude andmed

Mudel	Süsteemi sisenev voog kmol/h	Siseneva voo koostis %	Süsteemist väljuv voog kmol/h	Väljuva voo koostis %
RDSRT	1644,00	MeOH 50 CO ₂ 25 EO 25	822,00	EG 49,99 DMK 49,99 MeOH 0,1
CSTR	1237,44	MeOH 66,4 CO ₂ 33,4 2-TP 0,1	826,44	H ₂ O 49,7 DMK 49,7 2-TP 0,2 CO ₂ 0,33 MeOH 0,009
Membraan	1269,25	MeOH 67,56 CO ₂ 32,38 MIBK 0,06	858,25	MeOH 4,1 DMK 47,9 H ₂ O 47,9 MIBK 0,08

5.2 Energiatarbimise arvutused

Süsteemi sisenevate ainete energiatarve on modelleeritud tarkvara CAPE-OPEN-ühilduva keemiliste protsesside simulaatori (DWSIM) abil (vt. jooniseid L2.1, L2.2 ja L2.4). Need joonised esitavad elektri- ja soojusenergia tarbimisandmeid, mis on vajalikud süsteemi sisenevate ainete temperatuuri ja rõhu tõstmiseks.

Süsteemi sees töötavate seadmete energiatarbimise, mis on toodud joonisel 4.2, L2.3 ja L2.5, määramiseks näite puhul on vaja teada näite ja mudeli vahelist moolsuhet ning mudeli seadmete energiatarvet. Neid omavahel korrutades, saadakse koguvõimsus. Kõigis arvutustes on eeldatud, et moolsuhe süsteemis on sama.

Jooniselt 4.2 ja tabelist 5.3 saadud andmete põhjal saab arvutada reaktorisse sisenevate voogude moolsuhte RDSRT mudeli puhul.

Moolkulude suhte arvutusvalem:

$$N_{suhe1} = \frac{N_{sissem}}{N_{sissem}} \quad (5.30)$$

kus N_{suhe1} - moolkulude suhe, N_{sissem} - reaktorisse sisenev moolkulu näite puhul, kmol/h ja N_{sissem} - reaktorisse sisenev moolkulu mudeli puhul, kmol/h

Valemis 5.31 on kasutatud jooniselt 4.2, L2.3 ja L2.5 saadud seadmete energiatarvete andmeid. Tulemused on toodud tabelites 5.5, 5.6 ja 5.7.

Võimsuse arvutamiseks kasutatav valem:

$$P = N_{suhe1} * p \quad (5.31)$$

kus P – võimsus , MW ja p - mudelist saadud energiatarve, MW

Tabel 5.5 Täpsed energiatarbimise andmed RDSRT mudeli puhul.

Soojustarve temperatuuri tõstmiseks (kW)	Elektritarve rõhu tõstmiseks (kW)
Küttekeha-1 (25-50 °C) L2.1	PUMP (1-15 bar) L2.1
1008,09	28,30
Küttekeha-2 (25-33 °C) L2.1	Kompressor-1 (1-15 bar) L2.1
38,90	1359,45
Jahuti-1 (25,4-25 °C) L2.1	Kompressor-2 (COMP1) (15-16 bar) joonis 4.2
-16,30	31,89
Jahuti-2 (308-25 °C) L2.1	Pump-1 (COL2-btm) joonis 4.2
-1433,0	1624,80
Kondensaator-1 (Condensor) (140-47 °C) joonis 4.2	Kompressor-3 (COMP 2) (15-15,22 bar) joonis 4.2
-14826,30	641,80
Kondensaator-2 (COL-2) (210-90 °C) joonis 4.2	Pump-2 joonis 4.2
-5280,60	26809,20
Kogu soojustarve	Kogu elektritarve
-20509,21	30495,44

Moolkulud moolsuhete arvutamiseks CSTR mudeli puhul on antud L1.1 ja näite puhul tabelis 5.3.

Tabel 5.6 Täpsed energiatarbimise andmed CSTR puhul

Soojustarve temperatuuri tõstmiseks (kW)	Elektritarve rõhu tõstmiseks (kW)
Küttekeha-1 (25-120 °C) L2.2	Kompressor-1 (1 –3,13 bar) L2.3
427,98	1024,02
Küttekeha-2 (25-50 °C) L2.2	Kompressor-2 (3,13–9,69 bar) L2.3
1036,89	1245,67
Jahuti-1 (340-200 °C) L2.3	Kompressor-3 (9,69-30 bar) L2.3
-1166,6	1296,21
Jahuti-2 (309-120 °C) L2.3	Pump-1 (1-30 bar) L2.3
-3393,46	102,85
Jahuti-3 L2.3	Pump-2 (1-30 bar) L2.3
-5060,0	39,89
Kolonn-1 kondensaator (COL1_condensator) L2.3	Kogu elektritarve
-5885,50	3708,64
Kolonn-2 kondensaator (COL2RD_condensator) L2.3	
-9720,83	
Kolonn-1 boiler (COL1_reboiler) L2.3	
11007,60	
Kolonn-2 boiler (COL2RD_reboiler) L2.3	
14841,0	
Kogu soojustarve	
2087,08	

Moolkulud moolsuhete arvutamiseks antud membraanmudeli puhul on L1.2 ja näite puhul tabelis 5.3.

Tabel 5.7 Täpsed energiatarbimise andmed membraanreaktoris.

Soojustarve temperatuuri tõstmiseks (kW)	Elektritarve rõhu tõstmiseks (kW)
Küttekeha-1 (25-135 °C) L2.4	PUMP (1–50 bar) L2.4
2154,09	75,68
Ülejäänud soojusvahetid L2.5	Kompressor-1 (1–50 bar) L2.4
55810,20	1686,60
Jahuti-1 (118-25 °C) L2.4	Pumbad L2.5
-2230,65	2337,60
Ülejäänud jahutid L2.5	Kompressorid L2.5
-155304,30	22791,60
Destillatsioonikolonn-1 (Dist-01) L2.5	Kogu elektritarve
206293,20	26891,48
Destillatsioonikolonn-2 (Dist-02) L2.5	
84445,80	
Destillatsioonikolonn-3 (Dist-03) L2.5	
32580,30	
Destillatsioonikolonn-4 (Dist-04) L2.5	
38132,10	
Kogu soojustarve	
261 880,74	

5.2.1 Reaktsiooni käigus tekkiva energia arvutus

Metanooli reageerimisel CO₂-ga kaasneb reaktsioonisoojus. Järgnevates arvutustes on eeldatud, et erisoojusmahtuvused temperatuuriga ei muutu. Entalpiate ja erisoojusmahtuvute väärtused on võetud allikast [62]:

$$\Delta H_{298K}^0 = \sum n_i \Delta H_{f, \text{produktid } 298K}^0 - \sum n_i \Delta H_{f, \text{lähteained } 298K}^0 \quad (5.32)$$

kus ΔH_{298K}^0 - tekkeentalpia standardtingimustel, kJ/mol, $\sum \Delta H_{f, \text{produktid } 298K}^0$ - produktide tekkeentalpia, kJ/mol ja $\sum \Delta H_{f, \text{lähteained } 298K}^0$ - lähteainete tekkeentalpia, kJ/mol

Reaktsioonisoojust temperatuuril T väljendab Kirchhoffi seadus (vt. võrrandilt 5.33) eeldusel, et ei toimu faasimuutust:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298K}^0 + \Delta c_{pT} * (T - 298) = -23,29 - 0,0155 T \quad (5.33)$$

kus c_{pT} - erisoojusmahtuvus, kJ/mol*K ja T - temperatuur, K

Võrrandist 5.33 tuleneb, et mida suurem on temperatuur, seda negatiivsemaks läheb ka reaktsioonisoojus.

DMK sünteesi reaktsioonisoojus korrutades DMK moolkuluga saadakse soojushulk:

$$Q = \Delta_r H_T^0 * N_{DMK} \quad (5.34)$$

kus Q - soojushulk, MJ/h

Teisendades soojushulga ühe sekundi peale saadakse soojusvõimsus:

$$P_i = \frac{Q}{3600} \quad (5.35)$$

kus P_i - reaktsiooni käigus tekkiv soojusvõimsus, MW

Tabel 5.8 Soojusvõimsus kolme erineva mudeli puhul

Mudel	Soojusvõimsus, MW
RDSRT	-3,33 (25 kuni 110 °C)
CSTR	-3,35 (25 kuni 120 °C)
Membraan	-3,38 (25 kuni 135 °C)

5.3 Hinnaarvutus

5.3.1 Süsteemi sisenevate voogude hinnaarvutus

Kuna kapitalikulude kohta hinnangu andmine ei olnud lähteandmete põhjal võimalik, siis võeti vaadeldud mudelite võrdlemisel aluseks opereerimiskulud. Selleks arvatati iga mudeli põhjal leitud materjalibilansside alusel süsteemi sisenevate voogude maksumused. Arvutustes on eeldatud, et süsteem töötab tund aega. MeOH, CO₂-e, EO, 2-TP ja MIBK-i hind on vastavalt: 0,350 €/kg, 0,07 €/kg, 1,21 €/kg, 32 €/kg ja 1,40 €/kg. Nende viited on vastavalt: [63], [64], [65] ja [66].

Tabelis 5.9 on toodud kõik hinnad, mis puudutavad süsteemi sisenevate ainete koguhinda.

Tabel 5.9 Süsteemi sisenevate voogude maksumused mudelite lõikes

Mudel	Metanooli maksumus, €/h	CO ₂ -e maksumus, €/h	Lisaainete maksumus, €/h	Maksumus tunnis, €/h	Hind DMK tonni kohta, €/t
RDSRT	9217,91	1265,88	21906,51	32390,3	874,88
CSTR	9218,83	1274,23	5490,2	15983,26	431,71
Membraan	9616,21	1265,88	98,16	10980,25	296,6

5.3.2 Energiakulu

Järgmiseks arvutatakse peatükis 5 tabelites 5.5, 5.6 ja 5.7 toodud elektri- ja soojusenergia tarvete koguhind kasutades turuhinda. Arvutustes on eeldatud, et süsteemid töötavad tund aega. Soojusenergia maksumuse puhul on lähtutud maagaasi hinnast ja elektrienergia maksumuse puhul 2023. aasta Nord Pooli börsi keskmisest hinnast. Need hinnad on vastavalt 33,5 €/MWh, 108,96 €/MWh ja nende viited on [63], [36].

Kuna eksotermilise reaktsiooni korral on vajalik protsessi jahutada jahutusveega, mille temperatuur on 40 °C, siis on eeldusel, et tootmisüksuse lähedal on soojustarbija, võimalik see energia müüa. Müügi pealt teenitud tulu on leitav järgmiselt:

$$H_{\epsilon} T = P_i * H_{soojus} \quad (5.36)$$

kus $H_{\epsilon} T$ - soojuse müügi pealt teeniv kogutulu, €/h ja H_{soojus} - kaugkütte müügi pealt teenitav tulu, €/MWh

Seega, soojuse ja elektrienergia kogumaksumus H_k on:

$$H_k = H_{\epsilon} s + H_{\epsilon} e - H_{\epsilon} T \quad (5.37)$$

kus $H_{\epsilon} s$ - soojusenergia kulu kogumaksumus, €/h ja $H_{\epsilon} e$ - elektrienergia kulu kogumaksumus, €/h

Tabel 5.10 Energiatarbimise maksumused mudelite lõikes

Mudel	Elektrikulu kogumaksumus, €/h	Soojusekulu kogumaksumus, €/h	Protsessis eralduvalt soojuselt saadav tulu, €/h	Kogumaksumus, €/h	Hind DMK tonni kohta, €/t
RDSRT	3322,78	-	1741,10	1581,68	42,72
CSTR	404,09	69,9	247,96	226,04	6,11
Membraan	2930,09	8772,98	250,19	11452,88	309,37

Soojuse müügi pealt teeniva tulu arvutuse aluseks olev müügihind on 74,06 €/MWh. [67]

5.3.3 Kogu tootmishind

Kogu tootmishinna arvutuste juures on arvestatud ainult ainete kogused ning energia- ja soojusenergia.

$$H = H_k + H_I \quad (5.38)$$

kus H - kogu tootmishind, €/h ja H_I - kemikaalide soetamismaksumus, €/h

Tabel 5.11 Protsesside tootmismaksumused mudelite lõikes

Mudel	Tootmishind, €/h	Tootmishind DMK tonni kohta, €/t
RDSRT	33971,98	917,59
CSTR	16209,3	437,82
Membraan	22433,13	605,97

Tabelites 5.9, 5.10, 5.11 toodud arvutuste tegemise kuupäev on 21. mai 2024. Dimetüülkarbonaadi hind 2024. aasta esimese kvartali seisuga on 498,85 €/t. [68]

5.4 Järeldused

5.4.1 RDSRT, CSTR ja membraani omavaheline võrdlus

Järeldustes peab arvestama, et kõikides arvutustes, et kõik moosuhted on igas süsteemi osas võrdsed, ainete ja energiahinnad on ajas muutumatud ning kapitali- ja tööjõukulused pole arvestatud. Mudelite omavahelises võrdluses on kasutatud tulemusi tabelitest 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9, 5.10 ja 5.11.

Pärast tehnoloogiliste skeemide uurimist ühe CO₂-e allika näitel võib öelda, et hetkel ei ole efektiivset tehnoloogiat DMK-i otsetootmiseks CO₂-st. Kuigi CSTR on ainuke mudel, millel DMK müügist teenitav tulu tonni kohta ületab tootmishinna (vt. tabelist 5.11), ei ole autori arvates CSTR-i tulemused realistlikud liiga kõrge MeOH konversiooni tõttu. Järgnevalt analüüsitakse CSTR mudeli väga heade tulemuste põhjusi.

Esimene põhjus seisneb selles, et CSTR mudelil on kõige kõrgem MeOH konversioon (vt. tabelist 5.3) ja seetõttu ka saagis, mis vähendab vajaminevate ainete materjalikulu. Kõrge konversiooni võimalikuks põhjuseks võib pidada suhteliselt pikka viibimisaega (10 min) reaktoris (vt. joonist 4.3). Teiseks põhjuseks võib arvata, et väikese materjalikulu tõttu on CSTR-l ka kõige madalam elektritarve, nagu näha tabelitest 5.5, 5.6 ja 5.7.

Nüüd tuuakse välja peamised põhjused, miks pole RDSRT ja membraan mudel konkurentsivõimelised võrreldes CSTR mudeliga.

Kuigi soojusenergia tarve on kõige madalam RDSRT mudeli puhul (vt. tabelitest 5.5, 5.6 ja 5.7), on kõik parameetrid, nagu metanooli konversioon ja elektritarve, RDSRT mudelil oluliselt ebasoodsamad kui CSTR mudelil. RDSRT mudelil on ka kõige kõrgem

ainete soetamismaksumus, mis tuleneb sellest, et dehüdreerivat ainet kulub sel mudelil palju rohkem kui teistel mudelitel (vt. tabelist 5.9). Seetõttu on RDSRT mudelil ainete soetamismaksumus kaks korda kõrgem, kui CSTR mudelil.

Tabelist 5.9 on näha, et membraan mudelil on kõige kõrgem soojusvõimsus. Lisaks on tal kõige madalam ainete soetamismaksumus (vt. tabelist 5.9). Isegi need kaks eelist teiste mudelite ees ei tasakaalusta selle mudeli peamist probleemi. Selleks on väga suur soojustarve (vt. tabelist 5.7), mida põhjustab suur destillatsioonikolonni soojustarve. Sel mudelil erineb soojustarve võrreldes CSTR mudeliga 125 korda.

Peamiseks järeltuleks on see, et kolmest mudelist on kõige efektiivsem CSTR, mida on näha tootmishinna pealt (vt. jooniselt 5.11). Seetõttu järgnevas punktis võrreldakse omavahel kolmest mudelist kõige efektiivsemat ja praegu tööstuslikul tasemel toimivat DMK-i tootmisprotsessi.

5.4.2 Kahe erineva DMK tootmisprotsessi omavaheline võrdlus

Võrreldavateks tootmisprotsessideks on alapeatükis 3.7 kirjeldatud tootmisprotsess (edaspidi EO protsess) ja CSTR-i mudeli protsess.

EO protsessis arvestatakse peale DMK tootmise ka süsiniku püüdmist, metanooli tootmist ja vee elektrolüüsi. CSTR mudeli puhul on arvestatud DMK tootmist, vee elektrolüüsi ja MeOH tootmist rohevesinikust. Süsiniku püüdmist CSTR-i puhul ei ole arvestatud.

CSTR mudeli puhul on antud vee elektrolüüsi energiatarve tabelis 5.2, muud energiatarvete andmed tabelis 5.6 ja MeOH tootmiseks kuluv energiatarve tabelis 5.1. EO protsessi elektritarve- ja soojustarve on toodud alapeatükis 3.7.

Nüüd arvutatakse energiatarbimine ühe kilomooli kohta, et näha paremini kumb on efektiivsem protsess. CSTR mudelis tekib 411 kmol/h DMK-ti ja EO protsessis tekib 209 kmol/h DMK-ti. CSTR mudeli soojustarve ühe kilomooli kohta koos vee elektrolüüsiga on 0,081 MW ja elektritarve koos vee elektrolüüsiga 0,4 MW. EO protsessis on soojustarve ühe kilomooli kohta 0,29 MW ja elektritarve 0,03 MW.

Nende kahe tootmisprotsessi omavaheline võrdlus näitab väga hästi, et praegu pole mõistlik toota CO₂-st ja metanoolist DMK-i, kui EO-st DMK tootmine on võimalik madalama energiatarbega.

KOKKUVÕTE

Kokkuvõttes see bakalaureusetöö näitas, et praeguste tehnoloogiate juures ei ole DMK tootmine CO₂-st ja metanoolist efektiivne. Samas võib DMK otsetootmine CO₂-st ja metanoolist tulevikus olla oluline viis suurte CO₂ heitmete sidumiseks ning liikumiseks kliimaneutraalsema tuleviku suunas. Praegu aga takistab DMK otsesünteesi CO₂-st ja metanoolist heade katalüsaatorite puudumine. Hetkel uuritakse, kuidas suurendada reaktsioonikiirust ja milliseid katalüsaatoreid selleks vaja on, et jõuda tööstusliku tasemeni. Tulevikus DMK tootmise jõudmiseks tööstuslikule tasemele, tuleb käsitleda teadustöodes DMK sünteesi kineetika.

Selle bakalaureusetöö peamiseks eesmärgiks oli uurida DMK tootmise üldisi aspekte, keskendudes CO₂-st ja metanoolist DMK otsetootmisele, sh katalüsaatoritele ja reaktsioonitingimustele. Lisaks, leida kirjanduses välja pakutud DMK tootmisskeeme ning nendele allikatele tuginedes hinnata ühe CO₂-e allika näitel DMK otsetootmise teostatavust ja maksumust.

Selles töös oli viis põhiosa. Esimeses peatükis anti edasi ülevaade CO₂-e tööstusliku kasutamise kohta. Teises peatükis kirjeldati rohevesiniku tootmist. Kolmandas peatükis keskenduti CO₂-st ja metanoolist DMK tootmisele. Neljandas peatükis käsitleti katalüsaatoreid ja protsesside parameetreid ning erinevate mudelite kirjeldust. Viiendas peatükis sooritati kõik vajalikud arvutused, et hinnata ühe CO₂-e allika näitel DMK otsetootmise teostatavust, kasutades erinevaid mudeleid, mis olid toodud alla peatükis 4.3.

Autor arvab, et töö eesmärk õnnestus saavutada, sest töös õnnestus kajastada DMK tootmise üldisi aspekte. Lisaks õnnestus hinnata CO₂-e allika näitel DMK otsetootmise teostatavust ja maksumust.

Arvutuste tulemusena on kõige efektiivsem CSTR mudel. Siiski näitavad algandmed, et CSTR mudelit ei saa rakendada tööstuslikes mastaapides. CSTR mudelil oli küll peaaegu ideaalne konversioon, aga mastaabid olid omased laboritasemel, millest ei saa järeldada, et samasugune konversioon oleks ka aktuaalne tööstuslikul tasemel.

SUMMARY

In summary, this bachelor's thesis showed that current technologies is not effective for the production of DMC from CO₂ and methanol. However, direct DMC synthesis from CO₂ and methanol could become an important method in the future for capturing large CO₂ emissions and moving toward a more climate-neutral future. The main obstacle currently is the lack of suitable catalysts for direct DMC synthesis from CO₂ and methanol. Researchers are currently investigating ways to increase the reaction rate of this synthesis and identify the necessary catalysts to achieve industrial-scale production. In the future, to achieve industrial-scale DMC production, it is necessary research the kinetics of DMC synthesis.

The main purpose of this bachelor's thesis is to investigate the general aspects of DMC production, focusing on the direct production of DMC from CO₂ and methanol, including catalysts and reaction conditions. In addition, to find DMC production schemes proposed in the literature and, based on these sources, to evaluate the feasibility and cost of direct DMC production using one CO₂ source as an example.

This work consisted of five main parts. The first chapter provided an overview of industrial uses of CO₂. The second chapter described green hydrogen production. The third chapter focused on DMK production from CO₂ and methanol. In the fourth chapter catalysts, processes parameters and descriptions of different models were discussed. Finally, the fifth chapter involved performing all necessary calculations based on various models, what was given in chapter 4.3.

The author believes that the aim of the work was achieved because it was possible to reflect the general aspects of DMK production. In addition, it was succeeded to assess the feasibility and cost of direct DMK production based on the example of a CO₂ source.

As a result of the calculations, it was determined that the most efficient was the CSTR model. However, the initial data indicates that the CSTR model cannot be applied on an industrial scale. Although the CSTR model exhibited nearly ideal conversion, the scale was limited to laboratory level, and it cannot be inferred that the same conversion would be achievable at an actual industrial level.

KASUTATUD ALLIKAD

- [1] "CO₂ emissions - Our World in Data," Our world in data. Accessed: May 18, 2024. [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/co2-emissions>
- [2] "Paris Agreement - an overview | ScienceDirect Topics," Reference Module in Social Sciences. Accessed: May 29, 2024. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/social-sciences/paris-agreement>
- [3] W. K. Darkwah *et al.*, "Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming," *Artic. J. Sci. Res. Reports*, 2018, doi: 10.9734/JSRR/2017/39630.
- [4] K. Kim, D. Kim, Y. Na, Y. Song, and J. Wang, "A review of carbon mineralization mechanism during geological CO₂ storage," *Heliyon*, vol. 9, no. 12, p. e23135, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.HELIYON.2023.E23135.
- [5] J. Zosel, W. Oelner, M. Decker, G. Gerlach, and U. Guth, "The measurement of dissolved and gaseous carbon dioxide concentration," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 7, 2011, doi: 10.1088/0957-0233/22/7/072001.
- [6] International Energy Agency, "Energy Statistics Data Browser – Data Tools - IEA," Online. Accessed: Jan. 25, 2024. [Online]. Available: [https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser?country=WORLD&fuel=Energy supply&indicator=ElecGenByFuel](https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=ElecGenByFuel)
- [7] A. Otto, T. Grube, S. Schiebahn, and D. Stolten, "Closing the loop: Captured CO₂ as a feedstock in the chemical industry," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 11, pp. 3283–3297, 2015, doi: 10.1039/c5ee02591e.
- [8] IEA, "Putting CO₂ to Use Creating value from emissions," IEA, 2019, Accessed: Apr. 06, 2024. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/putting-co2-to-use>
- [9] D. J. Styring Peter, "Carbon Capture and Utilisation in the green economy Using CO₂ to manufacture fuel, chemicals and materials," *Cent. Low Carbon Futur. CO₂Chem Publ.*, p. 18, 2011.
- [10] J. Wu, Y. Huang, W. Ye, and Y. Li, "CO₂ Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach," *Adv. Sci.*, vol. 4, no. 11, Nov. 2017, doi: 10.1002/ADVS.201700194.
- [11] Y. Zheng *et al.*, "Energy related CO₂ conversion and utilization: Advanced materials/nanomaterials, reaction mechanisms and technologies," *Nano Energy*, vol. 40, pp. 512–539, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.NANOEN.2017.08.049.
- [12] N. J. Azhari *et al.*, "Methanol synthesis from CO₂: A mechanistic overview," *Results Eng.*, vol. 16, 2022, doi: 10.1016/j.rineng.2022.100711.
- [13] S. G. Jadhav, P. D. Vaidya, B. M. Bhanage, and J. B. Joshi, "Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies," *Chem. Eng.*

- Res. Des.*, vol. 9, no. 4, pp. 2557–2567, 2014, doi: 10.1016/j.cherd.2014.03.005.
- [14] F. Gallucci, L. Paturzo, and A. Basile, "An experimental study of CO₂ hydrogenation into methanol involving a zeolite membrane reactor," *Chem. Eng. Process.*, vol. 43, pp. 1029–1036, 2004, doi: 10.1016/j.cep.2003.10.005.
- [15] S. Sarp, S. Gonzalez Hernandez, C. Chen, and S. W. Sheehan, "Alcohol Production from Carbon Dioxide: Methanol as a Fuel and Chemical Feedstock," *Cell Press*, 2021, doi: 10.1016/j.joule.2020.11.005.
- [16] Pattabhi Raman Narayanan, "Methanol from CO₂: a technology and outlook overview," Digital Refining. Accessed: May 17, 2024. [Online]. Available: <https://www.digitalrefining.com/article/1002891/methanol-from-co2-a-technology-and-outlook-overview>
- [17] "George Olah - Industrial Scale Renewable Methanol Plant — CRI - Carbon Recycling International," Carbon recycling international. Accessed: May 17, 2024. [Online]. Available: <https://carbonrecycling.com/projects/george-olah>
- [18] "The Shunli CO₂-to-Methanol Production Plant — CRI - Carbon Recycling International," Carbon recycling international. Accessed: May 17, 2024. [Online]. Available: <https://carbonrecycling.com/projects/shunli>
- [19] H. Wang, Z. X. Y. Li, and Received:, "(PDF) Synthesis of Ureas from CO₂," Springer. Accessed: Jan. 26, 2024. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/316027570_Synthesis_of_Ureas_from_CO2
- [20] M. Chehrazi and B. K. Moghadas, "A review on CO₂ capture with chilled ammonia and CO₂ utilization in urea plant," *J. CO₂ Util.*, vol. 61, p. 102030, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.JCOU.2022.102030.
- [21] D. Milani, A. Kiani, N. Haque, S. Giddey, and P. Feron, "Green pathways for urea synthesis: A review from Australia's perspective," *Sustain. Chem. Clim. Action*, vol. 1, p. 100008, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.SCCA.2022.100008.
- [22] C. Mao, J. Byun, H. W. MacLeod, C. T. Maravelias, and G. A. Ozin, "Green urea production for sustainable agriculture," *Joule*, Mar. 2024, doi: 10.1016/J.JOULE.2024.02.021.
- [23] "Urea - our references | manufactor | thyssenkrupp," Thyssenkrupp. Accessed: May 17, 2024. [Online]. Available: <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/references/au-plants/urea.html>
- [24] K. Sambyal and R. V. Singh, "Production of salicylic acid; a potent pharmaceutically active agent and its future prospects," *Crit. Rev. Biotechnol.*, vol. 41, no. 3, pp. 394–405, 2021, doi: 10.1080/07388551.2020.1869687.
- [25] T. Iijima and T. Yamaguchi, "K₂CO₃-catalyzed direct synthesis of salicylic acid from phenol and supercritical CO₂," *Elsevier B.V.*, 2008, doi: 10.1016/j.apcata.2008.03.037.

- [26] S. Fukuoka, I. Fukawa, T. Adachi, H. Fujita, N. Sugiyama, and T. Sawa, "Industrialization and expansion of green sustainable chemical process: A Review of Non-phosgene Polycarbonate from CO₂," *Org. Process Res. Dev.*, vol. 23, no. 2, pp. 145–169, Feb. 2019, doi: 10.1021/ACS.OPRD.8B00391.
- [27] Y. Wang and D. J. Darensbourg, "Carbon dioxide-based functional polycarbonates: Metal catalyzed copolymerization of CO₂ and epoxides," *Elsevier B.V.*, 2018, doi: 10.1016/j.ccr.2018.06.004.
- [28] Z. Liu, X. Gao, B. Liu, Q. Ma, T.-S. Zhao, and J. Zhang, "Recent advances in thermal catalytic CO₂ methanation on hydrotalcite-derived catalysts," *Elsevier B.V.*, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.124115.
- [29] W. Jin Lee *et al.*, "Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review," *Catal. Today*, vol. 368, pp. 2–19, 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.02.017.
- [30] S. He *et al.*, "A surface defect-promoted Ni nanocatalyst with simultaneously enhanced activity and stability," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 7, pp. 1040–1046, Apr. 2013, doi: 10.1021/CM303517Z.
- [31] C. Wei, H. Ding, Z. Zhang, F. Lin, Y. Xu, and W. Pan, "Research progress of bimetallic catalysts for CO₂ hydrogenation to methane," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 58, pp. 872–891, 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.01.204.
- [32] H. Topsøe, "From solid fuels to substitute natural gas (SNG) using TREMP™ Topsøe Recycle Energy-efficient Methanation Process," 2009, Accessed: Mar. 01, 2024. [Online]. Available: <https://www.netl.doe.gov/sites/default/files/netl-file/tremp-2009.pdf>
- [33] "news: World's largest SNG plant goes on-stream in China," *Dieselnet*. Accessed: May 17, 2024. [Online]. Available: <https://dieselnet.com/news/2013/10topsoe.php>
- [34] S. Shiva Kumar and H. Lim, "An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production," *Energy Reports*, vol. 8, pp. 13793–13813, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.EGYR.2022.10.127.
- [35] Fermi Energia, "Vesiniku, ammoniaagi ja sünteetiliste kütuste tootmine tuumaenergia abil." Accessed: May 17, 2024. [Online]. Available: <https://fermi.ee/wp-content/uploads/2021/03/h2-raport-fermi-energiale-pdf.pdf>
- [36] "Elektri börsihind - 01.01.2023 kuni 31.12.2023 | Macdronic.com," *Macdronic*. Accessed: May 20, 2024. [Online]. Available: <https://home.macdronic.com/et/elekter/ajalugu/2023-01-01/kuni/2023-12-31>
- [37] M. Zhang *et al.*, "Catalytic materials for direct synthesis of dimethyl carbonate (DMC) from CO₂," *Elsevier B.V.*, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123344.
- [38] H. Z. Tan *et al.*, "Review on the synthesis of dimethyl carbonate," *Catal. Today*, vol. 316, pp. 2–12, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2018.02.021.

- [39] P. Kumar, V. Chandra Srivastava, U. Lavrenčič Štangar, B. Mušič, I. Mani Mishra, and Y. Meng, "Catalysis Reviews Recent progress in dimethyl carbonate synthesis using different feedstock and techniques in the presence of heterogeneous catalysts," *Sci. Eng.*, 2019, doi: 10.1080/01614940.2019.1696609.
- [40] M. Mosinska, M. I. Szykowska, and P. Mierczynski, "Oxy-steam reforming of natural gas on Ni catalysts-A minireview," *Catalysts*, vol. 10, no. 8, pp. 1–26, Aug. 2020, doi: 10.3390/CATAL10080896.
- [41] V. Kontou, D. Grimekis, K. Braimakis, and S. Karellas, "Techno-economic assessment of dimethyl carbonate production based on carbon capture and utilization and power-to-fuel technology," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 157, p. 112006, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.RSER.2021.112006.
- [42] H. J. Kuenen, H. J. Mengers, A. G. J. van der Ham, and A. A. Kiss, "Novel Process for Conversion of CO₂ to Dimethyl Carbonate using Catalytic Membrane Reactors," *Comput. Aided Chem. Eng.*, vol. 38, pp. 991–996, 2016, doi: 10.1016/B978-0-444-63428-3.50170-3.
- [43] D. Shi, S. Heyte, M. Capron, and S. Paul, "Catalytic processes for the direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol: a review," *R. Soc. Chem.*, 2022, doi: 10.1039/d1gc04093f.
- [44] H. Huang, R. C. Samsun, R. Peters, and D. Stolten, "Greener production of dimethyl carbonate by the Power-to-Fuel concept: a comparative techno-economic analysis," *Green Chem.*, vol. 23, no. 4, pp. 1734–1747, Mar. 2021, doi: 10.1039/D0GC03865B.
- [45] H. J. Kuenen, H. J. Mengers, D. C. Nijmeijer, A. G. J. Van Der Ham, and A. A. Kiss, "Techno-economic evaluation of the direct conversion of CO₂ to dimethyl carbonate using catalytic membrane reactors," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 86, pp. 136–147, 2016, doi: 10.1016/j.compchemeng.2015.12.025.
- [46] Z. Fu *et al.*, "Supporting Information TiO₂ Doped CeO₂ Nanorods Catalyst for Direct Conversion of CO₂ and CH₃OH to Dimethyl Carbonate: Catalytic Performance and Kinetic Study," 2018.
- [47] Z. Fu *et al.*, "TiO₂-Doped CeO₂ nanorod catalyst for direct conversion of CO₂ and CH₃OH to dimethyl carbonate: Catalytic performance and kinetic study," *ACS Omega*, vol. 3, no. 1, pp. 198–207, Jan. 2018, doi: 10.1021/ACSOMEGA.7B01475/SUPPL_FILE/AO7B01475_SI_001.PDF.
- [48] Y. Chen *et al.*, "Ti: XCe_{1-x}O₂ nanocomposites: A monolithic catalyst for the direct conversion of carbon dioxide and methanol to dimethyl carbonate," *Green Chem.*, vol. 21, no. 17, pp. 4642–4649, 2019, doi: 10.1039/C9GC00811J.
- [49] H. Ohno *et al.*, "Direct dimethyl carbonate synthesis from CO₂ and methanol catalyzed by CeO₂ and assisted by 2-cyanopyridine: a cradle-to-gate greenhouse gas emission study," *Green Chem.*, vol. 23, no. 1, pp. 457–469, Jan. 2021, doi: 10.1039/D0GC03349A.

- [50] Z. Cui, J. Fan, H. Duan, J. Zhang, Y. Xue, and Y. Tan, "Effect of calcination atmospheres on the catalytic performance of nano-CeO₂ in direct synthesis of DMC from methanol and CO₂," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 34, no. 1, pp. 29–36, Jan. 2017, doi: 10.1007/S11814-016-0212-5/METRICS.
- [51] P. Kumar *et al.*, "Dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide using ceria-zirconia catalysts prepared using a templating method: characterization, parametric optimization and chemical equilibrium modeling †," *R. Soc. Chem.*, 2016, doi: 10.1039/c6ra22643d.
- [52] L. Huo *et al.*, "Synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol over Zr-based catalysts with different chemical environments," *Catalysts*, vol. 11, no. 6, p. 710, Jun. 2021, doi: 10.3390/CATAL11060710/S1.
- [53] D. José Jos *et al.*, "Dehydrating agent effect on the synthesis of dimethyl carbonate (DMC) directly from methanol and carbon dioxide," *R. Soc. Chem.*, 2020, doi: 10.1039/d0ra06034h.
- [54] L. Chen, S. Wang, J. Zhou, Y. Shen, Y. Zhao, and X. Ma, "Dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol over CeO₂ versus over ZrO₂: comparison of mechanisms," *R. Soc. Chem.*, 2014, doi: 10.1039/c4ra03081h.
- [55] R. Li *et al.*, "Green Chemistry Cutting-edge research for a greener sustainable future Mechanochemical synthesis of Cu₂S bonded 2D-sulfonated organic polymers: continuous production of dimethyl carbonate (DMC) via preheating of reactants †," *R. Soc. Chem.*, 2020, doi: 10.1039/d0gc01030h.
- [56] Y. Chen *et al.*, "Monolithic Zn_xCe_{1-x}O₂ catalysts for catalytic synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol," *New J. Chem*, vol. 44, p. 12522, 2020, doi: 10.1039/d0nj02650f.
- [57] K. Kohli, B. K. Sharma, and C. B. Panchal, "Dimethyl Carbonate: Review of Synthesis Routes and Catalysts Used," *Energies 2022, Vol. 15, Page 5133*, vol. 15, no. 14, p. 5133, Jul. 2022, doi: 10.3390/EN15145133.
- [58] D. José Faria *et al.*, "Performance of supported metal catalysts in the dimethyl carbonate production by direct synthesis using CO₂ and methanol," *J. CO₂ Util.*, vol. 53, 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101721.
- [59] A. Li, Y. Pu, F. Li, J. Luo, N. Zhao, and F. Xiao, "Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO₂ over Fe-Zr mixed oxides," *Elsevier B.V.*, 2017, doi: 10.1016/j.jcou.2017.02.016.
- [60] T. W. Wu and I. L. Chien, "CO₂ Utilization Feasibility Study: Dimethyl Carbonate Direct Synthesis Process with Dehydration Reactive Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, no. 3, pp. 1234–1248, Jan. 2020, doi: 10.1021/ACS.IECR.9B05476/SUPPL_FILE/IE9B05476_SI_001.PDF.
- [61] K. Lepiksaar, "KÜTUSED. KÜTUSTE PÕLEMINE. PÕLEMISAADUSED. SÜSINIKU ERIHEIDE.," 2023. [Online]. Available:

https://moodle.taltech.ee/pluginfile.php/754432/mod_resource/content/0/kütuste_loeng.pdf

- [62] Q. Cai, B. Lu, L. Guo, and Y. Shan, "Studies on synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide," *Catal. Commun.*, vol. 10, pp. 605–609, 2008, doi: 10.1016/j.catcom.2008.11.002.
- [63] "TRADING ECONOMICS." Accessed: May 21, 2024. [Online]. Available: <https://tradingeconomics.com/>
- [64] "Ethylene Oxide price index - businessanalytiq," Business analytiq. Accessed: May 21, 2024. [Online]. Available: <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/ethylene-oxide-price-index/>
- [65] "2-Cyanopyridine | China | Manufacturer | Shanghai UCHEM Inc.," Chemical book. Accessed: May 21, 2024. [Online]. Available: https://www.chemicalbook.com/ProductDetail_EN_2-cyanopyridine_2483910.htm
- [66] "Methyl Isobutyl Ketone (MIBK) Prices, Monitor & Demand," Chemanalyst. Accessed: May 30, 2024. [Online]. Available: <https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/methyl-isobutyl-ketone-68>
- [67] "Hinnad ja lepingud - Utilitas | Utilitas," Utilitas. Accessed: May 21, 2024. [Online]. Available: <https://www.utilitas.ee/kliendile/hinnad-ja-lepingud/>
- [68] "DiMethyl Carbonate Prices, Monitor, Analysis & Demand," Chemanalyst. Accessed: May 30, 2024. [Online]. Available: <https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/di-methyl-carbonate-1276>

LISAD

Lisa 1 Voogude andmed

L1.1 Voogude andmed pideva segureaktori puhul [49]

Stream name	MeOH feed	CO ₂ Feed	2-CP make-up	2-CP	CO ₂	Reactor_out	R_CO ₂	Flash_liq	DMC	COL1_btm	Water	R_2CP
From				Pump2	Cooler1	Reactor	Flash	Flash	COL1	COL1	COL2-RD	Splitter2
To	Pump1	Mixer1	Mixer2	Reactor	Reactor	Valve	Splitter1	COL1	COL1	COL2-RD	COL2-RD	Cooler3
Phase	Liquid	Vapor	Liquid	Liquid	Mixed	Liquid	Vapor	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
Temperature (K)	333	393	393	394	393	393	370	370	341	515	488	488
Pressure (MPa)	0.101	0.101	0.101	3.00	3.00	3.000	0.101	0.101	0.101	0.101	0.101	0.101
Molar vapor fraction	0.00	1.00	0.00	0.00	0.80	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mole flow (kmol h ⁻¹)	10.00	5.03	0.02	5.01	7.74	12.75	2.70	10.04	5.01	5.04	5.05	4.99
Mass flow (kg h ⁻¹)	320.42	221.45	2.08	521.72	423.13	1265.27	201.68	1063.59	449.30	614.29	94.64	519.64
Mass flows (kmol h⁻¹)												
MeOH	10.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
CO ₂	0.000	5.032	0.000	0.000	5.996	0.997	0.964	0.033	0.033	0.000	0.000	0.000
DMC	0.000	0.000	0.000	0.000	1.657	6.656	1.657	4.999	4.971	0.028	0.028	0.000
2-PA	0.000	0.000	0.000	0.000	0.081	5.081	0.081	4.999	0.000	4.999	0.000	0.000
2-CP	0.000	0.000	0.020	5.011	0.000	0.012	0.000	0.012	0.000	0.012	0.020	4.991
Water	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	4.999	0.000
Mass fractions												
MeOH	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CO ₂	0.000	1.000	0.000	0.000	0.624	0.035	0.210	0.001	0.003	0.000	0.000	0.000
DMC	0.000	0.000	0.000	0.000	0.353	0.474	0.740	0.423	0.997	0.004	0.026	0.000
2-PA	0.000	0.000	0.000	0.000	0.023	0.490	0.049	0.574	0.000	0.994	0.000	0.000
2-CP	0.000	0.000	1.000	1.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.002	0.022	1.000
Water	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.952	0.000

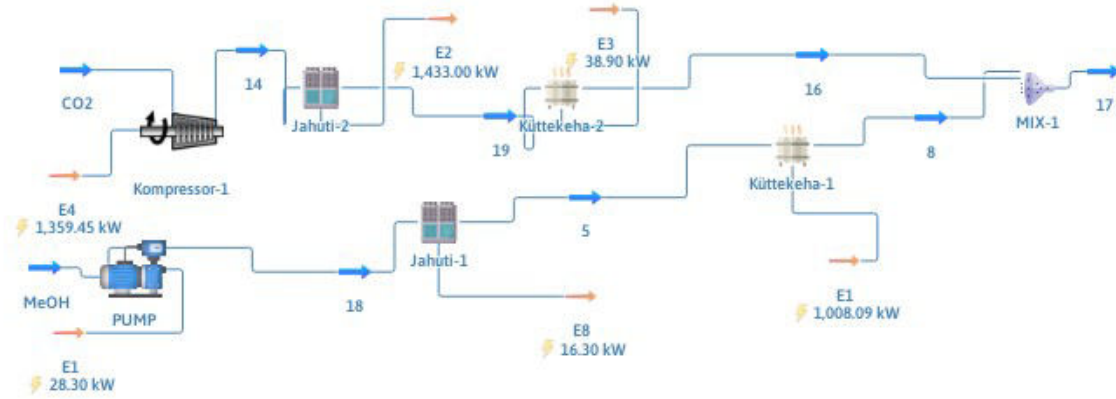
L1.2 Voogude andmed membraanreaktori puhul [45]

Mass and energy balance of the DMC process, calculated by Aspen Plus simulations.

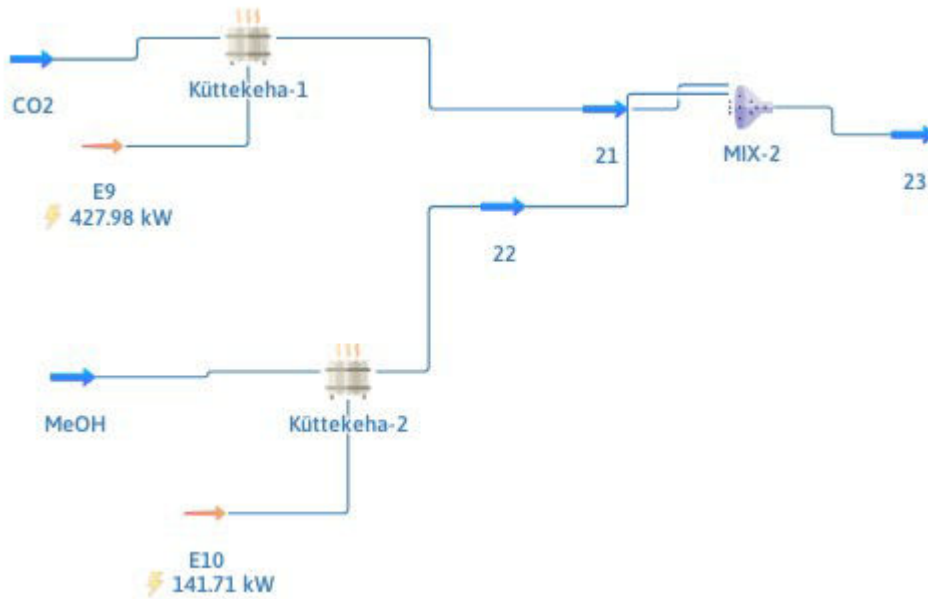
	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
DMC [mol%]	-	1.5	0.2	1.7	0.4	1.9	11.5	0.0
Water [mol%]	-	0.0	29.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CO ₂ [mol%]	32.4	19.8	0.4	5.5	97.2	91.4	4.6	0.0
Methanol [mol%]	67.6	78.6	69.9	92.7	2.4	6.7	83.8	99.8
MIBK [mol%]	-	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1
F [kmol/h]	84.9	2071.5	93.4	1749.3	322.2	93.1	239.3	1416.9
E [MW]	-6.61	-153.50	-6.56	-126.46	-9.93	-9.93	-19.39	-93.10
T [°C]	135	135	58	3.4	3.4	20	20	75.6
P [atm]	50	50	1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	#9	#10	#11	#12	#13	#14	#15	
DMC [mol%]	-	0.1	0.1	12.6	97.7	0.1	0.2	
Water [mol%]	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	
CO ₂ [mol%]	-	48.1	2.5	0.0	0.0	0.0	0.6	
Methanol [mol%]	-	51.8	97.4	0.3	2.1	0.0	99.0	
MIBK [mol%]	100	0.0	0.0	87.1	0.2	99.9	0.0	
F [kmol/h]	0.05	12.7	198.6	219.8	28.1	191.6	65.5	
E [MW]	0.00	1.02	-13.11	-19.74	-4.59	-16.16	-4.39	
T [°C]	90	100	100	192.6	102.9	131	52	
P [atm]	7	7	7	7	1.5	1.5	1	

Lisa 2 Energiakulu andmed

L2.1 Modelleeritud skeem rõhu ja temperatuuri muutmiseks sisenevate voogude puhul RDSRT mudelis



L2.2 Modelleeritud skeem rõhu ja temperatuuri muutmiseks sisenevate voogude puhul pidevas segureaktoris

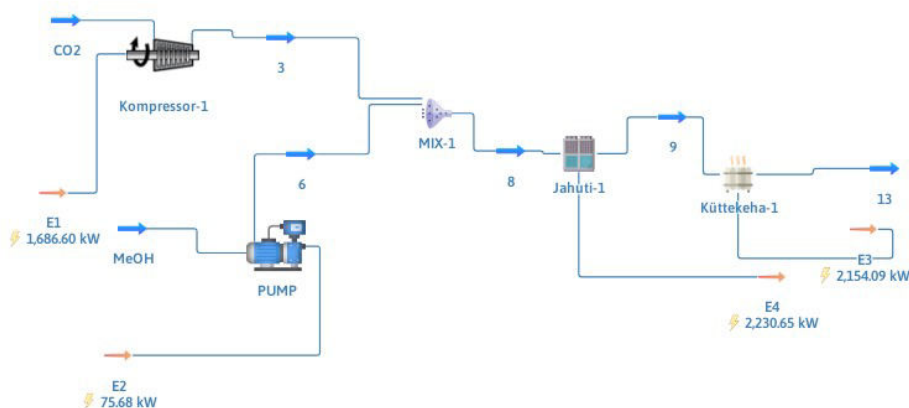


L2.3 Pideva segureaktori mudeli elektri- ja soojustarvete andmed [49]

	Base case	Heat-exchanging	Energy sources
Heat demanding units (MJ h⁻¹)			
Reactor	-282.33	-282.33	Air
Cooler1 (temperature change)	-47.35 (562 to 473 K)	-47.35 (562 to 473 K)	Air
Cooler2 (temperature change)	-137.79 (571 to 393 K)	-17.68 (410 to 393 K)	Air
Cooler3 (temperature change)	-205.46 (488 to 393 K)	-19.09 (402 to 393 K)	Air
COL1_condenser	-238.98	-238.98	Air
COL2-RD_condenser	-394.71	-394.71	Air
COL1_reboiler	446.96	141.79	Steam ^a
COL2-RD_reboiler	602.62	602.62	Steam ^a
Electricity demanding units (kW)			
Pump1	1.16	1.16	Grid power
Pump2	0.45	0.45	Grid power
Compr1	11.55	11.55	Grid power
Compr2	14.05	14.05	Grid power
Compr3	14.62	14.24	Grid power

^a Heat supply by the steam produced by natural gas combustion.⁶³

L2.4 Modelleeritud skeem rõhu ja temperatuuri muutmiseks sisenevate voogude puhul membraanreaktoris



L2.5 Elektri- ja soojustarvete andmed membraanreaktori puhul [45]

Equipment		Energy [MW]
Distillation columns	Dist-01	14.12
	Dist-02	5.78
	Dist-03	2.23
	Dist-04	2.61
Pumps		0.16
Compressors		1.56
Heat exchangers	Cooling	-10.63
	Heating	3.82