



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

**Προσομοίωση της διεργασίας απορρόφησης διοξειδίου του
άνθρακα από απαέρια ηλεκτροπαραγωγικών μονάδων**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

Νικολαΐδη Ηλία

Επιβλέπων: Επαμεινώνδας Βουτσάς, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα Νοέμβριος 2013

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Βουτσά Επαμεινώνδα για το θέμα που μου εμπιστεύθηκε, καθώς και την πολύτιμη καθοδήγηση του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για το φιλικό κλίμα που δημιούργησαν και την υποστήριξη που μου προσέφεραν και ιδιαίτερα την κα Παππά Γεωργία για την βοήθειά της στην έναρξη της διπλωματικής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη συνεχή στήριξη που μου παρέχει και χωρίς την οποία δεν θα ήταν δυνατή η έναρξη και η ολοκλήρωση των σπουδών μου στο Ε.Μ.Π.

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη.....	1
Abstract.....	2
Ευρετήριο πινάκων	3
Ευρετήριο διαγραμμάτων	8
Ευρετήριο εικόνων.....	11
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	12
1.1 Κίνητρα για δέσμευση και αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα	12
1.2 Τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα.....	14
1.2.1 Δέσμευση μετά την καύση (Post-combustion capture)	14
1.2.2 Καύση με περίσσεια οξυγόνου (Oxyfuel combustion)	15
1.2.3 Δέσμευση πριν την καύση (Pre-combustion capture)	15
1.3 Σημερινό επίπεδο δέσμευσης CO ₂	16
1.4 Η διεργασία της χημικής απορρόφησης.....	17
1.4.1 Διάγραμμα ροής	17
1.4.2 Περιγραφή της διεργασίας.....	17
1.5 Υποψήφιοι διαλύτες για τη διεργασία χημικής απορρόφησης.....	19
1.5.1 Κριτήρια επιλογής διαλύτη	19
1.5.2 Διαλύματα αμινών.....	20
1.5.3 Διαλύματα αλκαλικών αλάτων αμινοξέων	25
1.5.4 Ιοντικά υγρά.....	25
1.6 Μοντελοποίηση της διεργασίας και σκοπός της εργασίας	27
1.7 Βιβλιογραφία.....	29
Κεφάλαιο 2: Θερμοδυναμική μοντελοποίηση	30
2.1 Θερμοδυναμική προσέγγιση ισορροπίας φάσεων	30
2.2 Το μοντέλο τοπικής σύστασης Electrolyte-NRTL.....	32
2.3 Η καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong	36
2.4 Οι καταστάσεις αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν	37
2.5 Βιβλιογραφία.....	38
Κεφάλαιο 3: Μεταφορά μάζας	39
3.1 Βασικές αρχές και ορισμοί μεταφοράς μάζας	39
3.2 Μοριακή μεταφορά μάζας.....	39
3.2.1 Γενικά	39
3.2.2 Ταχύτητες και ροές	40

3.2.3	Εξισώσεις Maxwell-Stefan.....	42
3.2.4	Ο συντελεστής διάχυσης.....	44
3.3	Μεταφορά μάζας με συναγωγή.....	46
3.4	Μεταφορά μάζας μεταξύ φάσεων.....	47
3.4.1	Γενικά.....	47
3.4.2	Η θεωρία των δύο αντιστάσεων.....	47
3.5	Μεταφορά μάζας μεταξύ φάσεων με χημική αντίδραση.....	49
3.6	Βιβλιογραφία.....	50
Κεφάλαιο 4: Σχεδιασμός διεργασιών μεταφοράς μάζας.....		51
4.1	Εξοπλισμός.....	51
4.2	Στήλες με πληρωτικό υλικό.....	52
4.2.1	Γενικά.....	52
4.2.2	Πληρωτικό υλικό.....	52
4.2.3	Κατανομή του υγρού.....	54
4.2.4	Πτώση πίεσης και Κατακράτηση υγρού.....	55
4.2.5	Συντελεστές μεταφοράς μάζας.....	58
4.3	Μοντέλα υπολογισμού στηλών με πληρωτικό υλικό – δυαδικά μείγματα ^[1]	59
4.4	Μοντέλα υπολογισμού στηλών – πολυσυστατικά μείγματα.....	61
4.4.1	Γενικά.....	61
4.4.2	Μοντέλο βαθμίδας ισορροπίας (equilibrium model) ^[6]	63
4.4.3	Μοντέλο ρυθμού (rate-based model) ^[6]	65
4.5	Μοντελοποίηση στηλών με το Aspen Plus.....	72
4.6	Βιβλιογραφία.....	76
Κεφάλαιο 5: Διαλύτης Μονοαιθανολαμίνη (ΜΕΑ).....		77
5.1	Εισαγωγή.....	77
5.2	Συστατικά του συστήματος.....	77
5.3	Υπολογισμός ιδιοτήτων συστήματος.....	78
5.4	Χημική ισορροπία και Ισορροπία φάσεων.....	81
5.4.1	Αντιδράσεις και σταθερές ισορροπίας αντιδράσεων.....	81
5.4.2	Υπολογισμός ισορροπίας φάσεων.....	83
5.4.3	Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων.....	87
5.5	Κινητικές αντιδράσεων.....	89
5.6	Μοντελοποίηση της διεργασίας.....	92
5.6.1	Βασικές παραδοχές και είσοδοι στη διεργασία.....	92

5.6.2	Modules του Aspen που χρησιμοποιήθηκαν	93
5.6.3	Ανάπτυξη του διαγράμματος ροής	93
5.7	Προσομοιώσεις με το μοντέλο ισορροπίας	95
5.7.1	Λειτουργικά χαρακτηριστικά επιμέρους διεργασιών	95
5.7.2	Αποτελέσματα αναλύσεων ευαισθησίας	96
5.8	Προσομοιώσεις με το μοντέλο ρυθμού	103
5.8.1	Λειτουργικά χαρακτηριστικά επιμέρους διεργασιών	103
5.8.2	Διακριτοποίηση του υγρού φιλμ	103
5.8.3	Αποτελέσματα αναλύσεων ευαισθησίας	106
5.9	Σύγκριση αποτελεσμάτων των δύο μοντέλων	113
5.9	Βιβλιογραφία	116
Κεφάλαιο 6: Διαλύτης Μέθυλ-διαιθανολαμίνη (MDEA).....		117
6.1	Εισαγωγή.....	117
6.2	Συστατικά του συστήματος.....	117
6.3	Χημική ισορροπία και Ισορροπία φάσεων	118
6.3.1	Αντιδράσεις και σταθερές ισορροπίας αντιδράσεων	118
6.3.2	Υπολογισμός ισορροπίας φάσεων	121
6.3.3	Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων	122
6.4	Κινητικές αντιδράσεων	126
6.5	Μοντελοποίηση της διεργασίας.....	127
6.6	Προσομοιώσεις με το μοντέλο ισορροπίας	127
6.6.1	Λειτουργικά χαρακτηριστικά επιμέρους διεργασιών	127
6.6.2	Αποτελέσματα αναλύσεων ευαισθησίας.....	128
6.7	Βιβλιογραφία.....	134
Κεφάλαιο 7: Διαλύτης μείγμα MEA-MDEA.....		135
7.1	Εισαγωγή.....	135
7.2	Συστατικά του συστήματος.....	135
7.3	Χημική ισορροπία και Ισορροπία φάσεων	136
7.3.1	Αντιδράσεις και σταθερές ισορροπίας αντιδράσεων	136
7.3.2	Υπολογισμός ισορροπίας φάσεων	138
7.3.3	Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων	139
7.4	Κινητικές αντιδράσεων	143
7.5	Μοντελοποίηση της διεργασίας.....	145
7.6	Προσομοιώσεις με το μοντέλο ισορροπίας	146

7.6.1	Λειτουργικά χαρακτηριστικά επιμέρους διεργασιών.....	146
7.6.2	Αποτελέσματα αναλύσεων ευαισθησίας.....	146
7.7	Προσομοιώσεις με το μοντέλο ρυθμού.....	152
7.7.1	Λειτουργικά χαρακτηριστικά επιμέρους διεργασιών.....	152
7.7.2	Διακριτοποίηση του υγρού φιλμ.....	152
7.7.3	Αποτελέσματα αναλύσεων ευαισθησίας.....	154
7.8	Σύγκριση αποτελεσμάτων των δύο μοντέλων.....	159
7.9	Βιβλιογραφία.....	162
Κεφάλαιο 8: Μονάδα συμπίεσης – αφυδάτωσης.....		163
8.1	Εισαγωγή.....	163
8.2	Συστατικά του συστήματος.....	163
8.3	Υπολογισμός ιδιοτήτων συστήματος.....	163
8.4	Μοντελοποίηση της διεργασίας.....	163
8.4.1	Είσοδοι στη διεργασία.....	163
8.4.2	Λειτουργικά χαρακτηριστικά.....	164
Κεφάλαιο 9: Διαστασιολόγηση εξοπλισμού.....		165
9.1	Μονάδα απορρόφησης.....	166
9.1.1	Διαλύτης ΜΕΑ.....	166
9.1.2	Διαλύτης ΜΕΑ-ΜΔΕΑ.....	168
9.2	Μονάδα συμπίεσης - αφυδάτωσης.....	171
9.3	Βιβλιογραφία.....	172
Κεφάλαιο 10: Οικονομική αξιολόγηση της μονάδας.....		173
10.1	Μέθοδος υπολογισμού κόστους εξοπλισμού.....	173
10.2	Υπολογισμός ενεργειακών απαιτήσεων και ενεργειακή ολοκλήρωση.....	178
10.3	Οικονομική αξιολόγηση μονάδας με διαλύτη ΜΕΑ.....	181
10.3.1	Κόστος επένδυσης.....	181
10.3.2	Λειτουργικό κόστος / κόστος συντήρησης.....	187
10.3.3	Κόστος ηλεκτρισμού/τελικό κόστος ανά τόνο CO ₂ που αφαιρείται.....	189
10.3.4	Συμπεράσματα οικονομικής αξιολόγησης μονάδας.....	192
10.4	Οικονομική αξιολόγηση μονάδας με διαλύτη ΜΕΑ-ΜΔΕΑ.....	193
10.4.1	Κόστος επένδυσης.....	193
10.4.2	Λειτουργικό κόστος / κόστος συντήρησης.....	200
10.4.3	Κόστος ηλεκτρισμού/τελικό κόστος ανά τόνο CO ₂ που αφαιρείται.....	203
10.4.4	Συμπεράσματα οικονομικής αξιολόγησης μονάδας.....	207

10.5 Βιβλιογραφία.....	208
Κεφάλαιο 11: Συμπεράσματα και μελλοντική εργασία.....	209

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια η κλιματική αλλαγή εξαιτίας του φαινομένου του θερμοκηπίου φαίνεται να απασχολεί όλο και περισσότερο, με αποτέλεσμα τη δημιουργία έντονου ενδιαφέροντος για εφαρμογή τεχνολογιών μείωσης των εκπομπών αερίων τα οποία είναι υπεύθυνα για το φαινόμενο αυτό. Από τα αέρια του θερμοκηπίου, βασικό υπαίτιο θεωρείται το διοξείδιο του άνθρακα του οποίου οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις αυξάνονται σταθερά εξαιτίας της γενικευμένης χρήσης του γαιάνθρακα για την παραγωγή ενέργειας. Η πιο ώριμη τεχνολογία μείωσης των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και η οποία έχει τις μεγαλύτερες πιθανότητες για ευρεία εφαρμογή στο μέλλον είναι η δέσμευση διοξειδίου μετά την καύση από απαέρια ηλεκτροπαραγωγικών μονάδων, κυρίως με τη χρήση αλκανολαμινών ως διαλύτες για τη διεργασία. Βασικό πρόβλημα εξαιτίας του οποίου η συγκεκριμένη διεργασία δεν βρίσκει γενικευμένη εφαρμογή σε κλίμακα κατάλληλη για ενσωμάτωση σε μονάδες ηλεκτροπαραγωγής είναι το υψηλό της κόστος, το οποίο οφείλεται κυρίως στην κατανάλωση ενέργειας για την αναγέννηση του διαλύτη.

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας ήταν η μελέτη, βελτιστοποίηση και οικονομική αξιολόγηση της διεργασίας απορρόφησης και συμπίεσης διοξειδίου του άνθρακα από ρεύμα απαερίου προερχόμενο από εργοστάσιο ηλεκτροπαραγωγής, καύσης λειοτριβημένου γαιάνθρακα, δυναμικότητας 500 MW. Για το σκοπό αυτό αναπτύχθηκαν διαγράμματα ροής με το λογισμικό προσομοίωσης διεργασιών Aspen Plus. Με χρήση του λογισμικού αυτού πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις ευαισθησίας, μεταβάλλοντας κύριες σχεδιαστικές παραμέτρους της διεργασίας για να διαπιστωθεί πως κάθε μία από αυτές επιδρά πάνω σε άλλες υπολογιζόμενες μεταβλητές οι οποίες έχουν άμεση σχέση με το τελικό κόστος. Αφού πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις ευαισθησίας, έγινε διαστασιολόγηση του χρησιμοποιούμενου κάθε φορά εξοπλισμού και οικονομική αξιολόγηση διαφορετικών περιπτώσεων λειτουργίας της ίδιας μονάδας. Στόχος ήταν η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας με χρήση των οποίων επιτυγχάνεται η ελαχιστοποίηση του τελικού κόστους.

Συνολικά μελετήθηκαν τρία διαφορετικά συστήματα διαλυτών. Οι διαλύτες που μελετήθηκαν ήταν η μονοαιθανολαμίνη (MEA), η μεθυλ-δαιθανολαμίνη (MDEA) και ένα μείγμα αυτών των δύο σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η MEA αποτελεί τον πιο ευρέως μελετημένο διαλύτη για τη διεργασία χημικής απορρόφησης του CO₂ και έτσι τα αποτελέσματα από τη μελέτη της αποτελούν τη βάση σύγκρισης για τους υπόλοιπους διαλύτες.

Το βέλτιστο κόστος που υπολογίστηκε για λειτουργία μονάδας απορρόφησης και συμπίεσης διοξειδίου του άνθρακα με χρήση MEA ως διαλύτη είναι τα 45.15 €/τόνο διοξειδίου που δεσμεύεται. Με χρήση διαλύματος MEA-MDEA σε αναλογία 15% wt MEA – 15% wt MDEA το κόστος υπολογίζεται 51.58 €/τόνο διοξειδίου που δεσμεύεται. Το κόστος της διεργασίας αυτή τη στιγμή την καθιστά μη βιώσιμη, καθώς η απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα από μία βιομηχανία αυτή τη στιγμή κοστίζει 4.6 €/τόνο διοξειδίου, όμως η τιμή αυτή αναμένεται να αυξηθεί ιδιαίτερα τα επόμενα χρόνια. Έτσι, μελλοντικά η διεργασία έχει μεγάλες πιθανότητες να καταστεί οικονομικά βιώσιμη, κυρίως σε συνδυασμό με διεργασίες EOR (Enhanced Oil Recovery).

Abstract

Lately, the climate change caused by the greenhouse effect seems to draw growing attention. As a result, great interest for greenhouse gas mitigation technologies has been manifested. Of all greenhouse gases, the one that is deemed primary responsible for this phenomenon is carbon dioxide whose atmospheric concentration has been steadily rising because of the generalized use of coal for power generation. The most mature technology for the reduction of CO₂ emissions is carbon capture from power plant flue gases with the use of alkanolamine solvents as extracting agents that wash the acid the gas out of the total gas mixture. The main problem because of which the specific process does not find general application in a scale appropriate for integration in a power plant is the high end cost that arises because of the high energy consumption to regenerate the solvent.

The objective of this thesis was the study, optimization and economic evaluation of the capture and compression process of carbon dioxide, coming from a 500 MW coal fired power plant flue gas. For this purpose, process flow diagrams have been developed using the commercial process simulation software Aspen Plus. With the use of this software, sensitivity analysis have been performed, changing main input design variables. The purpose was to study the effect that each one of these variables has on different output variables that are closely related to the end cost. After the sensitivity analysis have been performed, the equipment that was used every time got sized and economic evaluation of different operation cases of the plant were created. The purpose of the whole procedure was to find the optimal operating conditions, with the use of which the minimization of the end cost would be achieved.

The solvent systems that have been studied were monoethanolamine (MEA), methyl-diethanolamine (MDEA) and a MEA-MDEA blend with different concentrations between those two amines. MEA is the most widely studied solvent system for CO₂ capture processes and the results obtained from its study are the basis with which the performance of other solvents is evaluated.

The optimal cost that has been calculated for the operation of a capture and compression process plant using MEA as solvent is 45.15 €/ton CO₂ captured. With the use of a 15% wt MEA - 15% wt MDEA blend the end cost is calculated at 51.58 €/ton CO₂ captured. Judging from the end cost, the process is now evaluated as non viable taking into account that releasing carbon dioxide into the atmosphere costs an industry 4.6 €/ton. However, this price is expected to be increased significantly in the near future and the capture process is more likely to become economically viable if it is combined with EOR (Enhanced Oil Recovery) processes.

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1-1: Εμπορικά διαθέσιμες τεχνολογίες δέσμευσης CO ₂	16
Πίνακας 1-2 Κυριότερες αμίνες που έχουν μελετηθεί και προταθεί ως πιθανοί διαλύτες σε διεργασίες απορρόφηση CO ₂	21
Πίνακας 2-1: Καταστάσεις αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν για την κανονικοποίηση των συντελεστών ενεργότητας	37
Πίνακας 5-1: Συστατικά που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση στο Aspen Plus	77
Πίνακας 5-2: Σύνοψη μοντέλων υπολογισμού φυσικών ιδιοτήτων των καθαρών συστατικών στο Aspen Plus	78
Πίνακας 5-3: Σύνοψη μοντέλων υπολογισμού ιδιοτήτων μεταφοράς των καθαρών συστατικών στο Aspen Plus	79
Πίνακας 5-4: Σύνοψη μοντέλων υπολογισμού θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των καθαρών συστατικών στο Aspen Plus	79
Πίνακας 5-5: Σύνοψη μοντέλων υπολογισμού φυσικών ιδιοτήτων μειγμάτων στο Aspen Plus	80
Πίνακας 5-6: Σύνοψη μοντέλων υπολογισμού ιδιοτήτων μεταφοράς μειγμάτων στο Aspen Plus	80
Πίνακας 5-7: Σύνοψη μοντέλων υπολογισμού θερμοδυναμικών ιδιοτήτων μειγμάτων στο Aspen Plus	80
Πίνακας 5-8: Παράμετροι θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας αντιδράσεων	82
Πίνακας 5-9: Παράμετροι για τον υπολογισμό της σταθεράς Henry του CO ₂	85
Πίνακας 5-10: Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου – μορίου του μοντέλου ElecNRTL	86
Πίνακας 5-11: Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου – ζεύγους ιόντων του μοντέλου ElecNRTL	86
Πίνακας 5-12: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 60°C	87
Πίνακας 5-13: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 120°C	87
Πίνακας 5-14: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 60°C	88
Πίνακας 5-15: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 120°C	88
Πίνακας 5-16: Παράμετροι κινητικών αντιδράσεων	90
Πίνακας 5-17: Είσοδοι διεργασίας που αφορούν το απαέριο	93
Πίνακας 5-18: Είσοδοι της διεργασίας που αφορούν τον χρησιμοποιούμενο διαλύτη	93
Πίνακας 5-19: Μοντέλα του Aspen Plus που χρησιμοποιήθηκαν	93
Πίνακας 5-20: Χαρακτηριστικά προσομοίωσης της κάθε επιμέρους διεργασίας	95
Πίνακας 5-21: Αποτελέσματα μεταβολής του λόγου ανθράκωσης εισόδου	96
Πίνακας 5-22: Αποτελέσματα μεταβολής των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης	99
Πίνακας 5-23: Αποτελέσματα μεταβολής των βαθμίδων στήλης απογύμνωσης	100
Πίνακας 5-24: Αποτελέσματα μεταβολής του ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης	102
Πίνακας 5-25: Σημεία διακριτοποίησης που χρησιμοποιήθηκαν	105
Πίνακας 5-26: Χαρακτηριστικά προσομοίωσης της κάθε επιμέρους διεργασίας	106
Πίνακας 5-27: Αποτελέσματα μεταβολής του λόγου ανθράκωσης εισόδου	106

Πίνακας 5-28: Αποτελέσματα μεταβολής των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης.....	108
Πίνακας 5-29: Αποτελέσματα μεταβολής των βαθμίδων στήλης απογύμνωσης.....	109
Πίνακας 5-30: Αποτελέσματα μεταβολής της πίεσης της στήλης απογύμνωσης.....	111
Πίνακας 5-31: Αποτελέσματα μεταβολής του ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης.....	112
Πίνακας 5-32: Ποσοστιαία απόκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου ισορροπίας και του μοντέλου ρυθμού με τη μεταβολή του λόγου ανθράκωσης εισόδου	113
Πίνακας 5-33: Ποσοστιαία απόκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου ισορροπίας και του μοντέλου ρυθμού με τη μεταβολή του ποσοστού δέσμευσης CO ₂ στη στήλη απορρόφησης.....	114
Πίνακας 6-1: Συστατικά που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση στο Aspen Plus	117
Πίνακας 6-2: Χρησιμοποιούμενες τιμές ελεύθερης ενέργειας και ενθαλπίας σχηματισμού	118
Πίνακας 6-3: Χρησιμοποιούμενες τιμές ελεύθερης ενέργειας και ενθαλπίας σχηματισμού	118
Πίνακας 6-4: Χρησιμοποιούμενες παράμετροι υπολογισμού θερμοχωρητικότητας ιδανικού αερίου	119
Πίνακας 6-5: Χρησιμοποιούμενες παράμετροι υπολογισμού θερμοχωρητικότητας ιδανικού αερίου, <i>συνέχεια</i>	119
Πίνακας 6-6: Χρησιμοποιούμενες παράμετροι υπολογισμού θερμοχωρητικότητας σε άπειρη αραιώση στην υδατική φάση	119
Πίνακας 6-7: Χρησιμοποιούμενες παράμετροι υπολογισμού θερμοχωρητικότητας σε άπειρη αραιώση στην υδατική φάση, <i>συνέχεια</i>	119
Πίνακας 6-8: Παράμετροι για τον υπολογισμό της σταθεράς Henry του CO ₂	121
Πίνακας 6-9: Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου – μορίου του μοντέλου ElecNRTL.....	121
Πίνακας 6-10: Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου – ζεύγους ιόντων του μοντέλου ElecNRTL	121
Πίνακας 6-11: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 40°C	122
Πίνακας 6-12: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 100C	122
Πίνακας 6-13: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 40°C	123
Πίνακας 6-14: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 100C	124
Πίνακας 6-15: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 40°C.....	125
Πίνακας 6-16: Παράμετροι κινητικών αντιδράσεων	126
Πίνακας 6-17: Είσοδοι της διεργασίας που αφορούν τον χρησιμοποιούμενο διαλύτη	127
Πίνακας 6-18: Λειτουργικά χαρακτηριστικά επιμέρους διεργασιών	127
Πίνακας 6-19: Αποτελέσματα μεταβολής του λόγου ανθράκωσης εισόδου	128
Πίνακας 6-20: Αποτελέσματα μεταβολής των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης.....	130
Πίνακας 6-21: Αποτελέσματα μεταβολής των βαθμίδων στήλης απογύμνωσης.....	131
Πίνακας 6-22: Αποτελέσματα μεταβολής του ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης.....	133

Πίνακας 7-1: Συστατικά που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση στο Aspen Plus	135
Πίνακας 7-2: Παράμετροι θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας αντιδράσεων	136
Πίνακας 7-3: Παράμετροι για τον υπολογισμό της σταθεράς Henry του CO ₂	138
Πίνακας 7-4: Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου – μορίου του μοντέλου ElecNRTL.....	138
Πίνακας 7-5: Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου – ζεύγους ιόντων του μοντέλου ElecNRTL	138
Πίνακας 7-6: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 40°C	139
Πίνακας 7-7: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 60°C	139
Πίνακας 7-8: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 80°C	139
Πίνακας 7-9: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 100°C	140
Πίνακας 7-10: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 40°C	141
Πίνακας 7-11: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 60°C	141
Πίνακας 7-12: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 80°C	141
Πίνακας 7-13: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 100C	142
Πίνακας 7-14: Παράμετροι κινητικών αντιδράσεων	145
Πίνακας 7-15: Είσοδοι της διεργασίας που αφορούν τον χρησιμοποιούμενο διαλύτη	145
Πίνακας 7-16: Χαρακτηριστικά προσομοίωσης της κάθε επιμέρους διεργασίας	146
Πίνακας 7-17 Αποτελέσματα μεταβολής του λόγου ανθράκωσης εισόδου.....	147
Πίνακας 7-18: Αποτελέσματα μεταβολής των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης.....	148
Πίνακας 7-19: Αποτελέσματα μεταβολής των βαθμίδων στήλης απογύμνωσης.....	150
Πίνακας 7-20: Αποτελέσματα μεταβολής του ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης	151
Πίνακας 7-21: Σημεία διακριτοποίησης που χρησιμοποιήθηκαν	153
Πίνακας 7-22: Αποτελέσματα μεταβολής του λόγου ανθράκωσης εισόδου	154
Πίνακας 7-23: Αποτελέσματα μεταβολής των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης.....	155
Πίνακας 7-24: Αποτελέσματα μεταβολής των βαθμίδων στήλης απογύμνωσης.....	157
Πίνακας 7-25: Αποτελέσματα μεταβολής του ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης	158
Πίνακας 7-26: Ποσοστιαία απόκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου ισορροπίας και του μοντέλου ρυθμού με τη μεταβολή του λόγου ανθράκωσης εισόδου	159
Πίνακας 7-27: Ποσοστιαία απόκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου ισορροπίας και του μοντέλου ρυθμού με τη μεταβολή του ποσοστού δέσμευσης CO ₂ στη στήλη απορρόφησης	160
Πίνακας 8-1: Συστατικά που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση στο Aspen Plus	163
Πίνακας 8-2: Αέριο εισόδου στη διεργασία	163
Πίνακας 8-3: Λειτουργικά χαρακτηριστικά	164
Πίνακας 9-1: Αποτελέσματα διαστασιολόγησης εξοπλισμού με διαλύτη MEA	166

Πίνακας 9-2: Αποτελέσματα διαστασιολόγησης εξοπλισμού με διαλύτη MEA	167
Πίνακας 9-3: Αποτελέσματα διαστασιολόγησης εξοπλισμού με διαλύτη MEA-MDEA	168
Πίνακας 9-4: Αποτελέσματα διαστασιολόγησης εξοπλισμού με διαλύτη MEA-MDEA	169
Πίνακας 9-5: Αποτελέσματα διαστασιολόγησης εξοπλισμού με διαλύτη MEA-MDEA	170
Πίνακας 9-6: Αποτελέσματα διαστασιολόγησης εξοπλισμού μονάδας συμπίεσης - αφυδάτωσης.....	171
Πίνακας 10-1: Σχέσεις κοστολόγησης του κελύφους των στηλών ανάλογα με τη διάμετρο για σταθερό ύψος.....	175
Πίνακας 10-2: Σχέσεις κοστολόγησης του πληρωτικού υλικού των στηλών ανάλογα με τη διάμετρο για σταθερό ύψος πληρωτικού	175
Πίνακας 10-3: Βοηθητικές παροχές που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση.....	178
Πίνακας 10-4: Συνθήκες παροχών ατμού που χρησιμοποιούνται.....	180
Πίνακας 10-5: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 1.....	181
Πίνακας 10-6: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 2.....	182
Πίνακας 10-7: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 3.....	182
Πίνακας 10-8: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 4.....	183
Πίνακας 10-9: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 5.....	183
Πίνακας 10-10: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 6.....	184
Πίνακας 10-11: Κόστος εξοπλισμού μονάδας συμπίεσης - αφυδάτωσης.....	184
Πίνακας 10-12: Υπολογισμός συνολικού κόστους διεργασίας	185
Πίνακας 10-13: Υπολογισμός του συνολικά απαιτούμενου κεφαλαίου	186
Πίνακας 10-14: Υπολογισμός συνολικού λειτουργικού κόστους και κόστους συντήρησης. 187	
Πίνακας 10-15: Υπολογισμός συνολικής ενεργειακής απαίτησης και μείωσης της παραγόμενης ισχύος.....	189
Πίνακας 10-16: Υπολογισμός κόστους ηλεκτρισμού	190
Πίνακας 10-17: Υπολογισμός κόστους αφαίρεσης διοξειδίου του άνθρακα	190
Πίνακας 10-18: Μεταβλητές σχεδιασμού της μονάδας απορρόφησης με βάση τις οποίες δημιουργήθηκαν τα διαφορετικά σενάρια κοστολόγησης της μονάδας.....	191
Πίνακας 10-19: Σύνοψη αποτελεσμάτων του κάθε διαφορετικού σεναρίου κοστολόγησης	191
Πίνακας 10-20: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 1.....	193
Πίνακας 10-21: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 2.....	193
Πίνακας 10-22: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 3.....	194
Πίνακας 10-23: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 4.....	194
Πίνακας 10-24: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 5.....	195
Πίνακας 10-25: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 6.....	195
Πίνακας 10-26: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 7.....	196
Πίνακας 10-27: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 8.....	196
Πίνακας 10-28: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 9.....	197
Πίνακας 10-29: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 10.....	197
Πίνακας 10-30: Υπολογισμός συνολικού κόστους διεργασίας	198
Πίνακας 10-31: Υπολογισμός του συνολικά απαιτούμενου κεφαλαίου	198
Πίνακας 10-32: Υπολογισμός συνολικού κόστους διεργασίας	199
Πίνακας 10-33: Υπολογισμός του συνολικά απαιτούμενου κεφαλαίου	199
Πίνακας 10-34: Υπολογισμός συνολικού λειτουργικού κόστους και κόστους συντήρησης. 200	

Πίνακας 10-35: Υπολογισμός συνολικού λειτουργικού κόστους και κόστους συντήρησης.	200
Πίνακας 10-36: Υπολογισμός συνολικής ενεργειακής απαίτησης και μείωσης της παραγόμενης ισχύος.....	201
Πίνακας 10-37: Υπολογισμός συνολικής ενεργειακής απαίτησης και μείωσης της παραγόμενης ισχύος.....	202
Πίνακας 10-38: Υπολογισμός κόστους ηλεκτρισμού	203
Πίνακας 10-39: Υπολογισμός κόστους αφαίρεσης διοξειδίου του άνθρακα	203
Πίνακας 10-40: Υπολογισμός κόστους ηλεκτρισμού	204
Πίνακας 10-41: Υπολογισμός κόστους αφαίρεσης διοξειδίου του άνθρακα	204
Πίνακας 10-42: Μεταβλητές σχεδιασμού της μονάδας απορρόφησης με βάση τις οποίες δημιουργήθηκαν τα διαφορετικά σενάρια κοστολόγησης της μονάδας.....	205
Πίνακας 10-43: Σύνοψη αποτελεσμάτων του κάθε διαφορετικού σεναρίου κοστολόγησης	205
Πίνακας 10-44: Μεταβλητές σχεδιασμού της μονάδας απορρόφησης με βάση τις οποίες δημιουργήθηκαν τα διαφορετικά σενάρια κοστολόγησης της μονάδας.....	206
Πίνακας 10-45: Σύνοψη αποτελεσμάτων του κάθε διαφορετικού σεναρίου κοστολόγησης	206

Ευρετήριο διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1-1: Μεταβολή της απόκλισης της μετρούμενης θερμοκρασίας του πλανήτη από τη μέση θερμοκρασία [1].	12
Διάγραμμα 1-2: Μεταβολή της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης CO ₂ με το χρόνο [3].	13
Διάγραμμα 4-1: Μεταβολή της πτώσης πίεσης στη στήλη με την παροχή του αερίου[2].	55
Διάγραμμα 5-1: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης της βιβλιοθήκης του Aspen Plus, 30% wt MEA	87
Διάγραμμα 5-2: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης, 30% wt MEA.	88
Διάγραμμα 5-3: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με το λόγο ανθράκωσης εισόδου.	97
Διάγραμμα 5-4: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με το λόγο ανθράκωσης εισόδου – λόγο αναρροής της στήλης απορρόφησης.	98
Διάγραμμα 5-5: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης.	99
Διάγραμμα 5-6: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης.	100
Διάγραμμα 5-7: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απογύμνωσης με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απογύμνωσης.	101
Διάγραμμα 5-8: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα με τις βαθμίδες της στήλης απογύμνωσης.	101
Διάγραμμα 5-9: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης και του έργου του αναβραστήρα με το ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης.	102
Διάγραμμα 5-10: Μεταβολή του υπολογιζόμενου λόγου αναρροής με τον αριθμό των σημείων διακριτοποίησης.	104
Διάγραμμα 5-11: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με τον αριθμό των σημείων διακριτοποίησης.	104
Διάγραμμα 5-12: Μεταβολή της υπολογιζόμενης παροχής CO ₂ για σταθερή αναρροή στο ρεύμα αερίου εξόδου από τη στήλη απορρόφησης με τον αριθμό των σημείων διακριτοποίησης.	105
Διάγραμμα 5-13: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με το λόγο ανθράκωσης εισόδου.	107
Διάγραμμα 5-14: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με το λόγο ανθράκωσης εισόδου – λόγο αναρροής της στήλης απορρόφησης.	107
Διάγραμμα 5-15: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απογύμνωσης με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απογύμνωσης.	108
Διάγραμμα 5-16: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης.	109
Διάγραμμα 5-17: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απογύμνωσης με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απογύμνωσης.	110
Διάγραμμα 5-18: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα με τις βαθμίδες της στήλης απογύμνωσης.	110
Διάγραμμα 5-19: Μεταβολή του έργου και της θερμοκρασίας του αναβραστήρα με την πίεση της στήλης απογύμνωσης.	111

Διάγραμμα 5-20: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης και του έργου του αναβραστήρα με το ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης	112
Διάγραμμα 5-21: Απόκλιση της πρόβλεψης των δύο μοντέλων για την μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με το λόγο ανθράκωσης εισόδου	113
Διάγραμμα 5-22: Απόκλιση της πρόβλεψης των δύο μοντέλων για τη μεταβολή του έργου του αναβραστήρα με το λόγο ανθράκωσης εισόδου	114
Διάγραμμα 5-23: Απόκλιση της πρόβλεψης των δύο μοντέλων για την μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με το ποσοστό δέσμευσης CO ₂	114
Διάγραμμα 5-24: Απόκλιση της πρόβλεψης των δύο μοντέλων για τη μεταβολή του έργου του αναβραστήρα με το ποσοστό δέσμευσης CO ₂	115
Διάγραμμα 6-1: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης της βιβλιοθήκης του Aspen Plus, 35% wt MDEA	123
Διάγραμμα 6-2: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης, 35% wt MDEA	124
Διάγραμμα 6-3: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης, 35% wt MDEA	125
Διάγραμμα 6-4: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με το λόγο ανθράκωσης εισόδου.....	129
Διάγραμμα 6-5: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με το λόγο ανθράκωσης εισόδου – λόγο αναρροής της στήλης απορρόφησης.....	129
Διάγραμμα 6-6: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης.....	130
Διάγραμμα 6-7: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης	131
Διάγραμμα 6-8: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απογύμνωσης με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απογύμνωσης	132
Διάγραμμα 6-9: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα με τις βαθμίδες της στήλης απογύμνωσης	132
Διάγραμμα 6-10: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης και του έργου του αναβραστήρα με το ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης	133
Διάγραμμα 7-1: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης της βιβλιοθήκης του Aspen Plus, 12% wt MEA – 18% wt MDEA.....	140
Διάγραμμα 7-2: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης, 12% wt MEA – 18% wt MDEA	142
Διάγραμμα 7-3: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με το λόγο ανθράκωσης εισόδου.....	147
Διάγραμμα 7-4: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με το λόγο ανθράκωσης εισόδου – λόγο αναρροής της στήλης απορρόφησης.....	148
Διάγραμμα 7-5: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης.....	149
Διάγραμμα 7-6: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης	149
Διάγραμμα 7-7: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απογύμνωσης με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απογύμνωσης	150

Διάγραμμα 7-8: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα με τις βαθμίδες της στήλης απογύμνωσης	151
Διάγραμμα 7-9: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης και του έργου του αναβραστήρα με το ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης	151
Διάγραμμα 7-10: Μεταβολή του υπολογιζόμενου λόγου αναρροής με τον αριθμό των σημείων διακριτοποίησης	152
Διάγραμμα 7-11: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με τον αριθμό των σημείων διακριτοποίησης	152
Διάγραμμα 7-12: Μεταβολή της υπολογιζόμενης παροχής CO ₂ για σταθερή αναρροή στο ρεύμα αερίου εξόδου από τη στήλη απορρόφησης με τον αριθμό των σημείων διακριτοποίησης	153
Διάγραμμα 7-13: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με το λόγο ανθράκωσης εισόδου	154
Διάγραμμα 7-14: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με το λόγο ανθράκωσης εισόδου – λόγο αναρροής της στήλης απορρόφησης	155
Διάγραμμα 7-15: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης	156
Διάγραμμα 7-16: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης	156
Διάγραμμα 7-17: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απογύμνωσης με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απογύμνωσης	157
Διάγραμμα 7-18: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα με τις βαθμίδες της στήλης απογύμνωσης	158
Διάγραμμα 7-19: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης και του έργου του αναβραστήρα με το ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης	158
Διάγραμμα 7-20: Απόκλιση της πρόβλεψης των δύο μοντέλων για την μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με το λόγο ανθράκωσης εισόδου	159
Διάγραμμα 7-21: Απόκλιση της πρόβλεψης των δύο μοντέλων για τη μεταβολή του έργου του αναβραστήρα με το λόγο ανθράκωσης εισόδου	160
Διάγραμμα 7-22: Απόκλιση της πρόβλεψης των δύο μοντέλων για την μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με το ποσοστό δέσμευσης CO ₂	160
Διάγραμμα 7-23: Απόκλιση της πρόβλεψης των δύο μοντέλων για τη μεταβολή του έργου του αναβραστήρα με το ποσοστό δέσμευσης CO ₂	161
Διάγραμμα 10-1: Μεταβολή του κόστους άδειας στήλης με τη διάμετρο για συγκεκριμένο ύψος	174
Διάγραμμα 10-2: Μεταβολή του κόστους του πληρωτικού με τη διάμετρο για συγκεκριμένο ύψος	174
Διάγραμμα 10-3: Σχηματικό διάγραμμα της μεθόδου ενεργειακής ολοκλήρωσης	179
Διάγραμμα 11-1: Κατανομή ενεργειακών απαιτήσεων στην περίπτωση-5 με διαλύτη ΜΕΑ	211
Διάγραμμα 11-2: Κατανομή κόστους στην περίπτωση-5 με διαλύτη ΜΕΑ	211

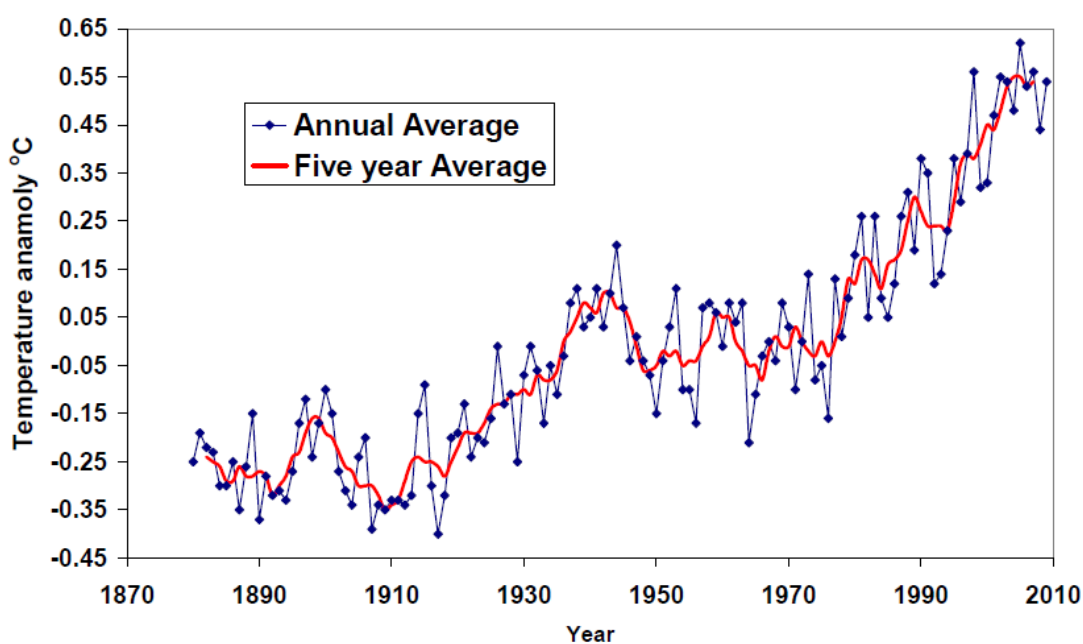
Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1-1: Μέθοδοι δέσμευσης CO ₂ ανάλογα με την τεχνολογία καύσης.....	14
Εικόνα 1-2: Γενικό διάγραμμα ροής της διεργασίας δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα....	17
Εικόνα 1-3: Μηχανισμός termolecular για την αντίδραση CO ₂ με MEA.....	23
Εικόνα 3-1: Μεταφορά μάζας ενός συστατικού από την αέρια φάση στην υγρή μέσω της διεπιφάνειας.....	47
Εικόνα 3-2: Μεταφορά μάζας μεταξύ μιας αέριας και μιας υγρής φάσης με ενίσχυση από χημική αντίδραση	49
Εικόνα 4-1: Στήλη διαχωρισμού η οποία περιλαμβάνει πληρωτικό υλικό και δίσκους	52
Εικόνα 4-2: Σύνοψη πληρωτικών υλικών διαφορετικού τύπου και υλικού κατασκευής [3]..	54
Εικόνα 4-3: Μοντέλο βαθμίδας ισορροπίας [6]	63
Εικόνα 4-4: Βαθμίδα στο μοντέλο ρυθμού [7]	66
Εικόνα 4-5: Βαθμίδα στο μοντέλο ρυθμού στο Aspen Plus [4]	73
Εικόνα 5-1: Εισαγωγή αντιδράσεων ισορροπίας οι οποίες περιλαμβάνουν ηλεκτρολύτες στο Aspen Plus.....	82
Εικόνα 5-2: Εισαγωγή παραμέτρων σταθερών ισορροπίας αντιδράσεων στο Aspen Plus	83
Εικόνα 5-3: Υπολογισμοί σημείου φυσαλίδας για το τριαδικό σύστημα στο Aspen Plus	84
Εικόνα 5-4: Επιλογή ώστε το Aspen να μην πραγματοποιεί από προεπιλογή υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων στο ρεύμα εισόδου	85
Εικόνα 5-5: Εισαγωγή στο Aspen Plus αντιδράσεων με τις οποίες μοντελοποιείται η στήλη απορρόφησης.....	91
Εικόνα 5-6: Εισαγωγή στο Aspen Plus των παραμέτρων κινητικών αντιδράσεων.....	91
Εικόνα 5-7: Διάγραμμα ροής της διεργασίας απορρόφησης όπως προσομοιώθηκε στο Aspen Plus	92
Εικόνα 6-1: Εισαγωγή αντιδράσεων ισορροπίας οι οποίες περιλαμβάνουν ηλεκτρολύτες στο Aspen Plus.....	120
Εικόνα 6-2: Στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν ορίζουμε παραμέτρους πολυωνύμου υπολογισμού σταθερών ισορροπίας αντίδρασης	120
Εικόνα 6-3: Εισαγωγή στο Aspen Plus αντιδράσεων με τις οποίες μοντελοποιείται η στήλη απορρόφησης.....	126
Εικόνα 7-1: Εισαγωγή αντιδράσεων ισορροπίας οι οποίες περιλαμβάνουν ηλεκτρολύτες στο Aspen Plus.....	137
Εικόνα 7-2: Εισαγωγή παραμέτρων σταθερών ισορροπίας αντιδράσεων στο Aspen Plus..	137
Εικόνα 7-3: Εισαγωγή των στοιχειομετρικών συντελεστών και εκθετικών παραγόντων των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης (11) της MDEA με το CO ₂	144
Εικόνα 7-4: Εισαγωγή των στοιχειομετρικών συντελεστών και εκθετικών παραγόντων των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης (12) της MDEA με το CO ₂	144
Εικόνα 8-1: Διάγραμμα ροής της διεργασίας συμπίεσης – αφυδάτωσης όπως προσομοιώθηκε στο Aspen Plus.....	163

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Κίνητρα για δέσμευση και αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα

Η θερμοκρασία της επιφάνειας της Γης έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία εκατό χρόνια, ενώ αυτή η αύξηση έχει γίνει ιδιαίτερα πιο εμφανής στη σύγχρονη ιστορία. Αυτή η μεταβολή της θερμοκρασίας αποδίδεται στα αυξημένα επίπεδα των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα τα οποία οφείλονται κυρίως σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες^[2]. Το διάγραμμα 1-1 δείχνει την αύξηση στη διαφορά μεταξύ της παγκόσμιας μέσης θερμοκρασίας της επιφάνειας της Γης και της μέσης θερμοκρασίας από το 1880 ως το 2010.

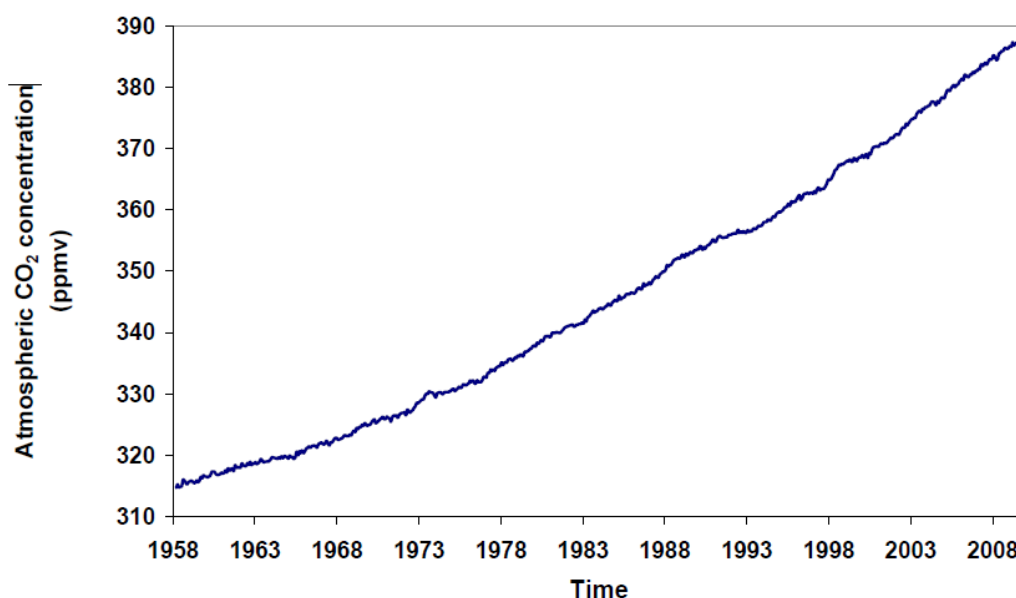


Διάγραμμα 1-1: Μεταβολή της απόκλισης της μετρούμενης θερμοκρασίας του πλανήτη από τη μέση θερμοκρασία [1].

Από τα αέρια του θερμοκηπίου, βασικό υπαίτιο θεωρείται το διοξείδιο του άνθρακα του οποίου οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις αυξάνονται σταθερά από τότε που γενικεύθηκε η χρήση του γαιάνθρακα εξαιτίας της βιομηχανικής επανάστασης. Επιπλέον, η εξάρτηση του κόσμου από τα ορυκτά καύσιμα αυξάνεται και από την αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού αλλά και της εκβιομηχανοποίησης χωρών όπως για παράδειγμα η Κίνα και η Ινδία οι οποίες πραγματοποιούν μεγάλα βήματα στην κατασκευή βιομηχανίας και αποτελούν σημαντικούς παράγοντες στην αγορά της ενέργειας. Το αποτέλεσμα της καύσης αυτών των ορυκτών καυσίμων που έχουν ως βάση τον άνθρακα είναι η μεγάλη αύξηση των συγκεντρώσεων διοξειδίου στην ατμόσφαιρα κάτι το οποίο δημιουργεί ανησυχίες καθώς αυτό αποτελεί, όπως προαναφέρθηκε αέριο του θερμοκηπίου. Τα αέρια αυτά επιτρέπουν στην ηλιακή ακτινοβολία να εισέλθει στη Γη αλλά καθώς αυτή αντανακλάται από την επιφάνεια της Γης προς το διάστημα, απορροφούν ένα μέρος της και το ξανά εκπέμπουν στην επιφάνεια. Η διεργασία αυτή αυξάνει αποτελεσματικά τη θερμοκρασία της Γης και γενικότερα αναφέρεται ως κλιματική αλλαγή. Αυτό που είναι

επικίνδυνο σε αυτό το φαινόμενο είναι το γεγονός ότι δεν υπάρχει πλήρης κατανόηση του πως θα αντιδράσει ο πλανήτης σε τέτοιου είδους αλλαγές. Γενικότερα, αυξημένες θερμοκρασίες πιθανότατα επηρεάζουν τα καιρικά φαινόμενα, το επίπεδο της στάθμης της θάλασσας όπως επίσης και τη χλωρίδα και πανίδα^[2].

Η Γη διαθέτει έναν φυσικό κύκλο του άνθρακα μέσω του οποίου η ατμόσφαιρα ανταλλάζει διοξείδιο με τους ωκεανούς και τη βλάστηση. Ο κύκλος αυτός είναι ισορροπημένος όταν ο άνθρακας που εισέρχεται στην ατμόσφαιρα είναι ίσος με αυτόν που εξέρχεται με αποτέλεσμα να μην λαμβάνει υπόψη μία αύξηση ποσότητας του άνθρακα στον κύκλο. Όταν τα ορυκτά τα οποία περιέχουν άνθρακα αφαιρούνται από το έδαφος και καίγονται απελευθερώνοντας διοξείδιο του άνθρακα, η Γη δέχεται καθαρή αύξηση σε ποσότητα άνθρακα. Αυτός ο άνθρακας πρέπει κάπου να αποθηκευτεί και η ατμόσφαιρα είναι το προτιμότερο μέρος για αυτόν να συσσωρευτεί^[2]. Το διάγραμμα 1-2 δείχνει την μεταβολή της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης CO₂ όπως μετρήθηκε στο παρατηρητήριο Mauna Loa στη Χαβάη^[3].



Διάγραμμα 1-2: Μεταβολή της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης CO₂ με το χρόνο [3].

Η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας συνεχώς αυξάνεται. Παρόλο που οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας έχουν εξελιχθεί, χρησιμοποιούνται μόνο για ένα μικρό μέρος παραγωγής ενέργειας. Σύμφωνα με την υπηρεσία ενέργειας (EIA 2005), το 2003, παραπάνω από το 85% της παγκόσμιας ενέργειας παραγόταν από ορυκτά καύσιμα. Οι διαθέσιμες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αντιστοιχούσαν στο 1.4% των παγκόσμιων αναγκών^[2].

Στις Ηνωμένες πολιτείες Αμερικής οι εκπομπές CO₂ οι οποίες σχετίζονταν με την ενέργεια, το 2007 αντιστοιχούσαν στο 98% των συνολικών με την ηλεκτροπαραγωγή να αντιστοιχεί στο 40% των συνολικών. Το EIA προβλέπει ότι το 2030, οι εκπομπές διοξειδίου εξαιτίας της παραγωγής ηλεκτρισμού θα αυξηθούν στους 2700 εκατομμύρια μετρικούς τόνους και θα αντιστοιχούν στο 43% των συνολικών εκπομπών στις Ηνωμένες πολιτείες. Οι προβλέψεις δικαιολογούνται καθώς προσδοκάται ότι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας θα γίνεται κατά κύριο λόγο με ορυκτά καύσιμα για τις επόμενες δεκαετίες.

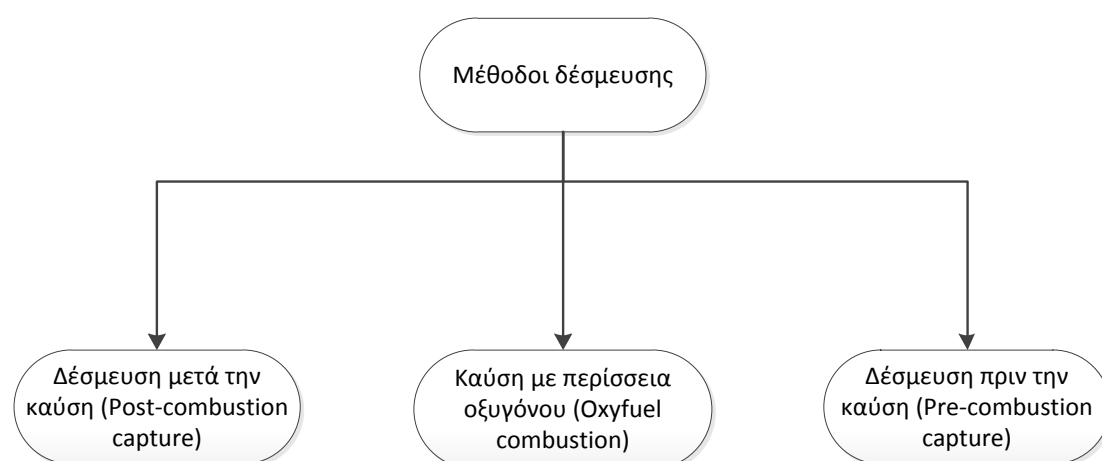
Η ελληνική οικονομία επίσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα ορυκτά καύσιμα, καθώς ο εγχώριος λιγνίτης εξυπηρετεί το 80% των ενεργειακών της αναγκών. Έτσι, ο τομέας της ενέργειας είναι ο βασικός υπεύθυνος για την εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου. Τα

εργοστάσια ηλεκτροπαραγωγής τα οποία βρίσκονται κυρίως στη βόρεια Ελλάδα και την Πελοπόννησο αποτελούν τα μεγαλύτερα σημεία εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα^[4].

Το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και ο γαιάνθρακας εκπέμπουν CO₂ αλλά όχι στον ίδιο βαθμό σε ενεργειακή βάση. Αυτό οφείλεται στο διαφορετικό περιεχόμενο τους σε ενέργεια και σε συγκέντρωση άνθρακα. Ο γαιάνθρακας αποτελείται από μεγάλες αλυσίδες μορίων άνθρακα και έχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άνθρακα ανά μονάδα ενέργειας. Παρόλο που το πετρέλαιο καταναλώνεται σε μεγαλύτερες ποσότητες από ότι ο γαιάνθρακας και έτσι συνεισφέρει σε μεγαλύτερο ποσοστό στις εκπομπές CO₂, είναι πολύ δύσκολο να ελεγχθεί καθώς χρησιμοποιείται κυρίως στις μεταφορές και οι πηγές είναι πάρα πολλές και μικρές. Ο γαιάνθρακας όμως χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και οι μονάδες παραγωγής είναι πολύ μεγάλες και λίγες συγκριτικά με το πετρέλαιο πράγμα το οποίο δίνει την ευκαιρία να δεσμευθεί το διοξείδιο πριν να ελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα^[2].

1.2 Τεχνολογίες δέσμησης διοξειδίου του άνθρακα

Γενικότερα υπάρχουν τρεις μέθοδοι για τη δέσμηση διοξειδίου του άνθρακα από ηλεκτροπαραγωγικές μονάδες οι οποίες κατηγοριοποιούνται όπως φαίνεται στην εικόνα 1-1.



Εικόνα 1-1: Μέθοδοι δέσμησης CO₂ ανάλογα με την τεχνολογία καύσης

1.2.1 Δέσμηση μετά την καύση (Post-combustion capture)

Η δέσμηση διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση είναι μια διεργασία αντίστοιχη της αποθείωσης και περιλαμβάνει την αφαίρεση του CO₂ από το καυσαέριο που παράγεται μετά την καύση του καυσίμου.

Το οξειδωτικό που χρησιμοποιείται για την καύση είναι τυπικά αέρας με αποτέλεσμα το παραγόμενο από την καύση αέριο να έχει πολύ μεγάλη περιεκτικότητα σε άζωτο. Σε απαέριο από μονάδα καύσης γαιάνθρακα το CO₂ βρίσκεται σε περιεκτικότητες 12-14% κατά mol.

Οι διαθέσιμες τεχνολογίες που μπορούν να εφαρμοστούν για τη δέσμηση του διοξειδίου από το απαέριο που παράγεται είναι:

- Χημική απορρόφηση
- Φυσική απορρόφηση
- Διαχωρισμός με μεμβράνες

- Προσρόφηση σε κλίνες
- Κρυογονικός διαχωρισμός

Η συνήθης επιλογή για δέσμευση διοξειδίου μετά την καύση είναι η διεργασία της χημικής απορρόφησης η οποία προσομοιώνεται και στη συγκεκριμένη εργασία. Οι διεργασίες χημικής απορρόφησης χρησιμοποιούνται από το 1930 για τη δέσμευση CO₂ από εργοστάσια αμμωνίας για χρήση στη βιομηχανία τροφίμων και επομένως είναι ώριμες διεργασίες και από άποψη θεωρητικής μελέτης αλλά και βιομηχανικής εφαρμογής. Παρόλα αυτά η εφαρμογή σε κλίμακα κατάλληλη για ηλεκτροπαραγωγικές μονάδες είναι περιορισμένη. Η περιγραφή της διεργασίας της χημικής απορρόφησης θα γίνει σε επόμενη ενότητα.

1.2.2 Καύση με περίσσεια οξυγόνου (Oxyfuel combustion)

Το βασικό μειονέκτημα των τεχνολογιών δέσμευσης που εφαρμόζονται μετά την καύση είναι ο μεγάλος βαθμός διάλυσης των υπολοίπων αερίων στο άζωτο, διότι απαιτείται πολύ μεγάλο μέγεθος εξοπλισμού για την εφαρμογή της διεργασίας. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί αν η καύση γίνεται με καθαρό οξυγόνο αντί με αέρα. Η καύση ορυκτού καυσίμου σε ατμόσφαιρα οξυγόνου οδηγεί σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες – έως και 3500 °C. Η θερμοκρασία ρυθμίζεται σε ένα επίπεδο στο οποίο μπορεί να αντέξει το υλικό κατασκευής με ανακύκλωση ενός μέρους των καυσαερίων. Το καυσαέριο περιέχει κυρίως CO₂ και νερό. Μπορεί όμως να περιέχει και άλλα προϊόντα της καύσης όπως NO_x και SO_x, αναλόγως πάντα και με το καύσιμο το οποίο χρησιμοποιείται. Ένα από τα πλεονεκτήματα της καύσης σε ατμόσφαιρα πλούσια σε οξυγόνο είναι ότι ο σχηματισμός NO_x μειώνεται λόγω απουσίας αζώτου στο οξειδωτικό αέριο. Παρόλα αυτά αν υπάρχει μεγάλη ποσότητα αζώτου στο ίδιο το καύσιμο, η συγκέντρωση NO_x θα είναι μεγάλη καθώς δεν θα υπάρχει αέριο άζωτο για να το διαλύσει. Έτσι, τα οξείδια του αζώτου θα πρέπει να αφαιρεθούν πριν την ανακύκλωση του αερίου καύσης. Μετά την υγροποίηση του νερού το αερίο περιέχει διοξείδιο του άνθρακα σε συγκεντρώσεις 80 - 98% ανάλογα με τον τύπο του καυσίμου. Στη συνέχεια στέλνεται για συμπίεση, αφυδάτωση και αποθήκευση. Αν το αέριο περιέχει ακόμα όξινα αέρια θα πρέπει να αφαιρεθούν έτσι ώστε να τηρούνται οι προδιαγραφές μεταφοράς του αερίου στον αγωγό.

Η βασική ενεργειακή απαίτηση στη συγκεκριμένη μέθοδο προκύπτει εξαιτίας της διεργασίας κρυογονικού διαχωρισμού του οξυγόνου από τον αέρα για να τη λήψη ρεύματος οξυγόνου καθαρότητας 95%^[1].

1.2.3 Δέσμευση πριν την καύση (Pre-combustion capture)

Στη μέθοδο της δέσμευσης πριν την καύση, το περιεχόμενο του καυσίμου σε άνθρακα μειώνεται πριν γίνει η καύση έτσι ώστε να παραχθεί ένα ρεύμα από καθαρό διοξείδιο του άνθρακα. Η διεργασία απανθράκωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου ή την παραγωγή ηλεκτρισμού ή και τα δύο ταυτόχρονα.

Το πρώτο βήμα σε αυτή τη διεργασία είναι η δημιουργία ενός αερίου σύνθεσης. Αν χρησιμοποιείται φυσικό αέριο ως καύσιμο, αυτό επιτυγχάνεται με αναμόρφωση με ατμό (*steam reforming*) ή αυτόθερμη αναμόρφωση (*autothermal reforming*). Αν χρησιμοποιείται γαιάνθρακας ως καύσιμο, το αέριο σύνθεσης δημιουργείται με αεριοποίηση. Σκοπός του βήματος αυτού ουσιαστικά είναι η παραγωγή CO και υδρατμών. Το δεύτερο βήμα είναι η υποβολή του αερίου σύνθεσης σε αντίδραση water gas shift για την παραγωγή διοξειδίου

του άνθρακα και υδρογόνου. Το υδρογόνο και το διοξείδιο μπορούν να διαχωριστούν με προσρόφηση με αλλαγή πίεσης (*pressure swing*) ή με φυσική απορρόφηση (*physical absorption*) και το καθαρό CO₂ στη συνέχεια συμπιέζεται και στέλνεται για αποθήκευση. Όταν εφαρμόζεται προσρόφηση με αλλαγή πίεσης είναι απαραίτητη και η εφαρμογή ενός ακόμα σταδίου για την παραγωγή καθαρού ρεύματος υδρογόνου και διοξειδίου. Το ρεύμα του υδρογόνου αποθηκεύεται για χρήση σε κάποια χημική διεργασία ή καίγεται για την παραγωγή ηλεκτρισμού^[1].

1.3 Σημερινό επίπεδο δέσμευσης CO₂

Παρόλο που υπάρχουν διάφορες επιλογές για δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα από μονάδες παραγωγής ενέργειας, ένας μεγάλος αριθμός από αυτές είναι σε στάδιο ανάπτυξης ακόμα. Όλες αυτές οι τεχνολογίες πρέπει να αξιολογηθούν έτσι ώστε να επιλεγεί η καταλληλότερη για ενσωμάτωση σε ένα εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας. Παρόλα αυτά, η άμεσα πραγματοποιήσιμη τεχνολογία δέσμευσης αυτή τη στιγμή φαίνεται να είναι η χημική απορρόφηση διοξειδίου από τα απαέρια μετά την καύση. Πραγματική εφαρμογή της τεχνολογίας της χημικής απορρόφησης υπάρχει και σήμερα αλλά σε μικρότερες κλίμακες από αυτές που απαιτούνται για εφαρμογή σε ηλεκτροπαραγωγικές μονάδες. Μία λίστα από εμπορικά διαθέσιμες τεχνολογίες παρουσιάζεται στον πίνακα 1-1. Επίσης οι HTC Purenergy και Aker Clean Carrbonin Norway έχουν προσφέρει βιομηχανικά εφαρμόσιμες διεργασίες με αυτή της HTC Purenergy να βασίζεται σε μείγμα αμινών για διαλύτη.

Πίνακας 1-1: Εμπορικά διαθέσιμες τεχνολογίες δέσμευσης CO₂

Διεργασία	Διαλύτης	Πηγή CO ₂	Βιομηχανική εμπειρία
Fluor (Ecoamine FG Plus)	30 wt% υδατικό διάλυμα MEA	Φυσικό αέριο	Μεγαλύτερη δυναμικότητα 330 τόνοι CO ₂ / ημέρα. Πολλές μονάδες λειτουργούν με εφαρμογή στη βιομηχανία τροφίμων
KEPCO/MH1 KS-1	KS-1	Φυσικό αέριο	Τέσσερις μονάδες βρίσκονται σε λειτουργία και ακόμα τέσσερις είναι υπό κατασκευή
Διεργασία Cansolv	Τριτοταγής αμίνη με προωθητή (<i>promoter</i>)	Γαιάνθρακας και φυσικό αέριο	Πιλοτικές μονάδες για την κάθε περίπτωση πηγής CO ₂

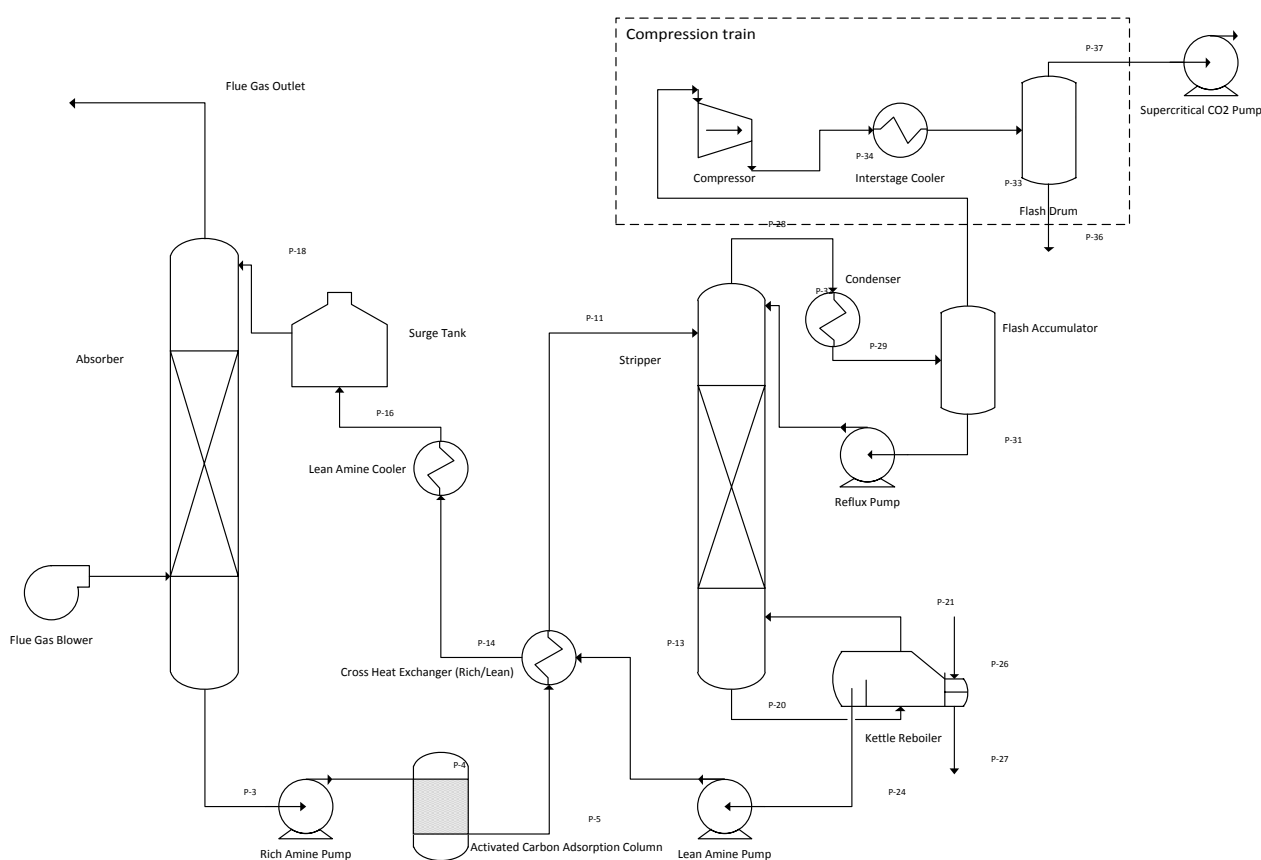
Κατά τη διάρκεια της πετρελαϊκής κρίσης το 1970, η δέσμευση CO₂ εφαρμόστηκε για χρήση σε διεργασίες EOR (Enhanced oil recovery) με την πιο σημαντική εφαρμογή να είναι από την Statoil^[5]. Όταν οι τιμές του πετρελαίου σταθεροποιήθηκαν, τα εργοστάσια αυτά έπαυσαν να λειτουργούν. Έτσι, όλα τα κομμάτια του συστήματος είναι πλήρως

κατανοητά καθώς η αφαίρεση όξινων αερίων έχει εφαρμοστεί στη βιομηχανία σχετικά εκτενώς. Επίσης, ενώ η έρευνα για νέους διαλύτες βρίσκεται σε εξέλιξη, οι ήδη υπάρχοντες εφαρμόζονται στη βιομηχανία όπως φαίνεται και από τον παραπάνω πίνακα. Παρόλα αυτά η ενσωμάτωση του τμήματος της δέσμευσης με την μονάδα ηλεκτροπαραγωγής και η ενεργειακή ολοκλήρωση με το βέλτιστο τρόπο είναι κομμάτια τα οποία θα πρέπει να μελετηθούν.

1.4 Η διεργασία της χημικής απορρόφησης

1.4.1 Διάγραμμα ροής

Το τυπικό διάγραμμα ροής μιας διεργασίας χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από ρεύμα απαερίων μιας μονάδας ηλεκτροπαραγωγής φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 1-2: Γενικό διάγραμμα ροής της διεργασίας δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα

1.4.2 Περιγραφή της διεργασίας

Το ρεύμα των καυσαερίων εξέρχεται από τη μονάδα ηλεκτροπαραγωγής σε θερμοκρασίες 110 – 120°C και αφότου επεξεργασθεί με FGD scrubbing για την απομάκρυνση του SO₂ και ψυχθεί σε θερμοκρασία 40 – 50°C εισέρχεται στη βάση της στήλης απορρόφησης και ρέει προς τα πάνω σε αντιροή με το ρεύμα του διαλύτη. Η πιο ευρέως μελετημένη κατηγορία διαλυτών για τη συγκεκριμένη διεργασία είναι οι αλκανολαμίνες, με βασικό εκπρόσωπο τη μονοαιθανολαμίνη (MEA). Για να γίνει αυτό χρειάζεται να υπερβεί μία πτώση πίεσης (τυπικά 10 kPa) καθώς περνά μέσα από την στήλη

με το πληρωτικό υλικό. Την πτώση πίεσης αυτή πρέπει να την αντισταθμίσει η αντλία ρεύματος καυσαερίων (flue gas blower).

Στη συνέχεια, το καυσαέριο εισάγεται στη στήλη απορρόφησης η οποία σχεδιάζεται ως κατακόρυφη στήλη με πληρωτικό υλικό. Το διάλυμα της αμίνης (συνήθως 30% wt MEA) εισέρχεται στην κορυφή του πύργου με λόγο ανθράκωσης συνήθως 0.2 – 0.3 και θερμοκρασία 40°C και εξέρχεται με λόγο ανθράκωσης κοντά στο 0.5 (Για διαλύματα πρωτοταγών και δευτεροταγών αλκανολαμινών το 0.5 είναι μέγιστος λόγος ανθράκωσης που μπορεί να επιτευχθεί.). Ο λόγος ανθράκωσης α_{CO_2} είναι ο λόγος των μοριακών κλασμάτων ή ροών όλων των ειδών που φέρουν CO₂ προς όλα τα είδη που φέρουν MEA.

$$\alpha_{CO_2} = \frac{x_{CO_2_{tot}}}{x_{MEA_{tot}}} = \frac{x_{CO_2_{dis}} + x_{HCO_3^-} + x_{CO_3^{2-}} + x_{MEACOO^-}}{x_{MEA} + x_{MEA^+} + x_{MEACOO^-}} \quad (1-1)$$

Το πληρωτικό υλικό επιλέγεται έτσι ώστε να μεγιστοποιείται η επιφάνεια επαφής των δύο ρευστών, χωρίς να προκαλείται μεγάλη πτώση πίεσης και πλημμύριση. Επίσης, η χρήση κατάλληλου πληρωτικού υλικού επηρεάζει και την απαιτούμενη ενέργεια που καταναλώνεται στον αναβραστήρα για την απογύμνωση καθώς αυξάνει για συγκεκριμένες συνθήκες τον λόγο ανθράκωσης της αμίνης που εξέρχεται από τον πύργο απορρόφησης.

Το διάλυμα της ανθρακωμένης αμίνης από τη βάση της στήλης απορρόφησης συμπιέζεται σε υψηλότερη πίεση (πάνω από την πίεση κορεσμού στη θερμοκρασία εισόδου στον απογυμνωτή) για αποφύγουμε την διαρροή όξινου αερίου στον εναλλάκτη θερμότητας που ακολουθεί και για να παρέχουμε την απαιτούμενη ενέργεια για να υπερβεί το ρεύμα τις ενεργειακές ανάγκες πίεσης και ύψους.

Ένα στάδιο φίλτρασης απαιτείται για να ελαχιστοποιηθούν τα λειτουργικά προβλήματα που προκαλούνται από στερεά και άλλους ρυπαντές στο διάλυμα της αμίνης. Διάφοροι τύποι από μηχανικά φίλτρα χρησιμοποιούνται στα συστήματα αμινών, όπως σακόφιλτρα, φίλτρα φυσιγγίων κ.λπ. Αυτά χρησιμοποιούνται για να αφαιρεθούν μόρια θειούχου σιδήρου τα οποία μπορεί να εισέλθουν με το ρεύμα καυσαερίων ή να προκύψουν από διάβρωση στο σύστημα. Απαιτείται επίσης μία κλίση ενεργού άνθρακα η οποία αφαιρεί τα προϊόντα υποβάθμισης των αμινών. Ο ενεργός άνθρακας δεν αφαιρεί τα θερμοσταθερά άλατα που προκύπτουν.

Η ανθρακωμένη αμίνη προθερμαίνεται πριν την είσοδο της στη στήλη απογύμνωσης με το ρεύμα εξόδου από τον αναβραστήρα της στήλης. Ο εναλλάκτης λειτουργεί συνήθως με θερμοκρασιακή προσέγγιση $\Delta T_{min} = 10^\circ C$ μεταξύ του ζεστού και κρύου ρεύματος. Επιπλέον, λειτουργεί σε υψηλότερη πίεση για να αποφευχθεί διαρροή όξινου αερίου και υπάρξουν προβλήματα διάβρωσης.

Το ρεύμα της ανθρακωμένης αμίνης εισέρχεται στη δεύτερη βαθμίδα της στήλης απογύμνωσης, όπου οι αντιδράσεις που έλαβαν χώρα στη στήλη απορρόφησης αντιστρέφονται με την παροχή θερμότητας στον αναβραστήρα, η οποία αποτελεί τη βασική απαίτηση σε ενέργεια της διεργασίας απορρόφησης. Ο απογυμνωτής συνήθως λειτουργεί σε μεγαλύτερη πίεση από τον πύργο απορρόφησης με τυπικές πιέσεις να κυμαίνονται 1.5 – 1.8 atm, πράγμα το οποίο συμβαίνει διότι έτσι διευκολύνεται ο διαχωρισμός του CO₂ με τα υπόλοιπα συστατικά. Συγκεκριμένα, υψηλότερη πίεση σημαίνει υψηλότερες θερμοκρασίες μέσα στον απογυμνωτή (110 – 120°C) το οποίο έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η διαλυτότητα του CO₂ στην ατμώδη φάση περισσότερο από ότι του νερού. Ο αναβραστήρας

συνήθως επιλέγεται να είναι τύπου *kettle reboiler*. Μία πηγή θερμότητας, όπως κορεσμένος ατμός ο οποίος προέρχεται από το εργοστάσιο ηλεκτροπαραγωγής χρησιμοποιείται για να θερμάνει και να εξατμίσει ένα μέρος του διαλύματος της ανθρακωμένης αμίνης. Στο πάνω μέρος της στήλης χρησιμοποιείται αναρροή για την ανάκτηση των ατμών του νερού και της αμίνης που πιθανόν να έχει παρασυρθεί, η οποία εισέρχεται πάνω από την πρώτη βαθμίδα της στήλης. Οι ατμοί που εξέρχονται περνούν μέσα από συμπυκνωτήρα ο οποίος τους ψύχει στους 40°C και δοχείο αναρροής όπου το μεγαλύτερο μέρος των ατμών του νερού και της αμίνης υγροποιείται και διαχωρίζεται από τους ατμούς διοξειδίου.

Το ρεύμα της αναγεννημένης αμίνης που εξέρχεται από τον πυθμένα της στήλης απογύμνωσης περνά από εναλλάκτη όπου θερμαίνει το ρεύμα εισόδου της συγκεκριμένης στήλης και στη συνέχεια περνά από ψυκτήρα όπου αναμειγνύεται με το ρεύμα έκπλυσης και ψύχεται πάλι στους 40°C πριν την είσοδο στον πύργο απορρόφησης.

Στην κορυφή της στήλης απορρόφησης πολλές φορές λειτουργεί τμήμα έκπλυσης με νερό για επαναφορά στη στήλη ατμών διαλύτη που μπορεί να παρασύρονται. Διαφορετικά το αέριο που εξέρχεται από τον πύργο απορρόφησης εισέρχεται στον πυθμένα πύργου έκπλυσης και έρχεται σε επαφή κατ' αντιστροφή με ρεύμα καθαρού νερού το οποίο χρησιμοποιείται για επαναφέρει στο σύστημα όση ποσότητα αμίνης έχει παρασυρθεί από την κορυφή του πύργου απορρόφησης και να κλείσει το ισοζύγιο νερού.

Το ρεύμα του «καθαρού» διοξειδίου εξέρχεται από το τμήμα της απορρόφησης και στη συνέχεια υφίσταται διεργασία ταυτόχρονης συμπίεσης και αφυδάτωσης σε στάδια με σκοπό τη μείωση της περιεκτικότητας των ατμών σε νερό. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται έτσι ώστε να τηρούνται οι προδιαγραφές για τη μεταφορά του αερίου στον αγωγό οι οποίες θέτουν απαίτηση σε καθαρότητα CO₂ 99.9%. Το καθαρό CO₂ συμπιέζεται με αντλία μετά την αφυδάτωσή του σε πιέσεις 140 – 150 bar και μεταφέρεται στον αγωγό σε υπερκρίσιμη κατάσταση.

1.5 Υποψήφιοι διαλύτες για τη διεργασία χημικής απορρόφησης

1.5.1 Κριτήρια επιλογής διαλύτη

Σημαντικοί παράγοντες - κριτήρια οι οποίοι πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για την επιλογή διαλύτη στις διεργασίες απορρόφησης είναι:

1. Ρυθμός απορρόφησης. Ένας υψηλός ρυθμός απορρόφησης (κινητικές αντιδράσεων, ισορροπία φάσεων) μειώνει το ύψος του πύργου απορρόφησης και συνεπώς και το κόστος επένδυσης.
2. Ικανότητα απορρόφησης. Πρέπει να επιλέγονται διαλύτες με δυνατότητα να απορροφούν υψηλά ποσά διοξειδίου του άνθρακα έτσι ώστε να χρησιμοποιούνται μικρότερες ποσότητες. Αυτό επιτυγχάνεται όταν το διοξείδιο έχει υψηλή διαλυτότητα στον εκάστοτε διαλύτη.
3. Ενθαλπία απορρόφησης του διαλύτη. Η χαμηλή ενθαλπία απορρόφησης είναι σημαντικός παράγοντας για τη μείωση της ενέργειας που απαιτείται στη διεργασία της απογύμνωσης και συνεπώς και του λειτουργικού κόστους της διεργασίας.
4. Πτητικότητα του διαλύτη. Η τάση ατμών του διαλύτη θα πρέπει να είναι χαμηλή ώστε να αποφεύγεται η απώλεια διαλύτη με το εξερχόμενο αέριο. Το κριτήριο αυτό είναι σημαντικό τόσο από οικονομική, καθώς σχετίζεται άμεσα με τη διεργασία της

έκπλυσης (*έκπλυση με νερό - water wash*) για την ανάκτηση του διαλύτη, όσο και από περιβαλλοντική πλευρά.

5. Σταθερότητα του διαλύτη. Ο διαλύτης θα πρέπει να παρουσιάζει αντίσταση στον πολυμερισμό των σχηματιζόμενων καρβαμιδίων, τη θερμική και οξειδωτική υποβάθμιση (*oxidative degradation*). Οι αμίνες υποβαθμίζονται με τον καιρό και ένας υψηλός ρυθμός υποβάθμισης αυξάνει το λειτουργικό κόστος.
6. Αφρισμός, ιξώδες και δημιουργία ιζημάτων. Πολλές αμίνες προκαλούν αφρισμό στην στήλη, αποκτούν υψηλό ιξώδες όταν ανθρακώνονται και δημιουργούν ιζήματα με αποτέλεσμα να δημιουργούνται προβλήματα στην λειτουργία των στηλών.
7. Διάβρωση του εξοπλισμού. Πολλά διαλύματα αμινών προκαλούν διάβρωση στον εξοπλισμό σε διαφορετική έκταση το καθένα
8. Τιμή του διαλύτη. Η τιμή του διαλύτη θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν χαμηλή.
9. Τοξικότητα. Αν ένας διαλύτης είναι τοξικός, τότε η χρήση του είναι απαγορευτική.

Τα περισσότερα από τα προαναφερθέντα κριτήρια είναι άμεσα συνδεδεμένα με το πάγιο και το λειτουργικό κόστος της μονάδας απορρόφησης, αλλά υπόψη πρέπει να λαμβάνονται και οι περιβαλλοντικές παράμετροι οι οποίες είναι υψηλής σημασίας^[6].

1.5.2 Διαλύματα αμινών

Οι αμίνες που αποδεδειγμένα είναι πρωτίστης εμπορικής σημασίας για τον καθαρισμό αερίων ρευμάτων είναι η μονοαιθανολαμίνη (MEA), η διαιθανολαμίνη (DEA) και η N-μεθυλοδιαιθανολαμίνη (MDEA).

Η MEA θεωρείται ένας ελκυστικός διαλύτης για τη διεργασία της απορρόφησης για χαμηλές μερικές πιέσεις διοξειδίου του άνθρακα στο καυσαέριο, διότι αντιδρά ταχύτατα με αυτό και το κόστος των πρώτων υλών για την παραγωγή της είναι χαμηλό σε σχέση με αυτό που απαιτείται για τις δευτεροταγείς, τις τριτοταγείς και τις στερικά παρεμποδισμένες αμίνες. Όμως, το κόστος για τη διεργασία της απορρόφησης με την χρήση MEA είναι υψηλό εξαιτίας της υψηλής κατανάλωσης ενέργειας για την ανάκτηση της αμίνης, ενώ παράλληλα υπάρχουν λειτουργικά προβλήματα διάβρωσης και απώλειας διαλύτη εξαιτίας του υποβιβασμού της αμίνης.

Η τριαιθανολαμίνη (TEA) έχει σε μεγάλο βαθμό αντικατασταθεί εξαιτίας της μικρής της απορροφητικής ικανότητας και της χαμηλής της αντιδραστικότητας. Η διυσοπροπανολαμίνη (DIPA) χρησιμοποιείται σε συγκεκριμένες διεργασίες (π.χ. Adip process, Sulfinol process) αλλά σταδιακά αντικαθίσταται από την MDEA. Τέλος, ένας διαφορετικός τύπος αλκανολαμίνης, η 2-(2-αμινοαιθοξυ)- αιθανόλη, που είναι και γνωστή ως διγλυκολαμίνη (DGA), προτάθηκε το 1955. Η ένωση αυτή συνδυάζει τη σταθερότητα και την αντιδραστικότητα της MEA με τη μικρή τάση ατμών και την υγροσκοπικότητα της διαιθυλενογλυκόλης με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από την MEA.

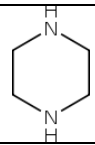
Εκτός από τα υδατικά διαλύματα των προαναφερθεισών αμινών, πολλές εταιρίες αναπτύσσουν κάποιες φόρμουλες, οι οποίες απλά περιέχουν κάποιο πρόσθετο, το οποίο συμβάλλει στην καλύτερη απόδοση της διεργασίας. Έτσι, χρησιμοποιούνται συνήθως αναστολείς διάβρωσης (*corrosion inhibitors*), ενώσεις που εμποδίζουν τον αφρισμό (*foam depressants*) και ενεργοποιητές ή επιταχυντές μιας διεργασίας (*activators, promoters*).

Το 1985 παρουσιάστηκε για πρώτη φορά στη διεθνή βιβλιογραφία η χρήση μειγμάτων (*blends*) διαφόρων αμινών (συνήθως μεταξύ τριτοταγών και πρωτοταγών ή δευτεροταγών αμινών), έτσι ώστε να προκύψει ένα διάλυμα που να συμπεριλαμβάνει τα πλεονεκτήματά τους και να ελαχιστοποιεί τα μειονεκτήματα.

Τέλος, αναπτύχθηκε από την ECHON μια νέα τάξη αλκανολαμινών, οι στερικά παρεμποδισμένες αμίνες (*sterically hindered amines*). Οι αμίνες αυτές, π.χ. η AMP, εκμεταλλευόμενες τη στερική παρεμπόδιση, συνδυάζουν ένα σχετικά γρήγορο ρυθμό αντίδρασης με το CO₂ και μπορούν να επιτύχουν υψηλότερους λόγους ανθράκωσης από τις MEA και DEA^[7].

Οι κυριότερες αμίνες οι οποίες έχουν μελετηθεί και προταθεί ως πιθανοί διαλύτες είτε από μόνες, είτε σε μείγματα παρουσιάζονται στον πίνακα 1-2:

Πίνακας 1-2 Κυριότερες αμίνες που έχουν μελετηθεί και προταθεί ως πιθανοί διαλύτες σε διεργασίες απορρόφηση CO₂

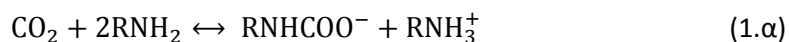
Όνομα	Μοριακό Βάρος	Μοριακός Τύπος	Συντακτικός Τύπος
Μονοαιθανολαμίνη Monoethanolamine (MEA)	61.08	C ₂ H ₇ NO	HO-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂
Διαιθανολαμίνη Diethanolamine (DEA)	105.14	C ₄ H ₁₁ NO ₂	(HO-CH ₂ -CH ₂) ₂ -NH
Τριαιθανολαμίνη Triethanolamine (TEA)	149.19	C ₆ H ₁₅ NO ₃	(HO-CH ₂ -CH ₂) ₃ -N
N-Μεθυλοδιαιθανολαμίνη N-Methyldiethanolamine (MDEA)	119.16	C ₅ H ₁₃ NO ₂	(HO-CH ₂ -CH ₂) ₂ -N-CH ₃
2-αμινο-2-μεθυλο-1-προπανόλη 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP)	89.14	C ₄ H ₁₁ NO	HO-CH ₂ -C(CH ₃)-NH ₂
Διisοπροπανολαμίνη Diisopropanolamine (DIPA)	133.19	C ₆ H ₁₅ NO ₂	(HO-CH(CH ₃)-CH ₂) ₂ -NH
2-(2-αμινοαιθοξυ) αιθανόλη 2-(2-aminoethoxy) ethanol (DGA)	105.14	C ₄ H ₁₀ NO ₂	HO-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂
Πιπεραζίνη Piperazine (PZ)	86.14	C ₄ H ₁₀ N ₂	
3-αμινο-1-μεθυλαμινο-προπάνιο 3-amino-1methylamino-propane (MAPA)	88.15	C ₄ H ₁₂ N ₂	H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂
Αιθυλενδιαμίνη Ethylenediamine (EDA)	60.1	C ₂ H ₈ N ₂	H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂
N,N Διμεθυλεθανολαμίνη N,N-Dimethylethanolamine (DMMEA)	89.14	C ₄ H ₁₁ NO	(CH ₃) ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -OH

Οι αμίνες, ως ενώσεις που προκύπτουν από την αντικατάσταση των ατόμων υδρογόνου της αμμωνίας από μια ή περισσότερες ομάδες αλκυλίου R, ταξινομούνται σε πρωτοταγείς RNH_2 , δευτεροταγείς $\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$ και τριτοταγείς $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$. Η διάκριση σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες αναφέρεται στο βαθμό υποκατάστασης του αζώτου και δείχνει πόσα είναι τα διαθέσιμα άτομα υδρογόνου στην αμινομάδα. Έτσι οι αλκανολαμίνες που έχουν δυο άτομα υδρογόνου απευθείας συνδεδεμένα με το άτομο αζώτου, όπως η MEA και η DGA ονομάζονται πρωτοταγείς αμίνες και είναι οι πιο αλκαλικές. Η DEA και η DIPA έχουν ένα άτομο υδρογόνου απευθείας συνδεδεμένο με το άτομο αζώτου και ονομάζονται δευτεροταγείς. Τέλος, η MDEA και η TEA παρουσιάζουν πλήρως υποκατεστημένα άτομα αμμωνίας (με κανένα άτομο υδρογόνου απευθείας συνδεδεμένο με το άτομο αζώτου) και ονομάζονται τριτοταγείς.

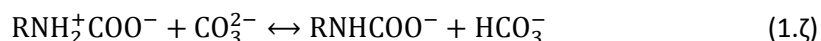
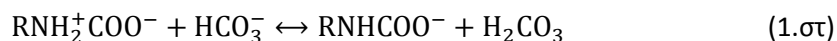
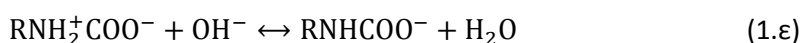
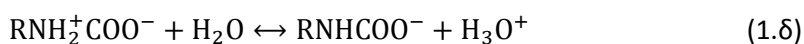
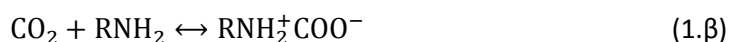
Δύο είναι βασικοί μηχανισμοί που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για την αντίδραση των πρωτοταγών αμιμών με το διοξείδιο του άνθρακα κατά τη διεργασία της απορρόφησης. Ο μηχανισμός *zwitterion* και ο μηχανισμός *termolecular*.

Σύμφωνα με τον μηχανισμό *zwitterion*, οι βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα από ένα υδατικό διάλυμα πρωτοταγούς αλκανολαμίνης (RNH_2) είναι οι ακόλουθες:

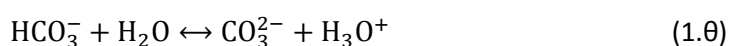
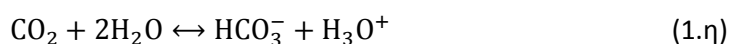
- Αντίδραση CO_2 με την πρωτοταγή αμίνη



Η αντίδραση (1.α) μεταξύ του διοξειδίου του άνθρακα και της πρωτοταγούς αμίνης για το σχηματισμό καρβαμιδικού άλατος (*carbamate*) αποτελείται από δύο στάδια: σχηματισμός ενός ασταθούς διπολικού ιόντος (*zwitterion*), το οποίο διασπάται αντιδρώντας εκ νέου με τις βάσεις που υπάρχουν στο διάλυμα, δηλαδή με την αμίνη, το νερό, το υδροξύλιο, τα όξινα ανθρακικά και ανθρακικά ιόντα για τη δημιουργία καρβαμιδικού άλατος.



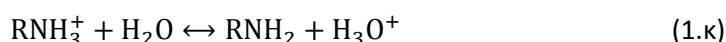
- Υδρόλυση και διάσπαση του διαλυμένου CO_2



- Σχηματισμός όξινων ανθρακικών



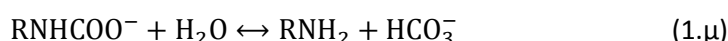
- Διάσταση της πρωτονιωμένης αμίνης



- Διάσταση του νερού

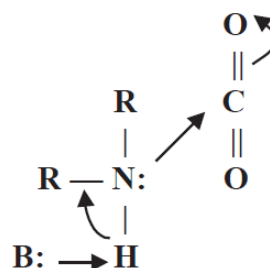


- Υδρόλυση του καρβαμιδικού άλατος



Οι αντιδράσεις (1.ε) έως (1.ζ) συνεισφέρουν ελάχιστα στη διάσπαση του διπολικού ιόντος. Οι ανωτέρω αντιδράσεις ισχύουν και για τις δευτεροταγείς αμίνες ($\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$ ή R_2NH)^[7].

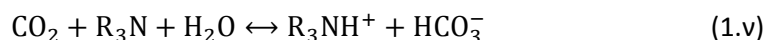
Ο μηχανισμός *termolecular* υποθέτει πως η αντίδραση μεταξύ του CO_2 και της MEA γίνεται σε ένα βήμα όπου το αρχικό προϊόν δεν είναι ένα ασταθές ιόν αλλά ένα ασθενές σύμπλοκο. Το σύμπλοκο αυτό είναι ένα ενδιάμεσο προϊόν το οποίο διασπάται και δίνει σταθερά μόρια μέσω αντίδρασης με ένα δεύτερο μόριο αμίνης ή νερού^[8].



Εικόνα 1-3: Μηχανισμός *termolecular* για την αντίδραση CO_2 με MEA

Ένα αρνητικό χαρακτηριστικό των πρωτοταγών και δευτεροταγών αλκανολαμινών είναι ότι σχηματίζουν σταθερά καρβαμικά άλατα, τα οποία δύσκολα υδρολύονται προς όξινα ανθρακικά ιόντα (αυτό συνήθως επιτυγχάνεται σε υψηλές πιέσεις). Συνεπώς όπως φαίνεται και από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (1.α) απαιτούνται 2 moles αμίνης για κάθε mole CO_2 , οπότε η απορροφητική ικανότητα του διαλύματος περιορίζεται (συνήθως μέχρι λόγο ανθράκωσης= 0.5).

Οι τριτοταγείς αμίνες όμως μπορούν στοιχειομετρικά να επιτύχουν την αναλογία 1 mole CO_2 ανά mole αμίνης. Αυτές, δεν μπορούν να αντιδράσουν απευθείας με το CO_2 γιατί το άτομο του αζώτου είναι πλήρως υποκατεστημένο και δεν έχει διαθέσιμο δεσμό N-H. Έτσι σύμφωνα με τους Donaldson and Nguyen (1980) η παρουσία μιας τριτοταγούς αμίνης σε ένα υδατικό διάλυμα, ουσιαστικά καταλύει την υδρόλυση του διοξειδίου του άνθρακα (*base-catalyzed hydration*) και ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι:



Από την άλλη πλευρά η αντίδραση μιας τριτοταγούς αμίνης με το CO_2 είναι πολύ αργή, σε αντίθεση με την ταχύτερη αντίδραση των πρωτοταγών και τη γρήγορη των δευτεροταγών. Για το λόγο αυτό μελετάται τα τελευταία χρόνια η προσθήκη μικρών ποσοτήτων πρωτοταγών ή δευτεροταγών αμινών σε διαλύματα τριτοταγών αμινών, ώστε να αυξηθεί ο ρυθμός της αντίδρασης, χωρίς όμως να επηρεαστεί η απορροφητική ικανότητα του διαλύματος.

Ο βασικότερος παράγοντας για την αντιδραστικότητα της αμίνης είναι η αλκαλικότητά της. Οι πρωτοταγείς αμίνες είναι περισσότερο αλκαλικές από τις δευτεροταγείς και αρκετά περισσότερο από τις τριτοταγείς. Επίσης, η θερμότητα αντίδρασης των τριτοταγών αμινών είναι μικρότερη, γιατί η θερμότητα σχηματισμού του HCO_3^- είναι μικρότερη από τη θερμότητα σχηματισμού του καρβαμιδικού άλατος.

Η χημεία των στερικά παρεμποδισμένων αμινών έχει μελετηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια (Sartori and Savage 1983, Xu et al. 1996). Ως στερικά παρεμποδισμένη αμίνη ορίζεται η πρωτοταγής αμίνη, στην οποία η αμινομάδα συνδέεται με ένα τριτοταγές άτομο άνθρακα ή η δευτεροταγής αμίνη στην οποία η αμινομάδα συνδέεται με ένα δευτεροταγές ή τριτοταγές άτομο άνθρακα. Οι στερικά παρεμποδισμένες αμίνες σχηματίζουν κατά την αντίδρασή τους με το CO_2 ασταθή καρβαμιδικά άλατα, τα οποία εύκολα μετατρέπονται σε HCO_3^- . Με τον τρόπο αυτό παρουσιάζουν ένα γρήγορο ρυθμό αντίδρασης χωρίς να επηρεάζεται η στοιχειομετρία της αντίδρασης, με αποτέλεσμα ο λόγος ανθράκωσης να μπορεί να φτάσει τη μονάδα. Ο κυριότερος εκπρόσωπος της κατηγορίας αυτής είναι η 2-αμινο-2-μεθυλο-1-προπανόλη (AMP).

Πλέον, η έρευνα στρέφεται κυρίως σε δύο τομείς, στην ανάπτυξη νέων αλκανολαμινών που θα παρουσιάζουν καλύτερη απορροφητική ικανότητα και στη βελτιστοποίηση μειγμάτων αμινών. Χαρακτηριστικά οι Bonenfant et al. (2003) προτείνουν την N-(2-aminoethyl)-1,3-propanediamine (AEPDNH₂) μια αμίνη με 3 αμινομάδες και την 2-(2-aminoethylamino)ethanol (AEE), μια αλκανολαμίνη με 2 αμινομάδες ως ενώσεις που δείχνουν, σύμφωνα με πειραματικές μετρήσεις, μεγάλη απορροφητική ικανότητα και μπορούν να αναγεννηθούν με χαμηλό ενεργειακό κόστος. Η κεντρική ιδέα της ανάπτυξης αυτών των ενώσεων είναι, ότι ελέγχοντας τη μοριακή δομή μπορούν να συντεθούν αμίνες που σχηματίζουν σταθερό καρβαμιδικό άλας, ασταθές καρβαμιδικό άλας ή δεν σχηματίζουν καθόλου καρβαμιδικό άλας.

Μέσα στο πλαίσιο αυτό κινείται και η έρευνα για τα μείγματα αμινών. Τα πιο διαδεδομένα μείγματα είναι αυτά μεταξύ τριτοταγών και πρωτοταγών ή δευτεροταγών αμινών π.χ. MDEA-MEA, MDEA-DEA, MDEA-AMP, AMP-PZ, DMMEA-MAPA. Τελευταία κερδίζει έδαφος σαν πρόσθετο σε διαλύματα MDEA και AMP μια διαμίνη, η πιπεραζίνη. Σε αυτά τα μείγματα, ένα συστατικό είναι συνήθως αυτό που σχηματίζει τα ιόντα καρβαμιδίου, ενώ το δεύτερο λειτουργεί κυρίως ως βάση. Το συστατικό που σχηματίζει το καρβαμίδιο μπορεί να είναι οποιαδήποτε πρωτοταγής ή δευτεροταγής αμίνη ή μόριο αμμωνίας. Το συστατικό που λειτουργεί ως βάση είναι συνήθως μια τριτοταγής ή μια στερικά παρεμποδισμένη αμίνη^{[7][9]}.

Σε ένα μείγμα που αποτελείται από δύο αμίνες υπάρχουν δύο συγκεντρώσεις οι οποίες πρέπει να οριστούν. Αυτές είναι η συγκέντρωση του συστατικού που χρησιμοποιείται για το σχηματισμό του καρβαμιδίου (συνήθως πρωτοταγής ή δευτεροταγής αμίνη) και η άλλη και του συστατικού που δρα ως βάση (συνήθως τριτοταγής αμίνη)^[9]. Υψηλές συγκεντρώσεις αμίνης μπορούν να οδηγήσουν σε δυνατότητα απορρόφησης μεγαλύτερων ποσοτήτων διοξειδίου και έτσι σε μια πιο αποδοτική διεργασία. Από την άλλη πλευρά, υψηλές συγκεντρώσεις αμίνης θα έχουν ως αποτέλεσμα υψηλότερο ιξώδες με συνέπεια μειωμένους ρυθμούς μεταφοράς μάζας του διοξειδίου στην υγρή φάση. Επίσης, υψηλότερο ιξώδες μπορεί να οδηγήσει σε λειτουργικά προβλήματα στη διεργασία. Τέλος, υψηλές συγκεντρώσεις αμίνης μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ιζημάτων.

1.5.3 Διαλύματα αλκαλικών αλάτων αμινοξέων

Τα υδατικά διαλύματα αλκαλικών αλάτων αμινοξέων μπορεί να είναι μια εναλλακτική λύση στην χρήση διαλυμάτων αλκανολαμινών. Η ιοντική τους φύση τα καθιστά σταθερά στην οξειδωτική υποβάθμιση, τους δίνει μικρή τάση ατμών η οποία έχει ως αποτέλεσμα μικρότερη απώλεια διαλύτη στον απογυμνωτή και υψηλότερη επιφανειακή τάση. Έχουν παρόμοιες κινητικές και δυνατότητα απορρόφησης (*capacity*) διοξειδίου του άνθρακα όπως και οι πρωτοταγείς αμίνες, πράγμα το οποίο όμως τους δίνει το μειονέκτημα να έχουν υψηλή ενθαλπία αντίδρασης με συνέπεια η ανάκτηση του διαλύτη να είναι ενεργειακά απαιτητική. Επίσης, τα διαλύματα αυτά είναι ακριβότερα από τα αντίστοιχα διαλύματα αμινών, ενώ παράλληλα μπορεί να συμβεί κρυστάλλωση κατά τη διάρκεια της απορρόφησης, ειδικά σε διαλύματα με υψηλή συγκέντρωση αλάτων αμινοξέων σε υψηλούς λόγους ανθράκωσης. Διαλύτες που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία και έχουν μελετηθεί είναι η Potassium Sarcosine και η Potassium Glycine^[6].

1.5.4 Ιοντικά υγρά

Τα ιοντικά υγρά με χαμηλό σημείο τήξης (<373.15 K) εμφανίζονται πλέον ως διαλύτες για τις διεργασίες απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα.

Τα ιοντικά υγρά (Ionic Liquids – ILs) ορίζονται ως άλατα με σημείο τήξης χαμηλότερο από το σημείο βρασμού του νερού. Αυτός είναι ένας αυθαίρετος ορισμός με βάση τη θερμοκρασία και δεν αποκαλύπτει πολλά για τη σύνθεση των υλικών, εκτός ότι αυτή είναι πλήρως ιοντική. Στην πραγματικότητα, τα περισσότερα ILs στη βιβλιογραφία που πληρούν τον παραπάνω ορισμό είναι υγρά και σε θερμοκρασία δωματίου.

Η γενική χημική σύνθεση των ιοντικών υγρών είναι εκπληκτικά συνεπής, αν και η σύνθεση και οι ιδιότητες (φυσικές και χημικές) καθενός από αυτά διαφέρουν σημαντικά. Τα περισσότερα έχουν ένα οργανικό κατιόν και ένα ανόργανο ή οργανικό ανιόν. Δεδομένου ότι υπάρχουν πολλά και γνωστά πιθανά κατιόντα και ανιόντα, ο δυνητικός αριθμός των ILs είναι τεράστιος. Η ανακάλυψη ενός IL είναι σχετικά εύκολη, αλλά ο καθορισμός της χρησιμότητάς του ως διαλύτη απαιτεί μια περισσότερη ουσιαστική επένδυση στον προσδιορισμό των φυσικών ή χημικών ιδιοτήτων.

Συγκριτικά με τους παραδοσιακούς οργανικούς διαλύτες, τα ιοντικά υγρά είναι λιγότερο πτητικά και φιλικά προς το περιβάλλον.

Συμβατικά ιοντικά υγρά

Ο Blanchard *et al.* ανέφερε πρώτος ότι το διοξείδιο του άνθρακα είναι πολύ διαλυτό στο ιοντικό υγρό 1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate ($[C_4mim][PF_6]$), φτάνοντας σε μολαρικό κλάσμα 0.6 στα 8 MPa, ενώ η διαλυτότητα του ($[C_4mim][PF_6]$) στο CO₂ είναι μικρότερη από 10⁻⁵ (μολαρικό κλάσμα) στα 13.8 MPa στους 40°C. Σε έξι ιοντικά όπως 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluoro-phosphate ($[C_4mim][PF_6]$), 1-n-octyl-3-methylimidazolium hexafluoro-phosphate ($[C_8mim][PF_6]$), 1-n-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoro-borate ($[C_8mim][BF_4]$), 1-n-butyl-3-methylimidazolium-nitrate ($[C_4mim][NO_3]$), 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl-sulfate ($[C_2mim][EtSO_4]$) και N-butyl-pyridinium-tetrafluoro-borate ($[N-butpy][BF_4]$) σε υψηλή πίεση, μεγάλες ποσότητες CO₂ βρέθηκε να διαλύονται στην ιοντική υγρή φάση, ενώ δεν βρέθηκε μετρήσιμη ποσότητα ιοντικού υγρού διαλυμένου στην φάση του διοξειδίου.

Η διαλυτότητα του CO₂ μετρήθηκε σε μια σειρά ιοντικών υγρών με βάση το κατιόν imidazolium (imidazolium) σε χαμηλές πιέσεις από τον Baltus *et al.* Βρέθηκε ότι αυξάνεται

με την αύξηση του μήκους στην πλευρά της αλκυλικής αλυσίδας του δακτυλίου ιμιδαζολίου και ότι η διαλυτότητα σε ιοντικό με φαινολικές ομάδες ήταν μικρότερη σε σύγκριση με ιοντικό με αλκυλικές ομάδες. Η διαλυτότητα του CO₂ είναι μεγαλύτερη σε ιοντικά υγρά με ανιόντα Tf₂N⁻ σε σχέση με ιοντικά με ανιόντα PF₆⁻ όπως επίσης και σε αυτά με υποκατεστημένη από φθόριο C₈ αλυσίδα σε σχέση με αυτά των οποίων η συγκεκριμένη αλυσίδα δεν έχει υποκαταστάτες. Ο Chen *et al.* μετρήσε την διαλυτότητα του διοξειδίου σε ([C₄mim][PF₆]) και σε 1,1,3,3-tetramethylguanidium lactate (TMGL) σε θερμοκρασίες από 297 K έως 328 K και σε πιέσεις από 0 έως 11 MPa. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι οι διαλυτότητες του CO₂ στο TMGL είναι σχετικά μεγαλύτερες από ότι στο ([C₄mim][PF₆]). Η διαλυτότητα του CO₂ στο TMGL είναι 2.77 mol/kg και στο ([C₄mim][PF₆]) είναι 2.65 mol/kg στους 319 K και 5.73 MPa, ενώ η εκλεκτικότητα του TMGL προς το διοξείδιο είναι αρκετά μεγαλύτερη από ότι προς άλλα αέρια όπως N₂, O₂, CH₄ και H₂. Ο Anderson *et al.* μελέτησε την επίδραση του κατιόντος στη διαλυτότητα του διοξειδίου και βρήκε ότι αυτή είναι μεγαλύτερη στο [C₈H₄F₁₃mim][Tf₂N] από ότι στο [C₆H₄F₉mim][Tf₂N] και μικρότερη στο [C₆mim][Tf₂N]. Έτσι, φαίνεται πως η διαλυτότητα αυξάνεται καθώς αυξάνεται και ο αριθμός των φθορίων στην αλκυλική αλυσίδα, αλλά η τάση αυτή δεν τόσο ορατή.

Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα μοριακής προσομοίωσης από τον Cadena *et al.* δείχνουν πως η φύση του ανιόντος έχει την μεγαλύτερη επίδραση στην διαλυτότητα του διοξειδίου. Ο Aki *et al.* μελέτησε την διαλυτότητα του CO₂ σε ιοντικά υγρά με κατιόν [C₄mim]⁺ και διαφορετικά ανιόντα και βρήκε πως η διαλυτότητα αυξάνεται κατά σειρά [NO₃]⁻ < [DCA]⁻ < [BF₄]⁻ < [PF₆]⁻ < [CF₃SO₃]⁻ < [Tf₂N]⁻ < [methide]⁻. Έτσι, όσο περισσότερα άτομα φθορίου υπάρχουν στα ανιόντα, τόσο μεγαλύτερη είναι η διαλυτότητα, εξαιτίας των ισχυρών αλληλεπιδράσεων κουλόμπ.

Επίσης, μερικά συμβατικά ιοντικά υγρά (ιδιαίτερα αυτά που έχουν το imidazolium ως βάση) έχουν μειώσει σημαντικά την διάβρωση του εξοπλισμού, ενώ παράλληλα η θερμοχωρητικότητα τους είναι σχεδόν το ένα τρίτο από αυτή των υπολοίπων διαλυτών πράγμα το οποίο πιθανόν να έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του υψηλού επενδυτικού και λειτουργικού κόστους.

Τέλος, η προσθήκη φθορίου στο κατιόν και στο ανιόν είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος να βελτιωθεί η διαλυτότητα του CO₂ σε ένα συμβατικό ιοντικό υγρό, αλλά το ανιόν έχει μεγαλύτερη επίδραση. Παρόλο, που ένα συμβατικό ιοντικό υγρό μπορεί να απορροφήσει αποτελεσματικά διοξείδιο του άνθρακα μέχρι ένα σημείο, ο μηχανισμός είναι μόνο φυσική απορρόφηση και το μειονέκτημα είναι ότι η δυνατότητα απορρόφησης αυτών των ιοντικών είναι αρκετά μικρότερη από τα παραδοσιακά διαλύματα αλκανολαμινών^[10].

Functionalized ιοντικά υγρά

Όπως αναφέρθηκε η διαλυτότητα του διοξειδίου στα συμβατικά ιοντικά υγρά δεν είναι ικανοποιητική και η δυνατότητα απορρόφησης τους μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω με την προσθήκη στο ιοντικό μιας κατάλληλης λειτουργικής ομάδας όπως μια αμίνη. Ο Bates *et al.* συνέθεσε [NH₂p-bim][BF₄] το οποίο αποτελείται από ένα ιόν imidazolium στο οποίο συνδέεται ομοιοπολικά ένα τμήμα πρωτοταγούς αμίνης έτσι ώστε ο μηχανισμός της αντίδρασης να είναι όμοιος με αυτόν μεταξύ των παραδοσιακών οργανικών αμινών και του CO₂. Έτσι, ο λόγος ανθράκωσης μπορεί να φτάσει (κάτι που επιβεβαιώθηκε πειραματικά) το 0.5 ομοίως με την δυνατότητα απορρόφησης CO₂ ενός διαλύματος αλκανολαμίνης^[10].

Μείγματα ιοντικών υγρών με οργανικούς διαλύτες

Ο Zhang *et al.* ανέφερε ότι με την παρουσία νερού (1%), το ιοντικό με αμινομάδα μπορεί να απορροφήσει ισομολαρικές ποσότητες CO₂ και να σχηματίσει ανθρακικό προϊόν το οποίο είναι διαφορετικό από το προϊόν καρβαμιδίου χωρίς το νερό.

Τα τελευταία χρόνια κάποιοι ερευνητές πρότειναν έναν πιο πρακτικό διαλύτη ο οποίος προκύπτει με ανάμειξη ιοντικού υγρού με αλκανολαμίνη για απορρόφηση CO₂ και τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι το μη πτητικό ιοντικό μπορεί να περιορίσει την πτητικότητα της αμίνης σε έναν βαθμό. Ο Camper *et al.* ανέμειξε MEA και [C₆mim][Tf₂N] και ερεύνησε την διαλυτότητα του CO₂. Βρήκε πως η διαλυτότητα σε αυτό το μείγμα διαλυτών πλησίασε τα 0.5 mol CO₂ / mol αμίνης και ότι επίσης μπορεί να μειωθεί αποτελεσματικά η ενέργεια εκρόφησης^[10].

1.6 Μοντελοποίηση της διεργασίας και σκοπός της εργασίας

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται η προσομοίωση της λειτουργίας μιας μονάδας χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από ρεύμα απαερίων εργοστασίου ηλεκτροπαραγωγής. Το λογισμικό που χρησιμοποιείται για αυτό το σκοπό είναι το Aspen Plus. Για την παραγωγή ρεαλιστικών αποτελεσμάτων τα οποία επιβεβαιώνουν τις πειραματικές μετρήσεις απαιτείται η χρήση κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου και γενικευμένων συσχετίσεων υπολογισμού φυσικών, χημικών και ιδιοτήτων μεταφοράς όπως επίσης και αναλυτικών μοντέλων υπολογισμού της κάθε επιμέρους διεργασίας της μονάδας απορρόφησης. Το Aspen Plus έχει ενσωματωμένα όλα αυτά τα μοντέλα υπολογισμού καθώς και βιβλιοθήκες παραμέτρων που είναι απαραίτητες για τη λειτουργία των μοντέλων, οι οποίες όμως πολλές φορές πρέπει να τροποποιηθούν για να αναπαράγουν τα πειραματικά δεδομένα.

Στη συγκεκριμένη διατριβή αποφασίστηκε να μελετηθούν διαφορετικά συστήματα διαλυτών για την ίδια διεργασία και να συγκριθούν τα αποτελέσματα. Οι διαλύτες που μελετήθηκαν είναι:

- **Μονοαιθανολαμίνη (MEA):** Η MEA αποτελεί τον πιο ευρέως μελετημένο διαλύτη για τη διεργασία χημικής απορρόφησης του CO₂ και έτσι υπάρχουν στη βιβλιογραφία αρκετά πειραματικά δεδομένα και παράμετροι, στοιχεία απαραίτητα για την ανάπτυξη μίας ρεαλιστικής προσομοίωσης. Επίσης, καθώς υπάρχουν διαθέσιμα αποτελέσματα προσομοιώσεων της διεργασίας με το συγκεκριμένο διαλύτη, είναι πιο εύκολη η επικύρωση των αποτελεσμάτων μας και έτσι η ύπαρξη μιας ρεαλιστικής βάσης σύγκρισης για τα επόμενα συστήματα.
- **Μέθυλ-δισαιθανολαμίνη (MDEA):** Η MDEA είναι μία τριτοταγής αμίνη με αποτέλεσμα να μην σχηματίζει θερμοσταθερά καρβαμιδικά άλατα και άρα δημιουργεί το έδαφος για σημαντική μείωση της κατανάλωσης ενέργειας στη στήλη απογύμνωσης.
- **Μείγμα MEA-MDEA:** Παρόλο που η MDEA παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι δεν σχηματίζει καρβαμιδικά άλατα, οι ρυθμοί αντίδρασης της με το CO₂ είναι πολύ χαμηλοί σε σχέση με τη MEA με αποτέλεσμα να υπάρχουν πολύ μεγάλοι ρυθμοί ανακυκλοφορίας που αυξάνουν το πάγιο και λειτουργικό κόστος. Έτσι, ερευνήθηκε η επίδραση της προσθήκης ποσοτήτων MEA σε διάλυμα MDEA πάνω στις λειτουργικές παραμέτρους της διεργασίας και στο τελικό κόστος.

Οι βασικοί στόχοι της συγκεκριμένης εργασίας είναι:

- 1. Ανάπτυξη ρεαλιστικών διαγραμμάτων ροής στο Aspen Plus με κάθε διαλύτη:** Ο πρώτος στόχος της εργασίας είναι η ανάπτυξη λεπτομερών προσομοιώσεων της διεργασίας χημικής απορρόφησης με κάθε διαλύτη. Είναι απαραίτητο το κάθε μοντέλο που θα αναπτυχθεί να αναπαράγει με ακρίβεια τις θερμοδυναμικές, φυσικές, χημικές και ιδιότητες μεταφοράς των συστατικών που χρησιμοποιούνται. Επίσης, καταλυτική σημασία έχει η χρήση σωστών κινητικών και σταθερών αντιδράσεων αλλά και η ενσωμάτωση όλων αυτών των συστατικών σε ένα αναλυτικό μαθηματικό μοντέλο περιγραφής της κάθε επιμέρους διεργασίας. Επιπλέον, είναι απαραίτητο τα διαφορετικά διαγράμματα ροής που αναπτύχθουν να συμφωνούν μεταξύ τους στις συνθήκες εισόδου που χρησιμοποιούνται αλλά και στις προδιαγραφές εξόδου που θέτουμε στο σύστημα έτσι ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση της επίδοσης των διαφορετικών διαλυτών.
- 2. Βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων της μονάδας:** Για κάθε σύστημα διαλύτη που θα χρησιμοποιηθεί είναι απαραίτητη η διεξαγωγή αναλύσεων ευαισθησίας με σκοπό να ερευνηθεί και να γίνει κατανοητό ποιες παράμετροι και με ποιον τρόπο επηρεάζουν τη λειτουργία της μονάδας. Με την πραγματοποίηση αυτού του βήματος θα εξακριβωθεί ποιες σχεδιαστικές παράμετροι, δηλαδή μεταβλητές στις οποίες καλείται να δώσει τιμή ο σχεδιαστής μηχανικός, μπορούν και με ποιον τρόπο να βελτιστοποιηθούν έτσι ώστε να βελτιωθεί η συνολική απόδοση της μονάδας για κάθε διαλύτη.
- 3. Διαστασιολόγηση και κοστολόγηση:** Για αυτό το βήμα είναι απαραίτητο να έχουν πραγματοποιηθεί αναλυτικές προσομοιώσεις της μονάδας όπου να λαμβάνονται υπόψη κριτήρια και παράμετροι οι οποίοι επηρεάζουν τις διαστάσεις του εξοπλισμού που θα χρησιμοποιηθεί, όπως για παράδειγμα τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά μιας στήλης. Αφού διαστασιολογηθεί ο εξοπλισμός μπορεί να υπολογισθεί το πάγιο κόστος αγοράς. Όσον αφορά το λειτουργικό κόστος το οποίο συμπεριλαμβάνει εκτός των άλλων και την ενεργειακή κατανάλωση, είναι απαραίτητη η έρευνα σεναρίων ενεργειακής ολοκλήρωσης με σκοπό τη μείωση του λειτουργικού κόστους.

1.7 Βιβλιογραφία

1. Anusha Kothandaraman, "Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study", B.Chem.Eng Institute of Chemical Technology, University of Mumbai, 2005
2. Ross E.Dugas, "Pilot Plant Study of Carbon Dioxide Capture by Aqueous Monoethanolamine", Topical report prepared for DOE Award No. DE-FC26-02NT41440, 2006
3. Earth System Research Laboratory Global Monitoring Division, 2009
http://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/co2/trends/co2_mm_mlo.txt.
4. Nikolaos Koukouzas, Ioannis Τυπου, "An assessment of CO₂ transportation cost from the power plants to geological formations suitable for storage in North Greece", 2009
5. <http://www.statoil.com/en/technologyinnovation/protectingtheenvironment/carboncaptureandstorage/pages/carbondioxideinjectionsleipnervest.aspx>
6. Jostein Gabrielsen, "CO₂ Capture from Coal Fired Power Plants", Technical University of Denmark, Department of Chemical Engineering, 2007
7. Αθανάσιος Βραχνός, "Απορρόφηση όξινων αερίων σε υδατικά διαλύματα αλκανολαμινών: Πειραματική διερεύνηση και θερμοδυναμική μοντελοποίηση", Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2007
8. Ahmed Aboudheir, Paitoon Tontiwachwuthikul, Amit Chakma, Raphael Idem, "Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO₂-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions", *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 5195-5210 (2003).
9. CESAR project: "CO₂ Enhanced Separation and Recovery"
10. ZHAO Zhijun, DONG Haifeng, ZHANG Xiangping, "The Research Progress of CO₂ Capture with Ionic Liquids", *Chi. J. Chem. Eng.*, **20** (1), 120-129 (2012).

Κεφάλαιο 2: Θερμοδυναμική μοντελοποίηση

2.1 Θερμοδυναμική προσέγγιση ισορροπίας φάσεων

Όπως αναφέρθηκε η διεργασία καθαρισμού αερίων ρευμάτων με τη χρήση υδατικών διαλυμάτων αλκανολαμινών απαιτεί δύο στήλες, όπου στην πρώτη θα γίνεται η απορρόφηση του αερίου και στη δεύτερη η αναγέννηση του διαλύτη. Ένα από τα πιο σημαντικά δεδομένα που χρειάζονται για το σχεδιασμό τέτοιων στηλών είναι η σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του όξινου αερίου στο υδατικό διάλυμα της αλκανολαμίνης και της μερικής του πίεσης στην ισορροπία. Η σχέση αυτή αναφέρεται ως διαλυτότητα του αερίου ή ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού. Οι παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι η μερική πίεση του αερίου, ο λόγος απορρόφησης (ανθράκωσης) που εκφράζεται σε mol αερίου ανά mol αμίνης, η θερμοκρασία, ο τύπος της αμίνης και η συγκέντρωσή της στο διάλυμα.

Η απορρόφηση αερίων με χημική αντίδραση είναι μια διεργασία κατά την οποία λαμβάνουν χώρα δύο είδη ισορροπιών: η χημική ισορροπία στην υγρή φάση μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων (μορίων και ιόντων) και η ισορροπία φάσεων μεταξύ της αέριας και της υγρής φάσης. Γενικά ο υπολογισμός της ισορροπίας φάσεων ακολουθεί μια συγκεκριμένη μεθοδολογία, η οποία προέρχεται από την ακόλουθη παραδοχή. Όταν ένα διφασικό σύστημα φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία, η ολική ελεύθερη ενέργεια Gibbs λαμβάνει τη μικρότερη τιμή της. Αυτό οδηγεί στην ισότητα των τάσεων διαφυγής για κάθε συστατικό στις δύο φάσεις. Για τη λήψη όμως αριθμητικών αποτελεσμάτων από την ισότητα αυτών των αφηρημένων ποσοτήτων αναπτύχθηκαν διάφορες μεθοδολογίες, όπως η μέθοδος γάμμα-φι (γ - ϕ) και η μέθοδος (ϕ - ϕ) των καταστατικών εξισώσεων (*equations of state, EoS*).

Τα περισσότερα μοντέλα που αναπτύχθηκαν για την απορρόφηση αερίων, βασίζονται στη μεθοδολογία γ - ϕ για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων. Κατά την απορρόφηση όξινων αερίων σε υδατικά διαλύματα αμινών παράγονται διαλύματα ηλεκτρολυτών, όπου σημαντικό ρόλο εκτός από τις μοριακές αλληλεπιδράσεις παίζουν και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Ένα αξιόπιστο θερμοδυναμικό μοντέλο λοιπόν θα πρέπει να περιγράφει με ακρίβεια την ισορροπία φάσεων, τη χημική ισορροπία, να προσδιορίζει με ακρίβεια τη σύσταση της υγρής φάσης, να μπορεί να υπολογίζει τη θερμότητα που απαιτείται στην εκρόφηση, καθώς και τους όγκους της υγρής και της αέριας φάσης. Στη συνέχεια παρατίθενται τα σημαντικότερα μοντέλα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων^[1].

Το μοντέλο των Edwards et al.

Οι Edwards et al. (1975, 1978) ανέπτυξαν ένα θερμοδυναμικό μοντέλο για την ισορροπία φάσεων του διοξειδίου του άνθρακα, του υδροθείου, του διοξειδίου του θείου και του υδροκυανίου σε υδατικά διαλύματα αμμωνίας. Τα συστήματα αυτά μπορούν να θεωρηθούν ότι συμπεριφέρονται παρόμοια με τα συστήματα των αλκανολαμινών, καθώς η αντίδραση οξέων-βάσεων είναι αυτή που τα χαρακτηρίζει. Οι συντελεστές ενεργότητας υπολογίστηκαν με το μοντέλο του Pitzer και για την ισορροπία φάσεων εφαρμόστηκε ο νόμος του Henry. Επίσης οι Edwards et al., συγκεντρώνοντας πολλά πειραματικά δεδομένα, κατέληξαν σε συσχετίσεις για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση των σταθερών ισορροπίας και των σταθερών του Henry για τα παραπάνω συστατικά.

Kent-Eisenberg

Οι Kent and Eisenberg (1976) δημιούργησαν το πρώτο μοντέλο για την απορρόφηση του H_2S και του CO_2 σε υδατικά διαλύματα ΜΕΑ. Το μοντέλο αυτό είχε ευρεία απήχηση και προτιμάται ακόμα και σήμερα εξαιτίας της απλότητάς του και της σχετικά καλής του ακρίβειας. Αποτελείται από τις εξισώσεις που προκύπτουν από τις σταθερές ισορροπίας των χημικών αντιδράσεων και θεωρώντας την υγρή και την αέρια φάση ως ιδανικές, περιγράφουν την ισορροπία φάσεων με τη σταθερά του Henry. Οι σταθερές ισορροπίας της διάστασης της πρωτονιωμένης αμίνης και της υδρόλυσης του καρβαμιδικού άλατος χρησιμοποιήθηκαν ως μεταβλητές για τη συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων. Σύμφωνα με τους Weiland et al. (1993) το μοντέλο αυτό δίνει καλά αποτελέσματα σε λόγους απορρόφησης από 0,2 ως 0,7 mol όξινου αερίου ανά mol αμίνης, αλλά δεν περιγράφει με ακρίβεια τα μείγματα αερίων. Επίσης, ένα μειονέκτημα του μοντέλου είναι ότι δεν μπορεί να υπολογίσει τις συγκεντρώσεις των συστατικών της υγρής φάσης. Οι Jou et al. (1982) τροποποίησαν το μοντέλο αυτό για τις τριτοταγείς αμίνες και παρουσίασαν καλά αποτελέσματα για τα συστήματα CO_2 -MDEA- H_2O και H_2S -MDEA- H_2O . Οι Pitsinigos and Lygeros (1989) βασιζόμενοι στο μοντέλο των Kent-Eisenberg δημιούργησαν μια ρουτίνα, η οποία υπολογίζει τη μερική πίεση του υδροθείου κατά την απορρόφηση του σε διαλύματα ΜΕΑ λαμβάνοντας υπόψη τιμές για τις σταθερές ισορροπίας από τη βιβλιογραφία και όχι προσαρμόζοντας αυτές σε πειραματικά δεδομένα. Τα αποτελέσματα ήταν καλά για ένα συγκεκριμένο εύρος πιέσεων.

Deshmukh-Mather

Οι Deshmukh and Mather (1981) δημιούργησαν ένα λεπτομερές θερμοδυναμικό μοντέλο που βασίζεται στη θεωρία των Debye-Hückel. Η εξίσωση που πρότειναν για τον υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητας είχε έναν όρο για τον υπολογισμό των ηλεκτροστατικών δυνάμεων από το νόμο των Debye-Hückel και ένα δεύτερο όρο για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων και ιόντων που βρίσκονται σε γειτνίαση. Η παραδοχή τους ήταν ότι ο συντελεστής ενεργότητας του νερού ήταν 1 και παρέβλεψαν τις αλληλεπιδράσεις με τα συστατικά σε χαμηλή συγκέντρωση, όπως CO_2 , H_2S , OH^- , H^+ , S^{2-} και CO_3^{2-} . Το μοντέλο αυτό εφαρμόστηκε από πολλούς ερευνητές και οι Weiland et al. (1993) το χρησιμοποίησαν για να αξιολογήσουν ένα μεγάλο αριθμό πειραματικών δεδομένων για τις ΜΕΑ, DEA, MDEA και DGA και για να προσδιορίσουν τις παραμέτρους που απαιτούνται για τον υπολογισμό της ισορροπίας φάσεων.

Οι Li and Mather (1994) χρησιμοποίησαν το ίδιο μοντέλο αλλά με τις εξισώσεις των Clegg-Pitzer για την περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs με σκοπό τον υπολογισμό της ισορροπίας φάσεων για μείγματα MDEA και MEA και παρουσίασαν καλά αποτελέσματα.

Electrolyte-NRTL

Ένα πιο λεπτομερές θερμοδυναμικό μοντέλο για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων μεταξύ του H_2S και του CO_2 σε υδατικά διαλύματα ΜΕΑ και DEA είναι αυτό των Austgen et al. (1989), το οποίο βασίζεται στο electrolyte-Nonrandom Two-Liquid (e-NRTL) μοντέλο που αναπτύχθηκε από τους Chen et al. (1979, 1982). Η περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs υπολογίζεται από το e-NRTL, ενώ η σταθερά ισορροπίας του καρβαμιδικού άλατος προσαρμόστηκε ταυτόχρονα με τις παραμέτρους του e-NRTL στα πειραματικά δεδομένα. Η ισορροπία φάσεων βασίστηκε στη σταθερά του Henry και τα αποτελέσματα

ήταν αρκετά καλά. Οι Austgen et al. (1991) εφάρμοσαν το ίδιο μοντέλο για την MDEA και τα μείγματα της με την MEA και DEA επιτυγχάνοντας ίδιας ακρίβειας αποτελέσματα.

Οι Posey and Rochelle (1997) τροποποίησαν το μοντέλο αυτό για να πετύχουν καλύτερα αποτελέσματα και να βρουν παραμέτρους, ώστε να περιγράψουν καλύτερα τις χαμηλές πιέσεις, ενώ οι Bishnoi and Rochelle (2002) για να περιγράψουν το μείγμα MDEA και πιπεραζίνης (PZ).

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι το e-NRTL έχει συμπεριληφθεί στο πρόγραμμα προσομοίωσης Aspen Plus.

Electrolyte-EoS

Μια διαφορετική αντιμετώπιση του προβλήματος προτάθηκε από τους Chuxi and Fürst (2000). Η πρόταση τους περιλάμβανε την χρησιμοποίηση μιας καταστατικής εξίσωσης ειδικά διαμορφωμένης, ώστε να λαμβάνει υπόψη της τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών της υγρής φάσης. Η καταστατική εξίσωση για ηλεκτρολύτες (electrolyte Equation of State) αναπτύχθηκε αρχικά από τους Fürst and Renon (1993) και συμπεριλαμβάνει, εκτός των όρων για τις απωθητικές και ελκτικές δυνάμεις, δύο επιπλέον όρους για τις αλληλεπιδράσεις διαλύτωσης και τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Οι Chuxi and Fürst (2000) μελέτησαν την απορρόφηση του CO₂ και του H₂S σε υδατικά διαλύματα MDEA και τα αποτελέσματά τους ήταν καλά.

SAFT

Οι Button and Gubbins (1999) εφάρμοσαν την καταστατική εξίσωση SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) για να περιγράψουν την ισορροπία φάσεων του διοξειδίου του άνθρακα με υδατικά διαλύματα MEA και DEA. Η SAFT δεν απαιτεί τη γνώση των χημικών αντιδράσεων και των αντίστοιχων σταθερών ισορροπίας, όπως τα προηγούμενα μοντέλα. Αντ' αυτού χρησιμοποιεί κάποιες παραμέτρους για να περιγράψει την επίδραση των δεσμών υδρογόνου, του ηλεκτρικού φορτίου και της ανθρακικής αλυσίδας κάθε αμίνης σε ένα υδατικό διάλυμα^[1].

2.2 Το μοντέλο τοπικής σύστασης Electrolyte-NRTL

Το μείγμα CO₂ με τις αμίνες και το νερό παρουσιάζει μεγάλες αποκλίσεις από την ιδανικότητα στην υγρή φάση. Έτσι, για τη σωστή πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων είναι απαραίτητη η χρήση ενός κατάλληλου μοντέλου τοπικής σύστασης το οποίο συμπεριλαμβάνει και τις αλληλεπιδράσεις λόγω της ύπαρξης ιόντων. Το μοντέλο Electrolyte-NRTL επιλέχθηκε και μελετήθηκε για συγκεκριμένα συστήματα αμινών από τους Austgen (1989) και Posey (1996) και κρίθηκε κατάλληλο για τη μοντελοποίηση της ισορροπίας φάσεων τέτοιων συστημάτων.

Έτσι, και στη συγκεκριμένη εργασία για τον υπολογισμό της ισορροπίας φάσεων χρησιμοποιείται το μοντέλο Electrolyte-NRTL μέσω του Aspen Plus. Για να χρησιμοποιήσουμε το μοντέλο τοπικής σύστασης Electrolyte-NRTL πηγαίνουμε στη φόρμα του Aspen Plus **Properties|Specifications|Property Method** και επιλέγουμε το **ELECNRTL**. Η επιλογή αυτή βέβαια δεν ορίζει μόνο το μοντέλο τοπικής σύστασης που θα χρησιμοποιηθεί αλλά ένα συνολικό πακέτο μοντέλων υπολογισμού των ιδιοτήτων του συστήματος τα οποία θα αναλυθούν σε επόμενη ενότητα. Σε αυτή την ενότητα θα αναφέρουμε τα βασικά χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου μοντέλου τοπικής σύστασης.

Το Electrolyte-NRTL προτάθηκε αρχικά από τον Chen et al. ^{[2][3]} και στη συνέχεια επεκτάθηκε από τους Chen και Mock ^{[4][5]}. Είναι ένα μοντέλο για τον υπολογισμό της περίσσειας της ελεύθερης ενέργειας Gibbs σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Το μοντέλο αυτό κάνει την υπόθεση ότι η περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs είναι το άθροισμα δύο συνεισφορών οι οποίες είναι:

1. Συνεισφορά από δυνάμεις σε μικρή απόσταση (*short-range forces*) μεταξύ όλων των συστατικών οι οποίες περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις μορίου-μορίου, μορίου-ιόντος, ιόντος-ιόντος.
2. Συνεισφορά από δυνάμεις σε μεγάλη απόσταση (*long-range forces*) οι οποίες ουσιαστικά είναι οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων.

Οι δύο βασικές παραδοχές στις οποίες στηρίζεται το Electrolyte-NRTL είναι:

1. **Υπόθεση άπωσης όμοιων ιόντων:** Εξαιτίας των ισχυρών απωστικών δυνάμεων μεταξύ των ιόντων ίδιου φορτίου, γίνεται η παραδοχή ότι η τοπική συγκέντρωση των κατιόντων γύρω από ένα άλλο κατιόν και των ανιόντων γύρω από ένα άλλο ανιόν είναι μηδέν.
2. **Υπόθεση τοπικής ηλεκτρικής ουδετερότητας:** Γίνεται η παραδοχή ότι η κατανομή των κατιόντων και των ανιόντων γύρω από ένα κεντρικό μόριο διαλύτη είναι τέτοια ώστε το τοπικό φορτίο να είναι μηδέν.

Έτσι, η έκφραση για την περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs όπως υπολογίζεται από το Electrolyte-NRTL είναι:

$$\frac{G_m^{*E}}{RT} = \frac{G_m^{*E,LR}}{RT} + \frac{G_m^{*E,local}}{RT} \quad (2-1)$$

, όπου:

G_m^{*E}	η περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs
$G_m^{*E,LR}$	η συνεισφορά στην περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs από τις δυνάμεις μεγάλης απόστασης, οι οποίες είναι οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων του μείγματος
$G_m^{*E,local}$	η συνεισφορά στην περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs από τις τοπικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες οφείλονται στις δυνάμεις τύπου Van der Waals.

Η συνεισφορά των μεγάλης απόστασης αλληλεπιδράσεων είναι ένας συνδυασμός της συνεισφοράς Pitzer-Debye-Huckel και της έκφρασης Born. Οι τοπικές αλληλεπιδράσεις προέρχονται από το μοντέλο NRTL.

Συνεισφορά αλληλεπιδράσεων από μεγάλη απόσταση

Στο Electrolyte-NRTL η φόρμουλα των Pitzer-Debye-Huckel χρησιμοποιείται για την μοντελοποίηση της συνεισφοράς στην περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs των αλληλεπιδράσεων από μεγάλη απόσταση. Η έκφραση είναι:

$$\frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} = (\sum_k x_k) \left(\frac{1000}{M_s}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{4A_\Phi I_x}{\rho}\right) \ln(1 + \rho I_x^{\frac{1}{2}}) \quad (2-2)$$

, όπου:

x_k , το μοριακό κλάσμα στην υγρή φάση

M_s , το μοριακό βάρος του διαλύτη σε kg/kmol

A_Φ , η παράμετρος Debye-Huckel

I_x , η ιοντική ισχύς σε βάση μοριακού κλάσματος

ρ , η παράμετρος μέγιστης προσέγγισης

$$A_\Phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A d_s}{1000}\right)^{1/2} \left(\frac{Q_e^2}{\epsilon_w k_B T}\right)^{1.5} \quad (2-3)$$

, όπου:

N_A , ο αριθμός Avogadro

d_s , η πυκνότητα του διαλύτη

Q_e , το φορτίο του ηλεκτρονίου

ϵ_w , η διηλεκτρική σταθερά για το νερό

k_B , η σταθερά Boltzmann

T , η θερμοκρασία σε Kelvin

$$I_x = 0.5 \sum_k x_k z_k^2 \quad (2-4)$$

, όπου:

z_k , το φορτίο του συστατικού k

Στην περίπτωση των συστημάτων υδατικών διαλυμάτων αμινών που θα εξετάσουμε η πρότυπη κατάσταση αναφοράς για τα ιόντα είναι άπειρη αραιώση σε μείγμα διαλυτών (*mixed solvent*). Το Electrolyte-NRTL όμως ορίζει ως κατάσταση αναφοράς για τα ιόντα την άπειρη αραιώση σε νερό. Για να διορθωθεί αυτό το φαινόμενο χρησιμοποιείται η έκφραση του Born:

$$\frac{G_m^{*E,LR}}{RT} = \frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} + \frac{G_m^{*E,born}}{RT} \quad (2-5)$$

Η έκφραση του Born είναι:

$$\frac{G_m^{*E,born}}{RT} = \left(\frac{Q_e^2}{2k_B T}\right) \left(\frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_w}\right) \left(\sum_k \frac{x_k z_k^2}{r_k}\right) 10^{-2} \quad (2-6)$$

, όπου:

ϵ_s , η διηλεκτρική σταθερά του μείγματος διαλυτών

r_k , η ακτίνα Born του συστατικού k

Συνεισφορά τοπικών αλληλεπιδράσεων

Η συνεισφορά τοπικών αλληλεπιδράσεων στην περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs δίνεται από την παρακάτω έκφραση^{[6][7]}:

$$\frac{G_m^{*E,local}}{RT} = \left(\sum_B X_B \frac{\sum_j X_j G_{jB} \tau_{jB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \right) + \sum_c X_c \sum_{a'} \frac{X_{a'} \sum_j G_{jc,atc} \tau_{jc,atc}}{(\sum_{a''} X_{a''})(\sum_k X_k G_{kc,atc})} + \dots + \sum_a X_a \sum_{c'} \frac{X_{c'} \sum_j G_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{(\sum_{c''} X_{c''})(\sum_k X_k G_{ka,c'a})} \quad (2-7)$$

και

$$G_{cB} = \frac{\sum_a X_a G_{ca,B}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad (2-8)$$

$$G_{aB} = \frac{\sum_c X_c G_{ca,B}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (2-9)$$

$$a_{BC} = a_{cB} = \frac{\sum_a X_a a_{B,ca}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad (2-10)$$

$$a_{Ba} = a_{aB} = \frac{\sum_c X_c a_{B,ca}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (2-11)$$

όπου οι δείκτες c, a και B αναφέρονται σε κατιόντα, ανιόντα και μόρια αντίστοιχα, ενώ j και k μπορεί να είναι οποιαδήποτε είδος συστατικού. Επίσης, έχουμε:

$$X_j = x_j C_j \quad (C_j = Z_j \text{ για ιόντα και } C_j = 1 \text{ για μόρια}) \quad (2-12)$$

$$\tau_{cB} = - \frac{\ln G_{cB}}{a_{cB}} \quad (2-13)$$

$$\tau_{aB} = - \frac{\ln G_{aB}}{a_{cB}} \quad (2-14)$$

$$\tau_{Ba,ca} = \tau_{aB} - \tau_{ca,B} + \tau_{B,ca} \quad (2-15)$$

$$\tau_{Bc,ac} = \tau_{cB} - \tau_{ca,B} + \tau_{B,ca} \quad (2-16)$$

, όπου:

a , ο παράγοντας μη τυχαίας κατανομής

τ , η δυαδική παράμετρος ενεργειακής αλληλεπίδρασης

Οι προσαρμόσιμες παράμετροι στο μοντέλο Electrolyte-NRTL είναι οι δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης. Αυτές οι παράμετροι είναι εμπειρικές και δεν μπορούν να μετρηθούν πειραματικά. Έτσι, πρέπει να βρεθούν με διαδικασία παλινδρόμησης από τα διαθέσιμα για το σύστημα δεδομένα. Γενικότερα, παρουσιάζουν εξάρτηση από τη θερμοκρασία τύπου^[6]:

$$\tau = a + \frac{b}{T} \quad (2-17)$$

2.3 Η καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong

Η ατμώδης φάση δεν παρουσιάζει σημαντικές αποκλίσεις από την ιδανικότητα, καθώς οι πιέσεις στις οποίες θα λειτουργεί η μονάδα απορρόφησης είναι χαμηλές. Έτσι, χρησιμοποιούμε την καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong για τη μοντελοποίηση της ατμώδους φάσης στα συστήματα διαλυτών που θα εξετάσουμε. Ο τύπος της καταστατικής Redlich-Kwong είναι:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{0.5}V_m(V_m + b)} \quad (2-18)$$

$$a = (\sum_i x_i \sqrt{a_i})^2 \quad (2-19)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2-20)$$

$$a_i = 0.42748023 \left(\frac{R^2 T_{ci}^{2.5}}{p_{ci}} \right) \quad (2-21)$$

$$b_i = 0.08664035 \left(\frac{RT_{ci}}{p_{ci}} \right) \quad (2-22)$$

, όπου:

V_m , ο μολαρικός όγκος

T_{ci} , η κρίσιμη θερμοκρασία του συστατικού i

p_{ci} , η κρίσιμη πίεση του συστατικού i

2.4 Οι καταστάσεις αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν

Οι καταστάσεις αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε συστατικό στα μείγματα αμίνης-CO₂-H₂O είναι αυτές που τίθενται ως προεπιλογή από το Aspen Plus. Η αμίνη και το H₂O θεωρούνται και τα δύο ως διαλύτες και η κατάσταση αναφοράς τους είναι το καθαρό συστατικό, χρησιμοποιώντας την τάση διαφυγής στην πρότυπη κατάσταση. Όλα τα ιόντα ως κατάσταση αναφοράς έχουν την άπειρη αραιώση σε νερό. Τα μη συμπυκνώσιμα αέρια (CO₂, N₂, O₂) έχουν ως κατάσταση αναφοράς την άπειρη αραιώση στο μείγμα διαλυτών (*mixed solvent*), χρησιμοποιώντας τη σταθερά του Henry. Ο πίνακας 2-1 συνοψίζει τις καταστάσεις αναφοράς και τις συμβάσεις τους όσον αφορά τους συντελεστές ενεργότητας.

Πίνακας 2-1: Καταστάσεις αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν για την κανονικοποίηση των συντελεστών ενεργότητας

Συστατικό	Κανονικοποίηση συντελεστή ενεργότητας		
H ₂ O, αμίνες	Συμμετρική	$\hat{f}_i = x_i \gamma_i f_i^o$	$\gamma_i \rightarrow 1.0$ όταν $x_i \rightarrow 1.0$
Ιόντα	Ασύμμετρη	$\hat{f}_i = x_i \gamma_i^* f_i^*$	$\gamma_i^* \rightarrow 1.0$ όταν $x_i \rightarrow 0.0$ σε καθαρό νερό
CO ₂ , N ₂ , O ₂	Ασύμμετρη	$\hat{f}_i = x_i \gamma_i^* H_i$	$\gamma_i^* \rightarrow 1.0$ όταν $x_i \rightarrow 0.0$ σε μείγμα διαλυτών

2.5 Βιβλιογραφία

1. Αθανάσιος Βραχνός, “Απορρόφηση όξινων αερίων σε υδατικά διαλύματα αλκανολαμινών: Πειραματική διερεύνηση και θερμοδυναμική μοντελοποίηση”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2007
2. Chen, C.-C., H.I. Britt, J.F. Boston, and L.B. Evans, “Extension and application of the pitzer equation for vapor-liquid equilibrium of aqueous electrolyte systems with molecular solutes.” *AIChE Journal*, 1979. **25**(5): p. 820-831
3. Chen, C.-C., H.I. Britt, J.F. Boston, and L.B. Evans, “Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems.” *AIChE Journal*, 1982. **28**(4): p. 588-596.
4. Chen, C.-C. and L.B. Evans, “A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems.” *AIChE Journal*, 1986. **32**(3): p. 444-454.
5. Mock, B., L.B. Evans, and C.-C. Chen, “Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems.” *AIChE Journal*, 1986. **32**(10): p.1655-1664.
6. Austgen, D.M., “A model for vapor-liquid equilibria for acid gas-alkanolamine-H₂O systems, in Chemical Engineering.” 1989, University of Texas at Austin
7. Renon, H. and J.M. Prausnitz, “Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures.” , *AIChE Journal*, 1968. **14**(1): p. 135-144.

Κεφάλαιο 3: Μεταφορά μάζας

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα αναλυθούν οι βασικές αρχές και εξισώσεις που αφορούν τη μεταφορά μάζας σε ήρεμα ρευστά αλλά και σε συστήματα που παρουσιάζεται ροή. Τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας είναι ιδιαίτερα σημαντικά στη διεργασία που εξετάζουμε, καθώς όπως έχει αποδειχθεί η υπόθεση ισορροπίας φάσεων στις βαθμίδες των στηλών απορρόφησης και εκρόφησης δεν είναι ρεαλιστική για τα συστήματα που μελετάμε. Αντιθέτως, για την επιτυχή περιγραφή της διεργασίας απορρόφησης απαιτείται η χρήση ενός αναλυτικού μοντέλου περιγραφής των φαινομένων μεταφοράς μάζας στα υγρά και αέρια φιλμ που σχηματίζονται σε συνδυασμό με ένα ακριβές θερμοδυναμικό μοντέλο περιγραφής της ισορροπίας φάσεων.

3.1 Βασικές αρχές και ορισμοί μεταφοράς μάζας

Όταν ένα σύστημα περιέχει δύο ή περισσότερα συστατικά των οποίων οι συγκεντρώσεις μεταβάλλονται από σημείο σε σημείο, υπάρχει η φυσική τάση η μάζα να μεταφέρεται, έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι διαφορές συγκέντρωσης μέσα στο σύστημα και αυτό να οδηγείται σε ισορροπία. Η μεταφορά ενός συστατικού από μία περιοχή υψηλής συγκέντρωσης σε μία χαμηλότερης, ονομάζεται *μεταφορά μάζας*.

Η μεταφορά μάζας παίζει σημαντικό ρόλο σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες. Μία ομάδα διεργασιών οι οποίες χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό των συστατικών διαφόρων μειγμάτων βασίζεται στην μεταφορά υλικού από μία ομογενή φάση σε μία άλλη. Αυτές οι διεργασίες – οι οποίες περιγράφονται από τον όρο *διεργασίες μεταφοράς μάζας* – περιλαμβάνουν τεχνικές όπως η απόσταξη, η απορρόφηση αερίων, η υγρή εκχύλιση, η ρόφηση, ο διαχωρισμός με μεμβράνες κλπ. Η ωθούσα δύναμη για μεταφορά σε αυτές τις διεργασίες είναι η βαθμίδα συγκέντρωσης.

Γενικότερα ο μηχανισμός μεταφοράς μάζας εξαρτάται από τα δυναμικά χαρακτηριστικά του συστήματος στο οποίο συμβαίνει. Η μάζα μπορεί να μεταφέρεται από την τυχαία κίνηση των μορίων σε ακίνητα ρευστά, ή μπορεί να μεταφέρεται από μία επιφάνεια σε ένα κινούμενο ρευστό, ωθούμενη από τα δυναμικά χαρακτηριστικά της ροής. Αυτοί οι δύο διαφορετικοί μηχανισμοί μεταφοράς ονομάζονται *μοριακή μεταφορά μάζας* και *μεταφορά μάζας με συναγωγή* και είναι ανάλογοι με την μεταφορά θερμότητας με αγωγή και με συναγωγή.

3.2 Μοριακή μεταφορά μάζας

3.2.1 Γενικά

Όταν ένα μείγμα αερίων περιέχει δύο ή περισσότερα είδη μορίων των οποίων οι συγκεντρώσεις διαφέρουν από σημείο σε σημείο, προκύπτει μία φυσική διεργασία η οποία τείνει να μηδενίσει τις διαφορές αυτές. Αυτή η μακροσκοπική μεταφορά μάζας η οποία είναι ανεξάρτητη από φαινόμενα συναγωγής μέσα στο σύστημα, ονομάζεται *μοριακή διάχυση*.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση ενός αέριου μείγματος, μία λογική εξήγηση αυτού του φαινομένου μπορεί να προκύψει από την κινητική θεωρία των αερίων. Σε οποιαδήποτε θερμοκρασία μεγαλύτερη του απόλυτου μηδενός μεμονωμένα μόρια βρίσκονται συνεχώς σε κατάσταση τυχαίας κίνησης. Σε αραιά μείγματα αερίων, κάθε διαλυμένο μόριο (*solute*) συμπεριφέρεται ανεξάρτητα από τα υπόλοιπα διαλυμένα μόρια, καθώς τα συναντά σπάνια.

Συγκρούσεις όμως μεταξύ των διαλυμένων μορίων και μορίων διαλυτών (*solvents*) συμβαίνουν συνεχώς. Ως αποτέλεσμα των συγκρούσεων τα διαλυμένα μόρια κινούνται σε ένα μονοπάτι ζγκ-ζαγκ, κάποιες φορές σε περιοχές υψηλότερης συγκέντρωσης και κάποιες φορές σε χαμηλότερης.

Αν θεωρήσουμε μια υποθετική τομή κάθετη στην κλίση (*gradient*) της συγκέντρωσης, μέσα σε ένα ισοθερμοκρασιακό και ισοβαρές αέριο μείγμα που περιέχει διαλυμένα μόρια και μόρια διαλύτες, οι δύο ισοδύναμες, λεπτές περιοχές όγκου που σχηματίζονται πάνω και κάτω από την τομή θα περιέχουν τον ίδιο αριθμό μορίων σύμφωνα με τον νόμο του Avogadro.

Παρόλο που δεν μπορούμε να πούμε σε ποια ακριβώς κατεύθυνση θα κινηθεί κάθε μόριο σε ορισμένο χρόνο, ένας συγκεκριμένος αριθμός μορίων από τον κάτω στοιχειώδη όγκο θα διασχίσει την υποθετική τομή από κάτω και ο ίδιος αριθμός μορίων θα διασχίσει την υποθετική τομή από πάνω. Με την ύπαρξη κλίσης συγκέντρωσης, υπάρχουν περισσότερα διαλυμένα μόρια στον έναν στοιχειώδη όγκο από ότι στον άλλον. Έτσι, θα προκύψει μια συνολική μεταφορά μάζας από την περιοχή υψηλότερης συγκέντρωσης σε αυτή χαμηλότερης. Η ροή κάθε μοριακού είδους προκύπτει προς την κατεύθυνση της αρνητικής κλίσης της συγκέντρωσης.

3.2.2 Ταχύτητες και ροές

Η βασική εμπειρική σχέση για την εκτίμηση της μοριακής διάχυσης ονομάζεται πρώτος νόμος του Fick και ποσοτικοποιεί την διάχυση ενός συστατικού A μέσα σε ένα ισοθερμοκρασιακό και ισοβαρές σύστημα. Σύμφωνα με το νόμο του Fick ένα μοριακό είδος μπορεί να έχει ταχύτητα σχετική με τη μέση μαζική ή μοριακή ταχύτητα (*ταχύτητα διάχυσης*) μόνο αν υπάρχει κλίση συγκέντρωσης. Σε ένα πολυσυστατικό σύστημα τα διάφορα μοριακά είδη θα κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες. Για αυτό το λόγο ο χαρακτηρισμός τη ταχύτητας ενός αέριου μείγματος απαιτεί τον συνυπολογισμό των ταχυτήτων όλων των μοριακών ειδών που υπάρχουν σε αυτό.

Η μέση μαζική ταχύτητα ενός πολυσυστατικού μείγματος ορίζεται με την χρήση πυκνοτήτων:

$$v = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i v_i}{\rho} = \sum_{i=1}^n \omega_i v_i \quad (3-1)$$

όπου ως ω_i ορίζεται το κλάσμα μάζας κάθε συστατικού και v_i η απόλυτη ταχύτητα του μοριακού είδους i σχετική σε έναν σταθερό άξονα συντεταγμένων. Επιπλέον, ορίζεται και η μέση μοριακή ταχύτητα για ένα πολυσυστατικό μείγμα με τη χρήση μοριακών συγκεντρώσεων για όλα τα συστατικά:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n c_i v_i}{c} = \sum_{i=1}^n x_i v_i \quad (3-2)$$

όπου ως x_i ορίζεται το μοριακό κλάσμα κάθε συστατικού.

Οι ρυθμοί διάχυσης περιγράφονται συνήθως με όρους ροών (*fluxes*). Η μαζική ή μοριακή ροή ενός συγκεκριμένου μοριακού είδους είναι μια διανυσματική ποσότητα η οποία δείχνει την ποσότητα η οποία περνά σε μία μονάδα του χρόνου από μία μοναδιαία περιοχή κάθετη στο διάνυσμα. Η ροή μπορεί να οριστεί με συντεταγμένες σταθερές στο χώρο είτε κινούμενες.

Η *μαζική ροή* του συστατικού i σύμφωνα με συντεταγμένες σταθερές στο χώρο ορίζεται:

$$n_i = \rho_i v_i \quad (3-3)$$

Αν αθροίσουμε τις ροές όλων των συστατικών παίρνουμε την *ολική μαζική ροή*,

$$n = \rho v \quad (3-4)$$

Η *μολαρική ροή* του ίδιου συστατικού αντίστοιχα ορίζεται:

$$N_i = c_i v_i \quad (3-5)$$

ενώ η *ολική μολαρική ροή*

$$N = cV \quad (3-6)$$

Η *μαζική ροή διάχυσης* του συστατικού i σύμφωνα με τη μέση μαζική ταχύτητα δίνεται από:

$$j_i = \rho_i (v_i - v) \quad (3-7)$$

$$\sum_{i=1}^n j_i = 0 \quad (3-8)$$

Η *μολαρική ροή διάχυσης* του συστατικού i σύμφωνα με τη μέση μολαρική ταχύτητα δίνεται από:

$$J_i = c_i (v_i - V) \quad (3-9)$$

$$\sum_{i=1}^n J_i = 0 \quad (3-10)$$

Αν συσχετίσουμε την μαζική ροή με την μαζική ροή διάχυσης και την μολαρική ροή με την μολαρική ροή διάχυσης τελικά έχουμε:

$$n_i = j_i + \rho_i v = j_i + \omega_i n \quad (3-11)$$

$$N_i = J_i + c_i V = J_i + y_i N \quad (3-12)$$

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η μολαρική ροή N_i είναι αποτέλεσμα συνεισφοράς δύο διανυσματικών ποσοτήτων:

J_i η μολαρική ροή διάχυσης η οποία προκύπτει από την ύπαρξη κλίσης συγκέντρωσης

$c_i V = y_i N$ η μολαρική ροή που προκύπτει καθώς το συστατικό i παρασύρεται από τη ροή του κύριου όγκου του ρευστού

3.2.3 Εξισώσεις Maxwell-Stefan

Θεωρούμε ένα μείγμα ιδανικών αερίων 1 και 2 σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Από το ισοζύγιο ορμής το οποίο περιγράφει τις συγκρούσεις μεταξύ των μορίων 1 και 2 έχουμε:

$$\nabla p_1 = -f_{12}y_1y_2(v_1 - v_2) \quad (3-13)$$

όπου f_{12} είναι μία εμπειρική παράμετρος ανάλογη με έναν παράγοντα τριβής. Για λόγους ευκολίας γράφουμε $D_{12} = P/f_{12}$. Έτσι η εξίσωση γίνεται:

$$d_1 = \frac{\nabla p_1}{P} = -\frac{y_1y_2(v_1-v_2)}{D_{12}} \quad (3-14)$$

όπου d_1 είναι η δύναμη που οδηγεί στη διάχυση του είδους 1 στο μείγμα ιδανικών αερίων σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Η παραπάνω εξίσωση είναι η εξίσωση Maxwell-Stefan για τη διάχυση του είδους 1 σε ένα δυαδικό μείγμα αερίων. Το σύμβολο D_{12} είναι συντελεστής διάχυσης Maxwell-Stefan. Αν θεωρήσουμε ότι η πίεση είναι σταθερή πάνω στη διεύθυνση διάχυσης τότε η εξίσωση απλοποιείται:

$$\nabla y_1 = -\frac{y_1y_2(v_1-v_2)}{D_{12}} \quad (3-15)$$

Αντίστοιχα για τα μόρια του δεύτερου αερίου έχουμε:

$$\nabla y_2 = -\frac{y_1y_2(v_2-v_1)}{D_{21}} \quad (3-16)$$

Για πολυσυστατικά μείγματα οι παραπάνω εξισώσεις των Maxwell-Stefan μπορούν να γενικευθούν ως εξής:

$$d_i = -\sum_{j=1}^n \frac{y_i y_j (v_i - v_j)}{D_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (3-17)$$

Για πολυσυστατικά μείγματα ιδανικών αερίων με όρους μολαρικών ροών και ροών διάχυσης η παραπάνω εξίσωση γράφεται:

$$\nabla y_i = \sum_{j=1}^n \frac{y_i J_j - y_j J_i}{cD_{ij}} = \sum_{j=1}^n \frac{y_i N_j - y_j N_i}{cD_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (3-18)$$

ενώ για δυαδικό σύστημα ιδανικών αερίων όπου η ωθούσα δύναμη για μεταφορά μάζας είναι η κλίση της συγκέντρωσης:

$$J_1 = -cD_{12}\nabla y_1 \quad (3-19)$$

Για πολυσυστατικά μείγματα μη ιδανικών ρευστών η ωθούσα δύναμη για διάχυση πρέπει να εκφραστεί ως κλίση χημικών δυναμικών και έτσι η αντίστοιχη εξίσωση γίνεται:

$$d_i \equiv \frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i \quad (3-20)$$

Αν αντικαταστήσουμε το χημικό δυναμικό και χρησιμοποιήσουμε συντελεστές ενεργότητας, η εξίσωση 3-21 γίνεται:

$$\Gamma \nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i J_j - x_j J_i}{c D_{ij}} = \sum_{j=1}^n \frac{x_i N_j - x_j N_i}{c D_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (3-21)$$

ενώ για δυαδικό σύστημα έχουμε:

$$J_1 = -c D_{12} \Gamma \nabla x_1 \quad (3-22)$$

όπου ο θερμοδυναμικός παράγοντας Γ δίνεται από τη σχέση:

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,\Sigma} \quad (3-23)$$

Το σύμβολο δ_{ij} είναι ο παράγοντας δέλτα Kronecker και ορίζεται ως:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{αν } i = j \\ 0 & \text{αν } i \neq j \end{cases} \quad (3-24)$$

Αν ολοκληρώσουμε την σχέση των Maxwell-Stefan για ένα δυαδικό μείγμα αερίων όπου λαμβάνεται υπόψη και η ροή λόγω διάχυσης αλλά και η συνεισφορά από την κίνηση του κύριου όγκου του ρευστού έχουμε:

$$\frac{-dy_A}{N_A - y_A(N_A + N_B)} = \frac{dz}{c D_{AB}} \quad (3-25)$$

Με ολοκλήρωση ανάμεσα στα άκρα z_1, y_{A1} και z_2, y_{A2} όπου $\delta = z_2 - z_1$ και ορίζοντας:

$$\Psi_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \quad (3-26)$$

προκύπτει μία από τις πιο βασικές εξισώσεις ανάλυσης φαινομένων μεταφοράς μάζας:

$$N_A = \Psi_A \frac{c D_{AB}}{\delta} \ln \left[\frac{\Psi_A - y_{A2}}{\Psi_A - y_{A1}} \right] \quad (3-27)$$

3.2.4 Ο συντελεστής διάχυσης

Ο συντελεστής αναλογίας D_{12} ο οποίος βρίσκεται στις σχέσεις των Maxwell-Stefan ονομάζεται *συντελεστής διάχυσης* ή αλλιώς *διαχυτότητα μάζας* και έχει διαστάσεις :

$$D_{12} = \frac{L^2}{t}$$

οι οποίες είναι ίδιες με θεμελιώδεις διαστάσεις των υπολοίπων ιδιοτήτων μεταφοράς, δηλαδή το κινηματικό ιξώδες ν και τη θερμική διαχυτότητα α . Η διαχυτότητα μάζας συνήθως αναφέρεται σε μονάδες cm^2/s .

Ο συντελεστής διάχυσης εξαρτάται από την πίεση, τη θερμοκρασία και τη σύσταση του συστήματος. Όπως αναμένει κανείς αν αναλογισθεί την κινητικότητα των μορίων, οι διαχυτότητες είναι μεγαλύτερες για τα αέρια (0.5×10^{-5} με $1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) από ότι για τα υγρά (10^{-10} με $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$).

Καθώς υπάρχουν αρκετές δυσκολίες στη μέτρηση συντελεστών διάχυσης, έχουν αναπτυχθεί ημιεμπειρικές σχέσεις για τον υπολογισμό τους οι οποίες δίνουν προσεγγιστικά την τιμή τους και πολλές φορές με αρκετά μεγάλη ακρίβεια. Μία από τις πιο διαδεδομένες σχέσεις για τον υπολογισμό συντελεστών διάχυσης σε δυαδικά μείγματα αερίων σε χαμηλές πιέσεις είναι η σχέση των Wilke-Lee(1955):

$$D_{AB} = \frac{\left[3.03 - \left(\frac{0.98}{M_{AB}^{1/2}} \right) (10^{-3}) T^{3/2} \right]}{PM_{AB}^{1/2} \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (3-28)$$

D_{AB} , ο συντελεστής διάχυσης σε cm^2/s

M_A, M_B , τα μοριακά βάρη των A και B

T , η θερμοκρασία σε K

P , η πίεση σε bar

σ_{AB} , η διάμετρος σύγκρουσης – παράμετρος Lennard-Jones, Å

Ω_D , το ολοκλήρωμα σύγκρουσης διάχυσης

$$M_{AB} = 2 \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{-1} \quad (3-29)$$

$$\Omega_D = \frac{a}{(T^*)^b} + \frac{c}{\exp(dT^*)} + \frac{e}{\exp(fT^*)} + \frac{g}{\exp(hT^*)} \quad (3-30)$$

$$T^* = \kappa T / \varepsilon_{AB}$$

$$\alpha = 1.06036, b = 0.15610, c = 0.19300, d = 0.47635,$$

$$e = 1.03587, f = 1.52996, g = 1.76474, h = 3.89411$$

,όπου κ η σταθερά Boltzmann ($1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$) και ε_{AB} η ενέργεια μοριακής αλληλεπίδρασης για το σύστημα A-B. Για ένα δυαδικό σύστημα το οποίο αποτελείται από μη πολικά μόρια, οι παράμετροι Lennard-Jones των καθαρών συστατικών μπορούν να συνδυαστούν εμπειρικά με τις παρακάτω σχέσεις:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad \varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B} \quad (3-31)$$

Οι παραπάνω σχέσεις πρέπει να τροποποιηθούν για πολικά-πολικά και πολικά-μη πολικά ζεύγη μορίων.

Οι παράμετροι Lennard-Jones για τα καθαρά συστατικά συνήθως αποκτώνται μέσω δεδομένων ιξώδους. Απουσία όμως πειραματικών δεδομένων, οι παράμετροι για τα καθαρά συστατικά μπορούν να εκτιμηθούν από εμπειρικές συσχετίσεις:

$$\sigma = 1.18V_b^{1/3} \quad (3-32)$$

$$\frac{\varepsilon_A}{\kappa} = 1.15T_b \quad (3-33)$$

όπου V_b είναι ο μοριακός όγκος της υγρής φάσης της ουσίας στο κανονικό σημείο βρασμού σε cm^3/gmol και T_b η θερμοκρασία του κανονικού σημείου βρασμού.

Σε αντίθεση με την περίπτωση των αερίων όπου υπάρχει αναλυτική κινητική θεωρία για να εξηγήσει τη μοριακή κίνηση, οι θεωρίες για τη δομή των υγρών και των χαρακτηριστικών μεταφοράς τους είναι ακόμα ανεπαρκείς έτσι ώστε να επιτρέπουν αναλυτική μεταχείριση. Οι συντελεστές διάχυσης της υγρής φάσης είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότεροι από αυτούς των αερίων και εξαρτώνται από τη συγκέντρωση εξαιτίας των αλλαγών στο ιξώδες με τη συγκέντρωση και του βαθμού ιδανικότητας του διαλύματος. Έτσι, οι σχέσεις υπολογισμού των συντελεστών διάχυσης στα υγρά τους υπολογίζουν σε συνθήκες άπειρης αραιώσης.

Οι Wilke-Chang (1955) πρότειναν την ακόλουθη ευρέως χρησιμοποιούμενη συσχέτιση για τον υπολογισμό συντελεστών διάχυσης στα υγρά σε άπειρη αραιώση χωρίς την ύπαρξη ηλεκτρολυτών:

$$\frac{D_{AB}^0 \mu_B}{T} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\Phi_B M_B)^{1/2}}{V_{bA}^{0.6}} \quad (3-34)$$

D_{AB}^0 , η διαχυτότητα του A σε άπειρη αραιώση σε διαλύτη B, cm^2/s

M_B , το μοριακό βάρος του διαλύτη B

T , η θερμοκρασία σε K

μ_B , το ιξώδες του διαλύτη B σε cP

V_{bA} , ο μοριακός όγκος της διαλυμένης ουσίας στο κανονικό σημείο βρασμού, cm^3/mol

Φ_B , παράγοντας συσχέτισης του διαλύτη B

= 2.26 για διαλύτη νερό

= 1.9 για διαλύτη μεθανόλη

= 1.5 για διαλύτη αιθανόλη

= 1 για διαλύτες που δεν σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου

Για τον υπολογισμό των συντελεστών διάχυσης σε άπειρη αραιώση σε υγρά διαλύματα που περιέχουν ηλεκτρολύτες, χρησιμοποιείται η εξίσωση των Wilke-Chang για τον υπολογισμό των συντελεστών διάχυσης των μορίων και η εξίσωση των Nernst-Hartley (A.L. Horvath 1985) για τους συντελεστές διάχυσης των ιόντων.

3.3 Μεταφορά μάζας με συναγωγή

Η μεταφορά μάζας με συναγωγή περιλαμβάνει τη μεταφορά υλικού μεταξύ μιας οριακής επιφάνειας και ενός κινούμενου ρευστού ή μεταξύ δύο μερικώς αναμειγμένων ρευστών. Αυτός ο μηχανισμός μεταφοράς βασίζεται και στις ιδιότητες μεταφοράς αλλά και στα δυναμικά χαρακτηριστικά του ρέοντος ρευστού. Όταν ένα ρευστό ρέει πάνω σε μια στερεή επιφάνεια σε συνθήκες κάτω από τις οποίες η τυρβώδης ροή επικρατεί, υπάρχει μια περιοχή κοντά στην επιφάνεια όπου η ροή είναι στρωτή και τα τμήματα ρευστού που έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια είναι ακίνητα (συνθήκη μη ολίσθησης). Σε αυτή την περιοχή όπου τα τμήματα του ρευστού είναι ακίνητα αλλά και σε αυτά όπου η ροή είναι στρωτή η μοριακή διάχυση είναι υπεύθυνη για τη μεταφορά μάζας. Η ελέγχουσα αντίσταση στη μεταφορά μάζας με συναγωγή είναι συχνά το αποτέλεσμα της ύπαρξης αυτού του φιλμ. Όμως, στις περισσότερες περιπτώσεις τυρβώδους ροής αυτό το φιλμ είναι εξαιρετικά λεπτό και το πάχος του είναι σχεδόν αδύνατο να μετρηθεί ή να προβλεφθεί θεωρητικά. Για αυτό το λόγο οι ρυθμοί μεταφοράς μάζας δεν μπορούν να υπολογισθούν βασιζόμενοι μόνο στις έννοιες της μοριακής μεταφοράς μάζας.

Καθώς αυξάνεται η απόσταση από την επιφάνεια, η ροή αλλάζει και γίνεται όλο και πιο τυρβώδης μέχρι και το σημείο όπου επικρατούν πλήρως τυρβώδεις συνθήκες. Υπό αυτές τις συνθήκες μεγάλες ποσότητες ρευστού οι οποίες ονομάζονται δίνες (eddies) κινούνται ταχύτατα από σημείο σε σημείο. Οι δίνες συνεισφέρουν σημαντικά στη διεργασία της μεταφοράς μάζας και επειδή η κίνηση τους είναι ταχεία η μεταφορά μάζας στην τυρβώδη περιοχή είναι πολύ ταχύτερη από ότι κάτω από συνθήκες στρωτής ροής. Αυτή η περίπτωση δεν μπορεί να μοντελοποιηθεί με νόμους όπως του Fick, αλλά εξηγείται με όρους *συντελεστών μεταφοράς μάζας*.

Ο μηχανισμός της ροής η οποία περιλαμβάνει την κίνηση των δινών στην τυρβώδη περιοχή δεν είναι πλήρως κατανοητός. Από την άλλη, ο μηχανισμός της μοριακής διάχυσης τουλάχιστον για τα αέρια είναι κατανοητός καθώς μπορεί να περιγραφεί με την κινητική θεωρία. Έτσι, είναι φυσικό να προσπαθήσουμε να περιγράψουμε τον ρυθμό μεταφοράς μάζας στις διάφορες περιοχές της τυρβώδους ζώνης με τον ίδιο τρόπο ο οποίος φάνηκε χρήσιμος για την περιγραφή της μοριακής διάχυσης. Έτσι, ο όρος $\frac{cD_{AB}}{\delta}$ της εξίσωσης ο οποίος είναι χαρακτηριστικός της μοριακής διάχυσης, αντικαθίσταται με έναν όρο F ο οποίος ονομάζεται *συντελεστής μεταφοράς μάζας*:

$$N_A = \Psi_A F \ln \left[\frac{\Psi_A - c_{A2}/c}{\Psi_A - c_{A1}/c} \right] \quad (3-35)$$

όπου c_A/c είναι το μοριακό κλάσμα x_A για τα υγρά και y_A για τα αέρια.

3.4 Μεταφορά μάζας μεταξύ φάσεων

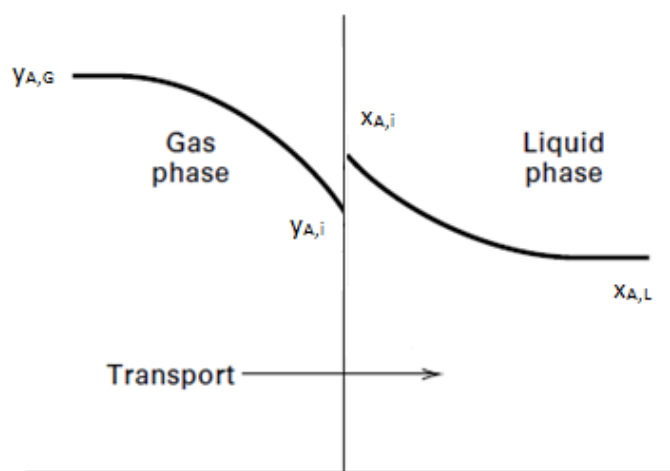
3.4.1 Γενικά

Στις περισσότερες διεργασίες μεταφοράς μάζας δύο φάσεις έρχονται σε επαφή έτσι ώστε να μεταφερθεί μάζα από επιθυμητά συστατικά μεταξύ τους. Έτσι, είναι απαραίτητη η εφαρμογή του μηχανισμού διάχυσης σε κάθε φάση για όλο το σύστημα. Οι ρυθμοί διάχυσης εξαρτώνται από την κλίση της συγκέντρωσης σε κάθε φάση, ενώ παράλληλα η κλίση της συγκέντρωσης είναι αντιπροσωπευτική της απόκλισης του συστήματος από την ισορροπία η οποία υπάρχει μεταξύ των φάσεων. Αν αποκατασταθεί ισορροπία τότε η κλίση των συγκεντρώσεων και συνεπώς και οι ρυθμοί διάχυσης θα μηδενισθούν. Επομένως είναι απαραίτητο να λάβει κανείς υπόψη ταυτόχρονα τα φαινόμενα διάχυσης αλλά και την ισορροπία έτσι ώστε να περιγράψει τις διάφορες περιπτώσεις πλήρως. Διαφορετικές θεωρίες έχουν αναπτυχθεί για τη μοντελοποίηση της μεταφοράς μάζας μέσω της διεπιφάνειας μεταξύ δύο φάσεων. Οι βασικές από αυτές είναι η θεωρία των δύο αντιστάσεων (*two resistance theory*), η θεωρία της διαχυτότητας Eddy (*Eddy diffusivity theory*), η θεωρία της διείσδυσης (*penetration theory*), η θεωρία της ανανέωσης επιφάνειας (*surface renewal theory*) και η θεωρία του οριακού στρώματος (*boundary layer theory*). Η θεωρία η οποία θα αναπτυχθεί παρακάτω είναι αυτή των δύο αντιστάσεων η οποία είναι η πιο γνωστή και η οποία χρησιμοποιείται από το λογισμικό Aspen Plus για τη μοντελοποίηση διεργασιών μεταφοράς μάζας.

3.4.2 Η θεωρία των δύο αντιστάσεων

Αν θεωρήσουμε για παράδειγμα την περίπτωση μιας στήλης απορρόφησης όπου ένα αέριο διαχέεται σε ένα υγρό, θα πρέπει να υπάρχει κλίση συγκέντρωσης στην κατεύθυνση της μεταφοράς μάζας σε κάθε φάση. Το μοριακό κλάσμα του A στον κύριο όγκο του αερίου είναι $y_{A,G}$ και πέφτει σε $y_{A,i}$ στην διεπιφάνεια. Στο υγρό το μοριακό κλάσμα είναι $x_{A,i}$ πάνω στην διεπιφάνεια και μειώνεται σε $x_{A,L}$ στον κύριο όγκο του υγρού. Οι τιμές $y_{A,G}$ και $x_{A,L}$ δεν είναι τιμές ισορροπίας καθώς αν συνέβαινε αυτό δεν θα υπήρχε διάχυση. Την ίδια στιγμή οι τιμές αυτές δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα με έναν συντελεστή μεταφοράς μάζας για να περιγράψουν τον ρυθμό μεταφοράς μάζας από τη διεπιφάνεια καθώς οι συγκεντρώσεις αυτές συνδέονται διαφορετικά με το χημικό δυναμικό το οποίο είναι η πραγματική ωθούσα δύναμη για τη μεταφορά μάζας.

Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα οι Lewis και Whitman (1924) υπέθεσαν ότι οι μόνες αντιστάσεις για τη διάχυση είναι αυτές που βρίσκονται στα ρευστά και μόνο. Δεν



Εικόνα 3-1: Μεταφορά μάζας ενός συστατικού από την αέρια φάση στην υγρή μέσω της διεπιφάνειας

υπάρχει δηλαδή αντίσταση μεταφοράς διαμέσου της διεπιφάνειας που χωρίζει τις φάσεις με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις $y_{A,i}$ και $x_{A,i}$ να βρίσκονται μεταξύ τους σε θερμοδυναμική ισορροπία. Η θεωρία αυτή ονομάστηκε *θεωρία των δύο αντιστάσεων* και η αξιοπιστία της υπήρξε θέμα εκτενούς μελέτης και τα συμπεράσματα που βγήκαν είναι ότι η μη ύπαρξη ισορροπίας στη διεπιφάνεια είναι σπάνια περίπτωση.

Για μεταφορά μάζας σε μόνιμη κατάσταση, ο ρυθμός με τον οποίο το Α φτάνει στη διεπιφάνεια από το αέριο πρέπει να είναι ίσος με τον ρυθμό με τον οποίο διαχέεται στο υγρό έτσι ώστε να μη συμβαίνει καθόλου συσσώρευση στη διεπιφάνεια. Έτσι, μπορούμε να γράψουμε τη ροή του Α με όρους συντελεστών μεταφοράς μάζας και συγκεντρώσεων για κάθε φάση. Η γενική περίπτωση μεταφοράς μάζας μεταξύ μιας αέριας και μιας υγρής φάσης περιγράφεται από την εξίσωση:

$$N_A = \Psi_{A,G} F_G \ln \left[\frac{\Psi_{A,G} - y_{A,i}}{\Psi_{A,G} - y_{A,G}} \right] = \Psi_{A,L} F_L \ln \left[\frac{\Psi_{A,L} - x_{A,L}}{\Psi_{A,L} - x_{A,i}} \right] \quad (3-36)$$

Αν αναδιατάξουμε την παραπάνω εξίσωση έχουμε:

$$\frac{\Psi_{A,G} - y_{A,i}}{\Psi_{A,G} - y_{A,G}} = \left[\frac{\Psi_{A,L} - x_{A,L}}{\Psi_{A,L} - x_{A,i}} \right]^{F_L \Psi_{A,L} / F_G \Psi_{A,G}} \quad (3-37)$$

Οι συγκεντρώσεις $y_{A,i}$ και $x_{A,i}$ πάνω στη διεπιφάνεια πρέπει να ικανοποιούν την παραπάνω εξίσωση και ταυτόχρονα την εξίσωση ισορροπίας φάσεων. Αν η εξίσωση ισορροπίας είναι γνωστή σε αλγεβρική μορφή, τότε οι συγκεντρώσεις πάνω στη διεπιφάνεια μπορούν να βρεθούν επιλύοντας ταυτόχρονα την εξίσωση ισορροπίας και την παραπάνω εξίσωση.

Αν θεωρήσουμε ότι τα διαλύματα τα οποία εξετάζουμε είναι αραιά και στην αέρια και στην υγρή φάση και ότι διαχέεται μόνο η ουσία Α από την αέρια φάση μέσω μιας μη διαχεόμενης ουσίας Β, τότε μπορούμε να αναπτύξουμε εξισώσεις για το ρυθμό μεταφοράς του Α με όρους συντελεστών μεταφοράς μάζας τύπου k . Οι συντελεστές μεταφοράς k_y και k_x έχουν τοπική εφαρμογή, δηλαδή σε κάθε φάση:

$$N_A = k_y (y_{A,G} - y_{A,i}) = k_x (x_{A,i} - x_{A,L}) \quad (3-38)$$

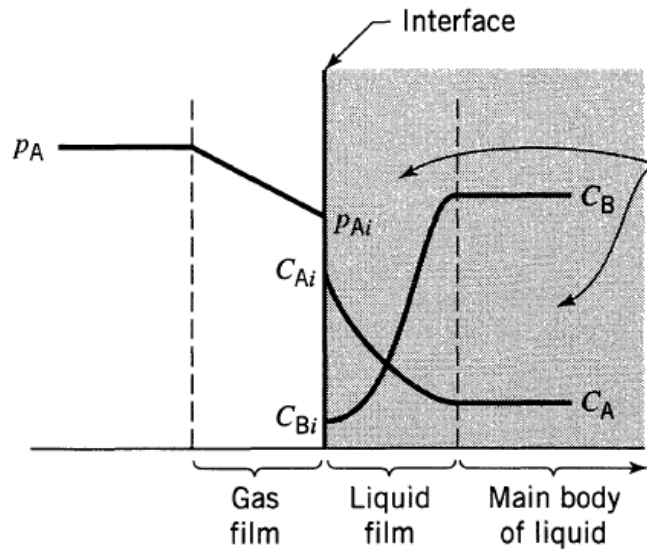
Αν αναδιατάξουμε την παραπάνω εξίσωση έχουμε:

$$\frac{y_{A,G} - y_{A,i}}{x_{A,L} - x_{A,i}} = - \frac{k_x}{k_y} \quad (3-39)$$

Όπως και πριν για τον υπολογισμό του ρυθμού μεταφοράς μάζας πρέπει να είναι γνωστή η σχέση ισορροπίας φάσεων την οποία πρέπει να ικανοποιούν οι συγκεντρώσεις πάνω στη διεπιφάνεια ταυτόχρονα με την παραπάνω εξίσωση.

3.5 Μεταφορά μάζας μεταξύ φάσεων με χημική αντίδραση

Όταν για παράδειγμα μία διεργασία απορρόφησης αερίου από υγρό περιλαμβάνει και χημικές αντιδράσεις, οι ρυθμοί μεταφοράς μάζας μεταξύ των φάσεων αυξάνονται δραματικά. Συνήθης πρακτική για να λάβουμε υπόψη στις εξισώσεις μεταφοράς την επίδραση των αντιδράσεων είναι η χρήση παραγόντων ενίσχυσης E_i οι οποίοι χρησιμοποιούνται για τη διόρθωση της τιμής των συντελεστών μεταφοράς μάζας οι οποίοι προκύπτουν από γενικευμένες συσχετίσεις οι οποίες θα αναφερθούν στο κεφάλαιο 4 και τα αποτελέσματα των οποίων εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά της ροής, τον σχεδιασμό της στήλης κλπ. Έτσι, έχουμε^[2]:



Εικόνα 3-2: Μεταφορά μάζας μεταξύ μιας αέριας και μιας υγρής φάσης με ενίσχυση από χημική αντίδραση

$$k_i^L = E_i k_i^{L0} \quad (3-40)$$

Ο παράγοντας ενίσχυσης είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων μεταφοράς και των κινητικών παραμέτρων. Συνήθως η πιο αργή αντίδραση είναι αυτή που χρησιμοποιείται για τον καθορισμό του παράγοντα ενίσχυσης. Παράγοντες ενίσχυσης υπολογίζονται μόνο για την υγρή φάση όπου συμβαίνουν οι χημικές αντιδράσεις.

Επιπλέον, πολλές φορές για απλοποίηση των σχέσεων ταυτόχρονης μεταφοράς μάζας και χημικής αντίδρασης, διακρίνουμε 8 διαφορετικές περιπτώσεις με κριτήριο το αν η αντίδραση είναι εξαιρετικά γρήγορη στο υγρό φιλμ, γρήγορη ή αργή^[3]. Για να αποφασίσουμε αν σε ποια περίπτωση βρισκόμαστε χρησιμοποιούμε το μέτρο Hatta το οποίο είναι:

$$M_H = \frac{\sqrt{k C_B D_A^L}}{k_A^{L0}} \quad (3-41)$$

, όπου

k , η ειδική ταχύτητα της αντίδρασης

C_B , η συγκέντρωση του αντιδρώντος B στην υγρή φάση

D_A^L , ο συντελεστής διάχυσης του A στην υγρή φάση

k_A^{L0} , ο συντελεστής μεταφοράς μάζας του A χωρίς αντίδραση

3.6 Βιβλιογραφία

1. Jaime Benitez, "Principles and Modern Applications of Mass Transfer Operations", 2nd ed., *Wiley*
2. R.Falahat,*M.M. Montazer-Rahmati, O. Bolouri, "Rate-based modeling of reactive absorption of acid gases in an aqueous Methyldiethanolamine (MDEA) solution", *The Can. J. of Chem. Eng.*, **89** (2011)
3. Octave Levenspiel, "Μηχανική Χημικών Διεργασιών", *Εκδόσεις Κωσταράκη*, 2011

Κεφάλαιο 4: Σχεδιασμός διεργασιών μεταφοράς μάζας

4.1 Εξοπλισμός

Ο σκοπός για τον οποίο χρησιμοποιείται ο εξοπλισμός στις διεργασίες μεταφοράς μάζας είναι να παρέχει άμεση επαφή ανάμεσα σε δύο φάσεις έτσι ώστε να επιτραπεί διάχυση των επιθυμητών ουσιών μεταξύ τους. Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας είναι άμεσα εξαρτώμενος από το μέγεθος της διεπιφάνειας πάνω στην οποία έρχονται σε επαφή τα ρευστά και από τον βαθμό διασποράς της μίας φάσης στην άλλη^[1].

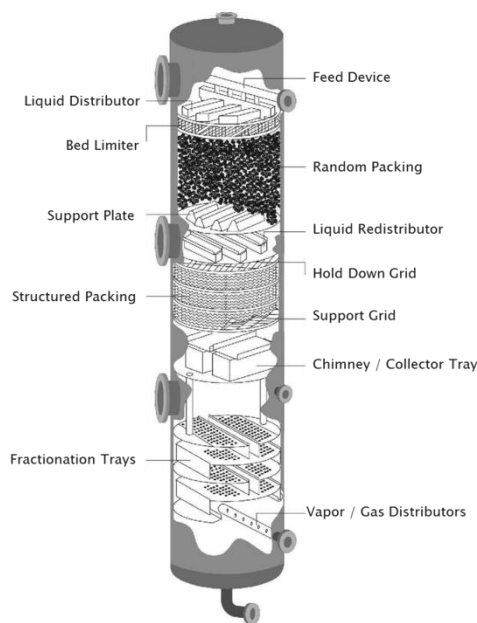
Οι διεργασίες ύγρυνσης και αφύγρυνσης, απορρόφησης αερίων και εκρόφησης, απόσταξης κλπ έχουν όλες την κοινή απαίτηση οι δύο φάσεις να έρθουν σε επαφή μεταξύ τους με σκοπό την μεταφορά μάζας. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για την επαφή αερίου – υγρού μπορεί γενικώς να ταξινομηθεί ανάλογα με το αν διασπείρει την υγρή ή την αέρια φάση, παρόλο που σε μερικές συσκευές και οι δύο φάσεις διασπείρονται. Γενικώς οποιαδήποτε συσκευή που χρησιμοποιείται για μία από αυτές τις διεργασίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στις άλλες, με την πιο γνωστή να είναι η στήλη διαχωρισμού.

Στις συσκευές οι οποίες διασπείρουν την υγρή φάση ανήκουν οι πύργοι υγρού τοιχώματος (*wetted wall towers*), οι πύργοι ψεκασμού (*spray towers*), και οι πύργοι με πληρωτικό υλικό (*packed towers*). Σε αυτές τις διατάξεις το υγρό διασπείρεται σε λεπτά φιλμ ή σταγόνες και ρέει στα τοιχώματα ή σε πληρωτικό υλικό. Στην κατηγορία εξοπλισμού όπου η αέρια φάση βρίσκεται σε διασπορά ανήκουν τα αναδευόμενα δοχεία (*agitated vessels*) και οι πύργοι με δίσκους (*tray towers*), όπου η αέρια φάση διασπείρεται σε φυσαλίδες ή αφρούς. Οι πύργοι με δίσκους αποτελούν την σημαντικότερη κατηγορία διασποράς αέριας φάσης, καθώς προσφέρουν επαφή με πολλά στάδια και με αντιρροή. Στη συνέχεια θα γίνει ανάλυση των πύργων με πληρωτικό υλικό συγκεκριμένα, καθώς είναι αυτοί που χρησιμοποιήθηκαν για τη μοντελοποίηση της διεργασίας της απορρόφησης στη συγκεκριμένη εργασία.

4.2 Στήλες με πληρωτικό υλικό

4.2.1 Γενικά

Οι πύργοι με πληρωτικό υλικό χρησιμοποιούνται έτσι ώστε να φέρουν σε επαφή αέριο και υγρό σε μόνιμες συνθήκες κατά ομοροή ή αντιροή. Η διάταξη περιλαμβάνει μια κυλινδρική στήλη ή πύργο με μια είσοδο αερίου και χώρο κατανομής στον πυθμένα, μια είσοδο υγρού και έναν κατανομέα στην κορυφή, εξόδους αερίου και υγρού στην κορυφή και τον πυθμένα, αντίστοιχα και μια μάζα από αδρανή στερεά σωματίδια τα οποία αποτελούν το πληρωτικό υλικό. Το στήριγμα του πληρωτικού υλικού είναι συνήθως ένα πλέγμα (αυλακωτό, ώστε να έχει μεγαλύτερη αντοχή) με μια μεγάλη ανοιχτή επιφάνεια, ώστε να μην συμβαίνει πλημμύριση σε αυτό. Το υγρό που εισέρχεται, το οποίο μπορεί να είναι καθαρός διαλύτης ή ένα αραιό διάλυμα της διαλυμένης ουσίας στο διαλύτη, κατανέμεται στην κορυφή του πληρωτικού υλικού με τη βοήθεια του κατανομέα και σε συνθήκες ιδανικής λειτουργίας διαβρέχει ομοιόμορφα τις επιφάνειες των σωματιδίων του πληρωτικού υλικού. Ο κατανομητής είναι ένα σύνολο από διάτρητους σωλήνες. Σε μεγάλους πύργους χρησιμοποιούνται συνήθως ακροφύσια ψεκασμού ή δίσκοι κατανομέα με φράγματα υπερχείλισης^[2].



Εικόνα 4-1: Στήλη διαχωρισμού η οποία περιλαμβάνει πληρωτικό υλικό και δίσκους

4.2.2 Πληρωτικό υλικό

Το πληρωτικό υλικό πρέπει να παρέχει μεγάλη επιφάνεια επαφής ανάμεσα στο υγρό και το αέριο έτσι ώστε να εξασφαλίζει στενή επαφή ανάμεσα στις φάσεις και να διαθέτει τα κατάλληλα χαρακτηριστικά ροής. Αυτό σημαίνει ότι το κλάσμα του κενού όγκου στη στήλη ή αλλιώς πορώδες, ϵ , πρέπει να είναι να αρκετά μεγάλο ώστε να επιτρέπει οι όγκοι του αερίου και του υγρού να μπορούν να επεξεργαστούν σε υψηλές ταχύτητες με μικρή πτώση πίεσης. Επίσης, το πληρωτικό υλικό θα πρέπει να είναι χημικά αδρανές με τα ρευστά με τα οποία έρχεται σε επαφή.

Υπάρχουν δύο είδη πληρωτικών υλικών : τα τυχαία τοποθετημένα μέσα στον πύργο και τα διατεταγμένα πληρωτικά υλικά. Τα τυχαία τοποθετημένα πληρωτικά υλικά απλά ρίχνονται μέσα στον πύργο κατά την εγκατάσταση. Οι δακτύλιοι Raschig ήταν ο πρώτος τύπος πληρωτικού υλικού που εφευρέθηκε το 1907 και αντικατέστησε τις κεραμικές σφαίρες ή την τριμμένη πέτρα που χρησιμοποιούταν μέχρι τότε και επέφερε σημαντική βελτίωση στην απόδοση των στηλών. Οι δακτύλιοι Raschig και τα σάγματα Berl που ήταν τα πρώτα πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ευρέως μέχρι και το 1960 ονομάζονται *πληρωτικά υλικά πρώτης γενιάς*. Στη συνέχεια, η ανάπτυξη πιο εξελιγμένων πληρωτικών υλικών με μεγαλύτερη ικανότητα διαχωρισμού και μικρότερη πτώση πίεσης επιταχύνθηκε. Σήμερα πληρωτικά υλικά όπως οι δακτύλιοι Pall (*δεύτερης γενιάς*) και σάγματα με εξωτερικό

σχήμα φτιαγμένα από κεραμικό, πλαστικό ή μέταλλο (τρίτης γενιάς) χρησιμοποιούνται ευρέως.

Τα πληρωτικά υλικά από μέταλλο είναι ελαφρύτερα και σπάνε δυσκολότερα από ότι τα κεραμικά κάνοντας τα καλύτερη επιλογή για μεγάλες κλίνες. Επίσης, το μέταλλο μπορεί να επεξεργασθεί σε γεωμετρικές οι οποίες παρέχουν υψηλότερες αποδόσεις από ότι τα κεραμικά και τα πλαστικά υλικά. Σε σύγκριση με τα πλαστικά πληρωτικά υλικά, τα μεταλλικά αντέχουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες και παρέχουν μεγαλύτερη ικανότητα διαβροχής. Τα κεραμικά πληρωτικά κατασκευάζονται με πορσελάνη με αποτέλεσμα να προσφέρουν αντίσταση στη διάβρωση για διεργασίες οι οποίες περιλαμβάνουν απορρόφηση SO₂ και SO₃, αφαίρεση μερκαπτανών, γλύκανση φυσικού αερίου και απόσταξη σε διαβρωτικές συνθήκες. Τα πλαστικά έχουν το πλεονέκτημα ότι είναι ελαφριά, αλλά πρέπει να επιλέγονται προσεκτικά καθώς υποβαθμίζονται με συγκεκριμένους οργανικούς διαλύτες και με αέρια τα οποία περιέχουν οξυγόνο σε ελαφρώς αυξημένες θερμοκρασίες.

Οι δακτύλιοι Raschig είναι κύλινδροι με κενό στη μέση διαμέτρων από 6 έως 100 mm ή και παραπάνω. Κατασκευάζονται από μέταλλο, κεραμικό ή πλαστικό. Οι δακτύλιοι Pall , είναι κατασκευασμένοι από λεπτό μεταλλικό φύλλο και τμήματα του τοιχώματός τους είναι κυρτωμένα προς τα μέσα. Μπορούν επίσης να κατασκευαστούν από πλαστικό υλικό με σχισμές στο τοίχωμα και ενισχυτικά στηρίγματα στο εσωτερικό και διατίθενται σε 5 μεγέθη με διαστάσεις από 16 έως 89 mm. Τα μεταλλικά πληρωτικά υλικά Hy-pak και Flexirings έχουν παρόμοιο σχήμα και απόδοση με τους μεταλλικούς δακτυλίους Pall. Οι κλίνες με δακτυλίους Pall έχουν κλάσματα κενού πάνω από 90% και μικρότερη πτώση πίεσης από τα περισσότερα πληρωτικά υλικά του ίδιου ονομαστικού μεγέθους. Τα σάγματα Intalox μοιάζουν με τα σάγματα Berl , όμως το σχήμα τους είναι τέτοιο που τα εμποδίζει να τοποθετηθούν πολύ κοντά το ένα στο άλλο, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το πορώδες της κλίνης. Τα σάγματα super Intalox είναι μια παραλλαγή των σαγμάτων Intalox με αυλακωτές άκρες για αυξημένη μεταφορά μάζας, μειωμένη διαύλωση και κατασκευάζονται από κεραμικό ή πλαστικό υλικό. Διατίθενται και τα δύο σε διαστάσεις από 6 έως 75 mm. Το πληρωτικό υλικό IMTP της Norton (από τα αρχικά των λέξεων Intalox Metal Towel Packing) έχει πολύ ανοιχτή κατασκευή και ακόμα μικρότερη πτώση πίεσης από τους δακτυλίους Pall. Είναι ιδανικό για ένα μεγάλο εύρος διεργασιών μεταφοράς μάζας, ενώ χρησιμοποιείται εκτενώς σε στήλες απόσταξης, απορρόφησης και εκρόφησης. Κατασκευάζεται από διάφορα μεταλλικά υλικά σε έξη κανονικά μεγέθη από 15 έως 70 mm.

Τα διατεταγμένα πληρωτικά υλικά σε συγκεκριμένη γεωμετρία είναι εξέλιξη του πληρωτικού υλικού Stedman που χρησιμοποιήθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1930, όμως χρησιμοποιήθηκαν ελάχιστα στη βιομηχανία, μέχρι το 1965 περίπου οπότε αναπτύχθηκε το πληρωτικό υλικό Sulzer. Τα πληρωτικά υλικά ήταν κατασκευασμένα από συρμάτινο πλέγμα, ενώ τα πιο πρόσφατα κατασκευάζονται από μεταλλικά φύλλα διάτρητα, αυλακωτά, όπου τα γειτονικά φύλλα είναι διατεταγμένα έτσι ώστε το υγρό να κατανέμεται στις επιφάνειές τους, ενώ ο ατμός ρέει μέσα στα κανάλια που σχηματίζουν οι αυλακώσεις. Τα κανάλια σχηματίζουν γωνία 45 μοιρών με την οριζόντια γραμμή, ενώ η γωνία εναλλάσσεται στη διεύθυνση με διαδοχικά στρώματα. Κάθε στρώμα έχει πάχος μερικές in. Τα διάφορα πληρωτικά υλικά διαφέρουν στο μέγεθος και στη διάταξη των αυλακώσεων καθώς και στην αντιμετώπιση των επιφανειών τους. Τυπικά οι τριγωνικές αυλακώσεις έχουν μήκος 25-40 mm στη βάση, 17-25 mm στην πλευρά και ύψος 10-15 mm. Το πορώδες κυμαίνεται από

0.93 έως 0.97 και η ειδική επιφάνεια από 60 έως 76 ft²/ft³ (200-250 m²/m³) Το πληρωτικό υλικό Sulzer BX είναι κατασκευασμένο από μεταλλικό πλέγμα και έχει ειδική επιφάνεια 152 ft²/ft³ (500 m²/m³) και πορώδες 0.90^[1].



Εικόνα 4-2: Σύνοψη πληρωτικών υλικών διαφορετικού τύπου και υλικού κατασκευής [3].

4.2.3 Κατανομή του υγρού

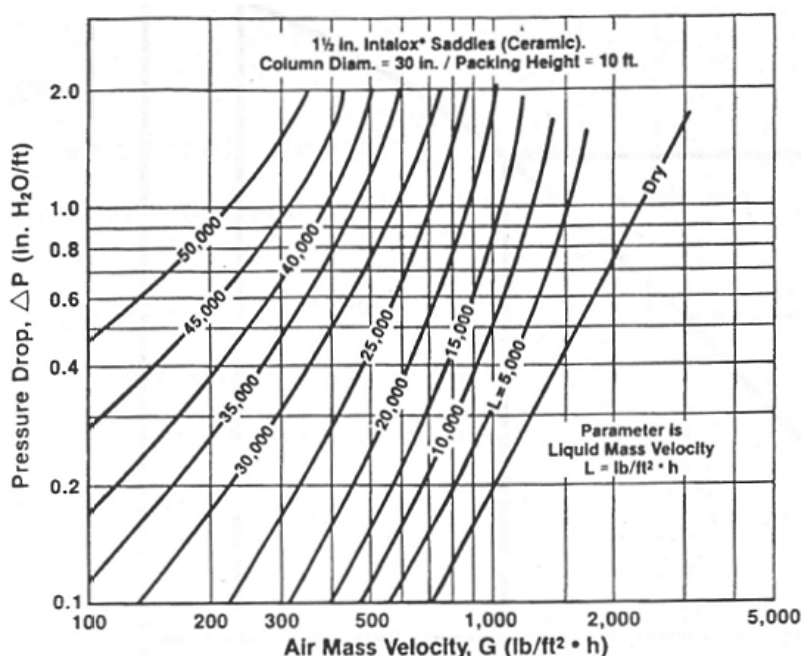
Η επαρκής κατανομή του υγρού στην κορυφή του πληρωτικού υλικού είναι υψηλής σημασίας. Αλλιώς μια σημαντική ποσότητα στην κορυφή θα είναι στεγνή και άρα δεν θα χρησιμοποιείται για μεταφορά μάζας. Για αυτό το λόγο στην κορυφή της στήλης χρησιμοποιούνται κατανεμητές υγρού για να εξασφαλίσουν την πλήρη διαβροχή όλης της μάζας του πληρωτικού. Στην ιδανική περίπτωση το υγρό αφού κατανεμηθεί στην κορυφή της στήλης, ρέει με τη μορφή λεπτών υμένων (φιλμ) πάνω σε όλη την επιφάνεια του πληρωτικού υλικού σε όλο τον πύργο. Οι υμένες που σχηματίζονται έχουν την τάση να γίνονται παχύτεροι σε ορισμένα μέρη και λεπτότεροι σε άλλα, με αποτέλεσμα το υγρό να συγκεντρώνεται σε μικρά «ρυακία» και να ρέει σε τοπικές διαδρομές μέσα από το πληρωτικό υλικό. Ένα μεγάλο μέρος της επιφάνειας του πληρωτικού υλικού μπορεί να είναι ξηρό, ιδιαίτερα σε χαμηλούς ρυθμούς ροής του υγρού ή στην καλύτερη περίπτωση, να καλύπτεται από έναν στάσιμο υμένα υγρού. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως διαύλωση (channeling) και αποτελεί τη σημαντικότερη αιτία κακής απόδοσης των μεγάλων πύργων με πληρωτικό υλικό. Σε πύργους μεσαίου μεγέθους η διαύλωση μπορεί να ελαχιστοποιηθεί αν η διάμετρος του πύργου είναι τουλάχιστον οκταπλάσια της διαμέτρου της μονάδας του πληρωτικού υλικού. Αν ο λόγος της διαμέτρου του πύργου προς την διάμετρο της μονάδας

του πληρωτικού υλικού είναι μικρότερος από 8 προς 1, το υγρό έχει την τάση να ρέει έξω από το πληρωτικό υλικό και πάνω στα τοιχώματα της στήλης. Όμως, ακόμα και σε μικρούς πύργους με πληρωτικό υλικό που ικανοποιεί αυτήν την απαίτηση, η κατανομή του υγρού και η διαύλωση επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την απόδοση της στήλης. Σε μεγάλους πύργους η αρχική κατανομή είναι ιδιαίτερα σημαντική, όμως ακόμα και αν η αρχική κατανομή είναι καλή θα πρέπει να τοποθετηθούν κατανεμητές υγρού κάθε 5-10 m στον πύργο πάνω από κάθε τμήμα που περιέχει πληρωτικό υλικό^{[1][2]}.

4.2.4 Πτώση πίεσης και Κατακράτηση υγρού

Η πτώση πίεσης ανά μονάδα μήκους του τμήματος του πύργου που περιέχει πληρωτικό υλικό οφείλεται στην τριβή του ρευστού. Η πτώση πίεσης παριστάνεται γραφικά σε λογαριθμικές συντεταγμένες ως προς το ρυθμό ροής του αερίου, ο οποίος εκφράζεται σε μάζα αερίου ανά ώρα ανά μονάδα εμβαδού της επιφάνειας της διατομής όταν ο πύργος είναι άδειος. Η γραμμή που αντιστοιχεί σε ξηρό πληρωτικό υλικό είναι ευθεία και έχει κλίση περίπου ίση με 1.8. Άρα

η πτώση πίεσης αυξάνεται με την ταχύτητα υψωμένη στο 1.8. Αν η ροή του υγρού είναι σταθερή, η γραφική παράσταση της σχέσης που συνδέει την πτώση πίεσης και το ρυθμό ροής του αερίου αρχικά ακολουθεί μια γραμμή παράλληλη προς τη γραμμή που αντιστοιχεί σε ξηρό πληρωτικό υλικό. Η πτώση της πίεσης είναι μεγαλύτερη από αυτή που αντιστοιχεί σε ξηρό πληρωτικό υλικό,



Διάγραμμα 4-1: Μεταβολή της πτώσης πίεσης στη στήλη με την παροχή του αερίου[2].

επειδή το υγρό που υπάρχει στον πύργο καταλαμβάνει κάποιο χώρο και έτσι μειώνεται ο χώρος που είναι διαθέσιμος για τη ροή του αερίου. Ωστόσο το κλάσμα κενού δε μεταβάλλεται με τη ροή του αερίου. Σε μέτριες ταχύτητες αερίου η γραμμή που αντιστοιχεί σε κατευθυνόμενο πληρωτικό υλικό γίνεται σταδιακά πιο απότομη επειδή το αέριο εμποδίζει το υγρό που κατέρχεται και η *κατακράτηση του υγρού (liquid holdup)* αυξάνεται με το ρυθμό ροής του αερίου. Το σημείο στο οποίο η κατακράτηση του υγρού αρχίζει να αυξάνεται, ονομάζεται *σημείο φόρτωσης (loading point)*.

Όσο αυξάνεται η ταχύτητα του αερίου, αυξάνεται όλο και γρηγορότερα η πτώση πίεσης. Οι γραμμές γίνονται σχεδόν κατακόρυφες, όταν η πτώση πίεσης γίνει περίπου ίση με 2-3 in νερού ανά ft ύψους πληρωτικού υλικού (περίπου 11-18 mmHg ανά m). Σε ορισμένες περιοχές της στήλης το υγρό αποτελεί πλέον τη συνεχή φάση και το σύστημα έχει φτάσει στο σημείο πλημμύρισης^[2].

Η ταχύτητα του αερίου σε μια στήλη με πληρωτικό υλικό θα πρέπει προφανώς να είναι μικρότερη από την ταχύτητα πλημμύρισης. Ωστόσο, καθώς η κατάσταση που επικρατεί στη στήλη προσεγγίζει την πλημμύριση, διαβρέχεται το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του πληρωτικού υλικού ή όλη η επιφάνειά του, μεγιστοποιώντας έτσι την επιφάνεια επαφής ανάμεσα στο αέριο και το υγρό. Ο σχεδιαστής θα πρέπει να διαλέξει μια ταχύτητα που να απέχει αρκετά από την ταχύτητα πλημμύρισης, προκειμένου να εξασφαλίσει την ασφαλή λειτουργία της στήλης. Ωστόσο η ταχύτητα που θα επιλέξει δε θα πρέπει να είναι πολύ χαμηλή, γιατί στην περίπτωση αυτή θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί πολύ μεγαλύτερη στήλη. Η μείωση της ταχύτητας σχεδιασμού έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διαμέτρου του πύργου χωρίς μεγάλη μεταβολή στο απαιτούμενο ύψος, επειδή οι χαμηλότερες ταχύτητες αερίου και υγρού οδηγούν σε ανάλογη σχεδόν μείωση του ρυθμού μεταφοράς μάζας. Η μείωση της πτώσης πίεσης είναι ένα πλεονέκτημα που οφείλεται στη χαμηλή ταχύτητα του αερίου, όμως το κόστος της ισχύος που καταναλώνεται δεν αποτελεί συνήθως κύριο παράγοντα στη βελτιστοποίηση του σχεδιασμού. Για συγκεκριμένη ροή υγρού χρησιμοποιείται πολύ συχνά η ταχύτητα του αερίου στο σημείο φόρτωσης (συνήθως αντιστοιχεί στο 70% της ταχύτητας πλημμύρισης) για τον υπολογισμό της εσωτερικής διαμέτρου μιας στήλης^[2].

Δεδομένα πλημμύρισης για στήλες με πληρωτικό υλικό και λειτουργία με αντιρροή αερίου – υγρού συσχετίστηκαν πρώτα από τον Sherwood et.al (1938) σε όρους παράγοντα ροής $X = \left(\frac{L'}{V'}\right) \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0.5}$ (4-1). Η επιφανειακή ταχύτητα του αερίου στην πλημμύριση, v_{GF} ενσωματώθηκε στον αδιάστατο παράγοντα $v_{GF}^2 a / g \varepsilon^2 = v_{GF}^2 F_p / g$. Ο λόγος a/ε^2 εξαρτάται μόνο από το πληρωτικό υλικό και είναι γνωστός ως παράγοντας πλήρωσης, F_p . Ο Leva (1954) χρησιμοποίησε πειραματικά δεδομένα σε διάφορα πληρωτικά για να επεκτείνει τη συσχέτιση πλημμύρισης του Sherwood et al.(1938) έτσι ώστε να συμπεριλάβει γραμμές σε σταθερή πίεση με αποτέλεσμα το διάγραμμα που προέκυψε να ονομαστεί γενική συσχέτιση πτώσης πίεσης (*generalized pressure drop correlation, GPDC*). Η αλγεβρική έκφραση που περιγράφει το διάγραμμα είναι^[1]:

$$\ln Y_{flood} = -[3.5021 + 1.028 \ln X + 0.11093 (\ln X)^2] \quad (4-2)$$

$$Y = F_p C_{S,flood}^2 \mu_L^{0.1} \quad (4-3)$$

$$C_{S,flood} = v_{GF} \left[\frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G} \right]^{1/2} \quad (4-4)$$

L' , ροή του υγρού, kg/s

V' , ροή του αερίου, kg/s

ρ_G , πυκνότητα του αερίου, kg/m³

ρ_L , πυκνότητα του υγρού, kg/m³

μ_L , ιξώδες του υγρού, Pa-s

F_p , παράγοντας πλήρωσης, ft²/ft³

Έχει βρεθεί ότι η πτώση πίεσης στην πλημμύριση εξαρτάται από τον παράγοντα πλήρωσης για όλα τα πληρωτικά υλικά. Οι Kister και Gill (1991) ανέπτυξαν την ακόλουθη εμπειρική σχέση:

$$\Delta P_{flood} = 93.9 F_p^{0.7} \quad (4-5)$$

όπου το ΔP_{flood} έχει μονάδες Pa ανά μέτρο πληρωτικού και το F_p ft^{-1} . Συνήθως οι στήλες με πληρωτικό υλικό σχεδιάζονται με βάση το ένα από τα δύο κριτήρια: μια κλασματική προσέγγιση στην ταχύτητα πλημμύρισης ή τη μέγιστη επιτρεπτή πτώση πίεσης. Για δεδομένες ροές, ιδιότητες και πληρωτικό υλικό, με τη χρήση της σχέσης μπορούμε να υπολογίσουμε την ταχύτητα πλημμύρισης. Στη συνέχεια, σύμφωνα με το πρώτο κριτήριο σχεδιασμού επιλέγεται ένα κλάσμα πλημμύρισης f (συνήθως από 0.5 ως 0.7) και υπολογίζεται η διάμετρος της στήλης από τη σχέση:

$$D = \left[\frac{4Q_G}{f v_{GF} \pi} \right]^{0.5} \quad (4-6)$$

όπου Q_G είναι η ογκομετρική παροχή του αερίου.

Για τον υπολογισμό της πτώσης πίεσης έχουν αναπτυχθεί μοντέλα τα οποία έχουν θεωρητική βάση όπως αυτό του Stichlmair et. al (1989) και των Billet και Schultes (1991). Πολύ συχνά όμως ο υπολογισμός της πτώσης πίεσης για συγκεκριμένο τύπο πληρωτικού υλικού γίνεται από σχέσεις τις οποίες παρέχουν οι εταιρίες κατασκευής των πληρωτικών υλικών.

Η ειδική κατακράτηση υγρού (όγκος υγρού / όγκος πληρωμένης στήλης) στην περιοχή πριν το σημείο φόρτωσης βρέθηκε, μετά από εκτενή πειράματα των Billet και Schultes (1995) σε μια μεγάλη ποικιλία πληρωτικών υλικών και συστήματα αερίων – υγρών, να εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του πληρωτικού, το ιξώδες, την πυκνότητα και την επιφανειακή ταχύτητα του υγρού σύμφωνα με την αδιάστατη έκφραση:

$$h_L = \left[12 \frac{Fr_L}{Re_L} \right]^{1/3} \left[\frac{a_h}{a} \right]^{2/3} \quad (4-7)$$

h_L , ειδική κατακράτηση υγρού, m^3 υγρού / m^3 πληρωμένης στήλης

Re_L , αριθμός Reynolds του υγρού = $v_L \rho_L / a \mu_L$

v_L , επιφανειακή ταχύτητα υγρού, m/s

a , ειδική επιφάνεια του πληρωτικού υλικού, m^2/m^3

Fr_L , αριθμός Froude του υγρού = $v_L^2 a / g$

g , επιτάχυνση της βαρύτητας

a_h , υδραυλική ή ενεργή, ειδική επιφάνεια του πληρωτικού

Ο λόγος των ειδικών επιφανειών δίνεται από:

$$\frac{a_h}{a} = C_h Re_L^{0.5} Fr_L^{0.1} \quad Re_L < 5 \quad (4-8)$$

$$\frac{a_h}{a} = 0.85 C_h Re_L^{0.25} Fr_L^{0.1} \quad Re_L \geq 5 \quad (4-9)$$

Οι τιμές των a και C_h είναι χαρακτηριστικές του κάθε τύπου και μεγέθους πληρωτικού υλικού και μπορούν να βρεθούν σε πίνακες μαζί με το πορώδες ε και άλλες σταθερές. Επίσης για τον υπολογισμό του holdup πολύ συχνά χρησιμοποιείται και η συσχέτιση του Stichlmair et al. (1989).

Σε πολύ χαμηλές ταχύτητες υγρού, η κατακράτηση υγρού μπορεί να είναι τόσο μικρή έτσι ώστε το πληρωτικό υλικό δεν διαβρέχεται πλέον πλήρως. Όταν αυτό συμβαίνει η απόδοση στη μεταφορά μάζας μειώνεται δραματικά, κυρίως για συστήματα με υψηλή επιφανειακή τάση.

4.2.5 Συντελεστές μεταφοράς μάζας

Μετά από εκτενή έρευνα οι Billet και Schultes (1991b) μέτρησαν και συσχέτισαν συντελεστές μεταφοράς για 31 διαφορετικά δυαδικά και τριαδικά μείγματα με 67 διαφορετικούς τύπους και μεγέθη πληρωτικών υλικών σε στήλες διαμέτρου από 6cm ως 1.4m. Τα συστήματα αυτά περιελάμβαναν κάποια για τα οποία η κύρια αντίσταση στη μεταφορά μάζας βρισκόταν στην υγρή φάση και άλλα στην αέρια. Η προτεινόμενη σχέση για τον συντελεστή μεταφοράς μάζας στην υγρή φάση είναι^[1]:

$$k_{L,i} = 0.757 C_L \left[\frac{D_{L,i} a v_L}{\varepsilon h_L} \right]^{0.5} \quad (4-10)$$

όπου C_L είναι μία εμπειρική σταθερά χαρακτηριστική για το εκάστοτε πληρωτικό. Για την αέρια φάση πρότειναν:

$$k_{G,i} = 0.1304 C_V \frac{D_{G,i} P}{RT} \frac{a}{[\varepsilon(\varepsilon - h_L)]^{0.5}} \left[\frac{Re_G}{K_W} \right]^{3/4} Sc_{G,i}^{2/3} \quad (4-11)$$

$$Re_G = \frac{v_G d_p \rho_G K_W}{(1-\varepsilon) \mu_G} \quad (4-12)$$

$$\frac{1}{K_W} = 1 + \frac{2}{3} \left(\frac{1}{1-\varepsilon} \right) \frac{d_p}{D} \quad (4-13)$$

όπου C_V είναι εμπειρική σταθερά, d_p η κανονική διάμετρος (nominal diameter) του πληρωτικού υλικού, μ_G το ιξώδες της αέριας φάσης και $Sc_{G,i} = \mu_G / \rho_G D_{G,i}$ ο αριθμός Schmidt της αέριας φάσης. Επίσης διαδεδομένες συσχετίσεις για τον υπολογισμό των συντελεστών μεταφοράς μάζας είναι αυτές του Onda et al. (1968), των Bravo και Fair (1982) και των Billet και Schultes (1993). Σύμφωνα με τη συσχέτιση του Onda ο συντελεστής μεταφοράς μάζας για το συστατικό i στην υγρή φάση δίνεται από^[4]:

$$k_{L,i} = 0.0051(Re'_L)^{0.667} Sc_{L,i}^{-0.5} (ad_p)^{0.4} \left(\frac{\mu_L g}{\rho_L}\right)^{0.333} \quad (4-14)$$

ενώ για την αέρια:

$$k_{G,i} = 2.0 Re_G^{0.7} Sc_{G,i}^{0.333} a D_{G,i} (ad_p)^{-2} \quad , d_p < 0.015m \quad (4-15)$$

$$k_{G,i} = 5.23 Re_G^{0.7} Sc_{G,i}^{0.333} a D_{G,i} (ad_p)^{-2} \quad , d_p > 0.015m \quad (4-16)$$

$$Re'_L = \frac{\rho_L v_L}{\mu_L a_w} \quad (4-17)$$

$$a_w = a \left[1 - \exp \left(-1.45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0.75} Re_L^{0.1} Fr_L^{-0.05} We_L^{0.2} \right) \right] \quad (4-18)$$

$$We_L = \rho_L (v_L)^2 / a \sigma \quad (4-19)$$

όπου σ η επιφανειακή τάση της υγρής φάσης και σ_c η κρίσιμη επιφανειακή τάση της υγρής φάσης.

4.3 Μοντέλα υπολογισμού στηλών με πληρωτικό υλικό – δυαδικά μείγματα^[1]

Οι στήλες με πληρωτικό υλικό που λειτουργούν σε αντιρροή φέρνουν σε επαφή τα ρευστά συνεχόμενα μέσα στη στήλη με αποτέλεσμα η σύσταση του υγρού και του αερίου να αλλάζει συνεχώς με τη μεταβολή του ύψους. Έτσι, κάθε σημείο της γραμμής λειτουργίας αντιπροσωπεύει συνθήκες οι οποίες υπάρχουν μέσα στον πύργο.

Η ανάπτυξη μιας εξίσωσης σχεδιασμού για τη λειτουργία ενός πύργου με πληρωτικό υλικό σε αντιρροή ξεκινά με ένα διαφορικό ισοζύγιο μάζας για ένα συστατικό A στην αέρια φάση. Το ισοζύγιο δεν περιορίζεται σε πολύ αραιά διαλύματα και συνεπώς σταθερές γραμμομοριακές ροές. Αν μόνο το συστατικό A μεταφέρεται ($\Psi_{A,G} = \Psi_{A,L} = 1$), θεωρώντας ότι η μολαρική παροχή θα αλλάζει κατά μήκος της στήλης και με τη χρήση συντελεστών μεταφοράς μάζας τύπου F , το ισοζύγιο μάζας γίνεται:

$$\frac{d(Vy)}{Sdz} = F_g a_h \ln \left[\frac{1-y_i}{1-y} \right] \quad (4-20)$$

όπου S η επιφάνεια διατομής της στήλης.

Η παροχή V και το μολαρικό κλάσμα y μεταβάλλονται κατά μήκος της στήλης αλλά η παροχή V_S όχι, η οποία ορίζεται ως η παροχή της αέριας φάσης χωρίς διαλυμένη ουσία, δηλαδή $Y = \frac{y}{1-y}$.

$$d(Vy) = d \left(\frac{V_S y}{1-y} \right) = \frac{V_S dy}{(1-y)^2} = \frac{V dy}{1-y} \quad (4-21)$$

Αντικαθιστώντας στην παραπάνω εξίσωση και ολοκληρώνοντας έχουμε:

$$Z = \int_{y_2}^{y_1} \frac{G_{My} dy}{F_G a_h (1-y) \ln \left[\frac{1-y_i}{1-y} \right]} \quad (4-22)$$

όπου Z είναι ολικό ύψος της στήλης με πληρωτικό υλικό και G_{My} είναι η μοριακή παροχή της αέριας φάσης. Η τιμή του y_i μπορεί να βρεθεί λύνοντας τις σχέσεις μεταφοράς μάζας που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 3. Στη συνέχεια, η σχέση μπορεί να ολοκληρωθεί αριθμητικά ή γραφικά. Άλλη προσέγγιση για τη λύση της παραπάνω σχέσης είναι η χρήση των HTU και NTU.

Κατά την απορρόφηση σε μία στήλη με πληρωτικό υλικό, η απελευθέρωση ενέργειας εξαιτίας της λανθάνουσας θερμότητας και της ενθαλπίας διάλυσης αυξάνει τη θερμοκρασία στη διεπιφάνεια πάνω από αυτή του κύριου όγκου του υγρού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των φυσικών ιδιοτήτων, των συντελεστών μεταφοράς μάζας και των συγκεντρώσεων ισορροπίας. Εξαιτίας της πιθανότητας μεγάλων διαφορών στη θερμοκρασία υπάρχει η πιθανότητα ο διαλύτης να εξατμίζεται στα ζεστά σημεία της στήλης και να υγροποιείται στα κρύα. Έτσι, αν θεωρήσουμε την περίπτωση με τα συστατικά A (το αέριο που μεταφέρεται από την αέρια στην υγρή φάση), B (το φέρων αέριο το οποίο δεν διαλύεται στην υγρή φάση), C (ο διαλύτης ο οποίος εξατμίζεται και υγροποιείται) και πάρουμε τα ισοζύγια μάζας έχουμε:

$$N_A \alpha_h dz = \Psi_A F_{G,A} \ln \left[\frac{\Psi_A - y_{A,i}}{\Psi_A - y_A} \right] \alpha_h dz = -G_{M,B} dY_A \quad (4-23)$$

$$N_C \alpha_h dz = \Psi_C F_{G,C} \ln \left[\frac{\Psi_C - y_{C,i}}{\Psi_C - y_C} \right] \alpha_h dz = -G_{M,B} dY_C \quad (4-24)$$

όπου $Y_A = \text{molA/molB}$, $Y_C = \text{molC/molB}$. Αν αμελήσουμε την αντίσταση στη μεταφορά θερμότητας στο υγρό ($T_L = T_i$) η μεταφορά θερμότητας στο αέριο είναι:

$$q_G a_h dz = h_{G,c} a_h (T_G - T_L) dz \quad (4-25)$$

όπου $h_{G,c}$ είναι ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας με συναγωγή στην αέρια φάση διορθωμένη για τη μεταφορά μάζας (Treybal, 1980). Ομοίως για το υγρό:

$$N_A \alpha_h dz = \Psi_A F_{L,A} \ln \left[\frac{\Psi_A - x_A}{\Psi_A - x_{A,i}} \right] \alpha_h dz \quad (4-26)$$

$$N_C \alpha_h dz = \Psi_C F_{L,C} \ln \left[\frac{\Psi_C - x_C}{\Psi_C - x_{C,i}} \right] \alpha_h dz \quad (4-27)$$

Η κλίση των συγκεντρώσεων κατά μήκος της στήλης υπολογίζεται μετασχηματίζοντας τις παραπάνω εξισώσεις:

$$\frac{dY_A}{dz} = -\frac{\Psi_A F_{G,A} \alpha h}{G_{M,B}} \ln \left[\frac{\Psi_A - y_{A,i}}{\Psi_A - y_A} \right] \quad (4-28)$$

$$\frac{dY_C}{dz} = -\frac{\Psi_C F_{G,C} \alpha h}{G_{M,B}} \ln \left[\frac{\Psi_C - y_{C,i}}{\Psi_C - y_C} \right] \quad (4-29)$$

ενώ το προφίλ θερμοκρασίας από το ισοζύγιο ενέργειας σε μια διαφορική περιοχή:

$$\frac{dT_G}{dz} = -\frac{h_{G,c} a_h (T_G - T_L)}{G_{M,B} (C_B + Y_A C_A + Y_C C_C)} \quad (4-30)$$

Οι συγκεντρώσεις του Α στην διεπιφάνεια προκύπτουν συνδυάζοντας τις εξισώσεις:

$$y_{A,i} = \Psi_A - (\Psi_A - y_A) \left[\frac{\Psi_A - x_A}{\Psi_A - x_{A,i}} \right]^{F_{L,A}/F_{G,A}} \quad (4-31)$$

και ομοίως για το C:

$$y_{C,i} = \Psi_C - (\Psi_C - y_C) \left[\frac{\Psi_C - x_C}{\Psi_C - x_{C,i}} \right]^{F_{L,C}/F_{G,C}} \quad (4-32)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις πρέπει να επιλυθούν ταυτόχρονα μαζί με τις εξισώσεις ισορροπίας φάσεων για να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις στην διεπιφάνεια.

4.4 Μοντέλα υπολογισμού στηλών – πολυσυστατικά μείγματα

4.4.1 Γενικά

Μέχρι το 1950 οι υπολογισμοί των στηλών γίνονταν με το χέρι και με απλούστερες (*shortcut*) μεθόδους. Παρόλο που οι αναλυτικές μέθοδοι υπολογισμού υπήρχαν, ήταν δύσκολο να εφαρμοστούν, παρά μόνο σε μικρές στήλες. Έτσι, οι απλουστευμένες μέθοδοι ήταν το κύριο εργαλείο σχεδιασμού και οι αναλυτικές χρησιμοποιούνταν σπάνια. Οι αβεβαιότητες και οι ανακρίβειες των απλουστευμένων μεθόδων συνήθως αντιμετωπιζόνταν με υπερσχεδιασμό (*overdesign*) των στηλών.

Η εισαγωγή των υπολογιστών έχει πλέον αναστρέψει την υπολογιστική διαδικασία. Έτσι, οι αναλυτικοί υπολογισμοί μπορούν να πραγματοποιούνται γρήγορα και αποδοτικά χρησιμοποιώντας υπολογιστή και η χρήση των απλουστευμένων μεθόδων γίνεται συνήθως για την παροχή μιας αρχικής εκτίμησης ως πρώτο στάδιο εφαρμογής των αναλυτικών μεθόδων.

Δύο διαφορετικές προσεγγίσεις έχουν αναπτυχθεί για την προσομοίωση και το σχεδιασμό στηλών διαχωρισμού πολυσυστατικών μειγμάτων. Η συμβατική μέθοδος είναι αυτή του μοντέλου βαθμίδας ισορροπίας (*equilibrium stage model*). Σε αυτό το μοντέλο, η στήλη χωρίζεται σε έναν αριθμό ιδανικών βαθμίδων και η υπόθεση είναι ότι η ατμώδης και η υγρή φάση που αφήνει την κάθε βαθμίδα βρίσκονται μεταξύ τους σε θερμοδυναμική ισορροπία. Παρόλα αυτά η υπόθεση αυτή είναι ιδιαίτερα απλουστευτική και δεν ισχύει σε

πραγματικές εφαρμογές. Έτσι, για να διορθωθεί η ανακρίβεια χρησιμοποιούνται παράγοντες όπως το HETP και μέθοδοι εκτίμησης απόδοσης δίσκου (*tray efficiency*) όπως για παράδειγμα οι ευρέως χρησιμοποιούμενες αποδόσεις Murphree.

Για τις στήλες με πληρωτικό υλικό, τιμές του HETP (*Height Equivalent to Theoretical Plate*) χρησιμοποιούνται συνήθως για να μετατρέψουν τις θεωρητικές βαθμίδες σε ύψος πληρωτικού. Οι τιμές του HETP συνήθως λαμβάνονται από πειραματικά δεδομένα για συγκεκριμένο τύπο και διάσταση πληρωτικού υλικού που παρέχονται από τους κατασκευαστές. Ο Kister (1992) προτείνει τις ακόλουθες τιμές HETP ανά περίπτωση^[5]:

1. Για σύγχρονα τυχαίως τοποθετημένα πληρωτικά υλικά με υγρά χαμηλού ιξώδους:

$$HETP = 1.5 d_p$$

2. Για διατεταγμένα πληρωτικά από μικρές έως μέτριες τιμές πίεσης και με υγρά χαμηλού ιξώδους:

$$HETP = \frac{100}{\alpha} + 0.333$$

3. Για απορρόφηση με ιξώδη υγρά:

$$HETP = 5 - 6$$

4. Για διεργασίες κενού:

$$HETP = 1.5d_p + 0.50$$

5. Για διεργασίες υψηλής πίεσης με διατεταγμένα πληρωτικά υλικά:

$$HETP > \frac{100}{\alpha} + 0.333$$

6. Για στήλες διαμέτρων μικρότερων από 2 ft:

$$HETP = \text{διάμετρος της στήλης, αλλά όχι μικρότερο από 1 ft}$$

όπου, HETP υπολογίζεται σε ft, d_p σε in, α σε ft^{-1}

Το συνολικό ύψος με πληρωτικό υλικό δίνεται από:

$$\text{Πληρωμένο ύψος} = N_{\text{βαθμίδες ισορροπίας}}(HETP)$$

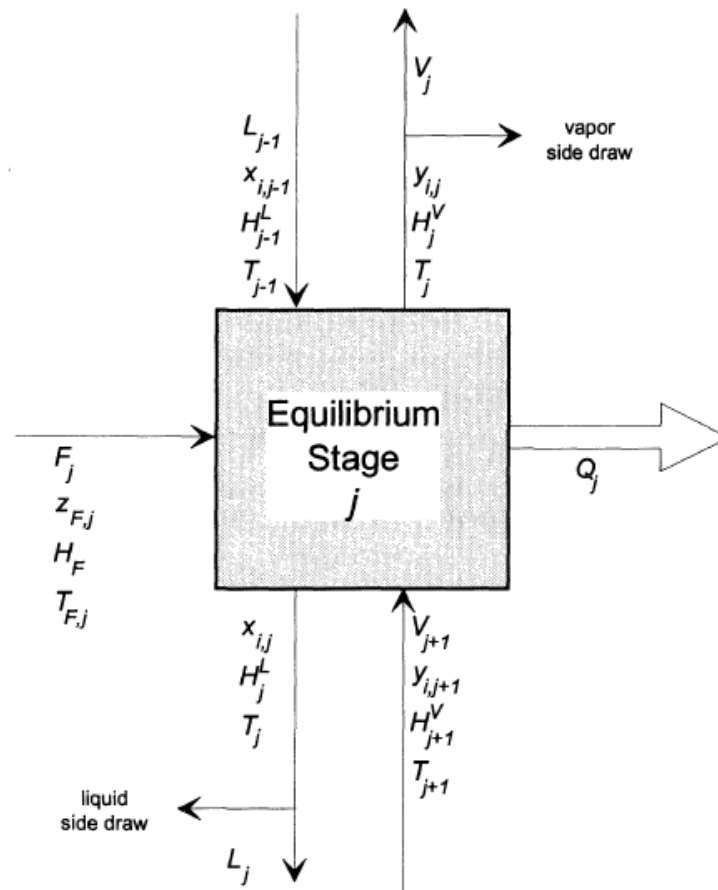
Παρόλο που το μοντέλο ισορροπίας τροποποιημένο για να συμπεριλαμβάνει τις αποδόσεις των βαθμίδων είναι επαρκές για δυαδικά και πολυσυστατικά μείγματα τα οποία βρίσκονται σχετικά κοντά στην ιδανικότητα, παρουσιάζει σοβαρά ελαττώματα σε πιο γενικά πολυσυστατικά μείγματα. Ο ίδιος ο Murphree αναφέρει τους περιορισμούς του μοντέλου σε πολυσυστατικά μείγματα. Επίσης, ειδικά στις περιπτώσεις διαχωρισμών που περιλαμβάνουν αντιδρώντα συστήματα οι παράγοντες αυτοί δεν λειτουργούν αρκετά καλά καθώς οι αποκλίσεις από την ισορροπία είναι μεγάλες. Για αυτό είναι απαραίτητο να μοντελοποιούνται τέτοιες διεργασίες με μία διαφορετική προσέγγιση.

Η εναλλακτική προσέγγιση είναι το μοντέλο ρυθμού (*rate-based model*) το οποίο εφαρμόζει αναλυτικές μεθόδους μεταφοράς μάζας και θερμότητας για πολυσυστατικά μείγματα. Οι Krishna και Standardt (1977) ήταν οι πρώτοι που έδειξαν τη δυνατότητα

εφαρμογής αναλυτικής θεωρίας μεταφοράς μάζας και θερμότητας σε υπολογισμούς ταυτόχρονης μεταφοράς. Η διαθεσιμότητα αυτής της θεωρίας οδήγησε στη δημιουργία από τους Krishnamurthy και Taylor (1985) του πρώτου μοντέλου ρυθμού με τη χρήση υπολογιστή για διεργασίες διαχωρισμού ατμού – υγρού. Το μοντέλο αυτό εφαρμόζει τη θεωρία των δύο αντιστάσεων για τη μεταφορά μάζας με την υπόθεση ισορροπίας στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων. Το μοντέλο αναπτύχθηκε περαιτέρω από τους Taylor και Krishna (1993) και επεκτάθηκε από τον Taylor et. al (1994).

4.4.2 Μοντέλο βαθμίδας ισορροπίας (equilibrium model)^[6]

Ένα σχηματικό διάγραμμα από μία βαθμίδα ισορροπίας παρουσιάζεται παρακάτω το οποίο απεικονίζει και τους συμβολισμούς που θα χρησιμοποιηθούν. Μία στήλη διαχωρισμού αποτελείται από μία σειρά τέτοιων βαθμίδων. Οι εξισώσεις οι οποίες μοντελοποιούν τις βαθμίδες ισορροπίας ονομάζονται εξισώσεις MESH. Η ονομασία MESH αποτελεί ακρωνύμιο των διαφορετικών τύπων εξισώσεων που αποτελούν το μαθηματικό μοντέλο.



Εικόνα 4-3: Μοντέλο βαθμίδας ισορροπίας [6]

Οι εξισώσεις M είναι τα ισοζύγια μάζας (Material balance) τα οποία είναι δύο τύπων: ολικά ισοζύγια μάζας για την βαθμίδα j :

$$M_j^T \equiv V_j + L_j - V_{j+1} - L_{j-1} - F_j = 0 \quad (4-33)$$

και ισοζύγια μάζας για το κάθε συστατικό:

$$M_{ij} \equiv V_j y_{ij} + L_j x_{ij} - V_{j+1} y_{i,j+1} - L_{j-1} x_{i,j-1} - F_j z_{ij} = 0 \quad (4-34)$$

Οι εξισώσεις E είναι οι σχέσεις ισορροπίας φάσεων (Equilibrium relations):

$$E_{ij} \equiv K_{ij} x_{ij} - y_{ij} = 0 \quad (4-35)$$

Αν πρόκειται για στήλη με δίσκους και ενσωματώσουμε τις αποδόσεις Murphree στην ισορροπία φάσεων η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$E_{ij} \equiv E_{ij}^{MV} K_{ij} x_{ij} - y_{ij} - (1 - E_{ij}^{MV}) y_{i,j+1} = 0 \quad (4-36)$$

Οι εξισώσεις S είναι οι σχέσεις άθροισης (Summation) των μολαρικών κλασμάτων:

$$S_j^V \equiv \sum_{i=1}^n y_{ij} - 1 = 0 \quad (4-37)$$

$$S_j^L \equiv \sum_{i=1}^n x_{ij} - 1 = 0 \quad (4-38)$$

οι οποίες χρησιμοποιούνται για να επιτυγχάνεται αναγκαστικά η άθροιση τους στη μονάδα.

Οι εξισώσεις H είναι τα ισοζύγια ενέργειας (enthalpy balance):

$$H_j = V_j H_j^V + L_j H_j^L - V_{j+1} H_{j+1}^V - L_{j-1} H_{j-1}^L - F_j H_j^F + Q_j = 0 \quad (4-39)$$

Όπου H_j^V και H_j^L είναι οι ενθαλπίες των ρευμάτων ατμού και υγρού που εξέρχονται από την βαθμίδα j . H_j^F είναι η ενθαλπία του ρεύματος τροφοδοσίας.

Αν μετρήσουμε τις εξισώσεις οι οποίες αναφέρθηκαν, προκύπτει ότι είναι $2n + 4$ εξισώσεις ανά βαθμίδα. Όμως, μόνο $2n + 3$ είναι ανεξάρτητες. Αυτές οι ανεξάρτητες εξισώσεις είναι τα n ισοζύγια μάζας για κάθε συστατικό, οι n εξισώσεις ισορροπίας, το ισοζύγιο ενέργειας και δύο ακόμα εξισώσεις. Αυτές οι δύο εξισώσεις μπορεί να είναι οι εξισώσεις άθροισης των μολαρικών κλασμάτων στη μονάδα ή μία εξίσωση άθροισης και το ολικό ισοζύγιο μάζας. Οι $2n + 3$ άγνωστες μεταβλητές οι οποίες καθορίζονται από τις εξισώσεις είναι τα n μολαρικά κλάσματα y_{ij} της ατμώδους φάσης, τα n μολαρικά κλάσματα x_{ij} της υγρής φάσης, η θερμοκρασία T_j της βαθμίδας και οι ρυθμοί ροής της ατμώδους και υγρής φάσης V_j , L_j αντίστοιχα. Οπότε για μία στήλη η οποία αποτελείται από s αριθμό βαθμίδων, πρέπει να λύσουμε $s(2n + 3)$ εξισώσεις.

Οι εξισώσεις MESH μπορούν να εφαρμοστούν σε όλες τις βαθμίδες της στήλης και το αποτέλεσμα είναι ένα σετ μη γραμμικών εξισώσεων οι οποίες πρέπει να επιλυθούν επαναληπτικά. Μία μεγάλη ποικιλία μεθόδων έχει εμφανιστεί στη βιβλιογραφία για την επίλυση αυτών των εξισώσεων. Βασικές μέθοδοι επίλυσης είναι η μέθοδος σημείου φυσαλίδας (bubble point, BP), η μέθοδος συνεχούς διόρθωσης (simultaneous correction, SC) και η μέθοδος inside-out. Η μέθοδος BP περιορίζεται συνήθως σε εφαρμογές απόσταξης

που περιλαμβάνουν ουσίες με κοντινά σημεία βρασμού. Οι μέθοδοι SC και inside-out είναι σχεδιασμένες για να επιλύουν οποιαδήποτε διαμόρφωση στήλης για οποιαδήποτε τύπο μείγματος τροφοδοσίας. Εξαιτίας της υπολογιστικής της απόδοσης, η μέθοδος inside-out συνήθως προτιμάται, αλλά μπορεί να αποτύχει να συγκλίνει όταν χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα μη ιδανικά διαλύματα. Σε αυτή την περίπτωση προτιμάται η πιο αργή μέθοδος SC.

4.4.3 Μοντέλο ρυθμού (rate-based model) ^[6]

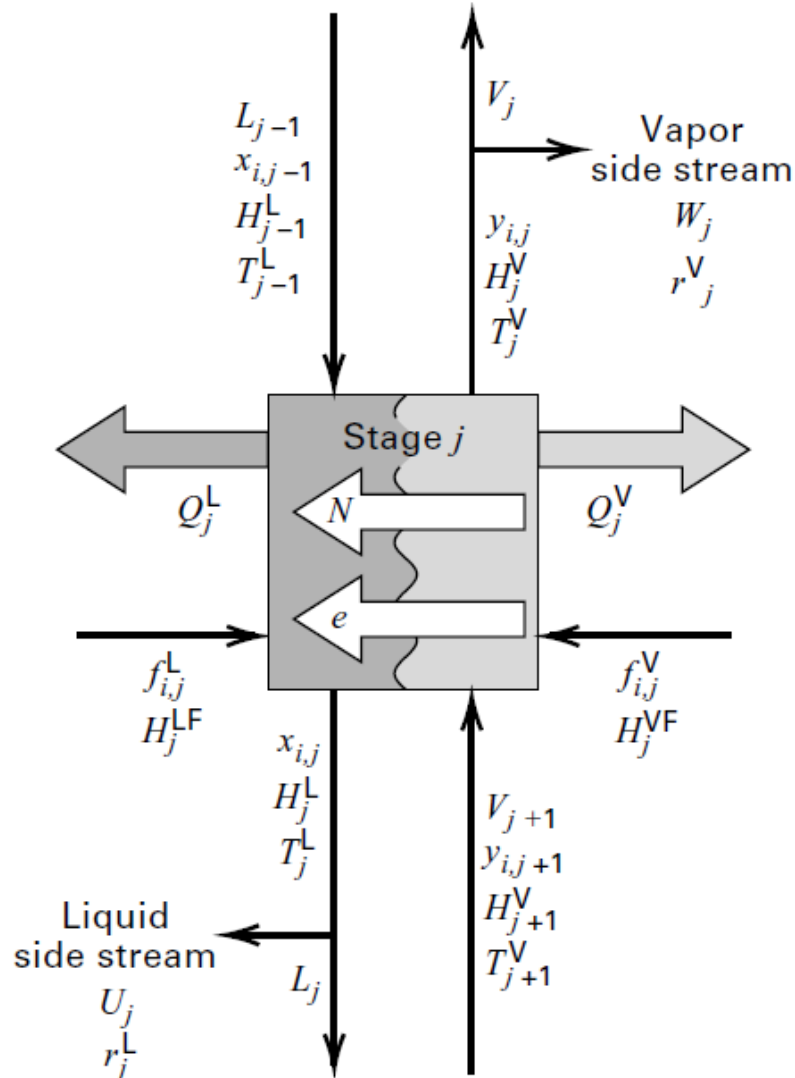
Οι εξισώσεις με τις οποίες μοντελοποιείται ένα μοντέλο ρυθμού είναι:

- Ισοζύγια μάζας
- Ισοζύγια ενέργειας
- Εξισώσεις ισορροπίας
- Μοντέλα μεταφοράς μάζας και ενέργειας

Οι πρώτες τρεις από τις προαναφερθείσες εξισώσεις χρησιμοποιούνται επίσης και για τη δόμηση ενός μοντέλου ισορροπίας. Όμως υπάρχει μία βασική διαφορά στον τρόπο χρήσης των εξισώσεων διατήρησης και ισορροπίας μεταξύ των δύο μοντέλων. Στο μοντέλο ισορροπίας οι εξισώσεις των ισοζυγίων γράφονται για κάθε βαθμίδα ως σύνολο και υιοθετείται η υπόθεση ότι οι συστάσεις των ρευμάτων που εξέρχονται από κάθε βαθμίδα βρίσκονται μεταξύ τους σε θερμοδυναμική ισορροπία. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται εξισώσεις απόδοσης για τη διόρθωση αυτής της υπόθεσης. Στο μοντέλο ρυθμού τα ισοζύγια γράφονται για κάθε φάση ξεχωριστά σε κάθε βαθμίδα. Έτσι, οι εξισώσεις διατήρησης για κάθε φάση συνδέονται με ισοζύγια μάζας γύρω από τη διεπιφάνεια. Όση ποσότητα μάζας χάνεται από την ατμώδη φάση, λαμβάνεται από την υγρή. Το ισοζύγιο ενέργειας για κάθε βαθμίδα αντιμετωπίζεται με τον ίδιο τρόπο, δηλαδή χωρίζεται σε δύο κομμάτια. Ένα για κάθε φάση όπου περιέχεται ο όρος μεταφοράς ενέργειας μέσω της διεπιφάνειας.

Στους υπολογισμούς του μοντέλου ισορροπίας οι εξισώσεις ισορροπίας φάσεων χρησιμοποιούνται για να συνδέσουν τις συστάσεις των ρευμάτων οι οποίες εξέρχονται από κάθε βαθμίδα. Έτσι, οι τιμές K υπολογίζονται στη σύσταση των ρευμάτων εξόδου και στη θερμοκρασία της βαθμίδας. Στο μοντέλο ρυθμού οι εξισώσεις ισορροπίας χρησιμοποιούνται για να συνδέσουν τις συστάσεις σε κάθε πλευρά της διεπιφάνειας μεταξύ των φάσεων και οι τιμές των K υπολογίζονται με βάση τις συστάσεις και τη θερμοκρασία της διεπιφάνειας.

Ένα σχηματικό διάγραμμα από μία βαθμίδα όπου δεν επικρατεί ισορροπία παρουσιάζεται παρακάτω. Ο ατμός από την κάτω βαθμίδα έρχεται σε επαφή με το υγρό από την πάνω βαθμίδα και έτσι επιτυγχάνεται μεταφορά μάζας και θερμότητας μέσω της διεπιφάνειας τους. Όλη η στήλη αποτελείται από μία σειρά τέτοιων βαθμίδων. Οι βαθμίδες αριθμούνται από την κορυφή με τον συμπυκνωτή, αν υπάρχει, να αποτελεί την πρώτη.



Εικόνα 4-4: Βαθμίδα στο μοντέλο ρυθμού [7]

Η βαθμίδα που παρουσιάστηκε παραπάνω μπορεί να είναι είτε ένας πραγματικός δίσκος ή ένα τμήμα πληρωτικού υλικού στη στήλη. Τα μοντέλα που θα παρουσιαστούν μπορούν να μοντελοποιήσουν και τα δύο είδη εξοπλισμού με τη διαφορά ότι θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν διαφορετικές εκφράσεις για την εκτίμηση των δυαδικών συντελεστών μεταφοράς μάζας και των διεπιφανειών.

Για στήλες με πληρωτικό υλικό κάθε βαθμίδα αντιπροσωπεύει ένα τμήμα του πληρωτικού και το ύψος αυτού του τμήματος πρέπει να οριστεί. Τμήματα με μικρότερο ύψος απαιτούν τη χρήση μεγαλύτερου αριθμού βαθμίδων για το ίδιο ύψος στήλης και αυτό έχει ως συνέπεια να απαιτούνται περισσότεροι υπολογισμοί και μεγαλύτεροι υπολογιστικοί χρόνοι. Μεγαλύτερος αριθμός βαθμίδων όμως για το ίδιο ύψος έχει και ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη ακρίβεια στα αποτελέσματα. Δεν είναι πάντα εύκολο να ξέρει κανείς εκ των προτέρων πόσες βαθμίδες θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν σε κάθε

περίπτωση. Μέχρι ενός σημείου, παίζει ρόλο και η εμπειρία για την επιλογή του κατάλληλου ύψους για την μοντελοποίηση κάθε βαθμίδας. Το πρόβλημα είναι συγγενικό με την επιλογή κατάλληλου βήματος για την αριθμητική ολοκλήρωση ενός συστήματος διαφορικών εξισώσεων.

Γράφοντας τις εξισώσεις οι οποίες περιγράφουν τη συμπεριφορά αυτού του συστήματος συμβολίζουμε με V_j και L_j τις ροές της ατμώδους και της υγρής φάσης αντίστοιχα οι οποίες εξέρχονται από τη βαθμίδα j . Τα μολαρικά κλάσματα σε αυτά τα ρεύματα συμβολίζονται με y_{ij} και x_{ij} . Ως N_{ij} συμβολίζουμε τους ρυθμούς μεταφοράς μάζας του είδους i στη βαθμίδα j . Για τις θερμοκρασίες της ατμώδους και της υγρής φάσης δεν γίνεται η υπόθεση ότι είναι ίσες, αλλά συμβαίνει μεταφορά θερμότητας όπως και μεταφορά μάζας διαμέσου της διεπιφάνειας. Το σύμβολο E_j αντιπροσωπεύει το ρυθμό μεταφοράς ενέργειας μέσω της διεπιφάνειας.

Εξισώσεις διατήρησης

Τα μερικά ισοζύγια μάζας για την ατμώδη φάση μπορούν να γραφούν:

$$M_{ij}^V \equiv (1 + r_j^V)V_j y_{ij} - V_{j+1} y_{i,j+1} - f_{ij}^V + N_{ij}^V = 0, \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (4-40)$$

όπου f_{ij}^V είναι η τροφοδοσία του συστατικού i στη βαθμίδα j στην ατμώδη φάση.

Τα μερικά ισοζύγια μάζας για την υγρή φάση είναι:

$$M_{ij}^L \equiv (1 + r_j^L)L_j x_{ij} - L_{j-1} x_{i,j-1} - f_{ij}^L - N_{ij}^L = 0, \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (4-41)$$

όπου f_{ij}^L είναι η τροφοδοσία του συστατικού i στη βαθμίδα j στην υγρή φάση. Ο τελευταίος όρος στις παραπάνω εξισώσεις αντιπροσωπεύει την καθαρή μείωση ή αύξηση του συστατικού i στη βαθμίδα j λόγω μεταφοράς μάζας. Ως N_{ij}^V και N_{ij}^L ορίζουμε:

$$N_{ij}^V = \int N_{ij}^V da_j \quad (4-42)$$

$$N_{ij}^L = \int N_{ij}^L da_j \quad (4-43)$$

όπου N_{ij}^V και N_{ij}^L είναι οι μολαρικές ροές του συστατικού i σε ένα σημείο και da_j είναι η στοιχειώδης διεπιφάνεια μέσω της οποίας συμβαίνει η διάχυση.

Από ισοζύγιο μάζας γύρω από τη διεπιφάνεια προκύπτει:

$$M_{ij}^L \equiv N_{ij}^V - N_{ij}^L = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4-44)$$

Τα ολικά ισοζύγια μάζας για τις δύο φάσεις είναι:

$$M_{tj}^V \equiv (1 + r_j^V)V_j - V_{j+1} - F_j^V + N_{tj}^V = 0 \quad (4-45)$$

$$M_{tj}^L \equiv (1 + r_j^L)L_j - L_{j-1} - F_j^L - N_{tj}^L = 0 \quad (4-46)$$

, όπου το F_j συμβολίζει τη συνολική παροχή τροφοδοσίας στη βαθμίδα j , $F_j = \sum_{i=1}^c f_{ij}$. Η χρήση των ολικών και μερικών ισοζυγίων μάζας στην υπολογιστική διαδικασία διασφαλίζει ότι τα μοριακά κλάσματα των συστατικών αθροίζονται στη μονάδα.

Το ισοζύγιο ενέργειας για την ατμώδη φάση είναι:

$$E_j^V \equiv (1 + r_j^V)V_jH_j^V - V_{j+1}H_{j+1}^V - F_j^V H_j^{VF} + Q_j^V + \mathcal{E}_j^V = 0 \quad (4-47)$$

όπου V_j είναι η συνολική παροχή της ατμώδους φάσης που εξέρχεται από τη βαθμίδα j . Το ισοζύγιο ενέργειας για την υγρή φάση είναι:

$$E_j^L \equiv (1 + r_j^L)L_jH_j^L - L_{j-1}H_{j-1}^L - F_j^L H_j^{LF} + Q_j^L - \mathcal{E}_j^L = 0 \quad (4-48)$$

Οι τελευταίοι όροι στις δύο παραπάνω εξισώσεις αντιπροσωπεύουν τη μείωση ή αύξηση ενέργειας εξαιτίας της διεπιφανειακής μεταφοράς. Όπως και με τη μεταφορά μάζας έχουμε:

$$\mathcal{E}_j^V = \int E_j^V da_j \quad (4-49)$$

$$\mathcal{E}_j^L = \int E_j^L da_j \quad (4-50)$$

ενώ το ισοζύγιο ενέργειας γύρω από τη διεπιφάνεια δίνει:

$$E_j^L = \mathcal{E}_j^V - \mathcal{E}_j^L = 0 \quad (4-51)$$

Εξισώσεις μεταφοράς

Η περιγραφή της μεταφοράς μάζας σε ένα πολυσυστατικό σύστημα πρέπει να λαμβάνει υπόψη τα φαινόμενα συζεύξεως των συστατικών μέσω των δυαδικών συντελεστών μεταφοράς μάζας. Γενικά η μεταφοράς μάζας λαμβάνοντας υπόψη τη διάχυση αλλά και την ροή λόγω παράσυρσης από τον κύριο όγκο του ρευστού είναι :

$$N_i^V = J_i^V + N_t^V y_i^V \quad (4-52)$$

$$N_i^L = J_i^L + N_t^L x_i^L \quad (4-53)$$

όπου y_i^V και x_i^L είναι τα μοριακά κλάσμα του συστατικού i στον κύριο όγκο του ατμού και του υγρού αντίστοιχα. Οι ρυθμοί διάχυσης δίνονται από:

$$(J^V) = c_t^V [k^V] (y^V - y^L) \quad (4-54)$$

$$(J^L) = c_t^L [k^L] (x^L - x^V) \quad (4-55)$$

Για το πολυσυστατικό σύστημα $(1,2,3, \dots, C)$, τα (J^V) , (J^L) , $(y^V - y^L)$, $(x^L - x^V)$ αποτελούν διανύσματα διάστασης $C - 1$, ενώ τα $[k^V]$ και $[k^L]$ τετραγωνικούς πίνακες $(C - 1) \times (C - 1)$, καθώς ο ρυθμός διάχυσης του τελευταίου συστατικού δεν είναι ανεξάρτητος, αλλά ισχύει :

$$\sum_{i=1}^C J_i = 0 \quad (4-56)$$

Αν συνδυάσουμε τις παραπάνω εξισώσεις για την ατμώδη και την υγρή φάση αντίστοιχα και πολλαπλασιάσουμε με τη συνολική διεπιφάνεια που διατίθεται για μεταφορά μάζας προκύπτουν οι συνολικοί ρυθμοί μεταφοράς μάζας για το κάθε συστατικό στην εκάστοτε βαθμίδα:

$$N_{t,j}^V = a_j J_{t,j}^V + y_{i,j} N_{t,j}^V \quad (4-57)$$

$$N_{t,j}^L = a_j J_{t,j}^L + x_{i,j} N_{t,j}^L \quad (4-58)$$

Σε μορφή διανυσμάτων έχουμε:

$$(N_j^V) = c_{t,j}^V [k_j^V] a_j (y_j - y_j^L) + N_{t,j}^V (y_j) \quad (4-59)$$

$$(N_j^L) = c_{t,j}^L [k_j^L] a_j (x_j^L - x_j) + N_{t,j}^L (x_j) \quad (4-60)$$

Τα μοριακά κλάσματα που αναφέρονται στον κύριο όγκο των ρευστών υπολογίζονται στη σύσταση την οποία έχουν τα ρεύματα όταν εξέρχονται από τη βαθμίδα j . Αυτή συνθήκη είναι ισοδύναμη με την υπόθεση ότι τα ρεύματα βρίσκονται σε πλήρη ανάμειξη.

Οι πίνακες $[k^V]$ και $[k^L]$ για τη μεταφορά μάζας με χαμηλούς ρυθμούς σε πολυσυστατικό σύστημα υπολογίζονται με τη χρήση των δυαδικών συντελεστών μεταφοράς μάζας οι οποίοι εκτιμώνται από σχέσεις όπως αυτές που αναφέρθηκαν στο τμήμα 4.2.5. Για να γίνει ο υπολογισμός των δυαδικών συντελεστών μεταφοράς μάζας από τις συγκεκριμένες σχέσεις πρέπει να είναι γνωστές οι λειτουργικές παράμετροι της στήλης όπως το είδος και το μέγεθος του πληρωτικού υλικού, οι συνθήκες ροής κλπ. Επομένως, για να γίνει μία προσομοίωση με μοντέλο ρυθμού πρέπει οι παράμετροι σχεδιασμού να οριστούν εκ των προτέρων. Οι σχέσεις με τις οποίες γίνεται ο υπολογισμός των συντελεστών μεταφοράς μάζας σε πολυσυστατικό μείγμα είναι:

$$[k^V] = [R^V]^{-1} \quad (4-61)$$

$$[k^L] = [R^L]^{-1} [\Gamma] \quad (4-62)$$

$$R_{ii}^V = \frac{y_i}{\kappa_{iC}^V} + \sum_{k=1, k \neq i}^C \frac{y_k}{\kappa_{ik}^V} \quad (4-63)$$

$$R_{ij}^V = -y_i \left(\frac{1}{\kappa_{ij}^V} - \frac{1}{\kappa_{iC}^V} \right) \quad (4-64)$$

Εδώ το j αναφέρεται στο εκάστοτε συστατικό και όχι στη βαθμίδα. Αντίστοιχα υπολογίζονται και οι συντελεστές μεταφοράς μάζας για την υγρή φάση. Όταν οι ρυθμοί μεταφοράς μάζας είναι αρκετά μεγάλοι είναι απαραίτητη η χρήση ενός ακόμα συντελεστή διόρθωσης.

Η ροή ενέργειας μέσω της διεπιφάνειας δίνεται από:

$$\mathcal{E}_j^V = h_j^V a_j (T_j^V - T_j^I) + \sum_{i=1}^c N_{ij} \bar{H}_{ij}^V \quad (4-65)$$

$$\mathcal{E}_j^L = h_j^L a_j (T_j^I - T_j^L) + \sum_{i=1}^c N_{ij} \bar{H}_{ij}^L \quad (4-66)$$

όπου h_j είναι ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας και \bar{H}_{ij} η μερική μολαρική ενθαλπία του συστατικού i στη βαθμίδα j .

Εξισώσεις ισορροπίας

Ισορροπία φάσεων υπάρχει μόνο στη διεπιφάνεια όπου τα μολαρικά κλάσματα συνδέονται με τη σχέση:

$$Q_{ij}^I \equiv K_{ij} x_{ij}^I - y_{ij}^I = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (4-67)$$

Το K_{ij} είναι ο λόγος ισορροπίας για το συστατικό i στη βαθμίδα j και πρέπει να υπολογιστεί στη θερμοκρασία, πίεση και σύσταση της διεπιφάνειας. Επιπλέον, τα μολαρικά κλάσματα στη διεπιφάνεια πρέπει να αθροίζονται στη μονάδα:

$$S_j^{VI} \equiv \sum_{i=1}^c y_{ij}^I - 1 = 0 \quad (4-68)$$

$$S_j^{LI} \equiv \sum_{i=1}^c x_{ij}^I - 1 = 0 \quad (4-69)$$

Εξισώσεις υδραυλικής

Η πτώση πίεσης στη στήλη είναι συνάρτηση του τύπου των δίσκων ή του πληρωτικού υλικού και γενικότερα των παραμέτρων σχεδιασμού και των λειτουργικών συνθηκών. Έτσι, μπορούμε να εισάγουμε στο σετ των ανεξάρτητων εξισώσεων, εξισώσεις πτώσης πίεσης και να κάνουμε την πίεση άγνωστη μεταβλητή σε κάθε βαθμίδα. Για κάθε βαθμίδα γίνεται η υπόθεση ότι βρίσκεται σε μηχανική ισορροπία, δηλαδή $P_j^V = P_j^L = P_j$.

Η πίεση της βαθμίδας στην κορυφή της στήλης πρέπει να οριστεί και οι εξισώσεις για τον υπολογισμό της πίεσης στις υπόλοιπες βαθμίδες είναι:

$$P_1 \equiv P_{spec} - P_1 = 0 \quad (4-70)$$

$$P_j \equiv P_j - P_{j-1} - (\Delta P_{j-1}) = 0 \quad j = 2, 3, \dots, n \quad (4-71)$$

Ο όρος ΔP_{j-1} εκφράζει την πτώση πίεσης σε κάθε δίσκο ή τμήμα πληρωτικού υλικού.

Μεταβλητές και εξισώσεις για το μοντέλο ρυθμού

Υπάρχουν $6c + 8$ άγνωστες μεταβλητές για κάθε βαθμίδα του μοντέλου οι οποίες είναι:

- Ροές ατμού και υγρού ($V_j, L_j; 2$)
- Συστάσεις ατμών και υγρής φάσης ($y_{ij}, x_{ij}; 2c$)
- Θερμοκρασίες ατμών και υγρής φάσης ($T_j^V, T_j^L; 2$)
- Συστάσεις ατμού και υγρού στη διεπιφάνεια μεταξύ τους ($y_{ij}^I, x_{ij}^I; 2c$)
- Θερμοκρασία της διεπιφάνειας ($T_j^I; 1$)
- Ρυθμοί μεταφοράς μάζας ($N_{ij}^V, N_{ij}^L; 2c$)
- Ρυθμοί μεταφοράς ενέργειας ($E_j^V, E_j^L; 2$)
- Πίεση βαθμίδας ($P_j; 1$)

Οι $6c + 8$ εξισώσεις για τη βαθμίδα j οι οποίες αναφέρονται ως εξισώσεις MERSHQ είναι:

- M: Ισοζύγια μάζας για τον ατμό ($M_{ij}^V, M_{tj}^V; c + 1$)
- M: Ισοζύγια μάζας για το υγρό ($M_{ij}^L, M_{tj}^L; c + 1$)
- M: Ισοζύγια μάζας για τη διεπιφάνεια ($M_{ij}^I; c$)
- E: Ισοζύγια ενέργειας ($E_j^V, E_j^L, E_j^I; 3$)
- R: Ρυθμοί μεταφοράς μάζας ($2c - 2$)
- R: Ρυθμοί μεταφοράς ενέργειας (2)
- S: Εξισώσεις άθροισης ($S_j^{VI}, S_j^{LI}; 2$)
- H: Υδραυλικές εξισώσεις ($P_j; 1$)
- Q: Εξισώσεις ισορροπίας φάσεων στη διεπιφάνεια ($Q_{ij}^I; c$)

Το σύνολο των εξισώσεων που αναφέρθηκε παραπάνω αναφέρεται στην περίπτωση όπου έχουμε απλή μεταφορά μάζας από μία ατμώδη ή αέρια φάση σε μία υγρή. Συνήθως όμως στις διεργασίες απορρόφησης η μεταφορά μάζας συνοδεύεται από χημική αντίδραση. Επομένως, είναι απαραίτητη η τροποποίηση μερικών από τις εξισώσεις οι οποίες αναφέρθηκαν προηγουμένως για να συμπεριλαμβάνουν τις αντιδράσεις οι οποίες συνήθως περιορίζονται στην υγρή φάση. Οι ουσιαστικές αλλαγές είναι η προσθήκη στα μερικά ισοζύγια, των ρυθμών των αντιδράσεων στις οποίες παίρνει μέρος κάθε συστατικό σε συνδυασμό με το holdup κάθε βαθμίδας:

$$M_{ij}^L \equiv (1 + r_j^L)L_j x_{ij} - L_{j-1} x_{i,j-1} - f_{ij}^L - N_{ij}^L - h_L \sum_{N=1}^{NRX} v_{i,n} r_{j,N} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (4-72)$$

όπου $v_{i,n}$ ο στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού i στην αντίδραση N στη βαθμίδα j και $r_{j,N}$ ο ρυθμός της αντίδρασης.

Για τις αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα στα φιλμ μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι συντελεστές ενίσχυσης και να ενσωματωθεί έτσι η επίδραση των αντιδράσεων στους όρους μεταφοράς μάζας. Εναλλακτική προσέγγιση είναι ο υπολογισμός των ρυθμών των αντιδράσεων στα φιλμ μεταφοράς μάζας και προσθήκη των όρων που εκφράζουν τους ρυθμούς των αντιδράσεων στα ισοζύγια μάζας γύρω από τη διεπιφάνεια. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται στο μαθηματικό μοντέλο το οποίο εφαρμόζει το Aspen Plus για αυτού του είδους τους υπολογισμούς.

4.5 Μοντελοποίηση στηλών με το Aspen Plus

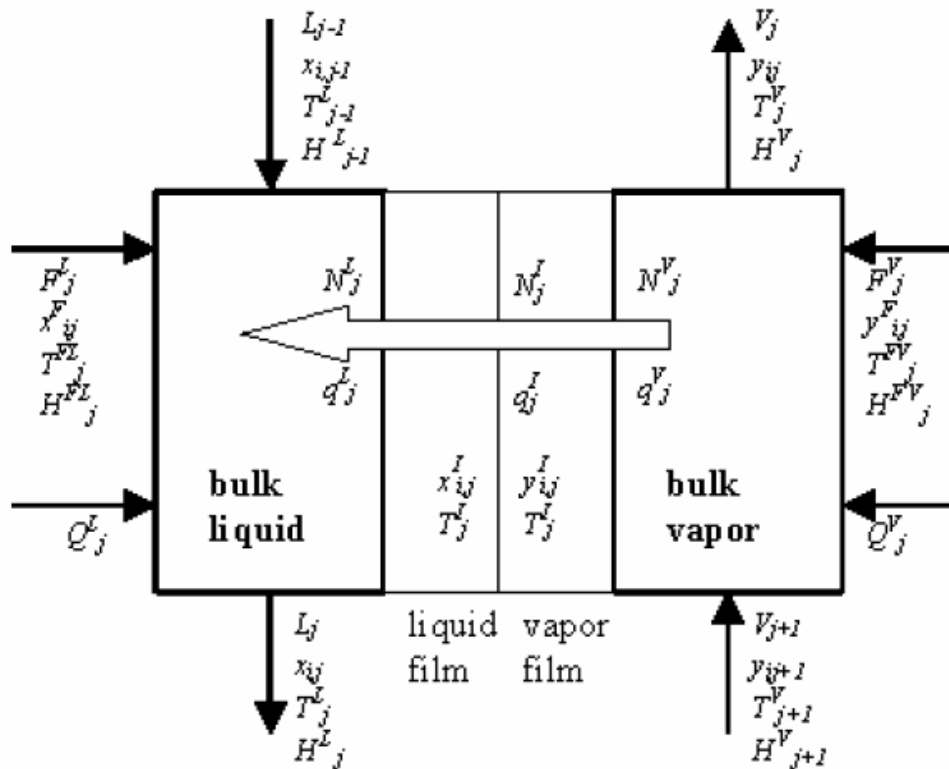
Για τη μοντελοποίηση στηλών απόσταξης, απορρόφησης, εκρόφησης κλπ, το λογισμικό Aspen Plus παρέχει το μοντέλο *RadFrac* το οποίο πραγματοποιεί αναλυτικούς υπολογισμούς προσομοίωσης της λειτουργίας της στήλης για απλά δυαδικά μείγματα μέχρι και πολυσυστατικά μείγματα με μεγάλες αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά. Για την πραγματοποίηση των υπολογισμών είναι απαραίτητος και ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών, των φυσικών και των ιδιοτήτων μεταφοράς των μειγμάτων και των καθαρών συστατικών μέσω ενός συνόλου υποστηρικτών μοντέλων που παρέχει το Aspen. Το *Radfrac* παρέχει ως επιλογές και τις δύο μεθόδους μοντελοποίησης στηλών για πολυσυστατικά μείγματα που αναφέρθηκαν στην ενότητα 4.4 του ίδιου κεφαλαίου, δηλαδή το μοντέλο ισορροπίας (*equilibrium*) και το μοντέλο ρυθμού (*rate-based*).

Το μοντέλο ισορροπίας είναι πιο απλό υπολογιστικά και δίνει ως αποτελέσματα τις πιο αισιόδοξες προβλέψεις για μια διεργασία διαχωρισμού. Εφαρμόζει τις εξισώσεις MESH οι οποίες προαναφέρθηκαν και επιπλέον για αντιδρώντα συστήματα εισάγει στα ισοζύγια μάζας τους ρυθμούς των αντιδράσεων οι οποίες έχουν οριστεί ως *Kinetic*. Για τις αντιδράσεις που έχουν οριστεί ως αντιδράσεις ισορροπίας, οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων ελέγχονται από τη σταθερά ισορροπίας. Όταν έχουν οριστεί αντιδράσεις ελεγχόμενες από ρυθμό, απαιτείται επιπλέον να οριστεί η υγρή κατακράτηση σε κάθε βαθμίδα (*liquid holdup*). Επιπλέον, δίνεται η δυνατότητα από το λογισμικό να γίνουν υπολογισμοί *Sizing* και *Rating* για πληρωτικό υλικό ή δίσκους όπου ο χρήστης ορίζει το είδος και τη διάσταση του πληρωτικού ή του δίσκου όπως επίσης και σχέσεις για τον υπολογισμό της πτώσης πίεσης και της κατακράτησης υγρού. Στη λειτουργία *Sizing*, ο χρήστης ορίζει την ποσοστιαία προσέγγιση στη πλημμύριση ή έναν συντελεστή (*capacity factor*) και το Aspen υπολογίζει την ελάχιστη διάμετρο για να ικανοποιείται το κριτήριο πλημμύρισης. Επίσης, ως επιπλέον περιορισμός μπορεί να προστεθεί και η μέγιστη πτώση πίεσης ανά βαθμίδα. Στη λειτουργία *Rating* ο χρήστης ορίζει τη διάμετρο και το λογισμικό υπολογίζει τη προσέγγιση στη πλημμύριση και την πτώση πίεσης.

Το μοντέλο ρυθμού (*rate-based*) που παρέχεται ως επιλογή στο μοντέλο *Radfrac* του Aspen Plus επιτρέπει τον υπολογισμό των στηλών απορρόφησης και εκρόφησης λαμβάνοντας υπόψη φαινόμενα μεταφοράς μάζας και ενέργειας, όπως επίσης και πεπερασμένους ρυθμούς αντιδράσεων σε οριακό στρώμα και στον κύριο όγκο του ρευστού. Το module που παρέχει αυτές τις επιλογές ονομάζεται *ASPEN RateSep* και περιλαμβάνει υπολογισμούς:

- Ισοζυγίων μάζας και ενέργειας για την υγρή και την ατμώδη φάση.
- Φαινόμενων μεταφοράς μάζας και ενέργειας για να προσδιοριστούν οι ρυθμοί μεταφοράς στην διεπιφάνεια.
- Ισορροπίας φάσεων στην διεπιφάνεια.
- Εκτίμηση συντελεστών μεταφοράς μάζας και ενέργειας.
- Ενίσχυσης των φαινομένων μεταφοράς από χημική αντίδραση.

Το Aspen *RateSep* χρησιμοποιεί τη λύση που πρότεινε ο Aloraeus^[8] για τις εξισώσεις Maxwell-Stefan για τη μεταφορά μάζας σε ένα πολυσυστατικό σύστημα. Έτσι, εφαρμόζεται η θεωρία των δύο αντιστάσεων και παρέχεται από το λογισμικό η επιλογή για διακριτοποίηση των λεπτών φιλμ έτσι ώστε να γίνεται πιο ακριβής υπολογισμός των προφίλ των συγκεντρώσεων στους υμένες, κάτι που απαιτείται όταν υπάρχουν πολύ γρήγορες αντιδράσεις.



Εικόνα 4-5: Βαθμίδα στο μοντέλο ρυθμού στο Aspen Plus [4]

Επίσης, το Aspen *RateSep* παρέχει διάφορα μοντέλα ροής τα οποία χρησιμοποιούνται για να προσδιορισθούν οι ιδιότητες του κύριου όγκου του ρευστού οι οποίες είναι απαραίτητες για τον υπολογισμό των ροών μάζας, ενέργειας και ρυθμών αντιδράσεων στα φιλμ. Αυτά τα μοντέλα ροής είναι:

Μοντέλο πλήρους ανάμειξης (Mixed flow model)

Σε αυτό το μοντέλο ροής οι ιδιότητες για κάθε φάση λαμβάνονται ίδιες με αυτές των συνθηκών εξόδου από την κάθε βαθμίδα. Αυτή είναι η προεπιλογή στο Aspen *RateSep* και το μοντέλο αυτό χρησιμοποιείται και στη συγκεκριμένη εργασία.

Μοντέλο αντιροής (Countercurrent flow model)

Στο συγκεκριμένο μοντέλο ροής οι ιδιότητες του κύριου όγκου της κάθε φάσης υπολογίζονται ως ο μέσος όρος των ιδιοτήτων εισόδου και εξόδου. Η μέθοδος αυτή δίνει πιο ακριβή αποτελέσματα για πληρωτικό υλικό αλλά είναι ιδιαίτερα πιο απαιτητική σε υπολογιστικό χρόνο. Παρόλα αυτά, όταν τα τμήματα του πληρωτικού είναι ιδιαίτερα μεγάλα αυτό το μοντέλο υπερεκτιμά τους ρυθμούς μεταφοράς μάζας οδηγώντας σε προβλήματα σύγκλισης.

Μοντέλο Vplug

Σε αυτό το μοντέλο χρησιμοποιούνται οι συνθήκες εξόδου για την υγρή φάση και μέσος όρος συνθηκών για την ατμώδη. Η πίεση λαμβάνεται ίση με την πίεση εξόδου.

Μοντέλο VplugP

Στο μοντέλο αυτό οι συνθήκες εξόδου χρησιμοποιούνται για την υγρή φάση, μέσος όρος συνθηκών για την ατμώδη, ενώ χρησιμοποιείται μέσος όρος και για την πίεση.

Το module *RateSep* πραγματοποιεί υπολογισμούς μεταφοράς μάζας και ενέργειας στα ατμώδη και υγρά φιλμ που σχηματίζονται με βάση τη θεωρία των δύο αντιστάσεων και επιπλέον παρέχει επιλογές για την διακριτοποίηση των υμένων. Οι επιλογές αυτές είναι:

1. **Nofilm:** Όταν γίνεται αυτή η επιλογή, το Aspen υποθέτει πως δεν υπάρχει καθόλου αντίσταση στη μεταφορά μάζας και ενέργειας για τη συγκεκριμένη φάση. Έτσι, πραγματοποιεί απλά υπολογισμό ισορροπίας.
2. **Film:** Με τη συγκεκριμένη επιλογή το Aspen πραγματοποιεί υπολογισμούς μεταφοράς μάζας και ενέργειας αλλά όχι υπολογισμούς ρυθμών αντίδρασης στο φιλμ της συγκεκριμένης φάσης.
3. **Filmrxn:** Αυτή η λειτουργία μπορεί να επιλεγεί για μία φάση αν ο χρήστης επιθυμεί το Aspen να πραγματοποιήσει και υπολογισμούς ρυθμών αντίδρασης στο φιλμ. Σε αυτή την περίπτωση το Aspen χρησιμοποιεί τον παράγοντα συνθήκης αντίδρασης (*reaction condition factor*) για να υπολογίσει τον ρυθμό της κάθε αντίδρασης στο φιλμ. Αυτός ο παράγοντας είναι απαραίτητος για τον υπολογισμό της σύστασης και της θερμοκρασίας οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν στον υπολογισμό του ρυθμού αντίδρασης. Οι τιμές που μπορεί να πάρει αυτός ο παράγοντας είναι από 0 έως 1 με το 0 να αποτελεί το όριο της διεπιφάνειας και το 1 το όριο του κύριου όγκου (*bulk*). Η παράμετρος αυτή μπορεί είναι προσαρμόσιμη και μπορεί να οριστεί από τον χρήστη.
4. **Discrxn:** Η μέθοδος αυτή είναι η πιο αναλυτική που προσφέρει το Aspen για τον υπολογισμό αντιδράσεων στα φιλμ και είναι η πιο κατάλληλη όταν υπάρχουν πολύ γρήγορες αντιδράσεις σε αυτά. Σε αυτή την περίπτωση το Aspen δίνει τη δυνατότητα διακριτοποίησης του φιλμ σε ξεχωριστά τμήματα και υπολογίζει τις συγκεντρώσεις των συστατικών σε κάθε ένα από αυτά τα ξεχωριστά σημεία, έτσι ώστε να ληφθεί ένα ακριβές προφίλ συγκέντρωσης. Ο χρήστης μπορεί να θέσει τον αριθμό των σημείων διακριτοποίησης όπως επίσης και τον λόγο διακριτοποίησης, δηλαδή τον λόγο του παχών δύο διαδοχικών περιοχών στο φιλμ. Επίσης, επιτρέπει τον ορισμό περιοχών στο φιλμ όπου μπορούν να τοποθετηθούν επιπλέον σημεία διακριτοποίησης. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο όταν είναι επιθυμητό να τοποθετηθούν σημεία κοντά στη διεπιφάνεια. Η βελτιστοποίηση των σημείων διακριτοποίησης είναι ιδιαίτερα σημαντική στις διεργασίες απορρόφησης CO₂ καθώς στα φιλμ προκύπτουν πολύ γρήγορες αντιδράσεις. Επίσης, τα φιλμ πρέπει να είναι πιο λεπτά κοντά στο όριο της διεπιφάνειας.

Επιπλέον, το Aspen *RateSep* επιτρέπει τον υπολογισμό των υδροδυναμικών χαρακτηριστικών της στήλης μέσω ενός αριθμού μοντέλων και συσχετίσεων που διαθέτει. Όταν γίνεται η επιλογή *rate-based* στη βασική φόρμα διαμόρφωσης του μοντέλου *Radfrac*, είναι απαραίτητος ο ορισμός στη φόρμα *Pack Rating* ή *Tray Rating* των σχεδιαστικών χαρακτηριστικών της στήλης όπως το είδος και τις διαστάσεις του πληρωτικού υλικού και το ύψος της κάθε βαθμίδας λαμβάνοντας υπόψη αυτά που αναφέρθηκαν στην ενότητα 4.4.3. Έτσι, το Aspen πραγματοποιεί υπολογισμούς πτώσης πίεσης ανάλογα με τη σχέση την οποία επιλέγει ο χρήστης ή τη γενικευμένη μέθοδο που προτείνει ο κατασκευαστής του πληρωτικού η οποία υπάρχει στη βιβλιοθήκη του Aspen. Επιπλέον, το λογισμικό έχει ενσωματωμένες συσχετίσεις για τον υπολογισμό της κατακράτησης υγρού, της πλημμύρισης και των συντελεστών μεταφοράς μάζας και ενέργειας. Τέλος, δίνεται και σε αυτή την περίπτωση επιλογή διαστασιολόγησης της στήλης, καθώς ο χρήστης μπορεί να επιλέξει την ποσοστιαία προσέγγιση στη πλημμύριση στη βαθμίδα που επιθυμεί και το Aspen υπολογίζει την ελάχιστη διάμετρο της στήλης.

4.6 Βιβλιογραφία

1. Jaime Benitez, "Principles and Modern Applications of Mass Transfer Operations", 2nd ed., *Wiley*
2. McCabe, Smith, Harriott, "Βασικές Διεργασίες Χημικής Μηχανικής", 6th ed., *Εκδόσεις Τζιόλα*.
3. Jerzy Mackowiak, "Model for the prediction of liquid phase mass transfer o random packed columns for gas-liquid systems", *Chem. Eng. Research and Design*, **89** (2011), 1308-1320
4. Aspen Plus Help
5. Warren D. Seider, J.D. Seader, Daniel R. Lewin, "Product & Process Design Principles", 2nd ed., *Wiley*, 2004
6. Ross Taylor, R. Krishna, "Multicomponent Mass Transfer", *Wiley*, 1993
7. J.D. Seader, Ernest J. Henley, D. Keith Roper, "Separation Process Principles, Chemical and Biochemical operations", 3rd ed. , *Wiley*, 2006
8. Ville Alopaeus, "Calculation of Multicomponent Mass Transfer between Dispersed and Continuous Phases", Helsinki University of Technology, 2001

Κεφάλαιο 5: Διαλύτης Μονοαιθανολαμίνη (ΜΕΑ)

5.1 Εισαγωγή

Η προσομοίωση της διεργασίας απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα από υδατικό διάλυμα ΜΕΑ πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του λογισμικού Aspen Plus έκδοση V7.2. Όλες οι προσομοιώσεις διεξήχθησαν σε μόνιμες συνθήκες (*steady state*) με σκοπό την παραγωγή αριθμητικών τιμών για μεταβλητές που αφορούν τη λειτουργία της μονάδας καθώς και την απόδοσή της με σκοπό την αξιολόγηση και βελτιστοποίησή τους. Επίσης, μέσω του Aspen Plus έγιναν και υπολογισμοί των βοηθητικών παροχών ενέργειας (*utilities*) που είναι απαραίτητες για την κοστολόγηση της μονάδας. Δεν ήταν δυνατό να συμπεριληφθούν στους υπολογισμούς τα φαινόμενα υποβάθμισης της αμίνης μέσω της οξειδωτικής υποβάθμισης και πολυμερισμού των καρβαμιδίων καθώς η προσομοίωση γίνεται σε μόνιμες συνθήκες αλλά και λόγω της μη ύπαρξης κατάλληλων δεδομένων κινητικών αντιδράσεων. Παρόλα αυτά στη βιβλιογραφία υπάρχουν δεδομένα συσχέτισης υποβάθμισης της αμίνης με βάση τους τόνους διοξειδίου που δεσμεύονται και αυτά χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια στη διαδικασία υπολογισμού του λειτουργικού κόστους της μονάδας.

Αρχικά έγινε έλεγχος των παραμέτρων για τον υπολογισμό όλων των απαραίτητων ιδιοτήτων για την εκτέλεση των προσομοιώσεων και στη συνέχεια αναπτύχθηκε το διάγραμμα ροής της διεργασίας με τη χρήση αναλυτικών μοντέλων για τον υπολογισμό των στηλών απορρόφησης και απογύμνωσης, αλλά και του επιμέρους εξοπλισμού που χρησιμοποιείται για τη μεταφορά των ρευστών, την ψύξη – θέρμανση κλπ.

5.2 Συστατικά του συστήματος

Τα συστατικά που αναφέρονται στον πίνακα 5-1 αποτελούν όλα τα χημικά είδη τα οποία εμφανίζονται στη διεργασία χημικής απορρόφησης την οποία προσομοιώσαμε, ενώ αναγράφονται όλα με τη μορφή που εμφανίζονται στο Aspen Plus:

Πίνακας 5-1: Συστατικά που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση στο Aspen Plus

Component ID	Type	Component name	Formula
H2O	Conventional	WATER	H2O
H3O+	Conventional	H3O+	H3O+
OH-	Conventional	OH-	OH-
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
HCO3-	Conventional	HCO3-	HCO3-
CO3--	Conventional	CO3--	CO3-2
MEA	Conventional	MONOETHANOLAMINE	C2H7NO
MEA+	Conventional	MEA+	C2H8NO+
MEACOO-	Conventional	MEACOO-	C3H6NO3-
N2	Conventional	NITROGEN	N2
O2	Conventional	OXYGEN	O2

5.3 Υπολογισμός ιδιοτήτων συστήματος

Για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων του συστήματος πρέπει να επιλέξουμε στο Aspen μέσω της φόρμας **Properties|Specifications|Property Method** ένα μοντέλο υπολογισμού. Για τη μοντελοποίηση της συγκεκριμένης διεργασίας επιλέχθηκε το **ELECNRTL** το οποίο χρησιμοποιεί το μοντέλο τοπικής σύστασης Electrolyte-NRTL για την υγρή φάση και την καταστατική Redlich-Kwong για την ατμώδη φάση. Στα μη συμπεκνώσιμα συστατικά τα οποία στο σύστημα μας είναι το CO₂, το N₂ και το O₂ εφαρμόζεται ο νόμος του Henry για την ισορροπία φάσεων. Η κατάσταση αναφοράς για τον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας για τα ιόντα και τα συστατικά Henry ορίζεται στη φόρμα **Setup|Simulation Options|Reactions**. Στη συγκεκριμένη εργασία για τα συστατικά Henry ορίζεται ως **Mixed-Solvent** και για τα ιόντα ως **Unsymmetric**. Η επιλογή όμως του ELECNRTL, όπως προαναφέρθηκε, δεν ορίζει μόνο την καταστατική εξίσωση που θα χρησιμοποιηθεί και το μοντέλο τοπικής σύστασης αλλά ένα σύνολο μοντέλων για τον υπολογισμό όλων των απαραίτητων ιδιοτήτων. Στη διεργασία δεν υπάρχουν στερεά, οπότε οι μέθοδοι υπολογισμού ιδιοτήτων στερεών παραλείπονται.

Το Aspen χωρίζει τις ιδιότητες σε major, subordinate και intermediate ανάλογα με το αν υπολογίζονται απευθείας με ένα μοντέλο ή μια συσχέτιση ή ο υπολογισμός τους απαιτεί τον συνδυασμό άλλων ιδιοτήτων και άρα συνδυασμό μοντέλων (*routes*). Για λόγους ευκολίας θα γίνει διαχωρισμός των ιδιοτήτων σε πίνακες ανά κατηγορία ανάλογα με το αν είναι θερμοδυναμικές, φυσικές, μεταφοράς, αν αναφέρονται σε καθαρά συστατικά ή μείγματα και μπορεί σε κάθε πίνακα να υπάρχουν ιδιότητες που υπολογίζονται είτε απευθείας από ένα μοντέλο ή απαιτούν τον συνδυασμό άλλων, οπότε θα αναφέρεται το ID του κάθε route που χρησιμοποιείται και ποια μοντέλα υπεισέρχονται. Τονίζεται ότι στο Aspen μπορεί κάποια ιδιότητα να αναφέρεται ως route αλλά να χρειάζεται μόνο ένα μοντέλο για να υπολογισθεί, έτσι σε κάποιες περιπτώσεις της στήλης **Συνδυασμός μοντέλων** μπορεί να αναφέρεται μόνο ένα. Το ποια ιδιότητα υπολογίζει κάθε μοντέλο που υπεισέρχεται σε κάθε route μπορεί να βρεθεί μέσω του Aspen.

Στους πίνακες 5-2, 5-3 και 5-4 που ακολουθούν θα παρουσιαστούν τα μοντέλα υπολογισμού των ιδιοτήτων των καθαρών συστατικών.

Πίνακας 5-2: Σύνοψη μοντέλων υπολογισμού φυσικών ιδιοτήτων των καθαρών συστατικών στο Aspen Plus

Φυσικές ιδιότητες καθαρών συστατικών	Συμβολισμός στο Aspen	Γενικό μοντέλο ή RouteID	Επιλεγμένο Υπομοντέλο (model)	Συνδυασμός μοντέλων (Route)
Μολαρικός όγκος στην ατμώδη φάση	VV	VV01		Redlich-Kwong
Μολαρικός όγκος στην υγρή φάση	VL	VLORKT	DIPPR	
Θερμοχωρητικότητα ιδανικού αερίου	CPIG	-	DIPPR	
Θερμοχωρητικότητα υγρού	CPL	-	DIPPR	
Τάση ατμών	PL	PLOXANT	Extended Antoine	
Ενθαλπία εξάτμισης	DHVL	DHVLWTSN	DIPPR	

Πίνακας 5-3: Σύνοψη μοντέλων υπολογισμού ιδιοτήτων μεταφοράς των καθαρών συστατικών στο Aspen Plus

Ιδιότητες μεταφοράς καθαρών συστατικών	Συμβολισμός στο Aspen	Γενικό μοντέλο ή RouteID	Επιλεγμένο Υπομοντέλο (model)	Συνδυασμός μοντέλων (Route)
Ιξώδες ατμού	MUV	MUV01	DIPPR	
Ιξώδες υγρού	MUL	MUL01	DIPPR	
Θερμική αγωγιμότητα ατμού	KV	KV01	DIPPR	
Θερμική αγωγιμότητα υγρού	KL	KL01	DIPPR	
Επιφανειακή τάση υγρού	SIGL	SIGL01	DIPPR	
Θερμική αγωγιμότητα ατμού σε χαμηλή πίεση	KVLP	KVLP01		Stiel-Thodos, Chapman-Enskog-Brokaw, DIPPR
Διόρθωση πίεσης της θερμικής αγωγιμότητας ατμού	KVPC	KVPC01		Stiel-Thodos, Redlich-Kwong

Πίνακας 5-4: Σύνοψη μοντέλων υπολογισμού θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των καθαρών συστατικών στο Aspen Plus

Θερμοδυναμικές ιδιότητες καθαρών συστατικών	Συμβολισμός στο Aspen	Γενικό μοντέλο ή RouteID	Επιλεγμένο Υπομοντέλο (model)	Συνδυασμός μοντέλων (Route)
Μολαρική ενθαλπία στην ατμώδη φάση	HV	HV02		Redlich-Kwong
Μολαρική ενθαλπία στην υγρή φάση	HL	HL01		Extended Antoine, DIPPR, Redlich-Kwong
Μολαρική ελεύθερη ενέργεια Gibbs στην ατμώδη φάση	GV	GV01		Redlich-Kwong
Μολαρική ελεύθερη ενέργεια Gibbs στην υγρή φάση	GL	GL04		Extended Antoine, DIPPR, Redlich-Kwong
Μολαρική εντροπία στην ατμώδη φάση	SV	SV01		Redlich-Kwong
Μολαρική εντροπία στην υγρή φάση	SL	SL04		Extended Antoine, DIPPR, Redlich-Kwong
Συντελεστής τάσης διαφυγής στην ατμώδη φάση	PHIV	PHIV01		Redlich-Kwong
Συντελεστής τάσης διαφυγής στην υγρή φάση	PHIL	PHIL04		Extended Antoine, DIPPR, Redlich-Kwong,
Μολαρική ενθαλπία αποχώρησης στην ατμώδη φάση	DHV	DHV02		Redlich-Kwong
Μολαρική ενθαλπία αποχώρησης στην υγρή φάση	DHL	DHL01		Extended Antoine, DIPPR, Redlich-Kwong
Μολαρική ελεύθερη ενέργεια Gibbs αποχώρησης στην ατμώδη φάση	DGV	DGV01		Redlich-Kwong
Μολαρική ελεύθερη ενέργεια Gibbs αποχώρησης στην υγρή φάση	DGL	DGL04		Extended Antoine, DIPPR, Redlich-Kwong
Μολαρική εντροπία αποχώρησης στην ατμώδη φάση	DSV	DSV01		Redlich-Kwong
Μολαρική εντροπία αποχώρησης στην υγρή φάση	DSL	DSL04		Extended Antoine, DIPPR, Redlich-Kwong
Διόρθωση πίεσης του συντελεστή τάσης διαφυγής στην υγρή φάση	PHILPC	PHILPC01		Extended Antoine, DIPPR
Διόρθωση πίεσης της μολαρικής ενθαλπίας αποχώρησης στην υγρή φάση	DHLPC	DHLPC01		Extended Antoine, DIPPR
Ιξώδες ατμού σε χαμηλή πίεση	MUVLP	MUVLP01		Chapman-Enskog-Brokaw

Στους πίνακες 5-5, 5-6 και 5-7 που ακολουθούν θα παρουσιαστούν τα μοντέλα υπολογισμού των ιδιοτήτων των μειγμάτων.

Πίνακας 5-5: Σύνοψη μοντέλων υπολογισμού φυσικών ιδιοτήτων μειγμάτων στο Aspen Plus

Φυσικές ιδιότητες μειγμάτων	Συμβολισμός στο Aspen	Γενικό μοντέλο ή RouteID	Επιλεγμένο Υπομοντέλο (model)	Συνδυασμός μοντέλων (Route)
Μολαρικός όγκος στην ατμώδη φάση	VVMX	VVMX01		Redlich-Kwong
Μολαρικός όγκος στην υγρή φάση	VLMX	VLMXELC		Electrolyte-NRTL, Clarke

Πίνακας 5-6: Σύνοψη μοντέλων υπολογισμού ιδιοτήτων μεταφοράς μειγμάτων στο Aspen Plus

Ιδιότητες μεταφοράς μειγμάτων	Συμβολισμός στο Aspen	Γενικό μοντέλο ή RouteID	Επιλεγμένο Υπομοντέλο (model)	Συνδυασμός μοντέλων (Route)
Ιξώδες ατμού	MUVMX	MUVMX01		Chapman-Enskog-Brokaw with Wilke-Lee mixing rule, DIPPR
Ιξώδες υγρού	MULMX	MULMX09		Clarke, Jones-Dole, Electrolyte-NRTL
Θερμική αγωγιμότητα ατμού	KVMX	KVMX01		Wassiljewa-Mason-Saxena mixing rule, Stiel-Thodos, Chapman-Enskog-Brokaw
Θερμική αγωγιμότητα υγρού	KLMX	KLMX07		Riedel, Electrolyte-NRTL
Συντελεστής διάχυσης ενός συστατικού στο μείγμα στην ατμώδη φάση	DVMX	DVMX01		Chapman-Enskog-Wilke-Lee
Συντελεστής διάχυσης ενός συστατικού στο μείγμα στην υγρή φάση	DLMX	DLMX06		Wilke-Chang, Nernst-Hartley, Electrolyte-NRTL
Επιφανειακή τάση υγρού	SIGLMX	SIGLMX06		Onsager-Samaras, Electrolyte-NRTL
Διαδικός συντελεστής διάχυσης στην υγρή φάση	DL	DL02		Wilke-Chang, Vignes correction, Nernst-Hartley
Διαδικός συντελεστής διάχυσης στην ατμώδη φάση	DV	DV01		Chapman-Enskog-Wilke-Lee
Θερμική αγωγιμότητα ατμού σε χαμηλή πίεση	KVMXLP	KVMXLP01		Wassiljewa-Mason-Saxena mixing rule, Stiel-Thodos, Chapman-Enskog-Brokaw

Πίνακας 5-7: Σύνοψη μοντέλων υπολογισμού θερμοδυναμικών ιδιοτήτων μειγμάτων στο Aspen Plus

Θερμοδυναμικές ιδιότητες μειγμάτων	Συμβολισμός στο Aspen	Γενικό μοντέλο ή RouteID	Επιλεγμένο Υπομοντέλο (model)	Συνδυασμός μοντέλων (Route)
Μολαρική ενθαλπία στην ατμώδη φάση	HVMX	HVMX01		Redlich-Kwong
Μολαρική ενθαλπία στην υγρή φάση	HLMX	HLMXELC		Electrolyte-NRTL
Μολαρική ελεύθερη ενέργεια Gibbs στην ατμώδη φάση	GVMX	GVMX01		Redlich-Kwong
Μολαρική ελεύθερη ενέργεια Gibbs στην υγρή φάση	GLMX	GLMXELC		Electrolyte-NRTL
Μολαρική εντροπία στην ατμώδη φάση	SVMX	SVMX01		Redlich-Kwong
Μολαρική εντροπία στην υγρή φάση	SLMX	SLMXELC		Electrolyte-NRTL
Συντελεστής τάσης διαφυγής ενός συστατικού στο μείγμα στην ατμώδη φάση	PHIVMX	PHIVMX01		Redlich-Kwong
Συντελεστής τάσης διαφυγής ενός	PHILMX	PHILMXEL		Electrolyte-NRTL, Extended

συστατικού στο μείγμα στην υγρή φάση			Antoine, Redlich-Kwong, DIPPR, Brelvi-O'Connell
Μολαρική ενθαλπία αποχώρησης στην ατμώδη φάση	DHVMX	DHVMX01	Redlich-Kwong
Μολαρική ελεύθερη ενέργεια Gibbs αποχώρησης στην ατμώδη φάση	DGVMX	DGVMX01	Redlich-Kwong
Μολαρική εντροπία αποχώρησης στην ατμώδη φάση	DSVMX	DSVMX01	Redlich-Kwong
Συντελεστής ενεργότητας	GAMMA	GMENRTL	Electrolyte-NRTL
Σταθερά Henry	HNRV	HNRV01	Electrolyte-NRTL, Extended Antoine, Brelvi-O'Connell
Διόρθωση πίεσης της σταθεράς Henry	HNRVPC	HNRVPC01	Extended Antoine, Brelvi-O'Connell
Ιξώδες ατμού σε χαμηλή πίεση	MUVMXLP	MUVMXLP1	Chapman-Enskog with Wilke-Lee approximation

5.4 Χημική ισορροπία και Ισορροπία φάσεων

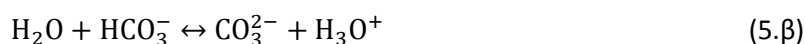
Ο ακριβής προσδιορισμός της σύστασης των δύο φάσεων που έρχονται σε επαφή, στο σημείο ισορροπίας είναι κρίσιμος για τη σωστή περιγραφή όλης της διεργασίας απορρόφησης. Η σωστή περιγραφή της ισορροπίας φάσεων είναι ιδιαίτερα σημαντική είτε χρησιμοποιείται μοντέλο ισορροπίας (*equilibrium*) και συνεπώς γίνεται υπόθεση ισορροπίας φάσεων σε κάθε βαθμίδα της στήλης είτε χρησιμοποιείται μοντέλο ρυθμού (*rate-based*) και γίνεται υπόθεση ισορροπίας μόνο στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων. Για να ελεγχθεί η ορθότητα των αποτελεσμάτων ισορροπίας φάσεων που υπολογίζει το Aspen πρέπει αυτά να συγκριθούν με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας για το σύστημα MEA-CO₂-H₂O για διαφορετικές συστάσεις.

5.4.1 Αντιδράσεις και σταθερές ισορροπίας αντιδράσεων

Αφού στη διεργασία απορρόφησης χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα MEA για να δεσμευθεί το CO₂, η θερμοδυναμική μοντελοποίηση απαιτεί την περιγραφή της συμπεριφοράς ενός τριαδικού μείγματος το οποίο όμως είναι ένα αντιδρών σύστημα και μάλιστα ηλεκτρολυτικό. Στον προσομοιωτή Aspen Plus όταν οριστούν ηλεκτρολύτες είναι απαραίτητο να οριστούν και οι αντιδράσεις που διέπουν ένα τέτοιο σύστημα, όπως για παράδειγμα πλήρης διάσταση ισχυρών ηλεκτρολυτών, μερική διάσταση ασθενών ηλεκτρολυτών, ιοντικές αντιδράσεις μεταξύ των ιόντων κλπ. Οι αντιδράσεις αυτές είναι ταχύτατες και άρα μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι επικρατούν συνθήκες χημικής ισορροπίας. Έτσι, η περιγραφή της σύστασης του διαλύματος γίνεται με την εισαγωγή στον προσομοιωτή των σωστών σταθερών ισορροπίας. Η «χημεία» του διαλύματος (*solution chemistry*) επηρεάζει τις διεργασίες που περιλαμβάνουν ηλεκτρολύτες καθώς επιδρά στις φυσικές ιδιότητες, την ισορροπία φάσεων και τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά του συστήματος και είναι το γενικό μοντέλο με βάση το οποίο γίνονται οι υπολογισμοί με ηλεκτρολύτες.

Για να ορίσουμε το *solution chemistry* πηγαίνουμε στην φόρμα **Reactions|Chemistry** και δημιουργούμε ένα νέο **Chemistry ID**. Έτσι, ορίζουμε το σύνολο των ηλεκτρολυτικών αντιδράσεων που διέπουν το σύστημά μας, όπως επίσης και τις θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας. Στη συγκεκριμένη εργασία η βάση υπολογισμού των θερμοδυναμικών σταθερών είναι το μολαρικό κλάσμα πολλαπλασιασμένο με τον συντελεστή ενεργότητας κάθε συστατικού και υψωμένο στον στοιχειομετρικό του

συντελεστή. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, όταν το CO₂ απορροφάται από ένα υδατικό διάλυμα MEA είναι οι ακόλουθες^[1]:

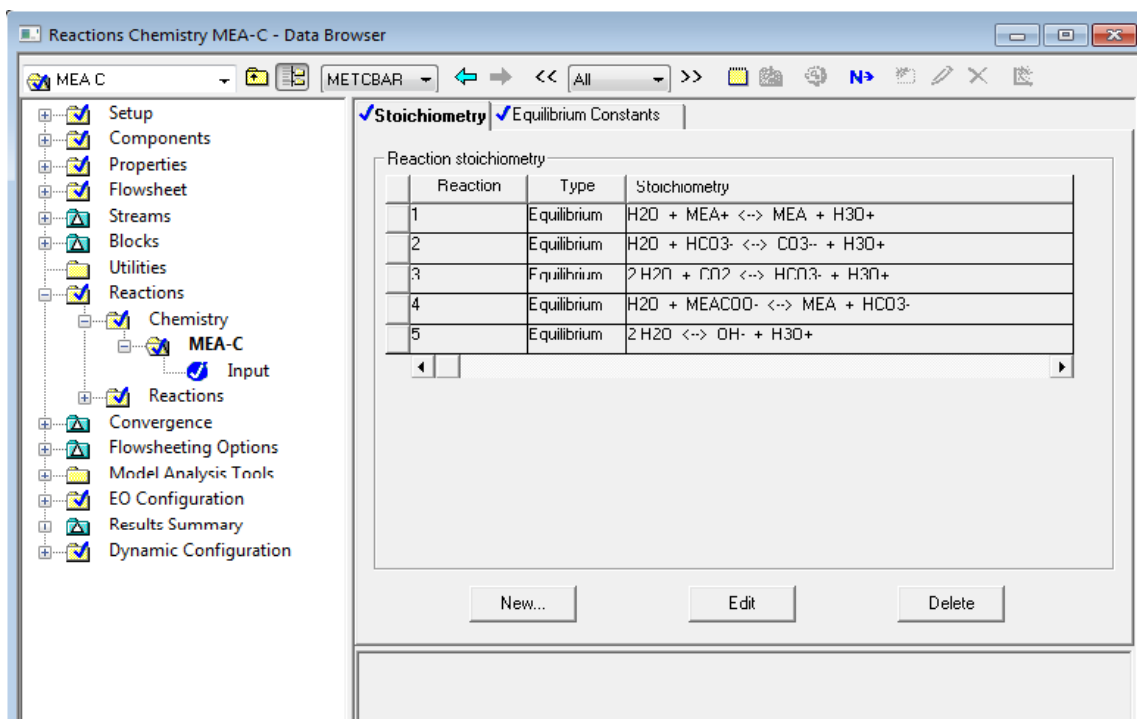


Κάθε αντίδραση διέπεται από μία θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας K^{eq} η οποία συσχετίζει τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων. Τις θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας αντιδράσεων στο Aspen τις υπολογίζουμε με τη χρήση εξισώσεων πολυωνυμικής μορφής και την εισαγωγή κατάλληλων παραμέτρων^[1]. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για την κάθε αντίδραση παρουσιάζονται στον πίνακα 5-8.

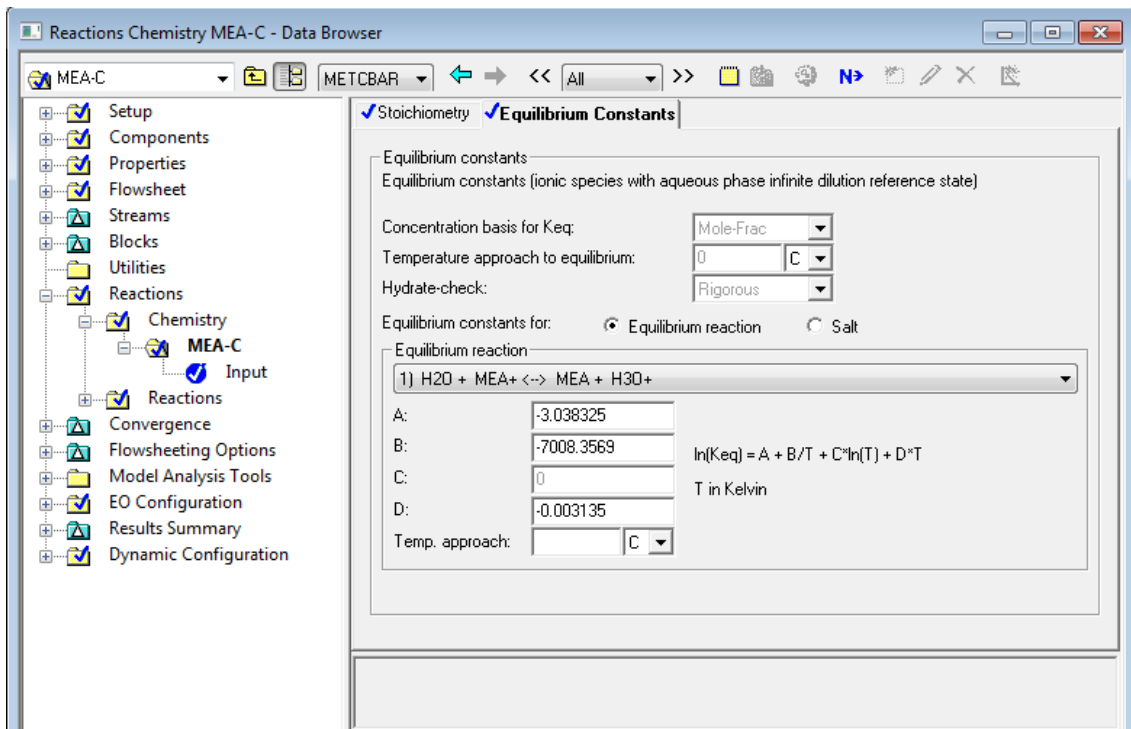
Πίνακας 5-8: Παράμετροι θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας αντιδράσεων

Αντίδραση	A	B	C	D
(5.α)	-3.038325	-7008.3569	0.0	-0.003135
(5.β)	216.050446	-12431.7	-35.481899	0.0
(5.γ)	231.465439	-12092.10	-36.781601	0.0
(5.δ)	-0.52135	-2545.53	0.0	0.0
(5.ε)	132.89888	-13445.9	-22.477301	0.0

In $K^{eq} = A + B/T + C \cdot \ln T + D \cdot T$, Keq σε μονάδες μοριακού κλάσματος, T(K)



Εικόνα 5-1: Εισαγωγή αντιδράσεων ισορροπίας οι οποίες περιλαμβάνουν ηλεκτρολύτες στο Aspen Plus



Εικόνα 5-2: Εισαγωγή παραμέτρων σταθερών ισορροπίας αντιδράσεων στο Aspen Plus

5.4.2 Υπολογισμός ισορροπίας φάσεων

Από τις παραπάνω αντιδράσεις φαίνεται ότι στην περίπτωση της απορρόφησης του CO₂ σε υδατικά διαλύματα ΜΕΑ, η υγρή φάση αποτελείται από 9 συστατικά (3 μόρια, 2 κατιόντα, 4 ανιόντα). Ο προσδιορισμός της σύστασης της υγρής και της ατμώδους φάσης όταν το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία σε συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας απαιτεί τον υπολογισμό 12 μεταβλητών. Οι 9 είναι τα μολαρικά κλάσματα όλων των συστατικών στην υγρή φάση οι 3 είναι τα μολαρικά κλάσματα του CO₂, της ΜΕΑ και του Η₂Ο στην ατμώδη φάση, καθώς τα ιόντα δεν περνούν σε αυτή. Άρα, πρέπει να επιλυθούν 12 εξισώσεις οι οποίες είναι οι εξισώσεις ισορροπίας αντιδράσεων, ισοζυγίων μάζας, ηλεκτρικής ουδετερότητας, αθροίσματος μολαρικών κλασμάτων και οι εξισώσεις ισορροπίας φάσεων. Πιο συγκεκριμένα^[1]:

1. Εξίσωση ισορροπίας για κάθε αντίδραση:

$$K_j^{eq} = \frac{\prod_1^{prod} (\gamma_i x_i)^{a_i}}{\prod_1^{react} (\gamma_i x_i)^{a_i}} \quad (5-1)$$

όπου γ_i ο συντελεστής ενεργότητας του συστατικού i , x_i το μολαρικό του κλάσμα και a_i ο στοιχειομετρικός συντελεστής του στην αντίδραση j .

2. Ισοζύγιο μάζας για την αμίνη:

$$x_{MEA_{tot}} = x_{MEA} + x_{MEA^+} + x_{MEACOO^-} \quad (5-2)$$

3. Ισοζύγιο μάζας για το διοξείδιο του άνθρακα:

$$a_{CO_2} \cdot x_{MEA_{tot}} = x_{CO_{2_{dis}}} + x_{HCO_3^-} + x_{CO_3^{2-}} + x_{MEACOO^-} \quad (5-3)$$

, όπου α_{CO_2} είναι ο λόγος ανθράκωσης (*loading*) εκφρασμένος σε moles όξινου αερίου ανά moles αμίνης.

4. Συνθήκη ηλεκτρικής ουδετερότητας:

$$x_{MEA^+} + x_{H_3O^+} = x_{HCO_3^-} + 2x_{CO_3^{2-}} + x_{OH^-} + x_{MEACOO^-} \quad (5-4)$$

5. Άθροισμα μοριακών κλασμάτων:

$$\sum x_i = 1 \quad (5-5)$$

6. Εξίσωση σημείου φυσαλίδας για το διοξείδιο του άνθρακα

$$P \cdot y_{CO_2} = \gamma_{CO_2} \cdot P_{CO_2}^S \cdot x_{CO_2} \quad (5-6)$$

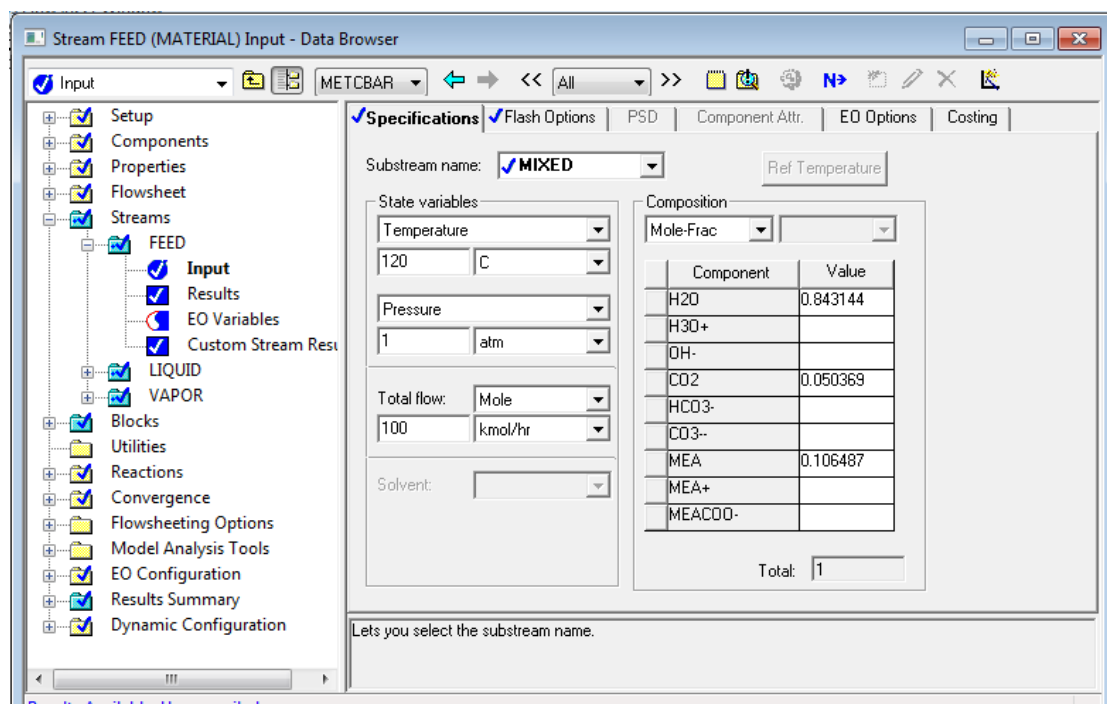
7. Εξίσωση σημείου φυσαλίδας για το νερό

$$P \cdot y_{H_2O} = \gamma_{H_2O} \cdot P_{H_2O}^S \cdot x_{H_2O} \quad (5-7)$$

8. Εξίσωση σημείου φυσαλίδας για τη μονοαιθανολαμίνη

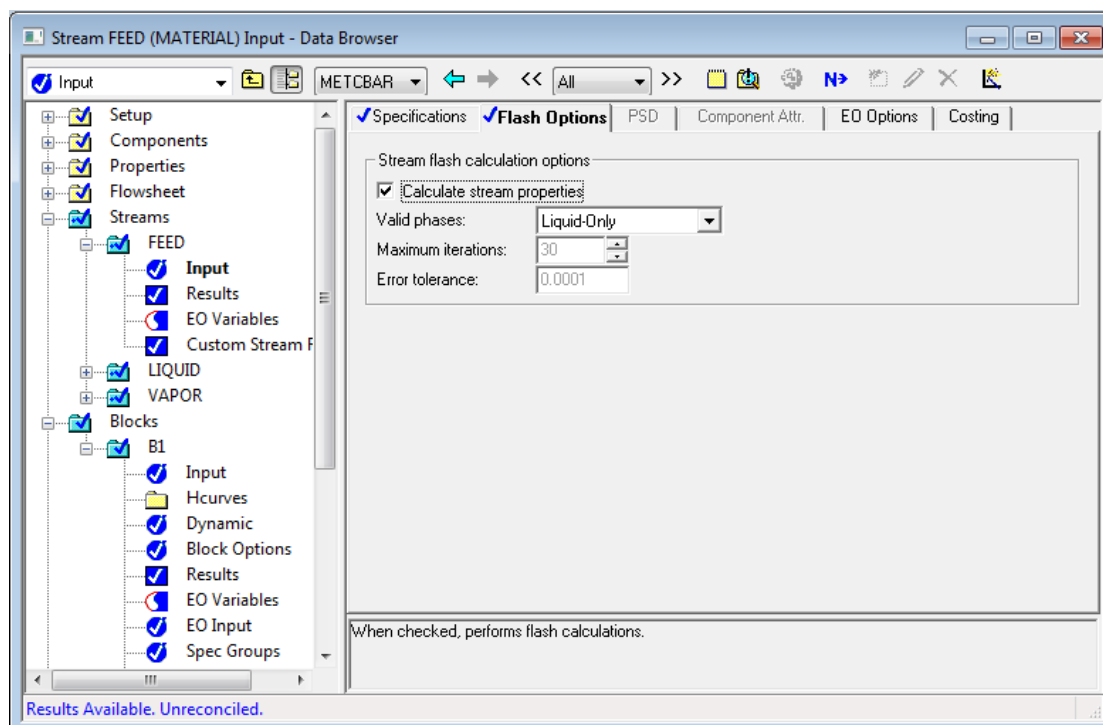
$$P \cdot y_{MEA} = \gamma_{MEA} \cdot P_{MEA}^S \cdot x_{MEA} \quad (5-8)$$

Η επίλυση των παραπάνω εξισώσεων γίνεται μέσω του Aspen Plus ορίζοντας αρχικά τις τιμές των μοριακών κλασμάτων του H₂O, της MEA και του CO₂, για ένα υδατικό διάλυμα MEA 30% wt. Έτσι, με την βοήθεια ενός φύλλου excel υπολογίστηκε το μοριακό κλάσμα της MEA και του H₂O, ενώ το μοριακό κλάσμα του CO₂ υπολογίστηκε πολλαπλασιάζοντας τον εκάστοτε λόγο ανθράκωσης με το μοριακό κλάσμα της MEA. Τέλος, αφού έγινε κανονικοποίηση στις τιμές των μοριακών κλασμάτων των τριών συστατικών, τοποθετήθηκαν οι τιμές τους σε ένα ρεύμα εισόδου ενός μοντέλου Flash2 του Aspen.



Εικόνα 5-3: Υπολογισμοί σημείου φυσαλίδας για το τριαδικό σύστημα στο Aspen Plus

Επιπλέον, το Aspen Plus πραγματοποιεί από προεπιλογή υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων στο ρεύμα εισόδου, πράγμα το οποίο έχει ως συνέπεια να παίρνουμε λάθος αποτελέσματα στη συνέχεια μετά τον υπολογισμό του μοντέλου Flash2. Έτσι, έπρεπε να ορίσουμε ότι θα πραγματοποιήσει στο ρεύμα εισόδου μόνο υπολογισμούς ισορροπίας αντιδράσεων καθώς θέλουμε το ρεύμα εισόδου να είναι και το υγρό ρεύμα που θα βγαίνει από το δοχείο και να είναι σε σημείο φυσαλίδας. Αυτό γίνεται ορίζοντας στο ρεύμα εισόδου και στην επιλογή **Flash Options, Valid Phases: Liquid-Only**.



Εικόνα 5-4: Επιλογή ώστε το Aspen να μην πραγματοποιεί από προεπιλογή υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων στο ρεύμα εισόδου

Σταθερά Henry

Το CO₂ θεωρείται το μόνο συστατικό Henry στο τριαδικό μας μείγμα καθώς είναι μη συμπυκνώσιμο αέριο, ενώ η χρήση μιας καλής τιμής για την σταθερά Henry είναι κρίσιμη παράμετρος για την παραγωγή ενός θερμοδυναμικού μοντέλου το οποίο θα προβλέπει με ακρίβεια την ισορροπία φάσεων. Στην παρούσα εργασία οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της σταθεράς Henry ήταν οι προεπιλεγμένες παράμετροι της βιβλιοθήκης του Aspen Plus σε bar, οι οποίες ήταν ίδιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν από τον Freguia (2002)^[2] σε Pa και παρουσιάζονται στον πίνακα 5-9.

Πίνακας 5-9: Παράμετροι για τον υπολογισμό της σταθεράς Henry του CO₂

H _{CO2} (bar)	A	B	C	D
	159.1996745	-8477.711000	-21.95743000	5.78074800E-03

$\ln H_{CO_2/H_2O} = A_{ij} + B_{ij}/T + C_{ij} \cdot \ln T + D_{ij} \cdot T, T (^{\circ}C)$

Παράμετροι αλληλεπίδρασης του Electrolyte-NRTL

Για τον υπολογισμό της ισορροπίας φάσεων με την προσέγγιση γ - ϕ είναι απαραίτητος ο υπολογισμός του συντελεστή ενεργότητας για κάθε συστατικό το οποίο περνά στην ατμώδη φάση στο σημείο ισορροπίας. Για τη σωστή πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων είναι απαραίτητη η χρήση κατάλληλων παραμέτρων αλληλεπίδρασης του μοντέλου Electrolyte-NRTL, έτσι ώστε η καμπύλη της ισορροπίας να προσαρμόζεται ικανοποιητικά στα πειραματικά δεδομένα. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν αρχικά οι παράμετροι αλληλεπίδρασης της βιβλιοθήκης του Aspen Plus οι οποίες ειδικά σε υψηλούς λόγους ανθράκωσης δεν περιέγραφαν ικανοποιητικά την ισορροπία, ενώ στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι οι οποίες προέκυψαν από διαδικασία παλινδρόμησης που έκανε ο Freguia(2002)^[2] με το λογισμικό Data Regression του Aspen.

Στη δεύτερη περίπτωση οι δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-μορίου που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι προεπιλεγμένες παράμετροι του Aspen οι οποίες αφορούν αλληλεπίδραση μορίων H_2O-CO_2 και H_2O-MEA και οι οποίες συνοψίζονται στον πίνακα 5-10.

Πίνακας 5-10: Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου – μορίου του μοντέλου ElecNRTL

	A	B	C
$H_2O - CO_2$	10.064	-3268.135	0.2
$CO_2 - H_2O$	10.064	-3268.135	
$H_2O - MEA$	1.438498	99.02104	0.2
$MEA - H_2O$	-1.046602	-337.5456	

Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-ζεύγους ιόντων και ζεύγους ιόντων-μορίου που χρησιμοποιήθηκαν είναι αυτές οι οποίες παρήχθησαν από τη διαδικασία παλινδρόμησης του Freguia, ενώ οι υπόλοιπες παρέμειναν όπως ήταν αρχικά στο Aspen και οι οποίες συμφωνούν με την εργασία του Austgen (1989)^[3]. Ο Austgen στην εργασία του παρήγαγε παραμέτρους αλληλεπίδρασης κάποιες από τις οποίες ξανά παλινδρόμησε ο Freguia διότι τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποίησε ο πρώτος διέπονται από ένα συστηματικό σφάλμα το οποίο οφείλεται στη μέθοδο μέτρησης του Lee et al.(1976). Η παλινδρόμηση του Freguia βασίστηκε στις πειραματικές μετρήσεις του Jou et al.(1995)^[4], οι οποίες θεωρούνται υψηλής ακρίβειας και χρησιμοποιούνται και στη συγκεκριμένη εργασία.

Συγκεκριμένα ο Freguia παλινδρόμησε τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης μορίου-ζεύγους ιόντων για τα ζεύγη $H_2O-(MEAH^+ MEACOO^-)$, $H_2O-(MEAH^+ HCO_3^-)$ και τις αντίθετες. Αυτές παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 5-11: Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου – ζεύγους ιόντων του μοντέλου ElecNRTL

	GMELCC-1	GMELCD-1
$H_2O - (MEAH^+ MEACOO^-)$	10.40	-119.92
$(MEAH^+ MEACOO^-) - H_2O$	-5.963	336.45
$H_2O - (MEAH^+ HCO_3^-)$	6.88	969.63
$(MEAH^+ HCO_3^-) - H_2O$	-3.89	-91.35

Όλες οι υπόλοιπες παράμετροι παρέμειναν ίδιες με αυτές που έχει ως προεπιλογή το Aspen. Για κάθε υπολογισμό ισορροπίας φάσεων ορίζαμε στο μοντέλο Flash2 σταθερή θερμοκρασία και κλάσμα ατμώδους φάσης ίσο με το μηδέν (σημείο φουσαλίδας) και λαμβάναμε αποτελέσματα πίεσης του δοχείου και σύστασης της ατμώδους φάσης, έτσι ώστε να υπολογιστεί η μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα.

5.4.3 Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων

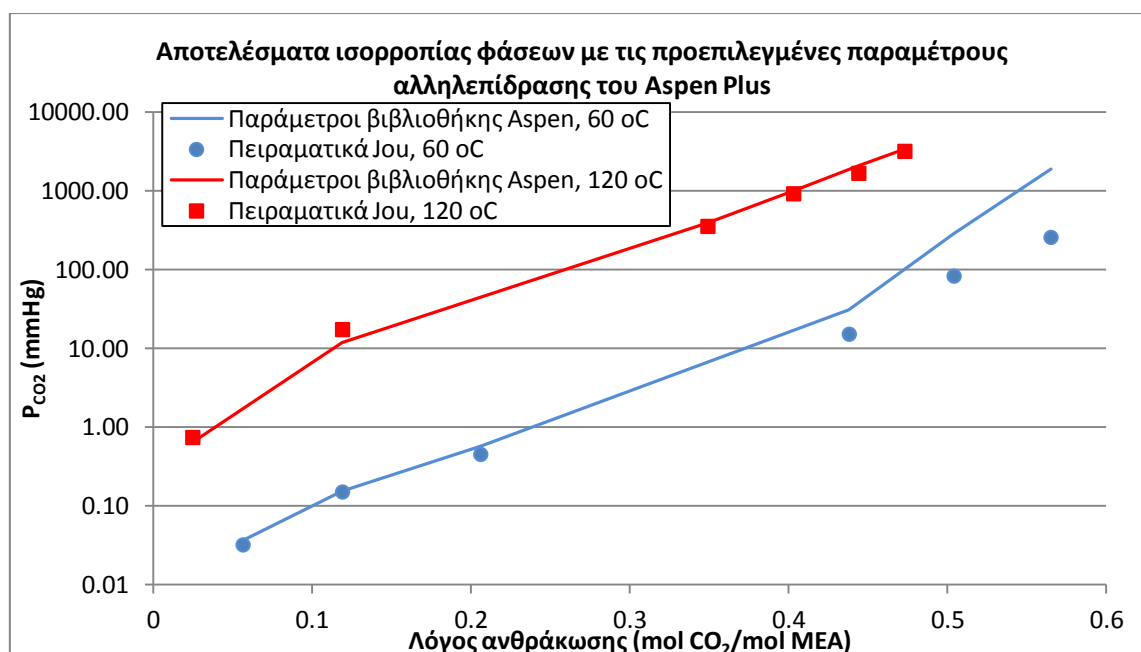
Αποτελέσματα με τη χρήση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης της βιβλιοθήκης του Aspen Plus

Πίνακας 5-12: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 60°C

30% wt MEA (60 °C)			
Λόγος ανθράκωσης (a)	Μοντέλο	Πειραματικά (Jou et al. 1995)	Απόκλιση
	P_{CO_2calc} (mmHg)	P_{CO_2exp} (mmHg)	
0.0564	0.037	0.032	13.07%
0.119	0.155	0.15	3.06%
0.206	0.576	0.45	21.85%
0.438	30.82	15.1	51.01%
0.504	286.30	82.5	71.18%
0.565	1881.87	256	86.40%

Πίνακας 5-13: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 120°C

30% wt MEA (120 °C)			
Λόγος ανθράκωσης (a)	Μοντέλο	Πειραματικά (Jou et al. 1995)	Απόκλιση
	P_{CO_2calc} (mmHg)	P_{CO_2exp} (mmHg)	
0.0247	0.637	0.738	-15.78%
0.119	11.78	17.3	-46.90%
0.349	393.11	353	10.20%
0.403	1000.32	915	8.53%
0.444	2089.35	1665	20.31%
0.473	3397.10	3165	6.83%



Διάγραμμα 5-1: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης της βιβλιοθήκης του Aspen Plus, 30% wt MEA

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 5-1 το μοντέλο με τη χρήση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης της βιβλιοθήκης του Aspen περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα σε χαμηλούς λόγους ανθράκωσης στους 60 °C και στους 120 °C. Όμως, σε υψηλούς λόγους ανθράκωσης, κυρίως μεγαλύτερους από 0.3 αποτυγχάνει να υπολογίσει

σωστά τη μερική πίεση ισορροπίας του διοξειδίου του άνθρακα και παρουσιάζονται μεγάλες αποκλίσεις. Έτσι, για τη σωστή περιγραφή της ισορροπίας φάσεων χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που παρήγαγε ο Freguia (2002).

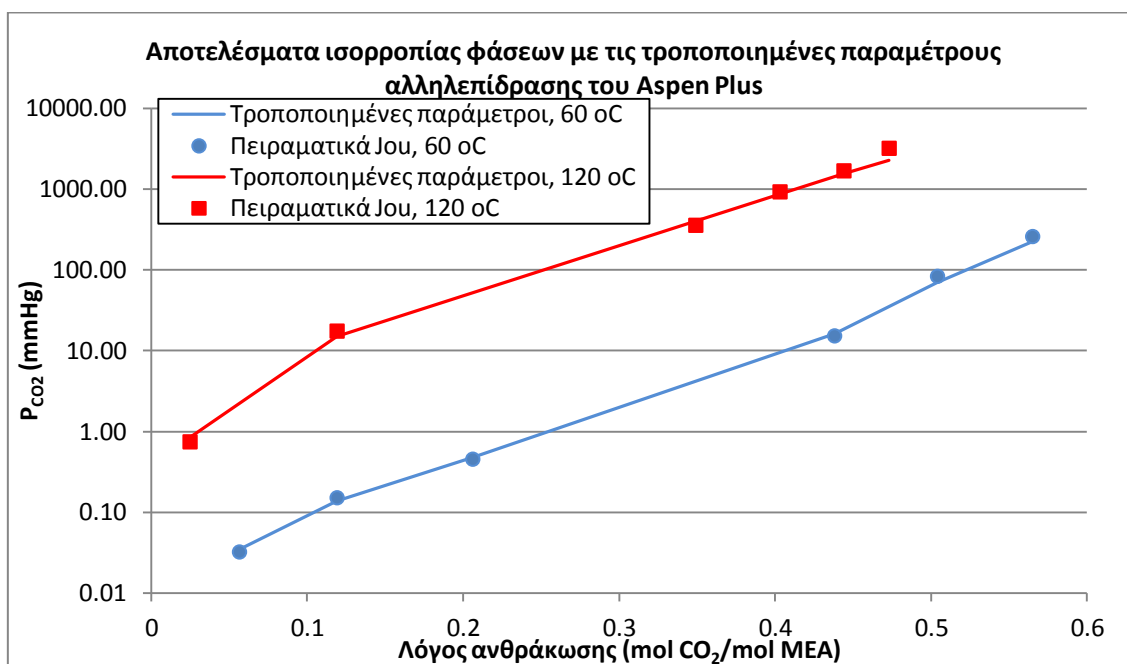
Αποτελέσματα με τη χρήση τροποποιημένων παραμέτρων αλληλεπίδρασης

Πίνακας 5-14: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 60°C

30% wt MEA (60 °C)			
Λόγος ανθράκωσης (a)	Μοντέλο	Πειραματικά (Jou et al. 1995)	Απόκλιση
	P_{CO_2calc} (mmHg)	P_{CO_2exp} (mmHg)	
0.0564	0.035	0.032	7.6%
0.119	0.138	0.15	-9.1%
0.206	0.474	0.45	5.0%
0.438	16.01	15.1	5.7%
0.504	69.83	82.5	-18.1%
0.565	221.70	256	-15.5%

Πίνακας 5-15: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 120°C

30% wt MEA (120 °C)			
Λόγος ανθράκωσης (a)	Μοντέλο	Πειραματικά (Jou et al. 1995)	Απόκλιση
	P_{CO_2calc} (mmHg)	P_{CO_2exp} (mmHg)	
0.0247	0.840	0.738	12.1%
0.119	14.99	17.3	-15.4%
0.349	402.07	353	12.2%
0.403	869.02	915	-5.3%
0.444	1543.72	1665	-7.9%
0.473	2257.66	3165	-40.2%



Διάγραμμα 5-2: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης, 30% wt MEA

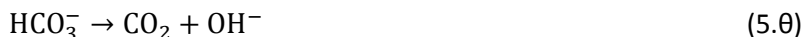
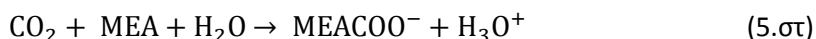
Παρατηρούμε στο διάγραμμα 5-2 και στους πίνακες 5-14 και 5-15 ότι το μοντέλο με τη χρήση των νέων παραμέτρων αλληλεπίδρασης περιγράφει πολύ καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα από ότι προηγουμένως. Έτσι, για την ανάπτυξη της προσομοίωσης χρησιμοποιήθηκαν οι νέες παράμετροι αλληλεπίδρασης του μοντέλου Electrolyte-NRTL που προέκυψαν με διαδικασία προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα του Jou et al.^[4].

5.5 Κινητικές αντιδράσεων

Όπως έχει αναφερθεί, το συγκεκριμένο σύστημα που εξετάζουμε είναι αντιδρών με αποτέλεσμα την ύπαρξη αντιδράσεων στην υγρή φάση, οι οποίες όμως στις συνθήκες τις οποίες διεξάγεται η δέσμευση στον πύργο απορρόφησης δεν είναι αρκετά γρήγορες και συνεπώς είναι απαραίτητο να μοντελοποιηθούν με την μορφή πεπερασμένων ρυθμών. Έτσι, δημιουργήθηκε ένα επιπλέον μοντέλο περιγραφής αντιδράσεων το οποίο όμως επιλέγεται να ισχύει μόνο σε μερικά modules τα οποία χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση και συγκεκριμένα στον πύργο απορρόφησης. Για να ορίσουμε αντιδράσεις με πεπερασμένο ρυθμό οι οποίες μπορούν όμως να αναγνωριστούν από το μοντέλο **Radfrac**, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη μοντελοποίηση των στηλών, πηγαίνουμε στη φόρμα **Blocks|ABSORBER (το όνομα που έχει δοθεί στη στήλη)|Reactions|Specifications** και δημιουργούμε μια νέα **Reaction ID** η οποία ανήκει στην κατηγορία **Reactive Distillation**. Έτσι, μπορούμε στη συνέχεια στη φόρμα **Reactions|Reactions** να ορίσουμε αντιδράσεις που βρίσκονται σε ισορροπία, είτε αντιδράσεις με πεπερασμένο ρυθμό, αντιδράσεις με δημιουργία αλάτων κλπ.

Είναι σημαντικό να χαρακτηριστεί η κινητική των αντιδράσεων στο σύστημα με εκφράσεις ρυθμών οι οποίοι να συμπεριλαμβάνουν εξάρτηση από θερμοκρασία και συγκέντρωση. Δύο από τις πέντε αντιδράσεις οι οποίες προκύπτουν χρειάζονται χαρακτηρισμό κινητικής.

Οι αντιδράσεις που χαρακτηρίζονται από ρυθμό είναι οι δύο τρόποι με τους οποίους μπορεί το CO₂ να αντιδράσει απευθείας στο μείγμα^[2]:



Το Aspen υπολογίζει τους ρυθμούς των αντιδράσεων με τη μορφή την οποία αναφέρει ως **Power Law Kinetic Expression** η οποία ουσιαστικά είναι της μορφής $r = k \cdot C$ όπου το k σε οποιαδήποτε θερμοκρασία υπολογίζεται από την εξίσωση Arrhenius και το C είναι σε μονάδες συγκέντρωσης. Η πλήρης μορφή του ρυθμού είναι:

$$r = k \left(\frac{T}{T_0}\right)^n \exp \left[\left(-\frac{E}{R}\right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \right] \prod_{i=1}^n C_i^{a_i} \quad (5-10)$$

, ενώ αν δεν οριστεί T_0 και το $n=0$, η μορφή την οποία παίρνει τελικά ο ρυθμός και είναι και αυτή η οποία χρησιμοποιείται σε αυτή την εργασία είναι:

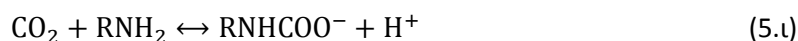
$$r = k \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \prod_{i=1}^n C_i^{a_i} \quad (5-11)$$

Η βάση υπολογισμού των ρυθμών είναι η μολαρική συγκέντρωση (*Molarity*).

Οι κινητικές παράμετροι για τις αντιδράσεις (5.στ) και (5.ζ) έχουν παρθεί από τη δουλειά του Hikita et al. (1977)^[5], ο οποίος λαμβάνει υπόψη για την άμεση αντίδραση του διοξειδίου με τη ΜΕΑ:



, μόνο τις αντιδράσεις (1.β) και (1.γ) που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 1. Έτσι, με βάση τον Hikita (1977) η αντίδραση (1.α) γίνεται σε δύο στάδια:



Από αυτές τις δύο αντιδράσεις η δεύτερη είναι ιοντική και ταχύτατη, ενώ η πρώτη είναι δεύτερης τάξης και περιγράφεται από εξίσωση ρυθμού. Έτσι, η συνολική αντίδραση μπορεί να αντιμετωπιστεί ως αντίδραση δεύτερης τάξης περιοριζόμενη από ρυθμό.

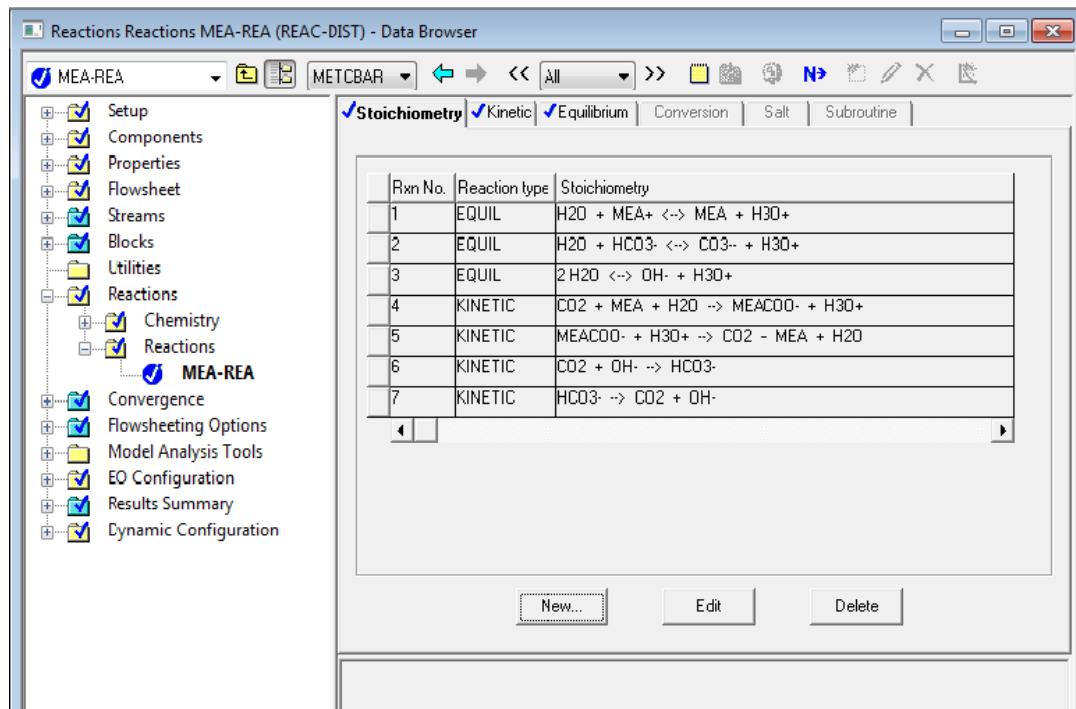
Οι παράμετροι για τις αντιδράσεις (5.η) και (5.θ) έχουν παρθεί από τη δουλειά του Pinsent et al. (1956)^[6]. Στον πίνακα 5-16 αναφέρονται ο προεκθετικός παράγοντας της κάθε αντίδρασης και η ενέργεια ενεργοποίησης της:

Πίνακας 5-16: Παράμετροι κινητικών αντιδράσεων

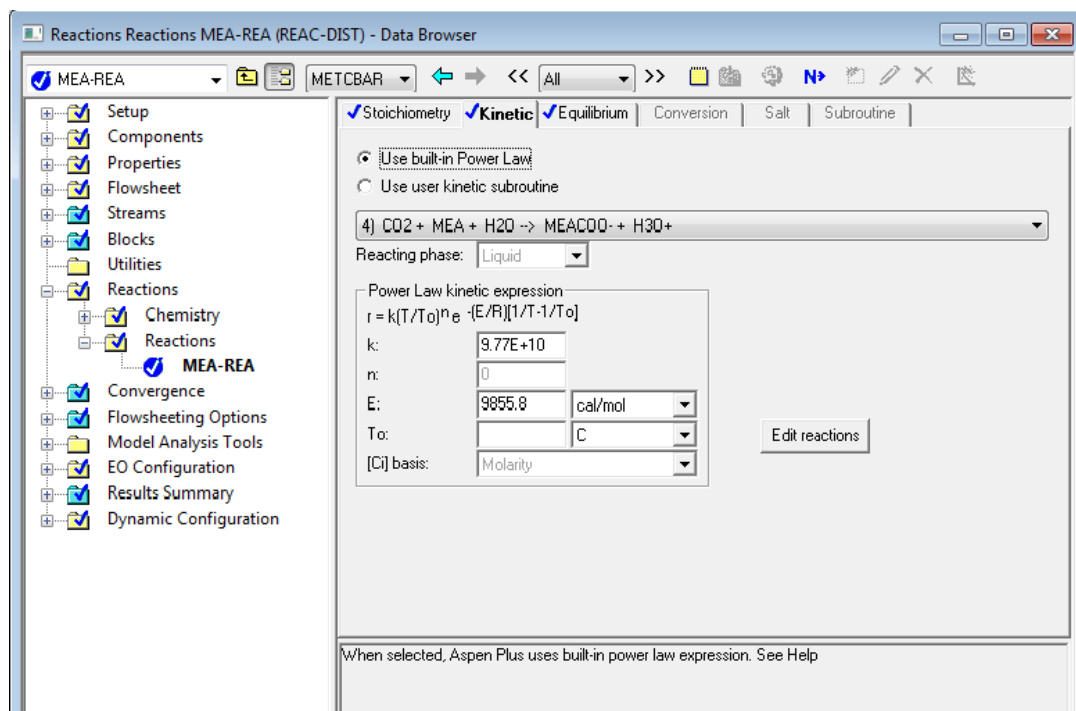
Αντίδραση	k	E (cal/mol)
(5.στ)	9.77E+10	9855.8
(5.ζ)	3.23E+19	15655
(5.η)	4.32E+13	13249
(5.θ)	2.38E+17	29451

Από τις δύο αναφερθείσες αντιδράσεις μόνο η αντίδραση του διοξειδίου με τη μονοαιθανολαμίνη συνεισφέρει σημαντικά στην απορρόφηση του διοξειδίου, καθώς η συγκέντρωση των υδροξειδίων είναι συνήθως χαμηλή. Η αντίδραση όμως με τα υδροξείδια μπορεί να μην είναι αμελητέα σε υψηλούς λόγους ανθράκωσης όταν η αντίδραση του CO_2 με τη ΜΕΑ είναι αργή.

Άρα οι αντιδράσεις που συμπεριλαμβάνονται συνολικά στη στήλη απορρόφησης είναι οι (5.α), (5.β), (5.ε), (5.στ), (5.ζ), (5.η) και (5.θ). Οι τιμές των παραμέτρων που αναφέρονται στον πίνακα 5-16 τοποθετούνται σε κατάλληλη φόρμα του Aspen, η οποία περιέχει και αντιδράσεις ισορροπίας αλλά και αντιδράσεις με κινητική όπως φαίνεται παρακάτω:

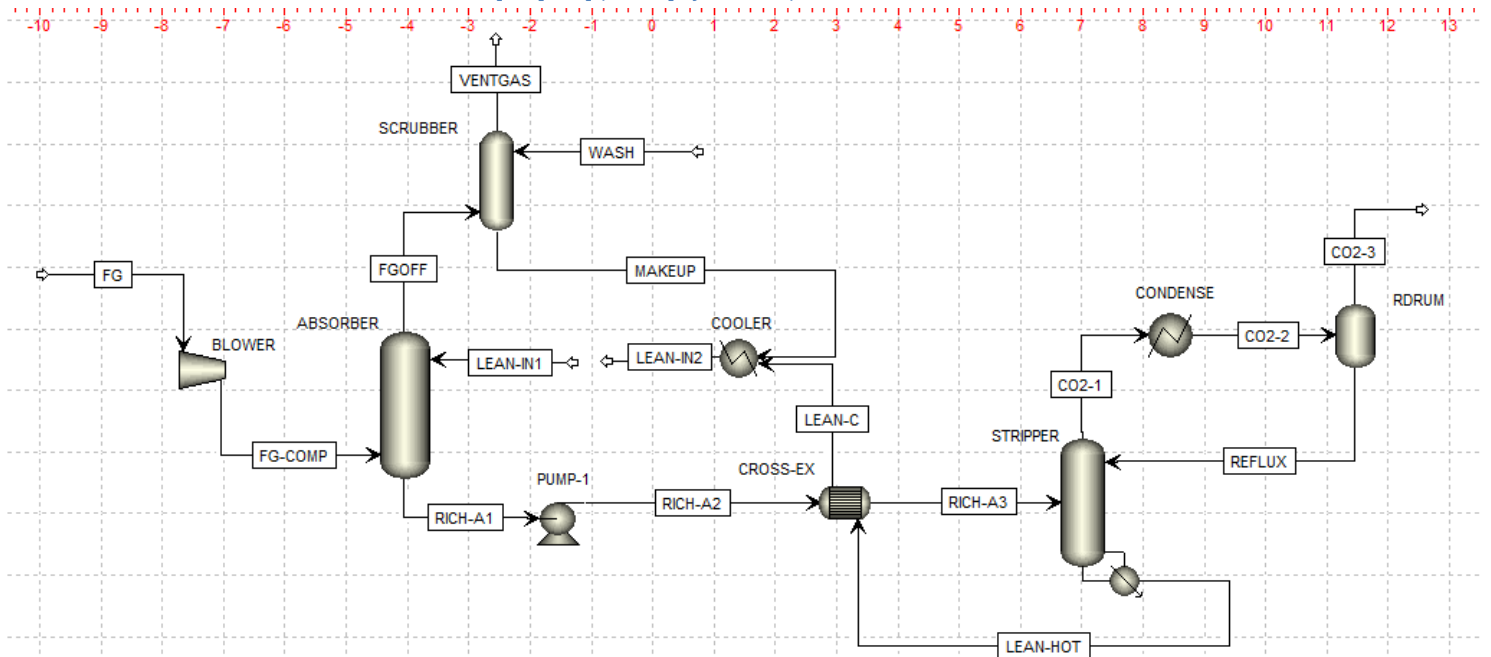


Εικόνα 5-5: Εισαγωγή στο Aspen Plus αντιδράσεων με τις οποίες μοντελοποιείται η στήλη απορρόφησης



Εικόνα 5-6: Εισαγωγή στο Aspen Plus των παραμέτρων κινητικών αντιδράσεων

5.6 Μοντελοποίηση της διεργασίας



Εικόνα 5-7: Διάγραμμα ροής της διεργασίας απορρόφησης όπως προσομοιώθηκε στο Aspen Plus

Το διάγραμμα ροής της διεργασίας απορρόφησης CO₂ όπως αναπτύχθηκε στο Aspen Plus σε μόνιμες συνθήκες λειτουργίας παρουσιάζεται στην εικόνα 5-7:

5.6.1 Βασικές παραδοχές και είσοδοι στη διεργασία

Βασικές παραδοχές που πρέπει να γίνουν για το σύστημα της προσομοίωσης είναι:

- Η σύνθεση του ρεύματος καυσαερίων προέρχεται από ένα συμβατικό εργοστάσιο ηλεκτροπαραγωγής με λέβητα καύσης λειοτριβημένου άνθρακα(PC) δυναμικότητας 500MW.
- Στο ρεύμα εισόδου στην στήλη απορρόφησης έχει εφαρμοστεί πριν την είσοδο, διεργασία SCR (Selective catalytic reduction), ESP (electrostatic precipitation) και διεργασία FGD scrubbing για να επιτευχθεί αφαίρεση των SO₂ και SO₃ (έτσι ώστε να αποφευχθεί αντίδραση με την αμίνη) και ψύξη του ρεύματος εισόδου περίπου στους 40 – 50 °C^[7].
- Στο ρεύμα εισόδου δεν υπάρχουν NO_x καθώς μια σύγχρονη μονάδα ηλεκτροπαραγωγής παράγει καυσαέρια με χαμηλή περιεκτικότητα σε οξείδια του αζώτου^[7].
- Το ρεύμα εξόδου από το εργοστάσιο ηλεκτροπαραγωγής χωρίζεται στα 4, διότι το μέγεθος των πύργων απορρόφησης και απογύμνωσης που θα προέκυπτε θα ξεπερνούσε κατά πολύ τα διαθέσιμα μεγέθη στο εμπόριο, οπότε προκύπτουν 4 μονάδες απορρόφησης.
- Στόχος είναι η αφαίρεση του CO₂ κατά 90%.

Οι απαραίτητες είσοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στη διεργασία συνοψίζονται στους πίνακες 5-17 και 5-18.

Πίνακας 5-17: Είσοδοι διεργασίας που αφορούν το απαέριο

Απαέριο καύσης (<i>flue gas</i>)	
Παροχή (kmol/hr)	21206
Πίεση (atm)	1.09
Θερμοκρασία (°C)	50
Σύσταση (mol%)	
H ₂ O	9.41
CO ₂	12.33
N ₂	73.49
O ₂	4.77

Πίνακας 5-18: Είσοδοι της διεργασίας που αφορούν τον χρησιμοποιούμενο διαλύτη

Διαλύτης – MEA 30%wt	
Πίεση (atm)	1
Θερμοκρασία (°C)	40
Σύσταση καθαρού διαλύτη (mol%)	
H ₂ O	88.79
MEA	11.21

Ο λόγος ανθράκωσης του διαλύτη αποτελεί σχεδιαστική παράμετρο η οποία μεταβάλλεται με σκοπό την ελαχιστοποίηση της κατανάλωσης ενέργειας στη μονάδα απορρόφησης. Η παροχή του διαλύτη είναι μέγεθος το οποίο υπολογίζεται και παίρνει διαφορετικές τιμές ανάλογα με το ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου, το ύψος της στήλης απορρόφησης και τον λόγο ανθράκωσης του διαλύτη στην είσοδο της στήλης απορρόφησης.

5.6.2 Modules του Aspen που χρησιμοποιήθηκαν

Πίνακας 5-19: Μοντέλα του Aspen Plus που χρησιμοποιήθηκαν

Όνομα	Μοντέλο Aspen	Λειτουργία
ABSORBER	Radfrac	Στήλη απορρόφησης
STRIPPER	Radfrac	Στήλη απογύμνωσης
SCRUBBER	Radfrac	Στήλη έκπλυσης
BLOWER	Compr	Ανεμιστήρας
PUMP-1	Pump	Αντλία
CROSS-EX	HeatX	Εναλλάκτης θερμότητας
CONDENSE	Heater	Συμπυκνωτής
COOLER	Heater	Ψυκτήρας
RDRUM	Flash2	Δοχείο εκτόνωσης

5.6.3 Ανάπτυξη του διαγράμματος ροής

Καθώς, ένας βασικός στόχος της εργασίας ήταν να γίνουν αναλύσεις ευαισθησίας για τη μελέτη της επίδρασης των διαφόρων σχεδιαστικών επιλογών στη λειτουργία της μονάδας κάτι που απαιτεί να πραγματοποιηθούν πολυάριθμες προσομοιώσεις, αποφασίστηκε το διάγραμμα ροής να είναι ανοιχτού βρόχου (*open loop simulation*), έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ευκολότερη σύγκλιση και μικρότερος υπολογιστικός χρόνος.

Για το σχεδιασμό της διεργασίας χρειάζεται να γίνει κατάλληλη ρύθμιση παραμέτρων, όπως για παράδειγμα η αναρροή της στήλης απορρόφησης ή το έργο του αναβραστήρα έτσι ώστε να επιτυγχάνονται συγκεκριμένες προδιαγραφές πχ το ποσοστό δέσμευσης CO₂ στον πύργο απορρόφησης. Στη συγκεκριμένη προσομοίωση

χρησιμοποιούνται 3 προδιαγραφές σχεδιασμού (*design specifications*) ταυτόχρονα, με βάση και τις οποίες έγιναν οι αναλύσεις ευαισθησίας. Βέβαια, η χρήση όλο και περισσότερων **Design Specs**, όπως αναφέρονται στο Aspen, σε ένα διάγραμμα ροής απαιτεί τη χρήση περισσότερων επιλυτών (*solvers*) από το Aspen Plus και οι οποίοι πολλές φορές δημιουργούν σύνθετους επαναληπτικούς βρόχους καθώς η αρχική τιμή για έναν επιλύτη μπορεί να είναι το αποτέλεσμα από έναν άλλο και αντιστρόφως. Επιπλέον, η ύπαρξη ανακυκλώσεων δυσκολεύει ακόμα περισσότερο τη συνολική σύγκλιση.

Τα modules CROSS-EX, STRIPPER, CONDENSE, RDRUM, COOLER, SCRUBBER, εξαιτίας των Design Specs τα οποία ορίζονται και της ανακύκλωσης, πρέπει να επιλυθούν ταυτόχρονα σε έναν μεγάλο επαναληπτικό βρόχο από το Aspen το οποίο δημιουργεί μια σειρά από ένθετους βρόχους (η σειρά εκτέλεσης φαίνεται στο **Control Panel**) οι οποίοι αυξάνουν τον υπολογιστικό χρόνο. Για να συγκλίνει αυτή η επαναληπτική διαδικασία, αρχικά «τρέξαμε» την προσομοίωση χωρίς να είναι όλα τα Design Specs σε λειτουργία, με το ρεύμα REFLUX να μην συνδέεται με τον STRIPPER και ορίστηκε το ρεύμα LEAN-HOT ως ρεύμα αποκοπής (*tear stream*), δηλαδή ένα ρεύμα για το οποίο το Aspen κάνει μια αρχική εκτίμηση της σύστασης. Έτσι, πάρθηκαν αρχικές τιμές για τα ρεύματα REFLUX και LEAN-HOT και έγινε **Reconcile** αυτών των δύο, δηλαδή τα αποτελέσματα των ρευμάτων αυτών έγιναν «είσοδοι» για τις επόμενες προσομοιώσεις. Στη συνέχεια, «κλείσαμε» το ρεύμα της αναρροής στον STRIPPER και το ορίσαμε ως ρεύμα αποκοπής. Έτσι, προέκυψε η σειρά εκτέλεσης του κάθε module και συνεπώς όλης της προσομοίωσης. Τέλος ενεργοποιήσαμε όλα τα Design Specs για να πάρουμε τα επιθυμητά αποτελέσματα.

Όπως αναφέρθηκε στην αρχή, για να μειωθεί ο υπολογιστικός χρόνος και να εξασφαλισθεί η σύγκλιση, η προσομοίωση είναι *open loop* όσον αφορά το ρεύμα εισόδου στον πύργο απορρόφησης το οποίο στην πραγματικότητα είναι το ρεύμα εξόδου από τον πύργο απογύμνωσης. Στη συγκεκριμένη προσομοίωση έχουν δημιουργηθεί δύο ρεύματα, ένα ρεύμα εισόδου στον πύργο απορρόφησης το LEAN-IN1 και ένα ρεύμα εξόδου από τη στήλη απογύμνωσης, το LEAN-IN2 τα οποία ουσιαστικά είναι το ίδιο ρεύμα. Για να επιτευχθεί αυτό, ρυθμίζουμε το έργο του αναβραστήρα έτσι ώστε η σύσταση και οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του ρεύματος LEAN-IN2 να ταυτίζονται με αυτές του LEAN-IN1.

Τα Design Specs τα οποία χρησιμοποιούνται στη συγκεκριμένη προσομοίωση είναι:

1. **CAPTURE:** Ρυθμίζεται η ποσότητα του CO₂ η οποία απορροφάται από το ρεύμα του απαερίου καύσης. Συγκεκριμένα, ορίζεται η τιμή του λόγου της παροχής του CO₂ στο αέριο εξόδου από τον ABSORBER προς την παροχή του CO₂ στην είσοδο του ABSORBER. Η παράμετρος που μεταβάλλεται για να επιτευχθεί η συγκεκριμένη τιμή είναι η παροχή του διαλύτη στην κορυφή της στήλης.
2. **LOADING:** Μεταβάλλεται το έργο του αναβραστήρα έτσι ώστε η σύσταση του ρεύματος LEAN-IN2 να ταυτίζεται με αυτή του ρεύματος LEAN-IN1. Αυτό επιτυγχάνεται με το να ταυτίζουμε τον λόγο ανθράκωσης του ρεύματος LEAN-IN2 με αυτόν του LEAN-IN1.
3. **BALANCE:** Είναι απαραίτητο να διατηρείται το ισοζύγιο νερού στη διεργασία για να εξασφαλίζεται η σύγκλιση. Για αυτό το λόγο ρυθμίζεται η παροχή του ρεύματος WASH το οποίο επιτελεί δύο ρόλους. Επαναφέρει όση αμίνη έχει παρασυρθεί από την κορυφή του ASBORBER πίσω στη διεργασία και συμπληρώνει όσο νερό χάνεται με τους εξερχόμενους ατμούς στα ρεύματα CO2-3 και VENTGAS.

5.7 Προσομοιώσεις με το μοντέλο ισορροπίας

5.7.1 Λειτουργικά χαρακτηριστικά επιμέρους διεργασιών

Στις προσομοιώσεις με το μοντέλο ισορροπίας, οι στήλες απορρόφησης και απογύμνωσης μοντελοποιούνται ως μία σειρά από βαθμίδες οι οποίες βρίσκονται σε ισορροπία.

Ο ABSORBER μοντελοποιείται με αντιδράσεις που διέπονται από πεπερασμένους ρυθμούς (αναφέρονται στην ενότητα 5.5) και έτσι είναι απαραίτητο στους υπολογισμούς να ορίζεται από το χρήστη το holdup σε κάθε βαθμίδα στη φόρμα **Blocks|ABSORBER (το όνομα που έχει δοθεί στη στήλη)|Reactions|Specifications**. Για να δοθεί τιμή στο holdup χρησιμοποιήθηκε η επιλογή **Pack Sizing** του Radfrac, η οποία συμπεριλαμβάνει στο γενικό υπολογισμό της στήλης, υπολογισμούς διαστασιολόγησης (πχ υπολογισμός διαμέτρου στήλης) και υδροδυναμικής. Σε αυτό το πακέτο υπολογισμών γίνεται και ο υπολογισμός για το holdup σε κάθε βαθμίδα. Οι μονάδες του holdup είναι ιδιαίτερα σημαντικό να οριστούν σωστά γιατί ορίζουν και τις μονάδες του προεκθετικού παράγοντα των αντιδράσεων. Στη συγκεκριμένη εργασία το holdup ορίζεται σε μονάδες m³.

Στον STRIPPER, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν, θεωρούμε ότι όλες οι αντιδράσεις είναι πολύ γρήγορες και φτάνουν σε συνθήκες ισορροπίας, οπότε δεν χρειάζεται να οριστεί το holdup για να γίνουν οι υπολογισμοί. Στον STRIPPER δεν χρειάζεται να ορίσουμε ξανά αντιδράσεις όπως κάναμε στον ABSORBER, καθώς έχουμε ορίσει ήδη το **Chemistry ID**.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά με βάση τα οποία προσομοιώνεται ο εξοπλισμός στη διεργασία με το μοντέλο ισορροπίας:

Πίνακας 5-20: Χαρακτηριστικά προσομοίωσης της κάθε επιμέρους διεργασίας

ABSORBER	Πίεση λειτουργίας	1 atm
	Πληρωτικό υλικό	IMTP NORTON 25mm
	HETP	1.88
	Κλασματική προσέγγιση στην πλημμύριση	0.7
	Μέθοδος υπολογισμού holdup	Stichlmair
STRIPPER	Πίεση λειτουργίας	1.7 atm
	Πληρωτικό υλικό	IMTP NORTON 25mm
	HETP	1.5
	Κλασματική προσέγγιση στην πλημμύριση	0.7
	Μέθοδος υπολογισμού holdup	Stichlmair
SCRUBBER	Τύπος αναβραστήρα	Kettle
	Πίεση λειτουργίας	1 atm
	Αριθμός βαθμίδων	2
PUMP-1	Θερμοκρασία νερού	20 °C
	Απόδοση αντλίας	0.7
	Απόδοση οδηγού	0.96
BLOWER	Πίεση κατάθλιψης	3.5 atm (ίση με την πίεση κορεσμού του διαλύματος στη θερμοκρασία εισόδου στη στήλη απογύμνωσης)
	Ισεντροπική απόδοση	0.85
	Μηχανική απόδοση	0.95
CROSS-EX	Πίεση κατάθλιψης	1.13
	ΔT_{min}	10

COOLER	Θερμοκρασία εξόδου	40 °C
	Πίεση λειτουργίας	1 atm
CONDENSE	Θερμοκρασία εξόδου	40 °C
	Πίεση λειτουργίας	1.7 atm
RDRUM	Θερμοκρασία λειτουργίας	40 °C
	Πίεση λειτουργίας	1.7 atm

5.7.2 Αποτελέσματα αναλύσεων ευαισθησίας

Οι αναλύσεις ευαισθησίας πραγματοποιήθηκαν μεταβάλλοντας τις παραμέτρους:

- Λόγος ανθράκωσης ρεύματος εισόδου διαλύτη στη στήλη απορρόφησης
- Αριθμός βαθμίδων στήλης απορρόφησης
- Αριθμός βαθμίδων στήλης απογύμνωσης
- Ποσοστό δέσμησης διοξειδίου του άνθρακα

Σκοπός για τον οποίο πραγματοποιήθηκαν οι συγκεκριμένες αναλύσεις ήταν για να εξεταστεί η επίδραση των συγκεκριμένων μεγεθών πάνω σε λειτουργικές παραμέτρους οι οποίες σχετίζονται άμεσα με το κόστος της διεργασίας. Κύρια παράμετρος ενδιαφέροντος είναι η κατανάλωση ενέργειας στη στήλη απογύμνωσης η οποία αποτελεί ένα πολύ σημαντικό κόστος στη διεργασία και βασικό λόγο για τον οποίο δεν εφαρμόζεται αυτή τη στιγμή ευρέως. Επιπλέον, μας ενδιαφέρει και η επίδραση στην αναρροή στη στήλη απορρόφησης η οποία επηρεάζει τη συνολική ανακυκλοφορία στη μονάδα και άρα το πάγιο και λειτουργικό κόστος της.

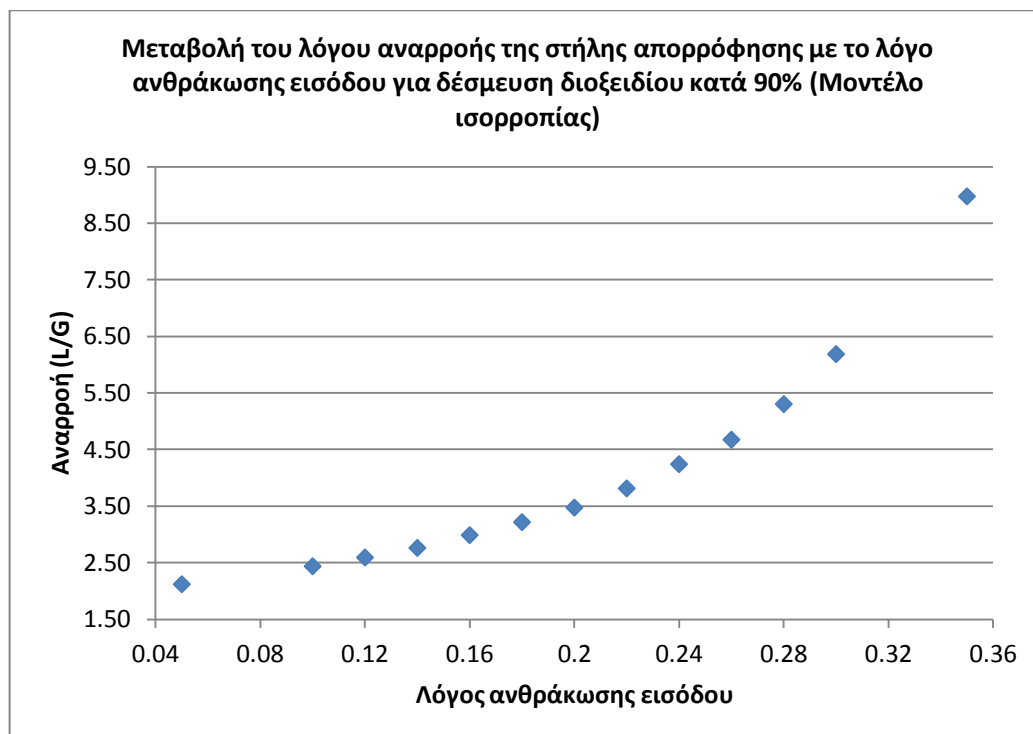
Μεταβολή λόγου ανθράκωσης ρεύματος εισόδου στη στήλη απορρόφησης

Στον πίνακα 5-21 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που πάρθηκαν από τις προσομοιώσεις με τη χρήση του μοντέλου ισορροπίας, μεταβάλλοντας τον λόγο ανθράκωσης του ρεύματος εισόδου διαλύτη στη στήλη απορρόφησης. Ως **λόγος ανθράκωσης εισόδου** παρακάτω θα αναφέρεται ο λόγος ανθράκωσης του ρεύματος εισόδου διαλύματος αμίνης στον ABSORBER (LEAN-IN1) και ως **λόγος ανθράκωσης εξόδου**, ο λόγος ανθράκωσης του ρεύματος εξόδου αμίνης από αυτόν (RICH-A1). Επιπλέον, το έργο του αναβραστήρα σε μονάδες kJ/kg_{CO2} αναφέρεται σε kg CO₂ που δεσμεύονται, τα οποία για 90% δέσμηση είναι 103573 kg/hr.

Πίνακας 5-21: Αποτελέσματα μεταβολής του λόγου ανθράκωσης εισόδου

Μοντέλο ισορροπίας-ABSORBER 8 βαθμίδες-STIPPER 7 βαθμίδες-90% δέσμηση CO ₂				
Λόγος ανθράκωσης εισόδου	Λόγος αναρροής (L/G)	Λόγος ανθράκωσης εξόδου	Έργο αναβραστήρα (MW)	Έργο αναβραστήρα (kJ/kg _{CO2})
0.05	2.12	0.481	693	24072
0.1	2.43	0.481	328	11409
0.12	2.59	0.481	259	8987
0.14	2.76	0.481	213	7404
0.16	2.98	0.481	178	6201
0.18	3.21	0.480	154	5346
0.2	3.47	0.480	139	4823
0.22	3.81	0.479	129	4475
0.24	4.24	0.478	125	4351
0.26	4.67	0.477	124	4305

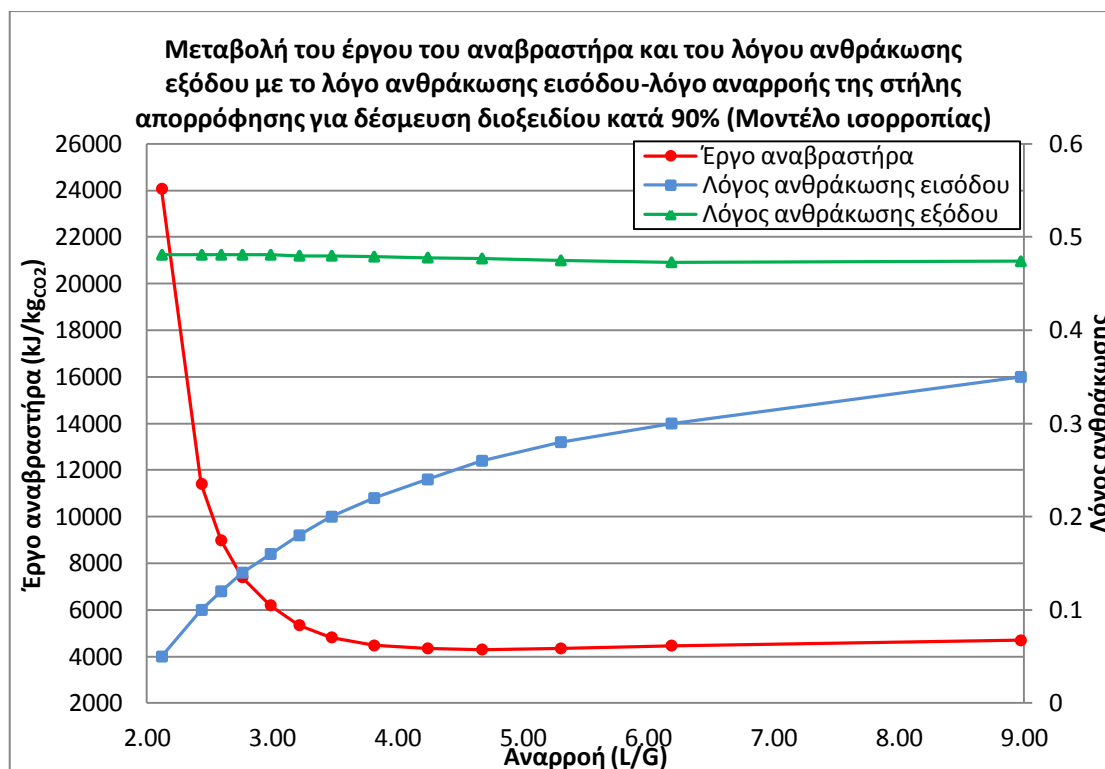
0.28	5.30	0.475	125	4349
0.3	6.18	0.473	129	4471
0.35	8.97	0.474	135	4694



Διάγραμμα 5-3: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με το λόγο ανθράκωσης εισόδου

Η απαιτούμενη ροή αμίνης αυξάνεται με την αύξηση του λόγου ανθράκωσης του ρεύματος εισόδου στη στήλη απορρόφησης, καθώς όσο περισσότερο ανθρακωμένο είναι το διάλυμα τόσο μειώνεται και η δυνατότητα του να δεσμεύει CO₂. Έτσι, αυξάνεται ο λόγος αναρροής της στήλης. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, μετά από ένα σημείο η αύξηση του απαιτούμενου λόγου αναρροής είναι πιο απότομη για να επιτευχθεί το απαιτούμενο ποσοστό δέσμευσης.

Ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον διάγραμμα παρατηρείται αν σχεδιάσουμε την εξάρτηση του έργου του αναβραστήρα με τον λόγο ανθράκωσης εισόδου και συνεπώς με το λόγο αναρροής.



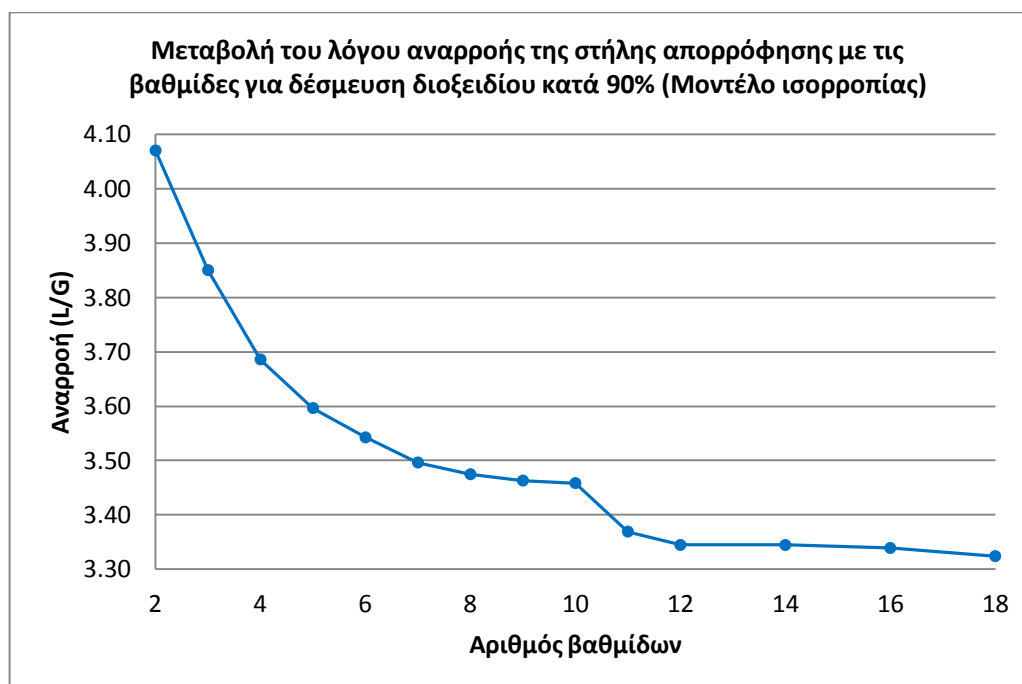
Διάγραμμα 5-4: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με το λόγο ανθράκωσης εισόδου – λόγο αναρροής της στήλης απορρόφησης

Το έργο του αναβραστήρα είναι πολύ υψηλό σε μικρούς λόγους ανθράκωσης εισόδου. Μικρές τιμές λόγων ανθράκωσης εισόδου σημαίνει μικρές συγκεντρώσεις CO₂, επομένως μικρή μερική πίεση διοξειδίου στην ατμώδη φάση. Για την επίτευξη τόσο μικρών λόγων ανθράκωσης εισόδου χρειάζεται υψηλή κατανάλωση ενέργειας στον αναβραστήρα. Αύξηση του λόγου ανθράκωσης εισόδου, όμως πάνω από ένα σημείο συνεπάγεται υψηλή ανακυκλοφορία στη διεργασία με αποτέλεσμα να απαιτούνται μεγάλες ποσότητες αισθητής θερμότητας. Έτσι, παρουσιάζεται ένα σημείο στην καμπύλη μεταβολής του έργου του αναβραστήρα όπου βρίσκεται η ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας, ενώ στη συνέχεια η καμπύλη αλλάζει κλίση και στρέφεται προς τα πάνω. Το φαινόμενο αυτό υποδεικνύει ότι μπορεί να βρεθεί ο βέλτιστος λόγος ανθράκωσης ο οποίος ελαχιστοποιεί την ενεργειακή κατανάλωση και δυνητικά το κόστος δέσμευσης ανά τόνο διοξειδίου.

Μεταβολή βαθμίδων στήλης απορρόφησης

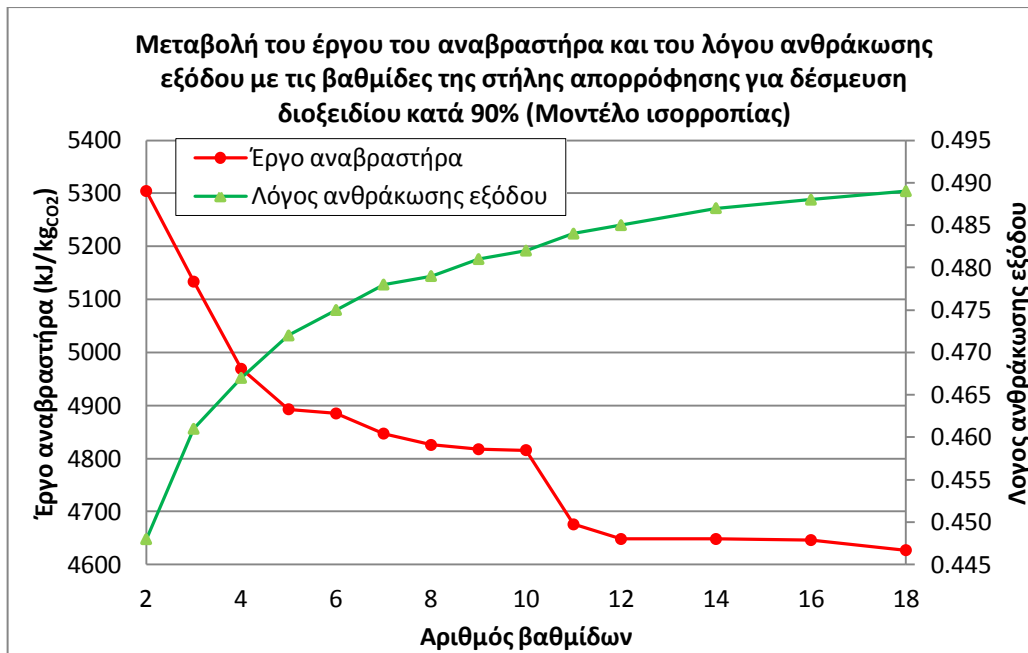
Πίνακας 5-22: Αποτελέσματα μεταβολής των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης

Μοντέλο ισορροπίας- Λόγος ανθράκωσης εισόδου= 0.2- STIPPER 7 βαθμίδες- 90% δέσμευση CO ₂				
Βαθμίδες	Λόγος αναρροής (L/G)	Λόγος ανθράκωσης εξόδου	Έργο αναβραστήρα (MW)	Έργο αναβραστήρα (kJ/kg _{CO2})
2	4.07	0.448	153	5304
3	3.85	0.461	148	5133
4	3.69	0.467	143	4969
5	3.60	0.472	141	4893
6	3.54	0.475	141	4885
7	3.50	0.478	139	4847
8	3.47	0.479	139	4826
9	3.46	0.481	139	4817
10	3.46	0.482	139	4816
11	3.37	0.484	135	4676
12	3.34	0.485	134	4648
14	3.34	0.487	134	4648
16	3.34	0.488	134	4646
18	3.32	0.489	133	4627



Διάγραμμα 5-5: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης

Η αύξηση των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της απαιτούμενης παροχής διαλύτη, καθώς με την αύξηση του ύψους του πύργου δίνεται περισσότερος χρόνος στις δύο φάσεις να αλληλεπιδράσουν και άρα επιτυγχάνεται καλύτερος διαχωρισμός.



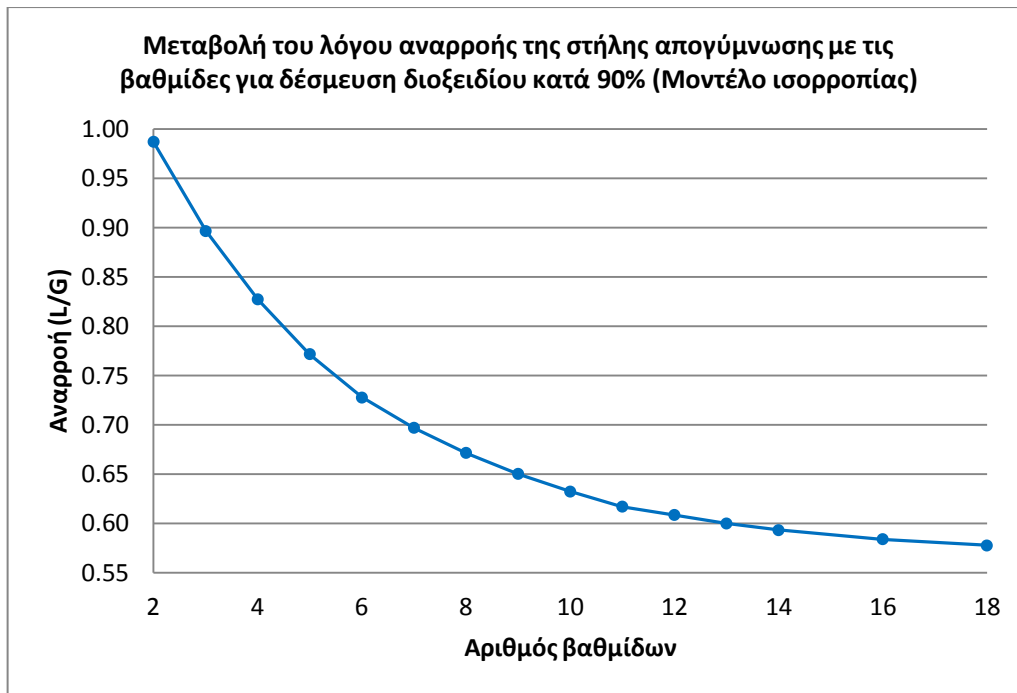
Διάγραμμα 5-6: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης

Η αύξηση του αριθμού των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται το έργο του αναβραστήρα στη στήλη απογύμνωσης. Αυτό συμβαίνει για δύο κυρίως λόγους. Η μείωση του λόγου αναρροής για τη δέσμευση της ίδιας ποσότητας διοξειδίου έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται ο λόγος ανθράκωσης του ρεύματος εξόδου με αποτέλεσμα να δαπανάται μικρότερη ποσότητα ενέργειας για την απαανθράκωση του διαλύματος καθώς μειώνεται η ενέργεια που καταναλώνεται για την ατμοποίηση του νερού. Επιπλέον, μικρότερη αναρροή σημαίνει μικρότερη ανακυκλοφορία υγρού σε όλη τη διεργασία και συνεπώς και στον αναβραστήρα με αποτέλεσμα μειωμένη απαίτηση αισθητής θερμότητας.

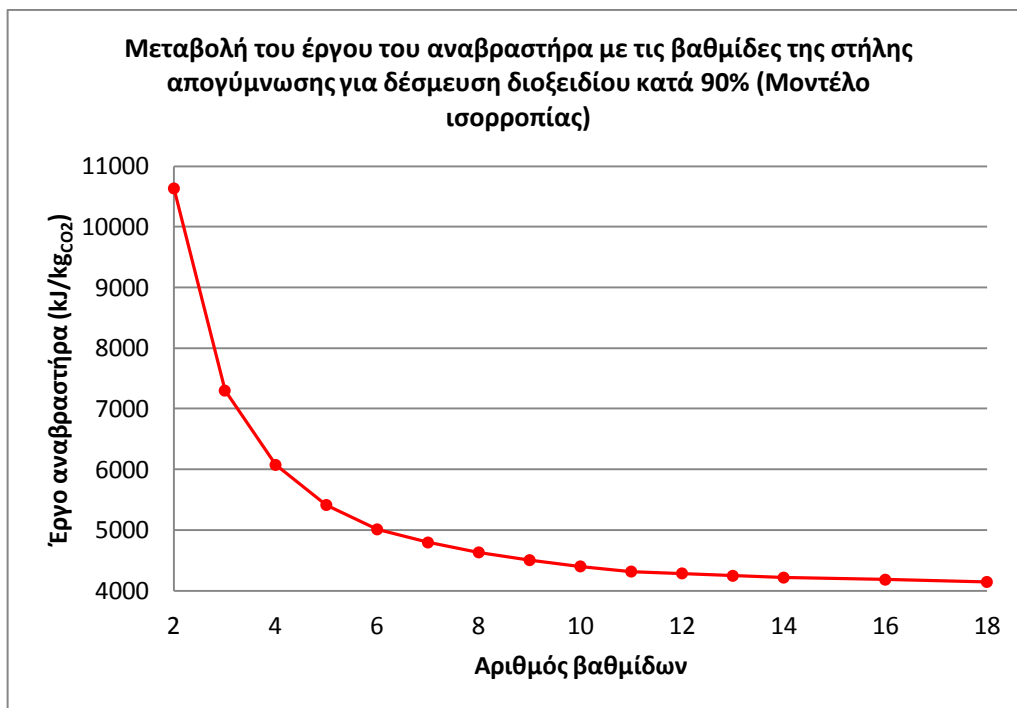
Μεταβολή βαθμίδων στήλης απογύμνωσης

Πίνακας 5-23: Αποτελέσματα μεταβολής των βαθμίδων στήλης απογύμνωσης

Μοντέλο ισορροπίας-Λόγος ανθράκωσης εισόδου= 0.2-ABSORBER 8 βαθμίδες- 90% δέσμευση CO ₂			
Βαθμίδες	Λόγος αναρροής (L/G)	Έργο αναβραστήρα (MW)	Έργο αναβραστήρα (kJ/kgCO ₂)
2	0.99	306	10632
3	0.90	210	7299
4	0.83	175	6073
5	0.77	156	5412
6	0.73	144	5010
7	0.70	138	4794
8	0.67	133	4631
9	0.65	130	4503
10	0.63	127	4400
11	0.62	124	4315
12	0.61	123	4285
13	0.60	122	4245
14	0.59	121	4215
16	0.58	120	4181
18	0.58	119	4143



Διάγραμμα 5-7: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απογύμνωσης με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απογύμνωσης



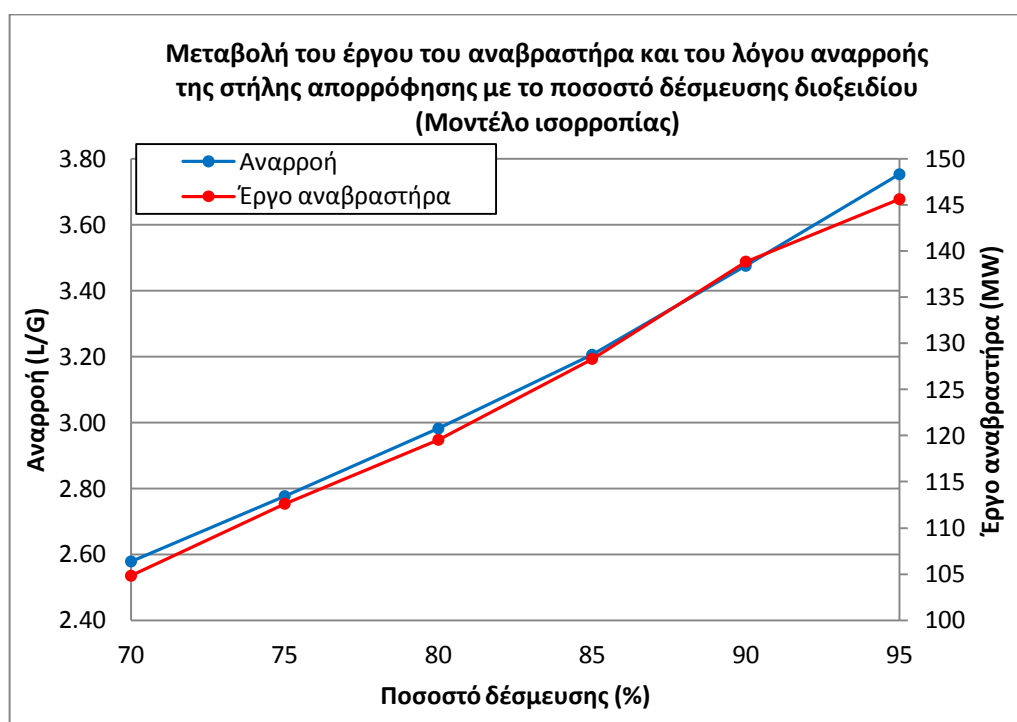
Διάγραμμα 5-8: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα με τις βαθμίδες της στήλης απογύμνωσης

Με την αύξηση των βαθμίδων της στήλης απογύμνωσης μειώνεται η αναρροή της η οποία δεν αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο για την κοστολόγηση της διεργασίας. Όμως, ταυτόχρονα μειώνεται και η απαιτούμενη ενέργεια στον αναβραστήρα της στήλης, η οποία είναι κρίσιμη παράμετρος για την κοστολόγηση της μονάδας, καθώς περισσότερες βαθμίδες διευκολύνουν τον διαχωρισμό.

Μεταβολή ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης

Πίνακας 5-24: Αποτελέσματα μεταβολής του ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης

Ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου	Λόγος αναρροής στήλης απορρόφησης (L/G)	Έργο αναβραστήρα (MW)
70	2.58	105
75	2.78	113
80	2.98	120
85	3.20	128
90	3.47	139
95	3.75	146



Διάγραμμα 5-9: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης και του έργου του αναβραστήρα με το ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης

Ως ένα κομμάτι των αναλύσεων ευαισθησίας πραγματοποιήθηκε και η μεταβολή του ποσοστού δέσμευσης του διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης για να εξεταστεί η επίδραση της συγκεκριμένης προδιαγραφής σχεδιασμού στις λειτουργικές παραμέτρους. Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα, η μεταβολή του λόγου αναρροής και του έργου του αναβραστήρα είναι σχεδόν γραμμική μέχρι ποσοστό δέσμευσης 85%, όπου η κλίση αρχίζει και αυξάνεται.

5.8 Προσομοιώσεις με το μοντέλο ρυθμού

5.8.1 Λειτουργικά χαρακτηριστικά επιμέρους διεργασιών

Στις προσομοιώσεις με το μοντέλο ρυθμού, οι στήλες απορρόφησης και απογύμνωσης μοντελοποιούνται ως μία σειρά από πραγματικές βαθμίδες οι οποίες δεν βρίσκονται σε ισορροπία. Για τη μοντελοποίηση χρησιμοποιούμε τη λειτουργία RateSep του Radfrac στο Aspen για την οποία έγινε εκτενής αναφορά στην ενότητα 4.5

Ο ABSORBER μοντελοποιείται πάλι με αντιδράσεις που διέπονται από πεπερασμένους ρυθμούς (αναφέρονται στην ενότητα 5.5), ενώ το holdup υπολογίζεται από το Aspen. Πρέπει να σημειωθεί ότι μία τιμή για το holdup πρέπει να οριστεί υποχρεωτικά διότι χρησιμοποιείται σαν αρχική τιμή στους υπολογισμούς και ορίζει τις μονάδες του προεκθετικού παράγοντα των αντιδράσεων.

Στον STRIPPER, όπως και προηγουμένως, μοντελοποιούνται όλες τις αντιδράσεις ως αντιδράσεις ισορροπίας ενώ το RateSep χρησιμοποιείται κανονικά και σε αυτόν.

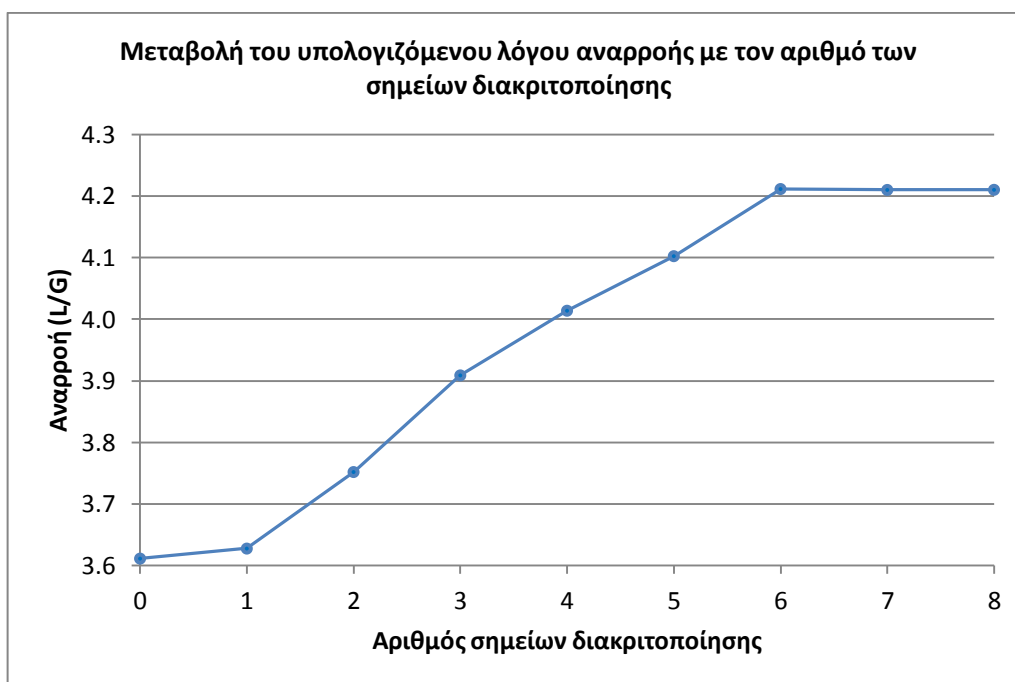
Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των επιμέρους διεργασιών είναι ίδια με την προηγούμενη περίπτωση με μικρές διαφορές στη στήλη απορρόφησης και απογύμνωσης λόγω του διαφορετικού μοντέλου που χρησιμοποιείται και τα οποία θα αναφερθούν παρακάτω.

5.8.2 Διακριτοποίηση του υγρού φιλμ

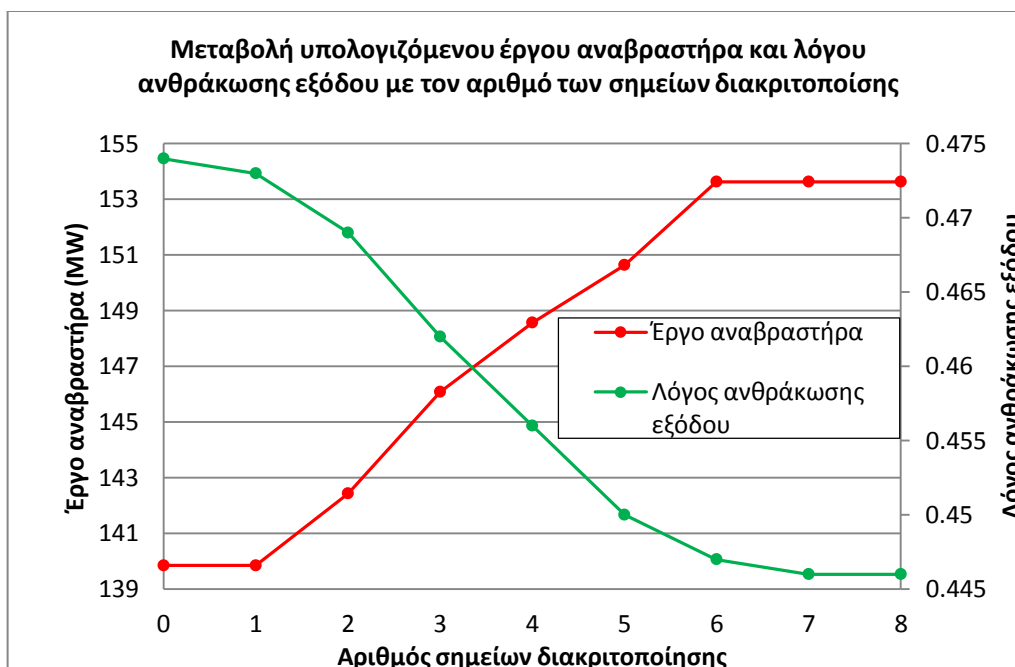
Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 4.5, το Aspen RateSep παρέχει διάφορες μεθόδους για τον υπολογισμό της αντίστασης στη μεταφορά μάζας στα ατμώδη και υγρά φιλμ. Όσον αφορά το μοντέλο ροής, η επιλογή που γίνεται είναι *Mixed*. Αν οι αντιδράσεις είναι γρήγορες και το φιλμ δεν διακριτοποιηθεί, το RateSep δεν υπολογίζει με ακρίβεια τους ρυθμούς. Για το σύστημα της MEA, καθώς προκύπτουν ταχύτατες αντιδράσεις στο υγρό φιλμ, γίνεται η επιλογή *Discrxn*. Για το ατμώδες φιλμ γίνεται η επιλογή *Film*, καθώς δεν προκύπτουν αντιδράσεις αλλά απαιτείται ο υπολογισμός της αντίστασης στη μεταφορά μάζας. Η διακριτοποίηση του φιλμ στο σύστημα που εξετάζουμε είναι ιδιαίτερα σημαντική για την ακριβή μοντελοποίηση του. Τόσο ο αριθμός των σημείων διακριτοποίησης, αλλά και η απόσταση μεταξύ τους είναι σημαντικές παράμετροι για να υπολογιστεί ένας αντιπροσωπευτικός ρυθμός αντίδρασης μέσα στο φιλμ.

Καθώς προκύπτουν ταχύτατες αντιδράσεις, είναι απαραίτητο να υπάρχουν περισσότερα σημεία διακριτοποίησης κοντά στη διεπιφάνεια. Ο αριθμός των σημείων διακριτοποίησης πρέπει να βελτιστοποιηθεί έτσι ώστε να εξασφαλίζεται σταθερότητα στη λύση και υπολογιστική ταχύτητα. Πάνω από ένα συγκεκριμένο αριθμό η λύση δεν αλλάζει με την προσθήκη επιπλέον σημείων, κάτι που δείχνει ότι το προφίλ συγκέντρωσης είναι πλέον σταθερό. Έτσι, προσθέτοντας και άλλα σημεία διακριτοποίησης το μόνο που θα καταφέρναμε είναι να αυξήσουμε τον υπολογιστικό χρόνο, ενώ η λύση δεν θα μεταβαλλόταν. Για να καθοριστεί ο αριθμός των απαιτούμενων σημείων, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις όπου όλες οι παράμετροι του συστήματος παρέμεναν σταθερές και μεταβάλλονταν μόνο τα σημεία διακριτοποίησης. Μεταβάλλοντας τον αριθμό των σημείων παρατηρήθηκε η μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης, του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου για δέσμευση διοξειδίου κατά 90%. Επιπλέον, κρατώντας σταθερή την παροχή του διαλύτη που υπολογίζεται για δέσμευση διοξειδίου κατά 90% αρχικά και αυξάνοντας τα σημεία διακριτοποίησης στη

συνέχεια, παρατηρήθηκε η αύξηση του ποσού του διοξειδίου στο αέριο εξόδο από τη στήλη απορρόφησης κάτι που έδειξε ότι η παροχή διαλύτη που υπολογίζεται αρχικά δεν επαρκεί για τον απαιτούμενο διαχωρισμό.



Διάγραμμα 5-10: Μεταβολή του υπολογιζόμενου λόγου αναρροής με τον αριθμό των σημείων διακριτοποίησης

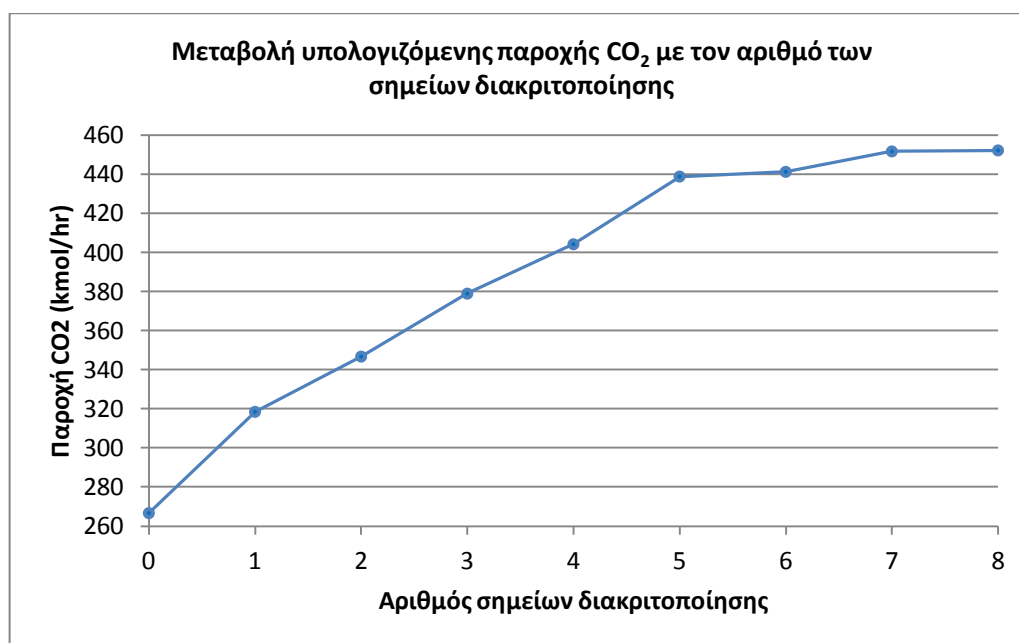


Διάγραμμα 5-11: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με τον αριθμό των σημείων διακριτοποίησης

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, η λύση μεταβάλλεται μέχρι τα 6 σημεία διακριτοποίησης και στη συνέχεια σταθεροποιείται. Για παράδειγμα, ο λόγος αναρροής αυξάνεται μέχρι τα 6 σημεία, διότι όταν ο αριθμός των σημείων διακριτοποίησης

είναι μικρός, το Aspen υπολογίζει υψηλούς ρυθμούς αντίδρασης εξαιτίας της λάθος πρόβλεψης του προφίλ συγκέντρωσης. Πάνω από τα 6 σημεία η λύση είναι σταθερή.

Αντίστοιχα αποτελέσματα παίρνουμε και στη δεύτερη περίπτωση όπου κρατώντας σταθερή την παροχή διαλύτη, παρατηρείται αύξηση της παροχής του διοξειδίου στο αέριο ρεύμα εξόδου από τη στήλη απορρόφησης.



Διάγραμμα 5-12: Μεταβολή της υπολογιζόμενης παροχής CO₂ για σταθερή αναρροή στο ρεύμα αερίου εξόδου από τη στήλη απορρόφησης με τον αριθμό των σημείων διακριτοποίησης

Στις προσομοιώσεις μας αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθούν 8 σημεία διακριτοποίησης για να εξασφαλιστεί η σταθερότητα της λύσης σε οποιαδήποτε περίπτωση. Τα σημεία διακριτοποίησης που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

Πίνακας 5-25: Σημεία διακριτοποίησης που χρησιμοποιήθηκαν

Σημείο	Απόσταση από τη διεπιφάνεια
1	0.001
2	0.005
3	0.01
4	0.015
5	0.028
6	0.03
7	0.1
8	0.2

Τα σημεία διακριτοποίησης που αναφέρονται χρησιμοποιήθηκαν μόνο στη στήλη απορρόφησης. Στη στήλη απογύμνωσης η λύση δε μεταβάλλεται με αύξηση των σημείων διακριτοποίησης, καθώς δεν υπάρχουν αντιδράσεις με πεπερασμένο ρυθμό στο υγρό φιλμ. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των στηλών και οι χρησιμοποιούμενες σχέσεις:

Πίνακας 5-26: Χαρακτηριστικά προσομοίωσης της κάθε επιμέρους διεργασίας

ABSORBER	Πίεση λειτουργίας	1 atm
	Πληρωτικό υλικό	IMTP NORTON 25mm
	HETP	1.88
	Κλασματική προσέγγιση στην πλημμύριση	0.7
	Μέθοδος υπολογισμού holdup	Stichlmair et al. (1989)
	Υπολογισμός συντελεστών μεταφοράς μάζας	Onda et al.(1968)
	Υπολογισμός συντελεστών μεταφοράς θερμότητας	Chilton-Colburn
	Μέθοδος υπολογισμού διεπιφάνειας	Onda et al.(1968)
STRIPPER	Πίεση λειτουργίας	1.7 atm
	Πληρωτικό υλικό	IMTP NORTON 25mm
	HETP	1.5
	Κλασματική προσέγγιση στην πλημμύριση	0.7
	Υπολογισμός συντελεστών μεταφοράς μάζας	Onda et al.(1968)
	Υπολογισμός συντελεστών μεταφοράς θερμότητας	Chilton-Colburn
	Μέθοδος υπολογισμού διεπιφάνειας	Onda et al.(1968)

5.8.3 Αποτελέσματα αναλύσεων ευαισθησίας

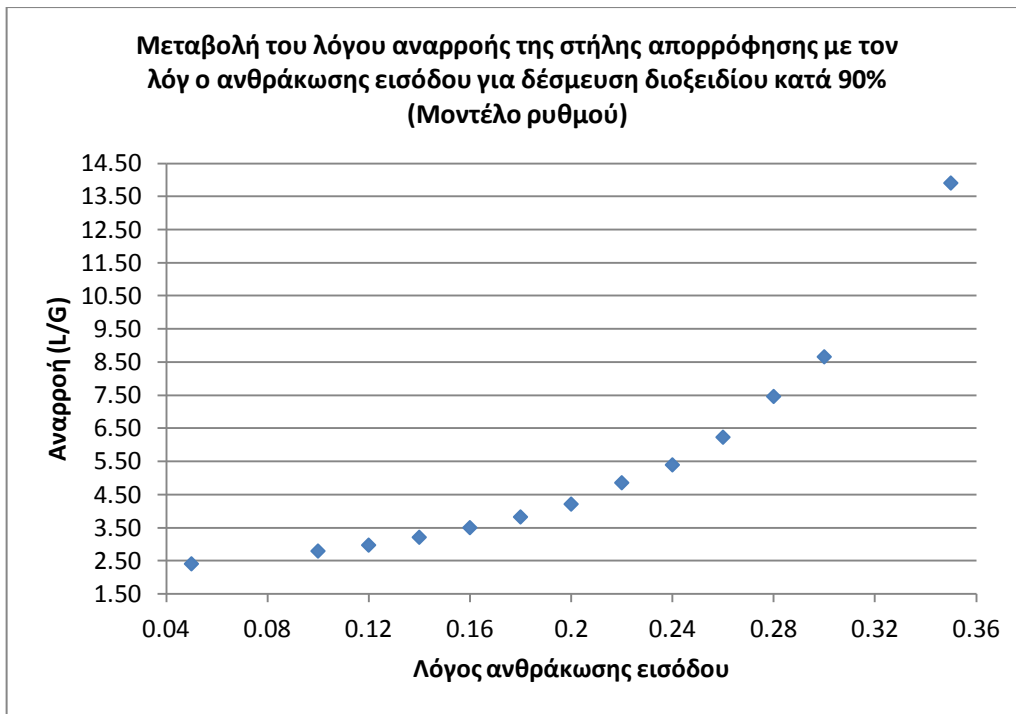
Οι αναλύσεις ευαισθησίας πραγματοποιήθηκαν μεταβάλλοντας τις παραμέτρους:

- Λόγος ανθράκωσης ρεύματος εισόδου διαλύτη στη στήλη απορρόφησης
- Αριθμός βαθμίδων στήλης απορρόφησης
- Αριθμός βαθμίδων στήλης απογύμνωσης
- Πίεση λειτουργίας της στήλης απορρόφησης
- Ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα

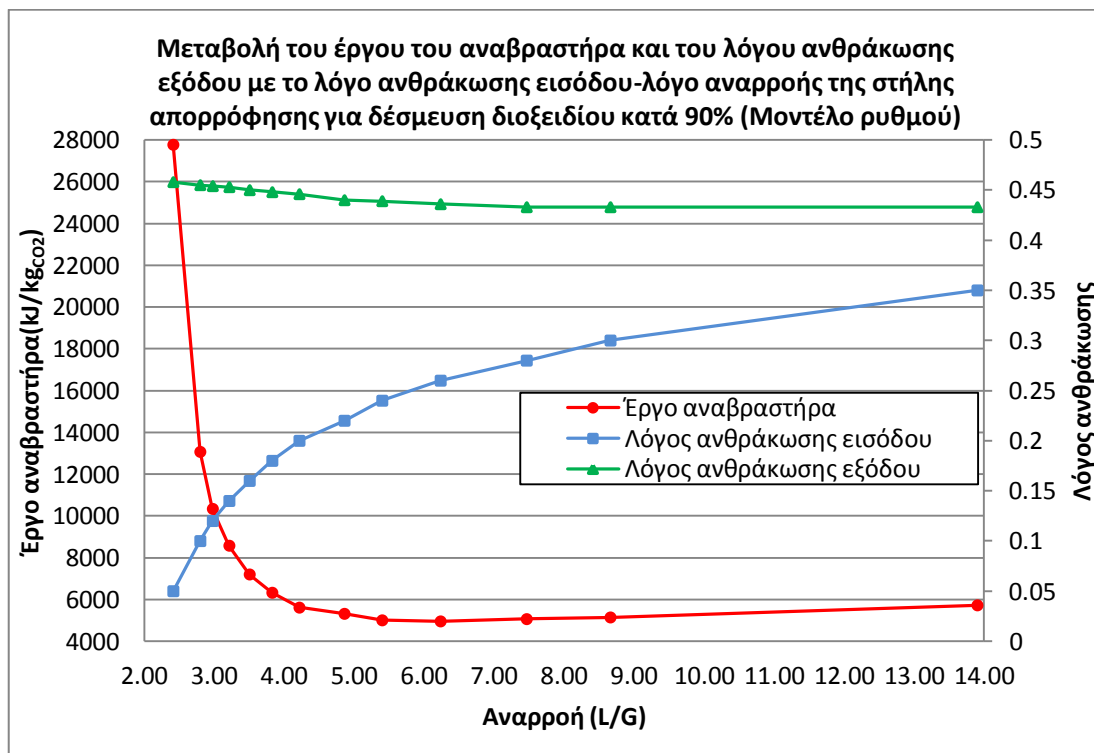
Μεταβολή λόγου ανθράκωσης ρεύματος εισόδου στη στήλη απορρόφησης

Πίνακας 5-27: Αποτελέσματα μεταβολής του λόγου ανθράκωσης εισόδου

Μοντέλο ρυθμού-ABSORBER 8 βαθμίδες-STIPPER 7 βαθμίδες-90% δέσμευση CO ₂				
Λόγος ανθράκωσης εισόδου	Λόγος αναρροής (L/G)	Λόγος ανθράκωσης εξόδου	Έργο αναβραστήρα (MW)	Έργο αναβραστήρα (kJ/kg _{CO2})
0.05	2.41	0.458	799	27772
0.1	2.80	0.455	376	13070
0.12	2.97	0.454	297	10339
0.14	3.21	0.453	247	8578
0.16	3.50	0.450	207	7201
0.18	3.82	0.448	182	6327
0.2	4.21	0.446	162	5614
0.22	4.86	0.440	153	5317
0.24	5.40	0.439	144	5006
0.26	6.23	0.436	143	4955
0.28	7.46	0.433	146	5063
0.3	8.66	0.433	148	5144
0.35	13.90	0.433	165	5723



Διάγραμμα 5-13: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με το λόγο ανθράκωσης εισόδου



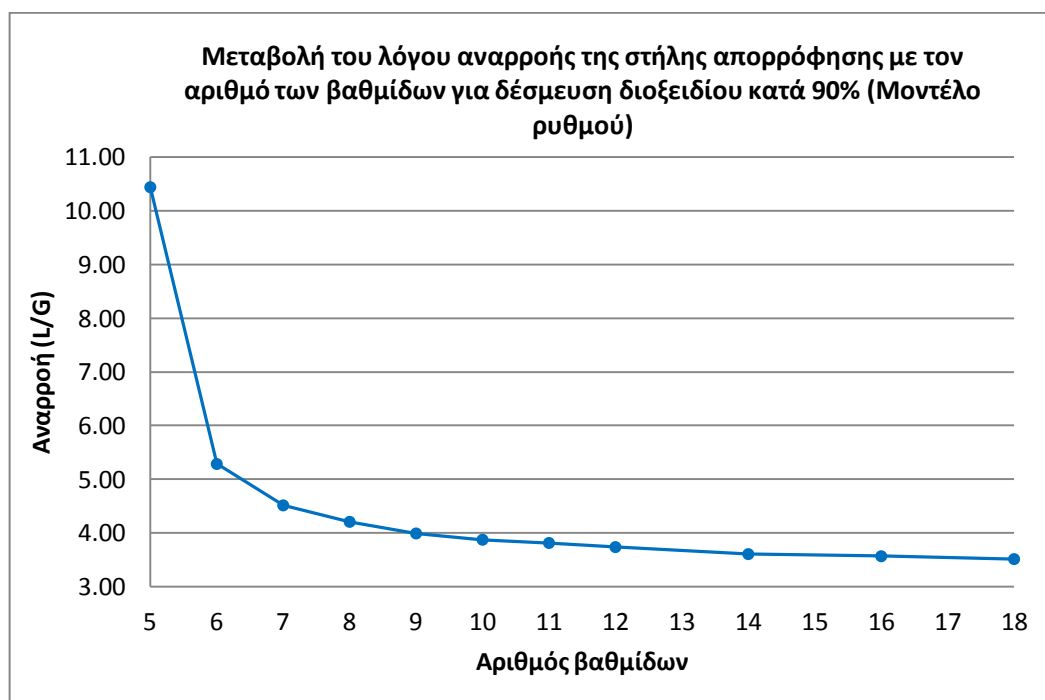
Διάγραμμα 5-14: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με το λόγο ανθράκωσης εισόδου – λόγο αναρροής της στήλης απορρόφησης

Από τα διαγράμματα 5-13, 5-14 παρατηρούμε ότι και με το μοντέλο ρυθμού η εξάρτηση του έργου του αναβραστήρα και του λόγου αναρροής με τη μεταβολή του λόγου ανθράκωσης εισόδου παρουσιάζουν την ίδια μορφή με το μοντέλο ισορροπίας. Όμως οι τιμές του λόγου αναρροής και του έργου του αναβραστήρα για ίδιες τιμές λόγου ανθράκωσης εισόδου είναι μεγαλύτερες από ότι προηγουμένως κάτι που ήταν αναμενόμενο διότι το μοντέλο ισορροπίας δίνει γενικώς πιο αισιόδοξες προβλέψεις.

Μεταβολή βαθμίδων στήλης απορρόφησης

Πίνακας 5-28: Αποτελέσματα μεταβολής των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης

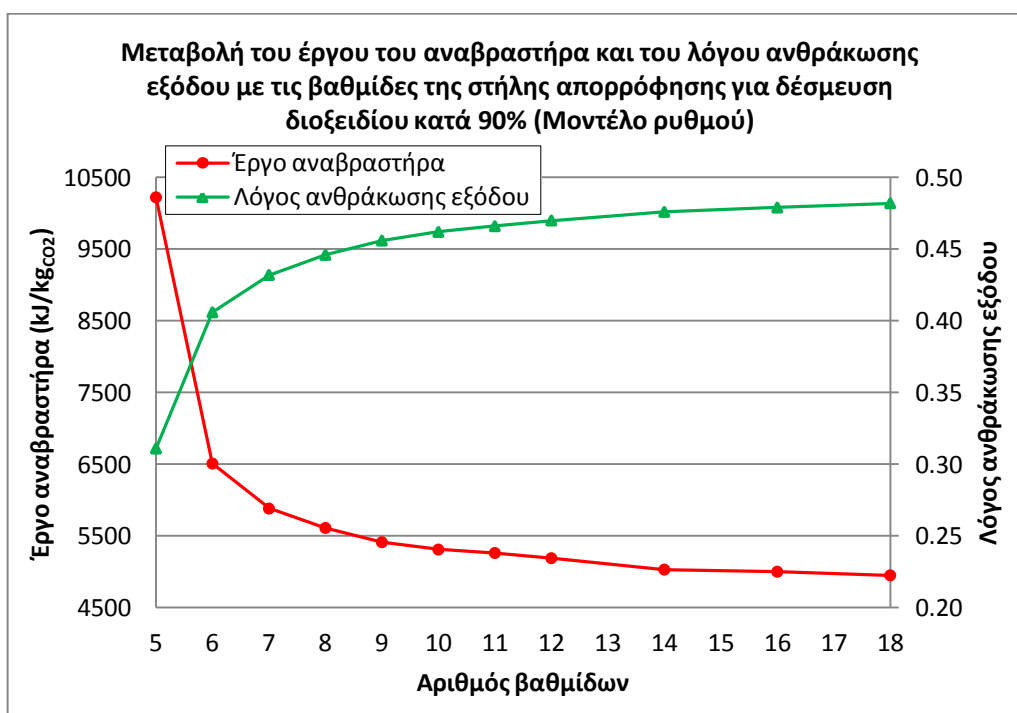
Μοντέλο ρυθμού- Λόγος ανθράκωσης εισόδου= 0.2- STIPPER 7 βαθμίδες- 90% δέσμευση CO ₂				
Βαθμίδες	Λόγος αναρροής (L/G)	Λόγος ανθράκωσης εξόδου	Έργο αναβραστήρα (MW)	Έργο αναβραστήρα (kJ/kg _{CO2})
2				
3				
4				
5	10.44	0.311	294	10223
6	5.29	0.406	187	6510
7	4.52	0.432	169	5883
8	4.21	0.446	162	5613
9	3.99	0.456	156	5414
10	3.88	0.462	153	5312
11	3.82	0.466	151	5264
12	3.74	0.470	149	5191
14	3.61	0.476	145	5032
16	3.57	0.479	144	5003
18	3.52	0.482	142	4952



Διάγραμμα 5-15: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απογύμνωσης με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απογύμνωσης

Αντίστοιχα με τα προηγούμενα διαγράμματα, η καμπύλη μεταβολής του λόγου αναρροής με τον αριθμό βαθμίδων της στήλης απορρόφησης παρουσιάζει ίδια μορφή με το μοντέλο ισορροπίας, αλλά οι τιμές του λόγου αναρροής είναι μεγαλύτερες. Εδώ πρέπει να σημειωθεί, ότι το μοντέλο ρυθμού παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα στη λύση από ότι το μοντέλο ισορροπίας στη στήλη απορρόφησης, κάτι που πιθανόν οφείλεται στον υπολογισμό και απευθείας ορισμό του holdup από το Aspen, καθώς δεν χρειάζεται να υπολογίζεται πρώτα και στη συνέχεια ο χρήστης να το ορίζει όπως συνέβαινε στο μοντέλο

ισορροπίας. Έτσι η καμπύλη που παίρνουμε είναι πιο ομαλή. Αυτό το πρόβλημα βεβαίως δεν αντιμετωπίζεται στη στήλη απογύμνωσης όπου οι αντιδράσεις βρίσκονται σε ισορροπία και δεν τίθεται θέμα υπολογισμού του holdup για τον υπολογισμό ρυθμού αντίδρασης σε κανένα από τα δύο μοντέλα (equilibrium και rate-based). Στις βαθμίδες από 4 μέχρι 2, το Aspen δεν μπορούσε να βρει λύση καθώς οι λόγοι αναρροής που προέκυπταν ήταν πολύ μεγάλοι και για να γίνει ο υπολογισμός έπρεπε να αλλάξουν πολύ οι αρχικές συνθήκες. Το γεγονός αυτό όμως δεν αποτελεί πρόβλημα για το μετέπειτα βήμα της διαστασιολόγησης και κοστολόγησης, καθώς όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, ύψος πύργου στα όρια των βαθμίδων 2-4 δεν βρίσκεται στο πιθανό εύρος σχεδιασμού, διότι προκύπτουν πολύ μεγάλοι λόγοι αναρροής και όπως θα φανεί και παρακάτω μεγάλες ενεργειακές καταναλώσεις.



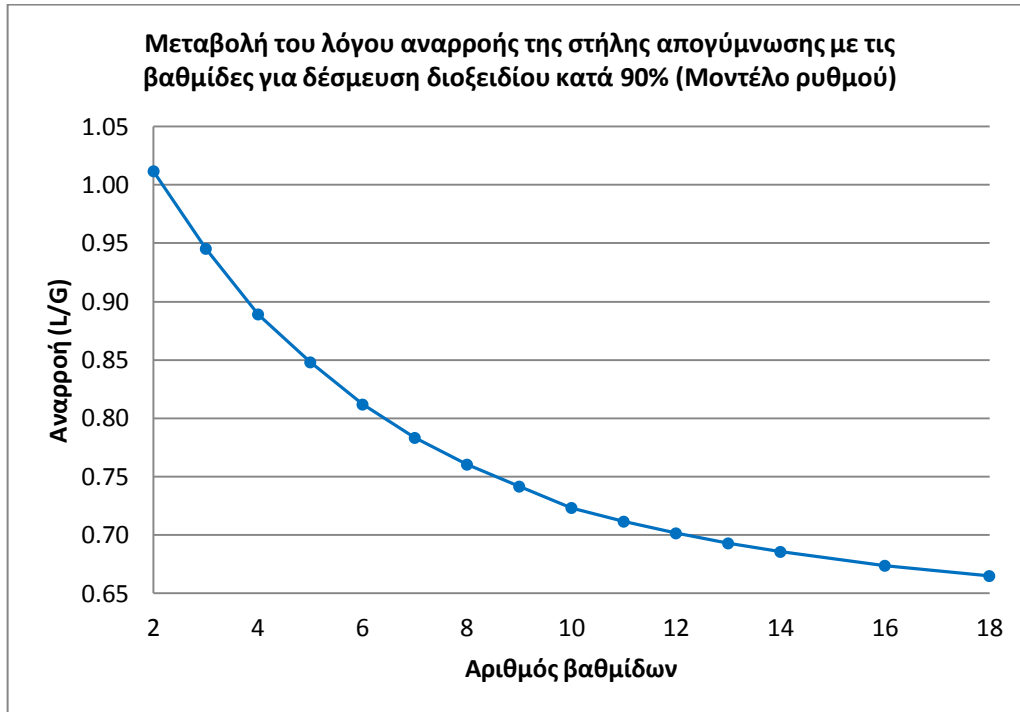
Διάγραμμα 5-16: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης

Μεταβολή βαθμίδων στήλης απογύμνωσης

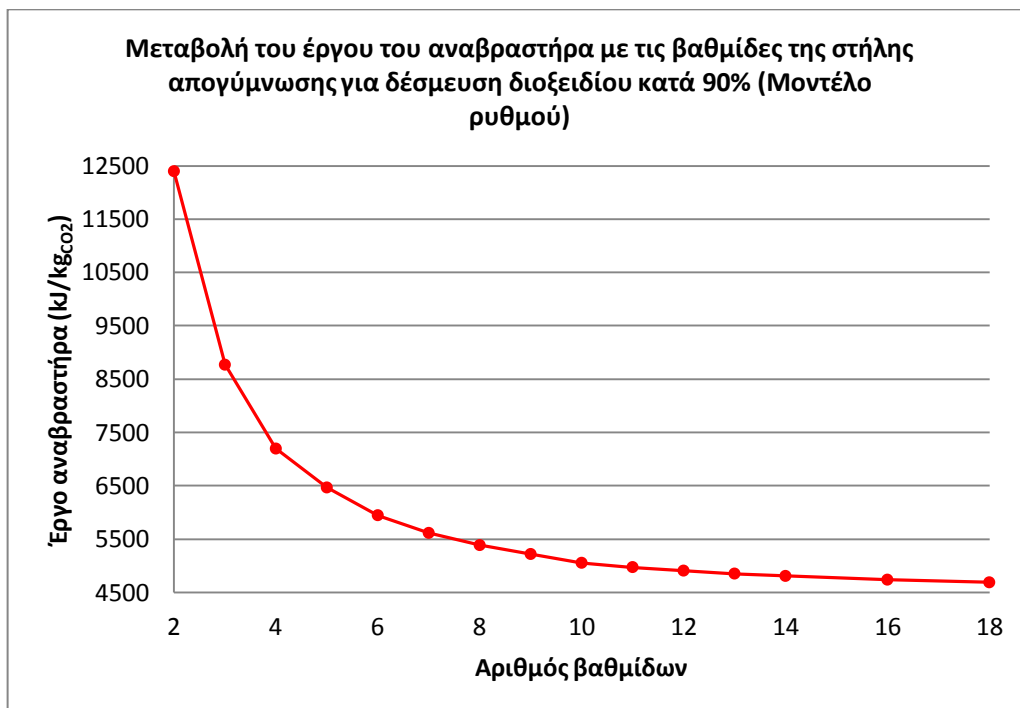
Πίνακας 5-29: Αποτελέσματα μεταβολής των βαθμίδων στήλης απογύμνωσης

Μοντέλο ρυθμού-Λόγος ανθράκωσης εισόδου= 0.2-ABSORBER 8 βαθμίδες- 90% δέσμευση CO ₂			
Βαθμίδες	Λόγος αναρροής (L/G)	Έργο αναβραστήρα (MW)	Έργο αναβραστήρα (kJ/kgCO ₂)
2	1.01	357	12396
3	0.95	252	8767
4	0.89	207	7194
5	0.85	186	6465
6	0.81	171	5945
7	0.78	161	5613
8	0.76	155	5384
9	0.74	150	5217
10	0.72	145	5053
11	0.71	143	4972
12	0.70	141	4906

13	0.69	140	4850
14	0.69	138	4806
16	0.67	136	4736
18	0.58	119	4143



Διάγραμμα 5-17: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απογύμνωσης με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απογύμνωσης



Διάγραμμα 5-18: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα με τις βαθμίδες της στήλης απογύμνωσης

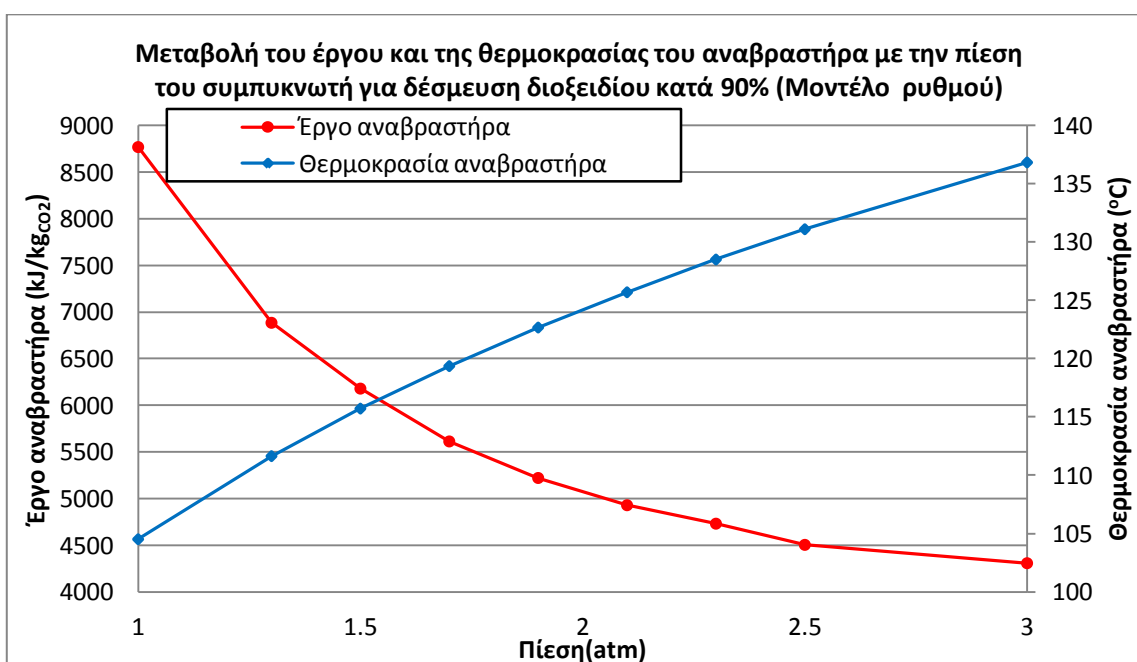
Πίεση λειτουργίας της στήλης απογύμνωσης

Η πίεση λειτουργίας της στήλης απογύμνωσης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη λειτουργία και την απόδοση όλης της μονάδας. Η αύξηση της πίεσης στη στήλη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του θερμοκρασιακού της προφίλ. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία η διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμώδη φάση αυξάνεται περισσότερο από ότι των υπολοίπων συστατικών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι συνθήκες να είναι πιο ευνοϊκές για μεταφορά μάζας διοξειδίου στην ατμώδη φάση από ότι για το νερό και τη ΜΕΑ και έτσι διευκολύνεται ο διαχωρισμός. Συνεπώς, είναι προτιμότερο να λειτουργεί η στήλη απογύμνωσης σε πιέσεις υψηλότερες από την ατμοσφαιρική. Παρόλα αυτά οι συνθήκες λειτουργίας περιορίζονται από το γεγονός ότι η υποβάθμιση της ΜΕΑ επιταχύνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και έτσι συστήνεται η θερμοκρασία του αναβραστήρα της στήλης να μην ξεπερνά τους 125 °C.

Πίνακας 5-30: Αποτελέσματα μεταβολής της πίεσης της στήλης απογύμνωσης

Μοντέλο ρυθμού- ABSORBER 8 βαθμίδες-STIPPER 7 βαθμίδες-90% δέσμευση CO₂-Λόγος ανθράκωσης εισόδου= 0.2

Πίεση συμπυκνωτή (atm)	Θερμοκρασία αναβραστήρα (°C)	Έργο αναβραστήρα (MW)	Έργο αναβραστήρα (kJ/kg _{CO2})
1	105	252	8770
1.3	112	198	6886
1.5	116	178	6180
1.7	119	162	5613
1.9	123	150	5222
2.1	126	142	4929
2.3	129	136	4732
2.5	131	130	4504
3	137	124	4307

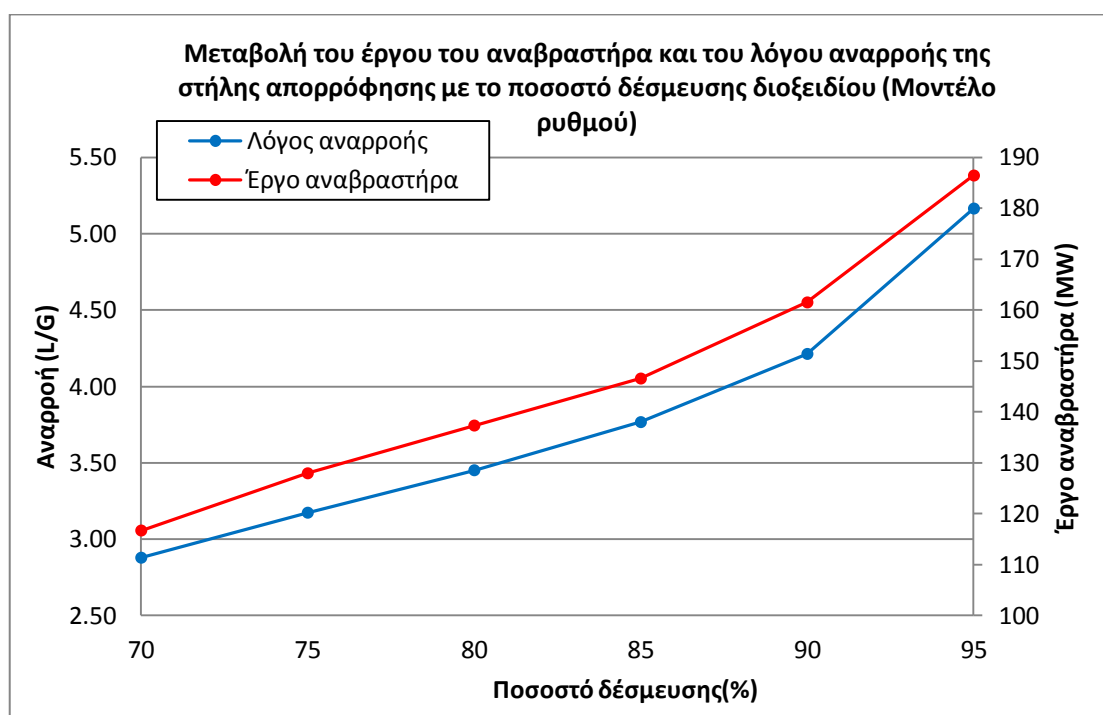


Διάγραμμα 5-19: Μεταβολή του έργου και της θερμοκρασίας του αναβραστήρα με την πίεση της στήλης απογύμνωσης

Μεταβολή ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης

Πίνακας 5-31: Αποτελέσματα μεταβολής του ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης

Ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου	Λόγος αναρροής στήλης απορρόφησης (L/G)	Έργο αναβραστήρα (MW)
70	2.88	117
75	3.17	128
80	3.45	137
85	3.77	147
90	4.21	162
95	5.16	186



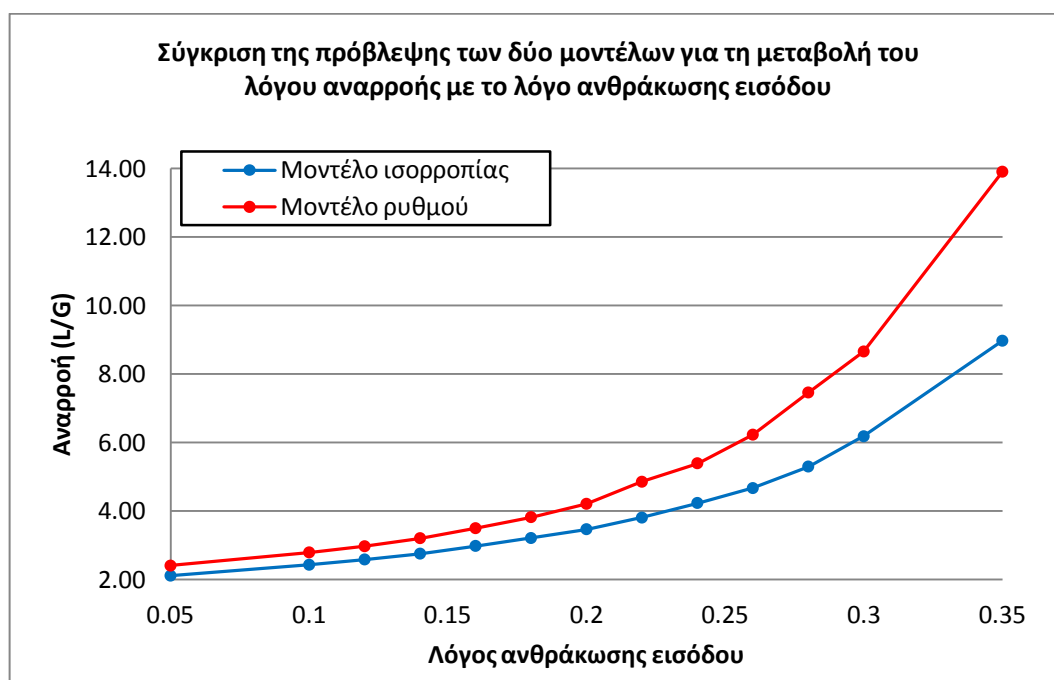
Διάγραμμα 5-20: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης και του έργου του αναβραστήρα με το ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης

5.9 Σύγκριση αποτελεσμάτων των δύο μοντέλων

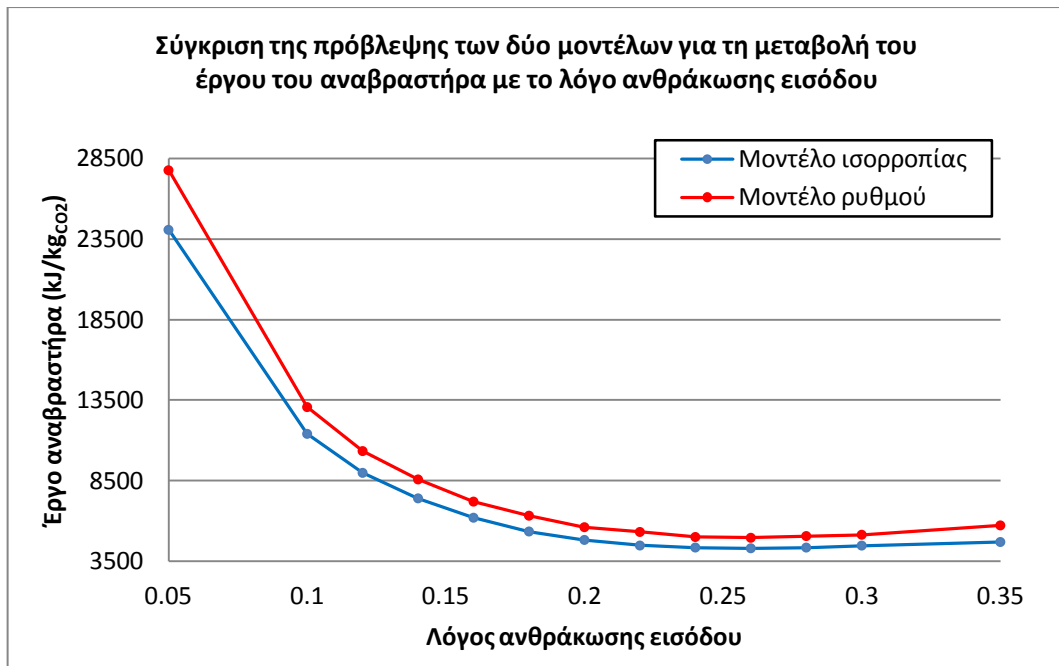
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η απόκλιση στα υπολογιζόμενα μεγέθη που παρουσιάστηκαν προηγουμένως μεταξύ του μοντέλου ισορροπίας και του μοντέλου ρυθμού. Η ποσοστιαία απόκλιση υπολογίζεται ως η διαφορά της τιμής του κάθε μεγέθους που προκύπτει από το μοντέλο ισορροπίας με την τιμή προκύπτει από το μοντέλο ρυθμού προς την τιμή του μοντέλου ισορροπίας.

Πίνακας 5-32: Ποσοστιαία απόκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου ισορροπίας και του μοντέλου ρυθμού με τη μεταβολή του λόγου ανθράκωσης εισόδου

Λόγος ανθράκωσης εισόδου	Ποσοστιαία απόκλιση	
	Λόγος αναρροής (L/G)	Έργο αναβραστήρα (kJ/kg _{CO2})
0.05	13.8%	15.4%
0.1	14.8%	14.6%
0.12	14.9%	15.0%
0.14	16.4%	15.8%
0.16	17.3%	16.1%
0.18	19.0%	18.3%
0.2	21.3%	16.4%
0.22	27.5%	18.8%
0.24	27.3%	15.0%
0.26	33.4%	15.1%
0.28	40.8%	16.4%
0.3	40.0%	15.0%
0.35	55.0%	21.9%



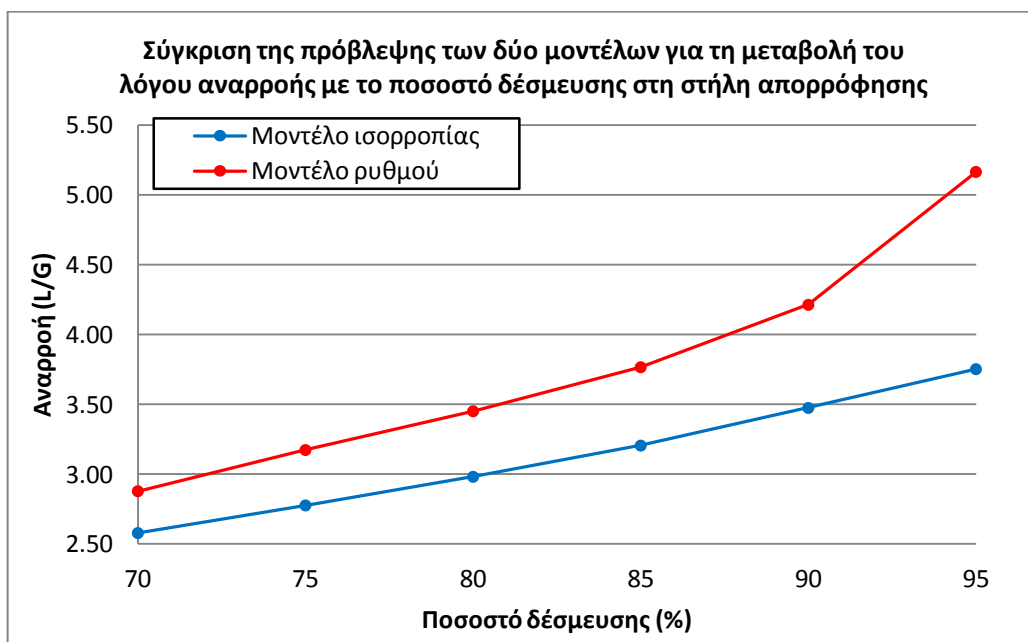
Διάγραμμα 5-21: Απόκλιση της πρόβλεψης των δύο μοντέλων για την μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με το λόγο ανθράκωσης εισόδου



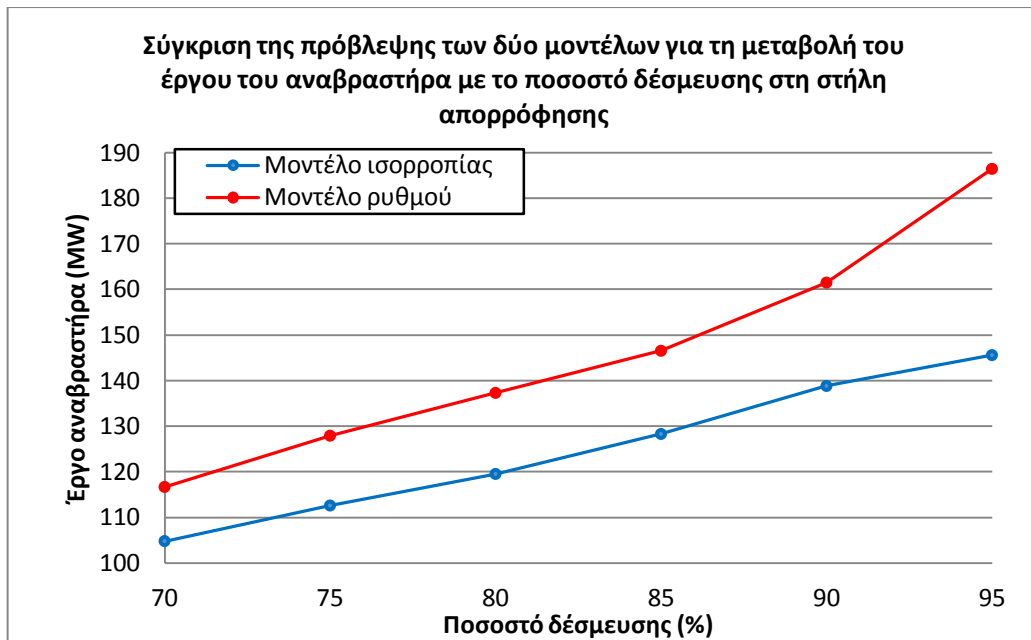
Διάγραμμα 5-22: Απόκλιση της πρόβλεψης των δύο μοντέλων για τη μεταβολή του έργου του αναβραστήρα με το λόγο ανθράκωσης εισόδου

Πίνακας 5-33: Ποσοστιαία απόκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου ισορροπίας και του μοντέλου ρυθμού με τη μεταβολή του ποσοστού δέσμευσης CO₂ στη στήλη απορρόφησης

Ποσοστό δέσμευσης	Ποσοστιαία απόκλιση	
	Λόγος αναρροής (L/G)	Έργο αναβραστήρα (MW)
70	11.6%	11.3%
75	14.3%	13.6%
80	15.7%	14.9%
85	17.5%	14.2%
90	21.2%	16.3%
95	37.6%	28.0%



Διάγραμμα 5-23: Απόκλιση της πρόβλεψης των δύο μοντέλων για την μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με το ποσοστό δέσμευσης CO₂



Διάγραμμα 5-24: Απόκλιση της πρόβλεψης των δύο μοντέλων για τη μεταβολή του έργου του αναβραστήρα με το ποσοστό δέσμευσης CO₂

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα σύγκρισης των δύο μοντέλων, το μοντέλο ρυθμού προβλέπει γενικώς μεγαλύτερους λόγους αναρροής και έργο αναβραστήρα για τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας. Αυτό οφείλεται στη βασική διαφορά των δύο μοντέλων, δηλαδή την υπόθεση ισορροπίας φάσεων από το μοντέλο ισορροπίας και την υπόθεση θερμοδυναμικής ισορροπίας μόνο στη διεπιφάνεια των φάσεων από το μοντέλο ρυθμού. Έτσι, το μοντέλο ισορροπίας δίνει πιο αισιόδοξες προβλέψεις, δηλαδή μικρότερους λόγους αναρροής και συνεπώς και μικρότερο έργο αναβραστήρα για τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας, καθώς η θερμοδυναμική ισορροπία εκφράζει το μέγιστο διαχωρισμό στις εκάστοτε συνθήκες χωρίς να λαμβάνει υπόψη αν τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά επιτρέπουν στο σύστημα να φτάσει σε αυτό το σημείο. Από την άλλη πλευρά, το μοντέλο ρυθμού λαμβάνει υπόψη τα φαινόμενα μεταφοράς και υπολογίζει τους συντελεστές μεταφοράς μάζας και θερμότητας για να υπολογίσει τις συγκεντρώσεις σε κάθε φάση. Έτσι, αν οι συντελεστές μεταφοράς ήταν πολύ μεγάλοι και δεν υπήρχε ουσιαστική αντίσταση στη μεταφορά μάζας, η θερμοδυναμική ισορροπία θα ήταν μία καλή προσέγγιση, η οποία όμως δεν ισχύει στη δική μας περίπτωση.

5.9 Βιβλιογραφία

1. Αθανάσιος Βραχνός, “Απορρόφηση όξινων αερίων σε υδατικά διαλύματα αλκανολαμινών: Πειραματική διερεύνηση και θερμοδυναμική μοντελοποίηση”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2007
2. Stefano Freguia, “Modeling of CO₂ Removal from Flue Gases with Monoethanolamine”, The University of Texas at Austin, 2002
3. Austgen, D.M., “A model for vapor-liquid equilibria for acid gas-alkanolamine-H₂O systems, in Chemical Engineering.” 1989, University of Texas at Austin
4. Fang-Yuan Jou, Alan E. Mather, Frederick D. Otto, “The Solubility of CO₂ in a 30 Mass Percent Monoethanolamine Solution”, *Can. J. Chem. Eng.*, **73**, 140-147, 1995
5. Hikita, H., Asai, S., Ishikawa, H., Honda, M., “The Kinetics of Reactions of Carbon Dioxide with Monoethanolamine, Diethanolamine and Triethanolamine by a Rapid Mixing Method”, *Chem. Eng. J.*, **13**, 7-12, 1977
6. B.R Pinsent, L. Pearson, F.J.W. Roughton, “The Kinetics of Combination of Carbon Dioxide with Hydroxide Ions”, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1512-1520, 1956
7. Trimeric Corporation, “Integrating MEA regeneration with CO₂ compression and peaking to reduce CO₂ capture costs”, Report to U.S Department of Energy, 2005

Κεφάλαιο 6: Διαλύτης Μέθυλ-δισθαιθολαμίνη (MDEA)

6.1 Εισαγωγή

Η προσομοίωση της διεργασίας απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα από υδατικό διάλυμα MDEA πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του λογισμικού Aspen Plus έκδοση V7.2. Όλες οι προσομοιώσεις διεξήχθησαν σε μόνιμες συνθήκες (*steady state*) με σκοπό την παραγωγή αριθμητικών τιμών για μεταβλητές που αφορούν τη λειτουργία της μονάδας καθώς και την απόδοσή της με σκοπό την αξιολόγηση και βελτιστοποίησή τους.

Αρχικά έγινε έλεγχος των παραμέτρων για τον υπολογισμό όλων των απαραίτητων ιδιοτήτων για την εκτέλεση των προσομοιώσεων και στη συνέχεια αναπτύχθηκε το διάγραμμα ροής της διεργασίας με τη χρήση αναλυτικών μοντέλων για τον υπολογισμό των στηλών απορρόφησης και απογύμνωσης, αλλά και του επιμέρους εξοπλισμού που χρησιμοποιείται για τη μεταφορά των ρευστών, την ψύξη – θέρμανση κλπ.

Τα μοντέλα υπολογισμού ιδιοτήτων είναι ίδια με την περίπτωση της MEA οπότε δεν θα αναφερθούν ξανά.

6.2 Συστατικά του συστήματος

Τα συστατικά που αναφέρονται στον πίνακα 6-1 αποτελούν όλα τα χημικά είδη τα οποία εμφανίζονται στη διεργασία χημικής απορρόφησης με διαλύτη MDEA την οποία προσομοιώσαμε, ενώ αναγράφονται όλα με τη μορφή που εμφανίζονται στο Aspen Plus:

Πίνακας 6-1: Συστατικά που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση στο Aspen Plus

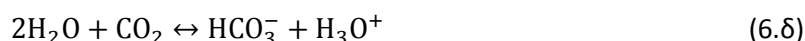
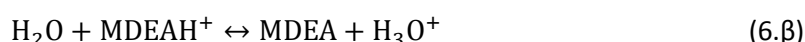
Component ID	Type	Component name	Formula
H2O	Conventional	WATER	H2O
H3O+	Conventional	H3O+	H3O+
OH-	Conventional	OH-	OH-
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
HCO3-	Conventional	HCO3-	HCO3-
CO3--	Conventional	CO3--	CO3-2
MDEA	Conventional	METHYL-DIETHANOLAMINE	C5H13NO2
MDEAH+	Conventional	MDEA+	C5H14NO2+
N2	Conventional	NITROGEN	N2
O2	Conventional	OXYGEN	O2

6.3 Χημική ισορροπία και Ισορροπία φάσεων

Για να ελεγχθεί η ορθότητα των αποτελεσμάτων ισορροπίας φάσεων που υπολογίζει το Aspen πρέπει αυτά να συγκριθούν με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας για το σύστημα MDEA-CO₂-H₂O για διαφορετικές συστάσεις.

6.3.1 Αντιδράσεις και σταθερές ισορροπίας αντιδράσεων

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, όταν το CO₂ απορροφάται από ένα υδατικό διάλυμα MDEA είναι οι ακόλουθες^[1]:



Οι θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων (6.α) – (6.δ) υπολογίζονται από τη μεταβολή ελεύθερης ενέργειας Gibbs στην κατάσταση αναφοράς. Για να γίνει ο υπολογισμός αυτός χρειάζεται να είναι γνωστές η ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού ιδανικού αερίου στους 25 °C (DGFORM), η ενθαλπία σχηματισμού ιδανικού αερίου στους 25 °C (DHFORM), και η θερμοχωρητικότητα ιδανικού αερίου (CPIG) για τους διαλύτες και η ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού σε άπειρη αραιώση στην υδατική φάση στους 25 °C (DGAQFM), η ενθαλπία σχηματισμού σε άπειρη αραιώση στην υδατική φάση στους 25 °C (DHAQFM) και η θερμοχωρητικότητα σε άπειρη αραιώση στην υδατική φάση (CPAQ0-1) για τους ηλεκτρολύτες και τα διαλυμένα αέρια. Οι παράμετροι DGAQFM, DHAQFM και CPAQ0-1 για την MDEA+ προσδιορίστηκαν από την Aspen^[2], ενώ οι παράμετροι που αναφέρθηκαν για τα υπόλοιπα συστατικά λαμβάνονται από την databank του Aspen. Στους πίνακες που ακολουθούν συνοψίζονται οι χρησιμοποιούμενες τιμές και παράμετροι για τον υπολογισμό των μεγεθών που αναφέρθηκαν:

Πίνακας 6-2: Χρησιμοποιούμενες τιμές ελεύθερης ενέργειας και ενθαλπίας σχηματισμού

	MDEA	H ₂ O	CO ₂	HCO ₃ ⁻
DGFORM (J/kmol)	-1.6900000E+8	-2.2876675E+8	-3.9464777E+8	
DHFORM(J/kmol)	-3.8000000E+8	-2.4199704E+8	-3.9376854E+8	
DGAQFM(J/kmol)			-3.8598000E+8	-5.8677000E+8
DHAQFM(J/kmol)			-4.1380000E+8	-6.9199000E+8

Πίνακας 6-3: Χρησιμοποιούμενες τιμές ελεύθερης ενέργειας και ενθαλπίας σχηματισμού

	MDEA+	H ₃ O ⁺	OH ⁻	CO ₃ ⁻
DGFORM (J/kmol)				
DHFORM(J/kmol)			-1.4351000E+8	
DGAQFM(J/kmol)	-2.6298749E+8	-2.3712900E+8	-1.5724400E+8	-5.2781000E+8
DHAQFM(J/kmol)	-5.2538326E+8	-2.8583000E+8	-2.2999400E+8	-6.7714000E+8

Πίνακας 6-4: Χρησιμοποιούμενες παράμετροι υπολογισμού θερμοχωρητικότητας ιδανικού αερίου

CPIG-1 (J/kmol·K)	C1	C2	C3	C4	C5	C6
MDEA (CPIGDP)	1.19190000E+5	3.34930000E+5	1585.500000	2.37200000E+5	734.7000000	300.0000000
H ₂ O	33738.11200	-7.017563400	0.0272961050	-1.6646536E-5	4.29761360E-9	-4.169608E-13
CO ₂	19795.19000	73.43647200	-0.0560193840	1.71533200E-5	0.0	0.0

Πίνακας 6-5: Χρησιμοποιούμενες παράμετροι υπολογισμού θερμοχωρητικότητας ιδανικού αερίου, συνέχεια

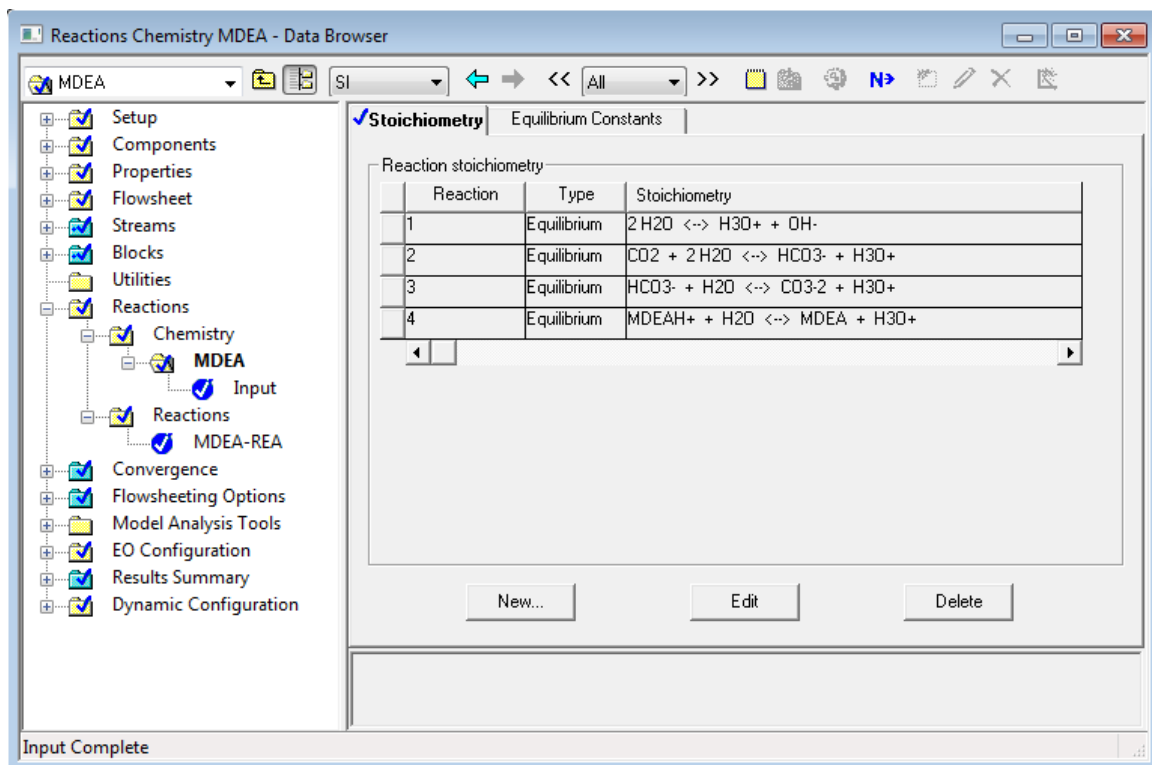
CPIG-1 (J/kmol·K)	C7	C8	C9	C10	C11
MDEA(CPIGDP)	1500.000000	-	-	-	-
H ₂ O	200.0000000	3000.000000	33256.00000	1.8978000E-20	9.284600000
CO ₂	300.0000000	1088.600000	29099.00000	0.7187600000	1.636800000

Πίνακας 6-6: Χρησιμοποιούμενες παράμετροι υπολογισμού θερμοχωρητικότητας σε άπειρη αραιώση στην υδατική φάση

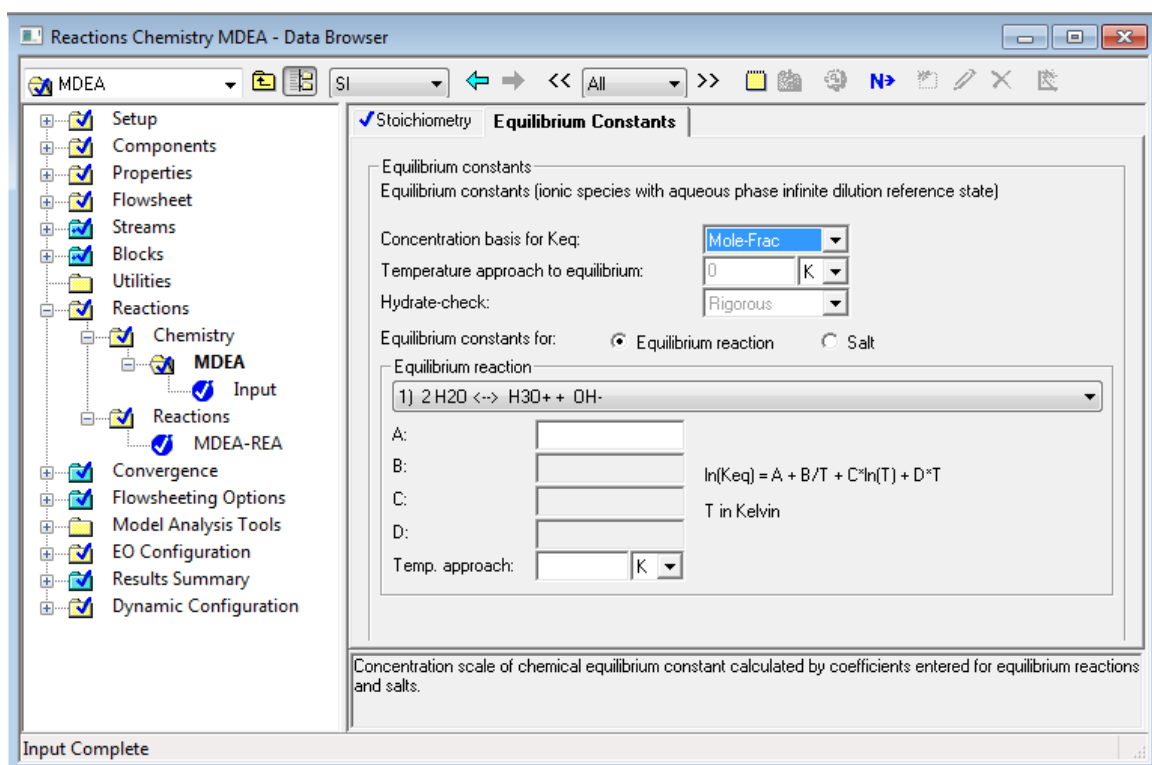
CPAQ0-1 (J/kmol·K)	C1	C2	C3	C4	C5	C6
MDEA ⁺	3.50355255E+5	0	0	0	0	0
HCO ₃ ⁻	-29260	0	-	-	-	-
CO ₃ ²⁻	-397100	0	-	-	-	-
CO ₂	0.0	443.5040000	0	0	0	0
H ₃ O ⁺	75291.00000	0	0	0	0	0
OH ⁻	-1.4850000E+5	0	0	0	0	0

Πίνακας 6-7: Χρησιμοποιούμενες παράμετροι υπολογισμού θερμοχωρητικότητας σε άπειρη αραιώση στην υδατική φάση, συνέχεια

CPAQ0-1 (J/kmol·K)	C7	C8
MDEA ⁺	0	1000.000000
HCO ₃ ⁻	-	-
CO ₃ ²⁻	-	-
CO ₂	0	2000.000000
H ₃ O ⁺	0	2000.000000
OH ⁻	0	2000.000000



Εικόνα 6-1: Εισαγωγή αντιδράσεων ισορροπίας οι οποίες περιλαμβάνουν ηλεκτρολύτες στο Aspen Plus



Εικόνα 6-2: Στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν ορίζουμε παραμέτρους πολωνύμου υπολογισμού σταθερών ισορροπίας αντίδρασης

6.3.2 Υπολογισμός ισορροπίας φάσεων

Σταθερά Henry

Το CO₂ θεωρείται το μόνο συστατικό Henry στο τριαδικό μείγμα καθώς είναι μη συμπυκνώσιμο αέριο, ενώ η χρήση μιας καλής τιμής για την σταθερά Henry είναι κρίσιμη παράμετρος για την παραγωγή ενός θερμοδυναμικού μοντέλου το οποίο θα προβλέπει με ακρίβεια την ισορροπία φάσεων. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της σταθεράς Henry λήφθηκαν από την Aspen^[2].

Πίνακας 6-8: Παράμετροι για τον υπολογισμό της σταθεράς Henry του CO₂

H _{CO2} (N/sqm)	A _{ij}	B _{ij}	C _{ij}	D _{ij}
CO ₂ (i) – MDEA(j)	19.85672	-1312.7	0	0
CO ₂ (i) – H ₂ O(j)	-145.3161340	765.8882280	32.24727040	-0.0739507133

$$\ln H_{CO_2} = A_{ij} + B_{ij}/T + C_{ij} \cdot \ln T + D_{ij} \cdot T, T (^{\circ}C)$$

Παράμετροι αλληλεπίδρασης του Electrolyte-NRTL

Για τη σωστή πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων είναι απαραίτητη η χρήση κατάλληλων παραμέτρων αλληλεπίδρασης του μοντέλου Electrolyte-NRTL, έτσι ώστε η καμπύλη της ισορροπίας να προσαρμόζεται ικανοποιητικά στα πειραματικά δεδομένα. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν αρχικά οι παράμετροι αλληλεπίδρασης της βιβλιοθήκης του Aspen Plus, ενώ στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι οι οποίες προέκυψαν από διαδικασία παλινδρόμησης που έγινε από την Aspen^[2].

Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-μορίου που χρησιμοποιήθηκαν συνοψίζονται στον πίνακα 6-9:

Πίνακας 6-9: Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου – μορίου του μοντέλου ElecNRTL

Σύστημα	A	B	C
H ₂ O – CO ₂	0	0	0.2
CO ₂ – H ₂ O	0	0	
MDEA – H ₂ O	-1.9464351	-151.2187	0.2
H ₂ O – MDEA	8.67094191	-1746.5062	

Στον πίνακα 6-10 παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου – ζεύγους ιόντων που χρησιμοποιήθηκαν. Οι υπόλοιπες παράμετροι αλληλεπίδρασης GMELCC -1 μορίου – ζεύγους ιόντων τίθενται ίσες με 8.0 και οι παράμετροι ζεύγους ιόντων – μορίου τίθενται ίσες με -4.0. Οι παράμετροι GMELCD-1 και GMELCE-1 τίθενται όλες ίσες με 0.

Πίνακας 6-10: Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου – ζεύγους ιόντων του μοντέλου ElecNRTL

	GMELCC-1	GMELCD-1	GMELCE-1
H ₂ O - (MDEAH ⁺ HCO ₃ ⁻)	1.581308870	0	0
(MDEAH ⁺ HCO ₃ ⁻) - H ₂ O	-1.992070580	0	0
H ₂ O - (MDEAH ⁺ CO ₃ ²⁻)	2.365553610	0	0
(MDEAH ⁺ CO ₃ ²⁻) - H ₂ O	-6.344556660	0	0
MDEA - (MDEAH ⁺ HCO ₃ ⁻)	-0.0549523361	0	0
(MDEAH ⁺ HCO ₃ ⁻) - MDEA	1.463519290	0	0

Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης GMELCN-1, H₂O – ζεύγος ιόντων, MDEA – ζεύγος ιόντων και CO₂ – ζεύγος ιόντων τίθενται όλες ίσες με 0.2.

6.3.3 Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων

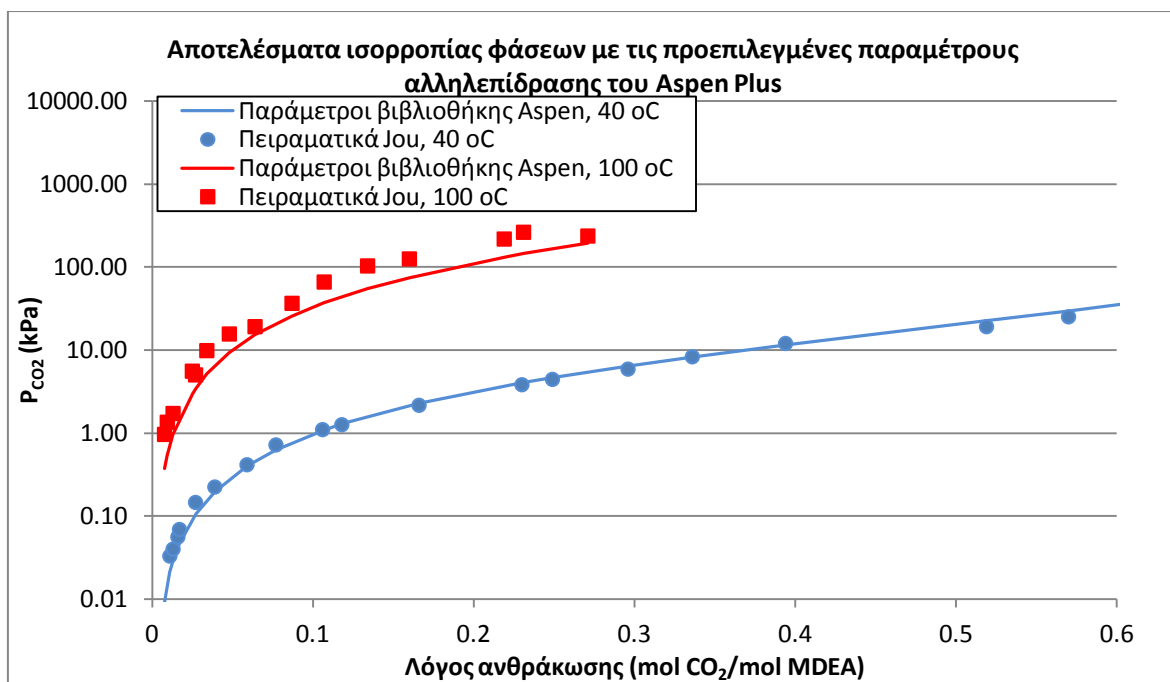
Αποτελέσματα με τη χρήση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης της βιβλιοθήκης του Aspen Plus

Πίνακας 6-11: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 40°C

35% wt MDEA (40 °C)			
Λόγος ανθράκωσης (a)	Μοντέλο	Πειραματικά (Jou et al. ^[3] 1993)	Απόκλιση
	P _{CO2calc} (kPa)	P _{CO2exp} (kPa)	
0.002	0.001	0.004	-406.69%
0.0036	0.003	0.0063	-149.80%
0.0051	0.005	0.009	-82.51%
0.011	0.021	0.033	-57.08%
0.013	0.029	0.04	-40.28%
0.016	0.042	0.056	-34.87%
0.017	0.046	0.069	-49.01%
0.027	0.105	0.146	-38.93%
0.039	0.199	0.224	-12.72%
0.059	0.402	0.415	-3.22%
0.077	0.629	0.719	-14.23%
0.106	1.07	1.1	-2.36%
0.118	1.29	1.26	2.03%
0.166	2.29	2.16	5.63%
0.23	4.04	3.82	5.47%
0.249	4.66	4.43	5.01%
0.296	6.44	5.89	8.58%
0.336	8.27	8.29	-0.27%
0.394	11.55	12	-3.88%
0.519	22.51	19.1	15.15%
0.57	29.39	25.1	14.58%
0.795	107.90	100	7.32%

Πίνακας 6-12: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 100C

35% wt MDEA (100 °C)			
Λόγος ανθράκωσης (a)	Μοντέλο	Πειραματικά (Jou et al. ^[3] 1993)	Απόκλιση
	P _{CO2calc} (kPa)	P _{CO2exp} (kPa)	
0.0077	0.373	0.963	-157.89%
0.0094	0.535	1.35	-152.47%
0.013	0.953	1.72	-80.45%
0.025	3.01	5.56	-84.65%
0.027	3.44	5.02	-45.78%
0.034	5.13	9.84	-91.74%
0.048	9.29	15.6	-67.84%
0.064	15.23	19.1	-25.45%
0.087	25.81	36.5	-41.41%
0.107	36.91	65.9	-78.55%
0.134	54.66	103	-88.45%
0.16	74.75	125	-67.23%
0.219	131.61	217	-64.88%
0.231	145.18	262	-80.47%
0.271	195.39	236	-20.79%



Διάγραμμα 6-1: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης της βιβλιοθήκης του Aspen Plus, 35% wt MDEA

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 6-1 με τη χρήση των προεπιλεγμένων παραμέτρων αλληλεπίδρασης του Aspen παρατηρούνται αρκετά μεγάλες αποκλίσεις, κυρίως σε χαμηλούς λόγους ανθράκωσης, ενώ γενικότερα τα αποτελέσματα παρουσιάζουν μεγαλύτερη ασυμφωνία στους 100 °C.

Αποτελέσματα με τη χρήση τροποποιημένων παραμέτρων αλληλεπίδρασης

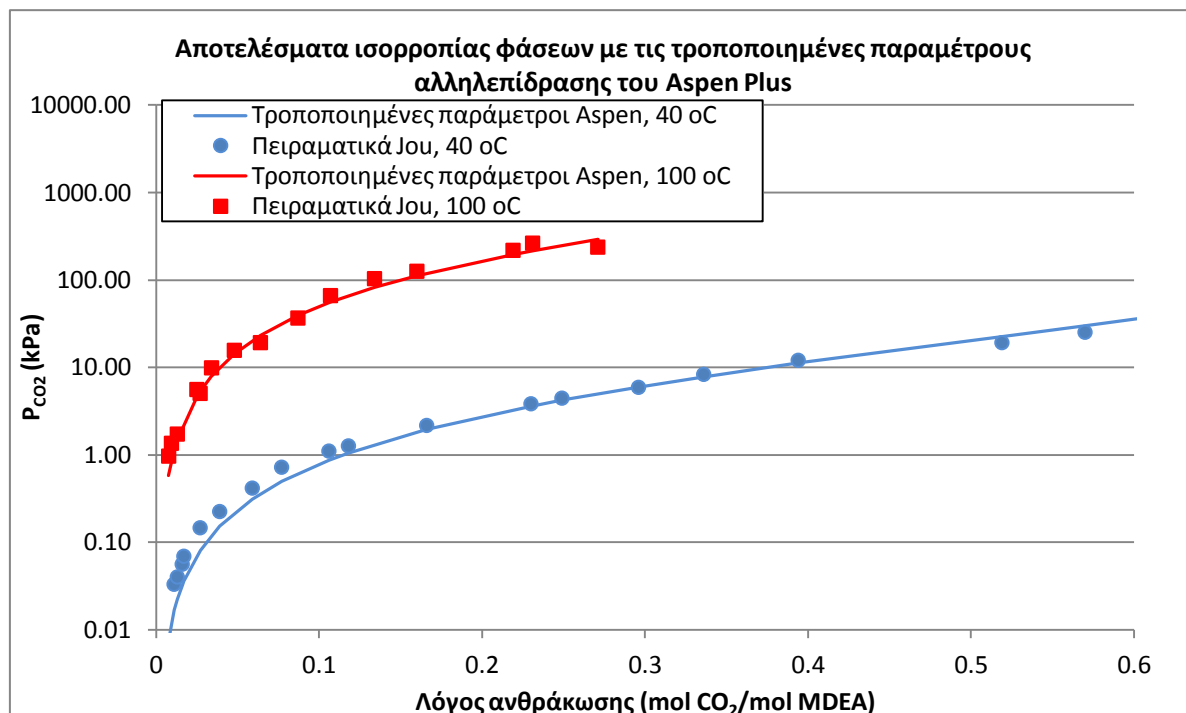
Πίνακας 6-13: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 40 °C

35% wt MDEA (40 °C)			
Λόγος ανθράκωσης (a)	Μοντέλο	Πειραματικά (Jou et al. ^[3] 1993)	Απόκλιση
	P_{CO_2calc} (kPa)	P_{CO_2exp} (kPa)	
0.002	0.001	0.004	-404.12%
0.0036	0.002	0.0063	-175.45%
0.0051	0.004	0.009	-111.50%
0.011	0.017	0.033	-97.11%
0.013	0.022	0.04	-78.00%
0.016	0.032	0.056	-73.08%
0.017	0.036	0.069	-91.80%
0.027	0.081	0.146	-81.02%
0.039	0.153	0.224	-46.74%
0.059	0.313	0.415	-32.68%
0.077	0.497	0.719	-44.60%
0.106	0.871	1.1	-26.27%
0.118	1.05	1.26	-19.60%
0.166	1.95	2.16	-10.61%
0.23	3.61	3.82	-5.70%
0.249	4.22	4.43	-4.89%
0.296	6.00	5.89	1.79%
0.336	7.85	8.29	-5.55%

0.394	11.25	12	-6.71%
0.519	22.69	19.1	15.83%
0.57	29.87	25.1	15.97%
0.795	109.61	100	8.76%

Πίνακας 6-14: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 100C

35% wt MDEA (100 °C)			
Λόγος ανθράκωσης (a)	Μοντέλο	Πειραματικά (Jou et al. ^[3] 1993)	Απόκλιση
	P_{CO_2calc} (kPa)	P_{CO_2exp} (kPa)	
0.0077	0.583	0.963	-65.28%
0.0094	0.839	1.35	-60.93%
0.013	1.50	1.72	-14.75%
0.025	4.70	5.56	-18.33%
0.027	5.37	5.02	6.44%
0.034	7.96	9.84	-23.62%
0.048	14.31	15.6	-9.05%
0.064	23.27	19.1	17.93%
0.087	39.16	36.5	6.78%
0.107	55.70	65.9	-18.31%
0.134	82.06	103	-25.52%
0.16	111.84	125	-11.77%
0.219	196.37	217	-10.50%
0.231	216.63	262	-20.94%
0.271	292.34	236	19.27%

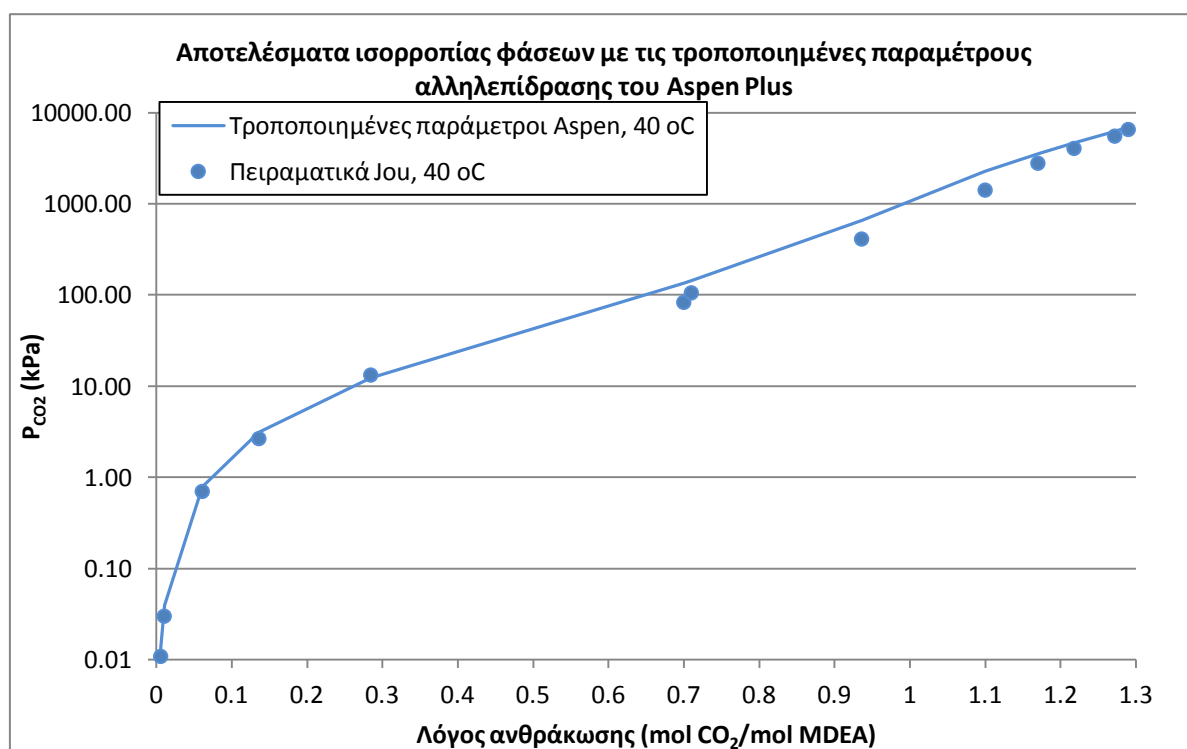


Διάγραμμα 6-2: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης, 35% wt MDEA

Με τη χρήση των τροποποιημένων παραμέτρων αλληλεπίδρασης, τα πειραματικά στους 100 °C περιγράφονται πολύ καλύτερα, αλλά τα αποτελέσματα για τους χαμηλούς λόγους ανθράκωσης στους 40 °C δεν βελτιώνονται.

Πίνακας 6-15: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 40 °C

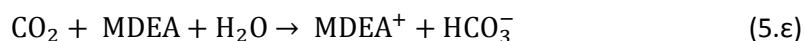
48.9% wt MDEA (40 °C)			
Λόγος ανθράκωσης (a)	Μοντέλο	Πειραματικά (Jou et al. ^[4] 1982)	Απόκλιση
	P _{CO2calc} (kPa)	P _{CO2exp} (kPa)	
0.00202	0.002	0.00231	-20.51%
0.00381	0.006	0.00767	-18.61%
0.0057	0.014	0.0109	19.49%
0.0104	0.039	0.0301	23.69%
0.0609	0.789	0.703	10.86%
0.136	3.09	2.67	13.57%
0.2845	12.20	13.3	-8.97%
0.7	135.16	83.4	38.30%
0.71	143.18	106	25.97%
0.936	658.31	413	37.26%
1.1	2290.20	1420	38.00%
1.17	3532.05	2800	20.73%
1.218	4625.61	4070	12.01%
1.272	6246.30	5550	11.15%
1.29	6959.76	6570	5.60%



Διάγραμμα 6-3: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης, 35% wt MDEA

6.4 Κινητικές αντιδράσεων

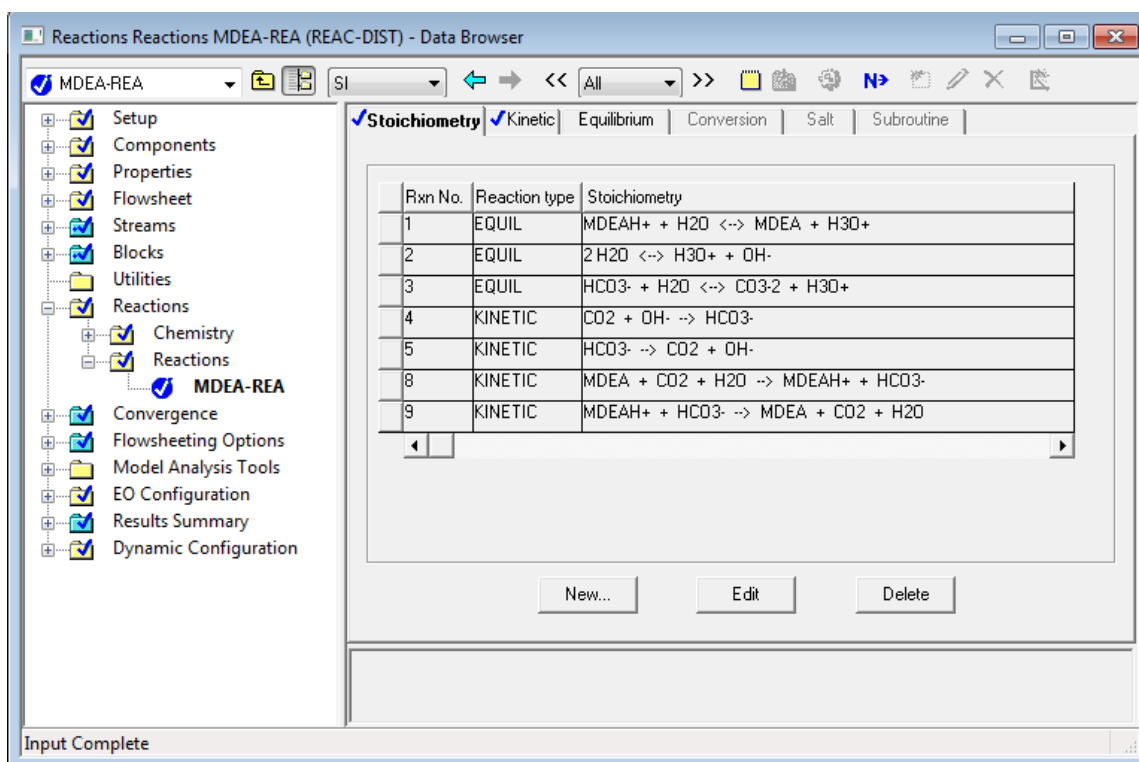
Οι αντιδράσεις που χαρακτηρίζονται από ρυθμό είναι:



Οι παράμετροι για τις αντιδράσεις (5.ζ) και (5.η) έχουν παρθεί από τη δουλειά του Pinsent et al. (1956)^[5] και οι παράμετροι για τις αντιδράσεις (5.ε) και (5.στ) από τον Rinker et al. (1997)^[6]. Στον πίνακα 5-16 αναφέρονται ο προεκθετικός παράγοντας της κάθε αντίδρασης και η ενέργεια ενεργοποίησης της:

Πίνακας 6-16: Παράμετροι κινητικών αντιδράσεων

Αντίδραση	k	E (cal/mol)
(5.ε)	2.22E+07	9029
(5.στ)	1.39E+12	19141
(5.ζ)	4.32E+13	13249
(5.η)	2.38E+17	29451



Εικόνα 6-3: Εισαγωγή στο Aspen Plus αντιδράσεων με τις οποίες μοντελοποιείται η στήλη απορρόφησης

6.5 Μοντελοποίηση της διεργασίας

Το διάγραμμα ροής της διεργασίας είναι το ίδιο με την περίπτωση της MEA, όπως επίσης και οι παραδοχές και οι εισοδοί στη διεργασία εκτός από τον διαλύτη. Επιπλέον, έχουν χρησιμοποιηθεί τα ίδια modules, καθώς και τα ίδια design specifications, solvers και ρεύματα αποκοπής, οπότε δεν θα αναφερθούν ξανά στη συγκεκριμένη περίπτωση. Ο αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει στην αντίστοιχη ενότητα του διαλύτη MEA.

Πίνακας 6-17: Είσοδοι της διεργασίας που αφορούν τον χρησιμοποιούμενο διαλύτη

Διαλύτης – MDEA 35%wt	
Πίεση (atm)	1
Θερμοκρασία (°C)	40
Σύσταση καθαρού διαλύτη (mol%)	
H ₂ O	92.5
MDEA	7.5

Ο λόγος ανθράκωσης του διαλύτη αποτελεί σχεδιαστική παράμετρο η οποία μεταβάλλεται με σκοπό την ελαχιστοποίηση της κατανάλωσης ενέργειας στη μονάδα απορρόφησης. Η παροχή του διαλύτη είναι μέγεθος το οποίο υπολογίζεται και παίρνει διαφορετικές τιμές ανάλογα με το ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου, το ύψος της στήλης απορρόφησης και τον λόγο ανθράκωσης του διαλύτη στην είσοδο της στήλης απορρόφησης.

6.6 Προσομοιώσεις με το μοντέλο ισορροπίας

6.6.1 Λειτουργικά χαρακτηριστικά επιμέρους διεργασιών

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά με βάση τα οποία προσομοιώνεται ο εξοπλισμός στη διεργασία με το μοντέλο ισορροπίας:

Πίνακας 6-18: Λειτουργικά χαρακτηριστικά επιμέρους διεργασιών

ABSORBER	Πίεση λειτουργίας	1 atm
	Πληρωτικό υλικό	IMTP NORTON 25mm
	HETP	1.88
	Κλασματική προσέγγιση στην πλημμύριση	0.7
	Μέθοδος υπολογισμού holdup	Stichlmair
STRIPPER	Πίεση λειτουργίας	1.7 atm
	Πληρωτικό υλικό	IMTP NORTON 25mm
	HETP	1.5
	Κλασματική προσέγγιση στην πλημμύριση	0.7
	Μέθοδος υπολογισμού holdup	Stichlmair
SCRUBBER	Τύπος αναβραστήρα	Kettle
	Πίεση λειτουργίας	1 atm
	Αριθμός βαθμίδων	2
PUMP-1	Θερμοκρασία νερού	20 °C
	Απόδοση αντλίας	0.7
	Απόδοση οδηγού	0.96
PUMP-1	Πίεση κατάθλιψης	5.2 atm (ίση με την πίεση κορεσμού του διαλύματος στη θερμοκρασία εισόδου στη στήλη απογύμνωσης)
	BLOWER	Ισεντροπική απόδοση

	Μηχανική απόδοση	0.95
	Πίεση κατάθλιψης	1.13
CROSS-EX	ΔT_{min}	10
COOLER	Θερμοκρασία εξόδου	40 °C
	Πίεση λειτουργίας	1 atm
CONDENSE	Θερμοκρασία εξόδου	40 °C
	Πίεση λειτουργίας	1.7 atm
RDRUM	Θερμοκρασία λειτουργίας	40 °C
	Πίεση λειτουργίας	1.7 atm

6.6.2 Αποτελέσματα αναλύσεων ευαισθησίας

Οι αναλύσεις ευαισθησίας πραγματοποιήθηκαν μεταβάλλοντας τις παραμέτρους:

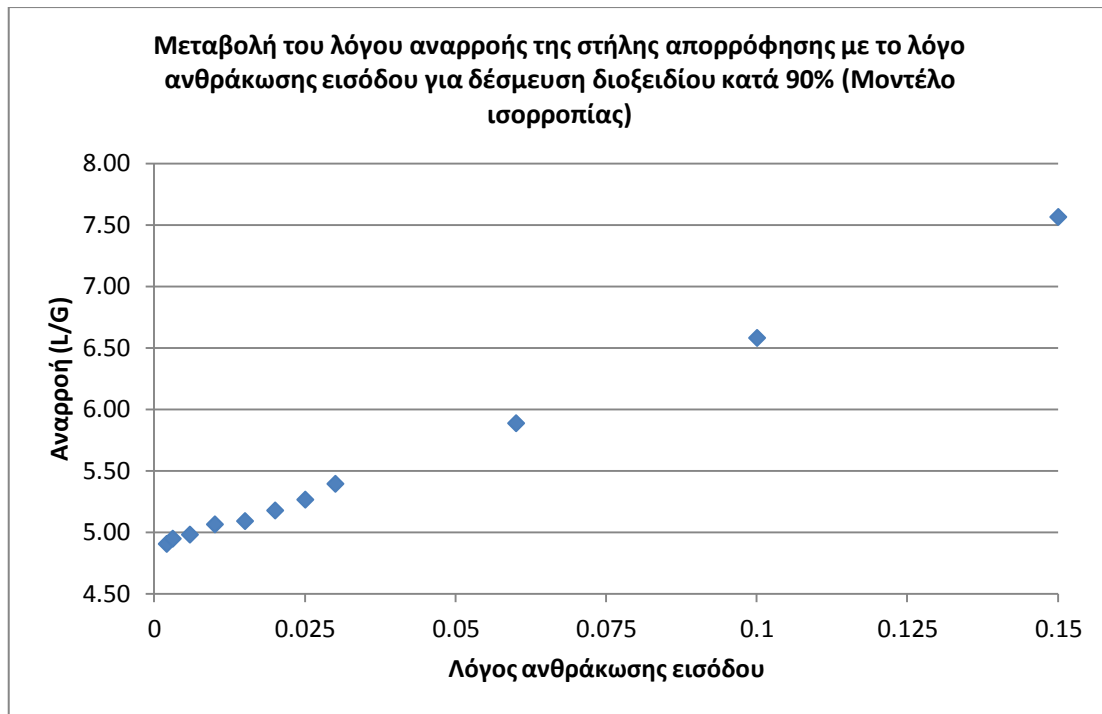
- Λόγος ανθράκωσης ρεύματος εισόδου διαλύτη στη στήλη απορρόφησης
- Αριθμός βαθμίδων στήλης απορρόφησης
- Αριθμός βαθμίδων στήλης απογύμνωσης
- Ποσοστό δέσμωσης διοξειδίου του άνθρακα

Μεταβολή λόγου ανθράκωσης ρεύματος εισόδου στη στήλη απορρόφησης

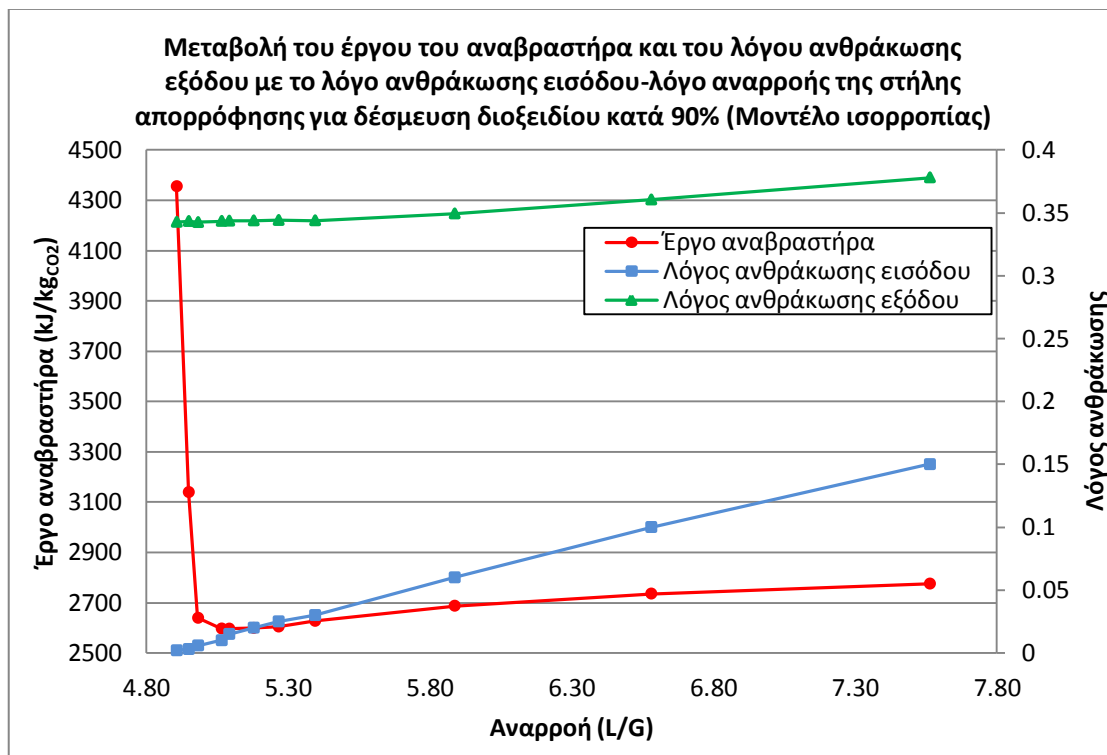
Πίνακας 6-19: Αποτελέσματα μεταβολής του λόγου ανθράκωσης εισόδου

Μοντέλο ισορροπίας-ABSORBER 8 βαθμίδες-STIPPER 7 βαθμίδες-90% δέσμωση CO ₂				
Λόγος ανθράκωσης εισόδου	Λόγος αναρροής (L/G)	Λόγος ανθράκωσης εξόδου	Έργο αναβραστήρα (MW)	Έργο αναβραστήρα (kJ/kg _{CO2})
0.002	4.91	0.343	125	4355
0.003	4.95	0.343	90	3139
0.00585	4.98	0.343	76	2639
0.01	5.07	0.343	75	2597
0.015	5.09	0.344	75	2596
0.02	5.18	0.344	75	2599
0.025	5.27	0.344	75	2604
0.03	5.40	0.344	76	2627
0.06	5.89	0.349	77	2687
0.1	6.58	0.360	79	2736
0.15	7.56	0.378	80	2775

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα αποτελεσμάτων μεταβολής του λόγου ανθράκωσης εισόδου, ο διαλύτης MDEA για τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας παρουσιάζει αρκετά χαμηλότερες τιμές έργου αναβραστήρα από ότι ο διαλύτης MEA, λόγω της μη δημιουργίας καρβαμιδικών αλάτων. Επιπλέον, οι λόγοι ανθράκωσης στους οποίους εμφανίζεται η ελάχιστη ενεργειακή κατανάλωση είναι αρκετά μικρότεροι από τους αντίστοιχους όταν χρησιμοποιείται διαλύτης MEA. Βέβαια, όπως ήταν αναμενόμενο οι λόγοι αναρροής στη στήλη απορρόφησης είναι αρκετά αυξημένοι, λαμβάνοντας υπόψη και το γεγονός ότι χρησιμοποιούμε διάλυμα MDEA 35% wt, ενώ στην περίπτωση της MEA χρησιμοποιήσαμε 30% wt. Η ελάχιστη ενεργειακή κατανάλωση βρίσκεται σε λόγους ανθράκωσης εισόδου 0.005 με 0.002, ενώ στη συνέχεια η καμπύλη στρέφεται προς τα πάνω και επιπλέον αύξηση του λόγου αναρροής εισόδου αυξάνει την ενεργειακή κατανάλωση λόγω αυξημένης απαίτησης σε αισθητή θερμότητα.



Διάγραμμα 6-4: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με το λόγο ανθράκωσης εισόδου



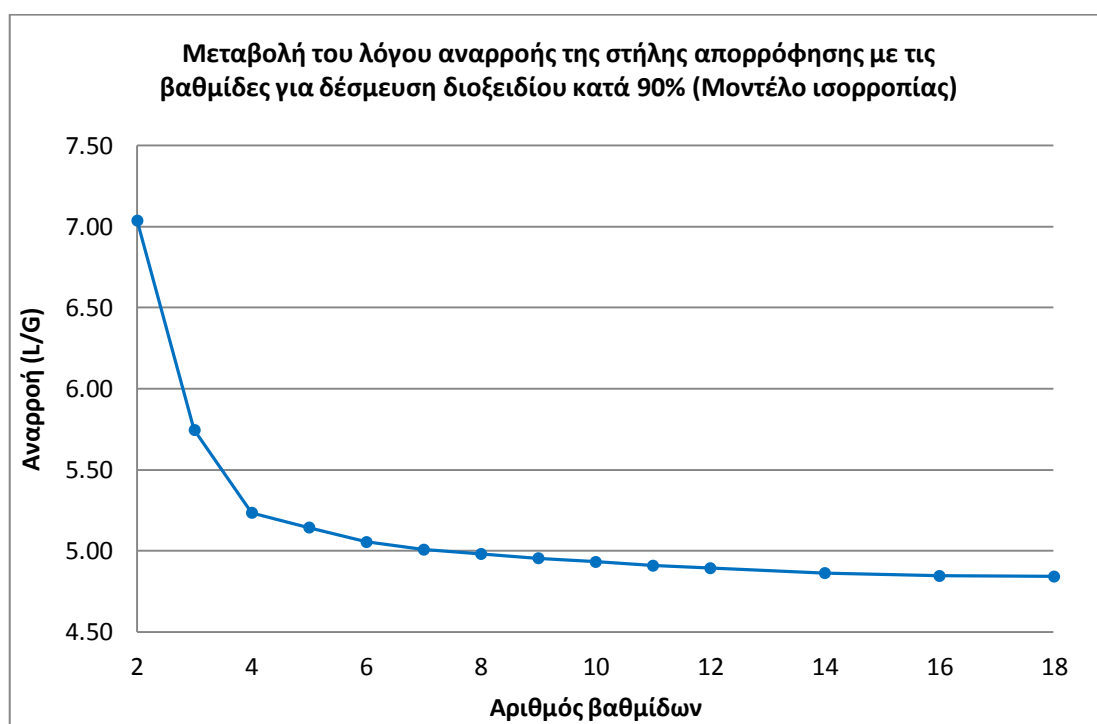
Διάγραμμα 6-5: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με το λόγο ανθράκωσης εισόδου – λόγο αναρροής της στήλης απορρόφησης

Μεταβολή βαθμίδων στήλης απορρόφησης

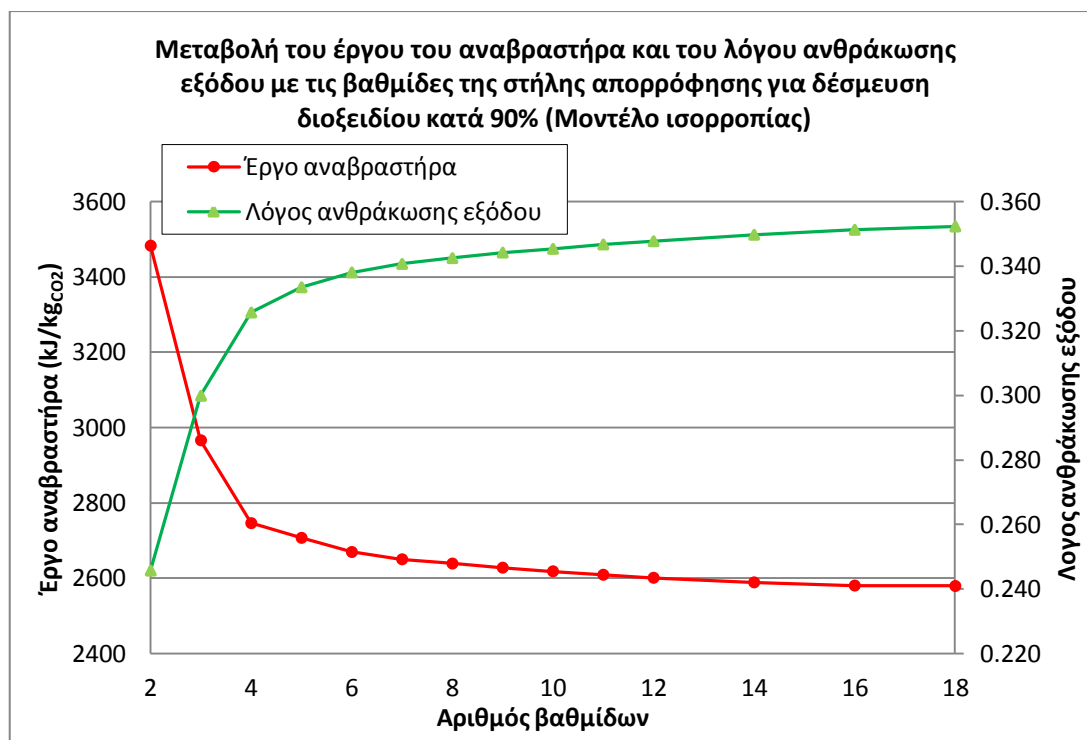
Πίνακας 6-20: Αποτελέσματα μεταβολής των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης

Μοντέλο ισορροπίας- Λόγος ανθράκωσης εισόδου= 0.00585- STIPPER 7 βαθμίδες- 90% δέσμευση CO₂

Βαθμίδες	Λόγος αναρροής (L/G)	Λόγος ανθράκωσης εξόδου	Έργο αναβραστήρα (MW)	Έργο αναβραστήρα (kJ/kg _{CO2})
2	7.04	0.246	100	3483
3	5.75	0.300	85	2966
4	5.24	0.326	79	2746
5	5.14	0.333	78	2707
6	5.06	0.338	77	2670
7	5.01	0.341	76	2650
8	4.98	0.343	76	2639
9	4.96	0.344	76	2628
10	4.93	0.345	75	2619
11	4.91	0.347	75	2609
12	4.89	0.348	75	2601
14	4.86	0.350	74	2589
16	4.85	0.351	74	2581
18	4.84	0.352	74	2580



Διάγραμμα 6-6: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης



Διάγραμμα 6-7: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης

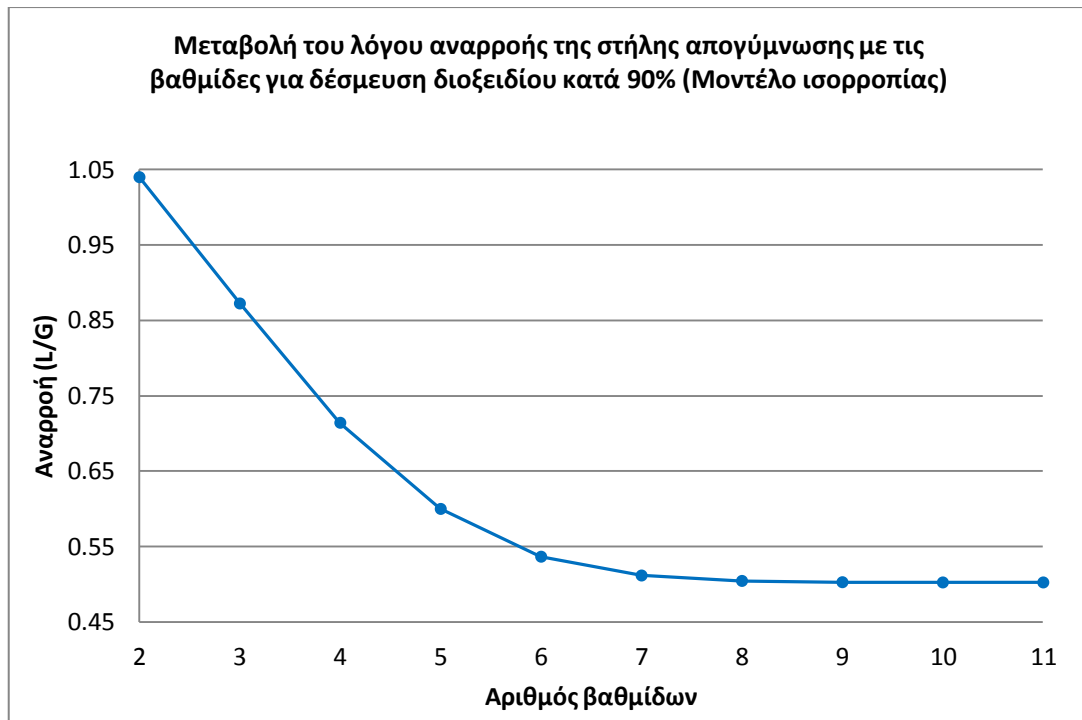
Τα διαγράμματα μεταβολής των βαθμίδων παρουσιάζουν την ίδια μορφή (όπως αναμενόταν) με τα διαγράμματα μεταβολής βαθμίδων στην περίπτωση της ΜΕΑ.

Μεταβολή βαθμίδων στήλης απογύμνωσης

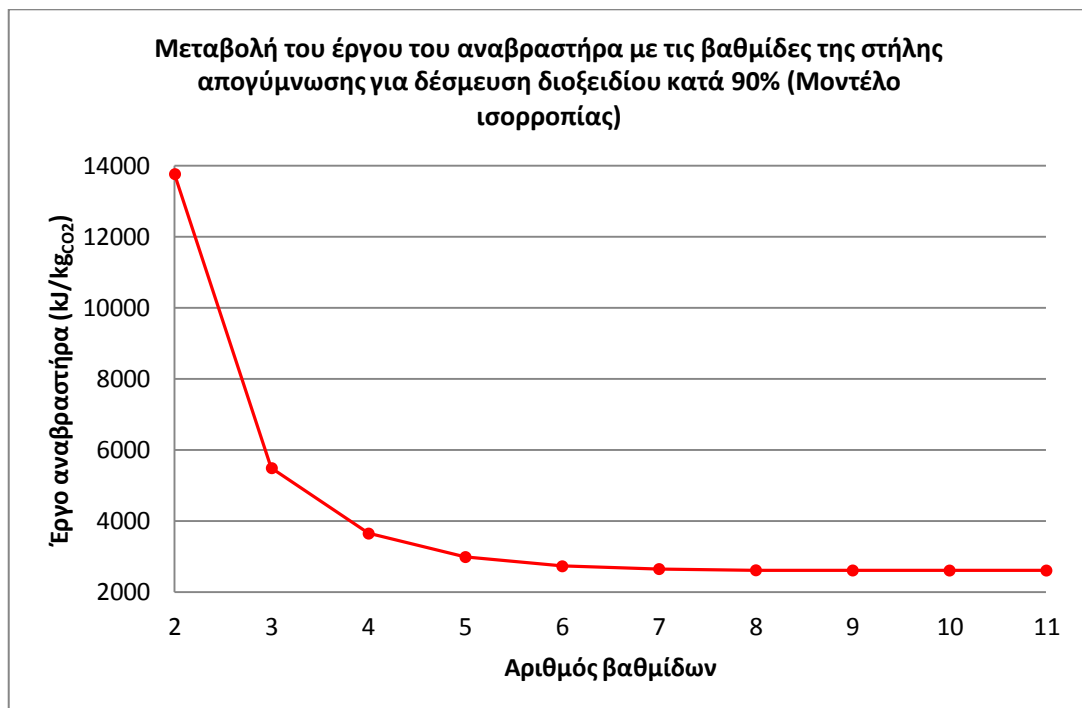
Πίνακας 6-21: Αποτελέσματα μεταβολής των βαθμίδων στήλης απογύμνωσης

Μοντέλο ισορροπίας-Λόγος ανθράκωσης εισόδου= 0.00585-ABSORBER 8 βαθμίδες- 90% δέσμευση CO₂

Βαθμίδες	Λόγος αναρροής (L/G)	Έργο αναβραστήρα (MW)	Έργο αναβραστήρα (kJ/kgCO ₂)
2	1.04	396	13758
3	0.87	158	5488
4	0.71	105	3648
5	0.60	86	2988
6	0.54	78	2728
7	0.51	76	2650
8	0.50	75	2616
9	0.50	75	2610
10	0.50	75	2609
11	0.50	75	2609
12	1.04	396	13758
13	0.87	158	5488
14	0.71	105	3648
16	0.60	86	2988
18	0.54	78	2728



Διάγραμμα 6-8: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απογύμνωσης με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απογύμνωσης



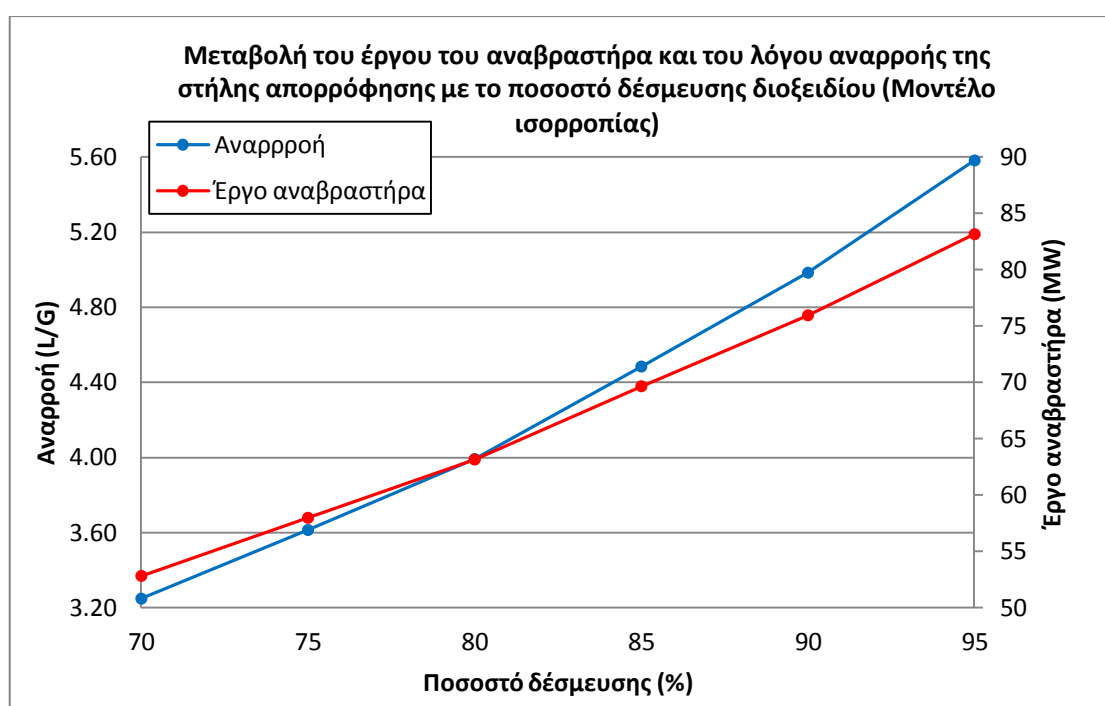
Διάγραμμα 6-9: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα με τις βαθμίδες της στήλης απογύμνωσης

Μεταβολή ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης

Πίνακας 6-22: Αποτελέσματα μεταβολής του ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης

Μοντέλο ισορροπίας-Λόγος ανθράκωσης εισόδου= 0.00585-ABSORBER 8 βαθμίδες-STRIPPER 7 βαθμίδες

Ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου	Λόγος αναρροής στήλης απορρόφησης (L/G)	Έργο αναβραστήρα (MW)
70	3.25	53
75	3.61	58
80	3.99	63
85	4.48	70
90	4.98	76
95	5.58	83



Διάγραμμα 6-10: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης και του έργου του αναβραστήρα με το ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης

Εξετάζοντας τα διαγράμματα μεταβολής των μεταβλητών σχεδιασμού που δημιουργήθηκαν, παρατηρούμε ότι η MDEA ως διαλύτης παρουσιάζει ιδιαίτερα χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις στον αναβραστήρα της στήλης απογύμνωσης, λόγω της μη δημιουργίας καρβαμικών αλάτων καθώς δεν αντιδρά άμεσα με το CO₂, αλλά και μεγάλους λόγους αναρροής. Εξαιτίας αυτού του φαινομένου, όπως είναι γνωστό και από τη βιβλιογραφία, η MDEA δε χρησιμοποιείται για δέσμευση διοξειδίου ως διαλύτης από μόνη της καθώς οι μεγάλες αναρροές έχουν ως αποτέλεσμα απαίτηση για πολύ μεγάλα μεγέθη εξοπλισμού, γεγονός που αυξάνει το πάγιο κόστος. Έτσι, δεν έγινε περαιτέρω μελέτη του διαλύτη με το μοντέλο ρυθμού και οικονομική αξιολόγηση μονάδας απορρόφησης με MDEA.

6.7 Βιβλιογραφία

1. Αθανάσιος Βραχνός, “Απορρόφηση όξινων αερίων σε υδατικά διαλύματα αλκανολαμινών: Πειραματική διερεύνηση και θερμοδυναμική μοντελοποίηση”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2007
2. Aspentech, “Rate-Based Model of the CO₂ Capture Process by MDEA using Aspen Plus”
3. Fang-Yuan Jou, Alan E. Mather, Frederick D. Otto, “Solubility of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in a 35 wt % Aqueous Solution of Methyldiethanolamine”, *Can. J. Chem. Eng.*, **1993a**, 71, 264
4. F. Y. Jou, A. E. Mather, F. D. Otto, “Solubility of H₂O and CO₂ in Aqueous Methyldiethanolamine Solution”, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, 21, 539-544 (1982)
5. B.R Pinsent, L. Pearson, F.J.W. Roughton, “The Kinetics of Combination of Carbon Dioxide with Hydroxide Ions”, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1512-1520, 1956
6. E.B. Rinker, S.S. Ashour, O.C. Sandall, “Experimental Absorption Rate Measurements and Reaction Kinetics for H₂S and CO₂ in Aqueous DEA, MDEA and Blends of DEA and MDEA”, GPA Research Report, No. 159, 1997

Κεφάλαιο 7: Διαλύτης μείγμα MEA-MDEA

7.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 6, η MDEA λόγω των υψηλών αναρροών που παρουσιάζει στη διεργασία απορρόφησης δεν χρησιμοποιείται από μόνη ως διαλύτης. Όμως, παρουσιάζει το θετικό χαρακτηριστικό της πολύ χαμηλής ενεργειακής απαίτησης. Έτσι, επιχειρείται ο συνδυασμός της MEA και της MDEA για τη δημιουργία ενός διαλύτη ο οποίος θα αποτελεί μείγμα αυτών των δύο σε συγκεκριμένη αναλογία. Με αυτόν τον τρόπο θα εξεταστεί η επίδραση της προσθήκης ποσοτήτων MEA σε διάλυμα MDEA πάνω στη συνολική αναρροή και το έργο του αναβραστήρα. Η ύπαρξη MEA στο διάλυμα θα μειώσει το λόγο αναρροής της στήλης απορρόφησης, αλλά η δημιουργία καρβαμιδικών αλάτων θα αυξήσει το απαιτούμενο έργο αναβραστήρα ανά μονάδα διαλύτη. Αυτό που πρέπει να μελετηθεί είναι αν η μείωση της αναρροής μειώνει περισσότερο το κόστος δέσμευσης ανά τόνο διοξειδίου, από ότι το αυξάνει η μεγαλύτερη ενεργειακή απαίτηση ανά μονάδα διαλύτη. Με αυτόν τον τρόπο θα διαπιστωθεί αν υπάρχει οικονομικό όφελος από τη χρήση διαλύτη ο οποίος είναι μείγμα MEA και MDEA.

Η προσομοίωση της διεργασίας απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα από υδατικό διάλυμα MEA-MDEA πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του λογισμικού Aspen Plus έκδοση V7.2. Όλες οι προσομοιώσεις διεξήχθησαν σε μόνιμες συνθήκες (*steady state*) με σκοπό την παραγωγή αριθμητικών τιμών για μεταβλητές που αφορούν τη λειτουργία της μονάδας καθώς και την απόδοσή της με σκοπό την αξιολόγηση και βελτιστοποίησή τους. Επίσης, μέσω του Aspen Plus έγιναν και υπολογισμοί των βοηθητικών παροχών ενέργειας (*utilities*) που είναι απαραίτητες για την κοστολόγηση της μονάδας.

Αρχικά έγινε έλεγχος των παραμέτρων για τον υπολογισμό όλων των απαραίτητων ιδιοτήτων για την εκτέλεση των προσομοιώσεων και στη συνέχεια αναπτύχθηκε το διάγραμμα ροής της διεργασίας με τη χρήση αναλυτικών μοντέλων για τον υπολογισμό των στηλών απορρόφησης και απογύμνωσης, αλλά και του επιμέρους εξοπλισμού που χρησιμοποιείται για τη μεταφορά των ρευστών, την ψύξη – θέρμανση κλπ.

7.2 Συστατικά του συστήματος

Τα συστατικά που αναφέρονται στον πίνακα 7-1 αποτελούν όλα τα χημικά είδη τα οποία εμφανίζονται στη διεργασία χημικής απορρόφησης με διαλύτη MEA-MDEA την οποία προσομοιώσαμε, ενώ αναγράφονται όλα με τη μορφή που εμφανίζονται στο Aspen Plus:

Πίνακας 7-1: Συστατικά που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση στο Aspen Plus

Component ID	Type	Component name	Formula
H2O	Conventional	WATER	H2O
H3O+	Conventional	H3O+	H3O+
OH-	Conventional	OH-	OH-
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
HCO3-	Conventional	HCO3-	HCO3-
CO3--	Conventional	CO3--	CO3-2
MEA	Conventional	MONOETHANOLAMINE	C2H7NO
MEA+	Conventional	MEA+	C2H8NO+
MEACOO-	Conventional	MEACOO-	C3H6NO3-
MDEA	Conventional	METHYL-DIETHANOLAMINE	C5H13NO2
MDEAH+	Conventional	MDEA+	C5H14NO2+

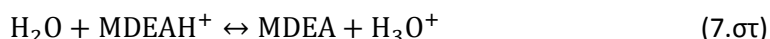
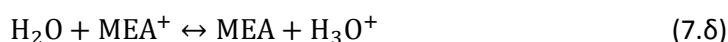
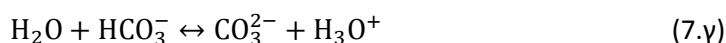
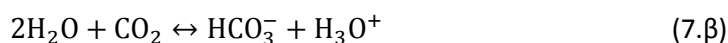
N2	Conventional	NITROGEN	N2
O2	Conventional	OXYGEN	O2

7.3 Χημική ισορροπία και Ισορροπία φάσεων

Για να ελεγχθεί η ορθότητα των αποτελεσμάτων ισορροπίας φάσεων που υπολογίζει το Aspen πρέπει αυτά να συγκριθούν με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας για το σύστημα MEA-MDEA-CO₂-H₂O για διαφορετικές συστάσεις.

7.3.1 Αντιδράσεις και σταθερές ισορροπίας αντιδράσεων

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, όταν το CO₂ απορροφάται από ένα υδατικό διάλυμα MDEA είναι οι ακόλουθες^[1]:

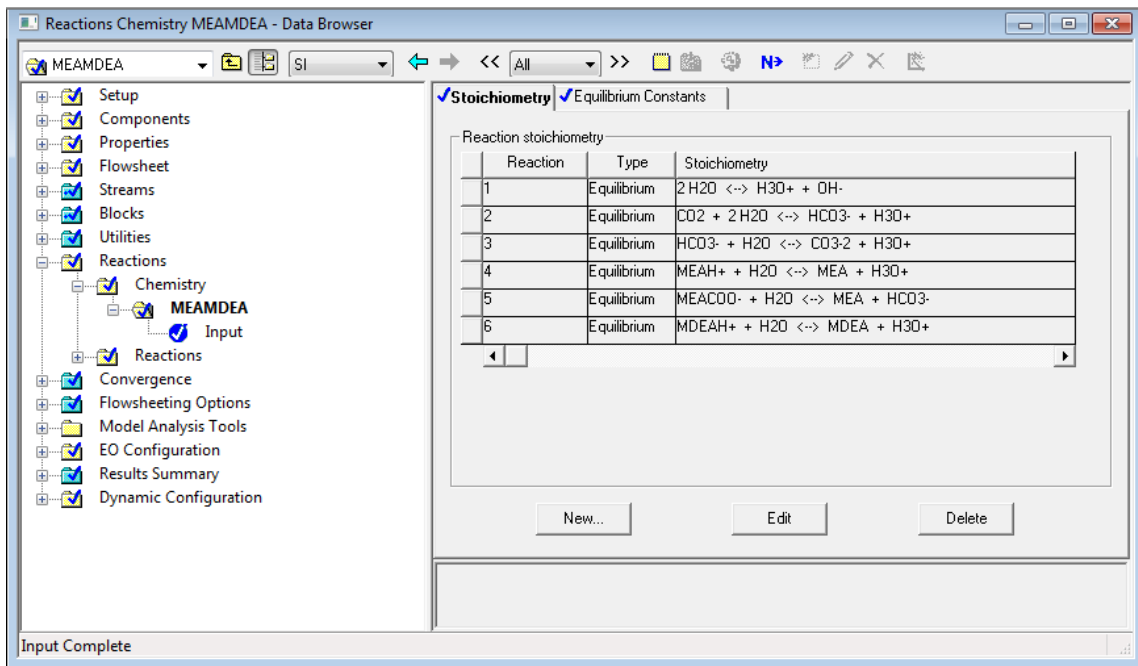


Κάθε αντίδραση διέπεται από μία θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας K^{eq} η οποία συσχετίζει τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων. Τις θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας αντιδράσεων στο Aspen και σε αυτή την περίπτωση όπως και στη MEA τις υπολογίζουμε με τη χρήση εξισώσεων πολυωνυμικής μορφής και την εισαγωγή κατάλληλων παραμέτρων^[1]. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για την κάθε αντίδραση παρουσιάζονται στον πίνακα 7-2.

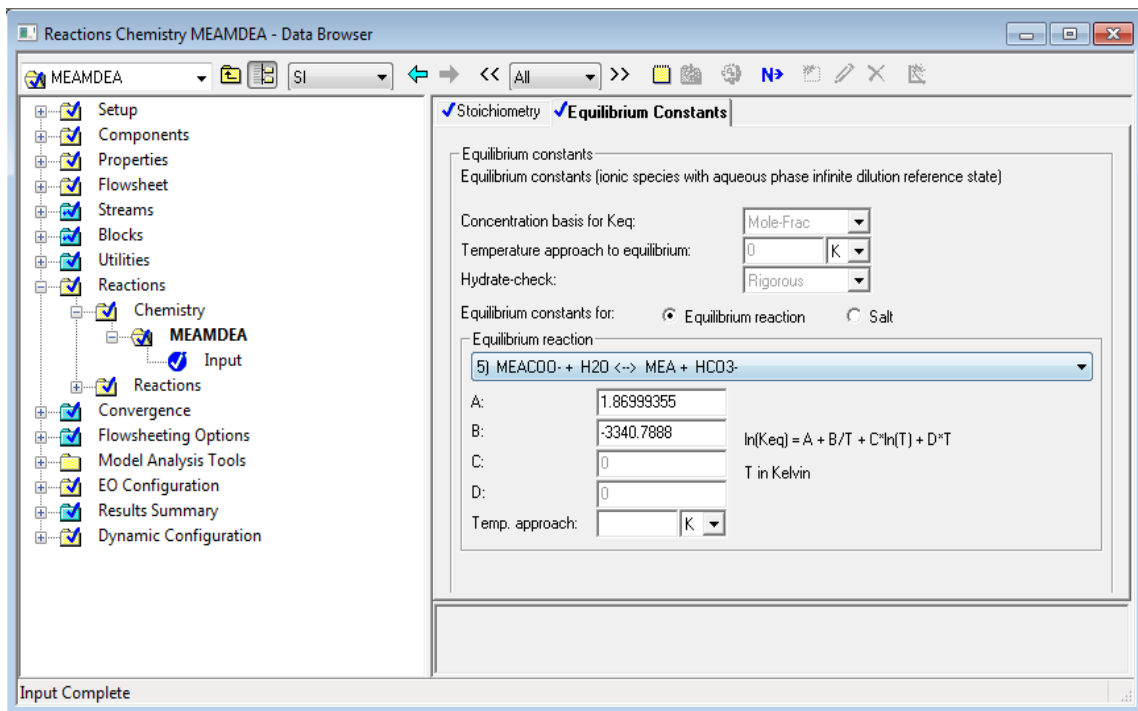
Πίνακας 7-2: Παράμετροι θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας αντιδράσεων

Αντίδραση	A	B	C	D
(7.α)	132.89888	-13445.9	-22.477301	0.0
(7.β)	231.465439	-12092.10	-36.781601	0.0
(7.γ)	216.050446	-12431.7	-35.481899	0.0
(7.δ)	-3.038325	-7008.3569	0.0	-0.003135
(7.ε)	1.86999355	-3340.7888	0.0	0.0
(7.στ)	-9.4165	-4234.98	0.0	0.0

$\ln K^{eq} = A + B/T + C \cdot \ln T + D \cdot T$, K^{eq} σε μονάδες μοριακού κλάσματος, T(K)



Εικόνα 7-1: Εισαγωγή αντιδράσεων ισορροπίας οι οποίες περιλαμβάνουν ηλεκτρολύτες στο Aspen Plus



Εικόνα 7-2: Εισαγωγή παραμέτρων σταθερών ισορροπίας αντιδράσεων στο Aspen Plus

7.3.2 Υπολογισμός ισορροπίας φάσεων

Σταθερά Henry

Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της σταθεράς Henry λήφθηκαν από την Aspen^[1].

Πίνακας 7-3: Παράμετροι για τον υπολογισμό της σταθεράς Henry του CO₂

H _{CO2} (bar)	A _{ij}	B _{ij}	C _{ij}	D _{ij}
CO ₂ (i) – H ₂ O (j)	159.1996745	-8477.711000	-21.95743000	5.78074800E-3
CO ₂ (i) – MDEA(j)	83.10484890	-12160.08240	0.0	-0.0919985515
CO ₂ (i) – MEA(j)	556.1821210	-19877.63140	-81.66709010	0.0

$\ln H_{CO_2} = A_{ij} + B_{ij}/T + C_{ij} \cdot \ln T + D_{ij} \cdot T, T (^{\circ}C)$

Παράμετροι αλληλεπίδρασης του Electrolyte-NRTL

Για τη σωστή πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων είναι απαραίτητη η χρήση κατάλληλων παραμέτρων αλληλεπίδρασης του μοντέλου Electrolyte-NRTL, έτσι ώστε η καμπύλη της ισορροπίας να προσαρμόζεται ικανοποιητικά στα πειραματικά δεδομένα. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν αρχικά οι παράμετροι αλληλεπίδρασης της βιβλιοθήκης του Aspen Plus, ενώ στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι οι οποίες προέκυψαν από διαδικασία παλινδρόμησης που έγινε από την Aspen^[1].

Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-μορίου που χρησιμοποιήθηκαν συνοψίζονται στον πίνακα 7-4:

Πίνακας 7-4: Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου – μορίου του μοντέλου ElecNRTL

Σύστημα	A	B	C
H ₂ O – CO ₂	10.06400000	-3268.135000	0.2
CO ₂ – H ₂ O	10.06400000	-3268.135000	
H ₂ O – MDEA	2.159077490	-959.6655920	0.3
MDEA – H ₂ O	-4.034445140	1661.396410	
MEA – H ₂ O	-1.046602000	-337.5456000	0.2
H ₂ O – MEA	1.438498000	99.02104000	

Στον πίνακα 7-5 παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου – ζεύγους ιόντων που χρησιμοποιήθηκαν^[1]. Οι υπόλοιπες παράμετροι αλληλεπίδρασης GMELCC -1, GMELCD – 1, GMELCE – 1, GMELCN – 1 αφήνονται στην προεπιλεγμένη τιμή της βιβλιοθήκης του Aspen.

Πίνακας 7-5: Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου – ζεύγους ιόντων του μοντέλου ElecNRTL

	GMELCC-1	GMELCD-1	GMELCE-1
H ₂ O - (MEAH ⁺ HCO ₃ ⁻)	24.86326970	-5410.564620	71.73997570
(MEAH ⁺ HCO ₃ ⁻) - H ₂ O	-12.72014530	2883.029050	-31.87949280
H ₂ O - (MEAH ⁺ MEACOO ⁻)	7.575762380	671.6718420	0.0
(MEAH ⁺ MEACOO ⁻) - H ₂ O	-4.686721190	0.0	0.0
H ₂ O - (MDEAH ⁺ HCO ₃ ⁻)	26.19317230	-5969.665940	0.0
(MDEAH ⁺ HCO ₃ ⁻) - H ₂ O	-12.71997930	2870.678120	0.0
MDEA – (MDEAH ⁺ HCO ₃ ⁻)	12.12264960	0.0	0.0
(MDEAH ⁺ HCO ₃ ⁻) - MDEA	-6.324667720	0.0	0.0

7.3.3 Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων

Αποτελέσματα με τη χρήση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης της βιβλιοθήκης του Aspen Plus

Πίνακας 7-6: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 40 °C

12% wt MEA – 18% wt MDEA (40 °C)			
	Μοντέλο	Πειραματικά (Shen-Li 1992 ^[2])	Απόκλιση
Λόγος ανθράκωσης (a)	P _{CO2calc} (kPa)	P _{CO2exp} (kPa)	
0.357	1.06	1	5.56%
0.441	3.58	3.7	-3.27%
0.488	6.60	9	-36.36%
0.536	11.92	17.4	-46.01%
0.608	28.08	45.9	-63.44%
0.684	67.94	107.4	-58.07%
0.71	91.36	157.5	-72.40%
0.781	200.72	448	-123.20%
0.839	371.67	821	-120.89%
0.889	617.56	1421	-130.10%
0.927	890.80	1579	-77.26%
0.947	1070.99	1966	-83.57%

Πίνακας 7-7: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 60 °C

12% wt MEA – 18% wt MDEA (60 °C)			
	Μοντέλο	Πειραματικά (Shen-Li 1992 ^[2])	Απόκλιση
Λόγος ανθράκωσης (a)	P _{CO2calc} (kPa)	P _{CO2exp} (kPa)	
0.278	1.50	0.9	39.99%
0.346	4.04	4	0.97%
0.417	11.24	10.7	4.79%
0.459	19.93	23.7	-18.92%
0.512	39.51	46.6	-17.95%
0.561	72.21	85	-17.71%
0.605	121.77	145.4	-19.40%
0.68	282.85	423	-49.55%
0.742	530.28	816	-53.88%
0.807	938.36	1244	-32.57%
0.84	1209.48	1623	-34.19%
0.872	1513.79	2016	-33.18%

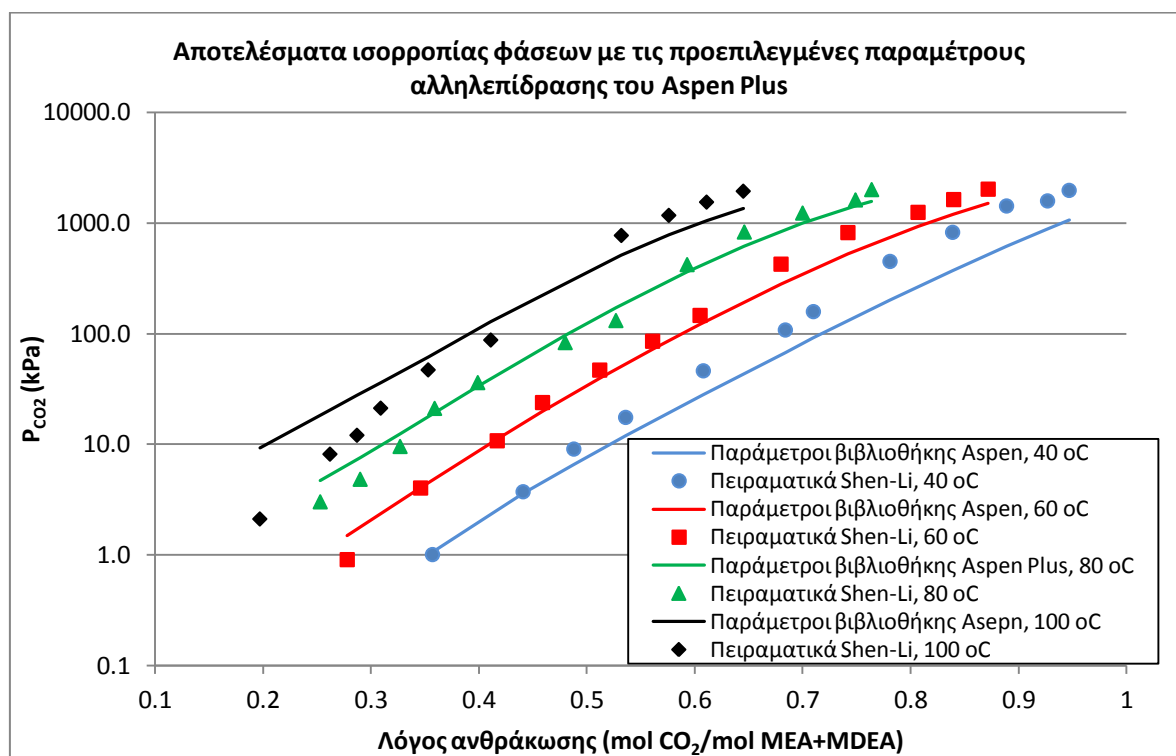
Πίνακας 7-8: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 80 °C

12% wt MEA – 18% wt MDEA (80 °C)			
	Μοντέλο	Πειραματικά (Shen-Li 1992 ^[2])	Απόκλιση
Λόγος ανθράκωσης (a)	P _{CO2calc} (kPa)	P _{CO2exp} (kPa)	
0.253	4.69	3	36.01%
0.29	7.62	4.8	36.99%
0.327	12.49	9.5	23.97%
0.359	19.30	21	-8.81%
0.399	33.28	35.9	-7.86%
0.48	96.68	82.6	14.56%

0.527	172.25	130.7	24.12%
0.593	363.94	419	-15.13%
0.646	620.96	826	-33.02%
0.7	994.35	1226	-23.30%
0.749	1428.49	1612	-12.85%
0.764	1578.12	1998	-26.61%

Πίνακας 7-9: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 100 °C

12% wt MEA – 18% wt MDEA (100 °C)			
Λόγος ανθράκωσης (a)	Μοντέλο	Πειραματικά (Shen-Li 1992 ^[2])	Απόκλιση
	P_{CO_2calc} (kPa)	P_{CO_2exp} (kPa)	
0.197	9.23	2.1	77.24%
0.262	20.37	8.1	60.24%
0.287	27.55	12	56.45%
0.309	36.01	21.1	41.40%
0.353	61.99	46.8	24.50%
0.411	127.71	87.2	31.72%
0.532	513.02	769	-49.90%
0.576	783.29	1169	-49.24%
0.611	1054.43	1541	-46.15%
0.645	1362.41	1934	-41.95%



Διάγραμμα 7-1: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης της βιβλιοθήκης του Aspen Plus, 12% wt MEA – 18% wt MDEA

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 7-1 με τη χρήση των προεπιλεγμένων παραμέτρων αλληλεπίδρασης του Aspen παρατηρούνται αρκετά μεγάλες αποκλίσεις, κυρίως σε υψηλούς λόγους ανθράκωσης, ενώ γενικότερα τα αποτελέσματα παρουσιάζουν μεγαλύτερη ασυμφωνία στους 80 και 100 °C.

Αποτελέσματα με τη χρήση τροποποιημένων παραμέτρων αλληλεπίδρασης

Πίνακας 7-10: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 40 °C

12% wt MEA – 18% wt MDEA (40 °C)			
	Μοντέλο	Πειραματικά (Shen-Li 1992 ^[2])	Απόκλιση
Λόγος ανθράκωσης (a)	P _{CO2calc} (kPa)	P _{CO2exp} (kPa)	
0.357	1.07	1	6.51%
0.441	5.07	3.7	27.07%
0.488	10.63	9	15.36%
0.536	20.92	17.4	16.81%
0.608	52.04	45.9	11.80%
0.684	124.39	107.4	13.66%
0.71	164.77	157.5	4.41%
0.781	341.87	448	-31.04%
0.839	595.33	821	-37.91%
0.889	928.51	1421	-53.04%
0.927	1284.30	1579	-22.95%
0.947	1508.55	1966	-30.32%

Πίνακας 7-11: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 60 °C

12% wt MEA – 18% wt MDEA (60 °C)			
	Μοντέλο	Πειραματικά (Shen-Li 1992 ^[2])	Απόκλιση
Λόγος ανθράκωσης (a)	P _{CO2calc} (kPa)	P _{CO2exp} (kPa)	
0.278	1.24	0.9	27.24%
0.346	3.86	4	-3.64%
0.417	12.47	10.7	14.21%
0.459	23.69	23.7	-0.02%
0.512	49.86	46.6	6.54%
0.561	93.75	85	9.33%
0.605	159.05	145.4	8.58%
0.68	362.53	423	-16.68%
0.742	664.09	816	-22.87%
0.807	1160.27	1244	-7.22%
0.84	1495.64	1623	-8.52%
0.872	1878.64	2016	-7.31%

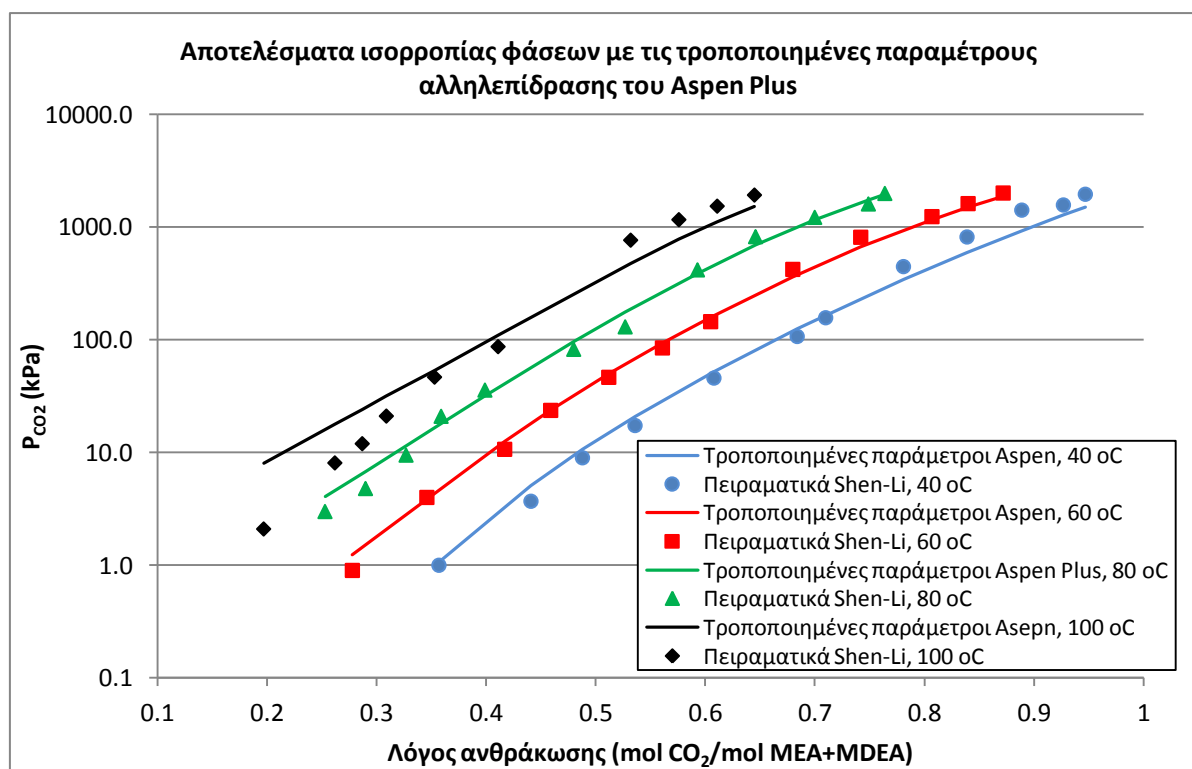
Πίνακας 7-12: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 80 °C

12% wt MEA – 18% wt MDEA (80 °C)			
	Μοντέλο	Πειραματικά (Shen-Li 1992 ^[2])	Απόκλιση
Λόγος ανθράκωσης (a)	P _{CO2calc} (kPa)	P _{CO2exp} (kPa)	
0.253	4.05	3	25.96%
0.29	6.78	4.8	29.20%
0.327	11.42	9.5	16.82%
0.359	18.01	21	-16.62%
0.399	31.77	35.9	-13.02%
0.48	96.16	82.6	14.10%
0.527	175.82	130.7	25.66%
0.593	387.68	419	-8.08%
0.646	689.92	826	-19.72%

0.7	1160.01	1226	-5.69%
0.749	1745.54	1612	7.65%
0.764	1956.02	1998	-2.15%

Πίνακας 7-13: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης 100C

12% wt MEA – 18% wt MDEA (100 °C)			
Λόγος ανθράκωσης (a)	Μοντέλο	Πειραματικά (Shen-Li 1992 ^[2])	Απόκλιση
	P_{CO_2calc} (kPa)	P_{CO_2exp} (kPa)	
0.197	7.97	2.1	73.66%
0.262	17.86	8.1	54.64%
0.287	24.13	12	50.26%
0.309	31.44	21.1	32.88%
0.353	53.63	46.8	12.74%
0.411	109.70	87.2	20.51%
0.532	476.92	769	-61.24%
0.576	778.07	1169	-50.24%
0.611	1111.26	1541	-38.67%
0.645	1522.73	1934	-27.01%

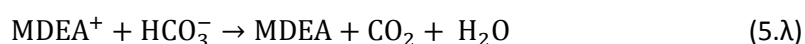
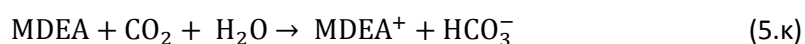
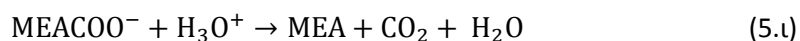
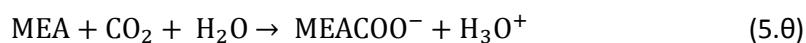
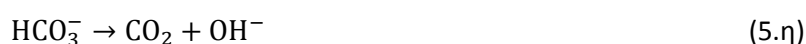


Διάγραμμα 7-2: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης, 12% wt MEA – 18% wt MDEA

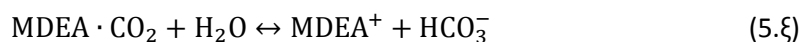
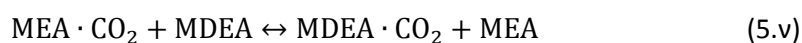
Με τη χρήση των τροποποιημένων παραμέτρων αλληλεπίδρασης, η περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων στους 40 και 60 °C βελτιώνεται αρκετά, ενώ στους 80 °C δεν αλλάζει ιδιαίτερα, αλλά παρόλα αυτά δεν παρουσιάζονται μεγάλες αποκλίσεις. Στους 100 °C τα αποτελέσματα του μοντέλου παρουσιάζουν αρκετά μεγάλες αποκλίσεις από τα πειραματικά.

7.4 Κινητικές αντιδράσεων

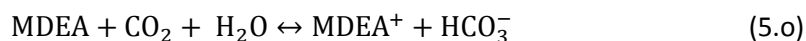
Οι αντιδράσεις που χαρακτηρίζονται από ρυθμό είναι:



Ο Ramachandran et al.^[3] ανέφερε ότι οι κινητικές του μείγματος αμινών MEA και MDEA δεν μπορούν να ερμηνευθούν με βάση τον μηχανισμό αντίδρασης της κάθε μεμονωμένης αμίνης. Υποθέτουμε, ότι η ελεύθερη MEA μπορεί να μεταφέρει CO₂ στην MDEA και στη συνέχεια να αναγεννήσει τον εαυτό της^[1].



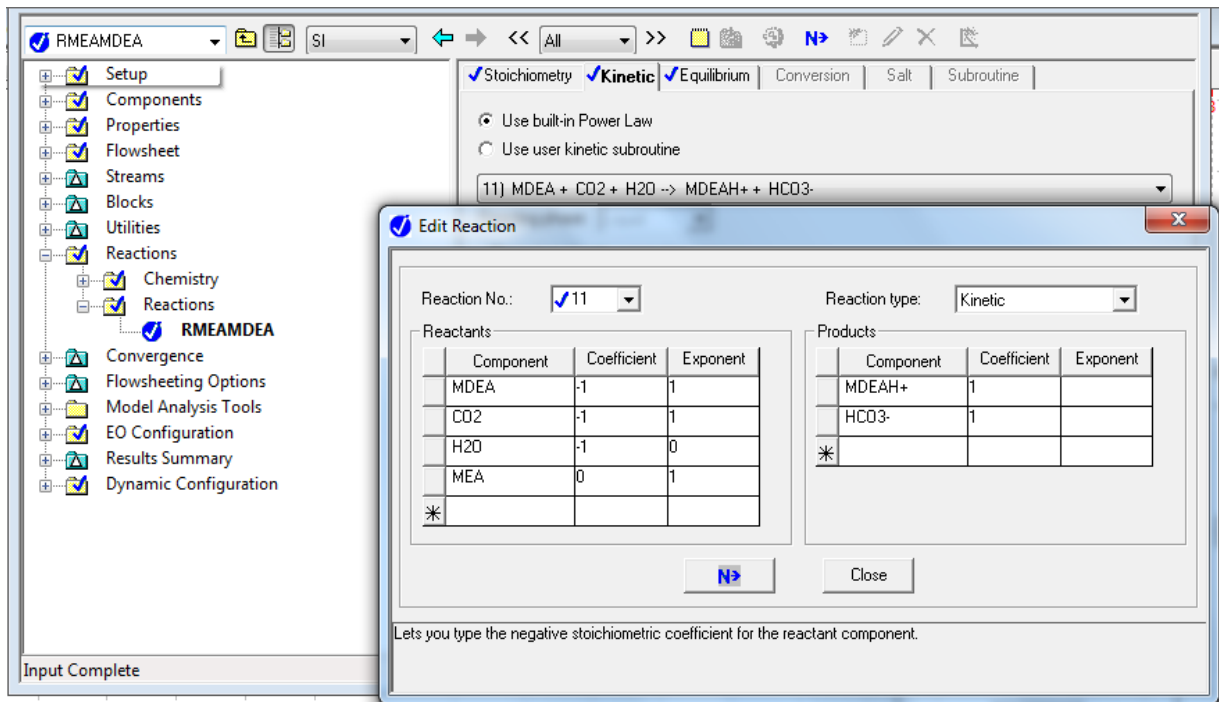
Συνδυάζοντας τις αντιδράσεις (5.μ), (5.ν) και (5.ξ) παίρνουμε την αντίδραση:



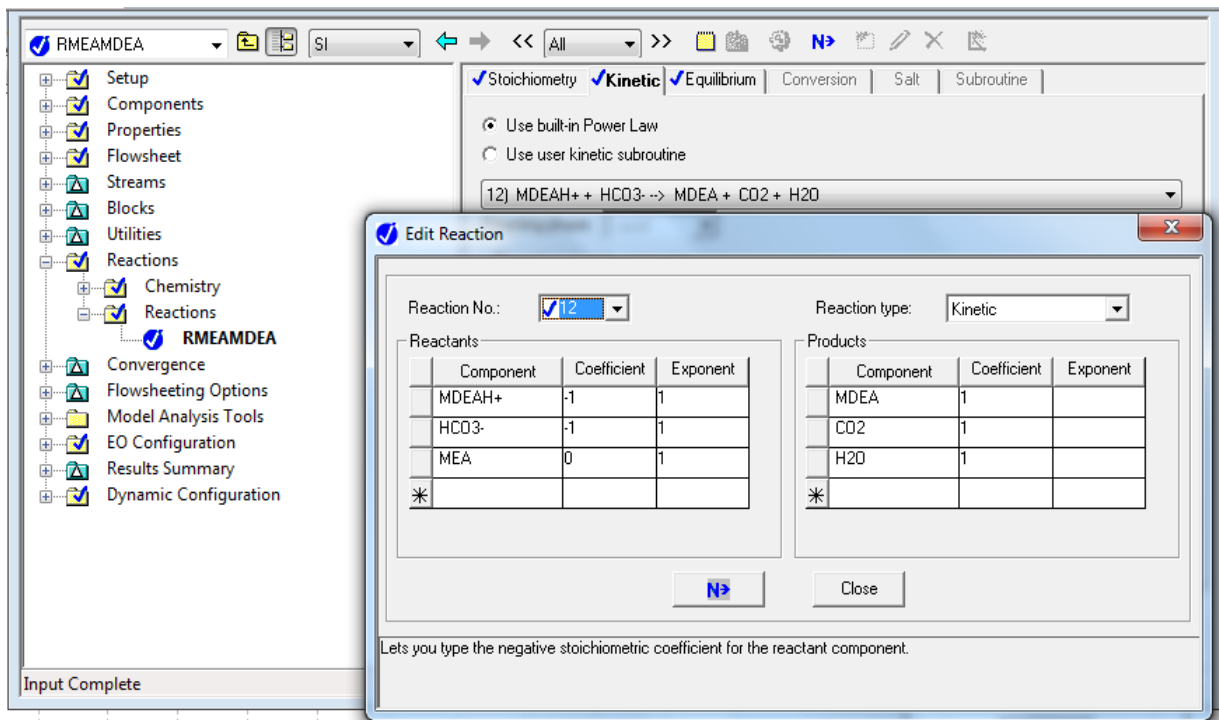
Η έκφραση του ρυθμού που χρησιμοποιείται έχει τη μορφή:

$$r = k \cdot \exp \left[\left(-\frac{E}{RT} \right) \right] C_{\text{MDEA}} C_{\text{MEA}} C_{\text{CO}_2} \quad (7-1)$$

Για να εισάγουμε την καταλυτική επίδραση της MEA στην αντίδραση (5.ο), ορίζουμε τον στοιχειομετρικό της συντελεστή ίσο με 0 και τον εκθετικό παράγοντα της συγκέντρωσής της ίσο με 1 στις αντιδράσεις (5.κ) και (5.λ).



Εικόνα 7-3: Εισαγωγή των στοιχειομετρικών συντελεστών και εκθετικών παραγόντων των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης (11) της MDEA με το CO₂



Εικόνα 7-4: Εισαγωγή των στοιχειομετρικών συντελεστών και εκθετικών παραγόντων των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης (12) της MDEA με το CO₂

Οι παράμετροι για τις αντιδράσεις (5.ζ) και (5.η) έχουν παρθεί από τη δουλειά του Pinsent et al. (1956)^[4], για τις αντιδράσεις (5.θ) και (5.ι) από τον Hikita et al. (1977)^[5] και για τις αντιδράσεις (5.κ) και (5.λ) από τον Ramachandran et al. (2006)^[3]. Στον πίνακα 7-16 αναφέρονται ο προεκθετικός παράγοντας της κάθε αντίδρασης και η ενέργεια ενεργοποίησης της:

Πίνακας 7-14: Παράμετροι κινητικών αντιδράσεων

Αντίδραση	k	E (cal/mol)
(5.ζ)	4.32E+13	13249
(5.η)	2.38E+17	29451
(5.θ)	9.77E+10	9855.8
(5.ι)	2.80E+20	17230
(5.κ)	2.21E+8	7432
(5.λ)	8.89E+11	15334

7.5 Μοντελοποίηση της διεργασίας

Το διάγραμμα ροής της διεργασίας είναι το ίδιο με την περίπτωση της MEA, όπως επίσης και οι παραδοχές και οι εισοδοί στη διεργασία εκτός από τον διαλύτη. Επιπλέον, έχουν χρησιμοποιηθεί τα ίδια modules, καθώς και τα ίδια design specifications, solvers και ρεύματα αποκοπής, οπότε δεν θα αναφερθούν ξανά στη συγκεκριμένη περίπτωση. Ο αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει στην αντίστοιχη ενότητα του διαλύτη MEA.

Πίνακας 7-15: Είσοδοι της διεργασίας που αφορούν τον χρησιμοποιούμενο διαλύτη

Διαλύτης – 12% wt MEA – 18% wt MDEA	
Πίεση (atm)	1
Θερμοκρασία (°C)	40
Σύσταση καθαρού διαλύτη (mol%)	
H ₂ O	91.8
MEA	4.6
MDEA	3.6

Ο λόγος ανθράκωσης του διαλύτη αποτελεί σχεδιαστική παράμετρο η οποία μεταβάλλεται με σκοπό την ελαχιστοποίηση της κατανάλωσης ενέργειας στη μονάδα απορρόφησης. Η παροχή του διαλύτη είναι μέγεθος το οποίο υπολογίζεται και παίρνει διαφορετικές τιμές ανάλογα με το ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου, το ύψος της στήλης απορρόφησης και τον λόγο ανθράκωσης του διαλύτη στην είσοδο της στήλης απορρόφησης.

Όλες οι αναλύσεις ευαισθησίας έγιναν με διαλύτη MEA 12% wt – MDEA 18% wt. Με αυτόν τον διαλύτη έγινε και η κοστολόγηση της μονάδας. Όμως, για να μελετηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης των αμινών στο κόστος δημιουργήθηκαν και περιπτώσεις κοστολόγησης μονάδας με διαλύτη συγκέντρωσης MEA 15% wt – MDEA 15% wt για τον οποίο όμως δεν δημιουργήθηκαν τα διαγράμματα αναλύσεων ευαισθησίας.

7.6 Προσομοιώσεις με το μοντέλο ισορροπίας

7.6.1 Λειτουργικά χαρακτηριστικά επιμέρους διεργασιών

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά με βάση τα οποία προσομοιώνεται ο εξοπλισμός στη διεργασία με το μοντέλο ισορροπίας:

Πίνακας 7-16: Χαρακτηριστικά προσομοίωσης της κάθε επιμέρους διεργασίας

ABSORBER	Πίεση λειτουργίας	1 atm
	Πληρωτικό υλικό	IMTP NORTON 25mm
	HETP	1.88
	Κλασματική προσέγγιση στην πλημμύριση	0.7
	Μέθοδος υπολογισμού holdup	Stichlmair
STRIPPER	Πίεση λειτουργίας	1.7 atm
	Πληρωτικό υλικό	IMTP NORTON 25mm
	HETP	1.5
	Κλασματική προσέγγιση στην πλημμύριση	0.7
	Μέθοδος υπολογισμού holdup	Stichlmair
SCRUBBER	Τύπος αναβραστήρα	Kettle
	Πίεση λειτουργίας	1 atm
	Αριθμός βαθμίδων	2
PUMP-1	Θερμοκρασία νερού	20 °C
	Απόδοση αντλίας	0.7
	Απόδοση οδηγού	0.96
BLOWER	Πίεση κατάθλιψης	3 atm (ίση με την πίεση κορεσμού του διαλύματος στη θερμοκρασία εισόδου στη στήλη απογύμνωσης)
	Ισεντροπική απόδοση	0.85
	Μηχανική απόδοση	0.95
CROSS-EX	Πίεση κατάθλιψης	1.13
	ΔT_{\min}	10
	Θερμοκρασία εξόδου	40 °C
COOLER	Πίεση λειτουργίας	1 atm
	Θερμοκρασία εξόδου	40 °C
CONDENSE	Πίεση λειτουργίας	1.7 atm
	Θερμοκρασία λειτουργίας	40 °C
RDRUM	Πίεση λειτουργίας	1.7 atm
	Θερμοκρασία λειτουργίας	40 °C

7.6.2 Αποτελέσματα αναλύσεων ευαισθησίας

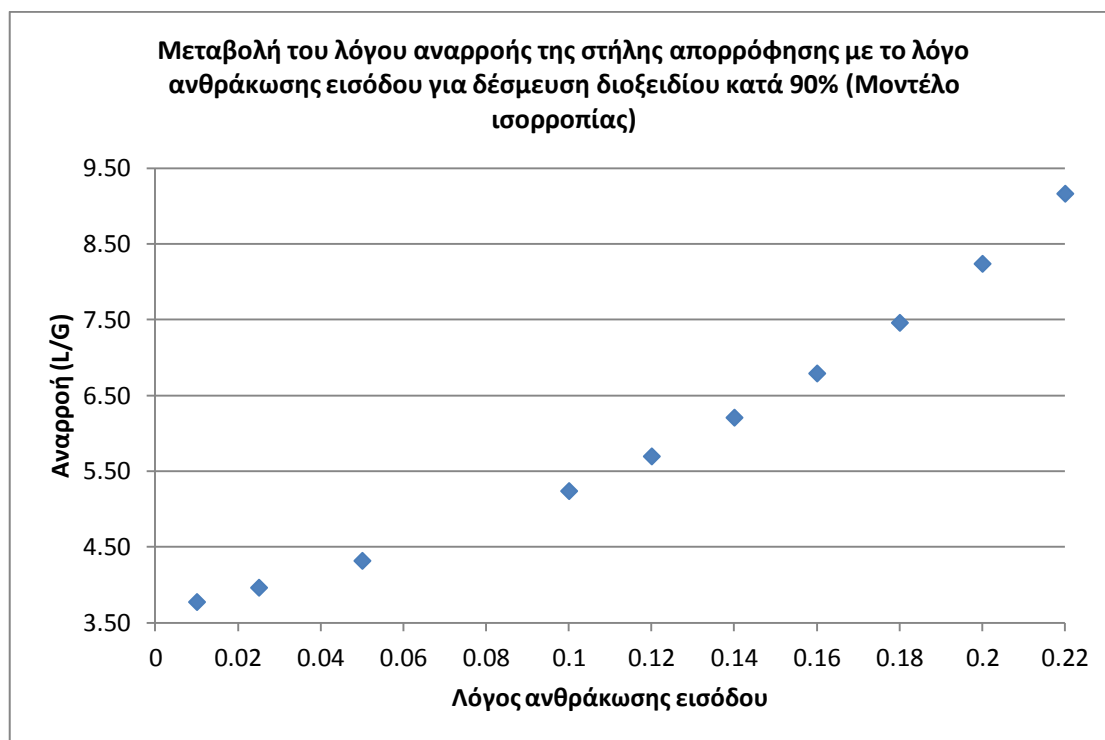
Οι αναλύσεις ευαισθησίας πραγματοποιήθηκαν μεταβάλλοντας τις παραμέτρους:

- Λόγος ανθράκωσης ρεύματος εισόδου διαλύτη στη στήλη απορρόφησης
- Αριθμός βαθμίδων στήλης απορρόφησης
- Αριθμός βαθμίδων στήλης απογύμνωσης
- Ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα

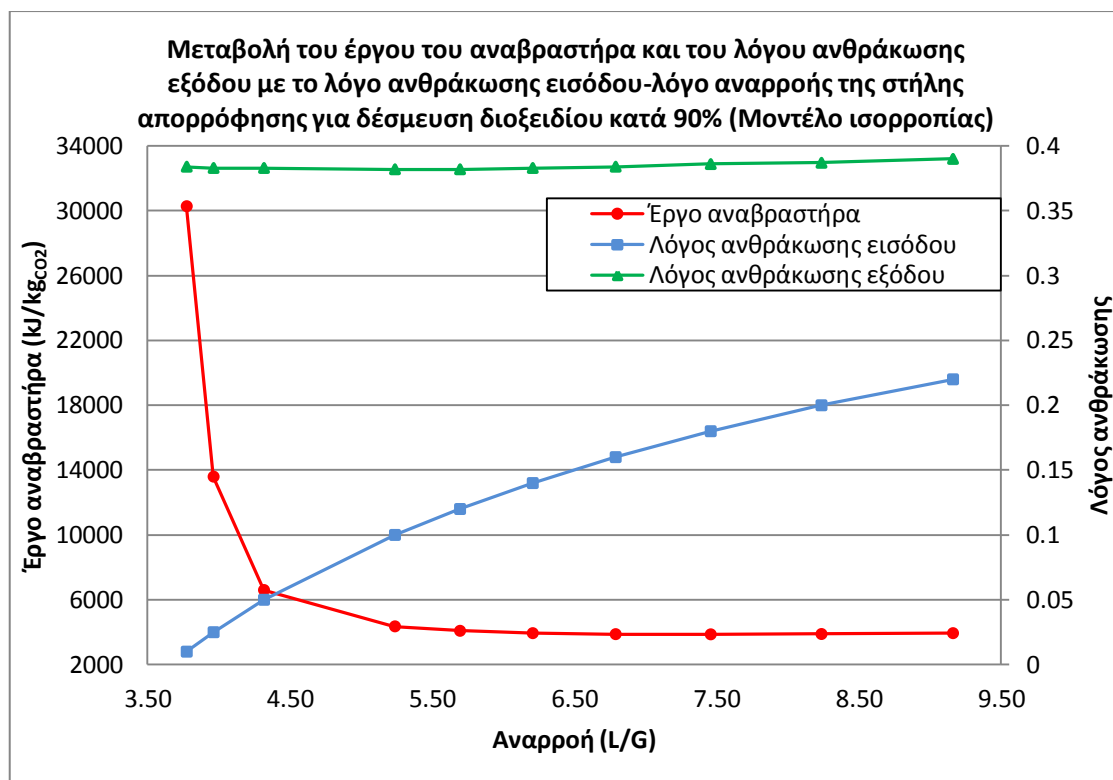
Μεταβολή λόγου ανθράκωσης ρεύματος εισόδου στη στήλη απορρόφησης

Πίνακας 7-17 Αποτελέσματα μεταβολής του λόγου ανθράκωσης εισόδου

Μοντέλο ισορροπίας-ABSORBER 8 βαθμίδες-STIPPER 7 βαθμίδες-90% δέσμευση CO ₂				
Λόγος ανθράκωσης εισόδου	Λόγος αναρροής (L/G)	Λόγος ανθράκωσης εξόδου	Έργο αναβραστήρα (MW)	Έργο αναβραστήρα (kJ/kg _{CO2})
0.01	3.77	0.384	749	30280
0.025	3.96	0.383	336	13597
0.05	4.32	0.383	190	6602
0.1	5.24	0.382	125	4361
0.12	5.69	0.382	118	4086
0.14	6.21	0.383	113	3942
0.16	6.79	0.384	112	3880
0.18	7.46	0.386	111	3868
0.2	8.24	0.387	112	3888
0.22	9.16	0.390	113	3940



Διάγραμμα 7-3: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με το λόγο ανθράκωσης εισόδου



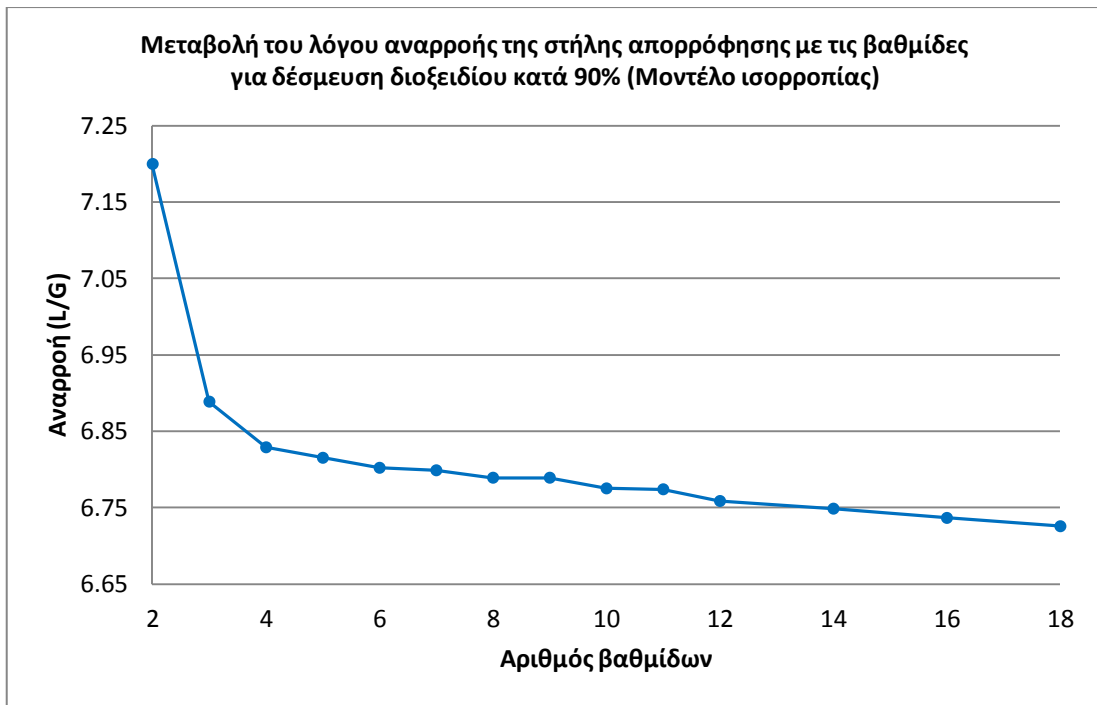
Διάγραμμα 7-4: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με το λόγο ανθράκωσης εισόδου – λόγο αναρροής της στήλης απορρόφησης

Όπως και στις δύο προηγούμενες περιπτώσεις διαλυτών, πολύ χαμηλές τιμές λόγου ανθράκωσης εμφανίζουν αυξημένη ενεργειακή απαίτηση στον αναβραστήρα, ενώ με την αύξηση του λόγου ανθράκωσης το έργο του αναβραστήρα μειώνεται μέχρι μια ελάχιστη τιμή και στη συνέχεια αυξάνεται πάλι λόγω της αυξημένης απαίτησης σε αισθητή θερμότητα. Επίσης, όπως ήταν αναμενόμενο η ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας είναι μικρότερη από ότι αυτή στην περίπτωση της MEA και μεγαλύτερη από την περίπτωση της MDEA.

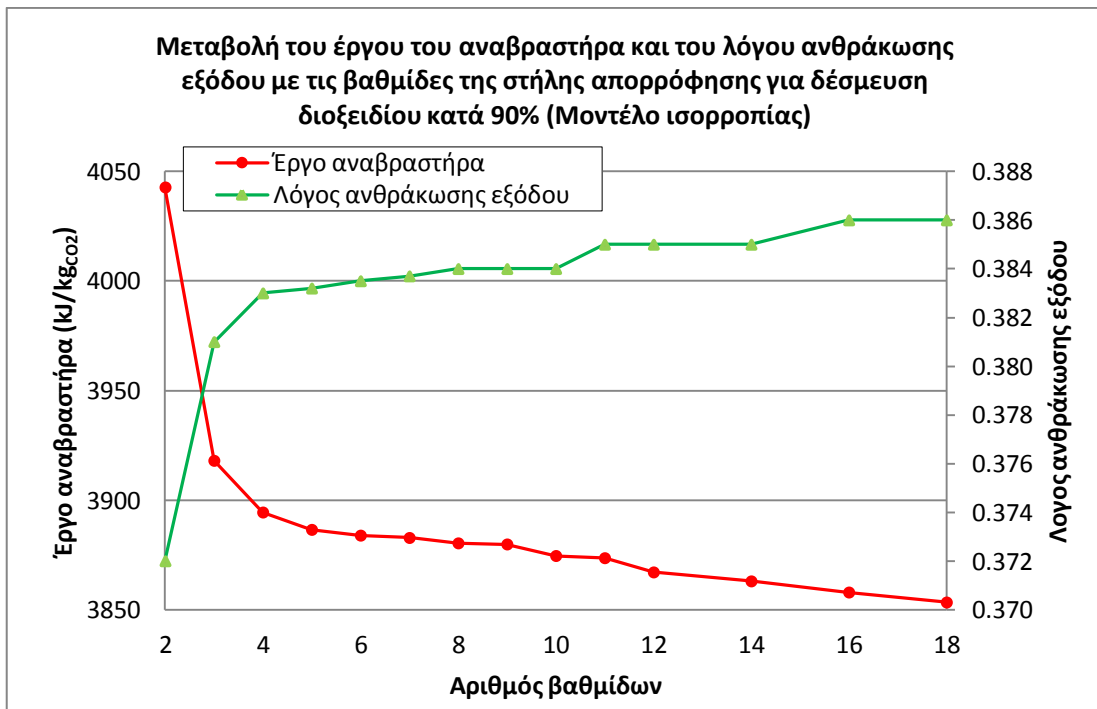
Μεταβολή βαθμίδων στήλης απορρόφησης

Πίνακας 7-18: Αποτελέσματα μεταβολής των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης

Μοντέλο ισορροπίας- Λόγος ανθράκωσης εισόδου= 0.16- STIPPER 7 βαθμίδες- 90% δέσμευση CO ₂				
Βαθμίδες	Λόγος αναρροής (L/G)	Λόγος ανθράκωσης εξόδου	Έργο αναβραστήρα (MW)	Έργο αναβραστήρα (kJ/kg _{CO2})
2	7.20	0.372	116	4043
3	6.89	0.381	113	3918
4	6.83	0.383	112	3894
5	6.82	0.383	112	3887
6	6.80	0.384	112	3884
7	6.80	0.384	112	3883
8	6.79	0.384	112	3880
9	6.79	0.384	112	3880
10	6.78	0.384	111	3875
11	6.77	0.385	111	3874
12	6.76	0.385	111	3867
14	6.75	0.385	111	3863
16	6.74	0.386	111	3858
18	6.73	0.386	111	3853



Διάγραμμα 7-5: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης

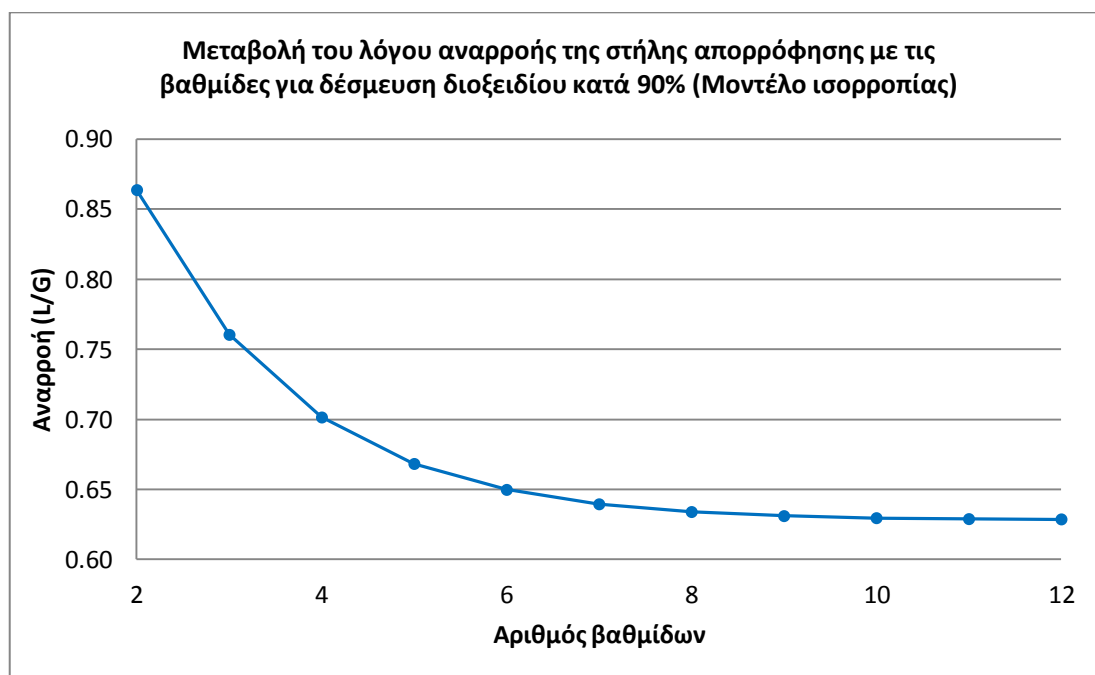


Διάγραμμα 7-6: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης

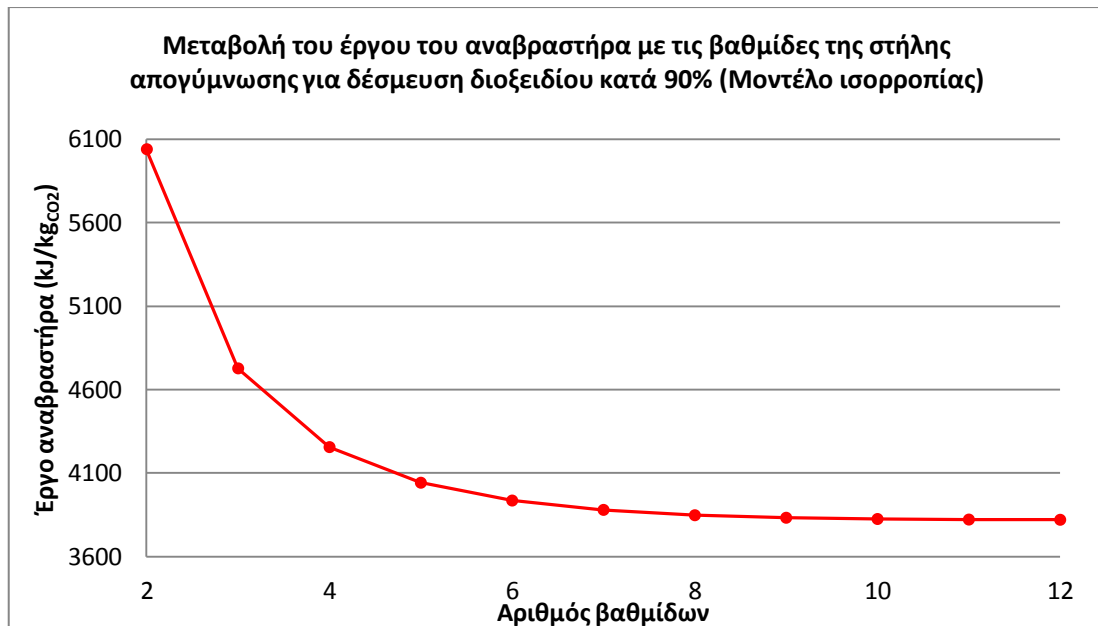
Μεταβολή βαθμίδων στήλης απογύμνωσης

Πίνακας 7-19: Αποτελέσματα μεταβολής των βαθμίδων στήλης απογύμνωσης

Βαθμίδες	Λόγος αναρροής (L/G)	Έργο αναβραστήρα (MW)	Έργο αναβραστήρα (kJ/kg _{CO2})
2	0.86	174	6041
3	0.76	136	4728
4	0.70	122	4256
5	0.67	116	4043
6	0.65	113	3936
7	0.64	112	3880
8	0.63	111	3848
9	0.63	110	3833
10	0.63	110	3825
11	0.63	110	3822
12	0.63	110	3821



Διάγραμμα 7-7: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απογύμνωσης με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απογύμνωσης



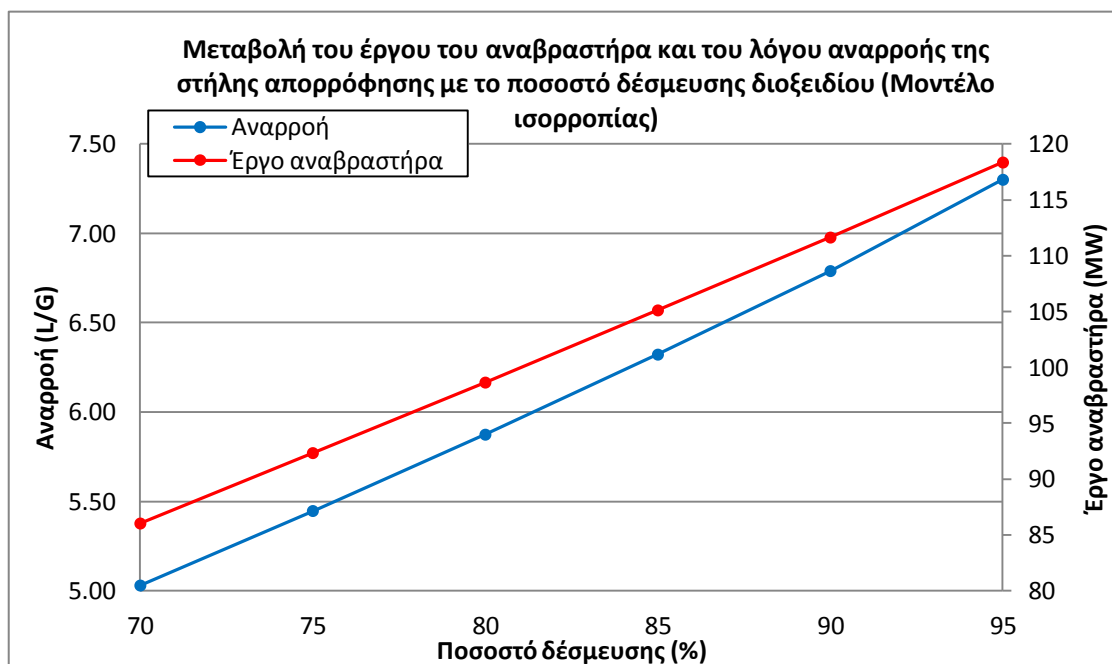
Διάγραμμα 7-8: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα με τις βαθμίδες της στήλης απογύμνωσης

Μεταβολή ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης

Πίνακας 7-20: Αποτελέσματα μεταβολής του ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης

Μοντέλο ισορροπίας-Λόγος αναρρόης εισόδου= 0.16-ABSORBER 8 βαθμίδες-STRIPPER 7 βαθμίδες

Ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου	Λόγος αναρρόης στήλης απορρόφησης (L/G)	Έργο αναβραστήρα (MW)
70	5.03	86
75	5.45	92
80	5.87	99
85	6.32	105
90	6.79	112
95	7.30	118



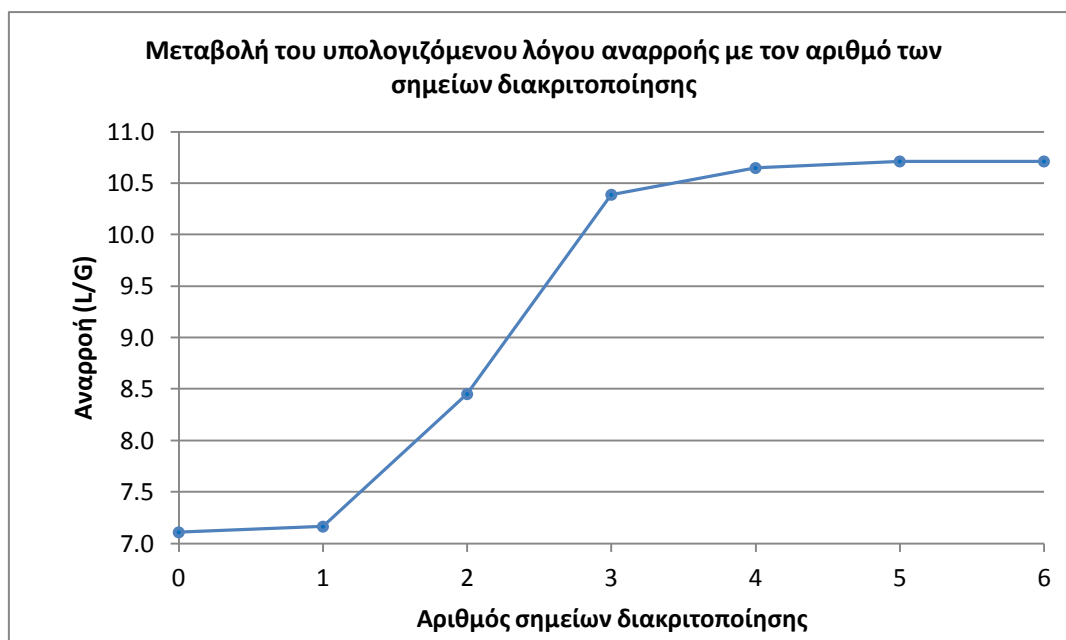
Διάγραμμα 7-9: Μεταβολή του λόγου αναρρόης της στήλης απορρόφησης και του έργου του αναβραστήρα με το ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης

7.7 Προσομοιώσεις με το μοντέλο ρυθμού

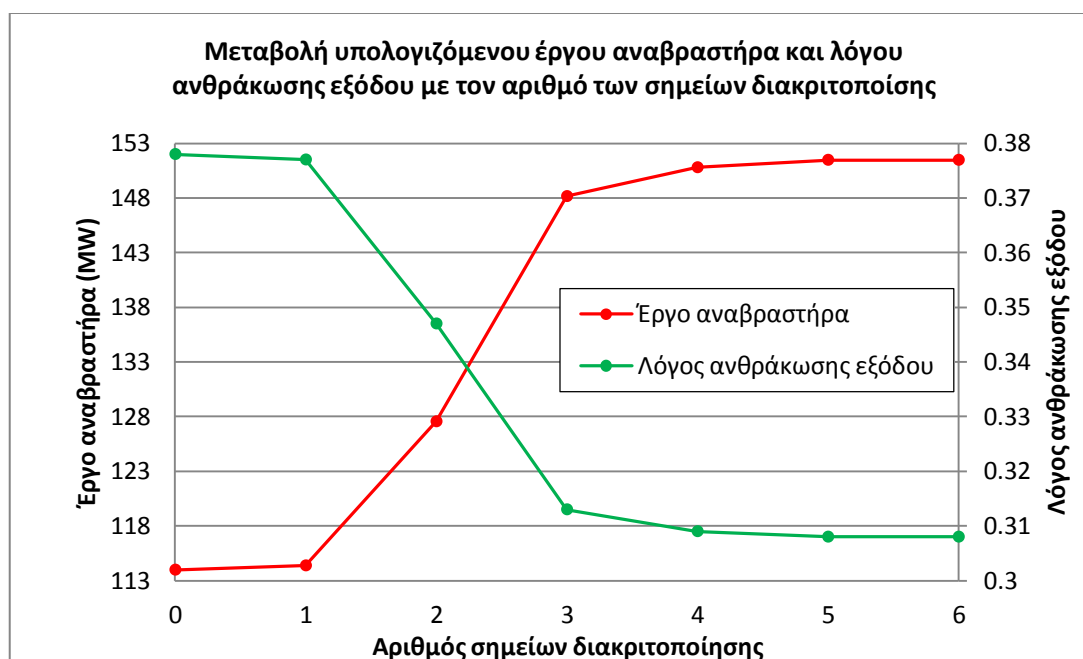
7.7.1 Λειτουργικά χαρακτηριστικά επιμέρους διεργασιών

Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των επιμέρους διεργασιών είναι ίδια με την προηγούμενη περίπτωση με μικρές διαφορές στη στήλη απορρόφησης και απογύμνωσης λόγω του διαφορετικού μοντέλου που χρησιμοποιείται και τα οποία θα αναφερθούν παρακάτω.

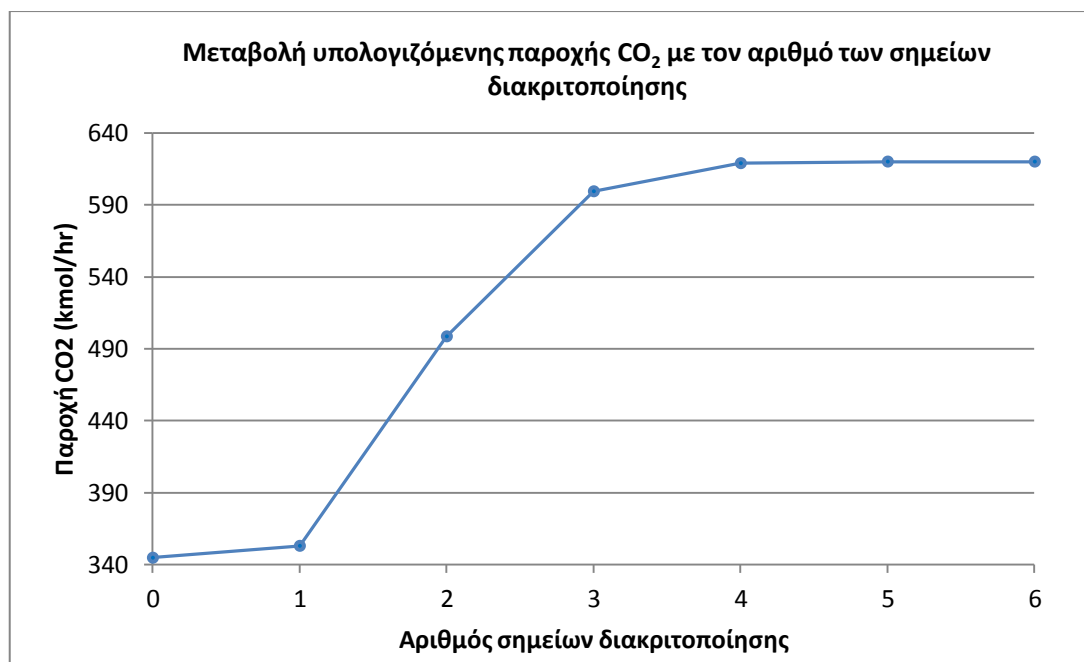
7.7.2 Διακριτοποίηση του υγρού φιλμ



Διάγραμμα 7-10: Μεταβολή του υπολογιζόμενου λόγου αναρροής με τον αριθμό των σημείων διακριτοποίησης



Διάγραμμα 7-11: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με τον αριθμό των σημείων διακριτοποίησης



Διάγραμμα 7-12: Μεταβολή της υπολογιζόμενης παροχής CO₂ για σταθερή αναρροή στο ρεύμα αερίου εξόδου από τη στήλη απορρόφησης με τον αριθμό των σημείων διακριτοποίησης

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, η λύση μεταβάλλεται μέχρι τα 4 σημεία διακριτοποίησης και στη συνέχεια σταθεροποιείται.

Για τις προσομοιώσεις αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθούν 6 σημεία διακριτοποίησης για να εξασφαλιστεί η σταθερότητα της λύσης σε οποιαδήποτε περίπτωση. Τα σημεία διακριτοποίησης που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

Πίνακας 7-21: Σημεία διακριτοποίησης που χρησιμοποιήθηκαν

Σημείο	Απόσταση από τη διεπιφάνεια
1	0.001
2	0.02
3	0.05
4	0.1
5	0.2
6	0.3

Τα σημεία διακριτοποίησης που αναφέρονται χρησιμοποιήθηκαν μόνο στη στήλη απορρόφησης. Στη στήλη απογύμνωσης η λύση δε μεταβάλλεται με αύξηση των σημείων διακριτοποίησης, καθώς δεν υπάρχουν αντιδράσεις με πεπερασμένο ρυθμό στο υγρό φιλμ. Τα χαρακτηριστικά λειτουργίας στις προσομοιώσεις με το μοντέλο ρυθμού, αλλάζουν μόνο στον ABSORBER και τον STRIPPER και είναι ίδια με αυτά που αναφέρονται στον πίνακα 5-26.

7.7.3 Αποτελέσματα αναλύσεων ευαισθησίας

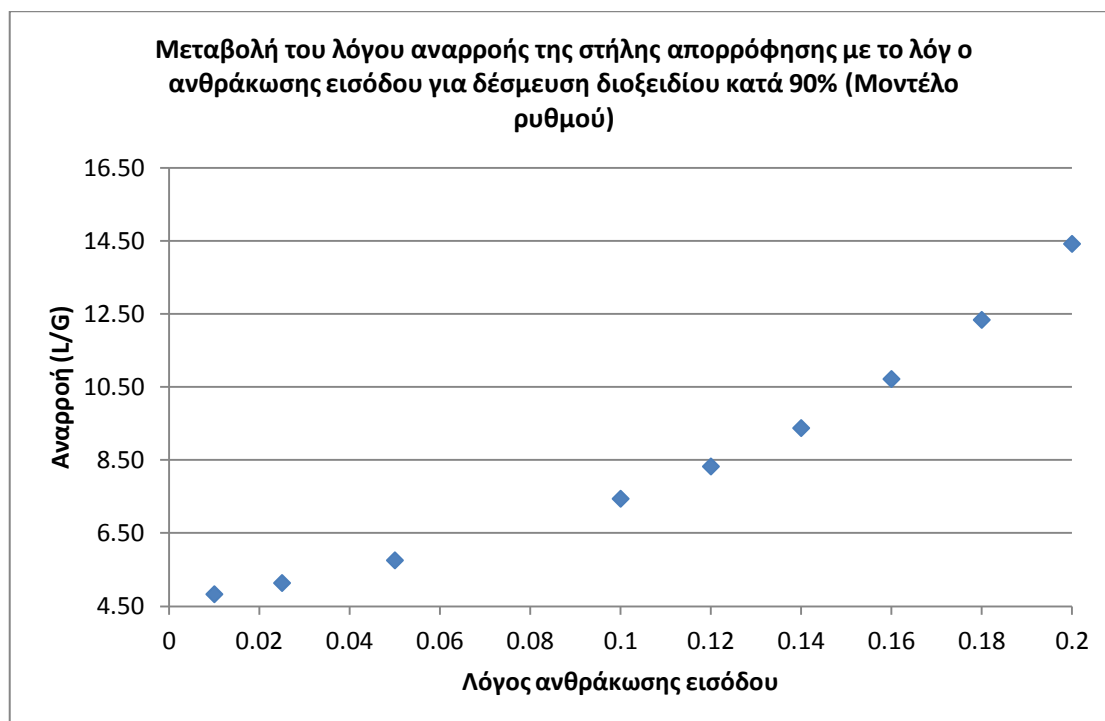
Οι αναλύσεις ευαισθησίας πραγματοποιήθηκαν μεταβάλλοντας τις παραμέτρους:

- Λόγος ανθράκωσης ρεύματος εισόδου διαλύτη στη στήλη απορρόφησης
- Αριθμός βαθμίδων στήλης απορρόφησης
- Αριθμός βαθμίδων στήλης απογύμνωσης
- Πίεση λειτουργίας της στήλης απορρόφησης
- Ποσοστό δέσμησης διοξειδίου του άνθρακα

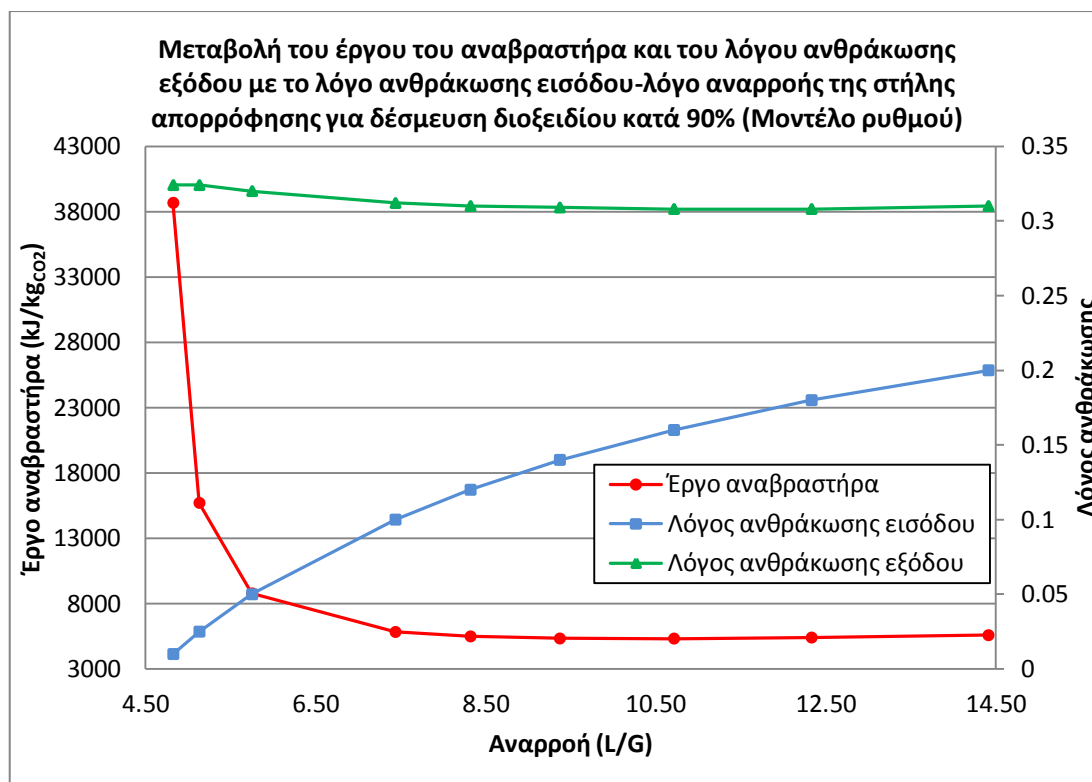
Μεταβολή λόγου ανθράκωσης ρεύματος εισόδου στη στήλη απορρόφησης

Πίνακας 7-22: Αποτελέσματα μεταβολής του λόγου ανθράκωσης εισόδου

Μοντέλο ισορροπίας-ABSORBER 8 βαθμίδες-STIPPER 7 βαθμίδες-90% δέσμηση CO ₂				
Λόγος ανθράκωσης εισόδου	Λόγος αναρροής (L/G)	Λόγος ανθράκωσης εξόδου	Έργο αναβραστήρα (MW)	Έργο αναβραστήρα (kJ/kg _{CO2})
0.01	4.82	0.324	1113	38672
0.025	5.13	0.324	452	15707
0.05	5.75	0.320	253	8782
0.1	7.44	0.312	168	5831
0.12	8.32	0.310	158	5491
0.14	9.37	0.309	153	5332
0.16	10.71	0.308	153	5326
0.18	12.33	0.308	155	5404
0.2	14.41	0.310	161	5583



Διάγραμμα 7-13: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με το λόγο ανθράκωσης εισόδου



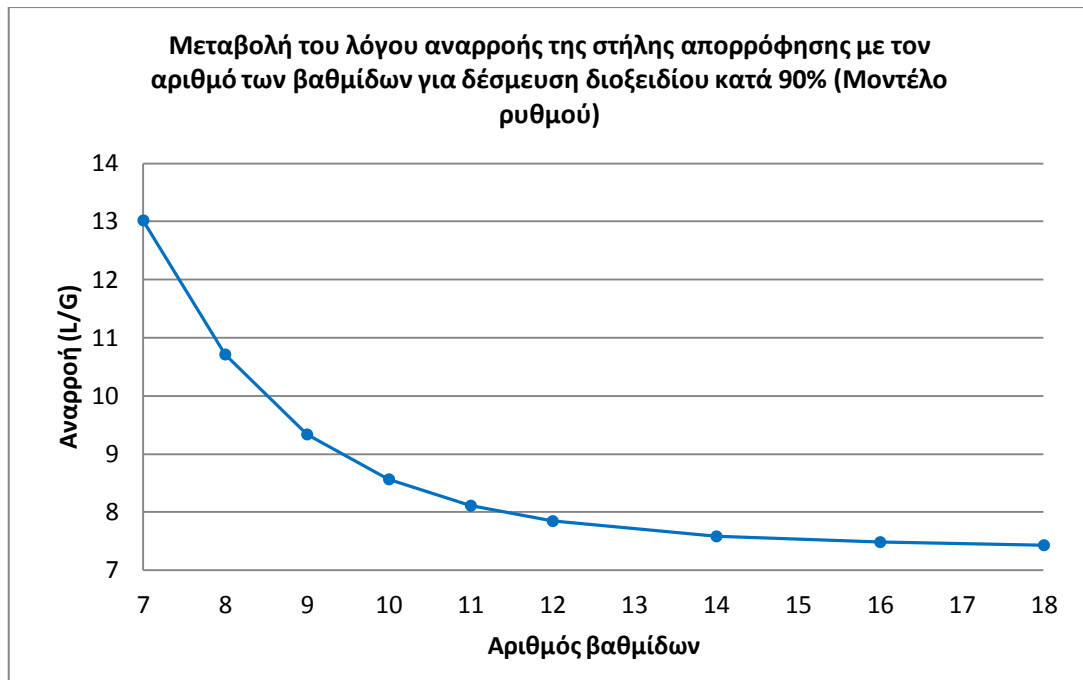
Διάγραμμα 7-14: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με το λόγο ανθράκωσης εισόδου – λόγο αναρροής της στήλης απορρόφησης

Μεταβολή βαθμίδων στήλης απορρόφησης

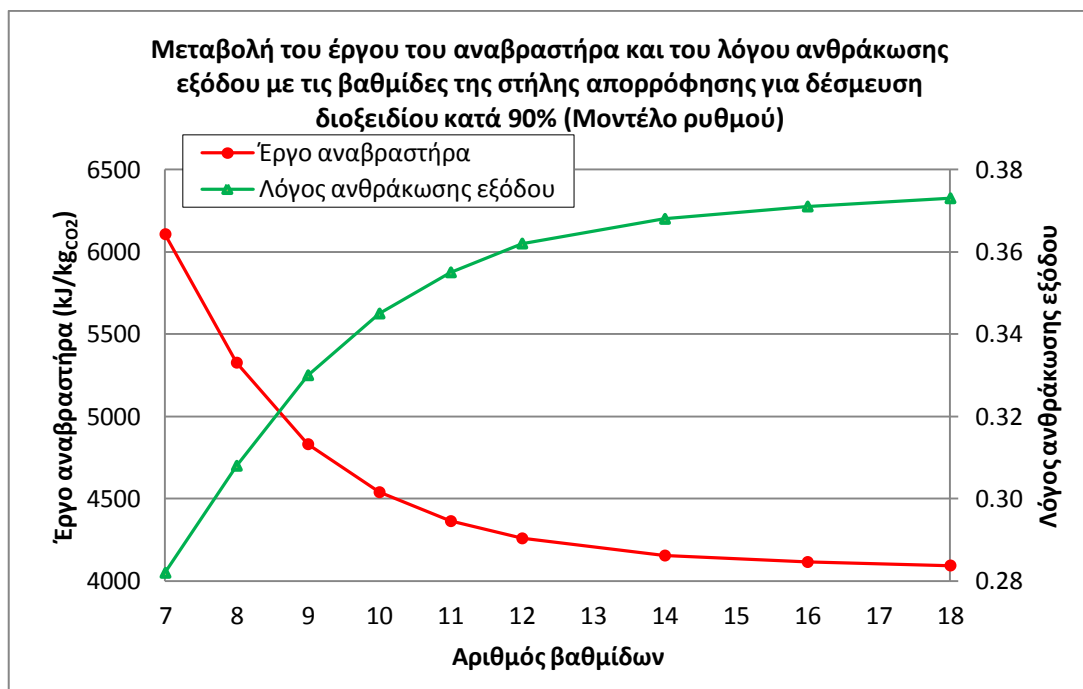
Πίνακας 7-23: Αποτελέσματα μεταβολής των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης

Μοντέλο ισορροπίας- Λόγος ανθράκωσης εισόδου= 0.16- STIPPER 7 βαθμίδες- 90% δέσμευση CO ₂				
Βαθμίδες	Λόγος αναρροής (L/G)	Λόγος ανθράκωσης εξόδου	Έργο αναβραστήρα (MW)	Έργο αναβραστήρα (kJ/kg _{CO2})
2				
3				
4				
5				
6				
7	13.02	0.282	176	6107
8	10.71	0.308	153	5326
9	9.34	0.330	139	4831
10	8.56	0.345	131	4539
11	8.11	0.355	126	4364
12	7.85	0.362	123	4259
14	7.58	0.368	120	4155
16	7.48	0.371	118	4115
18	7.43	0.373	118	4094

Όπως και στην περίπτωση των προσομοιώσεων με το μοντέλο ρυθμού με διαλύτη MEA, για μικρό αριθμό βαθμίδων απαιτούνται πολύ υψηλοί λόγοι αναρροής και το Aspen δεν μπορεί να βρει λύση και να συγκλίνει η προσομοίωση.



Διάγραμμα 7-15: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης

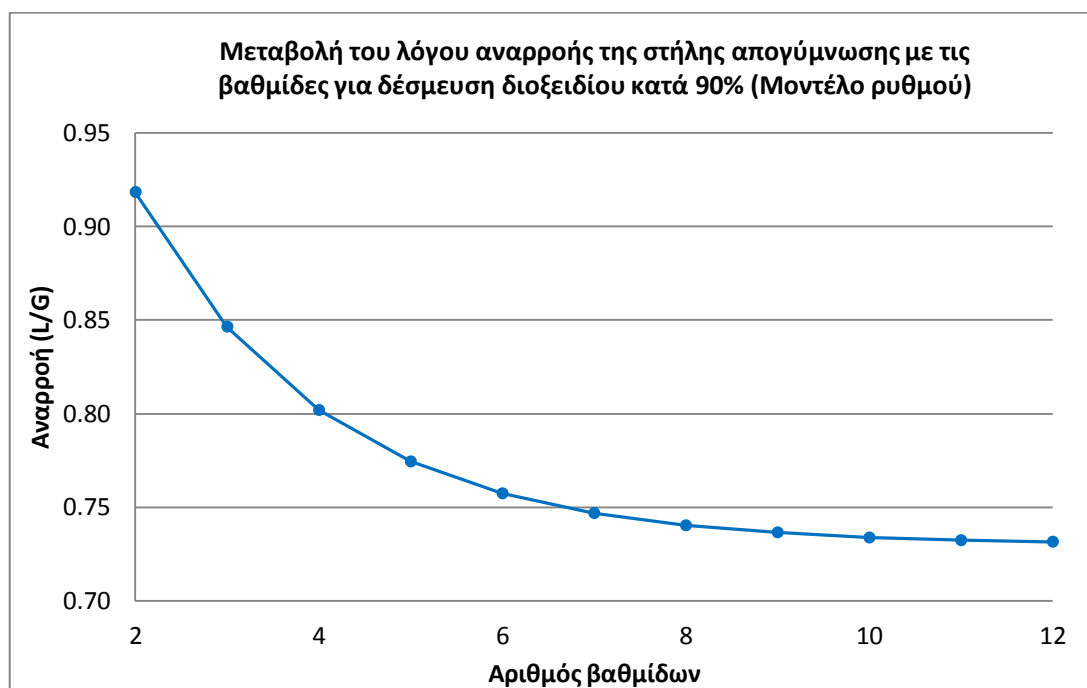


Διάγραμμα 7-16: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα και του λόγου ανθράκωσης εξόδου με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης

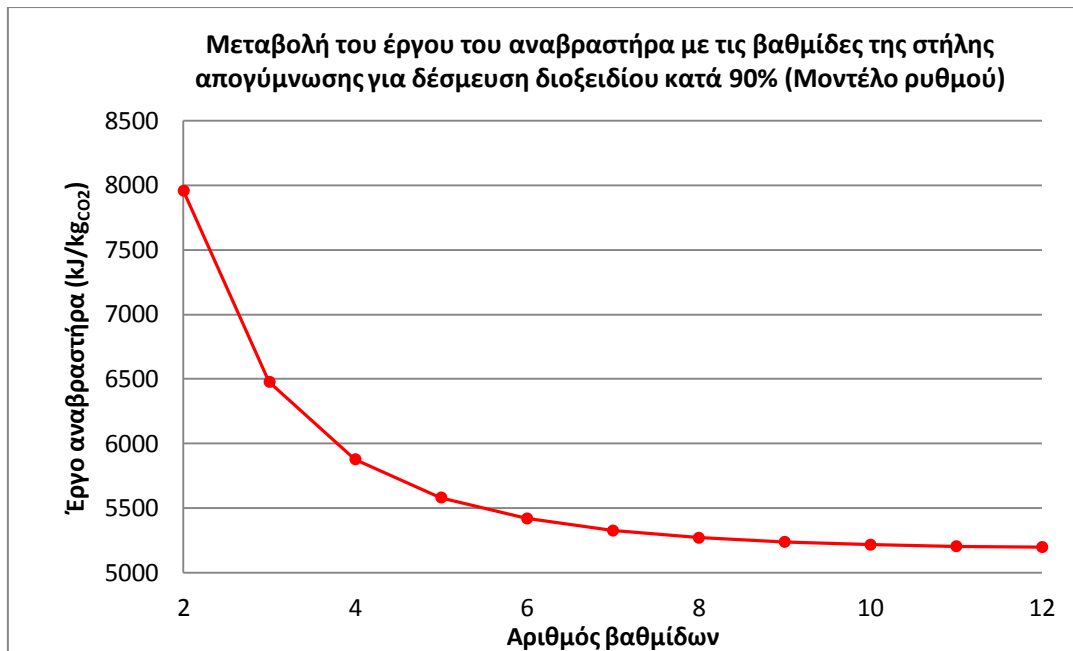
Μεταβολή βαθμίδων στήλης απογύμνωσης

Πίνακας 7-24: Αποτελέσματα μεταβολής των βαθμίδων στήλης απογύμνωσης

Βαθμίδες	Λόγος αναρροής (L/G)	Έργο αναβραστήρα (MW)	Έργο αναβραστήρα (kJ/kg _{CO2})
2	0.92	229	7958
3	0.85	186	6478
4	0.80	169	5879
5	0.77	161	5582
6	0.76	156	5420
7	0.75	153	5326
8	0.74	152	5270
9	0.74	151	5239
10	0.73	150	5217
11	0.73	150	5205
12	0.73	150	5199



Διάγραμμα 7-17: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απογύμνωσης με τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης απογύμνωσης



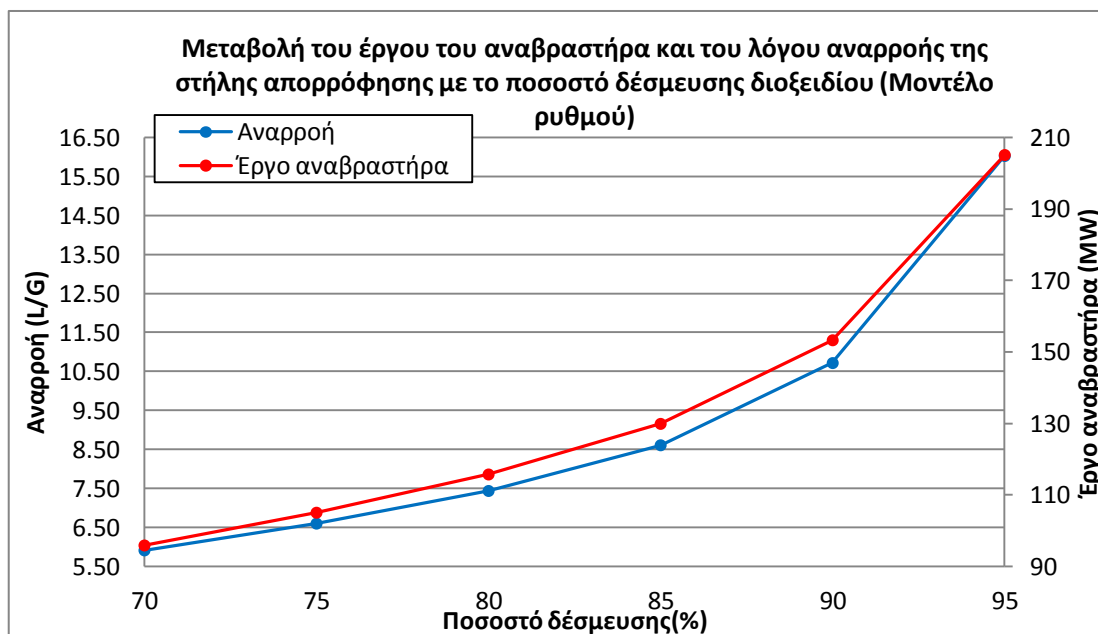
Διάγραμμα 7-18: Μεταβολή του έργου του αναβραστήρα με τις βαθμίδες της στήλης απογύμνωσης

Μεταβολή ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης

Πίνακας 7-25: Αποτελέσματα μεταβολής του ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης

Μοντέλο ισορροπίας-Λόγος ανθράκωσης εισόδου= 0.16-ABSORBER 8 βαθμίδες-STRIPPER 7 βαθμίδες

Ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου	Λόγος αναρροής στήλης απορρόφησης (L/G)	Έργο αναβραστήρα (MW)
70	5.91	96
75	6.60	105
80	7.43	116
85	8.61	130
90	10.71	153
95	16.02	205



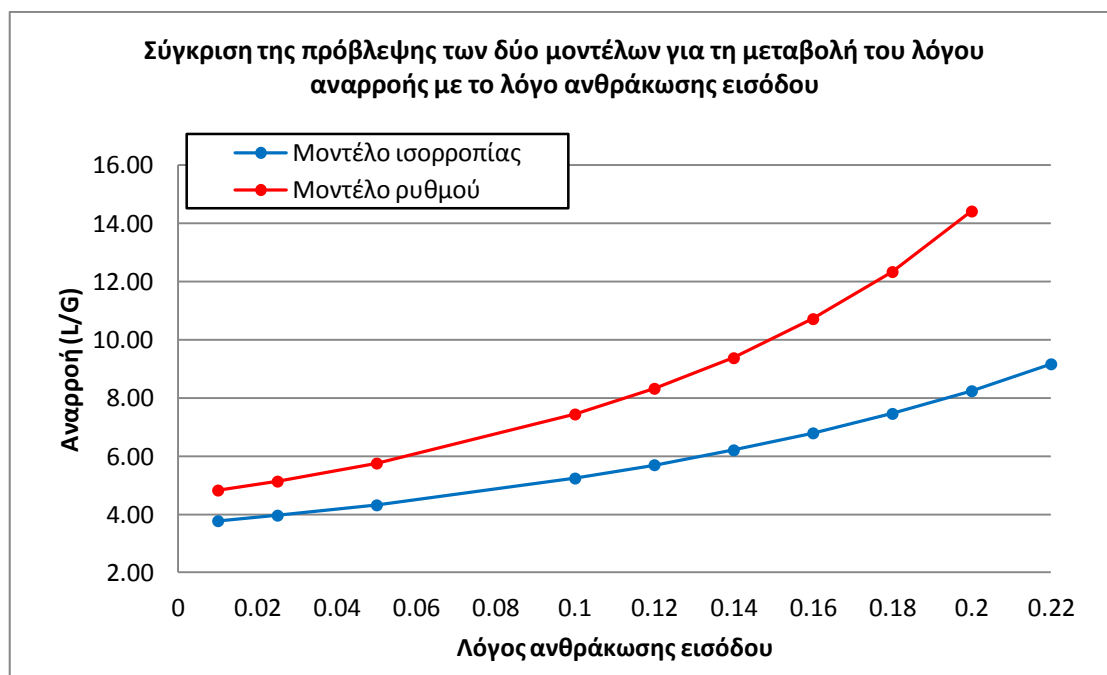
Διάγραμμα 7-19: Μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης και του έργου του αναβραστήρα με το ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου στη στήλη απορρόφησης

7.8 Σύγκριση αποτελεσμάτων των δύο μοντέλων

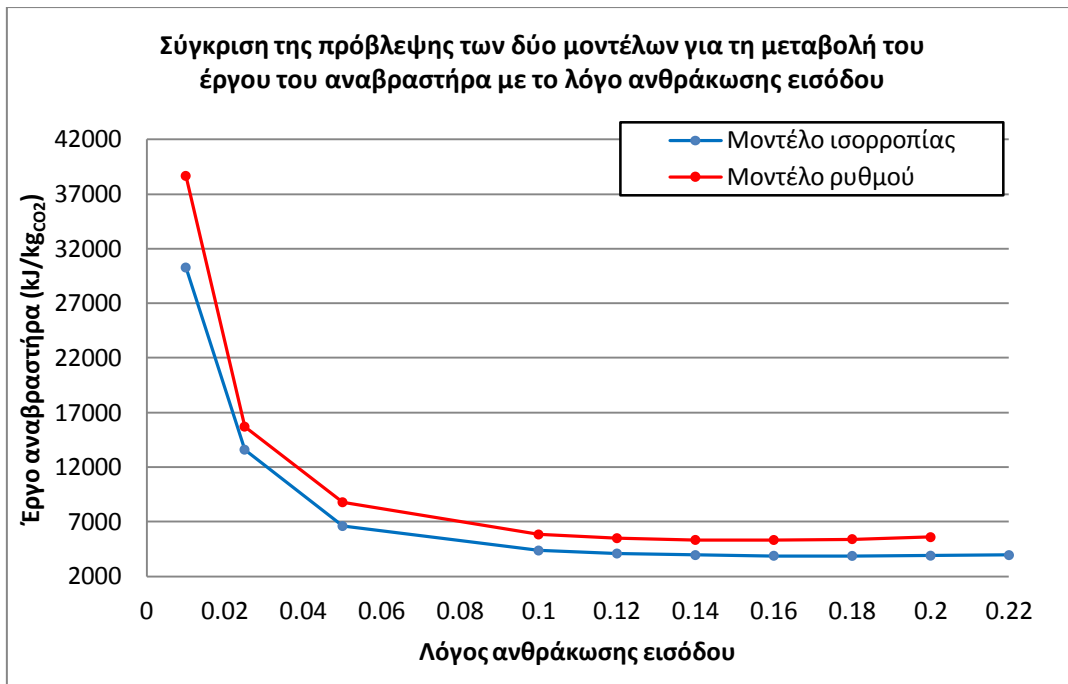
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η απόκλιση στα υπολογιζόμενα μεγέθη που παρουσιάστηκαν προηγουμένως μεταξύ του μοντέλου ισορροπίας και του μοντέλου ρυθμού. Η ποσοστιαία απόκλιση υπολογίζεται ως η διαφορά της τιμής του κάθε μεγέθους που προκύπτει από το μοντέλο ισορροπίας με την τιμή προκύπτει από το μοντέλο ρυθμού προς την τιμή του μοντέλου ισορροπίας.

Πίνακας 7-26: Ποσοστιαία απόκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου ισορροπίας και του μοντέλου ρυθμού με τη μεταβολή του λόγου ανθράκωσης εισόδου

Λόγος ανθράκωσης εισόδου	Ποσοστιαία απόκλιση	
	Λόγος αναρροής (L/G)	Έργο αναβραστήρα (kJ/kg _{CO2})
0.01	27.9%	27.7%
0.025	29.5%	15.5%
0.05	33.3%	33.0%
0.1	42.0%	33.7%
0.12	46.1%	34.4%
0.14	51.0%	35.3%
0.16	57.8%	37.3%
0.18	65.3%	39.7%
0.2	75.0%	43.6%



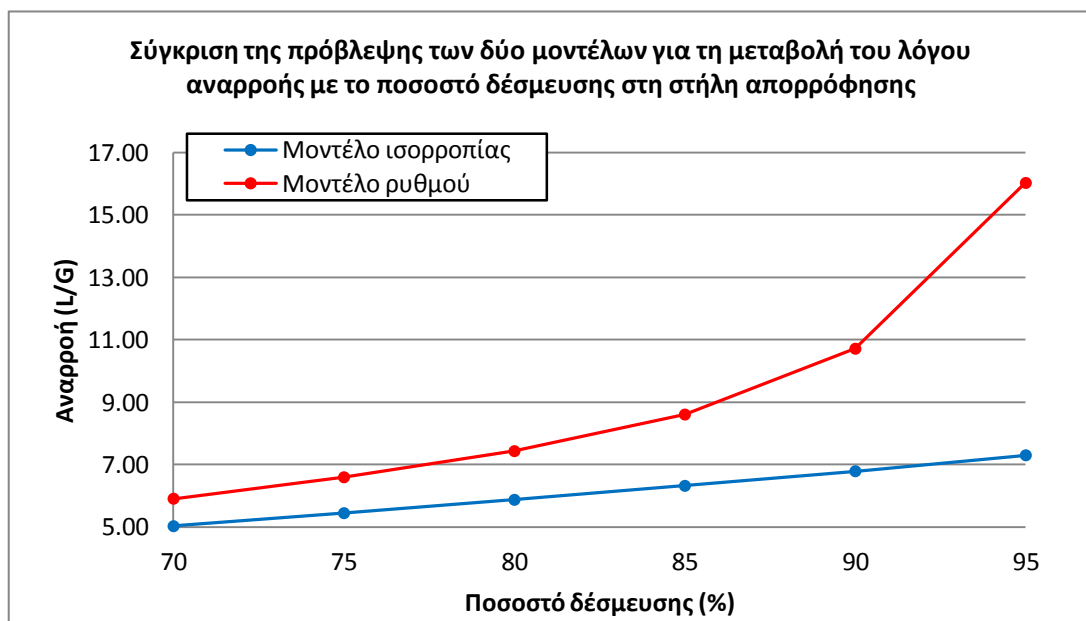
Διάγραμμα 7-20: Απόκλιση της πρόβλεψης των δύο μοντέλων για την μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με το λόγο ανθράκωσης εισόδου



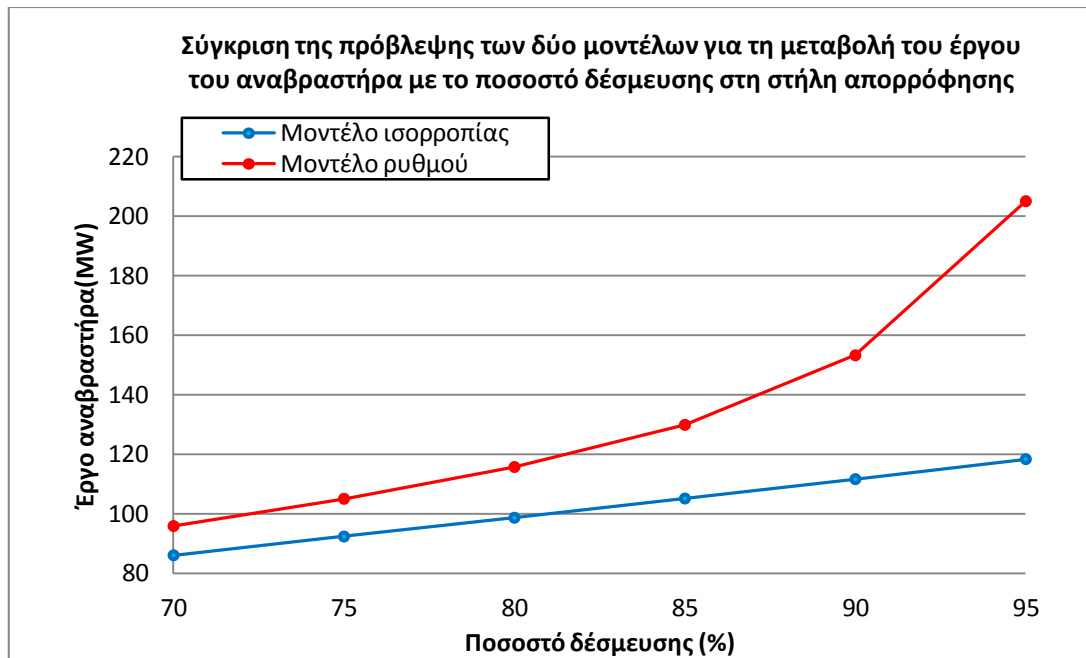
Διάγραμμα 7-21: Απόκλιση της πρόβλεψης των δύο μοντέλων για τη μεταβολή του έργου του αναβραστήρα με το λόγο ανθράκωσης εισόδου

Πίνακας 7-27: Ποσοστιαία απόκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου ισορροπίας και του μοντέλου ρυθμού με τη μεταβολή του ποσοστού δέσμευσης CO₂ στη στήλη απορρόφησης

Ποσοστό δέσμευσης	Ποσοστιαία απόκλιση	
	Λόγος αναρροής (L/G)	Έργο αναβραστήρα (MW)
70	17.5%	11.4%
75	21.1%	13.7%
80	26.5%	17.3%
85	36.1%	23.5%
90	57.8%	37.3%
95	119.5%	73.3%



Διάγραμμα 7-22: Απόκλιση της πρόβλεψης των δύο μοντέλων για την μεταβολή του λόγου αναρροής της στήλης απορρόφησης με το ποσοστό δέσμευσης CO₂



Διάγραμμα 7-23: Απόκλιση της πρόβλεψης των δύο μοντέλων για τη μεταβολή του έργου του αναβραστήρα με το ποσοστό δέσμευσης CO₂

Τα αποτελέσματα από τη σύγκριση των δύο μοντέλων είναι αντίστοιχα με αυτά στην περίπτωση της ΜΕΑ. Γενικώς, το μοντέλο ισορροπίας δίνει πιο αισιόδοξες προβλέψεις από το μοντέλο ρυθμού, καθώς προβλέπει χαμηλότερους λόγους αναρροής και έργο αναβραστήρα.

7.9 Βιβλιογραφία

1. Aspentech, "Rate-Based Model of the CO₂ Capture Process by MEA+MDEA Aqueous Solution using Aspen Plus"
2. K.-P. Shen and M.-H. Li, "Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine with Methyldiethanolamine", *J. Chem. Eng. Data* 37, 96-100, (1992)
3. N. Ramachandran, A. Aboudheir, R. Idem, P. Tontiwachwuthikul, "Kinetics of the Absorption of CO₂ into Mixed Aqueous Loaded Solutions of Monoethanolamine and Methyldiethanolamine", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 2608-2616 (2006)
4. B.R Pinsent, L. Pearson, F.J.W. Roughton, "The Kinetics of Combination of Carbon Dioxide with Hydroxide Ions", *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1512-1520, 1956
5. Hikita, H.Asai,S., Ishikawa,H.,Honda,M., "The Kinetics of Reactions of Carbon Dioxide with Monoethanolamine, Diethanolamine and Triethanolamine by a Rapid Mixing Method", *Chem. Eng. J.*, 13, 7-12, 1977

Κεφάλαιο 8: Μονάδα συμπίεσης – αφυδάτωσης

8.1 Εισαγωγή

Το ρεύμα διοξειδίου που εξέρχεται από την κορυφή του δοχείου αναρροής πρέπει να αφυδατωθεί περεταίρω και να συμπιεσθεί σε κατάλληλη πίεση έτσι ώστε να συμφωνεί με τις απαραίτητες προδιαγραφές του αγωγού μεταφοράς.

Η προσομοίωση της μονάδας συμπίεσης – αφυδάτωσης πραγματοποιήθηκε στο Aspen Plus σε μόνιμες συνθήκες με σκοπό την παραγωγή αριθμητικών τιμών που αφορούν τη λειτουργία της μονάδας. Επίσης, μέσω του Aspen Plus έγιναν και οι υπολογισμοί των βοηθητικών παροχών ενέργειας (*utilities*) που είναι απαραίτητες για την κοστολόγηση της μονάδας.

8.2 Συστατικά του συστήματος

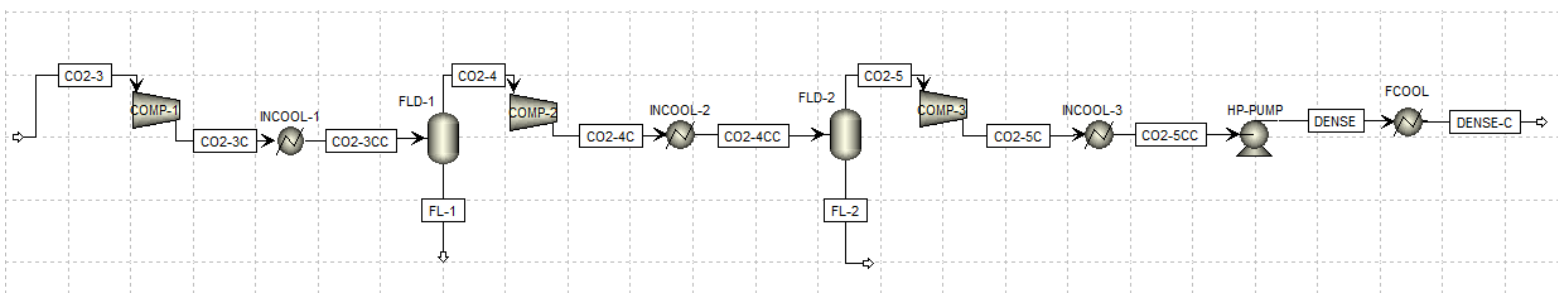
Πίνακας 8-1: Συστατικά που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση στο Aspen Plus

Component ID	Type	Component name	Formula
H2O	Conventional	WATER	H2O
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
N2	Conventional	NITROGEN	N2
O2	Conventional	OXYGEN	O2

8.3 Υπολογισμός ιδιοτήτων συστήματος

Για τη μοντελοποίηση της συγκεκριμένης διεργασίας επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί το μοντέλο του Aspen **PENG-ROB** το οποίο χρησιμοποιεί την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του συστήματος.

8.4 Μοντελοποίηση της διεργασίας



Εικόνα 8-1: Διάγραμμα ροής της διεργασίας συμπίεσης – αφυδάτωσης όπως προσομοιώθηκε στο Aspen Plus

8.4.1 Είσοδοι στη διεργασία

Πίνακας 8-2: Αέριο εισόδου στη διεργασία

Αέριο ρεύμα εισόδου στη μονάδα συμπίεσης	
Παροχή (kmol/hr)	9767.2
Πίεση (atm)	1.5
Θερμοκρασία (°C)	40
Σύσταση (μολαρικό κλάσμα)	
H ₂ O	0.043
CO ₂	0.956
N ₂	9.36E-05
O ₂	1.09E-05

8.4.2 Λειτουργικά χαρακτηριστικά

Πίνακας 8-3: Λειτουργικά χαρακτηριστικά

COMP-1	Πολυτροπική απόδοση	0.8
	Μηχανική απόδοση	0.95
	Πίεση κατάθλιψης	4.35 bar
COMP-2	Πολυτροπική απόδοση	0.8
	Μηχανική απόδοση	0.95
	Πίεση κατάθλιψης	18.65 bar
COMP-3	Πολυτροπική απόδοση	0.75
	Μηχανική απόδοση	0.95
	Πίεση κατάθλιψης	80 bar
HP-PUMP	Απόδοση αντλίας	0.75
	Απόδοση οδηγού	0.95
	Πίεση κατάθλιψης	150 bar
INCOOL-1	Θερμοκρασία εξόδου	28 °C
	Πίεση λειτουργίας	4.3 bar
INCOOL-2	Θερμοκρασία εξόδου	28 °C
	Πίεση λειτουργίας	18.46 bar
INCOOL-3	Θερμοκρασία εξόδου	28 °C
	Πίεση λειτουργίας	79.2 bar
FCOOL	Θερμοκρασία εξόδου	25 °C
	Πίεση λειτουργίας	150 bar
FLD-1	Θερμοκρασία λειτουργίας	28 °C
	Πίεση λειτουργίας	4.3 bar
FLD-2	Θερμοκρασία λειτουργίας	28 °C
	Πίεση λειτουργίας	18.46 bar

Κεφάλαιο 9: Διαστασιολόγηση εξοπλισμού

Το κεφάλαιο αυτό περιγράφει τη γενική μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για να διαστασιολογηθεί ο εξοπλισμός των μονάδων απορρόφησης και συμπίεσης-αφυδάτωσης. Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 5, η μονάδα διαστασιολογείται για εργοστάσιο ηλεκτροπαραγωγής δυναμικότητας 500 MW, καύσης λειοτριβημένου άνθρακα. Το μέγεθος του εξοπλισμού προκύπτει από τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας που υπολογίζονται από το Aspen. Το συνολικό κόστος υπολογίζεται για τέσσερις μονάδες απορρόφησης που λειτουργούν παράλληλα και μία μονάδα συμπίεσης-αφυδάτωσης στην οποία εισέρχονται οι έξοδοι της κάθε μίας από τις τέσσερις μονάδες.

Ο εξοπλισμός επιλέχθηκε μετά από εκτενή έρευνα στη βιβλιογραφία για το είδος των υλικών και γενικώς του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται τυπικά στη διεργασία απορρόφησης διοξειδίου από διαλύματα αμινών.

Οι στήλες απορρόφησης, απογύμνωσης και έκπλυσης διαστασιολογήθηκαν μέσω του Aspen Plus, καθώς το ύψος του πληρωτικού υλικού ορίζεται από τον χρήστη και η διάμετρος υπολογίζεται από το λογισμικό. Το συνολικό ύψος της στήλης υπολογίζεται από το Aspen με τη χρήση της επιλογής **costing** η οποία πραγματοποιεί υπολογισμούς διαστασιολόγησης.

Οι εναλλάκτες διαστασιολογήθηκαν με τη χρήση της σχέσης $Q = AU\Delta T_m$ όπου, Q η απαιτούμενη ενέργεια για θέρμανση ή ψύξη η οποία υπολογίζεται από το Aspen για κάθε εναλλάκτη και τον αναβραστήρα, U ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας για κάθε περίπτωση και ΔT_m η μέση λογαριθμική διαφορά θερμοκρασίας στους εναλλάκτες μίας διαδρομής και η διορθωμένη μέση λογαριθμική διαφορά θερμοκρασίας για τους εναλλάκτες πολλαπλών διαδρομών. Οι συντελεστές μεταφοράς θερμότητας πάρθηκαν από τον [1] και οι συντελεστές διόρθωσης της μέσης λογαριθμικής διαφοράς θερμοκρασίας από τους Peters και Timmerhaus^[2].

Η διαστασιολόγηση του δοχείου αναρροής έγινε με τη μέθοδο των Souders-Brown^[3] η οποία υπολογίζει τη μέγιστη ταχύτητα ροής του ατμού από το δοχείο και μέσω αυτής την επιφάνεια διατομής. Έτσι, υπολογίζεται η διάμετρος του δοχείου και χρησιμοποιώντας έναν λόγο μήκους / διάμετρο δοχείου = 4, υπολογίζεται το μήκος του.

Η απαιτούμενη ισχύς στην αντλία και στον ανεμιστήρα υπολογίζονται επίσης από το Aspen Plus.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα μεγέθη που υπολογίστηκαν από το Aspen ή από υπολογισμούς στο excel (πχ επιφάνεια εναλλαγής) και τα οποία χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για να γίνει η κοστολόγηση της μονάδας. Οι περιπτώσεις που αναφέρονται αντιστοιχούν σε διαφορετικά σενάρια κοστολόγησης της μονάδας τα οποία προκύπτουν από αλλαγή των σχεδιαστικών παραμέτρων. Στους πίνακες που ακολουθούν αναφέρονται εισοδοί και αποτελέσματα διαστασιολόγησης του εξοπλισμού όπως αυτά διαμορφώνονται σε κάθε διαφορετικό σενάριο. Η κάθε περίπτωση στους πίνακες παρακάτω αναφέρεται σε μία μονάδα από τις τέσσερις που προκύπτουν κάθε φορά, καθώς αυτές είναι μεταξύ τους ίδιες.

9.1 Μονάδα απορρόφησης

9.1.1 Διαλύτης ΜΕΑ

Πίνακας 9-1: Αποτελέσματα διαστασιολόγησης εξοπλισμού με διαλύτη ΜΕΑ

Περιγραφή		Μονάδες	Περίπτωση 1	Περίπτωση 2	Περίπτωση 3	Περίπτωση 4
Δέσμευση CO ₂		%	90	90	90	90
Ανεμιστήρας	Ισχύς	kW	709	709	709	709
Στήλη απορρόφησης	Διάμετρος	m	10.97	11.13	11.36	11.16
	Ύψος πληρωτικού υλικού	m	15	15	15	18.8
	Ύψος στήλης	m	18.89	18.89	18.89	22.55
Αντλία	Παροχή	m ³ /hr	2222	2466	2760	2564
	Ηλεκτρική ισχύς	kW	225	252	282	259
Στήλη απογύμνωσης	Διάμετρος	m	7.31	7.81	7.78	7.78
	Ύψος πληρωτικού υλικού	m	10.51	10.51	10.51	10.51
	Ύψος στήλης	m	14.32	14.32	14.32	14.32
Συμπυκνωτής	Έργο	MW	75.44	62.07	53.47	48.58
	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	W/m ² -K	454	454	454	454
	CMTD	°C	35.41	34.91	34.50	34.18
	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	4692	3916	3414	3131
Δοχείο αναρροής	Διάμετρος	m	2.55	2.55	2.55	2.56
	Μήκος	m	10.2	10.2	10.2	10.2
Αναβραστήρας	Έργο	MW	161.6	153	144	137
	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	W/m ² -K	625	625	625	625
	LMTD	°C	28.23	28.65	29.15	29.10
	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	9158	8544	7906	7550
Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	Έργο	MW	83.95	105.64	115.03	111.04
	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	W/m ² -K	511	511	511	511
	LMTD	°C	10.77	10.68	10.61	10.61
	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	15260	19348	21223	20486
Ψυκτήρας	Έργο	MW	60.52	68.25	77.67	67.63
	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	W/m ² -K	483	483	483	483
	CMTD	°C	23.67	34.91	24.38	23.67
	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	5295	3916	6595	5915
Στήλη έκπλυσης	Διάμετρος	m	9.75	9.60	9.60	9.60
	Ύψος στήλης	m	5.02	5.02	5.02	5.02

Πίνακας 9-2: Αποτελέσματα διαστασιολόγησης εξοπλισμού με διαλύτη ΜΕΑ

Περιγραφή		Μονάδες	Περίπτωση 5	Περίπτωση 6
Δέσμευση CO2		%	90	90
Ανεμιστήρας	Ισχύς	kW	709	709
Στήλη απορρόφησης	Διάμετρος	m	11.16	11.16
	Ύψος πληρωτικού υλικού	m	18.8	22.56
	Ύψος στήλης	m	22.55	26.36
Αντλία	Παροχή	m ³ /hr	2564	2448
	Ηλεκτρική ισχύς	kW	259	245
Στήλη απογύμνωσης	Διάμετρος	m	7.47	7.28
	Ύψος πληρωτικού υλικού	m	15	18
	Ύψος στήλης	m	18.8	21.79
Συμπυκνωτής	Έργο	MW	42.74	38.43
	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	W/m ² -K	454	454
	CMTD	°C	33.75	33.39
	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	2790	2535
Δοχείο αναρροής	Διάμετρος	m	2.56	2.55
	Μήκος	m	10.2	10.2
Αναβραστήρας	Έργο	MW	132	126
	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	W/m ² -K	625	625
	LMTD	°C	29.10	28.94
	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	7258	6938
Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μ η ανθρακωμένης αμίνης	Έργο	MW	111.39	109.24
	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	W/m ² -K	511	511
	LMTD	°C	10.61	10.60
	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	20551	20177
Ψυκτήρας	Έργο	MW	67.81	61.50
	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	W/m ² -K	483	483
	CMTD	°C	23.68	23.15
	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	5928	5501
Στήλη έκπλυσης	Διάμετρος	m	9.6012	9.7536
	Ύψος στήλης	m	5.02	5.02

9.1.2 Διαλύτης MEA-MDEA

Πίνακας 9-3: Αποτελέσματα διαστασιολόγησης εξοπλισμού με διαλύτη MEA-MDEA

Περιγραφή		Μονάδες	Περίπτωση 1	Περίπτωση 2	Περίπτωση 3	Περίπτωση 4
Δέσμευση CO2		%	90	90	90	90
Ανεμιστήρας	Ισχύς	kW	709	709	709	709
Στήλη απορρόφησης	Διάμετρος	m	11.74	11.94	12.17	12.44
	Ύψος πληρωτικού υλικού	m	15	15	15	15
	Ύψος στήλης	m	18.89	18.89	18.89	18.89
Αντλία	Παροχή	m ³ /hr	3221	3593	4038	4607
	Ηλεκτρική ισχύς	kW	266	297	334	381
Στήλη απογύμνωσης	Διάμετρος	m	9.03	9.01	9.09	9.28
	Ύψος πληρωτικού υλικού	m	10.51	10.51	10.51	10.51
	Ύψος στήλης	m	14.32	14.32	14.32	14.32
Συμπυκνωτής	Έργο	MW	93.26	79.98	71.12	65.22
	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	W/m ² -K	454	454	454	454
	CMTD	°C	35.80	35.46	35.17	34.94
	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	5738	4968	4454	4112
Δοχείο αναρροής	Διάμετρος	m	2.56	2.56	2.56	2.56
	Μήκος	m	10.2	10.2	10.2	10.3
Αναβραστήρας	Έργο	MW	168	158	153	153
	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	W/m ² -K	625	625	625	625
	LMTD	°C	29.90	30.35	30.86	31.45
	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	8976	8329	7954	7796
Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	Έργο	MW	185.54	211.69	242.78	282.11
	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	W/m ² -K	511	511	511	511
	LMTD	°C	9.77	9.64	9.70	9.77
	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	37166	42984	48986	56510
Ψυκτήρας	Έργο	MW	83.61	87.63	92.25	98.25
	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	W/m ² -K	483	483	483	483
	CMTD	°C	21.66	21.09	20.52	19.95
	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	7992	8603	9308	10196
Στήλη έκπλυσης	Διάμετρος	m	8.69	8.68	8.68	8.6868
	Ύψος στήλης	m	5.03	5.02	5.02	5.0292

Πίνακας 9-4: Αποτελέσματα διαστασιολόγησης εξοπλισμού με διαλύτη ΜΕΑ-ΜΔΕΑ

Περιγραφή		Μονάδες	Περίπτωση 5	Περίπτωση 6	Περίπτωση 7	Περίπτωση 8
Δέσμευση CO2		%	90	90	90	90
Ανεμιστήρας	Ισχύς	kW	709	709	709	709
Στήλη απορρόφησης	Διάμετρος	m	11.60	11.46	11.65	11.85
	Ύψος πληρωτικού υλικού	m	18.80	15	15	15
	Ύψος στήλης	m	22.56	18.89	18.89	18.89
Αντλία	Παροχή	m ³ /hr	3031	2808	3124	3504
	Ηλεκτρική ισχύς	kW	249	231	258	289
Στήλη απογύμνωσης	Διάμετρος	m	8.28	8.65	8.63	8.69
	Ύψος πληρωτικού υλικού	m	12	10.51	10.51	10.51
	Ύψος στήλης	m	15.8	14.32	14.32	14.32
Συμπυκνωτής	Έργο	MW	63.73	88.29	76.32	68.23
	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	W/m ² -K	454	454	454	454
	CMTD	°C	34.88	35.69	35.35	35.07
	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	4025	5449	4755	4285
Δοχείο αναρροής	Διάμετρος	m	2.56	2.56	2.56	2.56
	Μήκος	m	10.2	10.2	10.2	10.2
Αναβραστήρας	Έργο	MW	134	161	152	147
	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	W/m ² -K	625	625	625	625
	LMTD	°C	30.31	29.74	30.16	30.64
	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	7067	8638	8041	7684
Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	Έργο	MW	172.78	154.46	175.39	201.64
	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	W/m ² -K	511	511	511	511
	LMTD	°C	9.58	9.43	9.48	9.54
Ψυκτήρας	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	35276	32061	36203	41345
	Έργο	MW	79.16	79.63	84.28	88.61
	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	W/m ² -K	483	483	483	483
	CMTD	°C	21.72	22.54	22.04	21.43
Στήλη έκπλυσης	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	7546	7315	7917	8561
	Διάμετρος	m	8.68	8.68	8.68	8.68
	Ύψος στήλης	m	5.02	5.02	5.02	5.02

Πίνακας 9-5: Αποτελέσματα διαστασιολόγησης εξοπλισμού με διαλύτη MEA-MDEA

Περιγραφή		Μονάδες	Περίπτωση 9	Περίπτωση 10
Δέσμευση CO2		%	90	90
Ανεμιστήρας		Ισχύς kW	709	709
Στήλη απορρόφησης	Διάμετρος	m	12.08	11.38
	Ύψος πληρωτικού υλικού	m	15	18.80
	Ύψος στήλης	m	18.89	22.56
Αντλία	Παροχή	m ³ /hr	3963	2755
	Ηλεκτρική ισχύς	kW	328	225
Στήλη απογύμνωσης	Διάμετρος	m	8.83	8.09
	Ύψος πληρωτικού υλικού	m	10.51	12
	Ύψος στήλης	m	14.32	15.8
Συμπυκνωτής	Έργο	MW	62.48	62.97
	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	W/m ² -K	454	454
	CMTD	°C	34.84	34.85
	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	3950	3980
Δοχείο αναρροής	Διάμετρος	m	2.56	2.56
	Μήκος	m	10.2	10.2
Αναβραστήρας	Έργο	MW	146	133
	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	W/m ² -K	625	625
	LMTD	°C	31.20	30.12
	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	7485	7062
Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	Έργο	MW	233.37	152.39
	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	W/m ² -K	511	511
	LMTD	°C	9.62	9.41
Ψυκτήρας	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	47498	31676
	Έργο	MW	62.48	62.97
	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας	W/m ² -K	483	483
	CMTD	°C	34.84	34.85
Στήλη έκπλυσης	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	3950	3980
	Διάμετρος	m	8.68	8.68
	Ύψος στήλης	m	5.02	5.02

9.2 Μονάδα συμπίεσης - αφυδάτωσης

Η διαστασιολόγηση και κοστολόγηση του εξοπλισμού της μονάδας συμπίεσης – αφυδάτωσης έγινε εξολοκλήρου μέσω του **Aspen Process Economic Analyzer**.

Γενικώς, η διεργασία της συμπίεσης βρίσκεται σε εμπορική εφαρμογή και είναι πλήρως κατανοητή και μελετημένη, καθώς βρίσκει εφαρμογή σε διεργασίες μεταφοράς φυσικού αερίου κλπ. Αντίθετα, το κομμάτι της απορρόφησης χρήζει ημιεμπορικής εφαρμογής και πρέπει να μελετηθεί πιο αναλυτικά έτσι ώστε να μπορεί να γίνει πλήρως κατανοητό με ποιο τρόπο τα διάφορα κομμάτια της διεργασίας συμμετέχουν στο κόστος και πως αυτή η συνεισφορά μεταβάλλεται ανάλογα με την περίπτωση, κάτι που μπορεί να οδηγήσει στη βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων. Έτσι, για τη μονάδα απορρόφησης απαιτείται πιο αναλυτική περιγραφή του κόστους του κάθε επιμέρους κομματιού. Η διεργασία της συμπίεσης όμως, καθώς είναι μελετημένη ευρέως και πλήρως κατανοητή δεν απαιτεί τον υπολογισμό του κόστους με τόση ακρίβεια. Για αυτό το λόγο, στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Aspen Process Economic Analyzer για να ληφθεί μία τυπική τιμή της μονάδας, η οποία χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση για να υπολογιστεί το συνολικό κόστος για όλη τη διεργασία.

Υπενθυμίζεται, ότι η μονάδα συμπίεσης είναι κοινή και για τις τέσσερις ίδιες μονάδες απορρόφησης που προκύπτουν σε κάθε περίπτωση. Επίσης, τα αποτελέσματα είναι ίδια και για τη χρήση διαφορετικών διαλυτών, καθώς από την κορυφή του δοχείου αναρροής της στήλης απορρόφησης εξέρχεται μόνο διοξείδιο και υδρατμοί.

Πίνακας 9-6: Αποτελέσματα διαστασιολόγησης εξοπλισμού μονάδας συμπίεσης - αφυδάτωσης

Περιγραφή		Μονάδες	
Συμπιεστής -1	Παροχή	m ³ /hr	168153
	Ισχύς	kW	11311
Συμπιεστής -2	Παροχή	m ³ /hr	53568
	Ισχύς	kW	15069
Συμπιεστής-3	Παροχή	m ³ /hr	11389
	Ισχύς	kW	14971
Αντλία υπερκρίσιμου ρευστού	Παροχή	m ³ /hr	609
	Ηλεκτρική ισχύς	kW	1599
Ψυκτήρας-1	Έργο	MW	16.61
	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	578
Ψυκτήρας-2	Έργο	MW	16.61
	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	473
Ψυκτήρας-3	Έργο	MW	37.87
	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	1001
Ψυκτήρας υπερκρίσιμου ρευστού	Έργο	MW	5.91
	Επιφάνεια εναλλαγής	m ²	5980
Δοχείο εκτόνωσης-1	Διάμετρος	m	4.72
	Μήκος	m	3.81
Δοχείο εκτόνωσης-2	Διάμετρος	m	3.20
	Μήκος	m	3.81

9.3 Βιβλιογραφία

1. Trimeric Corporation, "Integrating MEA regeneration with CO₂ compression and peaking to reduce CO₂ capture costs", Report to U.S Department of Energy, 2005
2. Max S. Peters, Klaus D. Timmerhaus, Ronald E. West, "Σχεδιασμός και οικονομική μελέτη εγκαταστάσεων για μηχανικούς", 5^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα
3. M. Souders, G. G. Brown, "Design of Fractionating Columns, Entrainment and Capacity"., Ind. Eng. Chemistry, 38/1 (1934), 98-103

Κεφάλαιο 10: Οικονομική αξιολόγηση της μονάδας

10.1 Μέθοδος υπολογισμού κόστους εξοπλισμού

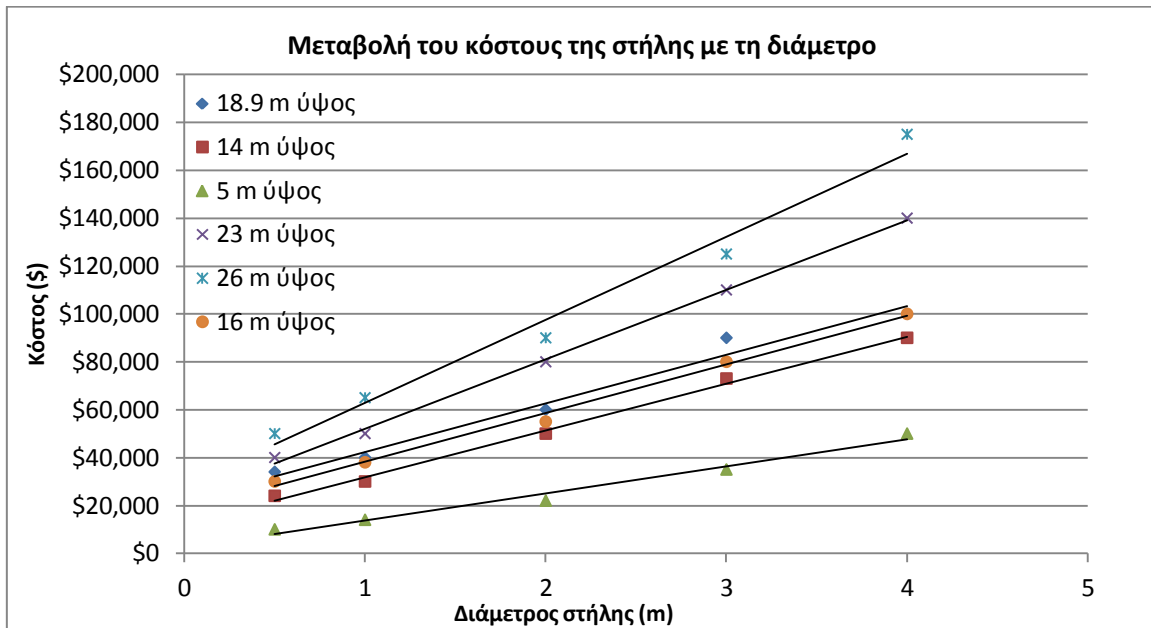
Για τον ακριβή προσδιορισμό του κόστους του εξοπλισμού απαιτείται η λήψη τιμών από πραγματικό προμηθευτή. Η επιλογή αυτή όμως στη συγκεκριμένη εργασία δεν ήταν δυνατή καθώς ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται, λόγω μεγέθους, δεν βρίσκεται σε ευρεία εμπορική εφαρμογή και όπου χρησιμοποιείται εξοπλισμός τέτοιας κλίμακας γίνεται κατά παραγγελία. Επιπλέον, καθώς ο στόχος της εργασίας είναι η δημιουργία πολλών περιπτώσεων με διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας και άρα διαφορετικά μεγέθη εξοπλισμού η εύρεση τιμών για εξοπλισμό σε τόσο διαφορετικά εύρη είναι πάρα πολύ δύσκολη. Για το λόγο αυτό, το κόστος αγοράς του εξοπλισμού υπολογίστηκε μέσω των διαγραμμάτων κόστους του βιβλίου των Peters και Timmerhaus^[1] και με τη χρήση σχέσεων υπολογισμού κόστους εξοπλισμού που δίνονται στο βιβλίο των Seider και Seader^[2]. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να γίνει η σύγκριση του κόστους των διαφορετικών περιπτώσεων που δημιουργήθηκαν σε μια κοινή βάση αναφοράς που σίγουρα δεν θα είναι τόσο ακριβής όσο αν υπήρχαν πραγματικές τιμές από προμηθευτές, αλλά θα δείχνει τη μεταβολή του κόστους σε σχέση με τις λειτουργικές συνθήκες και θα είναι τυπική για τέτοιου είδους διεργασίες. Επιπρόσθετα, ο σχεδιασμός που επιχειρείται στη συγκεκριμένη εργασία είναι προκαταρκτικού επιπέδου και όχι αναλυτικού, καθώς δεν λαμβάνονται υπόψη παράμετροι όπως η περιοχή εγκατάστασης της μονάδας, η μορφολογία του εδάφους κλπ που στον αναλυτικό σχεδιασμό λαμβάνονται υπόψη σε υπολογισμούς κοστολόγησης. Ο μόνος παράγοντας που λαμβάνεται υπόψη σε τέτοιο επίπεδο είναι ότι η μονάδα θα ενσωματωθεί σε ήδη υπάρχον εργοστάσιο ηλεκτροπαραγωγής και ο κύριος λόγος που γίνεται αυτό είναι η ενεργειακή ολοκλήρωση.

Στήλες απορρόφησης, απογύμνωσης και έκπλυσης

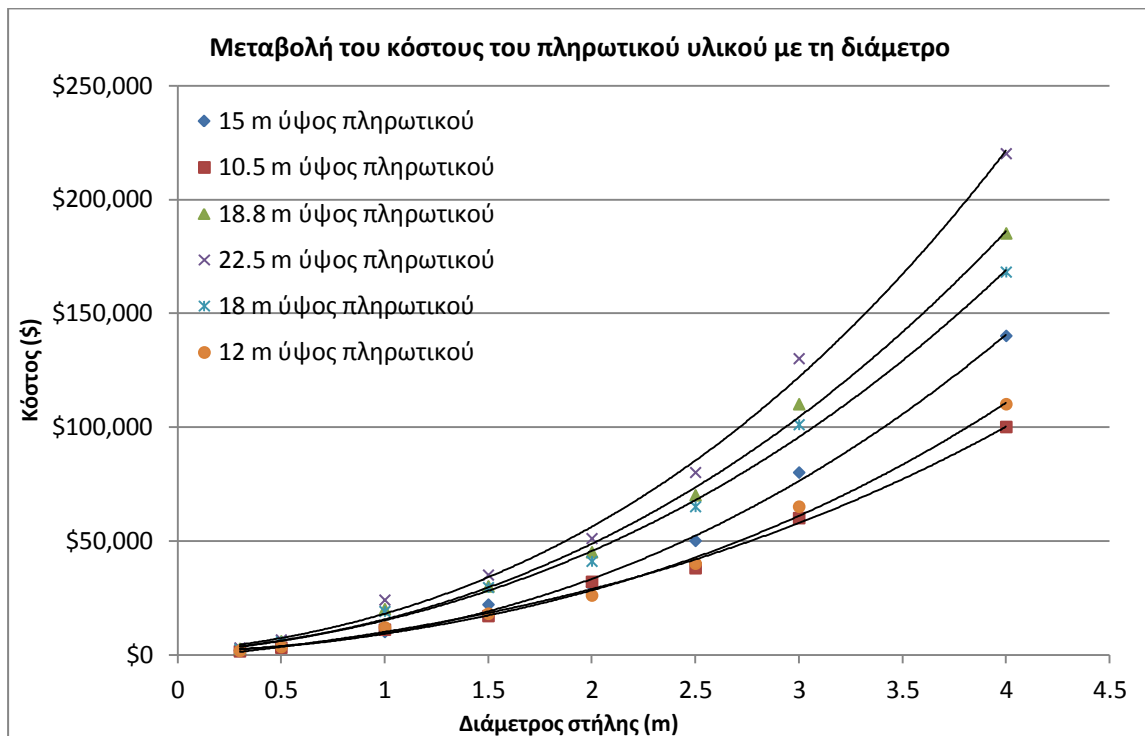
Οι στήλες απορρόφησης και απογύμνωσης κοστολογούνται με τη χρήση των διαγραμμάτων των Peters και Timmerhaus. Στο βιβλίο παρέχονται διαγράμματα υπολογισμού κόστους κατακόρυφων στηλών με βάση το ύψος και τη διάμετρο τους. Έτσι, στον οριζόντιο άξονα μπορεί να επιλέξει κανείς το ύψος της στήλης και στον κατακόρυφο δίνεται το κόστος. Για κάθε διαφορετική διάμετρο στο ίδιο διάγραμμα δίνεται και διαφορετική συνάρτηση. Στο συγκεκριμένο σύγγραμμα δίνονται τιμές για διαμέτρους στηλών μέχρι και 4 m. Οι στήλες που έχουν διαστασιολογηθεί όμως στη συγκεκριμένη εργασία έχουν διαμέτρους πάνω από 10 m. Έτσι, για να γίνει ο υπολογισμός τους κόστους έπρεπε να βρεθεί η σχέση μεταβολής του κόστους με το ύψος της στήλης για διαμέτρους που δεν αναφέρονται στο διάγραμμα. Για το λόγο αυτό γίνεται η προσέγγιση ότι για συγκεκριμένο ύψος στήλης η μεταβολή του κόστους με αύξηση της διαμέτρου πάνω από τα 4 m έχει την ίδια μορφή με τη μεταβολή του κόστους από 0.5 – 4 m (τιμές οι οποίες υπάρχουν ήδη στο διάγραμμα). Με αυτή τη μεθοδολογία δημιουργήθηκαν διαγράμματα εξάρτησης του κόστους από τη διάμετρο για συγκεκριμένα ύψη στηλών και με προσαρμογή ευθειών ή καμπυλών στα σημεία αυτά πάρθηκαν οι αντίστοιχες συναρτήσεις. Το κόστος αυτό όμως αναφέρεται σε άδεια στήλη και άρα είναι απαραίτητο να προστεθεί σε αυτό το κόστος αγοράς του πληρωτικού υλικού ή των δίσκων.

Αντίστοιχα διαγράμματα με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του κόστους του κελύφους ουσιαστικά της στήλης, δίνονται από τους Peters και Timmerhaus

για το πληρωτικό υλικό. Και σε αυτήν την περίπτωση έγινε η αντίστοιχη προσέγγιση με προηγούμενως για να μπορεί να υπολογιστεί κόστος πληρωτικού υλικού για το εύρος των διαμέτρων που μας ενδιαφέρει. Σημειώνεται, ότι οι τιμές που προκύπτουν από τα διαγράμματα αντιστοιχούν σε συγκεκριμένο υλικό κατασκευής και το οποίο αποτελεί τη βάση αναφοράς. Σε πίνακες οι οποίοι υπάρχουν μαζί με τα διαγράμματα δίνονται συντελεστές διόρθωσης του κόστους ανάλογα με το υλικό κατασκευής. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα που δημιουργήθηκαν για τον υπολογισμό του κόστους των άδειων στηλών και του πληρωτικού υλικού με βάση τη διάμετρο.



Διάγραμμα 10-1: Μεταβολή του κόστους άδειας στήλης με τη διάμετρο για συγκεκριμένο ύψος



Διάγραμμα 10-2: Μεταβολή του κόστους του πληρωτικού με τη διάμετρο για συγκεκριμένο ύψος

Στη στήλη έκπλυσης χρησιμοποιούνται διάτρητοι δίσκοι των οποίων το κόστος δίνεται πάλι σε διάγραμμα στο βιβλίο των Peters και Timmerhaus. Συγκεκριμένα, δίνεται το κόστος ανά δίσκο για διάφορους τύπους δίσκων και για διαφορετικού υλικό. Έτσι, το κόστος που λαμβάνεται από το διάγραμμα πρέπει να πολλαπλασιαστεί με τον αριθμό των δίσκων της στήλης μας.

Το κέλυφος των στηλών και οι δίσκοι της στήλης έκπλυσης επιλέγονται να είναι από κοινό χάλυβα, ενώ το πληρωτικό υλικό των στηλών απορρόφησης και απογύμνωσης από ανοξείδωτο χάλυβα 304. Για αυτό το λόγο, το κόστος του πληρωτικού που προκύπτει από το διάγραμμα διορθώνεται με συντελεστή $F_M = 2.2$ ^[1].

Στους πίνακες που ακολουθούν δίνονται οι σχέσεις που χρησιμοποιούνται για την κοστολόγηση του κελύφους της στήλης και του πληρωτικού υλικού για σταθερό ύψος.

Πίνακας 10-1: Σχέσεις κοστολόγησης του κελύφους των στηλών ανάλογα με τη διάμετρο για σταθερό ύψος

Ύψος στήλης (m)	Σχέση κοστολόγησης
5	$11341x + 2182.9$
14	$19549x + 12348$
16	$20329x + 17909$
18.9	$20317x + 22134$
23	$29024x + 23049$
26	$34695x + 28140$

Πίνακας 10-2: Σχέσεις κοστολόγησης του πληρωτικού υλικού των στηλών ανάλογα με τη διάμετρο για σταθερό ύψος πληρωτικού

Ύψος πληρωτικού (m)	Σχέση κοστολόγησης
10.5	$525.81x^3 + 1935.1x^2 + 9310.2x - 1625$
12	$556.68x^3 + 3475.6x^2 + 4718.7x + 617.44$
15	$379.5x^3 + 7221.2x^2 - 333.61x + 2168.7$
18	$618.99x^3 + 6082.4x^2 + 7865.7x + 649.24$
18.8	$599.75x^3 + 7625.8x^2 + 6082.5x + 1353.9$
22.5	$1018.1x^3 + 7683.9x^2 + 7998.3x + 1421.7$

Εναλλάκτες και αναβραστήρας

Οι εναλλάκτες που χρησιμοποιήθηκαν στη διεργασία κοστολογήθηκαν με τη χρήση διαγραμμάτων κόστους από τους Peters και Timmerhaus. Όπως συνέβη και με τις στήλες, το εμβαδό της επιφάνειας των εναλλακτών στη διεργασία μας, το οποίο αποτελεί το μέτρο για τη κοστολόγηση ήταν αρκετά εκτός του εύρους των συναρτήσεων στα διαγράμματα του βιβλίου. Έτσι, το κόστος των εναλλακτών υπολογίστηκε με τη χρήση προεκβολής στο εύρος των επιφανειών που μας ενδιαφέρει. Ο συμπυκνωτής και ο ψυκτήρας κοστολογήθηκαν ως εναλλάκτες κελύφους – αυλών, πλωτής κεφαλής, δύο διαδρομών αυλών – μίας διαδρομής κελύφους. Το διάγραμμα κόστους αναφέρεται σε εξωτερική διάμετρο αυλών 0.019 m (3/4 in), τετραγωνικό βήμα 0.025 m (1 in) και δέσμες μήκους 4.88 m (16 ft), χαρακτηριστικά δηλαδή ενός τυπικού εναλλάκτη. Ο εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης κοστολογήθηκε ως εναλλάκτης σταθερού καθρέπτη – αυλών, μίας διαδρομής αυλών – μίας διαδρομής κελύφους. Το διάγραμμα κόστους αναφέρεται σε εξωτερική διάμετρο αυλών 0.019 m (3/4 in), τετραγωνικό βήμα 0.025 m (1 in) και δέσμες μήκους 4.88 m (16 ft). Ο εναλλάκτης σχεδιάστηκε ως μίας διαδρομής αυλών, καθώς ο διορθωτικός συντελεστής

πολλαπλών διαδρομών υπολογιζόταν μικρότερος του 0.7, κάτι το οποίο σημαίνει ότι η λειτουργία του εναλλάκτη μπορεί να μην είναι πρακτική^[1]. Τέλος, ο αναβραστήρας κοστολογήθηκε ως εναλλάκτης τύπου U με εξωτερική διάμετρο 0.0254 m (1 in), τετραγωνικό βήμα 0.0254 m (1 in) και δέσμες μήκους 4.88 m (16 ft).

Το κέλυφος των εναλλακτών κατασκευάζεται από κοινό χάλυβα, ενώ οι αυλοί από ανοξείδωτο χάλυβα 304. Για τη διόρθωση του υλικού κατασκευής των αυλών, καθώς το βασικό κόστος για τους εναλλάκτες πλωτής κεφαλής από το διάγραμμα προκύπτει για αυλούς κοινού χάλυβα, χρησιμοποιείται συντελεστής διόρθωσης $F_M = 1.7$ ^[1]. Για τους εναλλάκτες τύπου U και σταθερού καθρέπτη – αυλών, υπάρχει έτοιμη συνάρτηση πάνω στο διάγραμμα για αυλούς ανοξείδωτου χάλυβα και έτσι δεν χρειάζεται να γίνει διόρθωση του κόστους με συντελεστή.

Ανεμιστήρας

Ο ανεμιστήρας (*blower*), ο οποίος χρησιμοποιείται για την εισαγωγή του αερίου στη στήλη απορρόφησης κοστολογείται ως φυγόκεντρικός ανεμιστήρας, με τη χρήση σχέσης η οποία δίνεται από τον Seader^[2] και ο παράγοντας ο οποίος χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του κόστους είναι απαιτούμενη ισχύς. Η σχέση που χρησιμοποιείται αφορά φυγόκεντρο ανεμιστήρα και είναι: $C_B = \exp [6.6547 + 0.7900 \cdot \ln(P_c)]$, όπου C_B το κόστος σε \$ και P_c η απαιτούμενη ισχύς σε hp. Το κόστος που προκύπτει περιλαμβάνει τη σύνδεση με τον άξονα και τον κινητήρα, ενώ αναφέρεται σε υλικό χυτοχάλυβα.

Αντλία ανθρακωμένης αμίνης

Η αντλία κοστολογείται ως φυγόκεντρη αντλία με χρήση διαγράμματος από τους Peters και Timmerhaus και ο παράγοντας κοστολόγησης είναι ο συντελεστής δυναμικότητας ο οποίος είναι το γινόμενο της ογκομετρικής παροχής της αντλίας (m^3/s) και της αύξησης της πίεσης (kPa). Οι συντελεστές δυναμικότητας στην δική μας περίπτωση ήταν εκτός του εύρους των διαγραμμάτων, οπότε εφαρμόστηκε και σε αυτήν την περίπτωση προεκβολή στο εύρος τιμών που μας ενδιαφέρουν. Το υλικό κατασκευής του κελύφους της αντλίας είναι χυτοχάλυβας.

Δοχείο αναρροής

Το δοχείο αναρροής κοστολογήθηκε με τη χρήση της σχέσης του [2] η οποία έχει τη μορφή:

$$C_P = F_M C_V + C_{PL} \quad (10-4)$$

$$C_V = \exp [6.775 + 0.18225 \cdot \ln(W) + 0.02297 \cdot [\ln(W)]^2] \quad (10-5)$$

$$C_{PL} = 285.1D^{0.76960}L^{0.70684} \quad (10-6)$$

$$W = \pi(D + t_s)(L + 0.8D)t_s\rho \quad (10-7)$$

$$t_s = \frac{P \cdot D \cdot SF}{2 \cdot S} \quad (10-8)$$

όπου,

W , το βάρος του δοχείου σε lb
 D , η διάμετρος του δοχείου σε in
 L , το ύψος του δοχείου σε in
 t_s , το πάχος του κελύφους σε in
 P , η πίεση λειτουργίας σε psi
 S , η αντοχή του υλικού σε psi
 SF , παράγοντας ασφαλείας, λήφθηκε ίσος με 1.5
 ρ , η πυκνότητα του υλικού σε lb/in^3

Η σχέση (10-8) πάρθηκε από την αναφορά [3]. Το υλικό κατασκευής είναι ανοξείδωτος χάλυβας 304, ο οποίος έχει αντοχή $S = 30000 \text{ psi}^{[3]}$ και πυκνότητα 0.289 lb/in^3 . Η εξίσωση (10-5) εκφράζει το κόστος για άδειο δοχείο, ενώ η (10-6) το κόστος για συμπληρωματικό εξοπλισμό όπως βάσεις, σκάλες κλπ. F_M είναι ο συντελεστής διόρθωσης για υλικό ανοξείδωτο χάλυβα 304 και είναι ίσος με $1.7^{[2]}$. Το τελικό κόστος προκύπτει σε $\$$.

Όλος ο εξοπλισμός ο οποίος κοστολογήθηκε είχε ως βάση αναφοράς κόστους τις χρονιές 2002 στο βιβλίο των Peters και Timmerhaus και 2000 στο βιβλίο των Seider και Seader. Έτσι, μετά τον υπολογισμό του κόστους για κάθε κομμάτι του εξοπλισμού και τη διόρθωση για τη χρήση διαφορετικού υλικού από το υλικό αναφοράς, έπρεπε να γίνει διόρθωση λόγω της διαφορετικής χρονολογίας υπολογισμού από τη χρονολογία αναφοράς. Η διόρθωση αυτή γίνεται με τη χρήση δεικτών κόστους οι οποίοι μεταβάλλονται με τα χρόνια και εκφράζουν τις αλλαγές στις οικονομικές συνθήκες^{[1][2]}. Οι πιο γνωστοί από αυτούς είναι οι δείκτες CE (Chemical Engineering Plant Cost Index), MS (Marshall & Swift Equipment Cost Index), οι NF (Nelson-Farrar Refinery Construction Cost Index) και οι ENR (The Engineering News-Record Construction Cost Index)^{[1][2]}. Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι δείκτες CE οι οποίοι για τις χρονιές 2000 και 2002 ήταν $394^{[2]}$ και $390.4^{[1]}$ αντίστοιχα. Για τη χρονιά 2013 οι δείκτες CE για αντλίες και ανεμιστήρες είναι ίσοι με 913.9 και για τον υπόλοιπο εξοπλισμό που χρησιμοποιήθηκε 630.2. Έτσι, αν έχουμε ένα βασικό κόστος στη χρονολογία αναφοράς, μπορούμε με βάση αυτούς τους δείκτες να το μετατρέψουμε σε τωρινό κόστος με βάση τη σχέση:

$$\text{Κόστος} = \text{Βασικό κόστος αναφοράς} \left(\frac{I_{\text{τρέχον έτος}}}{I_{\text{έτος αναφοράς}}} \right) \quad (10-9)$$

, όπου I ο χρησιμοποιούμενος δείκτης κάθε φορά και στην προκειμένη περίπτωση ο δείκτης CE.

10.2 Υπολογισμός ενεργειακών απαιτήσεων και ενεργειακή ολοκλήρωση

Ο υπολογισμός των ενεργειακών απαιτήσεων και η ενεργειακή ολοκλήρωση της μονάδας με την ηλεκτροπαραγωγική μονάδα είναι ένα πολύ σημαντικό κομμάτι για τον υπολογισμό του λειτουργικού κόστους και συνεπώς και του ολικού κόστους. Οι ενεργειακές ανάγκες της μονάδας απορρόφησης αφορούν τις ανάγκες για θέρμανση στον αναβραστήρα της στήλης απογύμνωσης, τις ανάγκες για ψύξη στον συμπυκνωτή και τον ψυκτήρα και την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας για τη λειτουργία του ανεμιστήρα και της αντλίας της ανθρακωμένης αμίνης. Η απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια για τον ανεμιστήρα και την αντλία υπολογίζονται απευθείας από το Aspen, οπότε μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε άμεσα αυτές τις τιμές στους υπολογισμούς για την κοστολόγηση. Η παροχή ατμού και ψυκτικού όμως για να υπολογιστούν πρέπει να χρησιμοποιηθεί η επιλογή **Utilities** του Aspen όπου ο χρήστης ορίζει τις θερμοκρασίες εισόδου και εξόδου του ψυκτικού ή του θερμαντικού μέσου, καθώς και τη θερμαντική ή ψυκτική ικανότητα στο συγκεκριμένο εύρος. Τέλος, πρέπει να οριστεί ποιο utility θα χρησιμοποιείται από το κάθε μοντέλο (πχ εναλλάκτη). Στη μονάδα απορρόφησης ορίστηκαν τα utilities, **Steam** και **Water** και χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της παροχής νερού ψύξης στον συμπυκνωτή και τον ψυκτήρα και κορεσμένου ατμού θέρμανσης στον αναβραστήρα. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι συνθήκες εισόδου – εξόδου, καθώς και η ψυκτική ή θερμαντική ικανότητα της κάθε βοηθητικής παροχής.

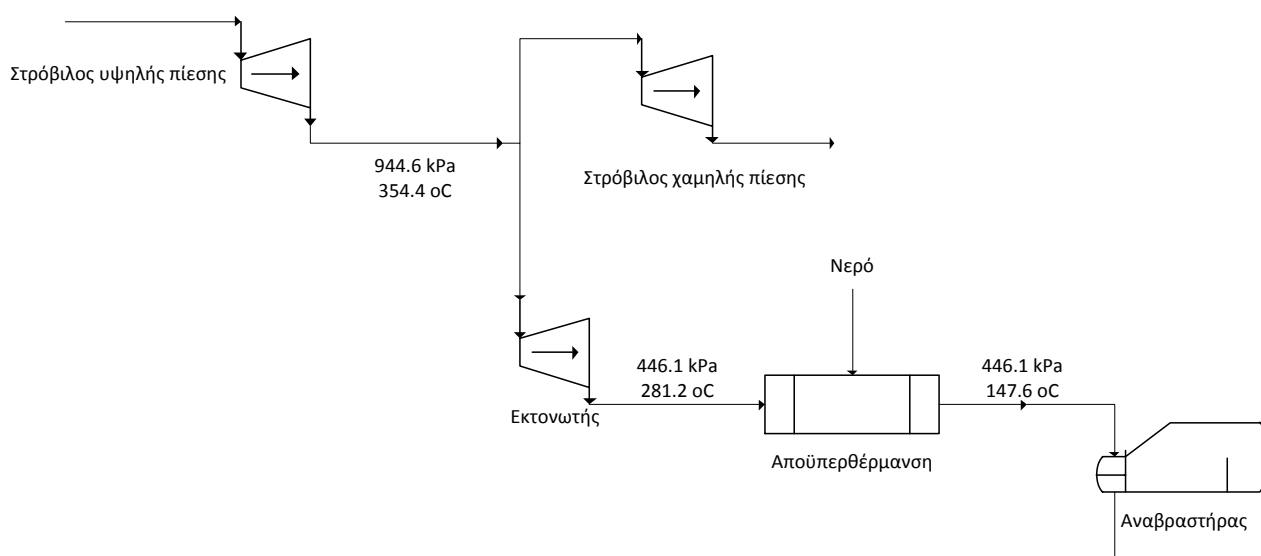
Πίνακας 10-3: Βοηθητικές παροχές που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση

Βοηθητική παροχή	Θερμοκρασία εισόδου (°C)	Θερμοκρασία εξόδου (°C)	Ικανότητα θέρμανσης – ψύξης (kJ/kg)
Steam	147.6	147.6	2123
Water	20	35	63.15

Η ικανότητα ψύξης του νερού ουσιαστικά είναι η θερμοχωρητικότητα του στους 20 °C η οποία λαμβάνεται σταθερή στο εύρος 20 – 35 °C πολλαπλασιασμένη με το εύρος των θερμοκρασιών εισόδου – εξόδου, δηλαδή τους 15 °C. Η ικανότητα θέρμανσης του κορεσμένου ατμού είναι λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης – συμπύκνωσης του στη θερμοκρασία 147.6 °C η οποία λήφθηκε από πίνακες ατμού^[4]. Με αυτόν τον τρόπο έχουμε υπολογίσει όλες τις απαραίτητες παροχές για τη μονάδα απορρόφησης.

Οι ενεργειακές απαιτήσεις της μονάδας συμπίεσης – αφυδάτωσης αφορούν τις ανάγκες ψύξης στους εναλλάκτες και τις ανάγκες σε ισχύ για τους συμπιεστές και την αντλία του υπερκρίσιμου ρευστού. Η ηλεκτρική ενέργεια της αντλίας υπολογίζεται όπως και για τη μονάδα απορρόφησης απευθείας από το Aspen, ενώ για την παροχή νερού ψύξης χρησιμοποιείται το ίδιο utility όπως και πριν. Για την ενεργειακή παροχή στους συμπιεστές μπορεί να γίνει η επιλογή αυτή να παρέχεται με τη μορφή ηλεκτρικών κινητήρων ή με τη χρήση ατμού. Η επιλογή βασίζεται στη στρατηγική της ενεργειακής ολοκλήρωσης που θα ακολουθηθεί. Αν κάποιος θέλει να διατηρήσει σταθερή παροχή ισχύος από την ηλεκτροπαραγωγική μονάδα, θα πρέπει να προστεθεί επιπλέον παροχή ισχύος για τη λειτουργία των μονάδων απορρόφησης και συμπίεσης η οποία θα λειτουργικά αποκλειστικά για αυτές. Μία διαφορετική προσέγγιση είναι να διατηρηθεί η είσοδος ενέργειας στην ηλεκτροπαραγωγική μονάδα σταθερή και να μειωθεί η ισχύς εξόδου της μονάδας. Αυτή η προσέγγιση έχει γίνει από άλλες δημοσιευμένες εργασίες^[5] και αυτή θα

χρησιμοποιηθεί και στη συγκεκριμένη. Ακολουθεί σχηματικό διάγραμμα που παρουσιάζει τη μέθοδο της ενεργειακής ολοκλήρωσης για την κάλυψη των αναγκών συμπίεσης και θέρμανσης στον αναβραστήρα της στήλης απογύμνωσης.



Διάγραμμα 10-3: Σχηματικό διάγραμμα της μεθόδου ενεργειακής ολοκλήρωσης

Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα^[5], υπερκρίσιμος ατμός σε πίεση 944.6 kPa και θερμοκρασία 354.4 °C διοχετεύεται από την ηλεκτροπαραγωγική μονάδα για την παροχή ενέργειας στους συμπιεστές, όπου πέφτει σε πίεση 446.1 kPa και θερμοκρασία 281.2 °C. Για χρήση στον αναβραστήρα πρέπει να αποϋπερθερμανθεί και να γίνει κορεσμένος στην ίδια πίεση. Για το λόγο αυτό προστίθεται νερό. Έτσι, έχοντας υπολογίσει μέσω του Aspen την παροχή ατμού θερμοκρασίας 147.6 °C που απαιτείται για τις ανάγκες θέρμανσης, μπορούμε μέσω του ισοζυγίου ενέργειας στο σημείο προσθήκης νερού για αποϋπερθέρμανση του ατμού να υπολογίσουμε την ποσότητα ατμού που πρέπει να αφαιρέσουμε από την ηλεκτροπαραγωγή. Το ισοζύγιο ενέργειας είναι:

$$m_A h_A + m_w h_w = (m_A + m_w) h_B \quad (10-10)$$

, όπου m_A η μαζική παροχή του ατμού πίεσης 446.1 kPa, θερμοκρασίας 281.2 °C και h_A η ενθαλπία του στις συνθήκες αυτές η οποία είναι ίση με 3026.4 kJ/kg, m_w η παροχή του νερού για την αποϋπερθέρμανση και h_w η ενθαλπία του την οποία λαμβάνουμε ίση με 0 και h_B η ενθαλπία του κορεσμένου ατμού σε πίεση 446.1 kPa και θερμοκρασία 147.6 °C η οποία είναι ίση με 2743.3 kJ/kg. Το άθροισμα $(m_A + m_w)$ υπολογίζεται από το Aspen και είναι η παροχή του κορεσμένου ατμού που απαιτείται στον αναβραστήρα. Από την παραπάνω εξίσωση μπορούμε να υπολογίσουμε την μαζική παροχή m_A του υπέρθερμου ατμού που εξέρχεται από το τμήμα συμπίεσης. Έτσι, έχουμε υπολογίσει την ποσότητα ατμού που αφαιρείται από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ με εφαρμογή ισοζυγίου ενέργειας στο τμήμα συμπίεσης, μπορούμε να υπολογίσουμε αν ο ατμός που αφαιρέθηκε είναι ικανός να καλύψει τις ενεργειακές για την συμπίεση.

$$m_A (h_{HP} - h_A) = W_{tot} \quad (10-11)$$

, όπου h_{HP} η ενθαλπία υπέρθερμου ατμού σε πίεση 944.6 kPa και θερμοκρασία 354.4 °C η οποία είναι ίση με 3159.1 kJ/kg και W_{tot} το άθροισμα του υπολογιζόμενου από το Aspen έργου του καθενός συμπιεστή στη μονάδα συμπίεσης. Αν, η ενέργεια του ατμού δεν είναι αρκετή για την κάλυψη του συνολικού έργου, απαιτείται επιπλέον παροχή ενέργειας με τη μορφή ηλεκτρισμού. Όλες οι ενθαλπίες έχουν ληφθεί με διαδικασία γραμμικής παρεμβολής από πίνακες ατμού από τον [4]. Ακολουθεί πίνακας που συνοψίζει τις ιδιότητες του ατμού που χρησιμοποιείται.

Πίνακας 10-4: Συνθήκες παροχών ατμού που χρησιμοποιούνται

	Πίεση (kPa)	Θερμοκρασία (°C)	Ενθαλπία (kJ/kg)	Λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης (kJ/kg)
Κορεσμένος ατμός	446.1	147.6	2743.7	2123
Υπέρθερμος ατμός -1	446.1	281.2	3026.4	
Υπέρθερμος ατμός -2	944.6	354.4	3159.1	

10.3 Οικονομική αξιολόγηση μονάδας με διαλύτη MEA

Για την οικονομική αξιολόγηση της μονάδας δημιουργήθηκαν διαφορετικές περιπτώσεις η κάθε μία με διαφορετικές λειτουργικές παραμέτρους σχεδιασμού. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση πάνω στο κόστος του λόγου ανθράκωσης εισόδου, του ύψους της στήλης απορρόφησης και του ύψους της στήλης απογύμνωσης. Το ποσοστό δέσμευσης σε όλες τις περιπτώσεις διατηρήθηκε σταθερό στο 90%.

Στη συνέχεια ακολουθεί η ανάλυση της μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό του τελικού κόστους, συνδυάζοντας το συνολικό κόστος επένδυσης και το συνολικό λειτουργικό κόστος.

10.3.1 Κόστος επένδυσης

Για τον υπολογισμό του συνολικά απαιτούμενου κεφαλαίου είναι απαραίτητος αρχικά ο υπολογισμός του κόστους αγοράς του εξοπλισμού. Παρακάτω παρουσιάζονται πίνακες με το κόστος του εξοπλισμού για κάθε περίπτωση απορρόφησης με διαλύτη MEA που δημιουργήθηκε και ένας πίνακας με το κόστος εξοπλισμού για τη μονάδα συμπίεσης όπως υπολογίστηκε από το Aspen Economic Analyzer. Υπενθυμίζεται ότι για την απορρόφηση του διοξειδίου απαιτούνται τέσσερις ίδιες μονάδες, ενώ και για τις τέσσερις χρησιμοποιείται μία κοινή μονάδα συμπίεσης. Στους πίνακες που ακολουθούν το υλικό κατασκευής από κοινό χάλυβα θα αναφέρεται ως CS και ο ανοξείδωτος χάλυβας SS.

Πίνακας 10-5: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 1

Περιγραφή	Τύπος/Χαρακτηριστικά	Συνθήκες - Προδιαγραφές	Υλικό κατασκευής	Κόστος εξοπλισμού ανά μονάδα (\$)	Συνολικό κόστος (\$)
Στήλη απορρόφησης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1 atm, 40-50 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	5,255,533	21,022,132
Στήλη απογύμνωσης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1.7 atm, 103 - 116 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	1,583,171	6,332,682
Στήλη έκπλυσης	3 διάτρητοι δίσκοι	1 atm	Κέλυφος: CS Δίσκοι: CS	200,978	803,910
Ανεμιστήρας	Φυγόκεντρος	515245 m ³ /hr, 709 kW	CS	405,419	1,621,674
Αναβραστήρας	Τυμπάνου – αυλοί τύπου U	Επιφάνεια εναλλαγής 9158 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	2,940,407	11,761,628
Συμπυκνωτής	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 4692 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	867,612	3,470,449
Ψυκτήρας	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 5295 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	977,842	3,911,367
Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	Σταθερού καθρέπτη – αυλών 1-1	Επιφάνεια εναλλαγής 15260 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	4,862,213	19,448,851
Δοχείο αναρροής	Κάθετο δοχείο	1.7 atm, 40 °C	SS	28,634	114,535
Αντλία	Φυγόκεντρη αντλία	2222.3 m ³ /hr, 225 kW, 2.5 atm αύξηση πίεσης	CS	117,047	468,186
Σύνολο				17,238,854	68,955,415

Πίνακας 10-6: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 2

Περιγραφή	Τύπος/Χαρακτηριστικά	Συνθήκες - Προδιαγραφές	Υλικό κατασκευής	Κόστος εξοπλισμού ανά μονάδα (\$)	Συνολικό κόστος (\$)
Στήλη απορρόφησης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1 atm, 60-75 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	5,427,828	21,711,310
Στήλη απογύμνωσης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1.7 atm, 105 - 120 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	1,825,429	7,301,715
Στήλη έκπλυσης	3 διάτρητοι δίσκοι	1 atm	Κέλυφος: CS Δίσκοι: CS	197,892	791,570
Ανεμιστήρας	Φυγόκεντρος	515245 m ³ /hr, 709 kW	CS	405,661	1,622,646
Αναβραστήρας	Τυμπάνου – αυλοί τύπου U	Επιφάνεια εναλλαγής 8544 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	2,742,406	10,969,623
Συμπυκνωτής	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 3916 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	725,577	2,902,307
Ψυκτήρας	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 5857 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	1,080,656	4,322,623
Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	Σταθερού καθρέπτη – αυλών 1-1	Επιφάνεια εναλλαγής 19348 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	6,181,828	24,727,312
Δοχείο αναρροής	Κάθετο δοχείο	1.7 atm, 40 °C	SS	28,626	114,502
Αντλία	Φυγόκεντρη αντλία	2466 m ³ /hr, 252 kW, 2.5 atm αύξηση πίεσης	CS	142,797	571,188
Σύνολο				18,758,699	75,034,795

Πίνακας 10-7: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 3

Περιγραφή	Τύπος/Χαρακτηριστικά	Συνθήκες - Προδιαγραφές	Υλικό κατασκευής	Κόστος εξοπλισμού ανά μονάδα (\$)	Συνολικό κόστος (\$)
Στήλη απορρόφησης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1 atm, 60-75 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	5,685,214	22,740,855
Στήλη απογύμνωσης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1.7 atm, 105 - 120 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	1,814,379	7,257,518
Στήλη έκπλυσης	3 διάτρητοι δίσκοι	1 atm	Κέλυφος: CS Δίσκοι: CS	197,892	791,570
Ανεμιστήρας	Φυγόκεντρος	515245 m ³ /hr, 709 kW	CS	405,661	1,622,646
Αναβραστήρας	Τυμπάνου – αυλοί τύπου U	Επιφάνεια εναλλαγής 7906 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	2,536,345	10,145,379
Συμπυκνωτής	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 3414 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	633,730	2,534,920
Ψυκτήρας	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 6595 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	1,215,642	4,862,570
Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	Σταθερού καθρέπτη – αυλών 1-1	Επιφάνεια εναλλαγής 21223 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	6,787,344	27,149,374
Δοχείο αναρροής	Κάθετο δοχείο	1.7 atm, 40 °C	SS	28,571	114,284
Αντλία	Φυγόκεντρη αντλία	2790 m ³ /hr, 282 kW, 2.5 atm αύξηση πίεσης	CS	187,275	749,098
Σύνολο				19,492,053	77,968,213

Πίνακας 10-8: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 4

Περιγραφή	Τύπος/Χαρακτηριστικά	Συνθήκες - Προδιαγραφές	Υλικό κατασκευής	Κόστος εξοπλισμού ανά μονάδα (\$)	Συνολικό κόστος (\$)
Στήλη απορρόφησης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1 atm, 60-75 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	7,135,674	28,542,695
Στήλη απογύμνωσης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1.7 atm, 105 - 120 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	1,814,379	7,257,518
Στήλη έκπλυσης	3 διάτρητοι δίσκοι	1 atm	Κέλυφος: CS Δίσκοι: CS	197,892	791,570
Ανεμιστήρας	Φυγόκεντρος	515245 m ³ /hr, 709 kW	CS	405,661	1,622,646
Αναβραστήρας	Τυμπάνου – αυλοί τύπου U	Επιφάνεια εναλλαγής 7550 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	2,421,227	9,684,907
Συμπυκνωτής	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 3131 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	581,888	2,327,554
Ψυκτήρας	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 5915 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	1,091,316	4,365,264
Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	Σταθερού καθρέπτη – αυλών 1-1	Επιφάνεια εναλλαγής 20486 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	6,549,303	26,197,212
Δοχείο αναρροής	Κάθετο δοχείο	1.7 atm, 40 °C	SS	28,710	114,840
Αντλία	Φυγόκεντρη αντλία	2564 m ³ /hr, 259 kW, 2.5 atm αύξηση πίεσης	CS	142,797	571,188
Σύνολο				20,368,848	81,475,392

Πίνακας 10-9: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 5

Περιγραφή	Τύπος/Χαρακτηριστικά	Συνθήκες - Προδιαγραφές	Υλικό κατασκευής	Κόστος εξοπλισμού ανά μονάδα (\$)	Συνολικό κόστος (\$)
Στήλη απορρόφησης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1 atm, 60-75 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	7,101,363	28,405,453
Στήλη απογύμνωσης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1.7 atm, 105 - 120 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	1,917,648	7,670,594
Στήλη έκπλυσης	3 διάτρητοι δίσκοι	1 atm	Κέλυφος: CS Δίσκοι: CS	197,892	791,570
Ανεμιστήρας	Φυγόκεντρος	515245 m ³ /hr, 709 kW	CS	405,661	1,622,646
Αναβραστήρας	Τυμπάνου – αυλοί τύπου U	Επιφάνεια εναλλαγής 7338 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	2,352,868	9,411,472
Συμπυκνωτής	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 2928 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	544,864	2,179,455
Ψυκτήρας	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 5825 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	1,074,892	4,299,567
Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	Σταθερού καθρέπτη – αυλών 1-1	Επιφάνεια εναλλαγής 20366 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	6,510,708	26,042,832
Δοχείο αναρροής	Κάθετο δοχείο	1.7 atm, 40 °C	SS	28,741	114,964
Αντλία	Φυγόκεντρη αντλία	2535 m ³ /hr, 256 kW, 2.5 atm αύξηση πίεσης	CS	142,797	571,188
Σύνολο				20,277,435	81,109,740

Πίνακας 10-10: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 6

Περιγραφή	Τύπος/Χαρακτηριστικά	Συνθήκες - Προδιαγραφές	Υλικό κατασκευής	Κόστος εξοπλισμού ανά μονάδα (\$)	Συνολικό κόστος (\$)
Στήλη απορρόφησης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1 atm, 60-75 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	9,416,550	37,666,200
Στήλη απογύμνωσης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1.7 atm, 105 - 120 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	2,577,664	10,310,658
Στήλη έκπλυσης	3 διάτρητοι δίσκοι	1 atm	Κέλυφος: CS Δίσκοι: CS	200,978	803,910
Ανεμιστήρας	Φυγόκεντρος	515245 m ³ /hr, 709 kW	CS	405,661	1,622,646
Αναβραστήρας	Τυμπάνου – αυλοί τύπου U	Επιφάνεια εναλλαγής 6938 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	2,223,710	8,894,839
Συμπυκνωτής	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 2535 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	472,967	1,891,867
Ψυκτήρας	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 5501 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	1,015,515	4,062,062
Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	Σταθερού καθρέπτη – αυλών 1-1	Επιφάνεια εναλλαγής 20177 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	6,449,632	25,798,529
Δοχείο αναρροής	Κάθετο δοχείο	1.7 atm, 40 °C	SS	28,632	114,529
Αντλία	Φυγόκεντρη αντλία	2448 m ³ /hr, 245 kW, 2.5 atm αύξηση πίεσης	CS	140,456	561,824
Σύνολο				22,931,766	91,727,063

Πίνακας 10-11: Κόστος εξοπλισμού μονάδας συμπίεσης - αφυδάτωσης

Περιγραφή	Τύπος/Χαρακτηριστικά	Συνθήκες - Προδιαγραφές	Υλικό κατασκευής	Κόστος εξοπλισμού ανά μονάδα (\$)	Συνολικό κόστος (\$)
Συμπιεστής -1	Φυγόκεντρος	168153 m ³ /hr 11311 kW	SS	5,404,000	5,404,000
Συμπιεστής -2	Φυγόκεντρος	53568 m ³ /hr 15069 kW	SS	4,155,900	4,155,900
Συμπιεστής -3	Φυγόκεντρος	11389 m ³ /hr 14971 kW	SS	4,040,000	4,040,000
Αντλία υπερκρίσιμου ρευστού	Φυγόκεντρη αντλία	609 m ³ /hr 1599 kW	SS	453,800	453,800
Ψυκτήρας-1	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 578 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	99,800	99,800
Ψυκτήρας-2	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 473 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	97,600	97,600
Ψυκτήρας-3	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 1001 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	374,700	374,700
Ψυκτήρας υπερκρίσιμου ρευστού	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 5980 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	4,696,500	4,696,500
Δοχείο εκτόνωσης-1	Κάθετο δοχείο	4.3 atm, 28 °C	SS	197,900	197,900
Δοχείο εκτόνωσης-2	Κάθετο δοχείο	18.46 atm, 28 °C	SS	190,800	190,800
Σύνολο				19,711,000	19,711,000

Το κόστος εγκατάστασης για τον εξοπλισμό (εκτός του τμήματος συμπίεσης) εκτιμήθηκε με τυπικούς συντελεστές ως ποσοστό του συνολικού κόστους αγοράς εξοπλισμού (PEC), όπως αυτοί αναφέρονται στη βιβλιογραφία^{[1][5]}. Ο παράγοντας για το κόστος εγκατάστασης της μονάδας συμπίεσης – αφυδάτωσης λήφθηκε από τον [5] ο οποίος αναφέρει ότι βασίστηκε σε πληροφορίες προμηθευτών για αυτού του τύπου τις εγκαταστάσεις. Αθροίζοντας τα κόστη εγκατάστασης σε κάθε μονάδα με το κόστος εξοπλισμού προκύπτει το κόστος της διεργασίας.

Στη συνέχεια στο κόστος της διεργασίας (Process Plant Cost, PPC) προστέθηκαν τα έμμεσα έξοδα τα οποία είναι τα έξοδα μηχανικού/γραφείου (engineering/home office) και τα απρόβλεπτα έξοδα για τη διεργασία (process contingency) και το συνολικό σχέδιο (project contingency). Το κόστος για τα έξοδα μηχανικού/γραφείου λήφθηκε ως 6% του PPC, ενώ τα απρόβλεπτα κόστη για τη διεργασία και το συνολικό εγχείρημα ως 5% και 30% αντίστοιχα^[5]. Έτσι, με την προσθήκη αυτών στο κόστος της διεργασίας, λαμβάνουμε το συνολικό κόστος της μονάδας (Total Plant Cost, TPC).

Επίσης, χρησιμοποιήθηκε ένας παράγοντας προσαρμογής για τόκους και πληθωρισμό (interest and inflation adjustment factor) ίσος με 10% του PPC^[5]. Αθροίζοντας το συνολικό κόστος της μονάδας και το κόστος που προκύπτει από τον πολλαπλασιασμό του παράγοντα με το PPC, παίρνουμε τη συνολική απαιτούμενη επένδυση για τη μονάδα (Total Plant Investment, TPI).

Το συνολικά απαιτούμενο κεφάλαιο (Total Capital Requirement, TCR) προκύπτει αθροίζοντας το TPI και τα κόστη που προκύπτουν από:

- Προπληρωμένα δικαιώματα (prepaid royalties) – 0.5% του PPC
- Κόστη έναρξης (startup costs) – 2% του TPI και 30 μέρες του μεταβλητού λειτουργικού κόστους
- Ανταλλακτικά (spare parts) – 0.5% του TPC
- Κεφάλαιο κίνησης (working capital) – 30 μέρες του σταθερού λειτουργικού κόστους
- Γη (land) – 1% του TPI

Πίνακας 10-12: Υπολογισμός συνολικού κόστους διεργασίας

	%PEC	Περίπτωση					
		1	2	3	4	5	6
Συνολικό κόστος εξοπλισμού διεργασίας απορρόφησης (PEC)	\$	68,955,415	75,034,795	77,968,213	81,475,392	81,109,740	91,727,063
Εγκατάσταση εξοπλισμού	18	\$ 12,411,975	13,506,263	14,034,278	14,665,571	14,599,753	16,510,871
Ενοργάνωση και έλεγχοι (εγκατεστημένα)	8	\$ 5,516,433	6,002,784	6,237,457	6,518,031	6,488,779	7,338,165
Σωληνώσεις (εγκατεστημένη)	20	\$ 13,791,083	15,006,959	15,593,643	16,295,078	16,221,948	18,345,413
Ηλεκτρολογικά (εγκατεστημένα)	10	\$ 6,895,542	7,503,480	7,796,821	8,147,539	8,110,974	9,172,706
Κτίρια (συμπεριλαμβανομένων υπηρεσιών)	18	\$ 12,411,975	13,506,263	14,034,278	14,665,571	14,599,753	16,510,871
Βελτιώσεις γης	6	\$ 4,137,325	4,502,088	4,678,093	4,888,524	4,866,584	5,503,624
Εγκαταστάσεις υπηρεσιών (εγκατεστημένες)	24	\$ 16,549,300	18,008,351	18,712,371	19,554,094	19,466,338	22,014,495
Συνολικό κόστος διεργασίας απορρόφησης	\$	140,669,047	153,070,982	159,055,155	166,209,799	165,463,870	187,123,209

Συνολικό κόστος εξοπλισμού διεργασίας συμπίεσης - αφυδάτωσης (PEC)		\$	19,711,000	19,711,000	19,711,000	19,711,000	19,711,000	19,711,000
Κόστος εγκατάστασης διεργασίας συμπίεσης - αφυδάτωσης	80	\$	15,768,800	15,768,800	15,768,800	15,768,800	15,768,800	15,768,800
Συνολικό κόστος διεργασίας συμπίεσης - αφυδάτωσης		\$	35,479,800	35,479,800	35,479,800	35,479,800	35,479,800	35,479,800
Συνολικό κόστος διεργασίας (PPC)		\$	176,148,847	188,550,782	194,534,955	201,689,599	200,943,670	222,603,009
% μονάδας απορρόφησης			79.9	81.2	81.8	82.4	82.3	84.1
% μονάδας συμπίεσης			20.1	18.8	18.2	17.6	17.7	15.9

Πίνακας 10-13: Υπολογισμός του συνολικά απαιτούμενου κεφαλαίου

	%PPC		Περίπτωση					
			1	2	3	4	5	6
Συνολικό κόστος διεργασίας (PPC)		\$	176,148,847	188,550,782	194,534,955	201,689,599	200,943,670	222,603,009
Έξοδα μηχανικού/γραφείου	6	\$	10,568,931	11,313,047	11,672,097	12,101,376	12,056,620	13,356,181
Απρόβλεπτα έξοδα εγχειρήματος	30	\$	52,844,654	56,565,235	58,360,487	60,506,880	60,283,101	66,780,903
Απρόβλεπτα έξοδα διεργασίας	5	\$	8,807,442	9,427,539	9,726,748	10,084,480	10,047,184	11,130,150
Συνολικό κόστος μονάδας (TPC)		\$	212,890,074	230,376,80	238,814,487	248,902,535	247,850,775	278,390,443
Παράγοντας προσαρμογής τόκων/πληθωρισμού	10	\$	17,614,885	18,855,078	19,453,496	20,168,960	20,094,367	22,260,301
Συνολικά απαιτούμενη επένδυση (TPI)		\$	230,504,959	249,231,881	258,267,983	269,071,495	267,945,142	300,650,744
Προπληρωμένα δικαιώματα	0.5	\$	880,744	942,754	972,675	1,008,448	1,004,718	1,113,015
Κόστος έναρξης – 1 (% TPI)	2	\$	4,610,099	4,984,638	5,165,360	5,381,430	5,358,903	6,013,015
Κόστος έναρξης – 2 (30 μέρες μεταβλητού λειτουργικού κόστους)		\$	1,862,337	1,811,948	1,826,588	1,693,039	1,650,551	1,546,551
Ανταλλακτικά (% TPC)	0.5	\$	1,064,450	1,151,884	1,194,072	1,244,513	1,239,254	1,391,952
Κεφάλαιο κίνησης (30 μέρες σταθερού λειτουργικού κόστους)		\$	445,801	481,707	499,032	519,747	517,587	580,295
Γη (% TPI)	1	\$	2,305,050	2,492,319	2,582,680	2,690,715	2,679,451	3,006,507
Συνολικά απαιτούμενο κεφάλαιο (TCR)		\$	241,673,440	261,097,131	270,508,390	281,609,386	280,395,607	314,302,080

10.3.2 Λειτουργικό κόστος / κόστος συντήρησης

Το λειτουργικό και το κόστος συντήρησης (Operation and Maintenance cost, O&M) για τη συνολική διεργασία αποτελείται από δύο συστατικά. Το σταθερό λειτουργικό κόστος και το μεταβλητό λειτουργικό κόστος.

Οι κύριες παράμετροι του σταθερού λειτουργικού κόστους είναι:

- Συνολικό κόστος συντήρησης – 2.2% του TPC
- Κόστος συντήρησης εργασίας – 12% του συνολικού κόστους συντήρησης
- Κόστος εργασίας – Υποθέτουμε έναν χειριστή πλήρους απασχόλησης
- Κόστος διαχείρισης και υποστήριξης εργασίας – 30% του κόστους εργασίας

Οι κύριες παράμετροι του μεταβλητού λειτουργικού κόστους είναι:

- Κόστος ΜΕΑ – 1200 \$/τόνο
- Κόστος Νερού – 0.064 \$/m³

Οι οδηγίες για τον υπολογισμό του σταθερού και του μεταβλητού κόστους λήφθηκαν από τον [5]. Ο παράγων δυναμικότητας της μονάδας λήφθηκε ίσος με 85%^[5] καθώς αυτή θα πρέπει να λειτουργεί στο μέγιστο της δυναμικότητας όσο αυτό είναι δυνατό. Ένας παράγων δυναμικότητας μεγαλύτερος του 90% δεν είναι ασυνήθιστος για τέτοιες μονάδες και το 85% είναι ένας αρκετά εφικτός (αν όχι συντηρητικός) αριθμός^[5]. Παράγων δυναμικότητας ίσος με 85% αντιστοιχεί σε 7451 ώρες λειτουργίας το χρόνο.

Το μεταβλητό λειτουργικό κόστος περιλαμβάνει το κόστος των χημικών που χρησιμοποιούνται και τις βοηθητικές ενεργειακές παροχές. Οι απώλειες της ΜΕΑ εκτιμήθηκαν χρησιμοποιώντας έναν συντελεστή ίσο με 1.5 kg ΜΕΑ/τόνο CO₂ που δεσμεύεται^[6]. Τα κόστη της ΜΕΑ και του νερού πάρθηκαν επίσης από την ίδια πηγή στη βιβλιογραφία (Rao, 2004)^[6], όπως επίσης και από τους Peters και Timmerhaus. Ακολουθεί πίνακας που συνοψίζει το σταθερό και το μεταβλητό κόστος.

Πίνακας 10-14: Υπολογισμός συνολικού λειτουργικού κόστους και κόστους συντήρησης

	Περίπτωση					
	1	2	3	4	5	6
Συνολικό κόστος συντήρησης	\$ 4,683,582	5,068,290	5,253,919	5,475,856	5,452,717	6,124,590
Κόστος συντήρησης εργασίας	\$ 562,030	608,195	630,470	657,103	654,326	734,951
Κόστος εργασίας	\$ 80,000	80,000	80,000	80,000	80,000	80,000
Κόστος διαχείρισης και υποστήριξης εργασίας	\$ 24,000	24,000	24,000	24,000	24,000	24,000
Συνολικό σταθερό λειτουργικό κόστος	\$ 5,349,611	5,780,484	5,988,389	6,236,958	6,211,043	6,963,541
Κόστος διαλύτη	\$ 5,528,398	5,528,398	5,528,398	5,528,398	5,528,398	5,528,398
Κόστος νερού	\$ 16,819,645	16,214,974	16,390,656	14,788,076	14,278,215	13,030,211
Συνολικό μεταβλητό λειτουργικό κόστος	\$ 22,348,042	21,743,372	21,919,053	20,316,474	19,806,613	18,558,609
Συνολικό λειτουργικό κόστος (TOM)	\$ 27,697,654	27,523,857	27,907,442	26,553,432	26,017,656	25,522,150

Οι μονάδες απορρόφησης CO₂ και η μονάδα συμπίεσης – αφυδάτωσης απαιτούν επιπλέον, ηλεκτρισμό και ατμό για να λειτουργήσουν. Παρόλα αυτά, οι παροχές αυτές λαμβάνονται υπόψη στην υποβάθμιση της παραγόμενης ισχύος της μονάδας ηλεκτροπαραγωγής, με αποτέλεσμα να μη σχετίζονται σαφώς με κάποιο κόστος.

Οι απαιτήσεις σε ηλεκτρισμό είναι το αποτέλεσμα ενεργειακών αναγκών από αντλίες, ανεμιστήρες και όση ποσότητα χρειάζεται για υποστήριξη των συμπιεστών, αν ο ατμός που αφαιρείται από τους στρόβιλους ηλεκτροπαραγωγής δεν αρκεί για να καλύψει τις ενεργειακές τους ανάγκες. Ο ατμός που αφαιρείται από τη μονάδα ηλεκτροπαραγωγής για τις ανάγκες θέρμανσης στον αναβραστήρα έχει ως αποτέλεσμα την πτώση της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος. Ο ατμός πίεσης 944.6 kPa και θερμοκρασίας 354.4 °C εκτονώνεται στον στρόβιλο χαμηλής πίεσης σε πίεση 7.6 Kpa. Έτσι, κάθε 0.45 kg/hr ατμού που αφαιρούνται από τον στρόβιλο αντιστοιχούν σε μείωση παραγόμενης ισχύος περίπου 0.089 kW^[5]. Ο πίνακας 5-15 που ακολουθεί παρουσιάζει τις ενεργειακές απαιτήσεις και το αποτέλεσμα στη μείωση της παραγόμενης ισχύος. Επίσης, συμπεριλαμβάνονται και οι ενεργειακές απαιτήσεις της βασικής μονάδας ηλεκτροπαραγωγής, της μονάδας FGD, ESP και SCR ως το 9% της ολικής δυναμικότητας (gross capacity).^[5]

Επιπλέον, υπολογίζεται το συνολικό ετήσιο κόστος (Total annual Revenue Requirement, TRR) σε \$/yr, ως το άθροισμα του συνολικού λειτουργικού κόστους (TOM) και του συνολικά απαιτούμενου κεφαλαίου (TCR) ως εξής:

$$TRR = (TCR * CRF) + TOM \quad (10-12)$$

, όπου CRF ο συντελεστής ανάκτησης κεφαλαίου. Στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιείται συντελεστής ανάκτησης 15%. Επίσης υπολογίζεται το κανονικοποιημένο συνολικά απαιτούμενο κεφάλαιο σε \$/kW με βάση την παραγόμενη ισχύ (μετά τη μείωση για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών) από τη μονάδα ηλεκτροπαραγωγής.

Πίνακας 10-15: Υπολογισμός συνολικής ενεργειακής απαίτησης και μείωσης της παραγόμενης ισχύος

Σύνοψη ενεργειακών απαιτήσεων	Μονάδες	Περίπτωση					
		1	2	3	4	5	6
Συνολικό έργο αναβραστήρων	MW	643	612	576	548	533	502
Συνολικό έργο ανεμιστήρων	kW	2836	2836	2836	2836	2836	2836
Συνολικό έργο αντλιών αμίνης	kW	901	1002	1130	1036	1026	979
Συνολικό έργο συμπίεσης	kW	41352	41352	41352	41352	41352	41352
Συνολικό έργο αντλίας CO ₂	kW	1683	1683	1683	1683	1683	1683
Αποτελέσματα μείωσης ισχύος							
Ολική δυναμικότητα	MW	500	500	500	500	500	500
Απαιτούμενο έργο αναβραστήρων	MW	643	612	576	548	533	502
Παροχή ατμού αναβραστήρων	kg/hr	1089784	1014850	976553	931286	903863	851302
Ατμός στροβίλου για αναβραστήρες	kg/hr	987986	920051	885332	844293	819432	771780
Απαιτούμενος ατμός για συμπιεστές	kg/hr	1121820	1121820	1121820	1121820	1121820	1121820
Απαιτούμενη συμπληρωματική ηλεκτρική ενέργεια για συμπιεστές	kW	4933	7437	8717	10230	11146	12903
Απώλεια παραγωγής ισχύος εξαιτίας αφαιρούμενου ατμού	MW	195	182	175	167	162	153
Μειωμένη δυναμικότητα (αναβραστήρες)	MW	305	318	325	333	338	347
Μειωμένη δυναμικότητα (αναβραστήρες, ανεμιστήρες, αντλίες, συμπιεστές)	MW	294	305	311	317	321	329
Ποσοστιαία μείωση δυναμικότητας λόγω δέσμησης CO ₂	%	41%	39%	38%	37%	36%	34%
Συνολική ποσοστιαία μείωση (PC, SCR, ESP, FGD)	%	50%	48%	47%	46%	45%	43%
Τελική δυναμικότητα	MW	249	260	266	272	276	284
Συνολικό ετήσιο κόστος μονάδας αφαίρεσης CO ₂ (TRR)	\$/yr	63,948,670	66,688,426	68,483,701	68,794,840	68,076,997	72,667,461
Κανονικοποιημένο συνολικά απαιτούμενο κεφάλαιο	\$/kW	970	1,004	1,019	1,034	1,015	1,107

10.3.3 Κόστος ηλεκτρισμού/τελικό κόστος ανά τόνο CO₂ που αφαιρείται

Η βάση για τον υπολογισμό του κόστους του ηλεκτρικού ρεύματος και του κόστους ανά τόνο διοξειδίου που αφαιρείται είναι συνδυασμός των δεδομένων των πινάκων που αναφέρθηκαν στις δύο προηγούμενες ενότητες, δηλαδή του κόστους επένδυσης και του λειτουργικού κόστους, συμπεριλαμβανομένης της μείωσης της συνολικής δυναμικότητας της μονάδας εξαιτίας της αφαίρεσης του CO₂.

Ο υπολογισμός του κόστους παραγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος απαιτείται για τον υπολογισμό του τελικού κόστους ανά τόνο διοξειδίου. Ως δεδομένο λαμβάνεται ότι το κόστος του ηλεκτρικού ρεύματος χωρίς δέσμηση διοξειδίου είναι 25 \$/MWh^[5]. Με βάση αυτό μπορούμε να υπολογίσουμε το ετήσιο κόστος της μονάδας ηλεκτροπαραγωγής και αθροίζοντας το με ετήσιο κόστος της μονάδας δέσμησης να λάβουμε το συνολικό κόστος και να υπολογίσουμε το νέο κόστος ηλεκτρισμού σε \$/MWh. Επίσης, η καθαρή

δυναμικότητα (net capacity) της μονάδας ηλεκτροπαραγωγής είναι 453 MW, καθώς οι ενεργειακές ανάγκες για SCR, ESP, FGD υπάρχουν και χωρίς την ύπαρξη δέσμευσης CO₂.

Πίνακας 10-16: Υπολογισμός κόστους ηλεκτρισμού

	Μονάδες	Περίπτωση					
		1	2	3	4	5	6
Ολική δυναμικότητα	MW	500	500	500	500	500	500
Καθαρή δυναμικότητα	MW	249	260	266	272	276	284
Ανάκτηση CO ₂	τόνοι/hr	412	412	412	412	412	412
Κόστος ηλεκτροπαραγωγικής μονάδας	\$/MWh	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
Ετήσιο κόστος ηλεκτροπαραγωγικής μονάδας	\$/yr	84,382,575	84,382,575	84,382,575	84,382,575	84,382,575	84,382,575
Συνολικό ετήσιο κόστος μονάδας αφαίρεσης CO ₂	\$/yr	63,948,670	66,688,426	68,483,701	68,794,840	68,076,997	72,667,461
Συνολικό ετήσιο κόστος μονάδας ηλεκτροπαραγωγής με ενσωματωμένη μονάδα αφαίρεσης CO ₂	\$/yr	148,331,245	151,071,001	152,866,276	153,177,415	152,459,572	157,050,036
Κόστος ηλεκτρισμού	\$/MWh	79.87	77.96	77.26	75.52	74.07	74.23

Πίνακας 10-17: Υπολογισμός κόστους αφαίρεσης διοξειδίου του άνθρακα

	Μονάδες	Περίπτωση					
		1	2	3	4	5	6
Καθαρή δυναμικότητα	MW	249	260	266	272	276	284
Ποσοστιαία μείωση της αρχικής καθαρής δυναμικότητας	%	45	43	41	40	39	37
Βασικό κόστος ηλεκτρισμού	\$/MWh	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
Κόστος ηλεκτρισμού μετά την προσθήκη μονάδας αφαίρεσης CO ₂	\$/MWh	79.87	77.96	77.26	75.52	74.07	74.26
Εκπομπές CO ₂ χωρίς μονάδα αφαίρεσης	τόνοι/yr	3.43E+06	3.43E+06	3.43E+06	3.43E+06	3.43E+06	3.43E+06
Εκπομπές CO ₂ χωρίς μονάδα αφαίρεσης	τόνοι/MWh	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
Εκπομπές CO ₂ με μονάδα αφαίρεσης (90% αφαίρεση)	τόνοι/yr	3.71E+05	3.71E+05	3.71E+05	3.71E+05	3.71E+05	3.71E+05
Εκπομπές CO ₂ με μονάδα αφαίρεσης (90% αφαίρεση)	τόνοι/MWh	0.20	0.19	0.19	0.18	0.18	0.18
Κόστος αφαίρεσης CO ₂	\$/τόνο	67.24	64.24	63.09	60.65	58.72	58.57
Κόστος αφαίρεσης CO ₂	€/τόνο	51.69	49.39	48.51	46.63	45.15	45.03

Στους πίνακες που ακολουθούν δίνεται μία σύνοψη των λειτουργικών παραμέτρων μίας μονάδας απορρόφησης και του κόστους ανά τόνο διοξειδίου του άνθρακα που δεσμεύεται για όλη την εγκατάσταση η οποία περιλαμβάνει τέσσερις μονάδες απορρόφησης και μία μονάδα συμπίεσης - αφυδάτωσης για κάθε διαφορετική περίπτωση.

Πίνακας 10-18: Μεταβλητές σχεδιασμού της μονάδας απορρόφησης με βάση τις οποίες δημιουργήθηκαν τα διαφορετικά σενάρια κοστολόγησης της μονάδας

Μεταβλητές σχεδιασμού	Μονάδες	Περίπτωση 1	Περίπτωση 2	Περίπτωση 3	Περίπτωση 4	Περίπτωση 5	Περίπτωση 6
Δέσμευση	%	90	90	90	90	90	90
Λόγος ανθράκωσης εισόδου	-	0.2	0.22	0.24	0.24	0.24	0.24
Ύψος πληρωτικού στη στήλη απορρόφησης	m	15	15	15	18.8	18.8	22.56
Ύψος πληρωτικού στη στήλη απογύμνωσης	m	10.5	10.5	10.5	10.5	12	18

Πίνακας 10-19: Σύνοψη αποτελεσμάτων του κάθε διαφορετικού σεναρίου κοστολόγησης

Αποτελέσματα	Μονάδες	Περίπτωση 1	Περίπτωση 2	Περίπτωση 3	Περίπτωση 4	Περίπτωση 5	Περίπτωση 6
Λόγος αναρροής στήλης απορρόφησης	-	4.21	4.83	5.40	4.90	4.83	4.62
Λόγος αναρροής στήλης απογύμνωσης	-	0.783	0.733	0.694	0.665	0.645	0.598
Λόγος αναρροής στήλης έκπλυσης	-	0.103	0.083	0.057	0.087	0.089	0.103
Έργο αναβραστήρα	MW	162	153	144	137	133	126
Επιφάνεια εναλλαγής αναβραστήρα	m ²	9158	8544	7906	7550	7338	6938
Απαιτούμενη ισχύς ανεμοστήρα	kW	709	709	709	709	709	709
Ογκομετρική παροχή αντλίας	m ³ /hr	2222	2466	2760	2564	2535	2448
Απαιτούμενη ισχύς αντλίας	kW	225	252	282	259	256	245
Επιφάνεια εναλλαγής εναλλάκτη ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	m ²	15260	19348	21223	20486	20366	20177
Επιφάνεια εναλλαγής ψυκτήρα	m ²	5295	5857	6595	5915	5825	5501
Επιφάνεια εναλλαγής συμπυκνωτή	m ²	4692	3916	3414	3131	2928	2535
Διάμετρος δοχείου αναρροής	m	2.55	2.55	2.55	2.56	2.56	2.55
Κόστος δέσμευσης CO ₂	€/τόνο	51.69	49.39	48.51	46.63	45.15	45.03

10.3.4 Συμπεράσματα οικονομικής αξιολόγησης μονάδας

Όπως φαίνεται από τους πίνακες 10-16 και 10-17, διατηρώντας σταθερές όλες τις μεταβλητές σχεδιασμού και μεταβάλλοντας τον λόγο ανθράκωσης εισόδου από 0.2 σε 0.24, παρατηρούμε μείωση του κόστους ανά τόνο διοξειδίου που δεσμεύεται κατά 6%. Η αύξηση του λόγου ανθράκωσης εισόδου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του πάγιου και λειτουργικού κόστους, αλλά η εξοικονόμηση ενέργειας που επιτυγχάνεται αντισταθμίζει πλήρως τις αρνητικές αυτές συνέπειες και επιπλέον μειώνει το κόστος. Περαιτέρω αύξηση του λόγου ανθράκωσης εισόδου, οδηγεί σε αύξηση τελικά της κατανάλωσης ενέργειας στον αναβραστήρα της στήλης απογύμνωσης και σε επιπλέον αύξηση του κόστους. Άρα η βέλτιστη τιμή για τον λόγο ανθράκωσης εισόδου θεωρείται το 0.24.

Διατηρώντας σταθερό τον λόγο ανθράκωσης εισόδου με 0.24, αυξήσαμε αρχικά το ύψος του πληρωτικού υλικού της στήλης απορρόφησης (συνεπώς και το ύψος της ίδιας της στήλης). Η αύξηση του ύψους έχει ως αποτέλεσμα να απαιτείται μικρότερη ποσότητα διαλύτη για τον διαχωρισμό και άρα μειώνεται και η συνολική ανακυκλοφορία στη μονάδα. Αυτό έχει σύνθετη επίδραση στο πάγιο και στο λειτουργικό κόστος, καθώς αυξάνεται το κόστος επένδυσης για τη στήλη απορρόφησης, αλλά παράλληλα μειώνεται αυτό των εναλλακτών θερμότητας και του αναβραστήρα. Επιπλέον, με αυτόν τον τρόπο μειώνεται και το απαιτούμενο έργο στον αναβραστήρα και έτσι μετριάζεται και η υποβάθμιση της παραγόμενης ισχύος. Το αν είναι συμφέρουσα η αύξηση του ύψους της στήλης εξαρτάται από το αν η εξοικονόμηση λειτουργικού και πάγιου κόστους αντισταθμίζει επαρκώς την αύξηση του πάγιου κόστους της στήλης απορρόφησης. Όπως φαίνεται, αύξηση του ύψους του πληρωτικού από 15 m σε 18.8 m μειώνει το κόστος από 48.51 €/τόνο CO₂ σε 46.63 €/τόνο CO₂, δηλαδή κατά 3.8%.

Με αντίστοιχο σκεπτικό, για ύψος στήλης απορρόφησης 18.8 m, αυξήσαμε το ύψος της στήλης απογύμνωσης από 10.5 m σε 12 m και η μείωση του κόστους ήταν της τάξης του 3.2%. Τέλος, αυξάνοντας ταυτόχρονα τα ύψη και των δύο στηλών σε 22.56 m πληρωτικού για τη στήλη απορρόφησης και σε 18 m πληρωτικού για τη στήλη απογύμνωσης, το κόστος από 45.15 μειώθηκε σε 45.03 €/τόνο CO₂, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι περαιτέρω αύξηση του ύψους των στηλών (πάνω από 18.8 m για τη στήλη απορρόφησης και 12 m για τη στήλη απογύμνωσης) δεν έχει κάποιο νόημα. Η συνολική ποσοστιαία μείωση του κόστους ανά τόνο διοξειδίου που αφαιρείται, από την περίπτωση 1 στην περίπτωση 5 είναι 12.7%.

Το βέλτιστο κόστος που υπολογίστηκε για τα συγκεκριμένα ύψη στηλών συμφωνεί με τις τιμές οι οποίες έχουν δημοσιευθεί στη βιβλιογραφία για την ίδια διεργασία με αντίστοιχες λειτουργικές συνθήκες.

Όπως αναφέρθηκε, το βέλτιστο κόστος είναι η τιμή των 45.15 €/τόνο διοξειδίου που δεσμεύεται η οποία είναι πολύ υψηλότερη από την τιμή την οποία πληρώνει μία βιομηχανία για να απελευθερώσει διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, η οποία αυτή τη στιγμή κυμαίνεται στα 4.6 €/τόνο διοξειδίου^{[7][8]}. Συνεπώς το κόστος για την εφαρμογή της διεργασίας δεν είναι βιώσιμο. Όμως, η τιμή του διοξειδίου μεταβάλλεται συνεχώς και αναμένεται ότι στα επόμενα χρόνια θα αυξηθεί με αποτέλεσμα να υπάρχει η δυνατότητα εφαρμογής της διεργασίας δέσμευσης και μεταφοράς διοξειδίου του άνθρακα, κυρίως σε συνδυασμό με εφαρμογές EOR (Enhanced Oil Recovery).

10.4 Οικονομική αξιολόγηση μονάδας με διαλύτη MEA-MDEA

Η οικονομική αξιολόγηση της μονάδας με διαλύτη MEA-MDEA έγινε με την ίδια μεθοδολογία η οποία εφαρμόστηκε στη μονάδα με διαλύτη MEA. Επιπλέον, εξετάστηκαν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύτη, μία με 12% wt MEA-18% wt MDEA και μία με 15% wt MEA-15% wt MDEA. Καθώς δεν βρέθηκε στη βιβλιογραφία βιομηχανική τιμή για την MDEA, το κόστος του διαλύτη υπολογίστηκε ως σταθμισμένος μέσος με βάση την περιεκτικότητα των δύο αμινών. Η τιμή της MDEA θεωρήθηκε ως μια 1.5 φορά η τιμή της MEA.

10.4.1 Κόστος επένδυσης

Πίνακας 10-20: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 1

Περιγραφή	Τύπος/Χαρακτηριστικά	Συνθήκες - Προδιαγραφές	Υλικό κατασκευής	Κόστος εξοπλισμού ανά μονάδα (\$)	Συνολικό κόστος (\$)
Στήλη απορρόφησης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1 atm, 41-54 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	6,132,644	24,530,577
Στήλη απογύμνωσης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1.7 atm, 106 - 117 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	2,531,828	10,127,313
Στήλη έκπλυσης	3 διάτρητοι δίσκοι	1 atm	Κέλυφος: CS Δίσκοι: CS	179,381	717,524
Ανεμιστήρας	Φυγόκεντρος	515245 m ³ /hr, 709 kW	CS	405,661	1,622,646
Αναβραστήρας	Τυμπάνου – αυλοί τύπου U	Επιφάνεια εναλλαγής 8976 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	2,881,663	11,526,652
Συμπυκνωτής	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 5738 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	1,058,945	4,235,779
Ψυκτήρας	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 7992 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	1,471,186	5,884,745
Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	Σταθερού καθρέπτη – αυλών 1-1	Επιφάνεια εναλλαγής 37166 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	11,934,561	47,738,244
Δοχείο αναρροής	Κάθετο δοχείο	1.7 atm, 40 °C	SS	28,778	115,113
Αντλία	Φυγόκεντρη αντλία	3221m ³ /hr, 266 kW, 2 atm αύξηση πίεσης	CS	184,934	739,735
Σύνολο				26,809,582	107,238,328

Πίνακας 10-21: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 2

Περιγραφή	Τύπος/Χαρακτηριστικά	Συνθήκες - Προδιαγραφές	Υλικό κατασκευής	Κόστος εξοπλισμού ανά μονάδα (\$)	Συνολικό κόστος (\$)
Στήλη απορρόφησης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1 atm, 40-50 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	6,375,408	25,501,633
Στήλη απογύμνωσης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1.7 atm, 103 - 116 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	2,519,153	10,076,611
Στήλη έκπλυσης	3 διάτρητοι δίσκοι	1 atm	Κέλυφος: CS Δίσκοι: CS	179,381	717,524
Ανεμιστήρας	Φυγόκεντρος	515245 m ³ /hr, 709 kW	CS	405,661	1,622,646
Αναβραστήρας	Τυμπάνου – αυλοί τύπου U	Επιφάνεια εναλλαγής 8329 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	2,672,907	10,691,626
Συμπυκνωτής	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 4968 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	918,103	3,672,412
Ψυκτήρας	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 8603 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	1,583,118	6,332,472

Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	Σταθερού καθρέπτη – αυλών 1-1	Επιφάνεια εναλλαγής 42984 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	13,812,870	55,251,478
Δοχείο αναρροής	Κάθετο δοχείο	1.7 atm, 40 °C	SS	28,781	115,123
Αντλία	Φυγόκεντρη αντλία	3593m ³ /hr, 297 kW, 2 atm αύξηση πίεσης	CS	234,093	936,373
Σύνολο				28,729,475	114,917,898

Πίνακας 10-22: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 3

Περιγραφή	Τύπος/Χαρακτηριστικά	Συνθήκες - Προδιαγραφές	Υλικό κατασκευής	Κόστος εξοπλισμού ανά μονάδα (\$)	Συνολικό κόστος (\$)
Στήλη απορρόφησης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1 atm, 40-50 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	6,655,401	26,621,604
Στήλη απογύμνωσης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1.7 atm, 104 - 116 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	2,572,508	10,290,030
Στήλη έκπλυσης	3 διάτρητοι δίσκοι	1 atm	Κέλυφος: CS Δίσκοι: CS	179,381	717,524
Ανεμιστήρας	Φυγόκεντρος	515245 m ³ /hr, 709 kW	CS	405,661	1,622,646
Αναβραστήρας	Τυμπάνου – αυλοί τύπου U	Επιφάνεια εναλλαγής 7954 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	2,551,729	10,206,914
Συμπυκνωτής	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 4454 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	824,033	3,296,134
Ψυκτήρας	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 9308 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	1,712,014	6,848,055
Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	Σταθερού καθρέπτη – αυλών 1-1	Επιφάνεια εναλλαγής 48986 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	15,750,332	63,001,329
Δοχείο αναρροής	Κάθετο δοχείο	1.7 atm, 40 °C	SS	28,775	115,101
Αντλία	Φυγόκεντρη αντλία	4038m ³ /hr, 334 kW, 2 atm αύξηση πίεσης	CS	285,272	1,141,089
Σύνολο				30,965,107	123,860,426

Πίνακας 10-23: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 4

Περιγραφή	Τύπος/Χαρακτηριστικά	Συνθήκες - Προδιαγραφές	Υλικό κατασκευής	Κόστος εξοπλισμού ανά μονάδα (\$)	Συνολικό κόστος (\$)
Στήλη απορρόφησης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1 atm, 40-50 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	7,001,166	28,004,666
Στήλη απογύμνωσης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1.7 atm, 103 - 116 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	2,701,309	10,805,235
Στήλη έκπλυσης	3 διάτρητοι δίσκοι	1 atm	Κέλυφος: CS Δίσκοι: CS	179,381	717,524
Ανεμιστήρας	Φυγόκεντρος	515245 m ³ /hr, 709 kW	CS	405,661	1,622,646
Αναβραστήρας	Τυμπάνου – αυλοί τύπου U	Επιφάνεια εναλλαγής 7796 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	2,500,683	10,002,732
Συμπυκνωτής	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 4125 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	761,338	3,045,352
Ψυκτήρας	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 10196 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	1,874,415	7,497,661
Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	Σταθερού καθρέπτη – αυλών 1-1	Επιφάνεια εναλλαγής 56510 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	18,179,503	72,718,012
Δοχείο αναρροής	Κάθετο δοχείο	1.7 atm, 40 °C	SS	28,791	115,164

Αντλία	Φυγόκεντρη αντλία	4607m ³ /hr, 381 kW, 2 atm αύξηση πίεσης	CS	356,745	1,426,981
Σύνολο				33,988,993	135,955,974

Πίνακας 10-24: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 5

Περιγραφή	Τύπος/Χαρακτηριστικά	Συνθήκες - Προδιαγραφές	Υλικό κατασκευής	Κόστος εξοπλισμού ανά μονάδα (\$)	Συνολικό κόστος (\$)
Στήλη απορρόφησης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1 atm, 40-57 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	7,811,522	31,246,089
Στήλη απογύμνωσης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1.7 atm, 103 - 117 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	2,409,225	9,636,899
Στήλη έκπλυσης	3 διάτρητοι δίσκοι	1 atm	Κέλυφος: CS Δίσκοι: CS	179,381	717,524
Ανεμιστήρας	Φυγόκεντρος	515245 m ³ /hr, 709 kW	CS	405,661	1,622,646
Αναβραστήρας	Τυμπάνου – αυλοί τύπου U	Επιφάνεια εναλλαγής 7067 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	2,265,484	9,061,937
Συμπυκνωτής	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 4025 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	745,498	2,981,992
Ψυκτήρας	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 7546 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	1,389,727	5,558,907
Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	Σταθερού καθρέπτη – αυλών 1-1	Επιφάνεια εναλλαγής 35276 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	11,324,388	45,297,553
Δοχείο αναρροής	Κάθετο δοχείο	1.7 atm, 40 °C	SS	28,770	115,080
Αντλία	Φυγόκεντρη αντλία	3031m ³ /hr, 249 kW, 2 atm αύξηση πίεσης	CS	140,456	561,824
Σύνολο				26,700,113	106,800,450

Πίνακας 10-25: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 6

Περιγραφή	Τύπος/Χαρακτηριστικά	Συνθήκες - Προδιαγραφές	Υλικό κατασκευής	Κόστος εξοπλισμού ανά μονάδα (\$)	Συνολικό κόστος (\$)
Στήλη απορρόφησης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1 atm, 40-50 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	5,799,648	23,198,592
Στήλη απογύμνωσης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1.7 atm, 103 - 116 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	2,298,281	9,193,126
Στήλη έκπλυσης	3 διάτρητοι δίσκοι	1 atm	Κέλυφος: CS Δίσκοι: CS	179,381	717,524
Ανεμιστήρας	Φυγόκεντρος	515245 m ³ /hr, 709 kW	CS	405,661	1,622,646
Αναβραστήρας	Τυμπάνου – αυλοί τύπου U	Επιφάνεια εναλλαγής 8638 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	2,772,777	11,091,109
Συμπυκνωτής	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 5449 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	1,005,992	4,023,970
Ψυκτήρας	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 7315 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	1,347,499	5,389,996
Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	Σταθερού καθρέπτη – αυλών 1-1	Επιφάνεια εναλλαγής 32061 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	10,286,301	41,145,202
Δοχείο αναρροής	Κάθετο δοχείο	1.7 atm, 40 °C	SS	28,784	115,136
Αντλία	Φυγόκεντρη αντλία	2808m ³ /hr, 231 kW, 2 atm αύξηση πίεσης	CS	130,649	522,597
Σύνολο				24,254,975	97,019,898

Πίνακας 10-26: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 7

Περιγραφή	Τύπος/Χαρακτηριστικά	Συνθήκες - Προδιαγραφές	Υλικό κατασκευής	Κόστος εξοπλισμού ανά μονάδα (\$)	Συνολικό κόστος (\$)
Στήλη απορρόφησης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1 atm, 40-60 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	6,019,504	24,078,016
Στήλη απογύμνωσης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1.7 atm, 105 - 117 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	2,282,797	9,131,186
Στήλη έκπλυσης	3 διάτρητοι δίσκοι	1 atm	Κέλυφος: CS Δίσκοι: CS	179,381	717,524
Ανεμιστήρας	Φυγόκεντρος	515245 m ³ /hr, 709 kW	CS	405,661	1,622,646
Αναβραστήρας	Τυμπάνου – αυλοί τύπου U	Επιφάνεια εναλλαγής 8041 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	2,579,935	10,319,739
Συμπυκνωτής	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 4755 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	879,004	3,516,017
Ψυκτήρας	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 7917 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	1,457,543	5,830,174
Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	Σταθερού καθρέπτη – αυλών 1-1	Επιφάνεια εναλλαγής 36203 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	11,623,383	46,493,531
Δοχείο αναρρόης	Κάθετο δοχείο	1.7 atm, 40 °C	SS	28,779	115,118
Αντλία	Φυγόκεντρη αντλία	3124m ³ /hr, 258 kW, 2 atm αύξηση πίεσης	CS	170,411	681,644
Σύνολο				25,626,399	102,505,594

Πίνακας 10-27: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 8

Περιγραφή	Τύπος/Χαρακτηριστικά	Συνθήκες - Προδιαγραφές	Υλικό κατασκευής	Κόστος εξοπλισμού ανά μονάδα (\$)	Συνολικό κόστος (\$)
Στήλη απορρόφησης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1 atm, 40-50 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	6,263,759	25,055,036
Στήλη απογύμνωσης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1.7 atm, 103 - 116 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	2,321,845	9,287,382
Στήλη έκπλυσης	3 διάτρητοι δίσκοι	1 atm	Κέλυφος: CS Δίσκοι: CS	179,381	717,524
Ανεμιστήρας	Φυγόκεντρος	515245 m ³ /hr, 709 kW	CS	405,661	1,622,646
Αναβραστήρας	Τυμπάνου – αυλοί τύπου U	Επιφάνεια εναλλαγής 7684 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	2,464,563	9,858,252
Συμπυκνωτής	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 4285 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	793,058	3,172,230
Ψυκτήρας	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 8561 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	1,575,426	6,301,703
Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	Σταθερού καθρέπτη – αυλών 1-1	Επιφάνεια εναλλαγής 41345 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	13,283,553	53,134,211
Δοχείο αναρρόης	Κάθετο δοχείο	1.7 atm, 40 °C	SS	28,779	115,118
Αντλία	Φυγόκεντρη αντλία	3504m ³ /hr, 289 kW, 2 atm αύξηση πίεσης	CS	218,156	872,623
Σύνολο				27,534,181	110,136,724

Πίνακας 10-28: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 9

Περιγραφή	Τύπος/Χαρακτηριστικά	Συνθήκες - Προδιαγραφές	Υλικό κατασκευής	Κόστος εξοπλισμού ανά μονάδα (\$)	Συνολικό κόστος (\$)
Στήλη απορρόφησης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1 atm, 40-50 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	6,548,369	26,193,476
Στήλη απογύμνωσης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1.7 atm, 103 - 116 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	2,406,368	9,625,473
Στήλη έκπλυσης	3 διάτρητοι δίσκοι	1 atm	Κέλυφος: CS Δίσκοι: CS	179,381	717,524
Ανεμιστήρας	Φυγόκεντρος	515245 m ³ /hr, 709 kW	CS	405,661	1,622,646
Αναβραστήρας	Τυμπάνου – αυλοί τύπου U	Επιφάνεια εναλλαγής 7485 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	2,400,418	9,601,671
Συμπυκνωτής	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 3950 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	731,864	2,927,457
Ψυκτήρας	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 9306 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	1,711,626	6,846,503
Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	Σταθερού καθρέπτη – αυλών 1-1	Επιφάνεια εναλλαγής 47498 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	15,269,980	61,079,919
Δοχείο αναρρόης	Κάθετο δοχείο	1.7 atm, 40 °C	SS	28,779	115,118
Αντλία	Φυγόκεντρη αντλία	3963m ³ /hr, 328 kW, 2 atm αύξηση πίεσης	CS	275,848	1,103,390
Σύνολο				29,958,294	119,833,177

Πίνακας 10-29: Κόστος εξοπλισμού – Περίπτωση 10

Περιγραφή	Τύπος/Χαρακτηριστικά	Συνθήκες - Προδιαγραφές	Υλικό κατασκευής	Κόστος εξοπλισμού ανά μονάδα (\$)	Συνολικό κόστος (\$)
Στήλη απορρόφησης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1 atm, 40-60 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	7,464,292	29,857,169
Στήλη απογύμνωσης	Πληρωτικό υλικό 25mm IMTP-NORTON	1.7 atm, 103 - 117 °C	Κέλυφος: CS Πληρωτικό: SS	2,283,919	9,135,677
Στήλη έκπλυσης	3 διάτρητοι δίσκοι	1 atm	Κέλυφος: CS Δίσκοι: CS	179,381	717,524
Ανεμιστήρας	Φυγόκεντρος	515245 m ³ /hr, 709 kW	CS	405,661	1,622,646
Αναβραστήρας	Τυμπάνου – αυλοί τύπου U	Επιφάνεια εναλλαγής 7062 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	2,263,866	9,055,465
Συμπυκνωτής	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 3980 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	737,188	2,948,754
Ψυκτήρας	Κελύφους – αυλών πλωτής κεφαλής 1-2	Επιφάνεια εναλλαγής 7082 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	1,304,773	5,219,090
Εναλλάκτης ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	Σταθερού καθρέπτη – αυλών 1-1	Επιφάνεια εναλλαγής 31676 m ²	Κέλυφος: CS Αυλοί: SS	10,161,953	40,647,813
Δοχείο αναρρόης	Κάθετο δοχείο	1.7 atm, 40 °C	SS	28,784	115,137
Αντλία	Φυγόκεντρη αντλία	2755m ³ /hr, 225 kW, 2 atm αύξηση πίεσης	CS	117,047	468,186
Σύνολο				24,946,865	99,787,460

Το κόστος εξοπλισμού της μονάδας συμπίεσης – αφυδάτωσης είναι ίδιο με την περίπτωση της ΜΕΑ, οπότε δεν αναφέρεται ξανά αναλυτικά στη συγκεκριμένη ενότητα.

Πίνακας 10-30: Υπολογισμός συνολικού κόστους διεργασίας

	%PEC	1	2	Περίπτωση 3	4	5
Συνολικό κόστος εξοπλισμού διεργασίας απορρόφησης (PEC)		\$ 107,238,328	114,917,898	123,860,426	135,955,974	106,800,450
Εγκατάσταση εξοπλισμού	18	\$ 19,302,899	20,685,222	22,294,877	24,472,075	19,224,081
Ενοργάνωση και έλεγχοι (εγκατεστημένα)	8	\$ 8,579,066	9,193,432	9,908,834	10,876,478	8,544,036
Σωληνώσεις (εγκατεστημένη)	20	\$ 21,447,666	22,983,580	24,772,085	27,191,195	21,360,090
Ηλεκτρολογικά (εγκατεστημένα)	10	\$ 10,723,833	11,491,790	12,386,043	13,595,597	10,680,045
Κτίρια (συμπεριλαμβανομένων υπηρεσιών)	18	\$ 19,302,899	20,685,222	22,294,877	24,472,075	19,224,081
Βελτιώσεις γης	6	\$ 6,434,300	6,895,074	7,431,626	8,157,358	6,408,027
Εγκαταστάσεις υπηρεσιών (εγκατεστημένες)	24	\$ 25,737,199	27,580,296	29,726,502	32,629,434	25,632,108
Συνολικό κόστος διεργασίας απορρόφησης		\$ 218,766,189	234,432,512	252,675,270	277,350,187	217,872,919
Συνολικό κόστος εξοπλισμού διεργασίας συμπίεσης - αφυδάτωσης (PEC)		\$ 19,711,000	19,711,000	19,711,000	19,711,000	19,711,000
Κόστος εγκατάστασης διεργασίας συμπίεσης - αφυδάτωσης	80	\$ 15,768,800	15,768,800	15,768,800	15,768,800	15,768,800
Συνολικό κόστος διεργασίας συμπίεσης - αφυδάτωσης		\$ 35,479,800	35,479,800	35,479,800	35,479,800	35,479,800
Συνολικό κόστος διεργασίας (PPC)		\$ 254,245,989	269,912,312	288,155,070	312,829,987	253,352,719
% μονάδας απορρόφησης		86	86.8	87.7	88.6	86
% μονάδας συμπίεσης		14	13.2	12.3	11.4	14

Πίνακας 10-31: Υπολογισμός του συνολικά απαιτούμενου κεφαλαίου

	%PPC	1	2	Περίπτωση 3	4	5
Συνολικό κόστος διεργασίας (PPC)		\$ 254,245,989	269,912,312	288,155,070	312,829,987	253,352,719
Έξοδα μηχανικού/γραφείου	6	\$ 15,254,759	16,194,739	17,289,304	\$18,769,799	\$15,201,163
Απρόβλεπτα έξοδα εγχειρήματος	30	\$ 76,273,797	80,973,694	86,446,521	\$93,848,996	\$76,005,816
Απρόβλεπτα έξοδα διεργασίας	5	\$ 12,712,299	13,495,616	14,407,753	\$15,641,499	\$12,667,636
Συνολικό κόστος μονάδας (TPC)		\$ 323,007,044	345,096,560	370,818,848	405,610,481	321,747,534
Παράγοντας προσαρμογής τόκων/πληθωρισμού	10	\$ 25,424,599	26,991,231	28,815,507	31,282,999	25,335,272
Συνολικά απαιτούμενη επένδυση (TPI)		\$ 348,431,643	372,087,791	399,634,355	436,893,480	347,082,806
Προπληρωμένα δικαιώματα	0.5	\$ 1,271,230	1,349,562	1,440,775	1,564,150	1,266,764
Κόστος έναρξης – 1 (% TPI)	2	\$ 6,968,633	7,441,756	7,992,687	8,737,870	6,941,656
Κόστος έναρξης – 2 (30 μέρες)		\$ 2,436,134	2,352,232	2,313,813	2,314,735	2,128,254

μεταβλητού λειτουργικού κόστους)							
Αναλλακτικά (% TPC)	0.5	\$	1,615,035	1,725,483	1,854,094	2,028,052	1,608,738
Κεφάλαιο κίνησης (30 μέρες σταθερού λειτουργικού κόστους)		\$	671,908	717,265	770,081	841,520	669,322
Γη (% TPI)	1	\$	3,484,316	3,720,878	3,996,344	4,368,935	3,470,828
Συνολικά απαιτούμενο κεφάλαιο (TCR)		\$	364,878,900	389,394,966	418,002,149	456,748,741	363,168,367

Πίνακας 10-32: Υπολογισμός συνολικού κόστους διεργασίας

	%PEC		6	7	Περίπτωση 8	9	10
Συνολικό κόστος εξοπλισμού διεργασίας απορρόφησης (PEC)		\$	97,019,898	102,505,594	110,136,724	119,833,177	99,787,460
Εγκατάσταση εξοπλισμού	18	\$	17,463,582	18,451,007	19,824,610	21,569,972	17,961,743
Ενοργάνωση και έλεγχοι (εγκατεστημένα)	8	\$	7,761,592	8,200,448	8,810,938	9,586,654	7,982,997
Σωληνώσεις (εγκατεστημένη)	20	\$	19,403,980	20,501,119	22,027,345	23,966,635	19,957,492
Ηλεκτρολογικά (εγκατεστημένα)	10	\$	9,701,990	10,250,559	11,013,672	11,983,318	9,978,746
Κτίρια (συμπεριλαμβανομένων υπηρεσιών)	18	\$	17,463,582	18,451,007	19,824,610	21,569,972	17,961,743
Βελτιώσεις γης	6	\$	5,821,194	6,150,336	6,608,203	7,189,991	5,987,248
Εγκαταστάσεις υπηρεσιών (εγκατεστημένες)	24	\$	23,284,776	24,601,343	26,432,814	28,759,962	23,948,990
Συνολικό κόστος διεργασίας απορρόφησης		\$	197,920,592	209,111,413	224,678,918	244,459,681	203,566,419
Συνολικό κόστος εξοπλισμού διεργασίας συμπίεσης - αφυδάτωσης (PEC)		\$	19,711,000	19,711,000	19,711,000	19,711,000	19,711,000
Κόστος εγκατάστασης διεργασίας συμπίεσης - αφυδάτωσης	80	\$	15,768,800	15,768,800	15,768,800	15,768,800	15,768,800
Συνολικό κόστος διεργασίας συμπίεσης - αφυδάτωσης		\$	35,479,800	35,479,800	35,479,800	35,479,800	35,479,800
Συνολικό κόστος διεργασίας (PPC)		\$	233,400,392	244,591,213	260,158,718	279,939,481	239,046,219
% μονάδας απορρόφησης			84.8	85.5	86.4	87.3	85.2
% μονάδας συμπίεσης			15.2	14.5	13.6	12.7	14.8

Πίνακας 10-33: Υπολογισμός του συνολικά απαιτούμενου κεφαλαίου

	%PPC		6	7	Περίπτωση 8	9	10
Συνολικό κόστος διεργασίας (PPC)		\$	233,400,392	244,591,213	260,158,718	279,939,481	239,046,219
Έξοδα μηχανικού/γραφείου	6	\$	14,004,024	14,675,473	15,609,523	16,796,369	14,342,773
Απρόβλεπτα έξοδα εγχειρήματος	30	\$	70,020,118	73,377,364	78,047,615	83,981,844	71,713,866
Απρόβλεπτα έξοδα διεργασίας	5	\$	11,670,020	12,229,561	13,007,936	13,996,974	11,952,311
Συνολικό κόστος μονάδας (TPC)		\$	293,614,753	309,393,810	331,343,992	359,234,868	301,575,369

Παράγοντας προσαρμογής τόκων/πληθωρισμού	10	\$	23,340,039	24,459,121	26,015,872	27,993,948	23,904,622
Συνολικά απαιτούμενη επένδυση (TPI)		\$	316,954,792	333,852,931	357,359,864	387,228,817	325,479,991
Προπληρωμένα δικαιώματα	0.5	\$	1,167,002	1,222,956	1,300,794	1,399,697	1,195,231
Κόστος έναρξης – 1 (% TPI)	2	\$	6,339,096	6,677,059	7,147,197	7,744,576	6,509,600
Κόστος έναρξης – 2 (30 μέρες μεταβλητού λειτουργικού κόστους)		\$	2,272,098	2,205,747	2,171,701	2,164,128	2,012,479
Ανταλλακτικά (% TPC)	0.5	\$	1,468,074	1,546,969	1,656,720	1,796,174	1,507,877
Κεφάλαιο κίνησης (30 μέρες σταθερού λειτουργικού κόστους)		\$	611,556	643,955	689,026	746,296	627,901
Γη (% TPI)	1	\$	3,169,548	3,338,529	3,573,599	3,872,288	3,254,800
Συνολικά απαιτούμενο κεφάλαιο (TCR)		\$	331,982,165	349,488,147	373,898,900	404,951,976	340,587,879

10.4.2 Λειτουργικό κόστος / κόστος συντήρησης

Πίνακας 10-34: Υπολογισμός συνολικού λειτουργικού κόστους και κόστους συντήρησης

		Περίπτωση				
		1	2	3	4	5
Συνολικό κόστος συντήρησης	\$	7,106,155	7,592,124	8,158,015	8,923,431	7,078,446
Κόστος συντήρησης εργασίας	\$	852,739	911,055	978,962	1,070,812	849,413
Κόστος εργασίας	\$	80,000	80,000	80,000	80,000	80,000
Κόστος διαχείρισης και υποστήριξης εργασίας	\$	24,000	24,000	24,000	24,000	24,000
Συνολικό σταθερό λειτουργικό κόστος	\$	8,062,894	8,607,179	9,240,976	10,098,242	8,031,859
Κόστος διαλύτη	\$	7,905,609	7,905,609	7,905,609	7,905,609	7,905,609
Κόστος νερού	\$	21,328,004	20,321,171	19,860,142	19,871,209	17,633,441
Συνολικό μεταβλητό λειτουργικό κόστος	\$	29,233,613	28,226,780	27,765,751	27,776,818	25,539,049
Συνολικό λειτουργικό κόστος (TOM)	\$	37,296,506	36,833,959	37,006,727	37,875,060	33,570,909

Πίνακας 10-35: Υπολογισμός συνολικού λειτουργικού κόστους και κόστους συντήρησης

		Περίπτωση				
		6	7	8	9	10
Συνολικό κόστος συντήρησης	\$	6,459,525	6,806,664	7,289,568	7,903,167	6,634,658
Κόστος συντήρησης εργασίας	\$	775,143	816,800	874,748	948,380	796,159
Κόστος εργασίας	\$	80,000	80,000	80,000	80,000	80,000
Κόστος διαχείρισης και υποστήριξης εργασίας	\$	24,000	24,000	24,000	24,000	24,000
Συνολικό σταθερό λειτουργικό κόστος	\$	7,338,668	7,727,463	8,268,316	8,955,547	7,534,817

Κόστος διαλύτη	\$	6,910,497	6,910,497	6,910,497	6,910,497	6,910,497
Κόστος νερού	\$	20,354,677	19,558,473	19,149,910	19,059,033	17,239,256
Συνολικό μεταβλητό λειτουργικό κόστος	\$	27,265,174	26,468,970	26,060,407	25,969,530	24,149,753
Συνολικό λειτουργικό κόστος (TOM)	\$	34,603,842	34,196,433	34,328,723	34,925,077	31,684,570

Πίνακας 10-36: Υπολογισμός συνολικής ενεργειακής απαίτησης και μείωσης της παραγόμενης ισχύος

Σύνοψη ενεργειακών απαιτήσεων	Μονάδες	Περίπτωση				
		1	2	3	4	5
Συνολικό έργο αναβραστήρων	MW	671	632	614	612	536
Συνολικό έργο ανεμιστήρων	kW	2836	2836	2836	2836	2836
Συνολικό έργο αντλιών αμίνης	kW	1063	1188	1336	1525	994
Συνολικό έργο συμπίεσης	kW	41352	41352	41352	41352	41352
Συνολικό έργο αντλίας CO ₂	kW	1683	1683	1683	1683	1683
Αποτελέσματα μείωσης ισχύος						
Ολική δυναμικότητα	MW	500	500	500	500	500
Απαιτούμενο έργο αναβραστήρων	MW	671	632	614	612	536
Παροχή ατμού αναβραστήρων	kg/hr	1137814	1071200	1039401	1037777	908153
Ατμός στροβίλου για αναβραστήρες	kg/hr	1031529	971138	942309	940837	823321
Απαιτούμενος ατμός για συμπίεστές	kg/hr	1121820	1121820	1121820	1121820	1121820
Απαιτούμενη συμπληρωματική ηλεκτρική ενέργεια για συμπίεστές	kW	3328	5554	6617	6671	11003
Απώλεια παραγωγής ισχύος εξαιτίας αφαιρούμενου ατμού	MW	204	192	186	186	163
Μειωμένη δυναμικότητα (αναβραστήρες)	MW	296	308	314	314	337
Μειωμένη δυναμικότητα (αναβραστήρες, ανεμιστήρες, αντλίες, συμπίεστές)	MW	287	297	301	301	321
Ποσοστιαία μείωση δυναμικότητας λόγω δέσμευσης CO ₂	%	43%	41%	40%	40%	36%
Συνολική ποσοστιαία μείωση (PC, SCR, ESP, FGD)	%	52%	50%	49%	49%	45%
Τελική δυναμικότητα	MW	242	252	256	256	276

Συνολικό ετήσιο κόστος μονάδας αφαίρεσης CO ₂ (TRR)	\$/yr	92,028,341	95,243,204	99,707,049	106,387,371	88,046,164
Κανονικοποιημένο συνολικά απαιτούμενο κεφάλαιο	\$/kW	1,507	1,547	1,632	1,783	1,318

Πίνακας 10-37: Υπολογισμός συνολικής ενεργειακής απαίτησης και μείωσης της παραγόμενης ισχύος

Σύνοψη ενεργειακών απαιτήσεων	Μονάδες	Περίπτωση				
		6	7	8	9	10
Συνολικό έργο αναβραστήρων	MW	642	606	589	584	532
Συνολικό έργο ανεμιστήρων	kW	2836	2836	2836	2836	2836
Συνολικό έργο αντλιών αμίνης	kW	924	1031	1158	1311	899
Συνολικό έργο συμπίεσης	kW	41352	41352	41352	41352	41352
Συνολικό έργο αντλίας CO ₂	kW	1683	1683	1683	1683	1683
Αποτελέσματα μείωσης ισχύος						
Ολική δυναμικότητα	MW	500	500	500	500	500
Απαιτούμενο έργο αναβραστήρων	MW	642	606	589	584	532
Παροχή ατμού αναβραστήρων	kg/hr	1088963	1027972	998054	989966	901665
Ατμός στροβίλου για αναβραστήρες	kg/hr	987241	931948	904824	897492	817439
Απαιτούμενος ατμός για συμπιεστές	kg/hr	1121820	1121820	1121820	1121820	1121820
Απαιτούμενη συμπληρωματική ηλεκτρική ενέργεια για συμπιεστές	kW	4961	6999	7999	8269	11220
Απώλεια παραγωγής ισχύος εξαιτίας αφαιρούμενου ατμού	MW	195	184	179	178	162
Μειωμένη δυναμικότητα (αναβραστήρες)	MW	305	316	321	322	338
Μειωμένη δυναμικότητα (αναβραστήρες, ανεμιστήρες, αντλίες, συμπιεστές)	MW	294	303	307	308	322
Ποσοστιαία μείωση δυναμικότητας λόγω δέσμευσης CO ₂	%	41%	39%	39%	38%	36%
Συνολική ποσοστιαία μείωση (PC, SCR, ESP, FGD)	%	50%	48%	48%	47%	45%
Τελική δυναμικότητα	MW	249	258	262	263	277

Συνολικό ετήσιο κόστος μονάδας αφαίρεσης CO ₂ (TRR)	\$/yr	84,401,166	86,619,655	90,413,558	95,667,873	82,772,752
Κανονικοποιημένο συνολικά απαιτούμενο κεφάλαιο	\$/kW	1,331	1,354	1,425	1,537	1,231

10.4.3 Κόστος ηλεκτρισμού/τελικό κόστος ανά τόνο CO₂ που αφαιρείται

Πίνακας 10-38: Υπολογισμός κόστους ηλεκτρισμού

	Μονάδες	Περίπτωση				
		1	2	3	4	5
Ολική δυναμικότητα	MW	500	500	500	500	500
Καθαρή δυναμικότητα	MW	242	252	256	256	276
Ανάκτηση CO ₂	τόνοι/hr	412	412	412	412	412
Κόστος ηλεκτροπαραγωγικής μονάδας	\$/MWh	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
Ετήσιο κόστος ηλεκτροπαραγωγικής μονάδας	\$/yr	84,382,575	84,382,575	84,382,575	84,382,575	84,382,575
Συνολικό ετήσιο κόστος μονάδας αφαίρεσης CO ₂	\$/yr	92,028,341	95,243,204	99,707,049	106,387,371	88,046,164
Συνολικό ετήσιο κόστος μονάδας ηλεκτροπαραγωγής με ενσωματωμένη μονάδα αφαίρεσης CO ₂	\$/yr	176,410,916	179,625,779	184,089,625	190,769,946	172,428,739
Κόστος ηλεκτρισμού	\$/MWh	97.80	95.79	96.45	99.93	83.95

Πίνακας 10-39: Υπολογισμός κόστους αφαίρεσης διοξειδίου του άνθρακα

	Μονάδες	Περίπτωση				
		1	2	3	4	5
Καθαρή δυναμικότητα	MW	242	252	256	256	276
Ποσοστιαία μείωση της αρχικής καθαρής δυναμικότητας	%	47	44	43	43	39
Βασικό κόστος ηλεκτρισμού	\$/MWh	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
Κόστος ηλεκτρισμού μετά την προσθήκη μονάδας αφαίρεσης CO ₂	\$/MWh	97.80	95.79	96.45	99.93	83.95
Εκπομπές CO ₂ χωρίς μονάδα αφαίρεσης	τόνοι/yr	3.43E+06	3.43E+06	3.43E+06	3.43E+06	3.43E+06
Εκπομπές CO ₂ χωρίς μονάδα αφαίρεσης	τόνοι/MWh	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
Εκπομπές CO ₂ με μονάδα αφαίρεσης (90% αφαίρεση)	τόνοι/yr	3.71E+05	3.71E+05	3.71E+05	3.71E+05	3.71E+05
Εκπομπές CO ₂ με μονάδα αφαίρεσης (90% αφαίρεση)	τόνοι/MWh	0.21	0.20	0.19	0.19	0.18
Κόστος αφαίρεσης CO ₂	\$/τόνο	89.87	86.54	86.98	91.21	70.58
Κόστος αφαίρεσης CO ₂	€/τόνο	69.09	66.53	66.87	70.12	54.26

Πίνακας 10-40: Υπολογισμός κόστους ηλεκτρισμού

	Μονάδες	6	7	Περίπτωση		
				8	9	10
Ολική δυναμικότητα	MW	500	500	500	500	500
Καθαρή δυναμικότητα	MW	249	258	262	263	277
Ανάκτηση CO ₂	τόνοι/hr	412	412	412	412	412
Κόστος ηλεκτροπαραγωγικής μονάδας	\$/MWh	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
Ετήσιο κόστος ηλεκτροπαραγωγικής μονάδας	\$/yr	84,382,575	84,382,575	84,382,575	84,382,575	84,382,575
Συνολικό ετήσιο κόστος μονάδας αφαίρεσης CO ₂	\$/yr	84,401,166	86,619,655	90,413,558	95,667,873	82,772,752
Συνολικό ετήσιο κόστος μονάδας ηλεκτροπαραγωγής με ενσωματωμένη μονάδα αφαίρεσης CO ₂	\$/yr	168,783,741	171,002,230	174,796,133	180,050,449	167,155,327
Κόστος ηλεκτρισμού	\$/MWh	90.85	88.91	88.41	91.74	81.08

Πίνακας 10-41: Υπολογισμός κόστους αφαίρεσης διοξειδίου του άνθρακα

	Μονάδες	6	7	Περίπτωση		
				8	9	10
Καθαρή δυναμικότητα	MW	249	258	262	263	277
Ποσοστιαία μείωση της αρχικής καθαρής δυναμικότητας	%	45	43	42	42	39
Βασικό κόστος ηλεκτρισμού	\$/MWh	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
Κόστος ηλεκτρισμού μετά την προσθήκη μονάδας αφαίρεσης CO ₂	\$/MWh	90.85	88.91	88.41	91.74	81.08
Εκπομπές CO ₂ χωρίς μονάδα αφαίρεσης	τόνοι/yr	3.43E+06	3.43E+06	3.43E+06	3.43E+06	3.43E+06
Εκπομπές CO ₂ χωρίς μονάδα αφαίρεσης	τόνοι/MWh	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
Εκπομπές CO ₂ με μονάδα αφαίρεσης (90% αφαίρεση)	τόνοι/yr	3.71E+05	3.71E+05	3.71E+05	3.71E+05	3.71E+05
Εκπομπές CO ₂ με μονάδα αφαίρεσης (90% αφαίρεση)	τόνοι/MWh	0.20	0.19	0.19	0.19	0.18
Κόστος αφαίρεσης CO ₂	\$/τόνο	80.68	77.66	77.98	80.72	67.09
Κόστος αφαίρεσης CO ₂	€/τόνο	62.03	59.70	59.95	62.06	51.58

Στους πίνακες που ακολουθούν δίνεται μία σύνοψη των λειτουργικών παραμέτρων μίας μονάδας απορρόφησης και του κόστους ανά τόνο διοξειδίου του άνθρακα που δεσμεύεται για όλη την εγκατάσταση η οποία περιλαμβάνει τέσσερις μονάδες απορρόφησης και μία μονάδα συμπίεσης - αφυδάτωσης για κάθε διαφορετική περίπτωση.

Πίνακας 10-42: Μεταβλητές σχεδιασμού της μονάδας απορρόφησης με βάση τις οποίες δημιουργήθηκαν τα διαφορετικά σενάρια κοστολόγησης της μονάδας

Μεταβλητές σχεδιασμού	Μονάδες	Περίπτωση 1	Περίπτωση 2	Περίπτωση 3	Περίπτωση 4	Περίπτωση 5
Περιεκτικότητα δ/τη σε ΜΕΑ	% wt	12	12	12	12	12
Περιεκτικότητα δ/τη σε ΜΔΕΑ	% wt	18	18	18	18	18
Δέσμευση	%	90	90	90	90	90
Λόγος ανθράκωσης εισόδου	-	0.1	0.12	0.14	0.16	0.12
Ύψος πληρωτικού στη στήλη απορρόφησης	m	15	15	15	15	18.8
Ύψος πληρωτικού στη στήλη απογύμνωσης	m	10.5	10.5	10.5	10.5	12

Πίνακας 10-43: Σύνοψη αποτελεσμάτων του κάθε διαφορετικού σεναρίου κοστολόγησης

Αποτελέσματα	Μονάδες	Περίπτωση 1	Περίπτωση 2	Περίπτωση 3	Περίπτωση 4	Περίπτωση 5
Λόγος αναρροής στήλης απορρόφησης	-	7.44	8.32	9.37	10.71	6.99
Λόγος αναρροής στήλης απογύμνωσης	-	0.835	0.799	0.769	0.747	0.741
Λόγος αναρροής στήλης έκπλυσης	-	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Έργο αναβραστήρα	MW	168	158	153	153	134
Επιφάνεια εναλλαγής αναβραστήρα	m ²	8976	8329	7954	7796	7067
Απαιτούμενη ισχύς ανεμιστήρα	kW	709	709	709	709	709
Ογκομετρική παροχή αντλίας	m ³ /hr	3221	3593	4038	4607	3031
Απαιτούμενη ισχύς αντλίας	kW	266	297	334	381	249
Επιφάνεια εναλλαγής εναλλάκτη ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	m ²	37166	42984	48986	56510	35276
Επιφάνεια εναλλαγής ψυκτήρα	m ²	7992	8603	9308	10196	7546
Επιφάνεια εναλλαγής συμπυκνωτή	m ²	5738	4968	4454	4112	4025
Διάμετρος δοχείου αναρροής	m	2.56	2.56	2.56	2.55	2.56
Κόστος δέσμευσης CO ₂	€/τόνο	69.09	66.53	66.87	70.12	54.26

Πίνακας 10-44: Μεταβλητές σχεδιασμού της μονάδας απορρόφησης με βάση τις οποίες δημιουργήθηκαν τα διαφορετικά σενάρια κοστολόγησης της μονάδας

Μεταβλητές σχεδιασμού	Μονάδες	Περίπτωση 6	Περίπτωση 7	Περίπτωση 8	Περίπτωση 9	Περίπτωση 10
Περιεκτικότητα δ/τη σε ΜΕΑ	% wt	15	15	15	15	15
Περιεκτικότητα δ/τη σε ΜΔΕΑ	% wt	15	15	15	15	15
Δέσμευση	%	90	90	90	90	90
Λόγος ανθράκωσης εισόδου	-	0.12	0.14	0.16	0.18	0.14
Ύψος πληρωτικού στη στήλη απορρόφησης	m	15	15	15	15	18.8
Ύψος πληρωτικού στη στήλη απογύμνωσης	m	10.5	10.5	10.5	10.5	12

Πίνακας 10-45: Σύνοψη αποτελεσμάτων του κάθε διαφορετικού σεναρίου κοστολόγησης

Αποτελέσματα	Μονάδες	Περίπτωση 6	Περίπτωση 7	Περίπτωση 8	Περίπτωση 9	Περίπτωση 10
Λόγος αναρροής στήλης απορρόφησης	-	6.48	7.24	8.15	9.24	6.34
Λόγος αναρροής στήλης απογύμνωσης	-	0.822	0.787	0.758	0.735	0.737
Λόγος αναρροής στήλης έκπλυσης	-	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Έργο αναβραστήρα	MW	161	152	147	146	133
Επιφάνεια εναλλαγής αναβραστήρα	m ²	8638	8041	7684	7485	7062
Απαιτούμενη ισχύς ανεμιστήρα	kW	709	709	709	709	709
Ογκομετρική παροχή αντλίας	m ³ /hr	2808	3124	3504	3963	2755
Απαιτούμενη ισχύς αντλίας	kW	231	258	289	328	225
Επιφάνεια εναλλαγής εναλλάκτη ανθρακωμένης/μη ανθρακωμένης αμίνης	m ²	32061	36203	41345	47498	31676
Επιφάνεια εναλλαγής ψυκτήρα	m ²	7315	7917	8561	9306	7082
Επιφάνεια εναλλαγής συμπυκνωτή	m ²	5449	4755	4285	3950	3980
Διάμετρος δοχείου αναρροής	m	2.56	2.56	2.56	2.56	2.56
Κόστος δέσμευσης CO ₂	€/τόνο	62.03	59.70	59.95	62.06	51.58

10.4.4 Συμπεράσματα οικονομικής αξιολόγησης μονάδας

Όπως φαίνεται από τους πίνακες 10-42 με 10-45, διατηρώντας σταθερές όλες τις μεταβλητές σχεδιασμού και μεταβάλλοντας τον λόγο ανθράκωσης εισόδου από 0.1 σε 0.12 για το διαλύτη 12% wt MEA-18% wt MDEA το κόστος μειώνεται, ενώ στη συνέχεια για περαιτέρω αύξηση του λόγου ανθράκωσης μέχρι 0.18 το κόστος αυξάνεται. Άρα συμπεραίνουμε ότι ο βέλτιστος λόγος ανθράκωσης λειτουργίας είναι το 0.12. Αντίστοιχα για το διαλύτη 15% wt MEA-15% ο βέλτιστος λόγος ανθράκωσης εισόδου για ελαχιστοποίηση του κόστους είναι η τιμή 0.14. Οι λόγοι για τους οποίους το κόστος μειώνεται αρχικά με την αύξηση του λόγου ανθράκωσης και στη συνέχεια αυξάνεται είναι ίδιοι με την περίπτωση της MEA.

Αφού εντοπίσαμε τον βέλτιστο λόγο ανθράκωσης εισόδου για κάθε διαλύτη αυξήσαμε το ύψος του πληρωτικού υλικού των στηλών απορρόφησης και απογύμνωσης σε 18.8 και 12 m αντίστοιχα και παρατηρήσαμε μείωση του κόστους ανά τόνο διοξειδίου κατά 18.7% για τον πρώτο διαλύτη και 14% για τον δεύτερο διαλύτη. Η βέλτιστη τιμή κόστους για τον διαλύτη 12% wt MEA-18% wt MDEA είναι 54.26 €/τόνο CO₂ και για τον διαλύτη 15% wt MEA-15% είναι 51.58 €/τόνο CO₂.

Παρατηρούμε ότι με αύξηση της περιεκτικότητας MEA στο μείγμα διαλυτών το κόστος μειώνεται για τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας. Άρα, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η προσθήκη MEA στο μείγμα μπορεί να αυξάνει την ενεργειακή απαίτηση ανά μονάδα μάζας υγρού στον αναβραστήρα, καθώς δημιουργεί θερμοσταθερά καρβαμικά άλατα, αλλά η αρνητική αυτή επίδραση αντισταθμίζεται από τη μείωση της συνολικής αναρροής η οποία μειώνει το τελικό κόστος, καθώς επηρεάζει το πάγιο κόστος (πχ μέγεθος εξοπλισμού) αλλά και το λειτουργικό (πχ παροχή ψυκτικού).

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι οι παράμετροι του θερμοδυναμικού μοντέλου στο Aspen έχουν προσαρμοστεί σε πειραματικά δεδομένα 12% wt MEA – 18% MDEA και χρησιμοποιούνται από τον κατασκευαστή του μοντέλου για μείγμα 15% wt MEA – 15 % wt MDEA. Το μοντέλο όμως, παρουσιάζει προβλήματα επαλήθευσης των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων με καθαρή MEA 30% wt και καθαρή MDEA 30% wt. Συγκεκριμένα, αν χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης στη συγκεκριμένη προσομοίωση 30% wt MEA και συγκριθούν τα αποτελέσματα για τις ίδιες λειτουργικές συνθήκες με αυτά της προσομοίωσης της καθαρής MEA, οι λόγοι αναρροής στη στήλη απορρόφησης έχουν πολύ μικρή απόκλιση, αλλά το μοντέλο της MEA-MDEA υποεκτιμά κατά 14% περίπου το έργο του αναβραστήρα σε σχέση με αυτό που προκύπτει από την προσομοίωση της καθαρής MEA. Χρησιμοποιώντας καθαρή MDEA 30% wt, η προσομοίωση της MEA-MDEA παρουσιάζει πολύ μεγάλες αποκλίσεις και στον υπολογιζόμενο λόγο αναρροής και στο έργο του αναβραστήρα από την προσομοίωση της καθαρής MDEA. Συγκεκριμένα, υπολογίζει πολύ μεγαλύτερους λόγους αναρροής στη στήλη απορρόφησης και έργο αναβραστήρα στη απογύμνωση από την αντίστοιχη προσομοίωση της καθαρής MDEA. Αν γίνουν προσομοιώσεις σε εύρος συγκεντρώσεων διαλύτη από 0 % wt MEA – 30% wt MDEA μέχρι 30% wt MEA – 0% wt MDEA, το μοντέλο με τα αποτελέσματα που δίνει, προβλέπεται γραμμική μεταβολή του κόστους με μέγιστο σε 0% MEA και ελάχιστο 30% MEA. Αυτό σημαίνει, ότι δεν υπάρχει κέρδος ανάμειξης MEA με MDEA, κάτι που δεν συμφωνεί με την υπάρχουσα βιβλιογραφία.

10.5 Βιβλιογραφία

1. Max S. Peters, Klaus D. Timmerhaus, Ronald E. West, “Σχεδιασμός και οικονομική μελέτη εγκαταστάσεων για μηχανικούς”, 5^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα
2. Warren D. Seider, J.D. Seader, Daniel R. Lewin, “Product & Process Design Principles”, 2nd ed., *Wiley*, 2004
3. http://www.rathgibson.com/technical_info/pressure_data/burst_pressure.aspx
4. M.D. Koretsky, “Engineering and Chemical Thermodynamics”, *Wiley*, 2004
5. Trimeric Corporation, “Integrating MEA regeneration with CO₂ compression and peaking to reduce CO₂ capture costs”, Report to U.S Department of Energy, 2005
6. Anand B. Rao, Edward S. Rubin, Michael B. Berkenpas, “An integrated modeling framework for carbon management technologies”, Report to U.S Department of Energy, 2004
7. <http://blogs.wsj.com/brussels/2013/01/24/eu-lawmakers-hit-co2-prices/>
8. <https://www.theice.com/productguide/ProductSpec.shtml?specId=197#data>

Κεφάλαιο 11: Συμπεράσματα και μελλοντική εργασία

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής ήταν η μελέτη, βελτιστοποίηση και οικονομική αξιολόγηση της διεργασίας απορρόφησης και συμπίεσης διοξειδίου του άνθρακα προερχόμενο από απαέρια ηλεκτροπαραγωγικών μονάδων.

Η προσομοίωση της διεργασίας έγινε με τη χρήση του λογισμικού Aspen Plus για την ανάπτυξη των διαγραμμάτων ροής, ενώ μελετήθηκαν τρία διαφορετικά συστήματα διαλυτών οι οποίοι ανήκουν στην κατηγορία των αλκανολαμινών. Οι αμίνες που χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτες στη διεργασία που προσομοιώθηκε είναι η MEA η οποία αποτελεί τον πιο ευρέως μελετημένο διαλύτη για τη συγκεκριμένη διεργασία, η MDEA και ένα μείγμα αυτών των δύο σε διαφορετικές συστάσεις.

Για κάθε διαφορετικό διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε έγινε αρχικά έρευνα στη βιβλιογραφία για την εύρεση κατάλληλων παραμέτρων οι οποίες πρέπει να εισαχθούν στο λογισμικό, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται σωστός υπολογισμός των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, της ισορροπίας φάσεων και αντιδράσεων, καθώς και των κινητικών για τις αντιδράσεις οι οποίες ελέγχονται από ρυθμό. Επιπλέον, για τον έλεγχο των αποτελεσμάτων έπρεπε τα αποτελέσματα του θερμοδυναμικού μοντέλου να συγκριθούν με τα διαθέσιμα πειραματικά.

Με τη χρήση του λογισμικού πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις ευαισθησίας μεταβάλλοντας κύριες σχεδιαστικές παραμέτρους της διεργασίας, όπως ο λόγος ανθράκωσης του ρεύματος εισόδου στη στήλη απορρόφησης, το ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου, τα ύψη των στηλών απορρόφησης και απογύμνωσης και η πίεση λειτουργίας της στήλης απογύμνωσης. Ο λόγος για τον οποίο πραγματοποιήθηκαν αυτές οι αναλύσεις ήταν για να εξεταστεί η επίδραση αυτών των παραμέτρων κυρίως στην ενεργειακή κατανάλωση, αλλά και στα υπόλοιπα χαρακτηριστικά της διεργασίας έτσι ώστε να φανεύει ποιες είναι πιθανόν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας της μονάδας οι οποίες θα δώσουν και το μικρότερο τελικό κόστος.

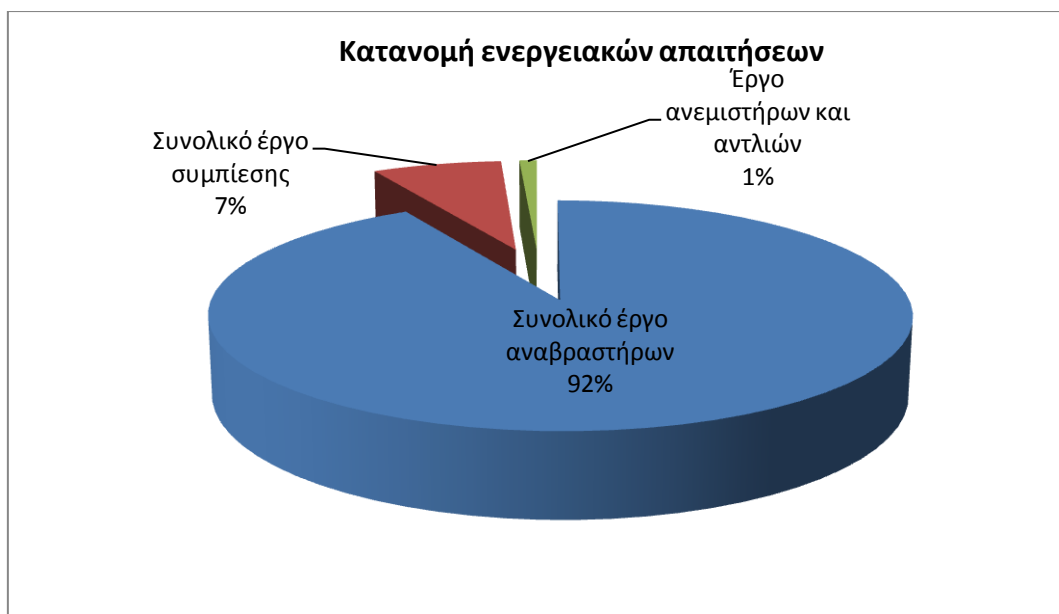
Αφού πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις ευαισθησίας, έγινε διαστασιολόγηση και οικονομική αξιολόγηση διαφορετικών περιπτώσεων λειτουργίας της ίδιας μονάδας οι οποίες προκύπτουν μεταβάλλοντας τα ύψη των στηλών και τον λόγο ανθράκωσης του ρεύματος εισόδου στη στήλη απορρόφησης. Η διαστασιολόγηση και κοστολόγηση του χρησιμοποιούμενου κάθε φορά εξοπλισμού, έγινε με τη χρήση διαγραμμάτων και σχέσεων διαθέσιμων στη βιβλιογραφία όπως για παράδειγμα αυτά στο σύγγραμμα των Peters και Timmerhaus. Το τελικό κόστος, το οποίο υπολογίζεται ως κόστος ανά τόνο διοξειδίου του άνθρακα που δεσμεύεται, είναι συνδυασμός του πάγιου και λειτουργικού κόστους και υπολογίζεται μέσω μίας φόρμας υπολογισμού τυπική για αυτού του είδους τις διεργασίες.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν ότι:

- Ο λόγος ανθράκωσης του ρεύματος εισόδου επηρεάζει σημαντικά την ενεργειακή κατανάλωση στον αναβραστήρα. Αρχικά με αύξηση του λόγου ανθράκωσης παρατηρείται μείωση του έργου του αναβραστήρα μέχρι μια ελάχιστη τιμή, ενώ στη συνέχεια το έργο πάλι αυξάνεται. Δηλαδή, ο λόγος ανθράκωσης εισόδου είναι μεταβλητή της οποίας η τιμή μπορεί να βελτιστοποιηθεί έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η κατανάλωση ενέργειας. Η αύξηση βέβαια του λόγου ανθράκωσης εισόδου συνεπάγεται και αύξηση της συνολικής ανακυκλοφορίας, πράγμα το οποίο αυξάνει το πάγιο (μεγαλύτερο μέγεθος εξοπλισμού) και

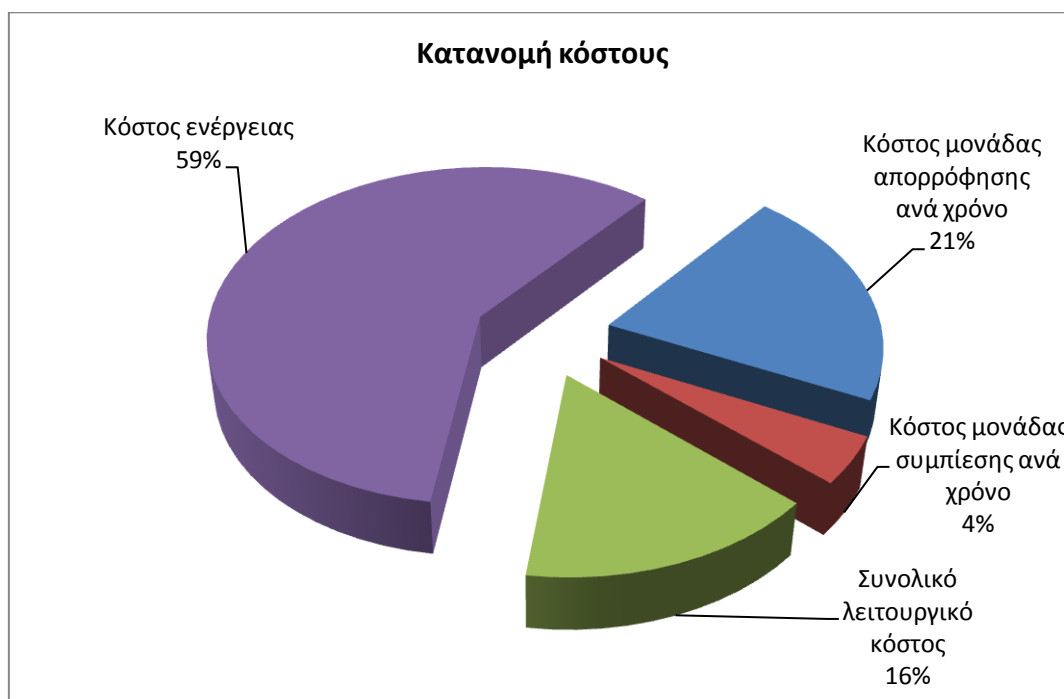
λειτουργικό (απαίτηση μεγαλύτερων ποσοτήτων ψυκτικού, μεγαλύτερο έργο αντλίας κλπ.) κόστος. Έτσι, η αύξηση του λόγου ανθράκωσης για την εύρεση της βέλτιστης τιμής λειτουργίας γίνεται μέχρι το σημείο όπου η μείωση του κόστους εξαιτίας της μείωσης της καταναλισκόμενης στον αναβραστήρα ενέργειας αντισταθμίζει την αύξηση του κόστους λόγω της αυξημένης ανακυκλοφορίας.

- Η μεταβολή του ύψους της στήλης απορρόφησης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ολικής ανακυκλοφορίας, καθώς για την επίτευξη του ίδιου διαχωρισμού απαιτείται μικρότερη ποσότητα διαλύτη. Η μείωση της ανακυκλοφορίας συνεπάγεται και μείωση της κατανάλωσης ενέργειας στον αναβραστήρα, καθώς απαιτείται λιγότερη αισθητή θερμότητα. Η αύξηση του ύψους της στήλης απορρόφησης έχει τελικά ως αποτέλεσμα τη μείωση του τελικού κόστους μέχρι το σημείο όπου η μείωση του λειτουργικού(κατανάλωση ενέργειας, παροχή ψυκτικού) και πάγιου κόστους (το μέγεθος του εξοπλισμού μειώνεται, εκτός από τη στήλη απορρόφησης) δεν αντισταθμίζει την αύξηση του πάγιου κόστους λόγω της αύξησης του ύψους της στήλης.
- Η αύξηση του ύψους της στήλης απογύμνωσης μειώνει το έργο του αναβραστήρα, αλλά δεν έχει αντίστοιχη επίδραση πάνω στο τελικό κόστος, όπως το ύψος της στήλης απορρόφησης. Το ύψος της στήλης απογύμνωσης γενικώς είναι μικρότερο από αυτό της στήλης απορρόφησης.
- Η αύξηση του ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα στη στήλη απορρόφησης αυξάνει γραμμικά την απαιτούμενη αναρροή και το έργο του αναβραστήρα, ενώ παρουσιάζεται αύξηση της κλίσης μετά το 90%. Γενικώς, το ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου διατηρήθηκε σταθερό στο 90% στις περισσότερες αναλύσεις ευαισθησίας και στην κοστολόγηση, καθώς αποτελεί βασική προδιαγραφή που τίθεται συνήθως σε αυτές τις διεργασίες.
- Η πίεση λειτουργίας της στήλης απορρόφησης είναι σχεδόν πάντα 1 atm, ενώ η πίεση λειτουργίας της στήλης απογύμνωσης μπορεί να μεταβληθεί. Αύξηση της πίεσης λειτουργίας της στήλης απογύμνωσης μειώνει το έργο του αναβραστήρα καθώς οι υψηλότερες θερμοκρασίες στη στήλη ευνοούν τη διάλυση του διοξειδίου στην ατμώδη φάση και έτσι ο διαχωρισμός είναι ευκολότερος. Όμως, πιέσεις μεγαλύτερες από 1.7 atm δεν συνιστώνται καθώς με αυτόν τον τρόπο εντείνονται τα φαινόμενα υποβάθμισης της αμίνης.
- Το τελικό κόστος εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την ενεργειακή κατανάλωση της μονάδας και κυρίως από την απαιτούμενη ενέργεια στον αναβραστήρα της στήλης απογύμνωσης. Ακολουθούν δύο διαγράμματα όπου φαίνεται η κατανομή των ενεργειακών απαιτήσεων στη βέλτιστη περίπτωση της προσομοίωσης με διαλύτη MEA και η κατανομή του κόστους.



Διάγραμμα 11-1: Κατανομή ενεργειακών απαιτήσεων στην περίπτωση-5 με διαλύτη MEA

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι η μεγαλύτερη ενεργειακή απαίτηση της διεργασίας είναι αυτή στον αναβραστήρα της στήλης απογύμνωσης που χρησιμοποιείται σε κάθε μονάδα. Επομένως, η προσπάθεια για ενεργειακή ολοκλήρωση και βελτιστοποίηση σε τέτοιου είδους διεργασίες θα πρέπει να στρέφεται προς τη μείωση της καταναλισκόμενης ενέργειας στον αναβραστήρα της στήλης απογύμνωσης.



Διάγραμμα 11-2: Κατανομή κόστους στην περίπτωση-5 με διαλύτη MEA

Όπως προαναφέρθηκε το τελικό κόστος εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την ενεργειακή κατανάλωση. Αυτό επαληθεύεται και από το διάγραμμα 11-2, όπου φαίνεται πως το σημαντικότερο κομμάτι του κόστους είναι η ενεργειακή κατανάλωση, η οποία κατά 92% οφείλεται στον αναβραστήρα της στήλης απογύμνωσης στη μονάδα απορρόφησης.

Ακολουθεί το κόστος της μονάδας απορρόφησης και το λειτουργικό το οποίο είναι το κόστος συντήρησης και το κόστος παροχών για διαλύτη και ψυκτικό. Τη μικρότερη συμμετοχή στο συνολικό κόστος την έχει η μονάδα συμπίεσης.

Το βέλτιστο κόστος για την περίπτωση της ΜΕΑ υπολογίστηκε ίσο με 45.15 €/τόνο διοξειδίου του άνθρακα που δεσμεύεται, το οποίο είναι πολύ υψηλότερο από το κόστος το οποίο πληρώνει αυτή τη στιγμή μια βιομηχανία – 4.6 €/τόνο - για να απελευθερώνει διοξείδιο στην ατμόσφαιρα. Όμως, αναμένεται πως το κόστος αυτό θα αυξηθεί τα επόμενα χρόνια και η διεργασία σε συνδυασμό με εφαρμογές EOR θα μπορεί να γίνει βιώσιμη.

- Κρίνεται απαραίτητο να γίνει έλεγχος στην υπάρχουσα βιβλιογραφία για δεδομένα ημιπλοτικών – πιλοτικών διατάξεων της διεργασίας, έτσι ώστε να μπορούν να συγκριθούν τα αποτελέσματα των μοντέλων που έχουν χρησιμοποιηθεί στις προσομοιώσεις. Με αυτόν τον τρόπο θα φανεί επίσης ποια από τις προσομοιώσεις ανάμεσα στην MDEA και στην MEA-MDEA οι οποίες παρουσιάζουν και τις μεγαλύτερες αποκλίσεις για διαλύτη 30% wt MDEA, βρίσκεται πιο κοντά στην πραγματικότητα.
- Τέλος, θα πρέπει να δημιουργηθεί νέο μοντέλο προσομοίωσης του μείγματος MEA-MDEA το οποίο θα δίνει αποτελέσματα με διαφορετικές συστάσεις διαλύτη τα οποία θα συμφωνούν ποιοτικά και ποσοτικά με τα διαθέσιμα πειραματικά.