



# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Εργαστήριο Ατμοκινητήρων & Λεβήτων

Τομέας Θερμότητας της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Πειραματική διερεύνηση της διαλυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα σε υδατικά διαλύματα ανθρακικού καλίου με πρόσθετες αμίνες και αμινοξέα

### Του Φοιτητή

Γιαννουλίδη Σωτήριου

### Επιβλέπων

*Καρέλλας Σωτήριος, Επίκουρος Καθηγητής,  
Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ*

Αθήνα, Μάρτιος 2015

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επίκουρο καθηγητή ΕΜΠ Καρέλλα Σωτήριο, ο οποίος μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με μία πειραματική εργασία από την οποία απέκτησα πολύτιμες πρακτικές γνώσεις οι οποίες αποτελούν πολύτιμα εφόδια για το μέλλον. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητή Δρ, Κυριάκο Πανόπουλο για τις πολύτιμες συμβουλές και οδηγίες του καθ 'όλη την διάρκεια της κατασκευής της πειραματικής μονάδας και κατά την εκτέλεση των πειραμάτων.

Ευχαριστώ τον υποψήφιο διδάκτορα ΕΜΠ Γκριμέκη Δημήτριο για την άριστη συνεργασία και καθοδήγηση του, καθώς επίσης και τις γνώσεις που μου μετέδωσε. Δεν μου στάθηκε μόνο ως πολύτιμος συνεργάτης, αλλά και ως πραγματικός φίλος. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το προσωπικό του εργαστηρίου για την αμέριστη συνδρομή του στην διεκπαιρέωση της διπλωματικής εργασίας.

*“Our greatest glory is not in never falling, but in rising every time we fall.”*

*-Confucius*

*Αφιερώνεται στους γονείς μου, Δημήτρη και Σπυριδούλα,*

*και στον αδερφό μου, Ηλία.*

## Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στην δέσμευση του  $CO_2$  με τη μέθοδο της χημικής απορρόφησης. Αρχικά κατασκευάστηκε η εργαστηριακή μονάδα η οποία είναι ένας αντιδραστήρας αναδευόμενης δεξαμενής. Επιπλέον, πραγματοποιείται πειραματική διερεύνηση της διαλυτότητας  $CO_2$  σε διάφορους διαλύτες οι οποίοι περιέχουν ανθρακικό κάλιο ( $K_2CO_3$ ) και κάποια πρόσθετη αμίνη ή αμινοξύ. Επίσης, διεξάγονται ποιοτικά συμπεράσματα σχετικά με την κινητική της αντίδρασης. Αρχικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλυτότητας σε διαλύτες  $K_2CO_3$ . Στη συνέχεια, στον διαλύτη  $K_2CO_3$  προστίθεται μία πρωτοταγής αμίνη (MEA), μία τριτοταγής αμίνη (MDEA), μία διαμίνη (PZ) και ένα αμινοξύ (Glycine). Με βάση την βιβλιογραφία, οι διαλύτες  $K_2CO_3$  χρειάζονται χαμηλά ποσά θερμότητας για την αναγέννησή τους, ωστόσο η κινητική της αντίδρασής τους είναι χαμηλή. Για την βελτίωση του παραπάνω διαλύτη προστίθενται οι προαναφερθείσες αμίνες. Η χρήση της MEA βελτιώνει τη διαλυτότητα και την κινητική της αντίδρασης και είναι εμπορικά διαθέσιμη, ο διαλύτης με προσθήκη MDEA έχει χαμηλή ενέργεια αναγέννησης και η προσθήκη γλυκίνης αυξάνει επίσης την κινητική της αντίδρασης. Η πιπεραζίνη (PZ) έχει το μεγάλο πλεονέκτημα ότι στο μόριό της υπάρχουν 2 αμινομάδες (διαμίνη) και επομένως αναμένονται θετικά αποτελέσματα διαλυτότητας και κινητικής της αντίδρασης. Πραγματοποιήθηκαν 6 πειράματα διαλυτών  $K_2CO_3$  σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες ( $80oC$ ,  $100oC$ ,  $120oC$ ) και 2 διαφορετικές συστάσεις (25wt%, 35wt%). Τα πειράματα διαλυτών  $K_2CO_3$  με προσθήκη αμινών και αμινοξέων πραγματοποιήθηκαν σε 1 ή 2 θερμοκρασίες ( $100oC$ ,  $120oC$ ) και σε 1 ή 2 συστάσεις (9 πειράματα).

## Abstract

The current diploma thesis focuses on  $CO_2$  capture by utilizing the chemical absorption technology. A lab scale test rig which consists of a gas-liquid stirred reactor was constructed. Additionally, experimental research was conducted on  $CO_2$  solubility using various solvents which consist of potassium carbonate ( $K_2CO_3$ ) and an additive (amine or aminoacid). Qualitative conclusions are also made on absorption kinetics for each solvent. Experiments with  $K_2CO_3$  solvents were performed to evaluate the effect of temperature and solvent composition on  $CO_2$  absorption. To our existing solvent, a primary amine (MEA), a tertiary amine (MDEA), a diamine (PZ) and an aminoacid (Gly) was added to test its effect. Based on scientific literature,  $K_2CO_3$  solvents require low heat of regeneration, however, their main drawback is the low absorption rate. Working on the improvement of the absorption rate we utilize the aforementioned amines. Adding MEA improves both the solubility and the absorption kinetics, exploitation of MDEA capabilities means that our solvent will need low heat of regeneration, a little dosage of glycine will improve the absorption kinetics. Piperazine's main advantage is that its molecule contains 2 amino groups which react, simultaneously improving solubility and absorption kinetics. Utilizing  $K_2CO_3$  solvents, 6 experiments were conducted at 3 different temperatures ( $80^\circ C$ ,  $100^\circ C$ ,  $120^\circ C$ ) with varying content (25wt%, 35wt%). Using  $K_2CO_3$  solvents with additives, solubility experiments were conducted at maximum 2 different temperatures ( $100^\circ C$ ,  $120^\circ C$ ) and at maximum 2 different varying content of the additive (9 experiments).

# Περιεχόμενα

<b>Ευχαριστίες</b>	<b>2</b>
<b>Περίληψη</b>	<b>4</b>
<b>Abstract</b>	<b>5</b>
<b>Κατάλογος Σχημάτων</b>	<b>9</b>
<b>Κατάλογος Πινάκων</b>	<b>14</b>
<b>Κατάλογος συμβόλων</b>	<b>15</b>
<b>1. Εισαγωγή</b>	<b>17</b>
1.1 Σκοπός της εργασίας	17
1.2 Δομή εργασίας	19
<b>2. Θεωρητικό υπόβαθρο</b>	<b>21</b>
<b>2.1 Ανασκόπηση απαραίτητων τεχνολογιών</b>	<b>21</b>
2.1.1 Αεριοποίηση	21
2.1.1.1 Ζώνες Αεριοποίησης – Χημικές Αντιδράσεις	22
2.1.1.2 Αεριοποιητές σταθερής κλίνης	23
2.1.1.3 Αεριοποιητής ρευστοποιημένης κλίνης	24
2.1.1.4 Σύνθεση αερίου σύνθεσης (syngas) συναρτήσεως διαφόρων μεταβλητών.	25
<b>2.2 Εισαγωγή-Τεχνολογίες Καθαρισμού CO<sub>2</sub></b>	<b>28</b>
2.2.1 Απορρόφηση-Γενικά	30
2.2.2 Στοιχεία Μεταφοράς Μάζας	31
2.2.2.1 Νόμος του Fick	31
2.2.2.2 Καμπύλη ισορροπίας	32
2.2.2.3 Νόμος Henry και Raoult	32
2.2.3 Η θεωρία των 2 αντιστάσεων	33
2.2.4 Περιγραφή διεργασίας σε πύργο απορρόφησης-εκρόφησης	38
2.2.5 Περιγραφή διάταξης καθαρισμού-Θερμοδυναμικές βελτιώσεις	42
<b>2.2.6 Επιλογή διαλύτη</b>	<b>46</b>
<b>2.2.7 Φυσική Απορρόφηση CO<sub>2</sub></b>	<b>47</b>
<b>2.2.8 Χημική Απορρόφηση CO<sub>2</sub></b>	<b>49</b>
2.2.8.1 Διοξείδιο του άνθρακα ως όξινο αέριο	49
2.2.8.2 Χημική απορρόφηση με χρήση υδατικά διαλύματα αμινών	50
2.2.8.3 Χημική απορρόφηση με χρήση ανθρακικών αλκαλίων	54
2.2.8.4 Χημική απορρόφηση με χρήση αμμωνίας	55
2.2.8.5 Χημική απορρόφηση με χρήση μίξεων ανθρακικών αλκαλίων και αμινών.	56
2.2.8.6 Χημική απορρόφηση με χρήση ιοντικών υγρών	60
<b>2.3 Εισαγωγή στη χημική κινητική</b>	<b>60</b>
2.3.1 Ταχύτητα αντίδρασης	60
2.3.2 Κινητική σταθερά – Ταχύτητα αντίδρασης	62
2.3.3 Τάξη αντίδρασης	62

2.3.4 Προσδιορισμός του νόμου ταχύτητας _____	63
2.3.5 Ολοκληρωμένοι νόμοι ταχύτητας _____	63
2.3.6 Ταχύτητα αντίδρασης συναρτήσει θερμοκρασίας- Εξίσωση Arrhenius _____	64
2.3.7 Σύνθετες αντιδράσεις _____	65
2.3.7.1 Οιονεί σταθερή κατάσταση _____	66
2.3.7.2 Καθοριστικό στάδιο του μηχανισμού αντίδρασης _____	66
2.3.8 Η θεωρία των 2 αντιστάσεων συνοδευόμενη από μία χημική αντίδραση _____	66
<b>2.4 Μηχανισμοί αντίδρασης CO<sub>2</sub> σε διαλύτες K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + αμίνες _____</b>	<b>69</b>
2.4.1 Μηχανισμοί Αντίδρασης CO <sub>2</sub> με αμίνες _____	69
2.4.2 Μηχανισμός Αντίδρασης CO <sub>2</sub> με υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου. _____	70
<b>3. Πειραματικό υπόβαθρο _____</b>	<b>72</b>
<b>3.1 Πειραματικές Διατάξεις _____</b>	<b>72</b>
3.1.1 Πύργος απορρόφησης _____	72
3.1.2 Στρεφόμενη κλίνη με πληρωτικό υλικό _____	73
3.1.3 Μembrάνη επαφής διάτρητων ινών _____	74
3.1.4 Στήλη υγρών τοιχωμάτων _____	75
3.1.5 Τζετ στρωτής ροής _____	75
3.1.6 Αντιδραστήρας αναδευόμενης δεξαμενής _____	76
3.1.7 Συστοιχία δίσκων _____	76
<b>3.2 Πειραματικές μεθοδοί μέτρησης διαλυτότητας σύμφωνα με την βιβλιογραφία _____</b>	<b>78</b>
3.2.1 Πειράματα διαλυτότητας CO <sub>2</sub> _____	78
3.2.1.1 Διακοπτόμενο πείραμα (batch) _____	78
3.2.1.2 Πείραμα συνεχούς ροής (continuous) _____	79
3.2.2 Πειράματα προσδιορισμού κινητικής σταθεράς _____	79
<b>3.2 Πειραματική διάταξη _____</b>	<b>82</b>
3.2.1 ITEM και λαμαρίνες _____	83
3.2.2 Μαγνητικός Αναδευτήρας _____	84
3.2.3 Δοχείο Αντίδρασης και Προθέρμανσης _____	85
3.2.4 Αντλία Κενού _____	86
3.2.5 Εφαρμογή θέρμανσης _____	87
3.2.6 Φιάλες αερίων & Ρυθμιστές πίεσης _____	88
3.2.7 Ρυθμιστής “πίσω πίεσης” _____	88
3.2.8 Σωλήνες και Fittings _____	89
<b>3.3 Μετρητικά συστήματα και λήψη δεδομένων _____</b>	<b>93</b>
3.3.1 Μετρητικά πίεσης και θερμοκρασίας _____	93
3.3.2 Μονάδα ανάκτησης και μετατροπής δεδομένων _____	97
3.3.3 ADAM Utility _____	98
3.3.4 DASYLAB _____	99
3.3.4.1 Ενότητα Εισόδου _____	99
3.3.4.2 Ενότητα Μέσης Τιμής _____	100
3.3.4.3 Ενότητα Βαθμονόμησης _____	101
3.3.4.4 Ενότητα ψηφιακού οργάνου μέτρησης _____	102
3.3.4.5 Ενότητα διαγράμματος _____	103
3.3.4.6 Αποθήκευση των αποτελεσμάτων _____	104
3.3.4.7 Φύλλο εργασίας της πειραματικής διάταξης _____	104

3.4 Ογκομέτρηση	105
3.5 Πειραματική Μεθοδολογία	106
3.6 Μέθοδος υπολογισμών	111
<b>4. Αποτελέσματα</b>	<b>114</b>
4.1 Δοκιμές Βαθμονόμησης, επαναληψιμότητας και πίνακας πειραμάτων	114
4.2 Πειράματα υδατικών διαλυμάτων ανθρακικού καλίου	118
4.2.1 Καμπύλες μερικής πίεσης ισορροπίας $CO_2$ συναρτήσει των απορροφημένων $molCO_2$ ανηγμένων στον όγκο του διαλύτη.	122
4.2.2 Καμπύλες μερικής πίεσης ισορροπίας $CO_2$ συναρτήσει των απορροφημένων $molCO_2$ ανηγμένων στην ποσότητα διαλυμένων ουσιών.	124
4.2.2 Επίδραση της θερμοκρασίας απορρόφησης σε διαλύτες $K_2CO_3$ .	126
4.3 Πειράματα υδατικών διαλυμάτων ανθρακικού καλίου και πρόσθετων αμινών και αμινοξέων.	127
4.3.1 Καμπύλες μερικής πίεσης ισορροπίας $CO_2$ συναρτήσει των απορροφημένων $molCO_2$ ανηγμένων στον όγκο του διαλύτη.	134
4.3.2 Καμπύλες μερικής πίεσης ισορροπίας $CO_2$ συναρτήσει των απορροφημένων $molCO_2$ ανηγμένων στην ποσότητα διαλυμένων ουσιών.	138
4.4 Διαγράμματα πτώσης πίεσης διαλυτών ανθρακικού καλίου και πρόσθετων αμινών και αμινοξέων.	141
<b>5. Συμπεράσματα και Μελλοντική εργασία</b>	<b>147</b>
5.1 Συμπεράσματα	147
5.2 Ιδέες για μελλοντική εργασία	148
<b>Αναφορές</b>	<b>151</b>
<b>Παράρτημα: Datasheet εξοπλισμού</b>	<b>157</b>



## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1- 1: Αύξηση της τιμής του φυσικού αερίου στη διάρκεια των τελευταίων 20 ετών[4].	18
Σχήμα 2- 1: Στάδια δημιουργίας συνθετικού φυσικού αερίου.	21
Σχήμα 2- 2:Στάδια επεξεργασίας καυσίμου κατά την αεριοποίηση.	22
Σχήμα 2- 3: Αεριοποιητής ανοδικής και καθοδικής ροής[13].	24
Σχήμα 2- 4: Αεριοποιητής ρευστοποιημένης κλίνης [13].	25
Σχήμα 2- 5: Διάγραμμα γραμμομοριακής σύστασης αερίου σύνθεσης συναρτήσει θερμοκρασίας αεριοποίησης[14].	27
Σχήμα 2- 6: Διάγραμμα γραμμομοριακής σύστασης αερίου σύνθεσης συναρτήσει πίεσης αεριοποίησης[14].	27
Σχήμα 2- 7: Τεχνολογίες καθαρισμού αερίου από $CO_2$ [19].	30
Σχήμα 2- 8: Καμπύλη ισορροπίας αμμωνίας-νερού[23].	32
Σχήμα 2- 9: Διαχωριστικό φιλμ φάσεων πάχους $\delta$ –Στοιχειώδης όγκος αναφοράς[24].	34
Σχήμα 2- 10: Σύγκριση λύσης θεωρίας 2 αντιστάσεων με το πραγματικό προφίλ συγκεντρώσεων[24].	35
Σχήμα 2- 11: Σχηματική απεικόνιση της θεωρίας 2 αντιστάσεων[23].	36
Σχήμα 2- 12: Γραφική απεικόνιση εξίσωσης 2-20[23].	37
Σχήμα 2- 13: Γραφική απεικόνιση διεργασίας μαζί με τις λογιστικές ποσότητες $yA^*$ και $xA^*$ [23].	37
Σχήμα 2- 14: Σχηματική απεικόνιση πύργου απορρόφησης[23].	39
Σχήμα 2- 15: Καμπύλη λειτουργίας απορρόφησης[23].	40
Σχήμα 2- 16: Εύρεση μεγίστου λόγου $Ls(\min)Vs$ [23].	41
Σχήμα 2- 17: Σχηματική απεικόνιση και λειτουργία αναγεννητή[25].	42
Σχήμα 2- 18: Καμπύλη λειτουργίας αναγέννησης[23].	42
Σχήμα 2- 19: Απλουστευτική διάταξη καθαρισμού (1).	43
Σχήμα 2- 20: Απλουστευτική διάταξη καθαρισμού (2)[27].	43
Σχήμα 2- 21: Διάταξη καθαρισμού αερίου[19].	44
Σχήμα 2- 22: Επίδραση της ολικής πίεσης του συστήματος στην δέσμευση $CO_2$ με χρήση διαλυτών $K_2CO_3$ [26].	45
Σχήμα 2- 23: Φυσική διαλυτότητα $CO_2$ σε μεθανόλη[35].	48
Σχήμα 2- 24: Αύξηση της διαλυτότητας του $CO_2$ στη μεθανόλη με αύξηση της πίεσης η μείωση της θερμοκρασίας[35].	48
Σχήμα 2- 25: Φόρτιση διαλύτη συναρτήσει της μερικής πίεσης της διαλυμένης ουσίας στο αέριο ρεύμα[35].	49

Σχήμα 2- 26: Οξύ κατά Lewis – δέχεται ένα ζεύγος ηλεκτρονίων .....	50
Σχήμα 2- 27: Τυπικές αμίνες[22]. .....	51
Σχήμα 2- 28: Καμπύλη συγκεντρώσεων αντιδρώντων και προϊόντων-Ταχύτητα αντίδρασης[93].....	61
Σχήμα 2- 29: Εξίσωση Arrhenius[93]. .....	64
Σχήμα 2- 30: Ενέργεια ενεργοποίησης[93].....	65
Σχήμα 2- 31: Κατανόηση του καθοριστικού βήματος του μηχανισμού αντίδρασης[93]. .....	66
Σχήμα 3- 1: Είδη πύργων απορρόφησης[24].....	73
Σχήμα 3- 2: Περιστρεφόμενη κλίνη πληρωτικού υλικού[95]. .....	74
Σχήμα 3- 3: Σχηματική απεικόνιση μεμβράνης και επαφή των 2 φάσεων(πάνω), Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης(κάτω)[96]. .....	75
Σχήμα 3- 4: Πάνω αριστερά: Τζετ στρωτής ροής[97], πάνω δεξιά: Αντιδραστήρας αναδευόμενης δεξαμενής[98], κάτω αριστερά: Στήλη υγρών τοιχωμάτων[24], κάτω δεξιά: Συστοιχία δίσκων[99].	77
Σχήμα 3- 5: Αριστερά: Διατομή ITEM, Δεξιά: ITEM. ....	83
Σχήμα 3- 6: Σκελετός Εγκατάστασης. ....	83
Σχήμα 3- 7: Αριστερά: Λαμαρίνα, Δεξιά: Στήριξη λαμαρινών στον σκελετό. ....	84
Σχήμα 3- 8: Αριστερά: Σχέδιο μαγνητικού αναδευτήρα, Δεξιά: Στήριξη μαγνητικού αναδευτήρα....	85
Σχήμα 3- 9: Αριστερά: Στήριξη δοχείου ισορροπίας, Δεξιά: Σχέδιο συνολικής στήριξης δοχείου σε λαμαρίνες και σε αναδευτήρα. ....	86
Σχήμα 3- 10: Αριστερά: Αντλία κενού, Δεξιά: Σχέδιο αντλίας κενού. ....	86
Σχήμα 3- 11: Εφαρμογή θέρμανσης: Μηχανικός θερμοστάτης. ....	87
Σχήμα 3- 12: Εφαρμογή θέρμανσης-Λογικός ελεγκτής θερμοκρασίας με PID. ....	87
Σχήμα 3- 13: Αριστερά-Μπουκάλες αερίων με μειωτήρα πίεσης, Δεξιά-Σχέδιο μπουκάλας με μειωτήρα πίεσης. ....	88
Σχήμα 3- 14: Αριστερά-Σχέδιο ρυθμιστή πίσω πίεσης, Δεξιά-Σχέδιο ρυθμιστή πίσω πίεσης .....	89
Σχήμα 3- 15: Μονογραμμικό διάγραμμα εγκατάστασης-Σωληνώσεις. ....	90
Σχήμα 3- 16:Τεστ διαρροών .....	91
Σχήμα 3- 17: Επεξηγηματικό σχέδιο κατανόησης δικτύου σωληνώσεων .....	91
Σχήμα 3- 18: Επεξηγηματικό σχέδιο κατανόησης συνιστωσών της διάταξης και δικτύου σωληνώσεων .....	92
Σχήμα 3- 19: Επεξηγηματικό σχέδιο-Θέσεις των θερμοστοιχείων .....	92
Σχήμα 3- 20: Φωτογραφίες της μονάδας .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Σχήμα 3- 21: Συνδεσμολογία αισθητήρα πίεσης.....	94
Σχήμα 3- 22: Διάγραμμα βαθμονόμησης αισθητήρα πίεσης. ....	95

Σχήμα 3- 23: Διάγραμμα βαθμονόμησης θερμοστοιχείων. ....	96
Σχήμα 3- 24: Αναλογοψηφιακός μετατροπέας. ....	97
Σχήμα 3- 25: Συνδέσεις μετρητικών στοιχείων πάνω στους αναλογοψηφιακούς μετατροπείς. ....	98
Σχήμα 3- 26: Εσωτερικό ενότητας εισόδου. ....	99
Σχήμα 3- 27: Εσωτερικό ενότητας “Μέσης τιμής”.....	101
Σχήμα 3- 28: Εσωτερικό ενότητας “Βαθμονόμησης”. ....	102
Σχήμα 3- 29: Εσωτερικό ενότητας “Ψηφιακού οργάνου μέτρησης”.....	102
Σχήμα 3- 30: Εσωτερικό ενότητας “Διαγράμματος”.....	103
Σχήμα 3- 31: Εσωτερικό ενότητας “Αποθήκευσης”.....	104
Σχήμα 3- 32: Απεικόνιση φύλλου εργασίας στο λογισμικό DASYLAB.....	105
Σχήμα 3- 33: Παλαιότερη διάταξη σωληνώσεων-Εντοπισμός προβλήματος μεγάλου όγκου αέριας φάσης.....	106
Σχήμα 3- 34: Ζυγός ακριβείας. ....	107
Σχήμα 3- 35: Απαγωγός βαρέων αερίων. ....	107
Σχήμα 3- 36: Συσκευή παραγωγής υπερκάθαρου νερού .....	108
Σχήμα 3- 37: Ποτήρια ζέσεως, ογκομετρικοί κύλινδροι, χωνιά.....	108
Σχήμα 3- 38: Σημεία ανοίγματος για αφαίρεση της φλάντζας ή σφιξίματος για τοποθέτηση της φλάντζας. ....	109
Σχήμα 3- 39: Επεξήγηση πειραματικής διαδικασίας μέσω των μεταβολών πίεσης του δοχείου ισορροπίας. ....	110
Σχήμα 4- 1: Μεταβολή μεγεθών κατά την διάρκεια μίας έγχυσης <b>CO<sub>2</sub></b> .....	114
Σχήμα 4- 2: Πειράματα πιστοποίησης πειραματικής μονάδας 20wt% <b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70oC</b> . ....	115
Σχήμα 4- 3: Πειράματα πιστοποίησης πειραματικής μονάδας 20wt% <b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/110oC</b> . ....	115
Σχήμα 4- 4: Τεστ επαναληψιμότητας-20wt% <b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70oC</b> .....	117
Σχήμα 4- 5: Αποτελέσματα απορρόφησης σε <b>molCO<sub>2</sub>L</b> για διαλύτες <b>25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> στους <b>80oC</b> .....	122
Σχήμα 4- 6: Αποτελέσματα απορρόφησης σε <b>molCO<sub>2</sub>L</b> για διαλύτες <b>25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> στους <b>100oC</b> .....	122
Σχήμα 4- 7: Αποτελέσματα απορρόφησης σε <b>molCO<sub>2</sub>L</b> για διαλύτες <b>25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> στους <b>120oC</b> .....	123
Σχήμα 4- 8: Αποτελέσματα απορρόφησης σε <b>molCO<sub>2</sub>molK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> για διαλύτες <b>25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> στους <b>80oC</b> .....	124

Σχήμα 4- 9: Αποτελέσματα απορρόφησης σε <i>molCO2molK2CO3</i> για διαλύτες <b>25wt%K2CO3, 35wt%K2CO3</b> στους <b>100oC</b> .....	124
Σχήμα 4- 10: Αποτελέσματα απορρόφησης σε <i>molCO2molK2CO3</i> για διαλύτες <b>25wt%K2CO3, 35wt%K2CO3</b> στους <b>120oC</b> .....	125
Σχήμα 4- 11: Αποτελέσματα απορρόφησης σε <i>molCO2molK2CO3</i> για διαλύτες <b>25wt%K2CO3</b> στους <b>800oC, 100oC, 120oC</b> .....	126
Σχήμα 4- 12: Αποτελέσματα απορρόφησης σε <i>molCO2molK2CO3</i> για διαλύτες <b>25wt%K2CO3</b> στους <b>800oC, 100oC, 120oC</b> .....	126
Σχήμα 4- 13: Αποτελέσματα απορρόφησης σε <i>molCO2L</i> για όλους τους διαλύτες στους <b>100oC</b> . .....	134
Σχήμα 4- 14: Αποτελέσματα απορρόφησης σε υδατικά διαλύματα αμινών[90]. ....	136
Σχήμα 4- 15: Αποτελέσματα απορρόφησης σε πύργο απορρόφησης ανά βαθμίδα για υδατικά διαλύματα αμινών. ....	136
Σχήμα 4- 16: Αποτελέσματα απορρόφησης σε <i>molCO2L</i> για όλους τους διαλύτες στους <b>120oC</b> . .....	137
Σχήμα 4- 17: Αποτελέσματα απορρόφησης σε <i>molCO2molK2CO3</i> για τους διαλύτες <b>25wt% K2CO3,35wt% K2CO3</b> και τους διαλύτες πρόσθετων αμινών χαμηλής συγκέντρωσης. .....	138
Σχήμα 4- 18: Αποτελέσματα απορρόφησης σε <i>molCO2molK2CO3</i> για τους διαλύτες <b>25wt% K2CO3,35wt% K2CO3</b> και τους διαλύτες πρόσθετων αμινών υψηλής συγκέντρωσης. .....	139
Σχήμα 4- 19: Αποτελέσματα απορρόφησης σε <i>molCO2molK2CO3</i> για τους διαλύτες <b>25wt% K2CO3,35wt% K2CO3</b> και τους διαλύτες πρόσθετων αμινών χαμηλής συγκέντρωσης. .....	140
Σχήμα 4- 20: Αποτελέσματα απορρόφησης σε <i>molCO2molK2CO3</i> για τους διαλύτες <b>25wt% K2CO3,35wt% K2CO3</b> και τους διαλύτες πρόσθετων αμινών υψηλής συγκέντρωσης. .....	140
Σχήμα 4- 21: Διάγραμμα πτώσης πίεσης για τον διαλύτη <b>25wt%K2CO3 – 5wt%PZ</b> για φορτίσεις 10,20,30% στους <b>100oC</b> .....	142
Σχήμα 4- 22: Διάγραμμα πτώσης πίεσης για τον διαλύτη <b>25wt%K2CO3 – 3wt%MDEA</b> για φορτίσεις 10,20,30% στους <b>100oC</b> . ....	142
Σχήμα 4- 23: Διάγραμμα πτώσης πίεσης για όλους τους φρέσκους διαλύτες στους <b>100oC</b> .....	143
Σχήμα 4- 24: Διάγραμμα πτώσης πίεσης για όλους τους φρέσκους διαλύτες στους <b>120oC</b> .....	143
Σχήμα 4- 25: Διάγραμμα πτώσης πίεσης για όλους διαλύτες στους <b>100oC</b> (Φόρτιση = 20%). ....	144

Σχήμα 4- 26: Διάγραμμα πτώσης πίεσης για όλους διαλύτες στους <b>120oC</b> (Φόρτιση = 20%). .....	144
Σχήμα 5- 1: Αποτελέσματα απορρόφησης και ταχύτητας αντίδρασης από τη βιβλιογραφία [49]..	148
Σχήμα 5- 2: Εκλύομενη θερμότητα απορρόφησης σύμφωνα με την βιβλιογραφία για διαλύτες <b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + αμίνες</b> [49]. .....	149
Σχήμα 5- 3: Κυκλική φόρτιση διαφόρων διαλυτών σύμφωνα με την βιβλιογραφία[57]. .....	149
Σχήμα 5- 4: Διάταξη συνεχούς πειράματος [57]. .....	150

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2- 1: Χημικές αντιδράσεις σε κάθε στάδιο επεξεργασίας του καυσίμου κατά την αεριοποίηση [10, 13-15].	23
Πίνακας 2- 2: Σύσταση παραγόμενου αερίου σύνθεσης συναρτήσει διαφόρων τεχνολογιών αεριοποίησης[17].	26
Πίνακας 2- 3: Σύσταση παραγόμενου αερίου σύνθεσης συναρτήσει του οξειδωτικού μέσου[17].	28
Πίνακας 2- 4: Φυσικές ιδιότητες διαλυτών[34].	47
Πίνακας 2- 5: Αμίνες οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί σε πειραματική έρευνα για την απορρόφηση <b>CO<sub>2</sub></b> [37-43].	52
Πίνακας 2- 6: Συστάσεις διαλυτών για δέσμευση <b>CO<sub>2</sub></b> από επιστημονική βιβλιογραφία.	57
Πίνακας 2- 7: Πειραματική έρευνα και αποτελέσματα με μίξη αμινών και <b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> .	58
Πίνακας 2- 8: Νόμοι ταχύτητας και χρόνοι ημιζωής για διάφορες τάξεις και είδη αντιδράσεων[93].	64
Πίνακας 3- 1: Ενδεικτική βιβλιογραφία για κάθε πειραματική διάταξη.	78
Πίνακας 3- 2: Βαθμονόμηση αισθητήρα πίεσης.	95
Πίνακας 3- 3: Βαθμονόμηση θερμοστοιχείων.	96
Πίνακας 4- 1: Πίνακας πειραμάτων	117
Πίνακας 4- 2: Παράμετροι πειραμάτων με διαλύτες ανθρακικού καλίου.	118
Πίνακας 4- 3: Αποτελέσματα πειράματος <b>80oC/25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> .	118
Πίνακας 4- 4: Αποτελέσματα πειράματος <b>100oC/25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> .	119
Πίνακας 4- 5: Αποτελέσματα πειράματος <b>120oC/25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> .	119
Πίνακας 4- 6: Αποτελέσματα πειράματος <b>80oC/35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> .	120
Πίνακας 4- 7: Αποτελέσματα πειράματος <b>100oC/35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> .	120
Πίνακας 4- 8: Αποτελέσματα πειράματος <b>120oC/35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> .	121
Πίνακας 4- 9: Παράμετροι πειραμάτων για διαλύτες ανθρακικού καλίου και πρόσθετων αμινών.	127
Πίνακας 4- 10: Αποτελέσματα πειράματος <b>100oC/25wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%PZ</b> .	128
Πίνακας 4- 11: Αποτελέσματα πειράματος <b>100oC/25wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 10wt%PZ</b> .	128
Πίνακας 4- 12: Αποτελέσματα πειράματος <b>120oC/25wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%PZ</b> .	129
Πίνακας 4- 13: Αποτελέσματα πειράματος <b>120oC/25wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 10wt%PZ</b> .	130
Πίνακας 4- 14: Αποτελέσματα πειράματος <b>100oC/25wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 3wt%MDEA</b> .	131
Πίνακας 4- 15: Αποτελέσματα πειράματος <b>100oC/25wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 10wt%MDEA</b> .	131
Πίνακας 4- 16: Αποτελέσματα πειράματος <b>100oC/25wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%Gly</b> .	132
Πίνακας 4- 17: Αποτελέσματα πειράματος <b>100oC/25wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%MEA</b> .	132
Πίνακας 4- 18: Αποτελέσματα πειράματος <b>120oC/25wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%MEA</b> .	133
Πίνακας 4- 19: Κατάταξη διαλυτών από την μεγαλύτερη προς την μικρότερη απορροφητική ικανότητα ( <b>molCO<sub>2</sub>L</b> ).	135

## Κατάλογος συμβόλων

$a, b$	Τάξη αντίδρασης ως προς το αντιδρών A και B
$A$	Επιφάνεια διεπαφής των 2 φάσεων ή προεκθετικός όρος της εξίσωσης Arrhenius
$[A], C_A$	Γραμμομοριακή συγκέντρωση συνιστώσας A
$D_{AB}$	Συντελεστής διάχυσης συνιστώσας A προς τη συνιστώσα B
$E$	Συντελεστής ενίσχυσης λόγω χημική αντίδρασης
$E_a$	Ενέργεια ενεργοποίησης
$E_\infty$	Συντελεστής ενίσχυσης στιγμιαίας αντίδρασης
$H$	Συντελεστής Henry
$J_A$	Μοριακή ροή συνιστώσας A ως προς παρατηρητή που κινείται μαζί με την ροή
$k$	Κινητική σταθερά
$k_{amH}$	Κινητική σταθερά – Μηχανισμός τριμοριακής αντίδρασης
$\hat{k}_b$	Κινητική σταθερά εξίσωσης (2.88)
$k_{H_2O}$	Κινητική σταθερά – Μηχανισμός τριμοριακής αντίδρασης
$k_{OH^-}$	Κινητική σταθερά εξίσωσης (2.100)
$k_2, k_{-1}$	Κινητικές σταθερές εξισώσεων (2.87)
$k_G, k_y, k_c$	Τοπικός συντελεστής μεταφοράς μάζας στην αέρια φάση
$k_{OV}$	Ολική κινητική σταθερά
$k_x, k_L$	Τοπικός συντελεστής μεταφοράς μάζας στην υγρή φάση
$K_y, K_x$	Ολικοί συντελεστές μεταφοράς μάζας στην αέρια και την υγρή φάση
$L$	Παροχή υγρής φάσης σε πύργο απορρόφησης
$m$	Σταθερά αναλογίας
$n$	Γραμμομοριακή ποσότητα
$N$	Μοριακή ροή συνιστώσας ως προς ακίνητο παρατηρητή
$P$	Πίεση συστήματος
$P_A^*$	Πίεση κορεσμού συνιστώσας A
$p_A$	Μερική πίεση συνιστώσας A
$r$	Ταχύτητα αντίδρασης
$R$	Παγκόσμια σταθερά αερίων
$t$	Χρόνος
$T$	Θερμοκρασία συστήματος
$U$	Μέση μοριακή ταχύτητα μείγματος
$u_i$	Μέση μοριακή ταχύτητα συνιστώσας i
$V$	Παροχή αέριας φάσης σε πύργο απορρόφησης
$V_G$	Όγκος αέριας φάσης
$V_t$	Συνολικός όγκος συστήματος
$x_A, y_A$	Γραμμομοριακή σύσταση συνιστώσας A στην υγρή και στην αέρια φάση
$x_A^*, y_A^*$	Λογιστικές ποσότητες αναφερόμενες στο σχήμα
$X$	Βλέπε εξίσωση 2.32
$Y$	Βλέπε εξίσωση 2.31
Ελληνικά Σύμβολα	
$\gamma_A$	Συντελεστής ενεργότητας συνιστώσας A
$\delta$	Πάχος διεπιφάνειας των 2 φάσεων στη θεωρία των 2 αντιστάσεων
$\mu$	Συνεκτικότητα διαλύτη
$\varphi, Ha$	Αριθμός Hatta
Δείκτες	

0	Αρχική χρονική στιγμή
1	Αναφέρεται συνήθως στην κατώτερη διατομή πύργου απορρόφησης
2	Αναφέρεται συνήθως στην ανώτερη διατομή πύργου απορρόφησης
$i$	Αναφέρεται συνήθως σε μεγέθη που αφορούν την διεπιφάνεια των 2 φάσεων
$b$	Δηλώνει μεγέθη που αναφέρονται στην υγρή φάση μετά το πάχος της διεπιφάνειας
$L$	Αναφέρεται στην υγρή φάση
$G$	Αναφέρεται στην αέρια φάση
$S$	Αναφέρεται στην παροχή αέρα στην αέρια φάση ή στην παροχή νερού στην υγρή φάση. Οι παροχές αυτές παραμένουν αμετάβλητες για κάθε διατομή του πύργου απορρόφησης



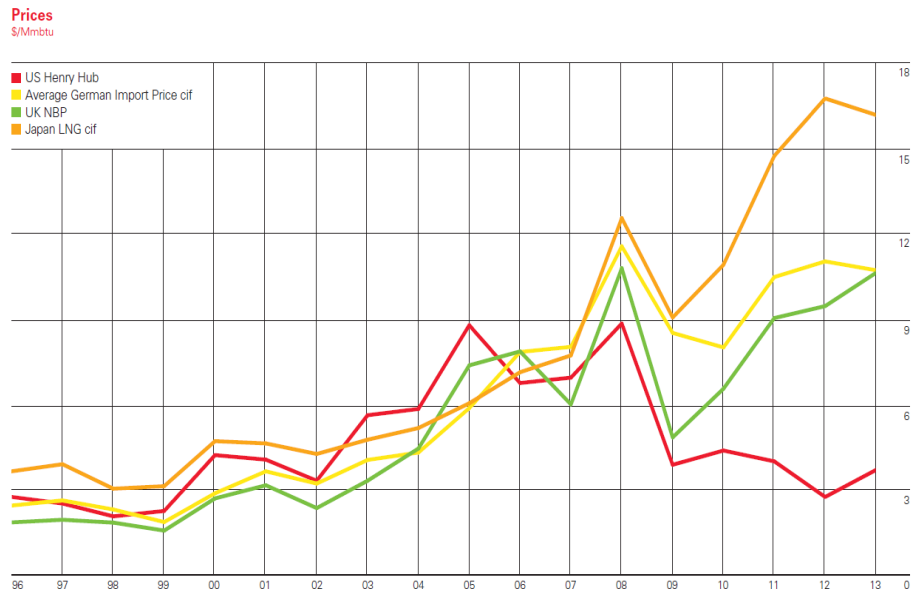
# 1. Εισαγωγή

## 1.1 Σκοπός της εργασίας

Η παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση αυξάνεται συνεχώς και θα συνεχίσει να αυξάνεται κατά την διάρκεια του 21ου αιώνα. Το 87% της ενεργειακής κατανάλωσης του πλανήτη καλύπτεται κυρίως από ορυκτά καύσιμα, οι ποσότητες των οποίων είναι περιορισμένες. Παράλληλα, η καύση των ορυκτών καυσίμων συνεισφέρει στην παραγωγή αερίων του θερμοκηπίου και την επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Υπάρχει, επομένως, η αναγκαιότητα εύρεσης βιώσιμων πηγών ενέργειας οι οποίες θα αντικαταστήσουν τα ορυκτά καύσιμα. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας δεν μπορούν να αποτελέσουν τον πυλώνα του ενεργειακού μείγματος λόγω της στοχαστικότητας της παραγωγής ενέργειας και της δυσκολίας της αποθήκευσης της περίσσειας ενέργειας [1].

Οι αυστηρές περιβαλλοντικές προδιαγραφές στα όρια των εκπομπών, έχουν αναγκάσει το ενεργειακό μείγμα να μετατοπιστεί προς την χρήση φυσικού αερίου το οποίο είναι φιλικότερο προς το περιβάλλον και παράλληλα ευνοεί την λειτουργία των συνδυασμένων κύκλων με υψηλούς βαθμούς απόδοσης. Η Ελλάδα και η Γερμανία, χώρες πλούσιες σε κοιτάσματα λιγνίτη, αντιμετωπίζουν τη χρήση του με σκεπτικισμό. Είναι επομένως απαραίτητη η εισαγωγή του φυσικού αερίου από τις χώρες αυτές, γεγονός που τις καθιστά ενεργειακά εξαρτημένες. Το φυσικό αέριο εισάγεται από τις χώρες παραγωγούς (Ρωσία, Β. Αφρική) μέσω αγωγών ή σε μορφή LNG (Liquefied Natural Gas), ενώ παράλληλα τα κοιτάσματα φυσικού αερίου στην Βόρεια θάλασσα εξαντλούνται με γρήγορους ρυθμούς. Επομένως η Ευρώπη στο άμεσο μέλλον θα πρέπει να εισάγει ολοένα και αυξανόμενες ποσότητες φυσικού αερίου για να καλύψει τις ανάγκες της[2].

Σε αυτό το σημείο πρέπει να λάβουμε υπόψη μας επίσης και τα εξής: Τα παγκόσμια αποθέματα πετρελαίου και φυσικού αερίου επαρκούν για τα επόμενα 40-60 χρόνια ενώ παρατηρείται μεγάλη αύξηση των τιμών τους. Ωστόσο τα αποθέματα γαιάνθρακα επαρκούν για τα επόμενα 150 χρόνια και η βιομάζα ως ανανεώσιμο καύσιμο αποτελεί καλή εναλλακτική[3]. Η αύξηση των τιμών του φυσικού αερίου γίνεται εμφανής από το παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2-1)[4]. Σύμφωνα πάλι με την πρόσφατη στατιστική έρευνα της BP [4] τα αποθέματα φυσικού αερίου ανέρχονται στα 185.7 τρισεκατομμύρια κυβικά μέτρα (tcm), ικανά να διατηρήσουν την παγκόσμια παραγωγή φυσικού αερίου για μόλις 55.1 έτη. Επομένως μία λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι η τεχνολογία της αεριοποίησης στερεών καυσίμων για την παραγωγή υποκατάστατου φυσικού αερίου (SNG-Substitute Natural Gas) το οποίο αποτελείται κατά βάση από μεθάνιο[2].



Σχήμα 1- 1: Αύξηση της τιμής του φυσικού αερίου στη διάρκεια των τελευταίων 20 ετών[4].

Με τον όρο αεριοποίηση καλύπτεται ένα ευρύ φάσμα ομογενών και ετερογενών αντιδράσεων κατά τις οποίες ένα στερεό καύσιμο αντιδρά με ατμό και νερό ή οξυγόνο για την παραγωγή ενός αερίου καυσίμου το οποίο ονομάζεται αέριο σύνθεσης (syngas). Το προϊόν που προκύπτει είναι πολύ πιο καθαρό από το αρχικό καύσιμο διότι κατά την διεργασία της αεριοποίησης απομακρύνονται χημικοί ρύποι η οποίοι μαζί με την αδρανή μάζα σχηματίζουν καπνό. Επίσης υπό κατάλληλες συνθήκες καθαρισμού το παραγόμενο αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον σχηματισμό υποκατάστατου φυσικού αερίου[2, 5]. Το αέριο σύνθεσης εκτός των άλλων του συστατικών περιέχει και διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ), το οποίο μπορεί να δεσμευτεί. Επομένως υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής SNG χωρίς εκπομπές  $CO_2$ . Συγκρίνοντας επίσης το φυσικό αέριο με το SNG, παρατηρούμε ότι έχουν παρόμοια θερμογόνο δύναμη και δείκτη Wobbe, επομένως πράγματι είναι δυνατή η υποκατάσταση του φυσικού αερίου από το SNG[2]. Όπως και το φυσικό αέριο, έτσι και το υποκατάστατο φυσικού αερίου μπορεί να διανεμηθεί εύκολα χρησιμοποιώντας το υπάρχον δίκτυο αγωγών μεταφοράς και να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε σταθμούς συνδυασμένου κύκλου και πετροχημικές εγκαταστάσεις. Η αποθήκευσή του μπορεί να γίνει στο υπέδαφος καλύπτοντας έτσι οποιοσδήποτε ημερήσιες διακυμάνσεις στην ζήτησή του[6].

Η έρευνα και η παραγωγή SNG είχε ξεκινήσει από το 1970, την περίοδο που είχε ξεσπάσει η ενεργειακή κρίση και οι ερευνητές της εποχής μελετούσαν εναλλακτικές φθηνών υγρών και αέριων καυσίμων που μπορούσαν να δημιουργηθούν από τον άνθρακα. Ωστόσο όταν η ενεργειακή αγορά σταθεροποιήθηκε, τα προγράμματα έρευνας σχετικά με το υποκατάστατο φυσικού αερίου σταμάτησαν και έτσι η έρευνα διακόπηκε. Σήμερα, τα προγράμματα έρευνας και παραγωγής υποκατάστατου φυσικού αερίου έρχονται στο προσκήνιο για όλους τους παραπάνω λόγους. Οι χώρες που δεν είναι πλούσιες σε ορυκτό φυσικό αέριο, θα είναι ικανές να αποκτήσουν την ενεργειακή ανεξαρτησία τους εφόσον ο γαϊάνθρακας είναι ομοιόμορφα κατανομημένος στον πλανήτη και σε πολύ μεγάλες ποσότητες. Το υποκατάστατο φυσικό αέριο, επομένως, δίνει την

προοπτική της σταθεροποίησης της παγκόσμιας ενεργειακής αγοράς. Έτσι δεν θα υπάρχει ο κίνδυνος εξάντλησης των μικρών αποθεμάτων πετρελαίου και φυσικού αερίου[7].

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στην χημική απορρόφηση του  $CO_2$  με σκοπό την εύρεση ενός κατάλληλου διαλύτη ο οποίος θα αποτελεί μία μεγάλη αποθήκη δέσμευσης του  $CO_2$ . Παράλληλα ένας διαλύτης εκτός από την ικανότητα δέσμευσης του  $CO_2$  εξετάζεται και στην ταχύτητα απορρόφησης του, δηλαδή την ταχύτητα αντίδρασης. Κατασκευάστηκε εξ' ολοκλήρου μία εργαστηριακή πειραματική μονάδα (lab-scale unit) στην οποία διεξήχθησαν πειράματα με διάφορους διαλύτες οι οποίοι έχουν ως βάση το υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου ( $K_2CO_3$ ) μαζί με κάποια πρόσθετη αμίνη ή αμινοξύ. Τα πειράματα διεξάγονται σε δοχείο ισορροπίας στο οποίο εισάγεται συγκεκριμένη ποσότητα  $CO_2$  και η απορροφώμενη ποσότητα του προκύπτει από την πτώση πίεσης του η οποία και μετράται. Έτσι καταστρώνονται οι καμπύλες ισορροπίας, οι οποίες υποδεικνύουν την μέγιστη απορροφητική δύναμη των διαλυτών. Παράλληλα, με διαγράμματα πτώσης πίεσης συναρτήσεως του χρόνου διεξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα για την ταχύτητα της αντίδρασης με τον κάθε διαλύτη.

## 1.2 Δομή εργασίας

Η δομή της εργασίας είναι η εξής:

- ✓ Στο κεφάλαιο 2 αναλύεται συνοπτικά η τεχνολογία της αεριοποίησης ενώ ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην τεχνολογία καθαρισμού και δέσμευσης  $CO_2$ . Στην τεχνολογία της αεριοποίησης, ο αναγνώστης εξοικειώνεται με τις ποσότητες του εκλυόμενου  $CO_2$  συναρτήσεως διαφόρων συνθηκών της αεριοποίησης, όπως είναι η θερμοκρασία, το μέσο αεριοποίησης και η πίεση που επικρατεί. Στις τεχνολογίες καθαρισμού ο αναγνώστης εξοικειώνεται με βασικές έννοιες και νόμους της μεταφοράς μάζας. Ύστερα, αναλύεται η λειτουργία μίας βιομηχανικής μονάδας δέσμευσης του  $CO_2$  με τη χρήση πύργου απορρόφησης-αναγέννησης. Στη συνέχεια, γίνονται κατανοητά τα κριτήρια με βάση τα οποία γίνεται η επιλογή ενός διαλύτη για τη δέσμευση ενός  $CO_2$  και ακολουθούν λεπτομέρειες για την φυσική και τη χημική απορρόφηση. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη χημική απορρόφηση που αναλύονται εκτενέστερα οι χημικές αντιδράσεις με κάθε είδους διαλύτη. Υπάρχει μεγάλη βιβλιογραφία πειραμάτων χημικής απορρόφησης για τη δέσμευση  $CO_2$  και πραγματοποιήθηκε μεγάλη προσπάθεια καταγραφής της. Τέλος, το κεφάλαιο αυτό περιέχει ένα μεγάλο κομμάτι απαραίτητων γνώσεων χημικής κινητικής. Δυστυχώς στην παρούσα διπλωματική πραγματοποιήθηκαν μόνο πειράματα διαλυτότητας και όχι κινητικής, ωστόσο πρόκειται ένα απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο για τον πειραματιστή ο οποίος θα εκτελέσει πειράματα κινητικής.
- ✓ Στο κεφάλαιο 3 γίνεται μία ανασκόπηση των εργαστηριακών πειραματικών διατάξεων που χρησιμοποιούνται για την εκτέλεση πειραμάτων διαλυτότητας και κινητικής. Στη συνέχεια γίνεται μία εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση για την μεθοδολογία εκτέλεσης και τον απαραίτητο εξοπλισμό των πειραμάτων διαλυτότητας και κινητικής. Αναλύονται οι έννοιες του διακοπτόμενου (batch) και του συνεχούς (continuous) πειράματος. Ακολουθεί διεξοδική

περιγραφή της πειραματικής μονάδας η οποία κατασκευάστηκε στο Εργαστήριο Ατμοκινητήρων και Λεβήτων. Υπάρχουν στοιχεία κατασκευαστικά, ηλεκτρολογικών συνδέσεων, βαθμονόμησης αισθητήρων πίεσης και θερμοστοιχείων, καθώς επίσης και ανάκτησης των δεδομένων με χρήση Η/Υ. Τέλος αναφέρεται η μεθοδολογία του πειράματος και ο τρόπος υπολογισμού των αποτελεσμάτων.

- ✓ Στο Κεφάλαιο 4, ο αναγνώστης θα βρει τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Για την καλύτερη κατανόηση παρατίθενται πίνακες με τις συνθήκες των πειραμάτων για κάθε έγχυση  $CO_2$  που πραγματοποιήθηκε, διαγράμματα και σχολιασμός των αποτελεσμάτων. Ακολουθούν τα συμπεράσματα της εργασίας και οι ιδέες για μελλοντική έρευνα.

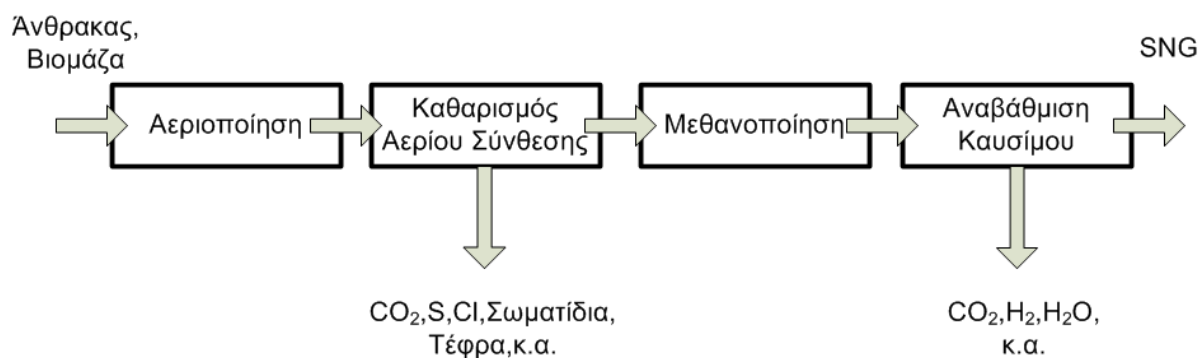
Τέλος, ο αναγνώστης θα συναντήσει τις αναφορές της εργασίας αυτής. Οι αναφορές αποτελούνται κατά κύριο λόγο από δημοσιευμένα επιστημονικά άρθρα και δευτερευόντος από ιστότοπους του διαδικτύου. Επίσης στο ακόλουθο παράρτημα ο αναγνώστης μπορεί να δει τις τεχνικές προδιαγραφές ορισμένων στοιχείων της εργαστηριακής μονάδας.

## 2. Θεωρητικό υπόβαθρο

### 2.1 Ανασκόπηση απαραίτητων τεχνολογιών

Συνοψίζοντας σε ένα απλό σχήμα, η δημιουργία SNG έγκειται στα εξής στάδια (Σχήμα 2-1)[3].

- Αεριοποίηση.
- Καθαρισμός αερίου σύνθεσης.
- Μεθανοποίηση.
- Αναβάθμιση καυσίμου.



Σχήμα 2- 1: Στάδια δημιουργίας συνθετικού φυσικού αερίου.

Στη συνέχεια αναλύεται συνοπτικά το στάδιο της αεριοποίησης και ο καθαρισμός του αερίου σύνθεσης από το  $CO_2$ . Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στον χημικό καθαρισμό του.

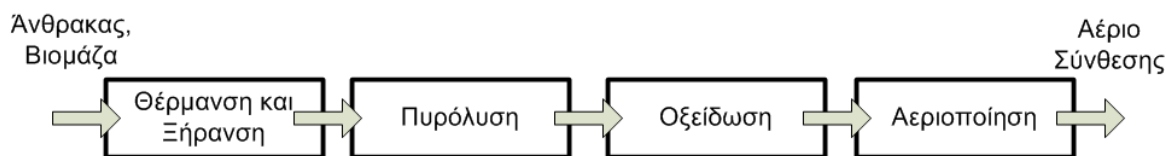
#### 2.1.1 Αεριοποίηση

Η πρώτη απαραίτητη διεργασία είναι η αεριοποίηση. Όπως αναφέρεται και στην εισαγωγή, με τον όρο αεριοποίηση αναφερόμαστε σε ένα πλήθος αντιδράσεων όπου το στερεό καύσιμο (γαιάνθρακας, βιομάζα) αντιδρά με νερό ή/και οξυγόνο προς την δημιουργία του αερίου σύνθεσης (syngas). Ως μέσο αεριοποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) [8]. Το αέριο αυτό αποτελείται κυρίως από υδρογόνο ( $H_2$ ), μονοξείδιο του άνθρακα ( $CO$ ), διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ), υδρατμούς ( $H_2O$ ), μεθάνιο ( $CH_4$ ), βαρύτερους υδρογονάνθρακες (tars), καθώς επίσης και θειούχες και χλωριούχες ενώσεις [3]. Η σωστή σχεδίαση ενός τέτοιου αντιδραστήρα περιλαμβάνει την αναγωγή του στερεού καυσίμου σε εξανθράκωμα, καθώς επίσης και τις κατάλληλες συνθήκες για την μετατροπή του εξανθρακώματος σε μονοξείδιο του άνθρακα ( $CO$ ) και υδρογόνο ( $H_2$ ) [9].

Η διαφορά της αεριοποίησης με την καύση έγκειται στο γεγονός της ποσότητας του οξειδωτικού μέσου. Στην περίπτωση που το οξειδωτικό είναι αέρας, τότε για την περίπτωση της καύσης γενικώς ισχύει ότι υπάρχει περίσσεια ποσότητας αέρα (υπερστοιχειομετρική  $\lambda > 1$ ). Αντίθετα, στην αεριοποίηση οι πραγματικές τιμές του  $\lambda$  κυμαίνονται μεταξύ 0.2-0.4 (υποστοιχειομετρική) [10].

### 2.1.1.1 Ζώνες Αεριοποίησης – Χημικές Αντιδράσεις

Πριν το στάδιο της αεριοποίησης είναι απαραίτητη η προεπεξεργασία του καυσίμου. Αυτό περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια (Σχήμα 2-2)[11]:



Σχήμα 2- 2:Στάδια επεξεργασίας καυσίμου κατά την αεριοποίηση.

Το στάδιο της ξήρανσης είναι απαραίτητο διότι όσο μεγαλύτερο το περιεχόμενο του καυσίμου σε υγρασία, τόσο πιο δύσκολα ξεκινά η διαδικασία της αεριοποίησης. Αυτό συμβαίνει διότι παραλαμβάνεται ποσό θερμότητας για την εξάτμιση της υγρασίας. Το αέριο σύνθεσης που προκύπτει έχει μικρότερη θερμογόνο δύναμη όταν τα ποσοστά υγρασίας του καυσίμου είναι υψηλά. Παράλληλα, οι θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται είναι μικρότερες και δεν ευνοούν την καύση των βαρύτερων υδρογονανθράκων που παράγονται στην ζώνη πυρόλυσης. Για τους παραπάνω λόγους το περιεχόμενο του καυσίμου σε υγρασία πρέπει να είναι της τάξης του 15-20% [12]. Η ζώνη ξήρανσης ολοκληρώνεται σε θερμοκρασίες της τάξης των 280oC και στη συνέχεια ακολουθεί η ζώνη πυρόλυσης[10].

Η πυρόλυση είναι μία διεργασία παρασκευής ενός βελτιωμένου καυσίμου (εξανθράκωμα) με την απομάκρυνση των πτητικών ενώσεων και βαρύτερων υδρογονανθράκων (πισσών). Επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες 280-500 oC, χωρίς την παρουσία οξειδωτικού μέσου[5, 10].

Ο αεριοποιητής πρέπει να είναι σχεδιασμένος ώστε στην ζώνη αεριοποίησης να καταστρέφει τις πίσσες και του ανώτερους υδρογονάνθρακες που έχουν απελευθερωθεί στην ζώνη πυρόλυσης[12]. Παράλληλα οι συνθήκες πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να ευνοείται η παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και υδρογόνου (H<sub>2</sub>) [9]. Τα θερμοκρασιακά επίπεδα στη ζώνη αεριοποίησης κυμαίνονται μεταξύ 550-1500 oC[2, 10].

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2-1) αναφέρονται οι βασικές αντιδράσεις που επικρατούν σε κάθε ζώνη ξεχωριστά.

Παρατηρείται ότι οι περισσότερες αντιδράσεις στην ζώνη της αεριοποίησης είναι ενδόθερμες και επομένως για την αυτή την διεργασία απαιτείται θερμική ισχύς. Η τεχνολογία της αεριοποίησης διακρίνεται σε αλλοθερμική (allothermal) και αυτοθερμική (autothermal). Όπως ορίζει και το όνομά τους, στην πρώτη περίπτωση η θερμική ισχύς για την διεργασία της αεριοποίησης εξασφαλίζεται από εξωτερική πηγή (συνήθως ένας εξωτερικός θάλαμος καύσης), ενώ στην δεύτερη περίπτωση η απαραίτητη θερμική ισχύς εξασφαλίζεται από την ίδια την διεργασία[2, 10, 16]. Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση της αυτοθερμικής αντίδρασης προσδίδεται περισσότερη ποσότητα οξειδωτικού έτσι ώστε οι εξώθερμες αντιδράσεις οξείδωσης να είναι σε θέση να διατηρήσουν το ενεργειακό ισοζύγιο. Δηλαδή, η ισχύς των εξώθερμων αντιδράσεων καλύπτει το άθροισμα της ισχύος των ενδόθερμων αντιδράσεων και των ενεργειακών απωλειών του αντιδραστήρα[13].

Πίνακας 2- 1: Χημικές αντιδράσεις σε κάθε στάδιο επεξεργασίας του καυσίμου κατά την αεριοποίηση [10, 13-15].

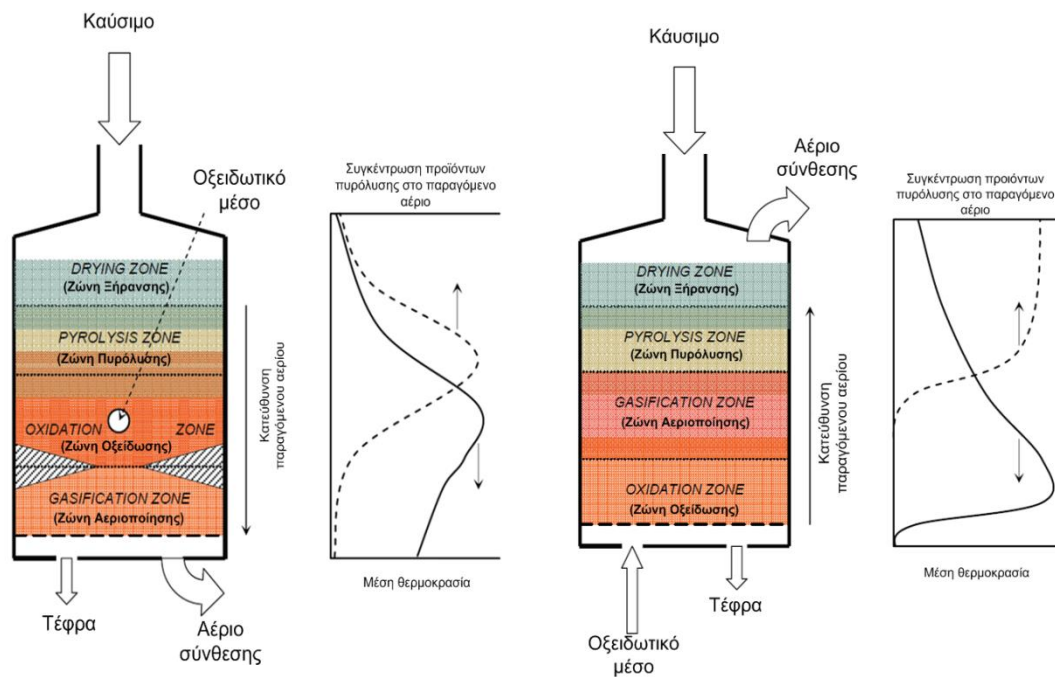
Ζώνη	Αντίδραση	Περιγραφή	$\Delta H \left( \frac{KJ}{mol} \right)$
Ξήρανση Πυρόλυση	$fuel_{raw} \rightarrow fuel_{dry} + H_2O$	-	-
	$fuel_{dry} \rightarrow gases + vapors(tar) + char$	-	-
Οξειδωση     Αεριοποίηση/ Αναμόρφωση	$C(s) + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	Μερική Οξειδωση	-111.53
	$C(s) + O_2 \rightarrow CO_2$	Καύση	-393.77
	$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	Καύση	-283
	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	Καύση	-242
	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	Αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης	+247
	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	Αντίδραση υγρής αναμόρφωσης	+206
	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	Ομογενής αντίδραση μετατόπισης	-41
	$C(s) + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	Ετερογενής αντίδραση μετατόπισης	+131
	$C(s) + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	Boudouard	+172
	$C(s) + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	Μεθανοποίηση	-75

### 2.1.1.2 Αεριοποιητές σταθερής κλίνης

Οι διάφοροι τύποι των αεριοποιητών σταθερής κλίνης (fixed bed ή moving bed) εξαρτώνται από την ροή του αέρα μέσα στον αντιδραστήρα. Έτσι στην περίπτωση του αεριοποιητή ανοδικής ροής (updraft) η ροή του αέρα κατευθύνεται από κάτω προς τα άνω του αντιδραστήρα. Η αντίθετη περίπτωση είναι ο αεριοποιητής καθοδικής ροής (downdraft) όπου η ροή του αέρα είναι αντίθετη. Υπάρχει και η περίπτωση του αεριοποιητή σταυροροής (crossdraft) ο οποίος επιτρέπει την διέλευση του αέρα σε κατεύθυνση κάθετη από αυτήν της εισαγωγής του στερεού καυσίμου [9, 10].

Κάθε στάδιο προεπεξεργασίας (ξήρανση, πυρόλυση) υποτίθεται ότι καταλαμβάνει τον δικό του χώρο στο αντιδραστήριο αν και αυτό δεν είναι απόλυτα ακριβές διότι στην πραγματικότητα υπάρχει αλληλεπικάλυψη μεταξύ της κάθε διεργασίας. Μία αναπαράσταση του αντιδραστήρα ανοδικής και καθοδικής ροής μαζί με τις ζώνες γίνεται στο επόμενο σχήμα (Σχήμα 2-3)[9].





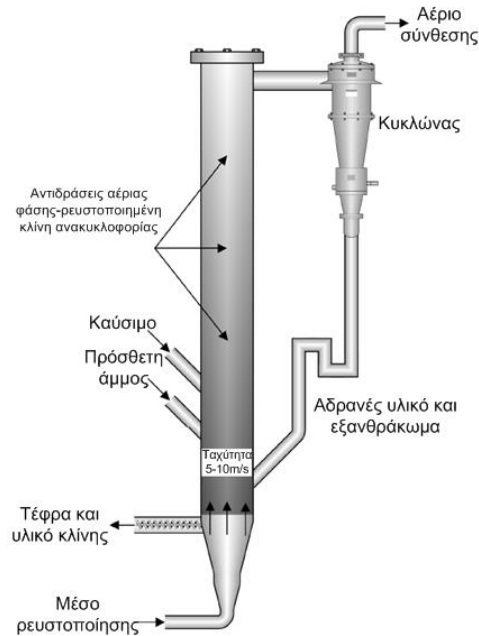
Σχήμα 2- 3: Αεριοποιητής ανοδικής και καθοδικής ροής[13].

### 2.1.1.3 Αεριοποιητής ρευστοποιημένης κλίνης

Ως αντιδραστήρας αεριοποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί μία ρευστοποιημένη κλίνη. Η ρευστοποιημένη κλίνη περιέχει το αδρανές υλικό κλίνης το οποίο μαζί με το καύσιμο συμπεριφέρεται ως ρευστό. Η ρευστοποίηση αυτή πραγματοποιείται με την εξαναγκασμένη ροή ενός μέσου ρευστοποίησης (συνήθως αέρας, ατμός, οξυγόνο) διαμέσου του μείγματος καυσίμου-αδρανούς υλικού[13]. Η ρευστοποίηση πραγματοποιείται με την είσοδο του μέσου ρευστοποίησης από το κάτω μέρος της κλίνης με την χρήση ενός διασκορπιστή[2]. Το αδρανές υλικό της κλίνης είναι συνήθως πυριτική άμμος (σε κάποιες περιπτώσεις προστίθεται και χαλαζιακή ή δολομιτική άμμος), αλλά η δομή της κλίνης μας επιτρέπει να χρησιμοποιήσουμε και άλλα υλικά ως πρόσθετα (additives) για την δέσμευση ανεπιθύμητων ενώσεων ή την καταλυτική επίδρασή τους στην αντίδραση [13].

Ανάλογα με την ταχύτητα του μέσου ρευστοποίησης, οι ρευστοποιημένες κλίνες χωρίζονται σε αναβράζουσες ρευστοποιημένες κλίνες (Bubbling fluidized bed – BFB) και σε ρευστοποιημένες κλίνες ανακυκλοφορίας (Circulating fluidized bed – CFB). Στις ρευστοποιημένες κλίνες ανακυκλοφορίας, η ταχύτητα του μέσου ρευστοποίησης είναι σε τέτοια επίπεδα ώστε το αδρανές υλικό της κλίνης να συμπαρασύρεται μαζί με το παραγόμενο αέριο σύνθεσης. Για τον διαχωρισμό και την επανένταξή του στην κλίνη, χρησιμοποιείται κυκλώνας ο οποίος κατακρατά τα σωματίδια[13].





Σχήμα 2- 4: Αεριοποιητής ρυστοποιημένης κλίνης [13].

#### 2.1.1.4 Σύνθεση αερίου σύνθεσης (syngas) συναρτήσει διαφόρων μεταβλητών.

Η σύνθεση του αερίου σύνθεσης εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες [10, 11, 14, 15]:

- Συνθήκες αεριοποίησης (θερμοκρασία, πίεση).
- Φύση και σχήμα του καυσίμου (χημική σύσταση, διαστάσεις, υγρασία).
- Φύση και ποσότητα μέσου αεριοποίησης (οξυγόνο, αέρας, υδρατμός, μείγματα των προηγούμενων).
- Σχεδίαση αντιδραστήρα (βαθμός ανάμειξης καυσίμου – μέσου αεριοποίησης, χρόνος παραμονής καυσίμου και αερίου σύνθεσης στον αεριοποιητή).
- Χρήση καταλυτών.

Στους επόμενους πίνακες και διαγράμματα θα παρατηρήσουμε τις μεταβολές στο περιεχόμενο του αερίου σύνθεσης για μερικές από τις παραπάνω μεταβολές. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2-2) παρουσιάζεται η σύσταση του αερίου σύνθεσης συγκρινόμενη με τις διάφορες τεχνολογίες αεριοποίησης [17].

Παρατηρούμε ότι:

- Το περιεχόμενο του αερίου σύνθεσης σε  $CO_2$  είναι μικρότερο στην τεχνολογία της σταθερής κλίνης απ' ό τι στην ρυστοποιημένη κλίνη.
- Η απόδοση του αερίου σύνθεσης, δηλαδή το περιεχόμενο του σε  $(H_2 + CO)$  είναι μεγαλύτερος στον αντιδραστήρα ρυστοποιημένης κλίνης ανακυκλοφορίας (CFB) καθώς και στον αντιδραστήρα καθοδικής ροής (Downdraft).
- Ο αντιδραστήρας ανοδικής ροής παράγει αέριο με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πίσσες.

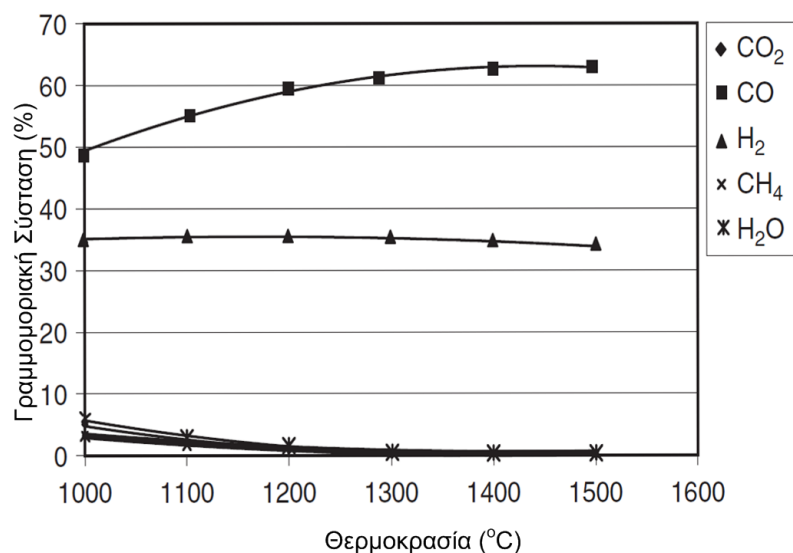
Πίνακας 2- 2: Σύσταση παραγόμενου αερίου σύνθεσης συναρτήσει διαφόρων τεχνολογιών αεριοποίησης[17].

Αεριοποιητής	Καθοδικής Ροής	Ανοδικής Ροής	Αναβράζουσα ρευστοποιημένη κλίση	Ρευστοποιημένη κλίση ανακυκλοφορίας
Πίσσες ( $\frac{mg}{Nm^3}$ )	10-6000	10000- 150000	Μη μετρηθέντα	2000-30000
Σωματίδια ( $\frac{mg}{Nm^3}$ )	100-8000	100-3000	Μη μετρηθέντα	8000-100000
Κατώτερη θερμογόνος Δύναμη ( $\frac{MJ}{Nm^3}$ )	4.0-5.6	3.7-5.1	3.7-8.4	3.6-5.9
$H_2$ (% $\frac{v}{v}$ )	15-21	10-14	5-16.3	15-22
$CO$ (% $\frac{v}{v}$ )	10-22	15-20	9.9-22.4	13-15
$CO_2$ (% $\frac{v}{v}$ )	11-13	8-10	9-19.4	13-15
$CH_4$ (% $\frac{v}{v}$ )	1-5	2-3	2.2-6.2	2-4
$C_nH_m$ (% $\frac{v}{v}$ )	0.5-2	Μη μετρηθέντα	0.2-3.3	0.1-1.2
$N_2$ (% $\frac{v}{v}$ )	Υπόλοιπο	Υπόλοιπο	41.6-61.6	Υπόλοιπο

Όσον αφορά την θερμοκρασία παρατηρείται το εξής:

- Μείωση του παραγόμενου  $CO_2$  με αύξηση της θερμοκρασίας[14].
- Η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τις αντιδράσεις παραγωγής του  $CO$  και του  $H_2$  αυξάνοντας έτσι την απόδοση του αερίου σύνθεσης.
- Παράλληλα, η ποσότητα των υδρογονανθράκων μειώνεται, συντελώντας σε μείωση της θερμογόνου δύναμης του.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί το σπάσιμο των πισών, γεγονός που σημαίνει τον λιγότερο δαπανηρό καθαρισμό του αερίου σύνθεσης από αυτές[17].

Οι παραπάνω παρατηρήσεις συνοψίζονται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2-5) [14]:

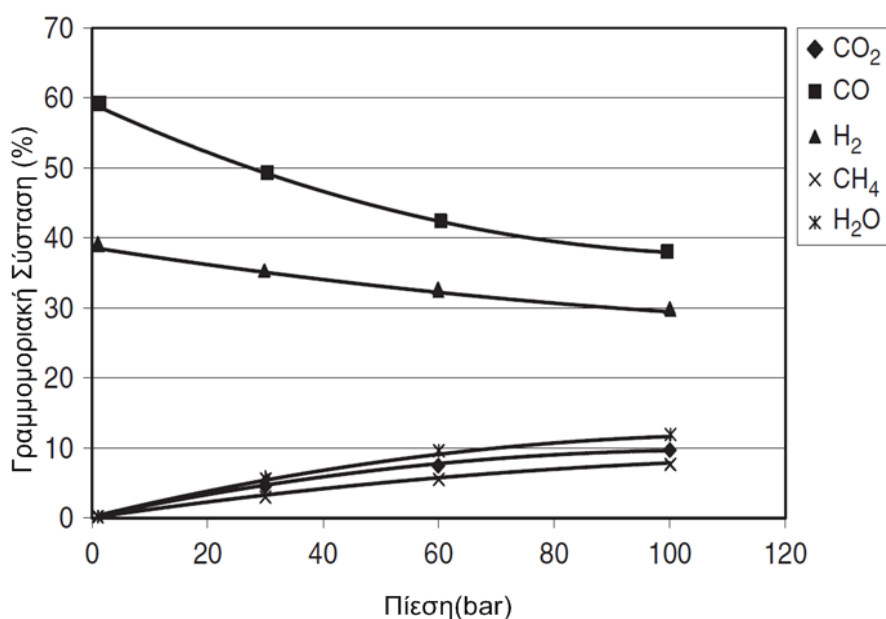


Σχήμα 2- 5: Διάγραμμα γραμμομοριακής σύστασης αερίου σύνθεσης συναρτήσει θερμοκρασίας αεριοποίησης[14].

Η πίεση δρα αντιστρόφως ανάλογα της θερμοκρασίας, έτσι παρατηρούνται τα παρακάτω φαινόμενα. Η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε:

- Αύξηση της παραγόμενης ποσότητας  $CO_2$ .
- Μείωση της απόδοσης του αερίου σύνθεσης καθώς μειώνεται η παραγόμενη ποσότητα  $CO + H_2$ .
- Αύξηση της θερμογόνου δύναμης που αντιστοιχεί σε αύξηση της ποσότητας του παραγόμενου  $CH_4$ .

Οι παραπάνω παρατηρήσεις συνοψίζονται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2-6)[14]:



Σχήμα 2- 6: Διάγραμμα γραμμομοριακής σύστασης αερίου σύνθεσης συναρτήσει πίεσης αεριοποίησης[14].

Τέλος, παρατίθεται πίνακας με την μεταβολή της σύστασης του παραγόμενου αερίου σύνθεσης ανάλογα με το τι οξειδωτικό μέσο χρησιμοποιείται στην διεργασία (Πίνακας 2-3). Σε γενικές γραμμές παρατηρείται μεγάλη παραγωγή υδρογόνου όταν χρησιμοποιείται ατμός απ' ότι όταν χρησιμοποιείται αέρας ως οξειδωτικό μέσο. Επιπλέον, παρατηρείται μεγάλη παραγωγή  $H_2$  και  $CO$  όταν το οξειδωτικό είναι ατμός η οξυγονο[17].

Πίνακας 2- 3: Σύσταση παραγόμενου αερίου σύνθεσης συναρτήσει του οξειδωτικού μέσου [17].

Οξειδωτικό μέσο	Σύσταση (ξηρό, % $\frac{v}{v}$ )					Ανώτερη θερμογόνος δύναμη ( $\frac{MJ}{m^3}$ )
	$H_2$	$CO$	$CO_2$	$CH_4$	$N_2$	
Αέρας(Καθοδικής ροής)	17	21	13	1	48	5.7
Αέρας(Ανοδικής ροής)	11	24	9	3	53	5.5
$O_2$ (Καθοδικής ροής)	32	48	15	2	3	10.4
Αέρας(Αναβράζουσα ρευστοποιημένη κλίνη)	9	14	20	7	50	5.4
Αέρας (Ρευστοποιημένη κλίνη ανακυκλοφορίας)	14.1	18.7	14.7	3.5	47.7	-
Ατμός(Αναβράζουσα ρευστοποιημένη κλίνη)	34.2	27.2	22.7	11.1	4.8	-
Ατμός(Ρευστοποιημένη κλίνη)	52	23	18	7	-	-

## 2.2 Εισαγωγή-Τεχνολογίες Καθαρισμού $CO_2$

Το επόμενο βήμα για την παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου είναι ο καθαρισμός του από ανεπιθυμητες ενώσεις όπως είναι οι θειούχες και οι ενώσεις χλωρίου. Ο καθαρισμός από αυτές τις ενώσεις είναι απαραίτητος για το επόμενο βήμα της μεθανοποίησης δεδομένου ότι αποτελούν δηλητήρια για τον καταλύτη, μειώνοντας την απόδοσή του και τη διάρκεια ζωής του. Φυσικά, εκτός από τα δηλητήρια του καταλύτη, το αέριο πρέπει να πληρεί ορισμένες προϋποθέσεις όσον αφορά την σύστασή του και για τον λόγο αυτό καθίσταται απαραίτητος ο καθαρισμός του από  $CO_2$  [3]. Ωστόσο ο καθαρισμός του αερίου από το  $CO_2$  δεν είναι απόλυτα αναγκαίος πριν το στάδιο της μεθανοποίησης. Ο καθαρισμός του αερίου ρεύματος από  $CO_2$  μπορεί να πραγματοποιηθεί μετά το στάδιο της μεθανοποίησης [18]. Στην παρούσα διπλωματική δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στον καθαρισμό αερίου ρεύματος από  $CO_2$  μιας και είναι το κύριο αντικείμενο το οποίο θα μας απασχολήσει στη συνέχεια.

Στον τομέα του καθαρισμού αερίων από  $CO_2$  έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες οι οποίες αναφέρονται συνοπτικά.

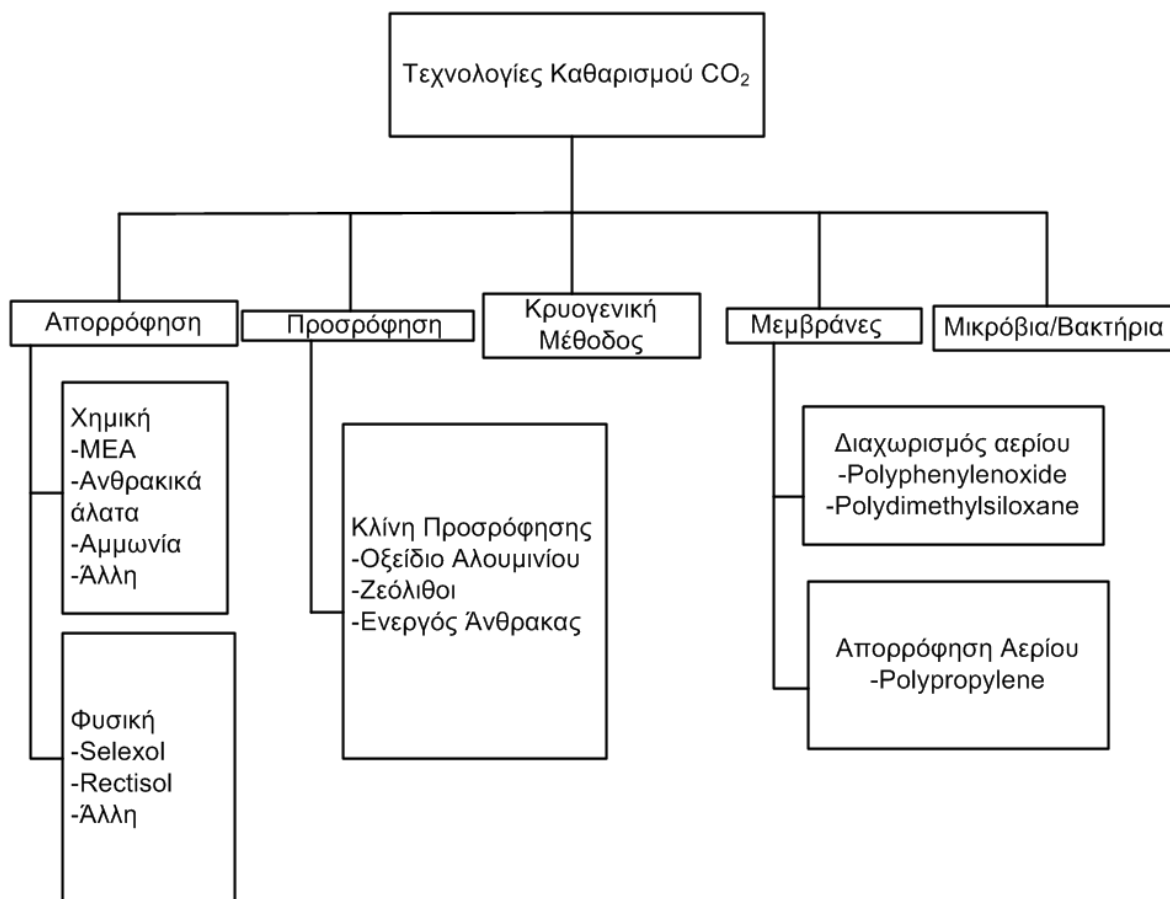
- Προσρόφηση (adsorption): Πρόκειται για μία φυσική διαδικασία κατά την οποία η αφαίρεση του  $CO_2$  πραγματοποιείται με την προσκόλλησή του σε κάποια στερεά επιφάνεια. Η στερεά επιφάνεια αναγεννείται με πρόσδοση θερμότητας είτε με μείωση της πίεσης. Στερεά μέσα κατάλληλα για προσρόφηση είναι ο ενεργός άνθρακας, το οξείδιο του αλουμινίου, τα οξείδια των μετάλλων και οι ζεόλιθοι [19].

- Απορρόφηση (absorption): Η τεχνολογία της απορρόφησης αναλύεται στα επόμενα εδάφια εκτενέστερα μιας και πρόκειται για το κύριο αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής.
- Κρυογενικός διαχωρισμός (cryogenics separation): Το  $CO_2$  απομακρύνεται με συμπίκνωση. Είναι γνωστό πως σε ατμοσφαιρική πίεση, το  $CO_2$  συμπυκνώνεται στους  $-56.6\text{ }^\circ\text{C}$ . Αυτή η φυσική διεργασία χρησιμοποιείται σε ρεύματα αερίων πλούσια σε  $CO_2$ [19].
- Μεμβράνες (membranes): Οι μεμβράνες χρησιμοποιούνται είτε ως υποβοήθηση στην απορρόφηση είτε ως κύριο μέσο διαχωρισμού[19].
  - Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται στην απορρόφηση, λειτουργούν ως στοιχεία διεπαφής μεταξύ του αέριου ρεύματος και του υγρού διαλύτη. Η ίδια η μεμβράνη μπορεί να προσδώσει πρόσθετη ή και καθόλου επιλεκτικότητα στην διεργασία αυτή. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι οι πιέσεις εκατέρωθεν της μεμβράνης να είναι ίσες, ενώ το πόσο επιλεκτική είναι η μεμβράνη εξαρτάται από την μερική πίεση του  $CO_2$ [19].
  - Όταν η ίδια η μεμβράνη χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό του  $CO_2$ , τότε η επιλεκτικότητα της διαδικασίας εξαρτάται από την ίδια τη μεμβράνη. Οι μεμβράνες αποτελούνται από λεπτά φιλμ πολυμερών από τα οποία διέρχονται τα προς διαχωρισμό συστατικά. Η διαπερατότητα των συστατικών αυτών εξαρτάται από το μέγεθος του μορίου καθώς επίσης και τον συντελεστή διάχυσης στο υλικό της μεμβράνης. Η κινούσα δύναμη του διαχωρισμού είναι η διαφορά της μερικής πίεσης των “προς διαχωρισμό” συστατικών εκατέρωθεν της μεμβράνης. Παρατηρείται ότι η επιλεκτικότητα αυτή για τον διαχωρισμό του  $CO_2$  είναι πολύ χαμηλή και έτσι μόνο ένα μικρό ποσοστό διαχωρίζεται από το κυρίως ρεύμα. Ομοίως, η καθαρότητα του  $CO_2$  που έχει διαχωριστεί είναι περιορισμένη. Για την αντιμετώπιση των προβλημάτων αυτών εξετάζονται οι περιπτώσεις διαχωρισμού με μεμβράνες με πολλές βαθμίδες, το οποίο αυξάνει το κόστος[19].
- Μικρόβια/Βακτήρια: Η βασική ιδέα είναι η καλλιέργεια μικροβίων/βακτηρίων μέσω φωτοσύνθεσης για τη δημιουργία βιομάζας. Απαραίτητο συστατικό της φωτοσύνθεσης είναι το  $CO_2$  το οποίο δεσμεύεται. Το  $CO_2$  που δεσμεύτηκε απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα μετά την καύση της βιομάζας

Στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 2-7) παρατίθενται συνοπτικά οι τεχνολογίες καθαρισμού  $CO_2$

Πολλοί είναι οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η επιλογή τεχνολογίας καθαρισμού αερίου από  $CO_2$ . Αυτοί είναι[20]:

- Η σύνθεση του αερίου τροφοδοσίας.
- Οι συγκεντρώσεις κάθε πρόσμιξης και τα απαιτούμενα πόσα δέσμευσής τους.
- Επιλεκτικότητα του διαλύτη σε όξινα στοιχεία.
- Σύσταση του αερίου σε υδρογονάνθρακες.
- Τελική σύσταση αερίου και επόμενο στάδιο επεξεργασίας.
- Κόστος επένδυσης και λειτουργικό κόστος.
- Όγκος αερίου προς επεξεργασία και συνθήκες τροφοδοσίας (πίεση θερμοκρασία).



Σχήμα 2- 7: Τεχνολογίες καθαρισμού αερίου από  $CO_2$ [19].

### 2.2.1 Απορρόφηση-Γενικά

Με τον όρο της απορρόφησης (absorption) εννοούμε την διαδικασία εκείνη κατά την οποία μία ή περισσότερες συνιστώσες ενός αερίου ρεύματος διαλύονται σε ένα υγρό διάλυμα (διαλύτης). Η αντίθετη διεργασία, δηλαδή η απομάκρυνση της διαλυμένης ουσίας από τον διαλύτη ονομάζεται εκρόφηση ή αναγέννηση (desorption, regeneration,stripping)[21].

Διακρίνονται 2 περιπτώσεις:

- Φυσική απορρόφηση: Πρόκειται για την διάλυση της απορροφούμενης ουσίας στον διαλύτη χωρίς την διενέργεια χημικών αντιδράσεων. Όσον αφορά το  $CO_2$ , η φυσική απορρόφηση γίνεται σε υψηλές μερικές πιέσεις και για τον λόγο αυτό η κύρια ενεργειακή κατανάλωση μίας τέτοιας διεργασίας είναι ο συμπιεστής του αερίου ρεύματος. Η αναγέννηση μίας τέτοιας διαδικασίας πραγματοποιείται είτε με την πρόσδοση θερμότητας είτε με ελάττωση της πίεσης. Τυπικοί διαλύτες για την φυσική απορρόφηση είναι οι Selexol και Rectisol[19].
- Χημική απορρόφηση: Πρόκειται για την διάλυση της απορροφούμενης ουσίας στον διαλύτη με την διενέργεια χημικών αντιδράσεων και τον σχηματισμό προϊόντων τα οποία στη συνέχεια αναγεννούνται με πρόσδοση θερμότητας. Από μία τέτοια διεργασία λαμβάνεται  $CO_2$  υψηλής καθαρότητας, γεγονός που την καθιστά κατάλληλη για βιομηχανική εφαρμογή.

Αποτελεσματικοί διαλύτες για την χημική απορρόφηση του  $CO_2$  αποτελούν υδατικά διαλύματα αμινών, ανθρακικών αλκαλίων, αμμωνίας[19].

Και στις 2 περιπτώσεις ο πλούσιος διαλύτης (rich solvent), δηλαδή το διάλυμα που έχει απορροφήσει την ανεπιθύμητη συνιστώσα (στην περίπτωση μας το  $CO_2$ ), μπορεί να διαχωριστεί ξανά και να επαναχρησιμοποιηθεί για περαιτέρω απορρόφηση (φτωχός διαλύτης-lean solvent)[19].

Για να είναι δυνατή η απορρόφηση, ο σχεδιασμός ενός συστήματος καθαρισμού πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να ευνοεί την μεταφορά μάζας, που αυτό συνεπάγεται την αύξηση της επιφάνειας επαφής μεταξύ υγρής και αέριας φάσης. Οι κυριότεροι μηχανισμοί για την επίτευξη του παραπάνω στόχου είναι:

- Ο διαχωρισμός του αερίου σε φυσαλίδες το οποίο διαχέεται μέσω της υγρής φάσης.
- Ο ψεκασμός του υγρού σε μικρά σταγονίδια διαμέσου της αέριας φάσης.
- Η δημιουργία λεπτών φιλμ υγρής φάσης τα οποία ρέουν διαμέσου της αέριας φάσης[22].

## 2.2.2 Στοιχεία Μεταφοράς Μάζας

### 2.2.2.1 Νόμος του Fick

Πρόκειται για τον βασικό νόμο διάχυσης ο οποίος αναφέρει ότι ένας παρατηρητής που κινείται με την μέση μοριακή ταχύτητα διάχυσης των μορίων παρατηρεί ότι η μοριακή ροή είναι ανάλογη της κλίσης της συγκέντρωσης του διαχεόμενου είδους. Έτσι λοιπόν αν η συνιστώσα A διαχέεται σε ένα μείγμα A και B, σύμφωνα με τον νόμο του Fick:

$$J_A = -D_{AB} \frac{d[A]}{dz} \quad (2.1)$$

Όπου η ποσότητα [A] είναι η γραμμομοριακή συγκέντρωση της συνιστώσας A.

**Σημείωση:** Στο υπόλοιπο της διπλωματικής εργασίας οι γραμμομοριακές συγκεντρώσεις μίας συνιστώσας  $i$  θα συμβολίζονται ως  $[i]$ . Χρησιμοποιείται και ο συμβολισμός  $C_i$  σε κάποιες εικόνες για την απεικόνιση του ίδιου μεγέθους και στην βιβλιογραφία είναι ο συνηθέστερος.

Η ποσότητα  $D_{AB}$  είναι η σταθερά αναλογίας και ονομάζεται συντελεστής διάχυσης. Η μοριακή ροή κατά σύμβαση είναι θετική και επειδή η μοριακή διάχυση συμβαίνει προς τις μειούμενες συγκεντρώσεις (δηλαδή  $\frac{d[A]}{dz} < 0$ ), προστίθεται το αρνητικό πρόσημο στο δεξί μέλος.

Στο σημείο αυτό δίνονται οι παρακάτω ορισμοί μεγεθών:

$$\text{Μέση μοριακή ταχύτητα: } U = \frac{\sum_{i=1}^n [i] u_i}{\sum_{i=1}^n [i]} \quad (2.2)$$

$$\text{Μοριακή ροή συνιστώσας } i \text{ ως προς ακίνητο παρατηρητή: } N_i = [i] u_i \quad (2.3)$$

Μοριακή ροή συνιστώσας  $i$  ως προς παρατηρητή που κινείται με τη μέση μοριακή ταχύτητα  $U$ :

$$J_i = [i](u_i - U) \quad (2.4)$$

όπου  $[i]$  είναι η συγκέντρωση της συνιστώσας  $i$  και  $u_i$  η ταχύτητα του είδους  $i$

Μία πιο πρακτική μορφή της εξίσωσης (2.1) θα ήταν αν αναφερόταν σε ακίνητο παρατηρητή. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (2.2, 2.3 & 2.4) και αναφερόμενοι σε συνιστώσα A η οποία διαχέεται σε μείγμα A και B προκύπτει:

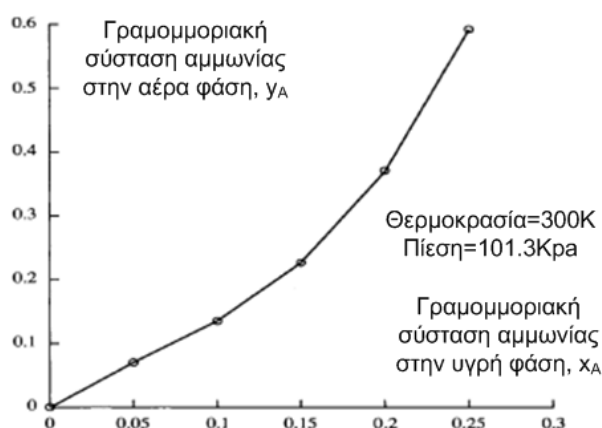
$$N_A = (N_A + N_B) \frac{[A]}{[A] + [B]} - D_{AB} \frac{d[A]}{dz} \quad (2.4)$$

Ο πρώτος όρος δηλώνει τον όρο της ροής και ο δεύτερος όρος την μοριακή διάχυση της συνιστώσας A. Στην περίπτωση ωστόσο που ένα μείγμα είναι αραιό η συνεισφορά του πρώτου όρου θεωρείται αμελητέα. Επομένως για τα αραιά διαλύματα μπορεί να γραφτεί:

$$N_A \approx J_A = -D_{AB} \frac{d[A]}{dz} \quad (2.6)$$

### 2.2.2.2 Καμπύλη ισορροπίας

Έστω η προς απορρόφηση συνιστώσα A. Υποτίθεται ότι υπάρχει ένα κλειστό δοχείο με νερό στο οποίο εισάγεται μία ποσότητα μείγματος αέρα-συνιστώσας A. Παρατηρείται ότι η συνιστώσα A διαλύεται στο νερό και έτσι μειώνεται η περιεκτικότητα της αέριας φάσης σε A. Αν στο σύστημα αυτό δοθεί αρκετός χρόνος, τότε κάποια στιγμή θα ισορροπήσει και η γραμμομοριακή σύσταση της A θα είναι  $x_A$  στην υγρή και  $y_A$  στην αέρια φάση. Στο παραπάνω σύστημα εισάγεται μία μεγαλύτερη ποσότητα αμμωνίας, τότε αν περάσει ξανά αρκετός χρόνος το σύστημα θα ισορροπήσει σε νέες τιμές  $x'_A$  και  $y'_A$ , δηλαδή ένα νέο ζεύγος τιμών. Συνεχίζοντας με αυτό το σκεπτικό, καταστρώνεται η καμπύλη ισορροπίας η οποία μας δίνει όλα τα δυνατά ζεύγη  $x_A$  και  $y_A$  στα οποία επέρχεται η ισορροπία[23]. Η ισορροπία αυτή ωστόσο, είναι δυναμική[21]. Αυτό σημαίνει ότι η ροή των μορίων της συνιστώσας A από την αέρια προς στην υγρή φάση είναι ίση με την αντίστοιχη από την υγρή προς την αέρια φάση. Η καμπύλη ισορροπίας φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2-8)[23].



Σχήμα 2- 8: Καμπύλη ισορροπίας αμμωνίας-νερού[23].

### 2.2.2.3 Νόμος Henry και Raoult

Για ιδανική υγρή και αέρια φάση η περιγραφή της καμπύλης ισορροπίας δίνεται από τον νόμο του Raoult:



$$p_A = y_A P = x_A P_A^* \quad (2.7)$$

όπου  $P$  είναι η πίεση του συστήματος και  $P_A^*$  η πίεση κορεσμού της ουσίας  $A$  για τη δεδομένη θερμοκρασία του συστήματος.

Για μη ιδανική υγρή φάση, ο νόμος του Raoult μετασχηματίζεται στην παρακάτω σχέση:

$$p_A = y_A P = x_A \gamma_A P_A^* \quad (2.8)$$

όπου ο συντελεστής  $\gamma_A$  είναι ο συντελεστής ενεργότητας της ουσίας  $A$

Επίσης για αραιά διαλύματα ισχύει ο νόμος του Henry:

$$p_A = y_A P = H x_A \quad (2.9)$$

όπου  $p_A$  είναι η μερική πίεση ισορροπίας της ουσίας  $A$  και  $H$  η σταθερά του Henry[23].

### 2.2.3 Η θεωρία των 2 αντιστάσεων

Στο εδάφιο αυτό θα περιγραφεί η θεωρία των δύο αντιστάσεων (Two resistance theory ή Two film theory) η οποία έχει αναπτυχθεί από τους Lewis και Whitman (1924). Αναπτύσσεται η έννοια του συντελεστή μεταφοράς μάζας και το πώς αυτή συνδέεται με την καμπύλη ισορροπίας, υποδεικνύοντας την κινούσα δύναμη στην μεταφορά μάζας[23].

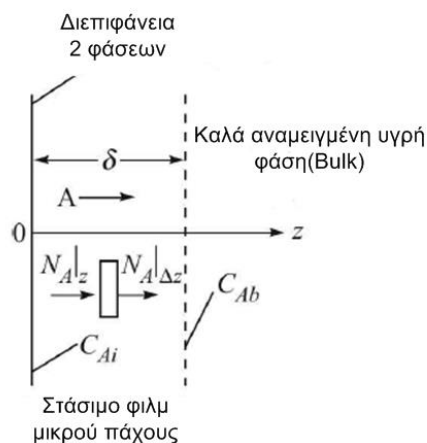
Βασικές εξισώσεις για την μεταφορά μάζας είναι οι παρακάτω:

$$N_A = k_G(P_{A1} - P_{A2}) = k_y(y_{A1} - y_{A2}) = k_c([A]_1 - [A]_2) \quad (2.10)$$

$$N_A = k_x(x_{A1} - x_{A2}) = k_L([A]_1 - [A]_2) \quad (2.11)$$

όπου  $N_A$  είναι η μοριακή ροή της συνιστώσας  $A$ ,  $P_A$  η πίεση,  $y_A$  η γραμμομοριακή σύσταση,  $[A]$  η γραμμομοριακή συγκέντρωση της συνιστώσας  $A$ . Με  $k_G, k_y, k_c$  συμβολίζεται ο τοπικός συντελεστής μεταφοράς μάζας στην αέρια φάση και με  $k_x, k_L$  συμβολίζεται ο τοπικός συντελεστής μεταφοράς μάζας στην υγρή φάση. Το μόνο που πράγμα που διαφέρει κάθε φορά είναι οι διαφορετικές μονάδες μέτρησης.

Σύμφωνα με την θεωρία αυτή, η μεταφορά μάζας γίνεται διαμέσου ενός λεπτού φιλμ πάχους  $\delta$ . Μετά από αυτό το φιλμ, η συγκέντρωση της διαχεόμενης συνιστώσας  $A$  παραμένει σταθερή ( $[A]_b$ ). Επίσης υποτίθεται ότι υπάρχει μόνιμη κατάσταση. Για να οπτικοποιήσουμε το φαινόμενο παρατίθεται το παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2-9)[24].



Σχήμα 2- 9: Διαχωριστικό φιλμ φάσεων πάχους  $\delta$  –Στοιχειώδης όγκος αναφοράς[24].

Θεωρείται ένας στοιχειώδης όγκος πάχους  $\Delta z$  και η μεταφορά μάζας πραγματοποιείται κατά τον άξονα  $z$ . Στη μόνιμη κατάσταση όπου δεν αποθηκεύεται κάποια ποσότητα συνιστώσας  $A$  στον στοιχειώδη όγκο έχουμε:

$$N_A|_z - N_A|_{z+\Delta z} = 0 \quad (2.12)$$

Ο πρώτος όρος υποδηλώνει την εισερχόμενη ροή στον στοιχειώδη όγκο και ο δεύτερος όρος την εξερχόμενη ροή από τον στοιχειώδη όγκο. Όταν η ποσότητα  $\Delta z$  τείνει στο 0 ( $\Delta z \rightarrow 0$ ) και χρησιμοποιώντας τον νόμο του Fick (εξ 2.6) προκύπτει:

$$D_{AB} \frac{d^2[A]}{dz^2} = 0 \rightarrow \frac{d^2[A]}{dz^2} = 0 \quad (2.13)$$

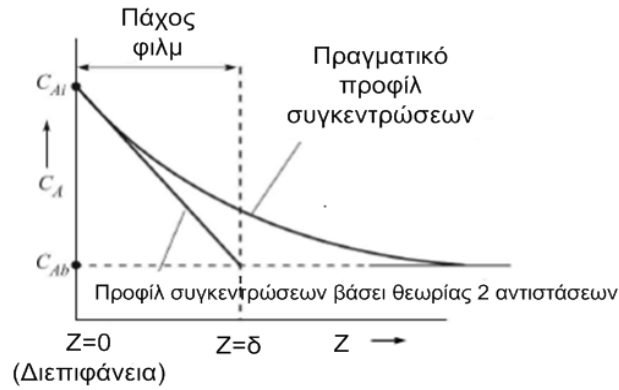
Επιλύοντας την διαφορική εξίσωση (2.13) με χρήση των παρακάτω συνοριακών συνθηκών,

$$z = 0: [A] = [A]_i \quad (2.14)$$

$$z = \delta: [A] = [A]_b \quad (2.15)$$

προκύπτει η παρακάτω λύση:

$$[A] = [A]_i - ([A]_i - [A]_b) \frac{z}{\delta} \quad (2.16)$$



Σχήμα 2- 10: Σύγκριση λύσης θεωρίας 2 αντιστάσεων με το πραγματικό προφίλ συγκεντρώσεων[24].

Και άρα από τον νόμο του Fick προκύπτει:

$$N_A = -D_{AB} \left( \frac{d[A]}{dz} \right) \Big|_{z=0} \quad (2.17)$$

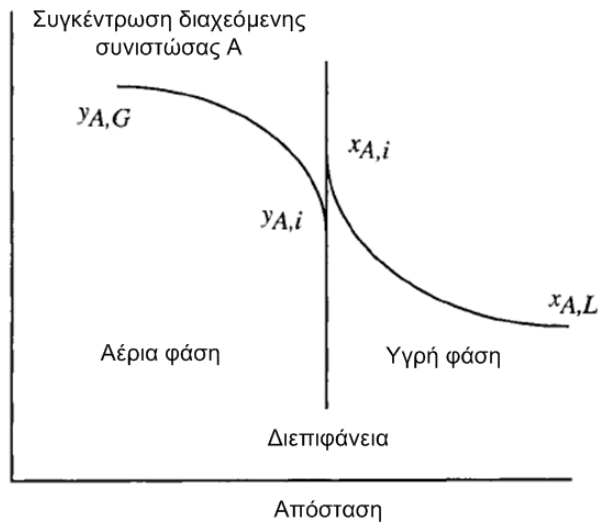
$$= \frac{D_{AB}}{\delta} ([A]_i - [A]_\delta)$$

Συγκρίνοντας τις εξισώσεις (2.11 & 2.17) προκύπτει:

$$k_L = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad (2.18)$$

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2-11), παρατηρούμε την διεπιφάνεια μεταξύ της υγρής και αέριας φάσης. Το συστατικό A που θα απορροφηθεί βρίσκεται στην αέρια φάση και θα διαλυθεί στην υγρή. Έστω λοιπόν ότι η γραμμομοριακή σύσταση της διαλυόμενης ουσίας είναι  $y_{A,G}$  στην αέρια φάση και  $x_{A,L}$  στην υγρή. Δεν είναι δυνατό να προκύψει μία συσχέτιση για την μεταφορά μάζας μεταξύ των 2 φάσεων χρησιμοποιώντας τις 2 παραπάνω συγκεντρώσεις, διότι αναφέρονται σε διαφορετικές φάσεις η καθεμία. Για να προκύψει λοιπόν μία έκφραση για την μεταφορά μάζας χρησιμοποιούνται οι συγκεντρώσεις στην διεπιφάνεια των 2 φάσεων  $y_{A,i}, x_{A,i}$ . Στο σχήμα παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση από  $y_{A,G}$  πέφτει σε  $y_{A,i}$  και από  $x_{A,i}$  σε  $x_{A,L}$ . Λόγω της διάλυσης του συστατικού A από την μία φάση στην άλλη υπάρχει μία διαφορά συγκέντρωσης στην διεπιφάνεια από  $y_{A,i}$  σε  $x_{A,i}$  η οποία δεν αποτελεί κάποιου είδους “φράγματος” στην μεταφορά μάζας[23].

Οι Lewis και Whitman έκαναν την παραδοχή ότι οι συγκεντρώσεις  $y_{A,i}$  και  $x_{A,i}$  βρίσκονται σε ισορροπία και οι συγκεντρώσεις αυτές επαληθεύουν την καμπύλη ισορροπίας. Επομένως οι συγκεντρώσεις  $y_{A,i}$  και  $x_{A,i}$  είναι διαφορετικές σε κάθε φάση έτσι ώστε να υπάρχει η δυναμική ισορροπία που προαναφέρθηκε[23].



Σχήμα 2- 11: Σχηματική απεικόνιση της θεωρίας 2 αντιστάσεων[23].

**Σημείωση:** Με δείκτη  $G$  αναφέρονται τα μεγέθη της αέριας φάσης, με δείκτη  $L$  τα μεγέθη της υγρής φάσης και με  $i$  τα μεγέθη της διεπιφάνειας.

Σε μόνιμη κατάσταση, η διάχυση του συστατικού  $A$  από την αέρια στην υγρή φάση είναι ίση με αυτή από την υγρή στην αέρια φάση. Έτσι η συνολική ροή του συστατικού  $A$  είναι[23]:

$$N_A = k_y(y_{A,G} - y_{A,i}) = k_x(x_{A,i} - x_{A,L}) \quad (2.19)$$

όπου:

$N_A$ : η ροή mol της ουσίας  $A$  ( $\frac{mol}{m^2s}$ ).

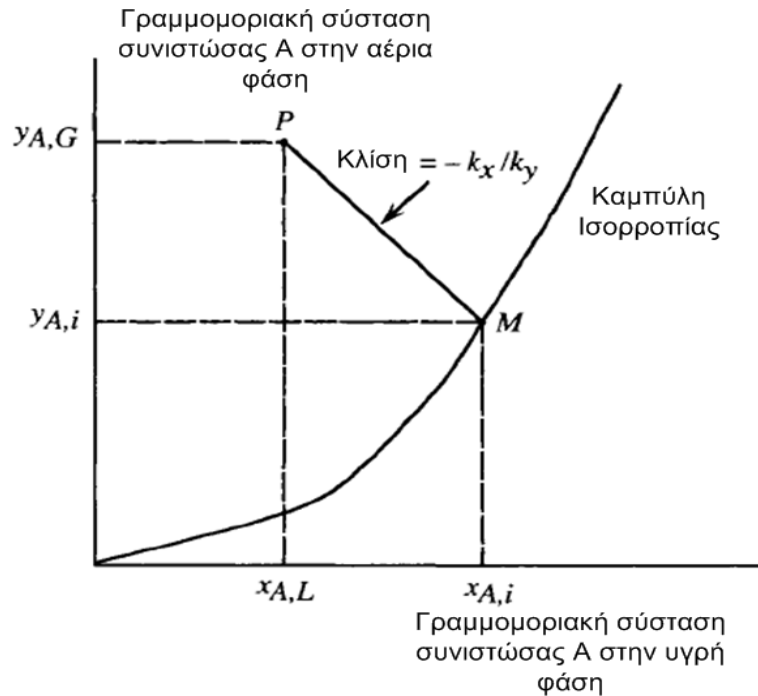
$k_y$ : ο τοπικός συντελεστής μεταφοράς μάζας της αέριας φάσης ( $\frac{mol}{m^2s}$ ).

$k_x$ : ο τοπικός συντελεστής μεταφοράς μάζας της υγρής φάσης ( $\frac{mol}{m^2s}$ ).

Από την εξίσωση (2.19) προκύπτει με αναδιάταξη των όρων:

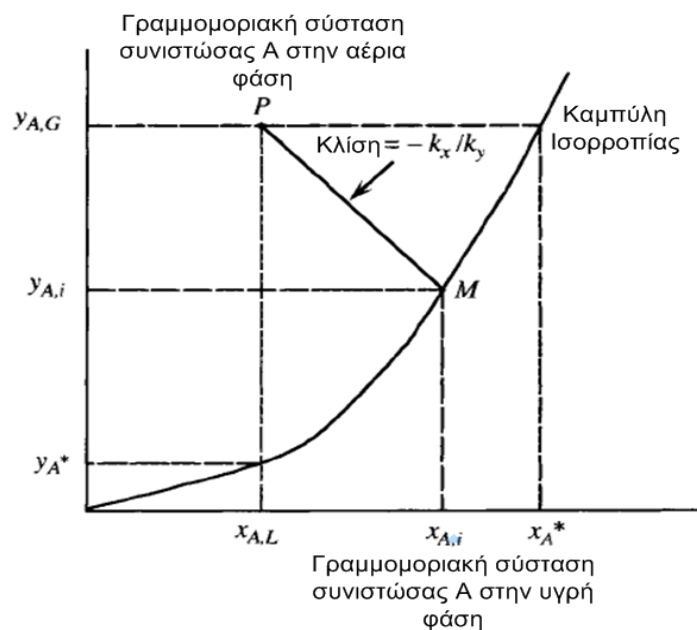
$$\frac{y_{A,G} - y_{A,i}}{x_{A,i} - x_{A,L}} = -\frac{k_x}{k_y} \quad (2.20)$$

Γραφικά η εξίσωση (2.20) εκφράζεται με το ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 2-12).



Σχήμα 2- 12: Γραφική απεικόνιση εξίσωσης 2-20[23].

Στα διάφορα πειράματα προσδιορισμού των συντελεστών μεταφοράς μάζας δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων στην διεπιφάνεια, διότι οι αλλαγές των συγκεντρώσεων σε πολύ μικρές αποστάσεις είναι πολύ μεγάλες (μεγάλη κλίση συγκέντρωσης). Δειγματοληψία μπορεί να γίνει μόνο από τον κύριο όγκο του υγρού και από τον κύριο όγκο του αερίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον προσδιορισμό των ολικών συντελεστών μεταφοράς σε αντίθεση με τους τοπικούς συντελεστές μεταφοράς που αναφέρθηκαν παραπάνω[23].



Σχήμα 2- 13: Γραφική απεικόνιση διεργασίας μαζί με τις λογιστικές ποσότητες  $y_A^*$  και  $x_A^*$ [23].

Στο σχήμα 2-13 εισάγονται οι ποσότητες  $y_A^*$  και  $x_A^*$ . Πρόκειται για καθαρά λογιστικές ποσότητες οι οποίες δεν έχουν κάποιο φυσικό ενδιαφέρον. Οι ολικόι συντελεστές μεταφοράς μάζας εκφράζουν την συνολική μεταφορά μάζας είτε ως προς το αέριο ( $K_y$ ) είτε ως προς το υγρό ( $K_x$ ), περιλαμβάνοντας την αντίσταση στην διάχυση και των 2 φάσεων[23].

Η ροή του συστατικού Α πλέον εκφράζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$N_A = K_y(y_{A,G} - y_A^*) = K_x(x_A^* - x_{A,L}) \quad (2.21)$$

Στις χαμηλές συγκεντρώσεις η εξίσωση ισορροπίας είναι γραμμική. Σε αυτή την περίπτωση ισχύει:

$$y_{A,i} = mx_{A,i} \quad (2.22)$$

$$y_A^* = mx_{A,L} \quad (2.23)$$

$$y_{A,G} = mx_A^* \quad (2.24)$$

Όπου  $m$ : σταθερά αναλογίας (γραμμομοριακή σύσταση συστατικού Α στην αέρια φάση προς γραμμομοριακή σύσταση συστατικού Α στην υγρή φάση σε κατάσταση ισορροπίας)

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις (αραιά διαλύματα) ισχύει και ο νόμος του Henry:

$$m = \frac{H}{P} \quad (2.25)$$

όπου  $P$ : η πίεση του συστήματος

$H$ : Σταθερά Henry

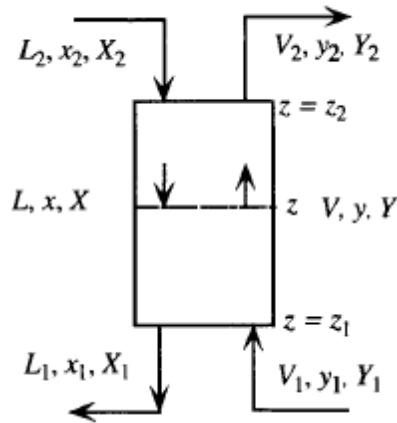
Σε αυτή την περίπτωση, με χρήση των παραπάνω σχέσεων και με απλές γεωμετρικές σχέσεις που προκύπτουν από το σχήμα (2.13), προκύπτουν οι συσχετίσεις των ολικών συντελεστών μεταφοράς μάζας με τους αντίστοιχους τοπικούς[23].

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x} \quad (2.26)$$

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{mk_y} + \frac{1}{k_x} \quad (2.27)$$

## 2.2.4 Περιγραφή διεργασίας σε πύργο απορρόφησης-εκρόφησης

Απλουστευτικά, η διαδικασία απορρόφησης γίνεται ως εξής (Σχήμα 2-14)[23]:



Σχήμα 2- 14: Σχηματική απεικόνιση πύργου απορρόφησης[23].

Όπου

$V$ : η συνολική παροχή mol αέριας φάσης

$L$ : η συνολική παροχή mol υγρής φάσης

$y$ : το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού A στο ρεύμα παροχής  $V_1$ .

$x$ : το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού A στο ρεύμα παροχής  $L_1$ .

Στον πύργο απορρόφησης υπάρχουν 2 εισοδοί και 2 έξοδοι. Το αέριο ρεύμα εισέρχεται στο κάτω μέρος του πύργου απορρόφησης και κατ' αντιστροφή με το υγρό διάλυμα έτσι ώστε στο πάνω μέρος του απορροφητή να έχουμε το αέριο ρεύμα απαλλαγμένο από την ανεπιθύμητη συνιστώσα στα επιθυμητά επίπεδα[23]. Τα μεγέθη με δείκτη 1 αναφέρονται στην κατώτερη διατομή του πύργου απορρόφησης ενώ με δείκτη 2 στην ανώτερη διατομή του. Τα μεγέθη χωρίς δείκτη αναφέρονται σε μία τυχαία διατομή του πύργου απορρόφησης[23].

Με βάση την αρχή διατήρησης της μάζας για το συστατικό A έχουμε:

$$\text{Εισερχόμενα mol ουσίας A} = \text{Εξερχόμενα mol ουσίας A} \quad (2.28)$$

Αυτό συνεπάγεται:

$$V_1 y_1 + L_2 x_2 = V_2 y_2 + L_1 x_1 \quad (2.29)$$

Η αρχή διατήρησης της μάζας για την συνιστώσα A μεταξύ της διατομής  $z_1$  και της τυχαίας διατομής  $z$  είναι:

$$V_1 y_1 + Lx = Vy + L_1 x_1 \quad (2.30)$$

Στο σημείο αυτό ορίζονται οι νέες συγκεντρώσεις  $Y$  και  $X$  ως:

$$Y = \frac{\text{mol συνιστώσας A στην αέρια φάση}}{\text{mol αέριας φάσης απαλλαγμένο από την συνιστώσα A}} = \frac{y}{1 - y} \quad (2.31)$$

$$X = \frac{\text{mol συστασίας } A \text{ στην υγρή φάση}}{\text{mol υγρής φάσης απαλλαγμένο από την συστασία } A} = \frac{x}{1-x} \quad (2.32)$$

Ορίζονται και οι παροχές διαλύτη (π.χ. νερό) για την αέρια ( $V_s$ ) και την υγρή φάση ( $L_s$ ) οι οποίες παραμένουν σταθερές σε κάθε διατομή του πύργου απορρόφησης.

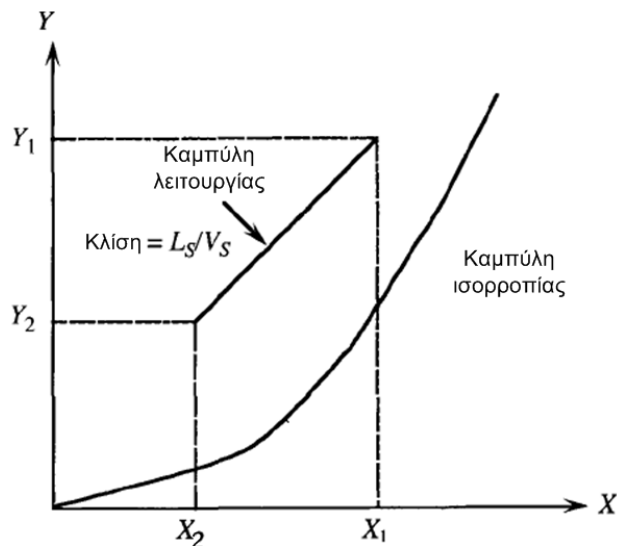
$$V_s = V(1-y) = \frac{V}{1+Y} \quad (2.33)$$

$$L_s = L(1-y) = \frac{L}{1+Y} \quad (2.34)$$

Με βάση τα παραπάνω μεγέθη, επαναδιατυπώνοντας την αρχή διατήρησης της μάζας για την συστασία Α μεταξύ των διατομών  $z_1$  και  $z_2$  προκύπτει:

$$V_s Y_1 + L_s X_2 = V_s Y_2 + L_s X_1 \Leftrightarrow \frac{L_s}{V_s} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2} \quad (2.35)$$

Σύμφωνα με το σχήμα 2-15, η εξίσωση (2.35) είναι μία ευθεία γραμμή η οποία ενώνει τα σημεία  $(X_1, Y_1)$  και  $(X_2, Y_2)$  και έχει κλίση  $\frac{L_s}{V_s}$  [23].

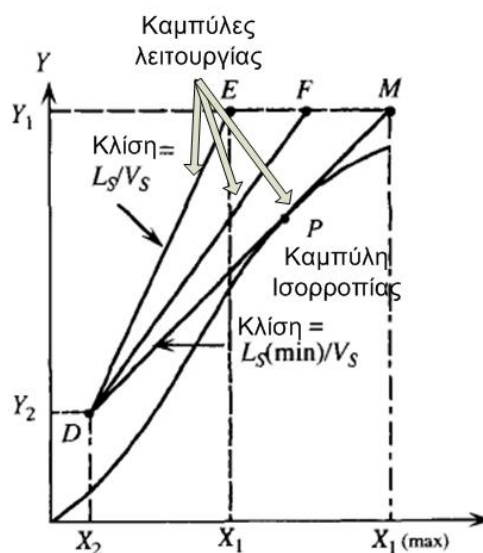


Σχήμα 2- 15: Καμπύλη λειτουργίας απορρόφησης[23].

Κατά τον σχεδιασμό ενός πύργου απορρόφησης είναι γνωστή η παροχή του ενός ρεύματος καθώς επίσης και 3 από τις 4 γραμμομοριακές συστάσεις των ρευμάτων εισόδου και εξόδου. Υποθέτοντας ότι η παροχή της αέριας φάσης ( $V_s$ ) είναι γνωστή, η παροχή της υγρής φάσης ( $L_s$ ) πρέπει να εκλεγεί. Αν η παροχή υγρής φάσης είναι  $L_s$ , τέτοια ώστε η γραμμή λειτουργίας να είναι η DE, τότε η συγκέντρωση της συστασίας Α στην υγρή φάση κατά την έξοδο της από τον πύργο απόρρόφησης θα είναι  $X_1$ . Μειώνοντας την παροχή αυτή η γραμμή λειτουργίας είναι η DF και η συγκέντρωση της συστασίας Α στην υγρή φάση θα είναι μεγαλύτερη από την προηγούμενη περίπτωση. Παρατηρείται ότι η καμπύλη λειτουργίας πλησιάζει περισσότερο την καμπύλη ισορροπίας και επομένως η “κινούσα δύναμη” για την διάχυση της συστασίας Α μικραίνει και η μεταφορά μάζας



είναι πιο δύσκολη. Στην δεύτερη περίπτωση απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι επαφής της υγρής-αέριας φάσης και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους και άρα του κόστους της εγκατάστασης. Η ελάχιστη τιμή της παροχής  $L_S$  είναι τέτοια ώστε η γραμμή λειτουργίας να είναι εφαπτόμενη στην καμπύλη ισορροπίας (DM). Στο σημείο P η “κινούσα δύναμη” διάχυσης είναι μηδενική και ο χρόνος επαφής των 2 φάσεων είναι άπειρος, που συνεπάγεται άπειρο μέγεθος της εγκατάστασης. Επομένως αυτός ο λόγος παροχών  $\frac{L_S(\min)}{V_S}$  (Σχήμα 2-16) αποτελεί την οριακή (θεωρητικά) περίπτωση λειτουργίας του πύργου απορρόφησης [23].



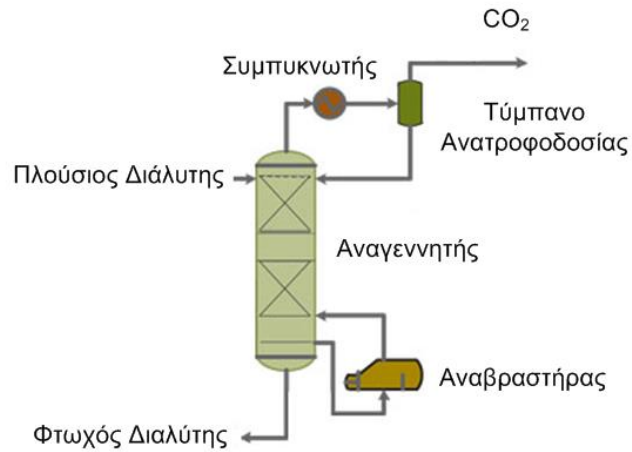
Σχήμα 2- 16: Εύρεση μεγίστου λόγου  $\frac{L_S(\min)}{V_S}$  [23].

Όσον αφορά τον εκροφητή, το υγρό προς καθαρισμό εισέρχεται από την ανώτερη διατομή του και κατέρχεται. Στο κάτω μέρος του πύργου εκρόφησης, ο πλούσιος διαλύτης διέρχεται μέσω του αναβραστήρα(reboiler) και παραλαμβάνει θερμότητα μέσω ρεύματος ατμού. Το νερό του διαλύτη εξατμίζεται και ως ατμός ανέρχεται στον πύργο. Ο ατμός, καθώς ανεβαίνει έρχεται σε επαφή με τον πλούσιο κατερχόμενο διαλύτη και προσδίδει σε αυτό την αναγκαία θερμότητα διαχωρισμού του  $CO_2$  από το πλούσιο υδατικό διάλυμα. Παράλληλα ο ατμός αυτός συμπυκνώνεται και κατέρχεται. Ωστόσο κάποιο μέρος ατμού ανεβαίνει στην κορυφή του πύργου μαζί με το απελευθερωμένο  $CO_2$ . Στην κορυφή του πύργου το μείγμα ατμού- $CO_2$  ξεπλένεται με νερό από το κύκλωμα επιστροφής και στη συνέχεια ακολουθεί ο συμπυκνωτής στον οποίο συμπυκνώνεται ο υπολειπόμενος ατμός και διαχωρίζεται από το  $CO_2$  στο τύμπανο επιστροφής συμπυκνώματος[25]. Ο αναβραστήρας είναι η κύρια ενεργειακή κατανάλωση της εγκατάστασης και αποτελεί κομμάτι θερμοδυναμικής βελτιστοποίησης. Πρέπει να είναι σε θέση να προσδώσει θερμότητα για να ικανοποιήσει 3 διαφορετικές απαιτήσεις[26]:

- ✓ Αισθητό φορτίο ώστε η θερμοκρασία του πλούσιου διαλύτη να είναι ίση με εκείνη του αναγεννητή.
- ✓ Ενέργεια της αντίδρασης, η οποία είναι απαραίτητη για την απελευθέρωση του  $CO_2$  από τον πλούσιο διαλύτη.

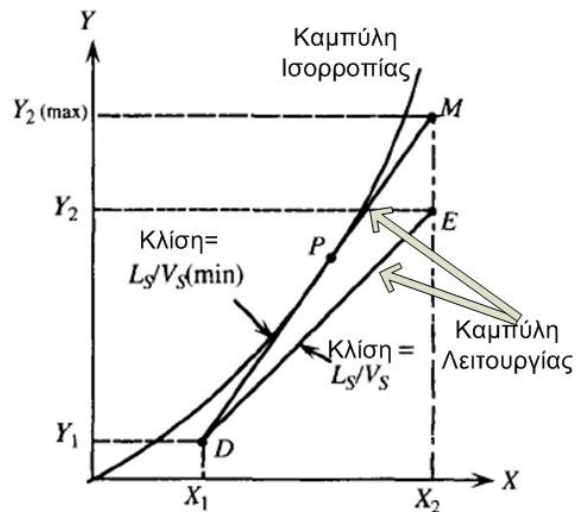
- ✓ Θερμότητα η οποία οδηγεί στην παραγωγή ατμού, με σκοπό την διατήρησης της κινούσας δύναμης μεταφοράς του  $CO_2$  από την υγρή στην αέρια φάση[26].

Παρατίθεται το ακόλουθο σχήμα για την κατανόηση της λειτουργίας του αναγεννητή (Σχήμα 2-17).



Σχήμα 2- 17: Σχηματική απεικόνιση και λειτουργία αναγεννητή[25].

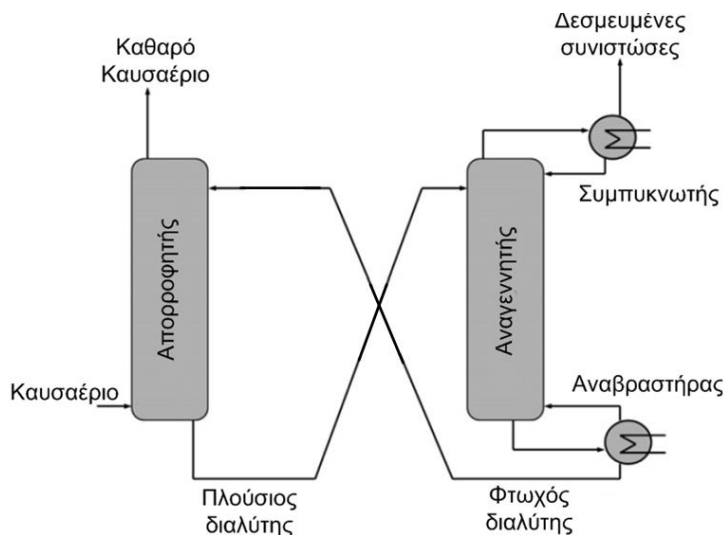
Οι εξισώσεις παραμένουν ίδιες. Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι η γραμμή λειτουργίας του αναγεννητή βρίσκεται κάτω από την γραμμή ισορροπίας και η ελάχιστη παροχή ατμού είναι εκείνη που θα καθορίσει την οριακή περίπτωση λειτουργίας ( $\frac{L_s}{V_s(min)}$ ) (Σχήμα 2-18) [23].



Σχήμα 2- 18: Καμπύλη λειτουργίας αναγέννησης[23].

### 2.2.5 Περιγραφή διάταξης καθαρισμού-Θερμοδυναμικές βελτιώσεις

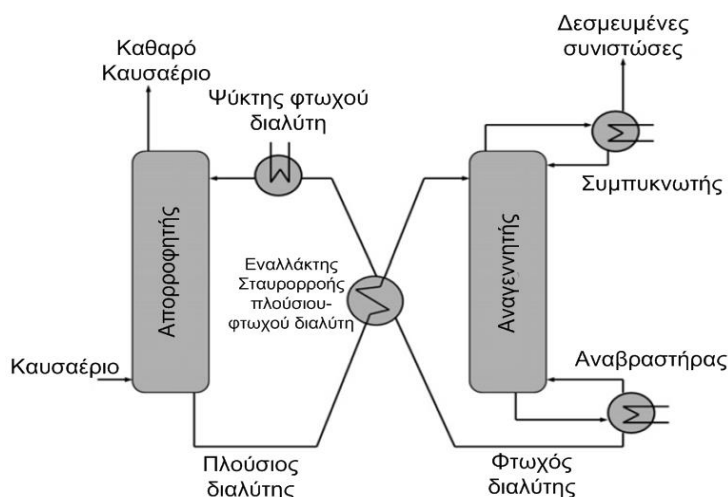
Σύμφωνα με τα όσα έχουν αναφερθεί, μία εγκατάσταση καθαρισμού αποτελείται από τις συνιστώσες του σχήματος 2-19[27].



Σχήμα 2- 19: Απλουστευτική διάταξη καθαρισμού (1).

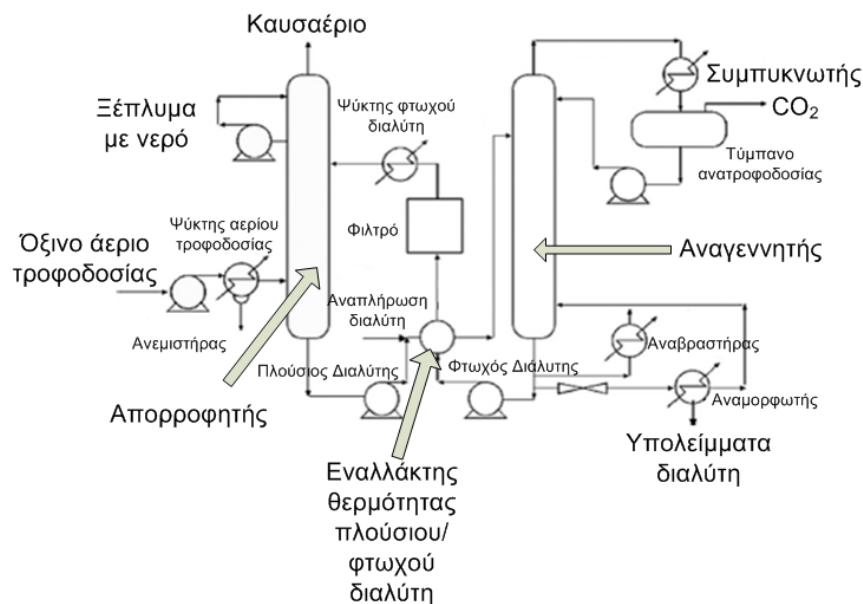
Ωστόσο στην πραγματικότητα, μία τέτοια διάταξη αποτελείται από περισσότερες συστατώσες, κάποιες από τις οποίες θα εξηγηθούν παρακάτω.

Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier όταν η ισορροπία ενός συστήματος διαταραχτεί από μεταβολή θερμοκρασίας, μερικών πιέσεων ή συγκεντρώσεων το σύστημα τείνει να εξισορροπήσει την μεταβολή αυτή[28]. Η χημική απορρόφηση είναι μία διαδικασία εξώθερμη και για να ευνοηθεί θα πρέπει να επικρατούν χαμηλότερες θερμοκρασίες από την αναγέννηση η οποία είναι ενδόθερμη διαδικασία[25]. Η διαλυτότητα των αερίων σε διαλύτες επηρεάζεται από την θερμοκρασία και συνήθως μειώνεται με την αύξησή της[21]. Επομένως για την μετάβαση αυτή από υψηλή σε χαμηλή θερμοκρασία, υπάρχει ένας ψύκτης του φτωχού διαλύματος πριν την είσοδό του στον απορροφητή[26]. Για την περαιτέρω βελτίωση της διάταξης εισάγεται και ένας εναλλάκτης σταυρροής πλούσιου-φτωχού ρεύματος. Αυτό σημαίνει πως το φτωχό μείγμα ψύχεται περαιτέρω πριν την είσοδό του στον απορροφητή ενώ το πλούσιο μείγμα θερμαίνεται πριν την είσοδό του στον εκροφητή με σκοπό την ικανοποίηση της υψηλότερης θερμοκρασίας στον αναγεννητή και την μείωση του έργου του αναβραστήρα (Σχήμα 2-20) [29].



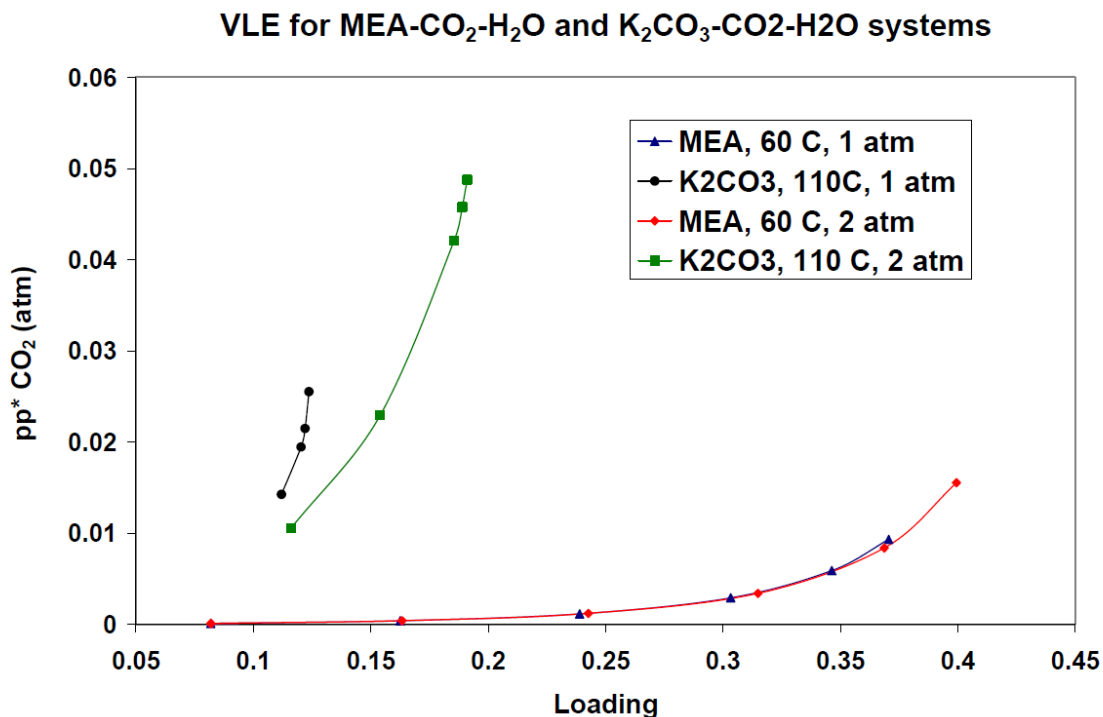
Σχήμα 2- 20: Απλουστευτική διάταξη καθαρισμού (2)[27].

Για την διακίνηση του διαλύτη χρησιμοποιούνται αντλίες και επίσης υπάρχει ψύκτης ο οποίος ψύχει το αέριο ρεύμα πριν την είσοδό του στον απορροφητή. Επίσης κατά την χρήση διάφορων διαλυτών (π.χ. διαλύτες αμινών) δημιουργούνται θερμοσταθερά άλατα (heat stable salts) λόγω της παρουσίας  $NO_x$ ,  $SO_x$  και  $O_2$ . Η ολόενα και αυξανόμενη συγκέντρωση αυτών των αλάτων είναι ανεπιθύμητη διότι μειώνουν την απορροφητική ικανότητα του διαλύτη[26]. Για τον λόγο αυτό το διάλυμα διέρχεται από τον αναμορφωτή (reclaimer) όπου ο διαλύτης εξατμίζεται και οι μη πτητικές ουσίες απομακρύνονται. Τέλος, στο σύστημα υπάρχει και η εισαγωγή των απαραίτητων ποσοτήτων διαλύτη (solvent make up) ώστε η συνολική ποσότητα που κυκλοφορεί να παραμένει σταθερή[19]. Μία πιο λεπτομερής διάταξη καθαρισμού παρουσιάζεται στο επόμενο σχήμα (Σχήμα 2-21):



Σχήμα 2- 21: Διάταξη καθαρισμού αερίου[19].

Για την χημική απορρόφηση με αμίνες, οι θερμοκρασίες του πύργου απορρόφησης κυμαίνονται μεταξύ  $40-60^{\circ}C$  ενώ η αναγέννηση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες της τάξης των  $120-140^{\circ}C$  [30]. Η πίεση του απορροφητή είναι περίπου 1bar[30] και η πίεση του αναγεννητή 1.5-2bar στην περίπτωση της χημικής απορρόφησης με αμίνες[19]. Στην περίπτωση όπου η απορρόφηση γίνεται με υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου, η πίεση του απορροφητή είναι μεγαλύτερη από 10atm[26]. Είναι πολύ σημαντικό η πίεση του απορροφητή να είναι σε υψηλά επίπεδα και αυτό φαίνεται από το παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2-22). Παρατηρείται ότι για διαλύτη ανθρακικού καλίου και συγκεκριμένη μερική πίεση ισορροπίας  $CO_2$ , η αύξηση της πίεσης συνοδεύεται και από μία αύξηση της φόρτισης, δηλαδή της απορροφώμενης ποσότητας  $molCO_2$ . Το συγκεκριμένο φαινόμενο δεν παρατηρήθηκε για υδατικά διαλύματα MEA[26].



Σχήμα 2- 22: Επίδραση της ολική πίεσης του συστήματος στην δέσμευση  $CO_2$  με χρήση διαλυτών  $K_2CO_3$ [26].

Η διάταξη του παραπάνω σχήματος επιδέχεται πολλές βελτιώσεις έχοντας πάντα ως κριτήριο την μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης. Αναφέρονται 2 από αυτές:

- ✓ Όταν το ρεύμα εισέρχεται στον αναγεννητή ένα μέρος του διαχωρίζεται (flash) εξαιτίας της χαμηλότερης πίεσης που επικρατεί. Παράλληλα όμως το διάλυμα κρυώνει και οι απώλειες αυτές πρέπει να καλυφτούν από τον αναβραστήρα. Για τον λόγο αυτό τοποθετείται ένα δοχείο εκτόνωσης πριν τον εναλλάκτη σταυροροής. Το διάλυμα αναγεννιέται μερικώς και η θερμότητα που έχει χαθεί αναπληρώνεται από τον εναλλάκτη θερμότητας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης του αναβραστήρα κατά 10%. Φυσικά, το κόστος κατασκευής των πρόσθετων τμημάτων δίνουν ένα μεγαλύτερο αρχικό κόστος[26].
- ✓ Η διαλυτότητα των αερίων σε διαλύτες επηρεάζεται από την θερμοκρασία και συνήθως μειώνεται με την αύξησή της [21] και άρα η απορρόφηση ευνοείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Για τον λόγο αυτό ένα τμήμα (της τάξης του 25% του συνολικού) διαλύματος εξέρχεται από το κάτω μέρος του αναγεννητή πλήρως αναγεννημένο. Αυτό το τμήμα αφού περάσει από τον εναλλάκτη σταυροροής έχει χαμηλή θερμοκρασία και άρα η κινούσα δύναμη της απορρόφησης γίνεται μεγαλύτερη στην κορυφή του απορροφητή. Η υπόλοιπη ποσότητα εγκαταλείπει τον αναγεννητή σε μία ενδιάμεση βαθμίδα και εισέρχεται στον απορροφητή σε επίσης ενδιάμεση βαθμίδα. Η ποσότητα αυτή δεν έχει αναγεννηθεί πλήρως, ωστόσο δεν θα διατρέξει όλο το μήκος του απορροφητή. Η τροποποίηση αυτή μειώνει την ενεργειακή κατανάλωση περίπου 20%. Η σχεδίαση, ωστόσο, του απορροφητή πρέπει να λαμβάνει υπόψιν αυτή την τροποποίηση κάτι που οδηγεί σε αύξηση του κόστους[26].

## 2.2.6 Επιλογή διαλύτη

Τα κριτήρια σύμφωνα με τα οποία πρέπει να επιλεγεί ο κατάλληλος διαλύτης για την απορρόφηση του  $CO_2$  είναι τα εξής:

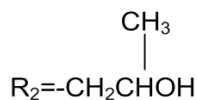
1. Υψηλή ταχύτητα αντίδρασης με το  $CO_2$ . Αυτό έχει ως άμεση συνέπεια την μείωση του ύψους του πύργου απορρόφησης καθώς επίσης και την διακίνηση μικρότερης ποσότητας υγρού διαλύματος[19].
2. Χαμηλή θερμότητα αναγέννησης. Για να συμβεί αυτό απαραίτητη προϋπόθεση είναι η χαμηλή ενέργεια αντίδρασης  $CO_2$  - διαλύτη[19]. Σε θερμοηλεκτρικούς σταθμούς έχει αναφερθεί ότι ο συνολικός βαθμός απόδοσης αυξάνεται κατά 2% περίπου όταν η ενέργεια αναγέννησης του διαλύτη μειώνεται κατά  $1 \frac{GJ}{tCO_2}$  [31].
3. Υψηλή απορροφητική ικανότητα. Αναφέρεται στο πόσα mol  $CO_2$  μπορούν να συγκρατηθούν σε κάθε mol διαλυμένης ουσίας. Η υψηλή απορροφητική ικανότητα μπορεί να μειώσει την παροχή μάζας του διαλύτη[19].
4. Ελάχιστες περιβαλλοντικές επιπτώσεις[19].
5. Χαμηλό κόστος διαλύτη[19].
6. Χαμηλά ποσοστά διάβρωσης του εξοπλισμού. Στην περίπτωση χαμηλών ποσοστών διάβρωσης, ο εξοπλισμός μπορεί να είναι φτιαγμένος από απλό χάλυβα αντί για ανοξείδωτο, γεγονός που οδηγεί σε μείωση του αρχικού κόστους επένδυσης[32].
7. Χαμηλή πτητικότητα, η οποία οδηγεί σε χαμηλότερες απώλειες του διαλύτη[33].
8. Χαμηλή συνεκτικότητα, η οποία καταπολεμά το πρόβλημα της πλημμύρισης. Η πλημμύριση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ο υγρός διαλύτης αντί να έχει καθοδική κίνηση, παρουσιάζει ανοδική κίνηση εξαιτίας των διαφόρων παραμέτρων απορρόφησης. Σε πύργους απορρόφησης με πληρωτικό υλικό, η συγκέντρωση διαλύτη στα ανώτερα στρώματα του πληρωτικού υλικού αποτελούν ένδειξη πλημμύρισης[33].
9. Θερμοχημική σταθερότητα. Η προδιαγραφή αυτή διασφαλίζει την μακρά λειτουργία του διαλύτη χωρίς την αντικατάστασή του. Η υποβάθμιση του διαλύτη κατά την λειτουργία της διεργασίας πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και αντικατάσταση του διαλύτη να γίνεται κάθε 6-18 μήνες[34].

Στον Πίνακα 2-4 φαίνονται μερικές από τις ιδιότητες των αμινών οι οποίες χρησιμοποιούνται στην έρευνα[34].

Πίνακας 2- 4: Φυσικές ιδιότητες διαλυτών[34].

Διάλυμα	Monoethanolamine (MEA)	Diethanolamine (DEA)	Triethanolamine (TEA)	Methyldiethanolamine (MDEA)	Diisopropylamine (DIPA)	Diethylene glycolamine (DGA)
Μοριακός Τύπος	$R - NH_2$	$R_2 - NH$	$R_2 - N$	$R_2 - NCH_2$	$R_2 - NH$	$ROC_2H_4 - NH$
Μοριακό Βάρος	61.09	105.14	149.19	119.17	133.19	105.14
Πυκνότητα $(\frac{g}{cm^3})(20o_c)$	1.0179	1.0919	1.1258	1.0418	0.9890	1.0550
Σημείο Βρασμού $(o_c)(1.013 \times 10^5)$	171	269	360	247	249	221
Σημείο Στερεοποίησης $(o_c)$	10.5	28.0	21.2	-21.0	42	-95
Τάση Ατμών $(Pa)(20o_c)$	48.0	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33
Διαλυτότητα σε νερό $(wt\%, 20o_c)$	100	96.4	100	100	87	100
Συνεκτικότητα $(cps)$	24.1 (20 $o_c$ )	380 (30 $o_c$ )	1.013 (20 $o_c$ )	101 (20 $o_c$ )	198 (45 $o_c$ )	26 (24 $o_c$ )
Λανθάνουσα Θερμότητα Ατμοποίησης $(\frac{KJ}{kg})(1.013 \times 10^5)$	825.6	669.8	534.9	518.6	429.1	509.5
Εκτιμώμενη Αξία $(\frac{\$}{kg})$	1.036	1.058	1.08	2.138	0.97	1.499

Όπου  $R = -CH_2CH_2OH$  και

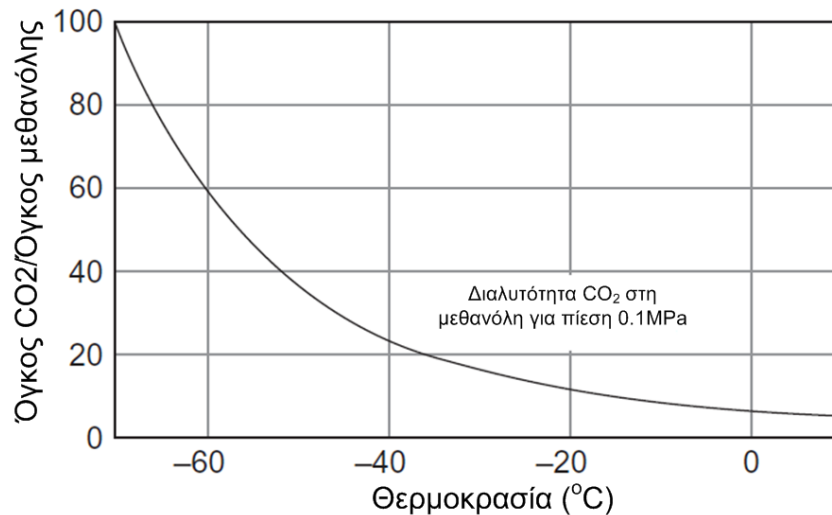


### 2.2.7 Φυσική Απορρόφηση $CO_2$

Για την φυσική απορρόφηση του  $CO_2$  χρησιμοποιούνται οργανικοί ή ανόργανοι διαλύτες. Στην περίπτωση αυτή δεν πραγματοποιείται καμία χημική αντίδραση. Η απορρόφηση εξαρτάται από τις καμπύλες ισορροπίας και την χρήση του νόμου του Henry, σύμφωνα με τον οποίο, σε μία δεδομένη θερμοκρασία η συγκέντρωση ενός διαλυμένου αερίου στον διαλύτη είναι ανάλογη της μερικής πίεσης ισορροπίας του συστήματος διαλύτη-αερίων. Επομένως για την επίτευξη υψηλής φόρτισης του διαλύματος σε  $CO_2$  είναι απαραίτητη η απορρόφηση σε υψηλές πιέσεις και υψηλή μερική πίεση  $CO_2$ [35].

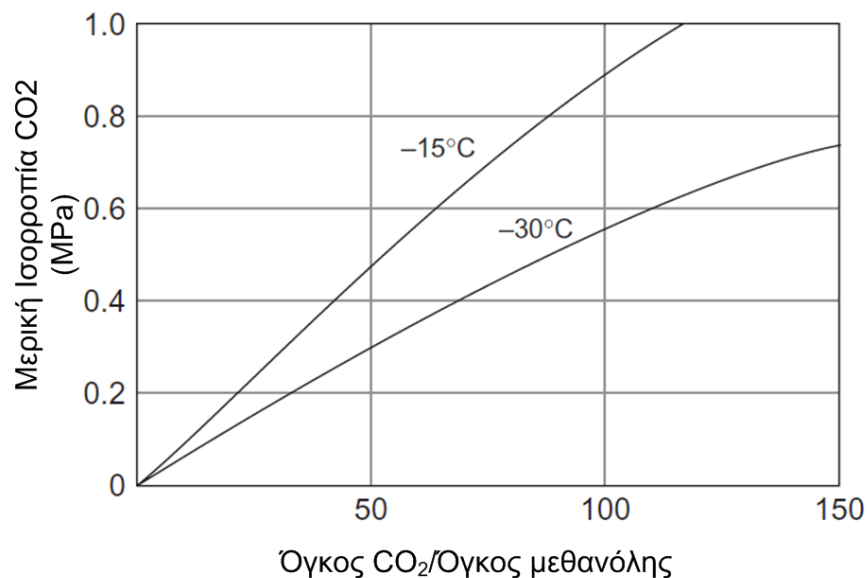
Τυπικός διαλύτης που χρησιμοποιείται για την φυσική απορρόφηση του  $CO_2$  είναι η μεθανόλη ( $CH_3OH$ ) και η διεργασία ονομάζεται Rectisol. Σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα, η

απορρόφηση του  $CO_2$  από αυτόν τον διαλύτη ευνοείται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες της τάξης  $-60$  με  $-70$   $^{\circ}C$  (Σχήμα 2-23) [35].



Σχήμα 2- 23: Φυσική διαλυτότητα  $CO_2$  σε μεθανόλη[35].

Η αναγέννηση του φυσικού διαλύτη μπορεί να επιτευχθεί είτε με αύξηση της θερμοκρασίας, είτε με μείωση της πίεσης. Η διαπίστωση αυτή είναι εμφανής από το Σχήμα 2-24[35].



Σχήμα 2- 24: Αύξηση της διαλυτότητας του  $CO_2$  στη μεθανόλη με αύξηση της πίεσης ή μείωση της θερμοκρασίας[35].

Άλλοι διαλύτες που χρησιμοποιούνται για την φυσική δέσμευση του  $CO_2$  είναι το ανθρακικό προπυλένιο ( $C_4H_6O_3$  – Fluor Process) και οι διμεθυλαιθέρες πολυαιθυλενογλυκόλης ( $CH_3(CH_2CH_2O)_nCH_3$  – Selexol Process). Σε αντίθεση με τους διαλύτες της χημικής απορρόφησης, οι διαλύτες αυτοί είναι χημικά αδρανείς και απαλλαγμένοι από τον σχηματισμό θερμοσταθερών αλάτων τα οποία επηρεάζουν τη διαδικασία της δέσμευσης[35].

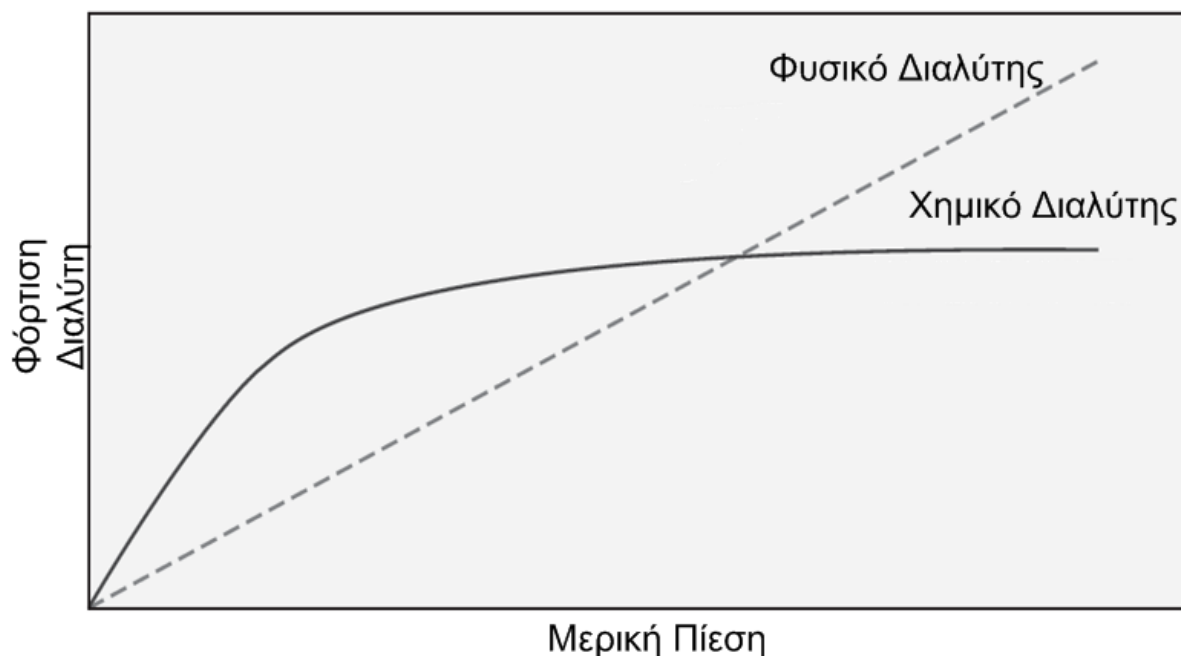
Συγκρίνοντας την φυσική με την χημική απορρόφηση αναφέρονται τα εξής:

- ✓ Οι φυσικοί διαλύτες απαιτούν λιγότερη ενέργεια αναγέννησης του διαλύματος σε σύγκριση με τους διαλύτες της χημικής απορρόφησης. Ωστόσο το πλεονέκτημα αυτό αντισταθμίζεται



από την διατήρηση της θερμοκρασίας σε πολύ χαμηλά επίπεδα για τους φυσικούς διαλύτες[35].

- ✓ Η φόρτιση του διαλύτη εξαρτάται από την μερική πίεση της διαλυμένης συνιστώσας. Η χημική απορρόφηση ευνοείται περισσότερο σε χαμηλές μερικές πιέσεις ενώ η φυσική ευνοείται σε υψηλές μερικές πιέσεις. Αυτό γίνεται κατανοητό από το παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2-25)[35]:

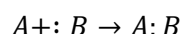


Σχήμα 2- 25: Φόρτιση διαλύτη συναρτήσει της μερικής πίεσης της διαλυμένης ουσίας στο αέριο ρεύμα[35].

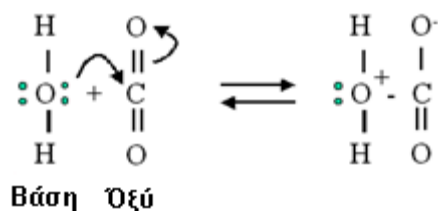
## 2.2.8 Χημική Απορρόφηση $CO_2$

### 2.2.8.1 Διοξείδιο του άνθρακα ως όξινο αέριο

Σύμφωνα με τον ορισμό κατά Lewis: "Οξύ είναι ουσία (μόριο ή ιόν), μπορεί να δεχθεί ζεύγος ηλεκτρονίων (δέκτης), και βάση ουσία (μόριο ή ιόν), που μπορεί να συνεισφέρει ζεύγος ηλεκτρονίων (δότης) προς σχηματισμό δεσμού". Έτσι ένα οξύ όταν αντιδρά με μία βάση σχηματίζεται ένα άλας με έναν δοτικό ομοιοπολικό δεσμό (η βάση συνεισφέρει το ζεύγος ηλεκτρονίων)[28].



Έτσι σύμφωνα με το ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 2-26) το  $CO_2$  είναι οξύ κατά Lewis διότι δέχεται ένα ζεύγος ηλεκτρονίων.

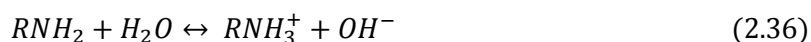


Σχήμα 2- 26: Οξύ κατά Lewis – δέχεται ένα ζεύγος ηλεκτρονίων

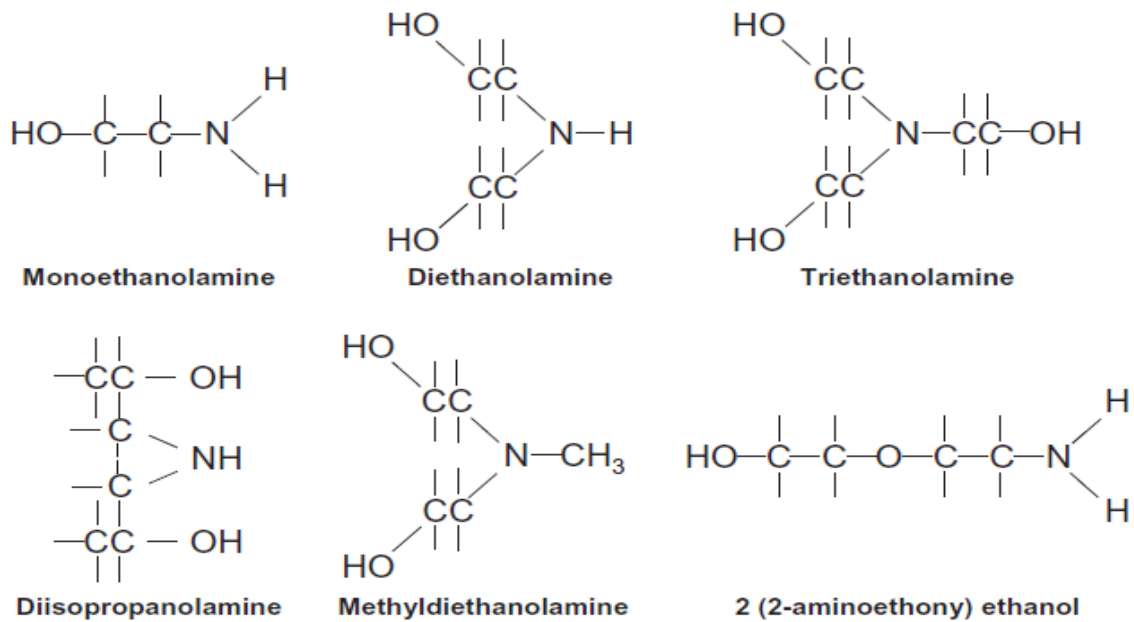
Επομένως για την χημική απορρόφηση του, πρέπει να χρησιμοποιηθούν ενώσεις τέτοιες, που θα δημιουργήσουν ένα βασικό περιβάλλον το οποίο θα είναι ικανό να εξουδετερώσει τα όξινα αέρια.

### 2.2.8.2 Χημική απορρόφηση με χρήση υδατικά διαλύματα αμινών

Οι αμίνες αποτελούν παράγωγα της αμμωνίας ( $NH_3$ ). Και για τον λόγο αυτό περιέχουν ένα άτομο αζώτου. Πιο συγκεκριμένα η βασικότητα των αμινών σχετίζεται με το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων στο άτομο του αζώτου[36]. Όταν η αμίνη διαλυθεί σε νερό, δημιουργείται η ακόλουθη αντίδραση[36]:



Η αμινομάδα είναι εκείνο το στοιχείο που θα προσδώσει την απαραίτητη βασικότητα στο διάλυμα έτσι ώστε να έχει την ικανότητα απορρόφησης όξινων αερίων. Ωστόσο οι υποψήφια αμίνες για την απορρόφηση του  $CO_2$  σε χρήση εκτός από την βασικότητα του διαλύματος εξυπηρετούν και ένα δεύτερο σκοπό ταυτόχρονα διότι περιέχουν τουλάχιστον μία ομάδα υδροξυλίου ( $OH$ ). Η ομάδα αυτή εξυπηρετεί στην μείωση της μερικής πίεσης των υδρατμών (και άρα τις απώλειες του διαλύτη)[20, 22]. Αυτό συμβαίνει διότι σύμφωνα με την εξίσωση 2.36 σχηματίζονται ανιόντα υδροξυλίου τα οποία δε συμμετέχουν στην αέρια φάση συντελώντας στη μείωσή της. Μία ταξινόμηση των αμινών γίνεται ανάλογα με το πόσα οργανικά υποκατάστατα έχουν συνδεθεί στο άτομο του αζώτου. Έτσι οι πρωτοταγείς αμίνες έχουν χημικό τύπο ( $R^1NH_2$ ), οι δευτεροταγείς ( $R^1R^2NH$ ) και οι τριτοταγείς αντίστοιχα ( $R^1R^2R^3N$ ) [36]. Έτσι, η μονοεθανολαμίνη (MEA) είναι πρωτοταγής αμίνη, η διεθανολαμίνη (DEA) είναι δευτεροταγής αμίνη ενώ η τριεθανολαμίνη (TEA) καθώς και η μεθυλδιεθανολαμίνη (MDEA) είναι τριτοταγείς αμίνες σύμφωνα με το ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 2-27)[27]



Σχήμα 2- 27: Τυπικές αμίνες[22].

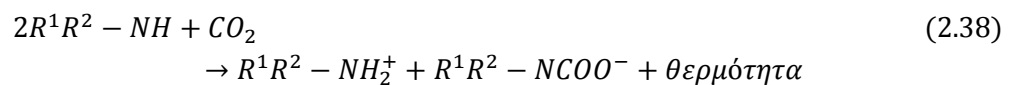
Στη συνέχεια θα δούμε τις εξισώσεις της απορρόφησης του  $CO_2$  από τις αμίνες για κάθε μία περίπτωση[35].

- Απορρόφηση  $CO_2$  με χρήση πρωτογενούς αμίνης.

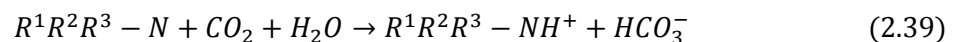


Το ποσό της θερμότητας αυτής ανέρχεται στα  $2 \frac{MJ}{KgCO_2}$ .

- Απορρόφηση  $CO_2$  με χρήση δευτερογενούς αμίνης.



- Απορρόφηση  $CO_2$  με χρήση τριτογενούς αμίνης (Base-Catalysed hydration του  $CO_2$ ).



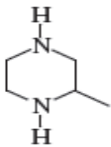
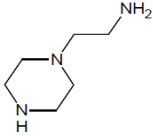
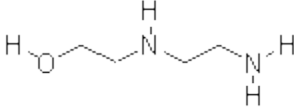
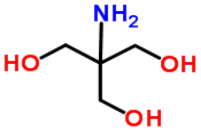
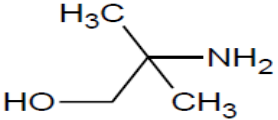
Το προϊόν ( $R - NHCOO^-$ ,  $R^1R^2 - NCOO^-$ ) που σχηματίζεται από τις εξισώσεις (2.37 & 2.38) ονομάζεται καρβαμίδιο. Η επιλογή της κατάλληλης αμίνης για την απορρόφηση του  $CO_2$  εξαρτάται από τα κριτήρια που προαναφέρθηκαν στην επιλογή του διαλύματος απορρόφησης. Έτσι, αν κριτήριό μας ήταν η ταχύτητα της αντίδρασης τότε θα επιλεγόταν κατά σειρά πρωτοταγής → δευτεροταγής → τριτοταγής αμίνη. Ωστόσο, αν το κριτήριο επιλογής μας ήταν η ενέργεια αναγέννησης του διαλύτη τότε η σειρά προτεραιότητας θα ήταν τριτοταγής → δευτεροταγής → πρωτοταγής[35].

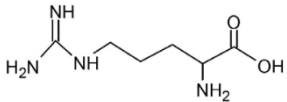
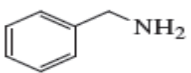
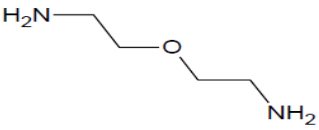
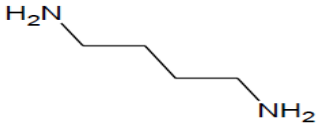
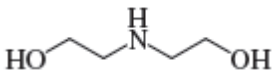
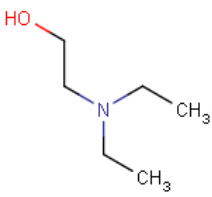
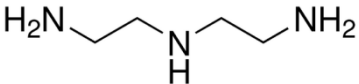
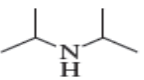

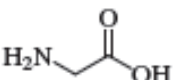

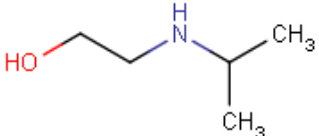
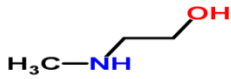

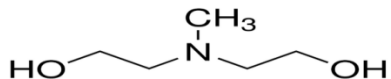
Συστατικά όπως το διοξείδιο του θείου ( $SO_2$ ), το διοξείδιο του αζώτου ( $NO_2$ ) και το οξυγόνο ( $O_2$ ) υποβαθμίζουν τα διαλύματα αμινών δημιουργώντας θερμοσταθερά αλατα. Για τον λόγο αυτό το διάλυμα μετά την αναγέννησή του, περνά από τον αναμορφωτή όπου το διάλυμα εξατμίζεται και

τα μη πτητικά συστατικά απομακρύνονται από το διάλυμα. Το φαινόμενο της υποβάθμισης των αμινών εμφανίζεται κυριότερα στις πρωτοταγείς αμίνες και λιγότερο στις δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες[19]. Επίσης τα διαλύματα αμινών υποβαθμίζονται από τον πολυμερισμό του καρβαμιδίου ο οποίος εμφανίζεται εν παρουσία  $CO_2$  και υψηλών θερμοκρασιών ενώ η ταχύτητα αντίδρασης επηρεάζεται από την μερική πίεση του  $CO_2$  και την θερμοκρασία. Επειδή οι τριτοταγείς αμίνες δεν σχηματίζουν καρβαμίδια, οι διαλύτες τριτοταγών αμινών δεν επηρεάζονται από αυτό το είδος υποβάθμισης. Σε θερμοκρασίες κάτω των  $100^{\circ}C$  το φαινόμενο αυτό θεωρείται αμελητέο και άρα εμφανίζεται κυρίως στην κορυφή του πύργου αναγέννησης και στον αναβραστήρα όπου η ποσότητα  $CO_2$  και η θερμοκρασία είναι υψηλές[26]. Ένα άλλο μειονέκτημα των αμινών είναι υψηλή πρόσδοση θερμότητας για την αναγέννηση του διαλύματος η οποία προέρχεται από τα υψηλά ποσά έκλυσης θερμότητας κατά την απορρόφηση του  $CO_2$ . Τέλος, ας αναφερθεί ότι τα υδατικά διαλύματα αμινών είναι διαβρωτικά. Οι υπάρχουσες εγκαταστάσεις καθαρισμού αερίου με υδατικά διαλύματα αμινών χρησιμοποιούν αναστολέα διάβρωσης (corrosion inhibitor) [32].

Στον πίνακα 2-5 παρουσιάζεται μία ανασκόπηση των αμινών οι οποίες μελετούνται για τη δέσμευση του  $CO_2$  καθώς επίσης και η αντίστοιχη βιβλιογραφία. Ας ληφθεί υπόψη ότι στον ίδιο πίνακα συμπεριλαμβάνονται και αμινοξέα τα οποία έχουν στο μόριο τους μία τουλάχιστον αμινομάδα, επομένως δεν αναπτύσσεται ξεχωριστή παράγραφος για την χημική απορρόφηση με χρήση αμινοξέων.

Πίνακας 2- 5: Αμίνες οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί σε πειραματική έρευνα για την απορρόφηση  $CO_2$  [37-43].

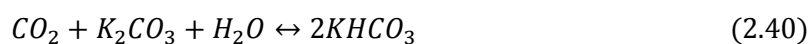
Αμίνες	Μοριακή Δομή	Μοριακός τύπος	Βιβλιογραφία- Πειραματική Έρευνα
2-MPZ		$C_5H_{12}N_2$	[44]
ΑΕΡ		$C_6H_{16}N_3$	[45]
ΑΕΕΑ		$C_4H_{12}N_2O$	[46-48]
ΑΗΡD		$C_4H_{11}NO_3$	[49]
AMP		$C_4H_{11}NO$	[49-54]

Arginine		$C_6H_{14}N_4O_2$	[42]
BA		$C_7H_9N$	[55]
BAE		$C_4H_{12}N_2O$	[45]
DAB		$C_4H_{12}N_2$	[45]
DEA		$C_4H_{11}NO_2$	[49, 51, 56-60]
DEEA		$C_6H_{15}NO$	[46]
DETA		$C_4H_{13}N_3$	[49, 61, 62]
DIPA		$C_6H_{15}N$	[63]
EMEA		$C_4H_{11}NO$	[64]
Glycine		$C_2H_5NO_2$	[65]
HMDA		$C_6H_{16}N_2$	[45, 46, 66]
IPAE		$C_5H_{13}NO$	[57]
MAE		$C_3H_9NO$	[49]
MAPA		$C_4H_{12}N_2$	[61, 67, 68]
MDEA		$C_5H_{13}NO_2$	[49, 51, 57, 59, 69-71]

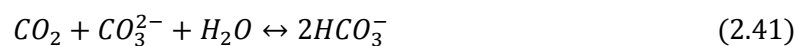
MEA		$C_2H_7NO$	[49, 52, 53, 57, 67, 68, 70, 72-74]
MG		$C_7H_{17}NO_5$	[49]
ML		$C_4H_9NO$	[49]
MMEA		$C_3H_9NO$	[49]
Proline(L)		$C_5H_9NO_2$	[65, 75]
PY		$C_4H_9N$	[49]
PZ		$C_4H_{10}N_2$	[44-47, 49, 50, 57, 69, 70, 76-80]
PZEA		$C_6H_{15}N_3$	[43]
Sarcosine		$C_3H_7NO_2$	[65]
TEPA		$C_8H_{23}N_5$	[61]
TETA(ή TETRA)		$C_6H_{18}N_4$	[49, 61]

### 2.2.8.3 Χημική απορρόφηση με χρήση ανθρακικών αλκαλίων

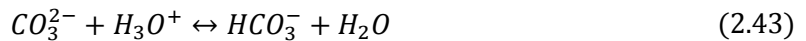
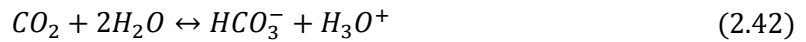
Η ολική αντίδραση του ανθρακικού καλίου ( $K_2CO_3$ ) με το  $CO_2$  είναι η ακόλουθη[26]:



Αρχικά, διαλύοντας το  $K_2CO_3$  παρατηρούμε ότι το μέταλλο K υπάρχει μόνο στην ιοντική μορφή του  $K^+$ . Επομένως η ολική αντίδραση του  $K_2CO_3$  με το  $CO_2$  μπορεί να γραφτεί ως[26]:



Η παραπάνω αντίδραση αναλύεται στα 2 παρακάτω βήματα:



Οι 2 αυτές αντιδράσεις συνδέονται με την παρακάτω αντίδραση:



Οι παραπάνω αντιδράσεις περιγράφουν την δέσμευση  $CO_2$  από υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου, ωστόσο δεν περιλαμβάνονται όλα τα ενδιάμεσα βήματα και προϊόντα που σχηματίζονται. Το ενδιάμεσο προϊόν που ευθύνεται για την βασικότητα του διαλύματος είναι η καυστική ποτάσσα και το pH του διαλύματος κυμαίνεται μεταξύ 9-11. Αυτό το διάλυμα λοιπόν όντας βασικό είναι έτοιμο να απορροφήσει όξινα αέρια όπως το  $CO_2$  [22]. Οι αντιδράσεις (2.42 & 2.43) έχουν το πλεονέκτημα της μικρότερης θερμότητας απορρόφησης ( $0.9-1.6 \frac{MJ}{KgCO_2}$  σε σύγκριση με την  $2 \frac{MJ}{KgCO_2}$  σε MEA) [35] το οποίο συνεπάγεται και μικρότερη πρόσδοση θερμότητας αναγέννησης. Επίσης, η διάβρωση λόγω των υδατικών διαλυμάτων  $K_2CO_3$  σε σύγκριση με τα υδατικά διαλύματα αμινών είναι πολύ μικρότερη και τα διαλύματα  $K_2CO_3$  δεν παρουσιάζουν προβλήματα υποβάθμισης [32]. Το μειονέκτημα του  $K_2CO_3$  είναι η χαμηλότερη ταχύτητα αντίδρασης σε σύγκριση με τα υδατικά διαλύματα αμινών[35].

Όμοια, η συνολική αντίδραση για την περίπτωση διαλύτη με ανθρακικό νάτριο ( $Na_2CO_3$ ) είναι η (2.41) και το  $Na$  υπάρχει στην ιοντική του μορφή ( $Na^+$ ).

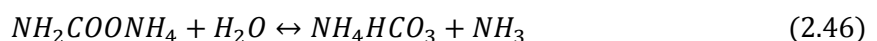
#### 2.2.8.4 Χημική απορρόφηση με χρήση αμμωνίας

Η αντίδραση της αμμωνίας και των παραγώγων της έχει το πλεονέκτημα της χαμηλής θερμότητας αντίδρασης με το  $CO_2$ , μειώνοντας σημαντικά τις ενεργειακές καταναλώσεις αναγέννησης του διαλύτη και οδηγώντας έτσι σε σημαντική μείωση κόστους σε σύγκριση με διαλύτη αμινών[35]. Παράλληλα ο διαλύτης είναι οικονομικός, εμπορικά διαθέσιμος, λιγότερο διαβρωτικός σε σύγκριση με διαλύτη MEA και επηρεάζεται σε μικρότερο βαθμό από φαινόμενα χημικής υποβάθμισης σε σύγκριση με τους διαλύτες αμινών[19].

Σύμφωνα με τους Zhao et al. [81], οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε διαλύτη αμμωνίας είναι οι:



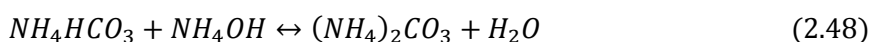
Υδρόλυση του  $NH_2COONH_4$ :



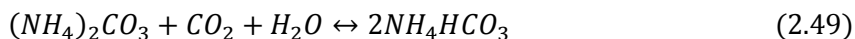
Υδρόλυση της  $NH_3$ :



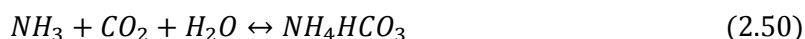
Τα προϊόντα των 2 προηγούμενων αντιδράσεων αντιδρούν σύμφωνα με την αντίδραση:



Το σχηματιζόμενο ανθρακικό αμμώνιο, αντιδρά με  $CO_2$  και  $H_2O$  σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση.



Συνοψίζοντας, η συνολική αντίδραση της αμμωνίας με το  $CO_2$  θα μπορούσε να περιγραφεί ως:



Με την χρήση διαλυτών αμμωνίας και παραγώγων της, είναι δυνατός ο ταυτόχρονος καθαρισμός αερίου από  $CO_2$ ,  $SO_2$  και  $NO_2$ [35].

#### **2.2.8.5 Χημική απορρόφηση με χρήση μίξεων ανθρακικών αλκαλίων και αμινών.**

Έχει πραγματοποιηθεί ήδη έρευνα σε υδατικά διαλύματα τα οποία περιέχουν παραπάνω από ένα συστατικά ώστε να είναι δυνατή η εκμετάλλευση των πλεονεκτημάτων τους. Ο συνδυασμός  $K_2CO_3$  μαζί με μία αμίνη προσφέρει την χαμηλή θερμοότητα απορρόφησης μαζί με υψηλές ταχύτητες αντίδρασης[78]. Αντίστοιχα, έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα με μίξη αμινών[32].

Στον πίνακα 2-6 παρουσιάζονται συστάσεις διαλυτών από την επιστημονική βιβλιογραφία. Στον Πίνακα 2-7 παρουσιάζονται συνοπτικά κάποια αποτελέσματα από την έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί πάνω σε υδατικά διαλύματα “δημοφιλών” αμινών,  $K_2CO_3$  καθώς και αναμίξεις τους.



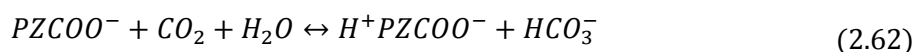
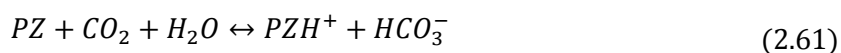
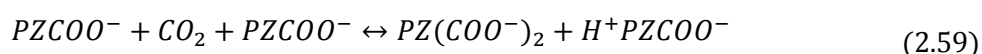
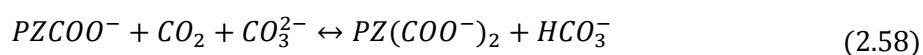
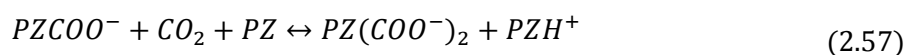
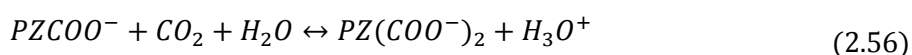
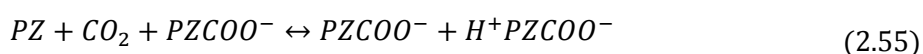
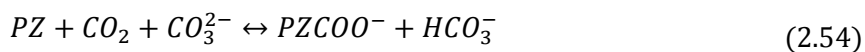
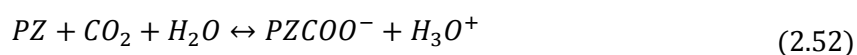
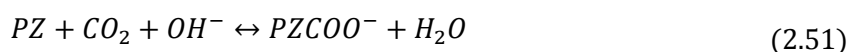
Πίνακας 2- 6: Συστάσεις διαλυτών για δέσμευση  $CO_2$  από επιστημονική βιβλιογραφία.

Υδατικό Διάλυμα	Σύσταση (wt%) 1 <sup>ου</sup> συστατικού	Συγκέντρωση (M) 1 <sup>ου</sup> συστατικού	Σύσταση (wt%) 2 <sup>ου</sup> συστατικού	Συγκέντρωση (M) 2 <sup>ου</sup> συστατικού
$K_2CO_3$	5-40[82] 20-40[83] 30[84] 5-50[85] 15,20,30[86] 5-50[85]	-	-	-
$K_2CO_3 + PEG$	5-10[87]	-	15-30[87]	-
$K_2CO_3 + Arginine$	35[42]	-	1-7[42]	-
$K_2CO_3 + Boric Acid$	30[88] 30[89]	-	3[88] 0,3,5[89]	-
$K_2CO_3 + Glycine$	30[65]	-	-	1-2[65]
$K_2CO_3 + Sarcosine$	30[65]	-	-	1-2[65]
$K_2CO_3 + Proline$	30[65]	-	-	1-2[65]
$K_2CO_3 + PZ$	20[77] 15,20[44]	5,6[80] 1[70] 1[49]	7.5,10[44] 7.5,15,30[70]	0.6[77] 2.5,1.2[80] 1[49]
$K_2CO_3 + 2 - MPZ$	15,20[44]	-	7.5,10[44]	-
$K_2CO_3 + MDEA$	30[71]	-	1,2,3[71]	-
$K_2CO_3 + DEA$	25[56] 27[60]	0.2-1.95[63]	4[60]	0.25[56] 0.16-0.52[63]
$K_2CO_3 + DIPA$	-	0.2-1.95[63]	-	0.16-0.52[63]
$K_2CO_3 + MEA$	30[73]	1[49]	5,10[73]	1[49]
$K_2CO_3 + MAE$	-	1[49]	-	1[49]
$K_2CO_3 + DETA$	-	1[49]	-	1[49]
$K_2CO_3 + PY$	-	1[49]	-	1[49]
$K_2CO_3 + ML$	-	1[49]	-	1[49]
$K_2CO_3 + MG$	-	1[49]	-	1[49]

Πίνακας 2- 7: Πειραματική έρευνα και αποτελέσματα με μίξη αμινών και  $K_2CO_3$ .

Υδατικό Διάλυμα	Πειραματική μέθοδος	Βιβλιογραφία	Αποτελέσματα
$K_2CO_3 + 2 - MPZ/PZ$	Αντιδραστήρας αναδευόμενης δεξαμενής	[44]	Η απορροφητική ικανότητα (loading capacity) διαλύματος $K_2CO_3$ 15%/2-MPZ ή PZ 10% είναι υψηλότερη από διάλυμα 30% MEA ή 30% AMP για τη συγκεκριμένη μερική πίεση του $CO_2$
$K_2CO_3 + MEA$	Στήλη υγρών τοιχωμάτων	[73]	Η προσθήκη 5wt% και 10wt% MEA σε υδατικό διάλυμα 30wt% $K_2CO_3$ στους 63 °C αυξάνει την ταχύτητα απορρόφησης κατά 16 και 45 φορές αντίστοιχα. Η καταλυτική δραστηριότητα της MEA είναι μεγαλύτερη από την προσθήκη δευτεροταγών ή τριτοταγών αμινών.
$K_2CO_3 + PZ$	Αντιδραστήρας αναδευόμενης δεξαμενής	[90]	Η ταχύτητα της απορρόφησης $CO_2$ είναι συγκρίσιμη με αυτή του υδατικού διαλύματος 30wt% MEA με παράλληλη μείωση της θερμότητας αναγέννησης που συνεπάγεται την μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης κατά 29-33%
$MDEA + DEA$	Στήλη υγρών τοιχωμάτων	[91]	Η προσθήκη μικρών ποσοτήτων DEA σε υδατικά διαλύματα MDEA αυξάνει σημαντικά την ταχύτητα απορρόφησης $CO_2$ .
$MDEA + DEA + AMP$	Αντιδραστήρας αναδευόμενης δεξαμενής	[51]	Σε όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν, η διαλυτότητα του $CO_2$ μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ αυξάνεται με αύξηση της μερικής πίεσης του $CO_2$ .
$PZ$	Στήλη υγρών τοιχωμάτων	[76]	Προτείνεται η χρήση υδατικού διαλύματος 8M PZ για την απορρόφηση του $CO_2$ .

Σύμφωνα με τον Cullinane[78] το υδατικό διάλυμα  $K_2CO_3$  και πιπεραζίνης (PZ) έχει πολλά πλεονεκτήματα συγκριτικά με τα διαλύματα των πιο “παραδοσιακών” αμινών (π.χ. MEA, DEA). Η πιπεραζίνη κατατάσσεται στην κατηγορία των διαμινών, που σημαίνει πως στο μόριό της υπάρχουν 2 αμινομάδες. Με λίγα λόγια ο διαλύτης έχει την ικανότητα αντίδρασης διπλάσιων  $\frac{molCO_2}{molαμίνης}$ . Το γεγονός αυτό συνεισφέρει επίσης στη μεγάλη ταχύτητα αντίδρασης Παράλληλα, η προσθήκη του ανθρακικού καλλίου, το οποίο είναι πολύ ευδιάλυτο στο νερό, προσδίδει ακόμα μεγαλύτερες ικανότητες δέσμησης στο διάλυμα. Τα αποτελέσματά του δείχνουν ότι ρυθμίζοντας τις αναλογίες ανθρακικού καλλίου/πιπεραζίνης, ρυθμίζεται και η εκλυόμενη θερμότητα απορρόφησης. Επίσης αναφέρεται ότι ο ρυθμός απορρόφησης είναι 1.5-4 φορές μεγαλύτερος από υδατικό διάλυμα 5M MEA. Ωστόσο ένας υψηλός ρυθμός απορρόφησης συνεπάγεται και υψηλή έκλυση θερμότητας απορρόφησης. Ο μηχανισμός αντίδρασης του συστήματος  $CO_2$  και  $K_2CO_3$ /PZ, περιγράφεται από τις παρακάτω αντιδράσεις[34].



### 2.2.8.6 Χημική απορρόφηση με χρήση ιοντικών υγρών

Τα ιοντικά υγρά (Ionic liquids) αποτελούν διαλύτες οι οποίοι προσελκύουν το ενδιαφέρον των ερευνητών εξαιτίας των πολλών θετικών ιδιοτήτων τους όπως η πολύ χαμηλή τάση ατμών, η μη ευφλεκτότητα τους και σε πολλές περιπτώσεις η χαμηλή τοξικότητά τους. Πρόκειται για οργανικά άλατα τα οποία έχουν σημείο τήξης μικρότερο από 373K. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των διαλυτών αυτών είναι ρυθμιζόμενες εφόσον υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός συνδυασμός ανιόντων και κατιόντων που χρησιμοποιούνται για την σύνθεσή τους. Η έρευνα προς αυτή την κατεύθυνση βασίζεται στην επιθυμία εύρεσης διαλυτών ικανών να δεσμεύουν μεγάλες ποσότητες  $CO_2$ , όπως συμβαίνει με τους διαλύτες αμινών, και παράλληλα να εξασφαλίσουν την χαμηλή ενέργεια αναγέννησής τους. Για το λόγο αυτό τα ιοντικά υγρά μπορεί να υποκαταστήσουν τους διαλύτες αμινών στο μέλλον[92]. Κύρια μειονεκτήματά τους είναι η υψηλή συνεκτικότητά τους, το υψηλό κόστος τους και η χημική αστάθειά τους με υδρατμούς και διάφορες προσμίξεις των καυσαερίων[32].

## 2.3 Εισαγωγή στη χημική κινητική

Στο προηγούμενο κεφάλαιο συζητήθηκαν οι χημικές εξισώσεις που διέπουν την απορρόφηση  $CO_2$ , ωστόσο ακόμα δεν έχει γίνει λόγος για την ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων. Στο κεφάλαιο αυτό διερευνούνται οι βασικές έννοιες της χημικής κινητικής καθώς και η εξατομίκευση της παραπάνω θεωρίας για την απορρόφηση του  $CO_2$  από υδατικά διαλύματα ανθρακικού καλλίου (ενισχυμένα με αμίνες).

Η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από μεγέθη τα οποία είναι υπό τον έλεγχό μας και αυτά είναι η πίεση, η θερμοκρασία, η παρουσία καταλυτών και η σύνθεση του μείγματος απορρόφησης. Επομένως, υπάρχουν τέτοιες συνθήκες οι οποίες μεγιστοποιούν την ταχύτητα της αντίδρασης και οι οποίες πρέπει να παραμένουν σταθερές κατά την εκτέλεση ενός τέτοιου πειράματος. Η μελέτη της ταχύτητας της αντίδρασης οδηγεί στην κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης και την ανάλυσή του σε μία αλληλουχία απλών βημάτων[93].

### 2.3.1 Ταχύτητα αντίδρασης

Για την εύρεση της ταχύτητας της αντίδρασης, απαραίτητη είναι η γνώση της στοιχειομετρίας της αντίδρασης[93]. Η ταχύτητα της αντίδρασης ορίζεται ως η αλλαγή του αριθμού των μορίων κάποιου αντιδρώντος ή προϊόντος συναρτήσει του χρόνου, δηλαδή[94]:

$$r = -\frac{dn_R}{dt} = \frac{dn_P}{dt} \quad (2.63)$$

Όπου  $dn_R$  και  $dn_P$  είναι αντίστοιχα η αλλαγή στον αριθμό των μορίων ενός αντιδρώντος ή ενός προϊόντος αντίστοιχα, για κάποιο μικρό χρονικό διάστημα  $dt$ .

Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι πάντοτε θετικός αριθμός και επειδή το αντιδρών καταναλώνεται, η προσθήκη αρνητικού προσήμου είναι απαραίτητη στην παραπάνω σχέση για την ικανοποίηση της συνθήκης. Απαραίτητος είναι και ο ορισμός του όγκου του αντιδρώντος

συστήματος[94]. Έτσι, η ταχύτητα της αντίδρασης εκφράζεται και ανά μονάδα όγκου. Αν ο όγκος του συστήματος είναι  $V_t$  τότε:

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn_R}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_P}{dt} \quad (2.64)$$

Για την περίπτωση που ο όγκος είναι σταθερός, τότε η παραπάνω εξίσωση μετατρέπεται σε:

$$r = -\frac{d[\text{Αντιδρών}]}{dt} = \frac{d[\text{Προϊόν}]}{dt} \quad (2.65)$$

Όπου  $[\text{Αντιδρών}]$  και  $[\text{Προϊόν}]$  είναι αντίστοιχα οι γραμμομοριακές συγκεντρώσεις του αντιδρώντος και του προϊόντος.

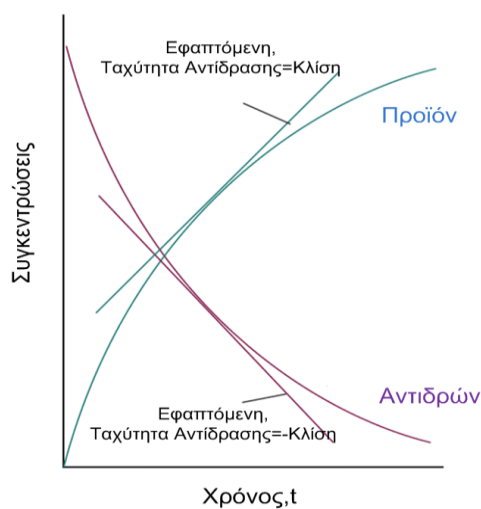
Υπο σταθερό όγκο, η ταχύτητα της αντίδρασης  $A + B \rightarrow C + D$  είναι:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} \quad (2.66)$$

Ωστόσο αν οι στοιχειομετρικοί συντελεστές δεν είναι ίσοι με την μονάδα, πχ  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  τότε:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (2.67)$$

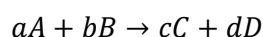
Για οποιαδήποτε στιγμή, η ταχύτητα της αντίδρασης ισούται με την χρονική παράγωγο της συγκέντρωσης κάποιου αντιδρώντος ή προϊόντος. Όπως φαίνεται και από το παρακάτω σχήμα(Σχήμα 2-28), η ταχύτητα της αντίδρασης δεν είναι σταθερή διότι η κλίση της καμπύλης σε κάθε σημείο αλλάζει[94].



Σχήμα 2- 28: Καμπύλη συγκεντρώσεων αντιδρώντων και προϊόντων-Ταχύτητα αντίδρασης[93].

### 2.3.2 Κινητική σταθερά – Ταχύτητα αντίδρασης

Για την γενική αντίδραση,



Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι:

$$r = k[A]^a[B]^b \quad (2.68)$$

Η σταθερά  $k$  ονομάζεται κινητική σταθερά της αντίδρασης ενώ η παραπάνω σχέση είναι ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης[94]. Η κινητική σταθερά εξαρτάται από την θερμοκρασία και είναι ανεξάρτητη των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων. Στην εξίσωση (2.68), η ταχύτητα της αντίδρασης εκφράζει την στοιχειομετρία της αντίδρασης. Φυσικά, η αντίστοιχία αυτή είναι είτε από σύμπτωση ή υποδεικνύει τον μηχανισμό της αντίδρασης. Γενικώς ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι οποιαδήποτε εξίσωση της μορφής[93].

$$r = f([A], [B], \dots) \quad (2.69)$$

Για ομογενή συστήματα αερίων ο νόμος ταχύτητας γράφεται και υπό την παρακάτω μορφή:

$$r = f(p_A, p_B, \dots) \quad (2.70)$$

Όπου  $p_A, p_B$  είναι αντίστοιχα οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων αερίων A και B.

Επομένως η εύρεση του νόμου ταχύτητας δεν προκύπτει άμεσα από την εξίσωση αντίδρασης αλλά είναι μία πειραματική διαδικασία. Η επίγνωση του νόμου ταχύτητας μιας αντίδρασης είναι πολύ σημαντική διότι μέσα από αυτόν μπορεί να προβλεφθεί η ταχύτητα της αντίδρασης για δεδομένες συγκεντρώσεις αντιδρώντων και δεδομένη κινητική σταθερά, οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων μετά από κάποιο χρονικό διάστημα και τέλος αποτελεί οδηγό για τον μηχανισμό της αντίδρασης[93].

### 2.3.3 Τάξη αντίδρασης

Η τάξη της αντίδρασης ως προς ένα αντιδρών A είναι ίση με τον εκθέτη στον οποίο υψώνεται η συγκέντρωση του αντιδρώντος [A] στον νόμο της ταχύτητας, ενώ η συνολική τάξη της αντίδρασης ισούται με το άθροισμα των εκθετών των αντιδρώντων που εμπλέκονται στον νόμο της ταχύτητας. Έτσι λοιπόν αν για την αντίδραση  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  ο νόμος της ταχύτητας είναι  $r = k[A]^a[B]^b$  τότε η αντίδραση είναι  $a$  τάξης ως προς A,  $b$  τάξης ως προς B και συνολικής τάξης  $a + b$ [94]. Υπάρχουν και αντιδράσεις των οποίων η ταχύτητα δεν εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Σε αυτή την περίπτωση μιλάμε για αντιδράσεις μηδενικής τάξης που υπακούν στον νόμο ταχύτητας:  $r = k$ [93].

### 2.3.4 Προσδιορισμός του νόμου ταχύτητας

Για τον προσδιορισμό του νόμου ταχύτητας πολλές φορές χρησιμοποιείται η μέθοδος της απομόνωσης. Σύμφωνα με αυτή την μέθοδο, ένα από τα αντιδρώντα βρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή του με την πάροδο του χρόνου να θεωρείται σταθερή και έτσι δεν επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης[94]. Για παράδειγμα, αν ο νόμος ταχύτητας είναι της μορφής  $r = k[A][B]$  και το αντιδρών B βρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια ( $B = [B]_0$ ), τότε ο νόμος της ταχύτητας μπορεί να γραφτεί ως:

$$r = k'[A] \text{ όπου } k' = k[B]_0 \quad (2.71)$$

Έτσι από την διαδικασία ο παραπάνω 2<sup>ης</sup> τάξης νόμος, συγχωνεύθηκε σε νόμο 1<sup>ης</sup> τάξης. Για τον λόγο αυτό η αντίδραση αυτή ονομάζεται ψευδο-πρώτης τάξης[93].

### 2.3.5 Ολοκληρωμένοι νόμοι ταχύτητας

Οι νόμοι ταχύτητας είναι διαφορικές εξισώσεις οι οποίες χρήζουν ολοκλήρωσης με σκοπό την εύρεση της αναλυτικής λύσης τους. Έτσι, αν ο νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης  $A \rightarrow P$  είναι:

$$r = k[A] \Leftrightarrow \frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (2.72)$$

τότε με ολοκλήρωση της διαφορικής (2.72) εξίσωσης παίρνουμε την αναλυτική λύση:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (2.73)$$

Παρατηρούμε ότι υπάρχει εκθετική μείωση της συγκέντρωσης του A συναρτήσει του χρόνου. Στο σημείο αυτό ορίζεται και ο χρόνος ημίσειας ζωής ( $t_{1/2}$ ), ως ο χρόνος μέχρι η συγκέντρωση ενός αντιδρώντος να μειωθεί στο μισό της. Άρα επιλύοντας την αναλυτική λύση ως προς t για  $[A] = \frac{[A]_0}{2}$  προκύπτει  $t = \frac{\ln 2}{k}$ [93].

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2-7), παρατίθενται επιπλέον περιπτώσεις των νόμων ταχύτητας καθώς επίσης και αναλυτικές λύσεις τους μαζί με τους χρόνους ημίσειας (για τις περιπτώσεις με 1 αντιδρών)[93].

Πίνακας 2- 8: Νόμοι ταχύτητας και χρόνοι ημιζωής για διάφορες τάξεις και είδη αντιδράσεων[93].

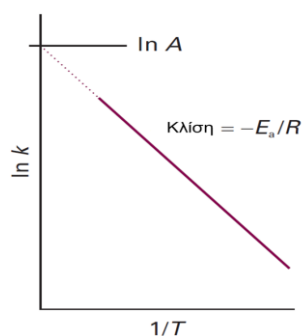
Τάξη	Αντίδραση	Νόμος ταχύτητας*	$t_{1/2}$
0	$A \rightarrow P$	$v = k$ $kt = x$ for $0 \leq x \leq [A]_0$	$[A]_0/2k$
1	$A \rightarrow P$	$v = k[A]$ $kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x}$	$(\ln 2)/k$
2	$A \rightarrow P$	$v = k[A]^2$ $kt = \frac{x}{[A]_0([A]_0 - x)}$	$1/k[A]_0$
	$A + B \rightarrow P$	$v = k[A][B]$ $kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
	$A + 2B \rightarrow P$	$v = k[A][B]$ $kt = \frac{1}{[B]_0 - 2[A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
	$A \rightarrow P$ Με αυτοκατάλυση	$v = k[A][P]$ $kt = \frac{1}{[A]_0 + [P]_0} \ln \frac{[A]_0([P]_0 + x)}{([A]_0 - x)[P]_0}$	
3	$A + 2B \rightarrow P$	$v = k[A][B]^2$ $kt = \frac{2x}{(2[A]_0 - [B]_0)([B]_0 - 2x)[B]_0} + \frac{1}{(2[A]_0 - [B]_0)^2} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
$n \geq 2$	$A \rightarrow P$	$v = k[A]^n$ $kt = \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{([A]_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right\}$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$

\*  $x = [P]$  and  $v = dx/dt$ .

### 2.3.6 Ταχύτητα αντίδρασης συναρτήσει θερμοκρασίας- Εξίσωση Arrhenius

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η κινητική σταθερά  $k$  μιας αντίδρασης εξαρτάται από την θερμοκρασία της αντίδρασης. Πειραματικά, έχει βρεθεί ότι για πολλές αντιδράσεις, μία γραφική απεικόνιση του  $\ln k \left(\frac{1}{T}\right)$  έχει ως αποτέλεσμα μία ευθεία γραμμή αρνητικής κλίσης που υπακούει στην εξίσωση[93]:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \Leftrightarrow k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.74)$$



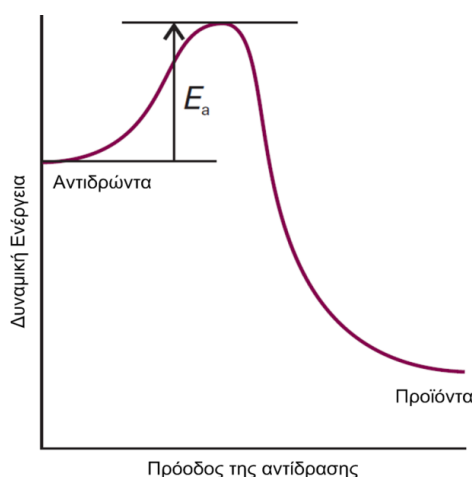
Σχήμα 2- 29: Εξίσωση Arrhenius[93].



Η εξίσωση (2.62) ονομάζεται εξίσωση Arrhenius. Η παράμετρος  $A$  ονομάζεται “προεκθετικός” παράγοντας, ενώ η παράμετρος  $E_a$  ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης.

Στη συνέχεια ακολουθεί η ερμηνεία των όρων της εξίσωσης Arrhenius[93]:

- ✓ Κατά την αντίδραση ενός μορίου  $A$  και ενός μορίου  $B$ , τα μόρια έρχονται σε επαφή, παραμορφώνονται και ανταλλάσσουν άτομα. Οι μοριακές αποστάσεις μικραίνουν και οι γωνίες των δεσμών αλλάζουν. Όλα αυτά είναι απαραίτητα γεγονότα για την πραγματοποίηση της αντίδρασης και την παραγωγή των προϊόντων. Η δυναμική ενέργεια κατά το χρονικό διάστημα αυτό αυξάνει και φτάνει κάποιο μέγιστο. Εκεί έχουμε την δημιουργία του ενεργοποιημένου συμπλόκου. Πρόκειται για το αποκορύφωμα της αντίδρασης το οποία αντιστοιχεί σε ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$ . Τη στιγμή αυτή, κάποια μόρια οδηγούνται προς τον σχηματισμό προϊόντων και κάποια επιστρέφουν στην αρχική κατάσταση χωρίς να έχουν αντιδράσει. Επομένως για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση μεταξύ των μορίων  $A$  και  $B$ , η κινητική ενέργειά τους πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση με ενέργεια ενεργοποίησης η οποία θα οδηγήσει την δημιουργία του ενεργοποιημένου συμπλόκου. Ο όρος  $e^{-\frac{E_a}{RT}}$  εκφράζει το ποσοστό των αντιδράσεων τα οποία ικανοποιούν τις προϋποθέσεις της κινητικής ενέργειας για τον σχηματισμό προϊόντων. Για την περαιτέρω κατανόηση του φαινομένου παρατίθεται το ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 2-30)[93]:



Σχήμα 2- 30: Ενέργεια ενεργοποίησης[93].

- ✓ Ο “προεκθετικός” παράγοντας μας δίνει πάλι ένα μέτρο των μοριακών συγκρούσεων, ανεξάρτητα από την κινητική ενέργεια των αντιδρώντων[93].

### 2.3.7 Σύνθετες αντιδράσεις

Πολλές από τις αντιδράσεις φαίνονται μονοβηματικές αλλά στην πραγματικότητα πραγματοποιούνται σε πολλά διαφορετικά στάδια με την παραγωγή ενδιάμεσων προϊόντων. Μία αντίδραση η οποία αποτελείται από πολλά βήματα θα οδηγήσει και σε μεγάλη πολυπλοκότητα των εξισώσεων.

### 2.3.7.1 Οιονεί σταθερή κατάσταση

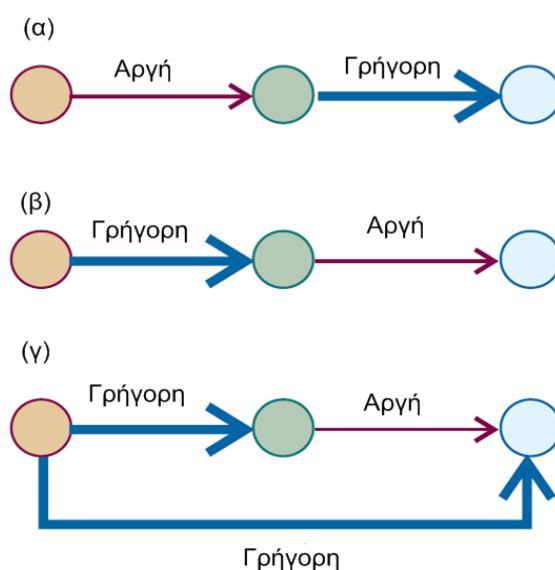
Για την απλοποίηση των εξισώσεων χρησιμοποιείται η παραδοχή της οιονεί σταθερής κατάστασης (Quasi Steady State) ότι οι συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων προϊόντων έχουν σταθερή τιμή κατά την διάρκεια της αντίδρασης δηλαδή:

$$\frac{d[\text{Intermediate}]}{dt} = 0 \quad (2.75)$$

Με την παραδοχή αυτή προκύπτουν απλούστερες εξισώσεις για την ταχύτητα της αντίδρασης και τη συγκέντρωση των ενδιάμεσων προϊόντων[94].

### 2.3.7.2 Καθοριστικό στάδιο του μηχανισμού αντίδρασης

Έστω ότι μία αντίδραση πραγματοποιείται στα 2 παρακάτω βήματα όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2-31).



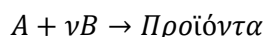
Σχήμα 2- 31: Κατανόηση του καθοριστικού βήματος του μηχανισμού αντίδρασης[93].

Η αντίδραση με την πιο μικρή κινητική σταθερά (δηλαδή η πιο αργή αντίδραση-slow) είναι και το βήμα εκείνο που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης (rate limiting step), επομένως η γρήγορη αντίδραση αγνοείται και η ταχύτητα της αντίδρασης ισούται με την ταχύτητα του “αργού” βήματος. Φυσικά το καθοριστικό βήμα της αντίδρασης δεν είναι πάντοτε το πιο αργό. Πρέπει παράλληλα να αποτελεί και το μοναδικό μονοπάτι προς τον σχηματισμό προϊόντων. Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα στην περίπτωση c, τα προϊόντα μπορούν να σχηματιστούν με 2 διαφορετικούς τρόπους[93].

### 2.3.8 Η θεωρία των 2 αντιστάσεων συνοδευόμενη από μία χημική αντίδραση

Σύμφωνα με τους Kucka et al. [74] όταν η απορρόφηση συνοδεύεται από αντίδραση πρώτης τάξης (έστω και αν πρόκειται για ψευδο-πρώτης τάξης), η αντίδραση ελέγχεται εξ'ολοκλήρου από την χημική αντίδραση και όχι από την μεταφορά μάζας. Αυτό έχει ως πλεονέκτημα τον καθορισμό

της κινητικής σταθεράς της αντίδρασης χωρίς σφάλματα τα οποία οφείλονται σε όρους της μεταφοράς μάζας. Επιστρέφοντας ξανά στη θεωρία των 2 αντιστάσεων για την μεταφορά μάζας, αναλύεται η περίπτωση όπου η μεταφορά μάζας συνοδεύεται από μία χημική αντίδραση. Έστω η αντίδραση



και έστω ένα ορθογωνικό υγρό στοιχείο πάχους  $\Delta z$ .

Εφαρμόζοντας ένα ισολογισμό μάζας στο ορθογωνικό στοιχείο για ένα αντιδρών συστατικό A προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$N_A|_z - N_A|_{z+\Delta z} = \Delta z r_A \quad (2.76)$$

Ο πρώτος όρος υποδηλώνει τον ρυθμό εισόδου της ουσίας A, ο δεύτερος όρος τον ρυθμό εξόδου της ουσίας A και το δεξί μέλος υποδηλώνει τον ρυθμό εξάντλησης της ουσίας A λόγω της χημικής αντίδρασης. Η θεωρία των 2 αντιστάσεων είναι μία θεωρία μόνιμης κατάστασης. Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει καμία συσσώρευση της ουσίας A στο ορθογωνικό στοιχείο[24].

Σύμφωνα με τον νόμο της διάχυσης που περιγράφηκε στο εδάφιο 2.3.2.1 ( $N_A = -D_A \frac{d[A]}{dz}$ ) και θέτοντας  $\Delta z \rightarrow 0$  προκύπτει μέσω της εξίσωσης:

$$D_A \frac{d^2[A]}{dz^2} = r_A \quad (2.77)$$

Στην περίπτωση αντίδρασης πρώτης τάξης ή ψευδο-πρώτης τάξης ισχύει:  $r_A = k[A]$ . Αν οι συνοριακές συνθήκες είναι:

$$z = 0: [A] = [A]_i \quad (2.78)$$

$$z = \delta: [A] = [A]_b \quad (2.79)$$

τότε η λύση της εξίσωσης είναι:

$$\frac{[A]}{[A]_i} = \frac{1}{\sinh\varphi} \left[ \sinh\left(\varphi - z\sqrt{\frac{k}{D_A}}\right) + \frac{[A]_b}{[A]_i} \sinh\left(z\sqrt{\frac{k}{D_A}}\right) \right] \quad (2.80)$$

Όπου:  $\varphi^2 = \delta^2 \frac{k}{D_A}$

Η φυσική σημασία της ποσότητας  $\varphi$  είναι ο λόγος του μέγιστου ρυθμού αντίδρασης της ποσότητας A ανά μονάδα επιφάνειας προς τον μέγιστο ρυθμό φυσικής μεταφοράς μάζας ανά μονάδα επιφάνειας και ονομάζεται αριθμός Hatta. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στην περίπτωση της φυσικής απορρόφησης ισχύει ότι  $k_L = \frac{D_A}{\delta}$ . Επομένως:

$$Ha = \varphi = \left(\frac{kD_A}{k_L^2}\right)^{1/2} \quad (2.81)$$

Στην χημική απορρόφηση ορίζεται ο συντελεστής ενίσχυσης  $E$  (Enhancement factor) και δείχνει πόσες φορές είναι μεγαλύτερη η μοριακή διάχυση σε σύγκριση με την φυσική απορρόφηση. Δηλαδή:

$$E_A = \frac{J_{A,χημικής}}{J_{A,φυσικής}} \quad (2.82)$$

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (2.80) προκύπτει:

$$J_{A,χημικής} = -D_A \frac{d[A]}{dz} \Big|_{z=0} = k_L \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \left[ [A]_i - \frac{[A]_b}{\cosh(Ha)} \right] \quad (2.83)$$

Στην περίπτωση που δεν πραγματοποιείται αντίδραση, σύμφωνα με το εδάφιο 2.3.3 έχουμε:

$$J_{A,physical} = k_L ([A]_i - [A]_b) \quad (2.84)$$

Τέλος, χωρίζονται περιπτώσεις ανάλογα με το πόσο σημαντική είναι η φυσική ή η χημική απορρόφηση.

- Για γρήγορη αντίδραση (παίζει ρόλο κυρίως η χημική αντίδραση- $\varphi > 2$ )  $\rightarrow E_A = Ha$
- Για αργή αντίδραση (παίζει ρόλο κυρίως η φυσική απορρόφηση- $\varphi < 0.3$ )  $\rightarrow E_A = 1$

Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν προκύψει με ίδια λογική και για τις υπόλοιπες θεωρίες (οι οποίες δεν παρατίθενται στην παρούσα διπλωματική) της μεταφοράς μάζας, οι οποίες συνοδεύονται από χημική αντίδραση. Παραθέτουμε τα αποτελέσματα του συντελεστή ενίσχυσης[24].

- Μοντέλο διείσδυσης

$$E = Ha \left( \left( 1 + \frac{\pi}{8Ha^2} \right) \operatorname{erf} \left( \sqrt{\frac{4Ha^2}{\pi}} \right) + \frac{1}{2Ha} \exp \left( -\frac{4Ha^2}{\pi} \right) \right) \quad (2.85)$$

- Μοντέλο ανανέωσης επιφάνειας

$$E = \sqrt{1 + Ha^2} \quad (2.86)$$

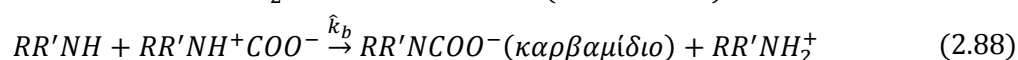
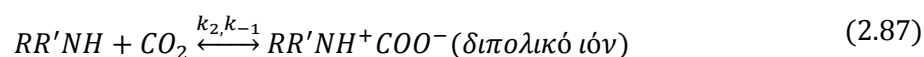
## 2.4 Μηχανισμοί αντίδρασης $CO_2$ σε διαλύτες $K_2CO_3$ + αμίνες

Χωρίζονται οι περιπτώσεις της αντίδρασης  $CO_2$  με αμίνες και της αντίδρασης  $CO_2$  με υδατικό διάλυμα  $K_2CO_3$ .

### 2.4.1 Μηχανισμοί Αντίδρασης $CO_2$ με αμίνες

Η πειραματική έρευνα και η βιβλιογραφία έχει προτείνει τους παρακάτω μηχανισμούς αντίδρασης του  $CO_2$  με τις αμίνες. Για τις πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες έχουν προταθεί 2 μηχανισμοί αντίδρασης: 1) Διπολικός μηχανισμός (Zwitterion Mechanism) , 2) Μηχανισμός τριμοριακής αντίδρασης ενώ για τις τριτοταγείς αμίνες προτείνεται ο μηχανισμός ενυδάτωσης με βασική κατάλυση (Base-catalyzed hydration mechanism). Στη συνέχεια αναλύονται παρακάτω οι μηχανισμοί αυτοί:

- Διπολικός μηχανισμός (Πρωτοταγείς και Δευτεροταγείς αμίνες)



Όπου R είναι το αλκύλιο,  $R'$  είναι το υδρογόνο για πρωτοταγή αμίνη και αλκύλιο για δευτεροταγή αμίνη.

Η συνολική αντίδραση εκφράζεται από τις εξισώσεις (2.37) ή (2.38). Σύμφωνα με αυτή η μέγιστη απορρόφηση  $CO_2$  είναι  $0.5 \frac{mol CO_2}{mol amine}$ , ωστόσο το καρβαμίδιο μπορεί να υδρολυθεί και να παράγει επιπλέον αμίνη. Η αντίδραση είναι η παρακάτω:



Επομένως η μέγιστη απορρόφηση  $CO_2$  μπορεί να ξεπεράσει την τιμή  $0.5 \frac{mol CO_2}{mol amine}$ . [34]  
Εφαρμόζοντας την παραδοχή της "Οιονεί σταθερής κατάστασης" προκύπτει [46]:

$$r = \frac{k_2 [CO_2] [Amine]}{1 + \frac{k_{-1}}{\hat{k}_b(B)}} \quad (2.90)$$

όπου η κινητική σταθερά  $\hat{k}_b(B)$  αναφέρεται στο βήμα της αποπρωτονίωσης του διπολικού ιόντος από οποιαδήποτε βάση (όπως  $H_2O, OH^-, amine$ ). Όταν το βήμα της αποπρωτονίωσης είναι στιγμιαίο και ο σχηματισμός του διπολικού ιόντος είναι το καθοριστικό βήμα του μηχανισμού ( $k_{-1} \ll \hat{k}_b(B)$ ) τότε:

$$r = k_2 [Amine] [CO_2] \quad (2.91)$$

Δηλαδή η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς τα αντιδρώντα και συνολικά 2<sup>ης</sup> τάξης.

Όταν το βήμα της αποπρωτονίωσης είναι το καθοριστικά βήμα του μηχανισμού ( $k_{-1} \gg \hat{k}_b(B)$ ) τότε η ταχύτητα αντίδρασης γίνεται[46]:

$$r = \frac{k_2 \hat{k}_b(B)}{k_{-1}} [CO_2][Amine] \quad (2.92)$$

- Μηχανισμός τριμοριακής αντίδρασης (Πρωτοταγείς και Δευτεροταγείς αμίνες)[47]

Αυτός ο μηχανισμός αντίδρασης υποθέτει ότι η αμίνη αντιδρά ταυτόχρονα με ένα μόριο  $CO_2$  και ένα μόριο βάσης σε μία αντίδραση ενός βήματος.



Η ταχύτητα αντίδρασης του μηχανισμού στον οποίο οι επικρατούσες βάσεις είναι οι  $H_2O, OH^-, AmH$  είναι:

$$r = (k_{H_2O}[H_2O] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{AmH}[AmH])[AmH][CO_2] \quad (2.94)$$

$$r = k_{OV}[CO_2] \quad (2.95)$$

$$k_{OV} = (k_{H_2O}[H_2O] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{AmH}[AmH])[AmH] \quad (2.96)$$

Σε υδατικά διαλύματα, η αποπρωτονίωση συμβαίνει κυρίως εξαιτίας του  $H_2O$  και της αμίνης. Όταν το νερό είναι η κυρίαρχη βάση τότε η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$r = k_{H_2O}[H_2O][CO_2][AmH] = \hat{k}_{H_2O}[CO_2][AmH] \quad (2.97)$$

Όπου  $\hat{k}_{H_2O} = k_{H_2O}[H_2O]$ .

Στην περίπτωση που η αμίνη είναι η κυρίαρχη βάση, η αντίδραση είναι 2<sup>ης</sup> τάξης ως προς την αμίνη και η ταχύτητα της αντίδρασης είναι:

$$r = k_{AmH}[CO_2][AmH]^2 \quad (2.98)$$

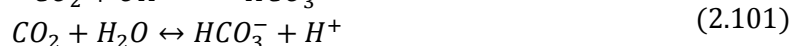
Στη μέση περίπτωση όπου το νερό και η αμίνη συνεισφέρουν μαζί η ταχύτητα της αντίδρασης είναι:

$$r = (k_{H_2O}[H_2O] + k_{AmH}[AmH])[AmH][CO_2] \quad (2.99)$$

$$k_{OV} = (k_{H_2O}[H_2O] + k_{AmH}[AmH])[AmH]$$

#### 2.4.2 Μηχανισμός Αντίδρασης $CO_2$ με υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου.

Ο μηχανισμός της αντίδρασης περιγράφεται από το παρακάτω ζεύγος αντιδράσεων[75]:



Σε βασικά διαλύματα ( $ph > 8$ ) το 2<sup>ο</sup> βήμα της αντίδρασης μπορεί να αγνοηθεί και έτσι το καθοριστικό βήμα του μηχανισμού της αντίδρασης είναι το πρώτο. Από βιβλιογραφία έχει βρεθεί ότι η κινητική σταθερά της 2<sup>ης</sup> αντίδρασης είναι  $k = 0.026s^{-1}$  στους 298K[75]. Άρα η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$r_{CO_2-OH^-} = k_{OH^-}[CO_2][OH^-] \quad (2.102)$$

$$\log_{10}(k_{OH^-}) = 13.635 - \frac{2895}{T} \quad (2.103)$$

## 3. Πειραματικό υπόβαθρο

Στην επιστημονική βιβλιογραφία, για την εκτέλεση πειραμάτων διαλυτότητας  $CO_2$  καθώς και για την κινητική των αντιδράσεων, έχουν χρησιμοποιηθεί πλήθος διαφορετικών πειραματικών διατάξεων. Όπως ήδη έχει αναφερθεί στο εδάφιο 2.3.1, για να είναι δυνατή η απορρόφηση, ο σχεδιασμός ενός συστήματος καθαρισμού πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να ευνοεί την μεταφορά μάζας, που αυτό συνεπάγεται την αύξηση της επιφάνειας επαφής μεταξύ υγρής και αέριας φάσης. Οι κυριότεροι μηχανισμοί για την επίτευξη του παραπάνω στόχου είναι:

- Ο διαχωρισμός του αερίου σε φυσαλίδες το οποίο διαχέεται μέσω της υγρής φάσης.
- Ο ψεκασμός του υγρού σε μικρά σταγονίδια διαμέσου της αέριας φάσης.
- Η δημιουργία λεπτών film υγρής φάσης τα οποία ρέουν διαμέσου της αέριας φάσης[22].

Με την παρακάτω περιγραφή γίνονται κατανοητοί οι μηχανισμοί που προαναφέρθηκαν.

### 3.1 Πειραματικές Διατάξεις

#### 3.1.1 Πύργος απορρόφησης

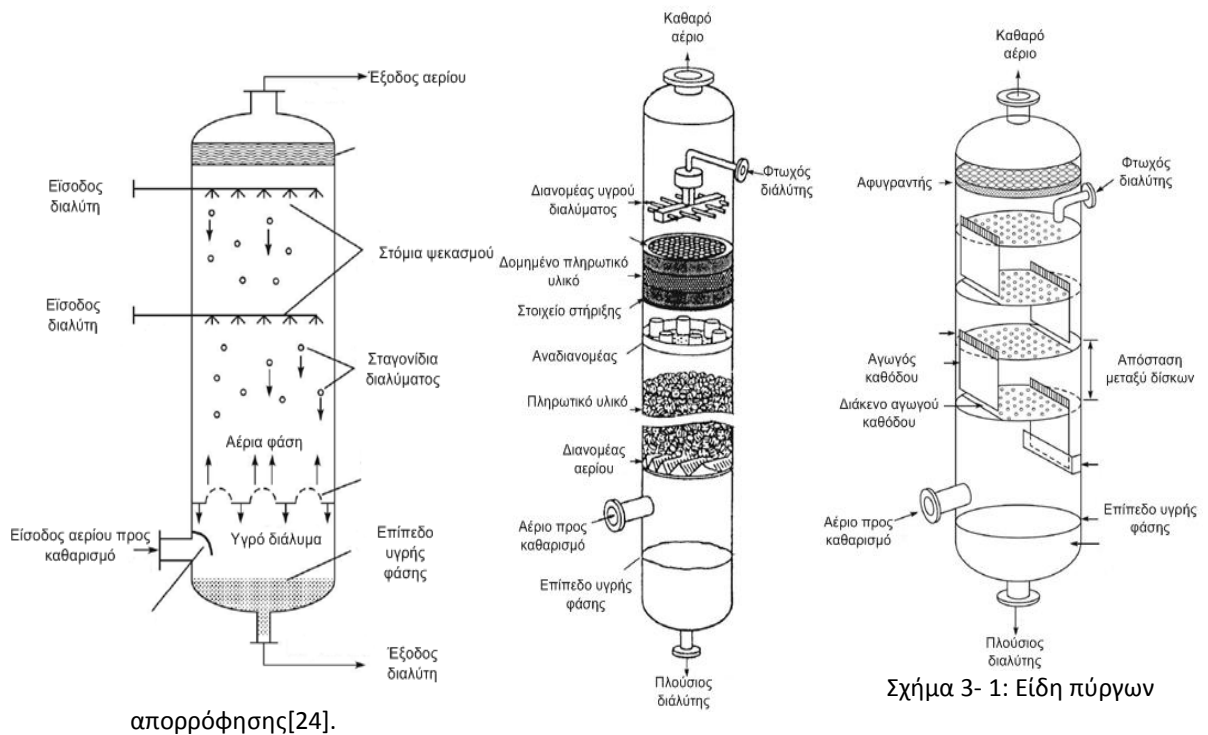
Η βασική αρχή λειτουργίας του πύργου απορρόφησης καθώς και οι βασικές εξισώσεις που την διέπουν, έχουν αναφερθεί στο εδάφιο 2.3.4, ωστόσο ακόμα δεν έχουν γίνει κατανοητοί οι μηχανισμοί που χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση της μεταφοράς μάζας.

Διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις:

- Πύργος απορρόφησης με δίσκους: Πρόκειται για έναν κατακόρυφο κύλινδρο, όπου στο εσωτερικό του υπάρχουν δίσκοι με κατάλληλη στήριξη. Στους δίσκους αυτούς γίνεται η επαφή των 2 φάσεων και η μεταφορά μάζας κατ' αντιστροφή. Μέσω των οπών του δίσκου διέρχεται η αέρια φάση, η οποία ανέρχεται[21]. Το υγρό προσκρούει σε μία διαφραγματική πλάκα, διασχίζει τον δίσκο και στη συνέχεια κατέρχεται στον επόμενο δίσκο μέσω των αγωγών καθόδου. Η επαφή των 2 φάσεων είναι τέτοια ώστε να σχηματίζονται φυσαλίδες αερίου και έτσι η επιφάνεια συναλλαγής των 2 φάσεων να αυξάνεται[24].
- Πύργος απορρόφησης με πληρωτικό υλικό: Αποτελείται από ένα κατακόρυφο κύλινδρο ο οποίος είναι γεμισμένος με πληρωτικό υλικό. Στο άνω μέρος του εισάγεται το υγρό το οποίο διαχωρίζεται και κατερχόμενο, διαρρέει το πληρωτικό υλικό με την μορφή λεπτού φιλμ. Η αέρια φάση εισάγεται στο κάτω μέρος και ανερχόμενη, διέρχεται μέσω των διακένων του πληρωτικού υλικού. Έτσι υπάρχει η άμεση επαφή των φάσεων και η μεγάλη επιφάνεια μεταφοράς μάζας. Η κλίση του πληρωτικού υλικού στηρίζεται σε πλάκα στήριξης, ενώ μεταξύ 2 κλινών γίνεται η ανακατανομή της υγρής φάσης[24].
- Πύργος απορρόφησης με ψεκασμό: Το κέλυφος αποτελείται από ένα κατακόρυφο κύλινδρο. Σε αυτή την περίπτωση η υγρή φάση ψεκάζεται με την μορφή σταγονιδίων από το άνω μέρος του κυλίνδρου. Η αέρια φάση εισάγεται στο κάτω μέρος του κυλίνδρου και ανέρχεται συναντώντας τα σταγονίδια. Για την καλύτερη επαφή των 2 φάσεων, η κατανομή των

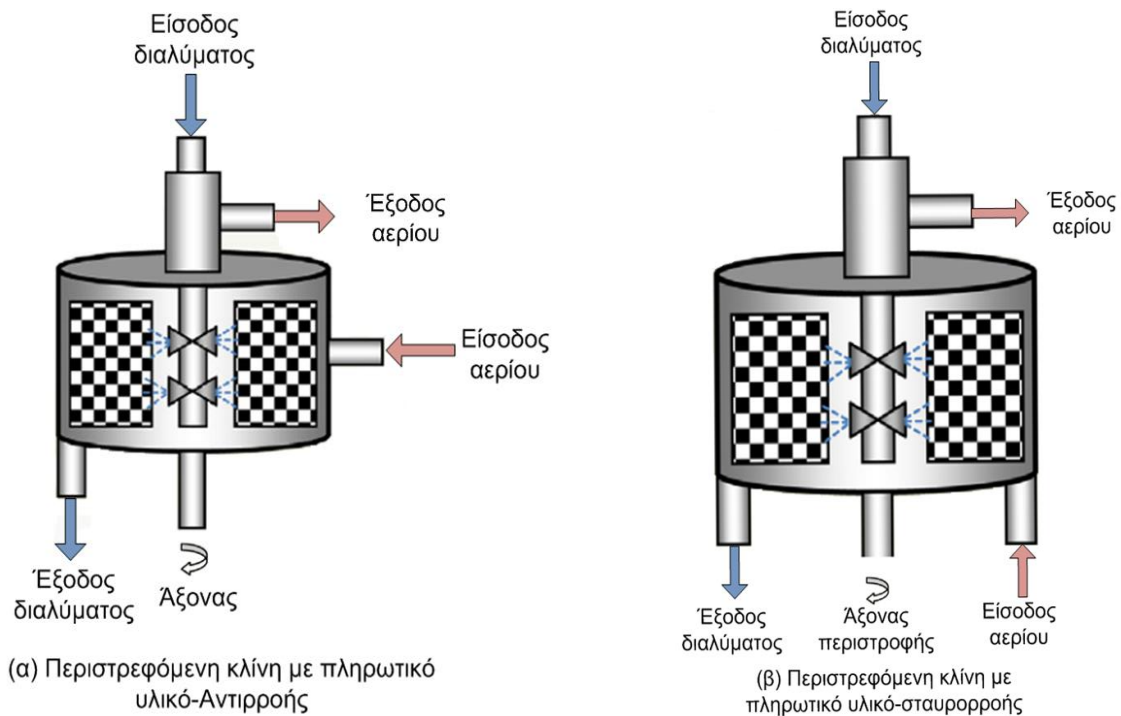


σταγονιδίων πρέπει αν είναι ομοιόμορφη. Αναπόφευκτα, κάποια σταγονίδια συναντούν τα τοιχώματα του κυλίνδρου και έτσι η υγρή φάση κατέρχεται με την μορφή λεπτού φιλμ[24].



### 3.1.2 Στρεφόμενη κλίση με πληρωτικό υλικό

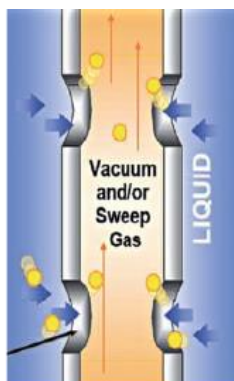
Η ανάπτυξη της στρεφόμενης κλίσης βασίζεται στην υπερβαρύτητα και ενισχύει σημαντικά την μεταφορά μάζας στα συστήματα υγρής-αέριας φάσης. Η βασική αρχή λειτουργίας είναι ο διαχωρισμός του διαλύτη σε λεπτά φιλμ και σταγονίδια τα οποία διαχέονται στο πληρωτικό υλικό (όπως και στους πύργους απορρόφησης με πληρωτικό υλικό). Έτσι η επιφάνεια επαφής είναι μεγάλη. Παράλληλα το πληρωτικό υλικό περιστρέφεται σε τέτοιες ταχύτητες όπου δημιουργούνται φυγόκεντρες δυνάμεις ίσες με 200-1000 φορές τη δύναμη της βαρύτητας ενισχύοντας έτσι την μεταφορά μάζας. Εκτός από την απορρόφηση, η πειραματική αυτή διάταξη χρησιμοποιείται και για προσρόφηση, διύλιση και σχηματισμό νανοσωματιδίων. Ανάλογα με τον τρόπο εισαγωγής της αέριας φάσης, διακρίνεται ο περιστρεφόμενη κλίση αντιρροής και σταυροροής όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3-2)[95].

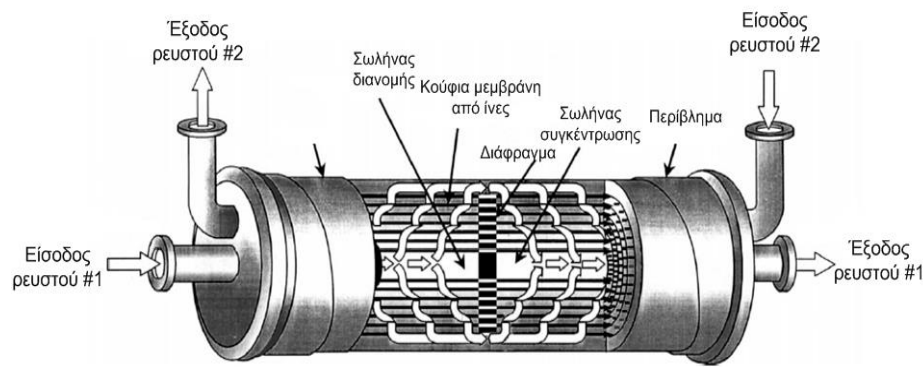


Σχήμα 3- 2: Περιστρεφόμενη κλίνη πληρωτικού υλικού[95].

### 3.1.3 Μεμβράνη επαφής διάτρητων ινών

Η μεμβράνη επαφής των 2 φάσεων είναι ένα σημαντικό εργαλείο το οποίο μας επιτρέπει την διεπαφή των φάσεων, χωρίς την διάχυση της μίας φάσης διαμέσου της άλλης. Με σωστό έλεγχο της διαφοράς πίεσης μεταξύ των 2 φάσεων, η μία φάση ακινητοποιείται στους πόρους της μεμβράνης και έτσι η μεταφορά μάζας πραγματοποιείται στα στόμια της μεμβράνης όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-3. Η διάταξη αυτή προσφέρει πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια μεταφοράς, συγκριτικά με τους πύργους απορρόφησης και απαλλάσσεται από πολλά προβλήματα τους όπως είναι η πλημμύριση. Μία πιο ολοκληρωμένη εικόνα της πειραματικής διάταξης δίνεται στο Σχήμα 3-3. Οι μεμβράνες αυτές είναι πολύ στενές. Η εσωτερική διάμετρος τους κυμαίνεται μεταξύ 25 $\mu\text{m}$  και 2 mm ενώ το πάχος τους μεταξύ 15 $\mu\text{m}$  μέχρι και πάνω από 50 $\mu\text{m}$ [96].





Σχήμα 3- 3: Σχηματική απεικόνιση μεμβράνης και επαφή των 2 φάσεων(πάνω), Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης(κάτω)[96].

### 3.1.4 Στήλη υγρών τοιχωμάτων

Η στήλη υγρών τοιχωμάτων αποτελείται από ένα κατακόρυφο σωλήνα στον οποίο υπάρχουν θέσεις για την είσοδο και έξοδο του υγρού διαλύτη. Το αέριο κινείται από κάτω προς τα άνω του σωλήνα ενώ το υγρό κατέρχεται με την μορφή ενός φιλμ στο τοίχωμά του. Αυτή η πειραματική διάταξη χρησιμοποιείται ευρέως για τον καθορισμό κινητικών σταθερών διαφόρων αντιδράσεων, τον καθορισμό συντελεστών μεταφοράς μάζας σε αντιδρώντα συστήματα υγρής-αέριας φάσης, καθώς και την εύρεση του συντελεστή διάχυσης του διαλυμένου αερίου στο υγρό. Μία σχηματική απεικόνιση της διάταξης αυτής δίνεται στο Σχήμα 3-4[24].

### 3.1.5 Τζετ στρωτής ροής

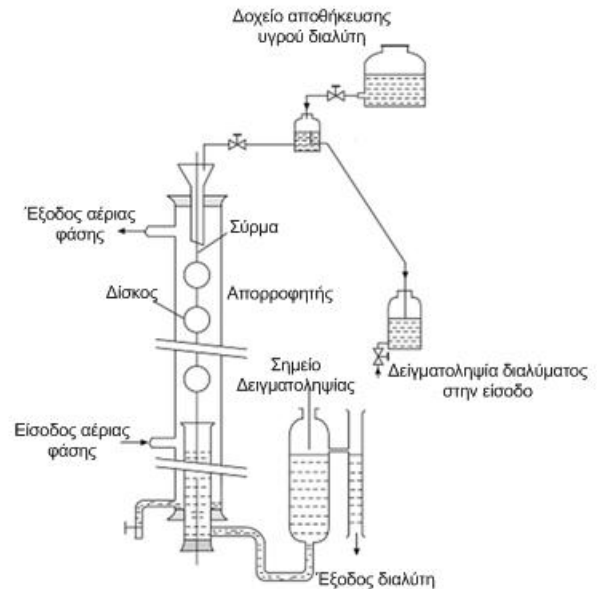
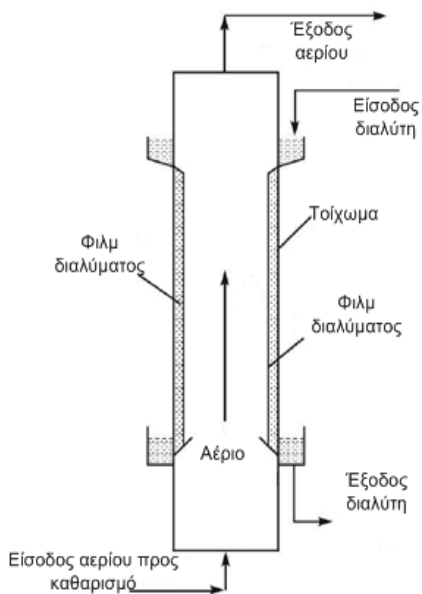
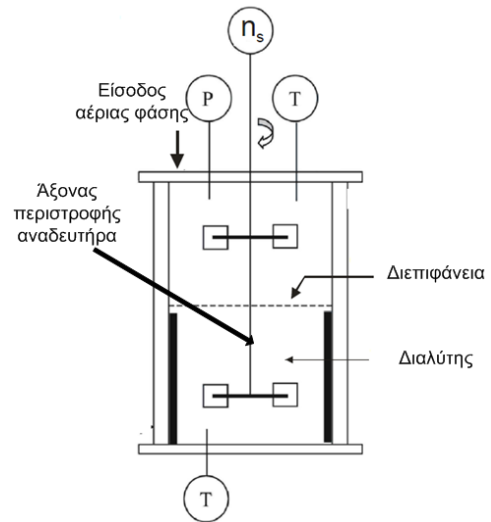
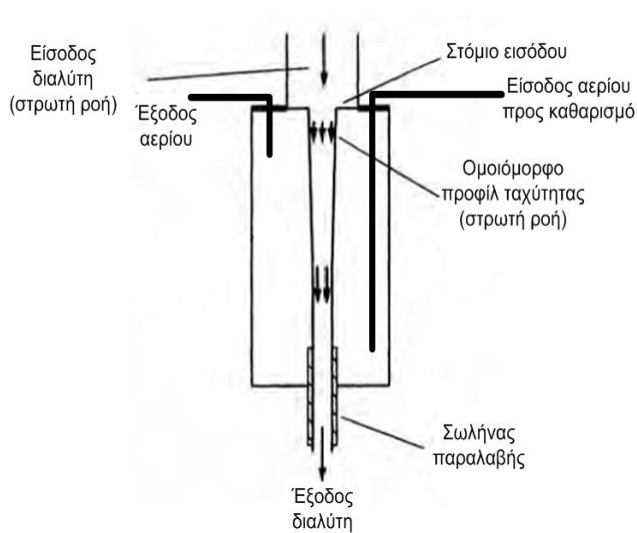
Η αρχή λειτουργίας αυτής της πειραματικής διάταξης είναι απλή, ωστόσο οι τηρούμενες συνθήκες κάνουν την χρήση της ιδιαίτερα απαιτητική. Σκοπός είναι η δημιουργία ενός κατακόρυφου ακροφυσίου που στην έξοδό του η ταχύτητα του υγρού διαλύτη θα είναι ομοιόμορφη. Μεγάλο ρόλο παίζει η σωστή εισαγωγή του διαλύτη με την χρήση κατάλληλων στομιών εισόδου. Λόγω μείωσης της διατομής του ακροφυσίου και της επιτάχυνσης της βαρύτητας, η ταχύτητα του υγρού διαλύτη αυξάνεται. Η αντίστοιχη διάμετρος του σωλήνα παραλαβής του υγρού διαλύτη πρέπει να είναι περίπου ίδια με αυτή της εξόδου του ακροφυσίου. Στην περίπτωση που είναι μικρότερη, το υγρό υπερχειλίζει, ενώ στην περίπτωση που είναι μεγαλύτερη, η αέρια φάση συμπαρασύρεται υπό την μορφή φυσαλίδων. Ως άμεση συνέπεια είναι τα λανθασμένα αποτελέσματα απορρόφησης. Επίσης, στην έξοδο του ακροφυσίου παρατηρούνται πολλές φορές κυματισμοί. Αυτό αποτελεί πρόβλημα, διότι κάθε στοιχειώδες κομμάτι του διαλύτη δεν εκτίθεται για το ίδιο χρονικό διάστημα στην αέρια φάση (δηλαδή ο χρόνος επαφής δεν είναι ο ίδιος). Ο χρόνος επαφής υπολογίζεται με βάση το μήκος της διαδρομής, τη διάμετρο του ακροφυσίου και την παροχή του διαλύτη. Πλεονέκτημα της διάταξης αυτής είναι το γεγονός ότι ο χρόνος επαφής των 2 φάσεων είναι ανεξάρτητος από την πυκνότητα και την συνεκτικότητα του διαλύτη. Η είσοδος και έξοδος του αερίου απεικονίζονται στο Σχήμα 3-4[97]:

### 3.1.6 Αντιδραστήρας αναδευόμενης δεξαμενής

Ο αντιδραστήρας αναδευόμενης δεξαμενής είναι ένας από τους πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους αντιδραστήρες λόγω της απλότητας κατασκευής και λειτουργίας του. Έχει την δυνατότητα λειτουργίας σε αυστηρές ισοθερμοκρασιακές συνθήκες και χρησιμοποιείται για την εύρεση της διαλυτότητας αερίων σε υγρούς διαλύτες καθώς και για την εύρεση κινητικών μεγεθών των αντιδράσεων. Αποτελείται από ένα κυλινδρικό δοχείο το οποίο περιέχει μία συσκευή ανάδευσης. Μέσα στο δοχείο αυτό είναι βυθισμένοι αισθητήρες πίεσης και θερμοκρασίας. Ο διαλύτης εισάγεται στο δοχείο και το αέριο εισάγεται στο πάνω μέρος του δοχείου μέσω σωλήνωσης. Για την παρεμπόδιση δημιουργίας στροβιλισμών το δοχείο περιέχει διαφράγματα (baffles) τα οποία είναι συγκολλημένα στην περιφέρειά του. Η ισοθερμοκρασιακή θέρμανση μπορεί να γίνει είτε σε λουτρό νερού είτε με την κυκλοφορία θερμού νερού στο περίβλημα του κυλινδρικού δοχείου. Ο αναδευτήρας του δοχείου μπορεί να είναι μαγνητικός αναδευτήρας στο κάτω μέρος του. Ωστόσο, με την τεχνολογία της μαγνητικής σύζευξης είναι δυνατή η ταυτόχρονη ανάδευση υγρής και αέριας φάσης με 2 ξεχωριστές πτερωτές σε κοινό άξονα. Η τεχνολογία της μαγνητικής σύζευξης προσφέρει μία λύση στο πρόβλημα της στεγάνωσης του δοχείου κατά την εγκατάσταση του αναδευτήρα. Η λειτουργία της ανάδευσης ενισχύει την μεταφορά μάζας. Για την καλύτερη κατανόηση της πειραματικής διάταξης, παρατίθεται το παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3-4) [98]. Μία παραλλαγή της πειραματικής αυτής διάταξης είναι ο διαχύτης αερίου (gas sparger) που λειτουργεί με συνεχή ροή. Σε αυτή την περίπτωση η αέρια φάση εισάγεται απ'ευθείας μέσα στην υγρή φάση με την μορφή φυσαλίδων με παράλληλη ανάδευση της υγρής φάσης.

### 3.1.7 Συστοιχία δίσκων

Οι Stephens και Morris (1951) δημιούργησαν μία πειραματική η οποία χρησιμοποιείται και σε αρκετές πειραματικές έρευνες φυσικής και χημικής απορρόφησης. Η διάταξη αποτελείται από μία γυάλινη στήλη στην οποία διατάσσεται εσωτερικά μία σειρά δίσκων οι οποίοι βιδώνονται σε μία κατακόρυφη ράβδο διαμέτρου 3mm, κατασκευασμένη από ανοξείδωτο χάλυβα. Ο κάθε δίσκος στηρίζεται υπό συγκεκριμένη γωνία ως προς τον γειτονικό του και αποτελείται από μεταλλικό ή κεραμικό υλικό. Ο διαλύτης εισέρχεται από το άνω μέρος της στήλης και κατέρχεται. Η αέρια φάση εισέρχεται στο κάτω μέρος και ανέρχεται κατ' αντιρροή. Η διάταξη αυτή είναι ικανή να προσδώσει επαρκή ανάμιξη και καθώς επίσης ανακατανομή της υγρής φάσης, όπως περίπου συμβαίνει και στους πύργους απορρόφησης. Ο συνολικός αριθμός των δίσκων σε μία τέτοια διάταξη είναι 20-50[99].



Σχήμα 3- 4: Πάνω αριστερά: Τζετ στρωτής ροής[97], πάνω δεξιά: Αντιδραστήρας αναδευόμενης δεξαμενής[98], κάτω αριστερά: Στήλη υγρών τοιχωμάτων[24], κάτω δεξιά: Συστοιχία δίσκων[99].

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθεται επιστημονική βιβλιογραφία για κάθε πειραματική διάταξη. Γίνεται εμφανές ότι η Wetted Wall column χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό στην έρευνα. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται και στον Stirred Cell Reactor. Θα αναλυθούν πειραματικές διατάξεις σε Stirred Cell reactor και μεθοδολογίες μέτρησης διαλυτότητας καθώς και κινητικών μεγεθών.

Πίνακας 3- 1: Ενδεικτική βιβλιογραφία για κάθε πειραματική διάταξη.

Πειραματική Διάταξη	Βιβλιογραφία-Πειραματική Έρευνα
Αντιδαστήρας αναδευόμενης δεξαμενής	[44, 46-48, 51, 55, 57, 64, 66, 72, 82, 87, 100, 101]
Στήλη υγρών τοιχωμάτων	[41-43, 52, 53, 63, 67, 69, 73, 76, 77, 79, 91, 102, 103]
Πύργος απορρόφησης	[56, 104-106]
Μεμβράνη επαφής διάτρητων ινών	[107, 108]
Περιστρεφόμενη κλίνη	[95, 109]
Συστοιχία δίσκων	[62, 67, 68, 85, 110]
Τζετ στρωτής ροής	[111]

## 3.2 Πειραματικές μεθοδοι μέτρησης διαλυτότητας σύμφωνα με την βιβλιογραφία

### 3.2.1 Πειράματα διαλυτότητας $CO_2$

Τα πειράματα διαλυτότητας έχουν σκοπό τον προσδιορισμό της καμπύλης ισορροπίας μεταξύ των 2 φάσεων. Χωρίζονται σε 2 υποκατηγορίες: 1) Το διακοπτόμενο και 2) το συνεχές πείραμα. Η ειδοποιός διαφορά των 2 μεθόδων είναι ότι στην πρώτη μέθοδο χειριζόμαστε συγκεκριμένες ποσότητες  $CO_2$  ενώ στη δεύτερη μέθοδο υπάρχει συνεχής ροή  $CO_2$ . Στη συνέχεια αναλύεται κάθε μέθοδος χωριστά.

#### 3.2.1.1 Διακοπτόμενο πείραμα (batch)

Σύμφωνα με τους Kim et al. [44], η πειραματική διάταξη αποτελείται από τις απαραίτητες φιάλες αερίου, μία δεξαμενή προθερμανσης αερίου, το δοχείο αντίδρασης, μετρητές πίεσης και θερμοκρασίας, σύστημα ανάδευσης της υγρής φάσης και ένα πρόγραμμα ανάκτησης δεδομένων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί το σύστημα ανάδευσης της υγρής φάσης χρησιμοποιείται για την ενίσχυση της μεταφοράς μάζας. Για την θέρμανση των δοχείων χρησιμοποιείται λουτρό νερού ενώ για την μέτρηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται θερμοστοιχείο τύπου K.

Ο διαλύτης εισάγεται στο δοχείο αντίδρασης και με χρήση αντλίας κενού απομακρύνονται όλα τα εναπομείναντα αέρια που μπορούν να επηρεάσουν τα αντιδρώντα (όπως για παράδειγμα το οξυγόνο). Όταν το σύστημα φτάσει σε ισορροπία, καταγράφεται η αρχική πίεση του. Η πειραματική διαδικασία ξεκινά με την εισαγωγή συγκεκριμένης ποσότητας (όχι συνεχή ροή)  $CO_2$  στην δεξαμενή αερίου με σκοπό την προθέρμανσή του στην κατάλληλη θερμοκρασία. Στη συνέχεια, όταν το αέριο στη δεξαμενή και το δοχείο αντίδρασης βρίσκονται στην κατάλληλη θερμοκρασία, το  $CO_2$  εισάγεται στο δοχείο αντίδρασης και ξεκινά η διαδικασία απορρόφησης. Η εισαγωγή του αερίου στο δοχείο αντίδρασης γίνεται απλά με το άνοιγμα και κλείσιμο της κατάλληλης βάνας. Η πίεση του συστήματος αυξάνεται με την εισαγωγή του  $CO_2$  μέχρι μία μέγιστη τιμή και μειώνεται ως αποτέλεσμα της



απορρόφησης του  $CO_2$ , επομένως η απορροφούμενη ποσότητα  $CO_2$  μετράται μέσω της διαφοράς πίεσης του συστήματος. Η συνολική πίεση του συστήματος καταγράφεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Η μερική πίεση του  $CO_2$  ( $p_{CO_2}$ ) που εισάγεται υπολογίζεται ως η διαφορά της μέγιστης πίεσης από την πίεση ισορροπίας του συστήματος πριν την εισαγωγή του. Όταν το σύστημα βρεθεί σε ισορροπία, το πείραμα λαμβάνει τέλος και γίνονται όλες οι απαραίτητες διαδικασίες για ασφαλή διάθεση του υδατικού διαλύματος. Η διαδικασία αυτή διαρκεί αρκετές ώρες. Σε άλλες πειραματικές έρευνες χρησιμοποιείται επίσης ένας αέριος χρωματογράφος για την ανάλυση της αέριας φάσης κατά την διάρκεια του πειράματος καθώς επίσης και ένα κλειστό κύκλωμα με αντλία ανακυκλοφορίας της αέριας φάσης για την επιπλέον ενίσχυση της μεταφοράς μάζας [87]. Η σταθερή σύσταση της αέριας φάσης υποδηλώνει ότι δεν αντιδρά άλλο  $CO_2$  και επομένως ο διαλύτης δεν έχει άλλη απορροφητική ικανότητα, επομένως τελειώνει η πειραματική διαδικασία. Υπάρχουν και πειράματα που χρησιμοποιούν αυτή την πειραματική μέθοδο πραγματοποιώντας ανάλυση της σύστασης της υγρής φάσης [55]. Για την αποκατάσταση της ισορροπίας στο δοχείο ισορροπίας εκτός από την σταθερή τιμή της πίεσης ή την σύσταση υγρής/αέριας φάσης χρησιμοποιούνται και άλλες μεθοδολογίες. Μία από αυτές είναι η χρήση ενός ανιχνευτή αγωγιμότητας ο οποίος έχει την ικανότητα μέτρησης της αγωγιμότητας του διαλύματος. Μετά από αρκετές ώρες η τιμή αυτή παραμένει σταθερή, γεγονός που υποδηλώνει το πέρας της πειραματικής διαδικασίας [46]. Συνοψίζοντας, η πειραματική διαδικασία έγκειται στην μέτρηση της πτώσης πίεσης του συστήματος που οφείλεται στην πτώση της μερικής πίεσης του  $CO_2$  και στον ορισμό μίας συνθήκης τερματισμού του πειράματος.

### 3.2.1.2 Πείραμα συνεχούς ροής (continuous)

Σύμφωνα με τους Inoue et al. [57] ένα πείραμα διαλυτότητας μπορεί να εκτελεστεί και με συνεχή ροή  $CO_2$  στο δοχείο αντίδρασης. Σε αυτή την περίπτωση ο απαραίτητος εξοπλισμός είναι όπως και παραπάνω. Στον υπάρχον εξοπλισμό προστίθονται τα ροόμετρα για μέτρηση της παροχής των αερίων καθώς και απαραίτητος εξοπλισμός για την αναπλήρωση του χαμένου διαλύτη λόγω εξάτμισης. Οι τιμές των παροχών αυτών στην ουσία καθορίζουν και την μερική πίεση του  $CO_2$  ( $p_{CO_2}$ ) στο μείγμα των αερίων. Σε αυτή την περίπτωση η δεξαμενή αερίου μπορεί να χρησιμοποιείται και ως συσκευή κορεσμού εισάγοντας στο δοχείο αντίδρασης κάποια ποσότητα υδρατμού. Σε άλλη περίπτωση μετά το δοχείο αντίδρασης υπάρχει ο συμπυκνωτής ο οποίος επιστρέφει πίσω τις ποσότητες νερού που χάνονται. Στη συγκεκριμένη δημοσίευση ο διαλύτης αναπληρώνεται και με τους 2 παραπάνω τρόπους. Στο συγκεκριμένο πείραμα υπάρχει χρωματογράφος αερίων ο οποίος χρησιμοποιείται για να συγκρίνει τη σύσταση του αερίου μείγματος στην είσοδο και στην έξοδο του δοχείου αντίδρασης. Όταν οι 2 αυτές συστάσεις είναι ίδιες, τότε σημαίνει πως έχει επέλθει χημική ισορροπία και οι πειραματικές μετρήσεις λαμβάνουν τέλος. Το αέριο μείγμα δεν εισάγεται στην κορυφή του δοχείου αντίδρασης αλλά μέσα στη μάζα του διαλύτη με την μορφή φυσαλίδων. Παρόμοια πειραματική διαδικασία εφαρμόζεται και από τους Singh et al [101].

### 3.2.2 Πειράματα προσδιορισμού κινητικής σταθεράς

Σύμφωνα με το νόμο των ιδανικών αερίων και την αρχή διατήρησης της μάζας για την φυσική απορρόφηση που λαμβάνει χώρα σε ένα αναδευόμενο αντιδραστήρα ισχύει:

$$\frac{dn_{A,G}}{dt} = \frac{V_G RT}{RT} \frac{dp_A}{dt} \quad (3.1)$$

$$\frac{dn_{A,L}}{dt} = k_L A ([A]_i - [A]_b) = -\frac{dn_{A,G}}{dt} \quad (3.2)$$

Η συγκέντρωση του διαλυμένου αερίου στην διεπιφάνεια μπορεί να υπολογιστεί με χρήση του νόμου του Henry:

$$[A]_i = \frac{p_A}{H_A} \quad (3.3)$$

ενώ η ποσότητα  $[A]_b$  αγνοείται εφόσον αναφερόμαστε σε αραιό διάλυμα.

Στην περίπτωση της χημικής απορρόφησης ο πιο συνηθισμένος τρόπος για να εκφραστεί η ενίσχυση της μεταφοράς μάζας είναι ο πολλαπλασιασμός της μεταφοράς μάζας με φυσική απορρόφηση, με τον συντελεστή ενίσχυσης (Enhancement Factor) ο οποίος συμβολίζεται με  $E$ . Ο υπολογισμός του συντελεστή ενίσχυσης εξαρτάται από το μοντέλο μεταφοράς μάζας που χρησιμοποιείται. Τέτοια μοντέλα είναι [74]:

- Θεωρία 2 αντιστάσεων

$$E = \frac{Ha}{\tanh Ha} \approx Ha \quad (3.4)$$

- Μοντέλο διείσδυσης

$$E = Ha \left( \left( 1 + \frac{\pi}{8Ha^2} \right) \operatorname{erf} \left( \sqrt{\frac{4Ha^2}{\pi}} \right) + \frac{1}{2Ha} \exp \left( -\frac{4Ha^2}{\pi} \right) \right) \quad (3.5)$$

- Μοντέλο ανανέωσης επιφάνειας

$$E = \sqrt{1 + Ha^2} \quad (3.6)$$

Όπου  $Ha = Hatta Number = \frac{\sqrt{D_{CO_2} k_{O_2}}}{k_L}$  [46].

Στις περιπτώσεις κινητικής της χημικής απορρόφησης εξετάζονται αντιδράσεις που η συνολική τάξη τους είναι ίση με 2. Αυτές οι αντιδράσεις συνήθως μελετώνται στην περιοχή της ψευδο-πρώτης τάξης και για να γίνει αυτό πρέπει να ικανοποιούνται τα παρακάτω κριτήρια.

$$Ha > 2 \frac{E_\infty}{Ha} > 5 \quad (3.7)$$



Όπου  $E_{\infty}$  είναι ο συντελεστής ενίσχυσης της στιγμιαίας αντίδρασης.

Όταν η αντίδραση είναι συνολικά πρώτης τάξης τότε είναι τόσο γρήγορη ώστε τα αποτελέσματα να μην επηρεάζονται από την μεταφορά μάζας, αλλά να ελέγχονται μόνο από την ίδια την αντίδραση. Έτσι αποφεύγονται περαιτέρω λάθη στα αποτελέσματα των κινητικών μεγεθών. Όπως λοιπόν και στα πειράματα διαλυτότητας που περιγράφηκαν παραπάνω, έτσι και εδώ μετράται η πτώση πίεσης του συστήματος. Μόνο με την πτώση πίεσης του συστήματος, είναι κάποιος σε θέση να προσδιορίσει την συνολική κινητική σταθερά για την απορρόφηση του  $CO_2$ .

Από τις εξισώσεις, συμπεριλαμβανομένης και της χημικής απορρόφησης και χρησιμοποιώντας την θεωρία των 2 αντιστάσεων προκύπτει[74]:

Μέθοδος 1:

$$\frac{dp_A}{dt} = -\frac{RT}{V_G} E k_L A \frac{p_A}{H_A} = -\frac{RTA}{V_G H_A} \sqrt{k_{OV} D_A} \quad (3.8)$$

Στην παραπάνω εξίσωση ο μόνος άγνωστος είναι η συνολική κινητική σταθερά αντίδρασης  $k_{OV}$ . Εξηγείται παρακάτω στο παρόν εδάφιο πως προσδιορίζονται οι ποσότητες  $D_i$  και  $H_i$ . Απαραίτητη είναι η ταυτόχρονη γνώση της μερικής πίεσης του  $CO_2$  καθώς και της παραγώγου της πίεσης του  $CO_2$ .

Μέθοδος 2:

Ολοκληρώνοντας την σχέση της μεθόδου 1 προκύπτει η ακόλουθη σχέση η οποία απαλλάσσεται από την γνώση της παραγώγου.

$$\ln\left(\frac{p_{A,1}}{p_{A,0}}\right) = -\frac{RTA}{V_G H_A} \sqrt{k_{OV} D_A} \Delta t \quad (3.9)$$

Απαραίτητη είναι πλέον η γνώση μίας αρχικής και μίας τελικής τιμής της μερικής πίεσης  $CO_2$  καθώς και η χρονική διαφορά μεταξύ τους.

Μέθοδος 3:

Με αναδιατύπωση της παραπάνω εξίσωσης προκύπτει το παρακάτω αποτέλεσμα:

$$p_A = p_{A,0} e^{(-\frac{RTA}{V_G H_A} \sqrt{k_{OV} D_A} t)} \quad (3.10)$$

Η εξίσωση αυτή περιγράφει ακριβώς τον τρόπο πτώσης της πίεσης κατά την διάρκεια ενός πειράματος και έτσι στα δεδομένα που προέκυψαν από το πείραμα παρεμβάλλεται μία εξίσωση της παραπάνω μορφής (φθίνουσας εκθετικής συνάρτησης) με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

Σε όλες τις παραπάνω μεθόδους απαραίτητος είναι ο προσδιορισμός των σταθερών  $D_A$  και  $H_A$ . Ο προσδιορισμός αυτός γίνεται μέσω των παρακάτω σχέσεων[112]:

$$H_{CO_2-διαλύτη} = H_{N_2O-διαλύτη} \left( \frac{H_{CO_2-νερό}}{H_{N_2O-νερό}} \right) \quad (3.11)$$

$$D_{CO_2-διαλύτη} = D_{N_2O-διαλύτη} \left( \frac{D_{CO_2-νερό}}{D_{N_2O-νερό}} \right) \quad (3.12)$$

Οι ποσότητες  $H_{CO_2-νερό}$ ,  $H_{N_2O-νερό}$ ,  $D_{CO_2-νερό}$ ,  $D_{N_2O-νερό}$  είναι γνωστές από την βιβλιογραφία. Έχουν προταθεί οι παρακάτω εκφράσεις συναρτήσει της θερμοκρασίας:

$$H_{CO_2-νερό} = 3.54 \cdot 10^{-7} e^{\frac{2044}{T}} \quad (3.13)$$

$$H_{N_2O-νερό} = 1.17 \cdot 10^{-7} e^{\frac{2284}{T}} \quad (3.14)$$

$$D_{CO_2-νερό} = 2.35 \cdot 10^{-6} e^{-\frac{2119}{T}} \quad (3.15)$$

$$D_{N_2O-νερό} = 5.07 \cdot 10^{-6} e^{-\frac{2371}{T}} \quad (3.16)$$

Για την εύρεση του όρου  $D_{N_2O-διαλύτη}$  χρησιμοποιείται η τροποποιημένη εξίσωση Stokes όπως φαίνεται παρακάτω:

$$(D_{N_2O} \mu^{0.8})_{διαλύτη} = σταθερό = (D_{N_2O} \mu^{0.8})_{νερό} \quad (3.17)$$

Άρα απαραίτητη είναι η γνώση και του ιξώδους των διαλυτών. Αυτό πραγματοποιείται με τη χρήση ιξωδόμετρου. Η ποσότητα  $H_{N_2O-διαλύτη}$  προσδιορίζεται πειραματικά μέσω πειραμάτων διαλυτότητας του υποξειδίου του αζώτου ( $N_2O$ ) σε καθαρό νερό[46].

Εκτελώντας πειράματα κινητικής για διάφορες θερμοκρασίες προκύπτει και διάγραμμα  $\ln(k_{OV}) \left( \frac{1}{T} \right)$ . Με προσέγγιση αυτών των σημείων με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, προκύπτουν οι όροι της εξίσωσης Arrhenius όπως αναφέρθηκαν στο εδάφιο 2.4.6.

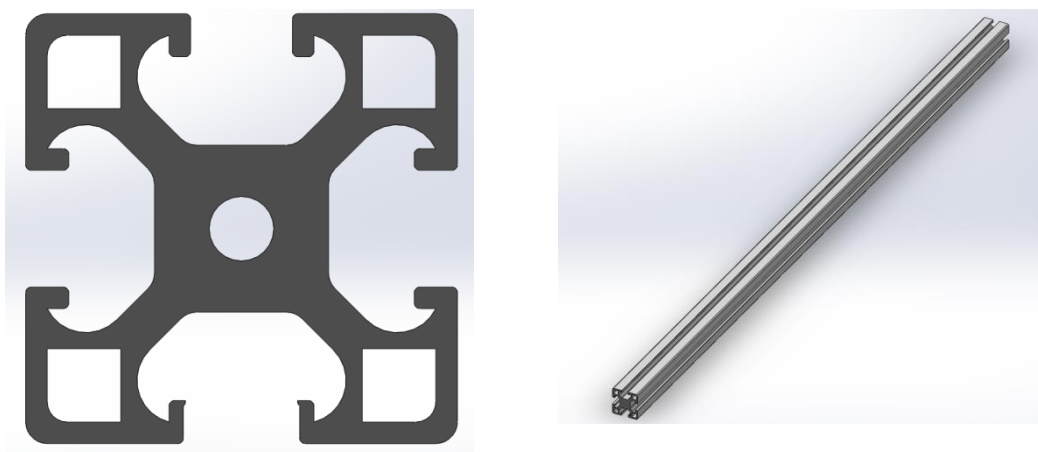
### 3.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική μονάδα στην οποία θα εκτελεστούν τα πρώτα πειράματα βρίσκεται στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο και συγκεκριμένα στο Εργαστήριο Ατμοκινητήρων και Λεβήτων. Η μονάδα στηρίζεται σε προφίλ αλουμινίου (ITEM) και έχει την δυνατότητα κίνησης με ρόδες. Αποτελείται από 2 δοχεία. Το 1<sup>ο</sup> δοχείο χρησιμοποιείται για την προθέρμανση του διοξειδίου του άνθρακα και την είσοδό του στο δοχείο αντίδρασης υπό κατάλληλες συνθήκες. Το 2<sup>ο</sup> δοχείο είναι το δοχείο αντίδρασης το οποίο περιέχει τον διαλύτη και σε αυτό πραγματοποιείται η αντίδραση. Το πείραμα που πραγματοποιείται είναι διακοπτόμενο, δηλαδή μετά την εισαγωγή του  $CO_2$ , το σύστημα απομονώνεται και αφήνεται ελεύθερο μέχρι την ισορροπία του. Υπάρχει κατάλληλο σύστημα σωληνώσεων το οποίο οδηγεί το αέριο κάθε φορά στον προορισμό του. Κάτω από το δοχείο ισορροπίας υπάρχει ένας μαγνητικός αναδευτήρας ο οποίος χρησιμοποιείται για την ανάδευση της υγρής φάσης κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Η διάταξη περιλαμβάνει επιπλέον μία αντλία κενού

για την εκκένωση του συστήματος, μετρητές θερμοκρασίας και πίεσης, έναν ηλεκτρολογικό πίνακα για την τροφοδοσία των υποσυστημάτων της διάταξης, 1 αναλογοψηφιακό μετατροπέα για την μέτρηση των μετρούμενων μεγεθών (πιέσεων, θερμοκρασιών), ηλεκτρικές αντιστάσεις για την θέρμανση των δοχείων, τις φιάλες αερίων μαζί με τους μειωτήρες πίεσης στην έξοδό τους και ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής που λαμβάνει τα σήματα μέσω ειδικού λογισμικού. Οι περισσότερες συνιστώσες στηρίζονται σε γωνιακές σιδερένιες λαμαρίνες που στηρίζονται πάνω στον σκελετό των προφίλ αλουμίνιου.

### 3.2.1 ITEM και λαμαρίνες

Τα διάφορα προφίλ αλουμίνιου συνδυάζονται μεταξύ τους λόγω της ειδικής διατομής τους και με την χρήση ενός ειδικού εξαρτήματος το οποίο εισέρχεται στην διατομή, σχηματίζοντας ένα σκελετό κατασκευής. Για την στήριξη των ITEM είναι απαραίτητη η διάνοιξη οπών και η σύσφιξη της βίδας του ειδικού εξαρτήματος με κατσαβίδι άλεν. Έτσι έχουμε μία στιβαρή κατασκευή όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3-5).

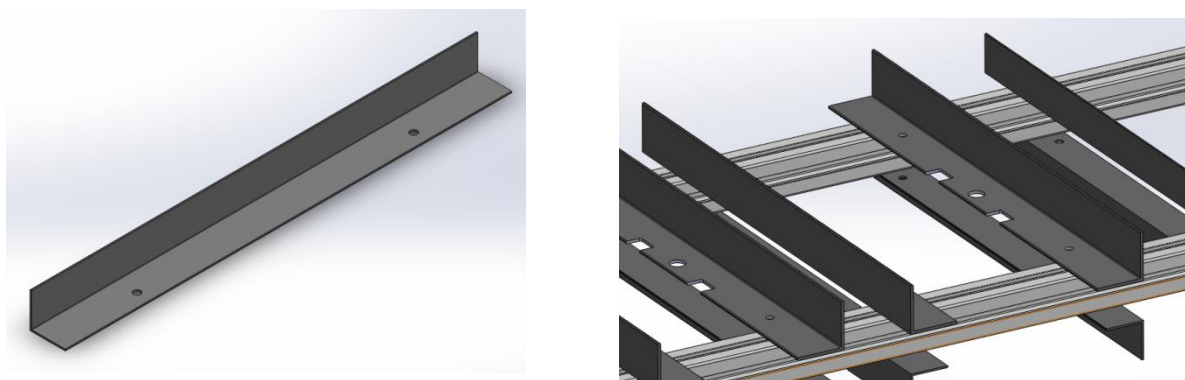


Σχήμα 3- 5: Αριστερά: Διατομή ITEM, Δεξιά: ITEM.



Σχήμα 3- 6: Σκελετός Εγκατάστασης.

Η στήριξη των συνιστωσών της διάταξης, γίνεται πάνω σε λαμαρίνες του σχήματος οι οποίες αγκαλιάζουν τα ITEM. Πρόκειται για γωνιακές λαμαρίνες στις οποίες έχουν διανοιχτεί οπές σε κατάλληλα σημεία. Χρησιμοποιούνται σε ζεύγη και μέσω των οπών βιδώνονται μεταξύ τους με βίδες M8 ώστε να μηδενιστούν τυχόν μετατοπίσεις πάνω στα ITEM. Δύο ζεύγη λαμαρινών τοποθετημένα σε κατάλληλες αποστάσεις μεταξύ τους, μπορούν να παραλάβουν με ασφάλεια το βάρος οποιασδήποτε συνιστώσας της διάταξης. Όλες οι συνιστώσες της διάταξης στηρίζονται με αυτό τον τρόπο, εκτός του μαγνητικού αναδευτήρα ο οποίος θα περιγραφεί στη συνέχεια. Πέρα από τις οπές του σχήματος, στο σχήμα παρατηρούμε επιπλέον οπές. Αυτές οι οπές θα γίνουν κατανοητές στην περιγραφή της στήριξης των δοχείων της διάταξης.



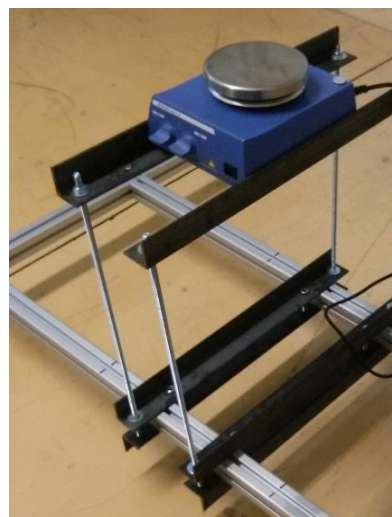
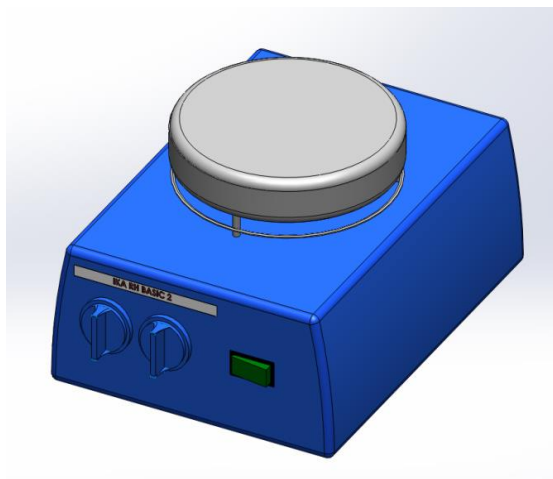
Σχήμα 3- 7: Αριστερά: Λαμαρίνα, Δεξιά: Στήριξη λαμαρινών στον σκελετό.

Στη συνέχεια θα ακολουθήσει αναλυτική περιγραφή της κάθε συνιστώσας της διάταξης.

### 3.2.2 Μαγνητικός Αναδευτήρας

Ο μαγνητικός αναδευτήρας χρησιμοποιείται για την ανάδευση της υγρής φάσης. Η ανάδευση προκαλεί αύξηση της μεταφοράς μάζας κατά την διάρκεια του πειράματος και η ισορροπία επέρχεται γρηγορότερα. Επιπλέον, η ανάδευση του διαλύτη προκαλεί ισοθερμοκρασιακές συνθήκες σε όλο τον όγκο του (isothermal conditions). Ο μαγνητικός αναδευτήρας που χρησιμοποιείται είναι της εταιρείας IKA και το μοντέλο είναι το RH BASIC 2. Έχει την δυνατότητα ανάδευσης μέχρι και 10 λίτρων νερού. Η ταχύτητα ανάδευσης μπορεί να ρυθμιστεί μεταξύ 100-2400 rpm[113]. Η βασική αρχή λειτουργίας ενός μαγνητικού αναδευτήρα είναι η λειτουργία ενός κινητήρα ο οποίος στην άκρη του έχει έναν ισχυρό μαγνήτη. Ο μαγνητικός αναδευτήρας τοποθετείται κάτω από το δοχείο στο οποίο είναι επιθυμητή η ανάδευση. Μέσα στο δοχείο τοποθετείται ένας άλλος μαγνήτης ο οποίος ακολουθεί τον μαγνήτη του κινητήρα και εκτελεί περιστροφική κίνηση αναδεδύοντας το διάλυμα. Η στήριξη του μαγνητικού αναδευτήρα διαφέρει από την στήριξη των υπόλοιπων συνιστωσών της διάταξης. Στηρίζεται πάνω σε 2 λαμαρίνες οι οποίες έχουν την δυνατότητα ρύθμισης τους ύψους τους με την χρήση 4 ντιζών μήκους 0.5m η κάθε μία. Η ρύθμιση αυτή του ύψους των λαμαρινών είναι επιθυμητή ώστε το επίπεδο του αναδευτήρα να είναι στο κάτω μέρος του δοχείου αντίδρασης χωρίς να παραλαμβάνει όλο το βάρος του. Εκτός από την ικανότητα ανάδευσης, το μοντέλο αυτό έχει τη δυνατότητα ρύθμισης της θερμοκρασίας της πλάκας. Η πλάκα του είναι κατασκευασμένη από ανοξείδωτο χάλυβα και μπορεί να πετύχει θερμοκρασίες μέχρι και 320°C. Η ρύθμιση της

θερμοκρασίας είναι ακριβής διότι γίνεται με ανάδραση σήματος από θερμοστοιχείο το οποίο μετράει την θερμοκρασία της πλάκας[113].

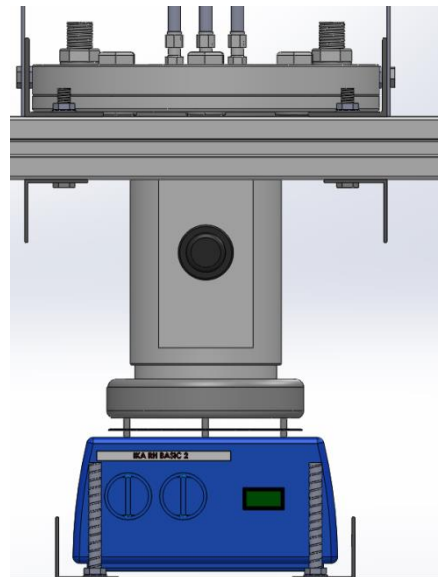


Σχήμα 3- 8: Αριστερά: Σχέδιο μαγνητικού αναδευτήρα, Δεξιά: Στήριξη μαγνητικού αναδευτήρα.

### 3.2.3 Δοχείο Αντίδρασης και Προθέρμανσης

Τα 2 δοχεία έχουν ίδιες διαστάσεις και είναι κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα (SS-316). Το πάχος του δοχείου είναι 6mm στα τοιχώματα και 8mm στον πάτο του, ώστε να είναι ικανό να αντέξει τις πιέσεις των πειραμάτων και παράλληλα να είναι ικανό να παραλάβει όλες τις διαβρωτικές ιδιότητες των υδατικών διαλυμάτων που θα χρησιμοποιηθούν. Για τη στεγάνωση του δοχείου δημιουργήθηκε ένα αυλάκι στο οποίο εισέρχεται ένα “O-ring”. Τέλος, το δοχείο κλείνει στο πάνω μέρος του με φλάντζα πάχους 20mm και διάμετρο 220mm. Η φλάντζα συσφίγγεται με την βοήθεια 8 περιφερειακών βιδών M16. Με την σύσφιξη των βιδών επιτυγχάνεται συμπίεση του “O-ring” και στεγάνωση του δοχείου. Σε κάθε δοχείο έχει διανοιχτεί ο απαραίτητος αριθμός οπών ώστε να είναι δυνατή η επικοινωνία με το δοχείο. Πιο συγκεκριμένα στο δοχείο προθέρμανσης υπάρχουν 4 οπές για είσοδο, έξοδο αερίου, μέτρηση θερμοκρασίας και πίεσης του. Στο δοχείο ισορροπίας υπάρχουν 6 οπές. Χρησιμοποιούνται για την μέτρηση της θερμοκρασίας σε 2 σημεία (αέρια και υγρή φάση), είσοδο και έξοδο των αερίων και εκκένωση του δοχείου. Η τελευταία οπή κλείνει με τάπα και είναι εφεδρική. Τα δοχεία της διάταξης, ιδίως το δοχείο ισορροπίας πρέπει να παραμένει ακλόνητο κατά την εκτέλεση των πειραμάτων. Έτσι στις λαμαρίνες στήριξης των δοχείων διανοίχθηκαν 2 επιπλέον τρύπες. Επομένως 2 από τις 8 βίδες της φλάντζας βιδώνουν πάνω στις λαμαρίνες ώστε να βοηθούν στην στεγάνωση και παράλληλα στην ακινητοποίηση των δοχείων. Τα δοχεία πρέπει να παραμένουν ακλόνητα διότι με βάση την θέση τους (και άρα την θέση των οπών της φλάντζας), καταστρώνεται το δίκτυο σωληνώσεων το οποίο είναι απαραίτητο για τη διακίνηση των αερίων. Ειδικά για το δοχείο ισορροπίας, απαιτούμε όσο γίνεται σταθερό ρυθμό ανάδευσης και άρα η θέση του ως προς τον μαγνητικό αναδευτήρα είναι συγκεκριμένη. Η στήριξη του δοχείου ισορροπίας φαίνεται στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 3-9) μαζί με τον μαγνητικό αναδευτήρα. Οι υπόλοιπες διαμορφώσεις των λαμαρινών του σχήματος 3-7 χρησιμεύουν για το ανεμπόδιτο σφίξιμο των υπόλοιπων βιδών της φλάντζας. Τέλος, ας αναφερθεί ότι ο συγκεκριμένος τύπος χάλυβα που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των δοχείων δεν μαγνητίζεται από το πεδίο που δημιουργεί ο μαγνητικός αναδευτήρας.

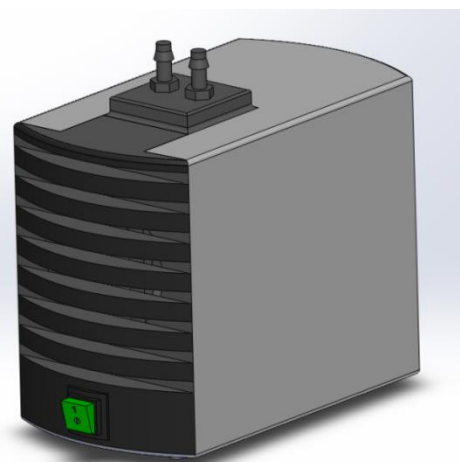




Σχήμα 3- 9: Αριστερά: Στήριξη δοχείου ισορροπίας, Δεξιά: Σχέδιο συνολικής στήριξης δοχείου σε λαμαρίνες και σε αναδευτήρα.

### 3.2.4 Αντλία Κενού

Η αντλία κενού χρησιμοποιείται για την εκκένωση του δοχείου αντίδρασης. Απομακρύνει το δοχείο από εναπομείναντα επιβλαβή αέρια διασφαλίζοντας έτσι την σωστή διενέργεια της αντίδρασης. Πρόκειται για το μοντέλο N86K.18 της KNF LAB. Έχει την δυνατότητα εκκένωσης ως και  $6 \frac{lt}{min}$  αερίου και τη δημιουργία κενού μέχρι και τα 100mbar[114]. Δίνεται ιδιαίτερη έμφαση εκκένωσης μέχρι ενός κατάλληλου σημείου το οποίο θα υπερβαίνει την πίεση κορεσμού του υδατικού διαλύματος στην θερμοκρασία του πειράματος. Η εκκένωση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος διότι η λειτουργία της είναι απρόσκοπτη μέχρι και τους  $40^{\circ}C$ . Επομένως, πρώτα πραγματοποιείται η εκκένωση του δοχείου ισορροπίας και στη συνέχεια η θέρμανσή του.



Σχήμα 3- 10: Αριστερά: Αντλία κενού, Δεξιά: Σχέδιο αντλίας κενού.

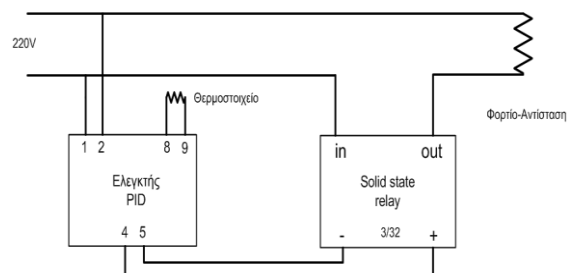
### 3.2.5 Εφαρμογή θέρμανσης

Κάθε δοχείο έχει αυτόνομη θέρμανση. Αποτελείται από ηλεκτρικές αντιστάσεις ισχύος 2KW και θερμοκρασίας 50-300 $^{\circ}$ C της εταιρείας Mica[115]. Αρχικά οι αντιστάσεις θερμαίνονταν με χρήση μηχανικού θερμοστάτη, αλλά παρατηρήθηκε ότι η χρήση μηχανικού θερμοστάτη ήταν ανεπαρκής για την εφαρμογή μας διότι η διακύμανση της θερμοκρασίας ήταν τεράστια σε σχέση με τις απαιτήσεις της εφαρμογής η οποία απαιτεί σταθερές θερμοκρασίες. Γινόταν μία αρχική ρύθμιση θερμοκρασίας μέσω του διακόπτη ρύθμισης. Στη συνέχεια το δοχείο έφτανε σε κάποιο θερμοκρασιακό μέγιστο και μετά η θερμοκρασία μειωνόταν με την ψύξη του δοχείου από τον περιβάλλοντα χώρο κατά 30-40 $^{\circ}$ C. Τότε ενεργοποιούταν ξανά η θερμοστάτηση.



Σχήμα 3- 11: Εφαρμογή θέρμανσης: Μηχανικός θερμοστάτης.

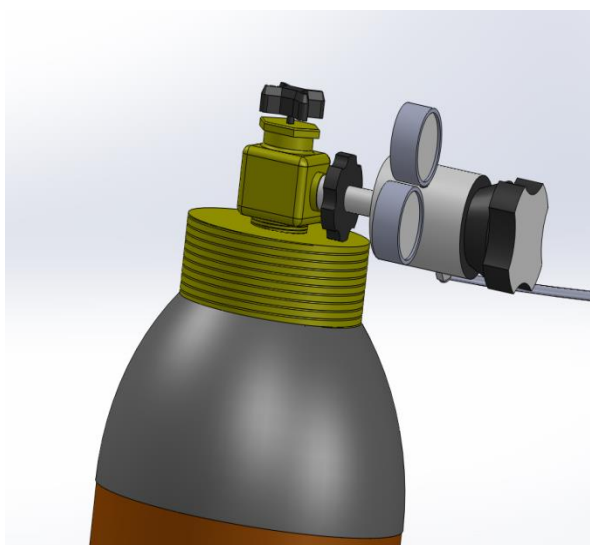
Για τον λόγο αυτό, στο δοχείο ισορροπίας αντικαταστάθηκε ο μηχανικός θερμοστάτης με προγραμματιζόμενο θερμοστάτη με ελεγκτή PID. Ο μηχανικός θερμοστάτης αφαιρέθηκε και αντικαταστάθηκε με τον PID στην ήδη υπάρχουσα αντίσταση. Η ρύθμιση των κερδών του θερμοστάτη PID γίνεται αυτόματα με την λειτουργία του σε “Autotuning”. Σε αυτή την λειτουργία ο θερμοστάτης “αναγνωρίζει” το θερμικό φορτίο στο οποίο είναι συνδεδεμένος και ρυθμίζει αυτομάτως τα κέρδη του. Στη συνέχεια, η μονάδα βγαίνει από την λειτουργία “Autotuning” και ρυθμίζεται κανονικά η θερμοκρασία του. Ο ελεγκτής PID για την ρύθμιση της θερμοκρασίας, χρησιμοποιεί ένα θερμοστοιχείο Pt100 το οποίο διαβάζει την θερμοκρασία του συστήματος και με βάση αυτή τη θερμοκρασία και την επιθυμητή, ρυθμίζει την πρόσδοση ισχύος στο σύστημα[116]. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται ο θερμοστάτης με έλεγχο PID καθώς επίσης και η ηλεκτρική συνδεσμολογία του. Για την μείωση των απωλειών λόγω ψύξης του περιβάλλοντος, τοποθετήθηκε μόνωση στο δοχείο ισορροπίας ώστε η διεργασία να πραγματοποιηθεί όσο κατά το δυνατόν γίνεται ισοθερμοκρασιακά. Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3-12) περιγράφεται η συνδεσμολογία.



Σχήμα 3- 12: Εφαρμογή θέρμανσης-Λογικός ελεγκτής θερμοκρασίας με PID.

### 3.2.6 Φιάλες αερίων & Ρυθμιστές πίεσης

Η προμήθεια των αερίων έγινε από την Air Liquide[117]. Οι φιάλες που θα χρησιμοποιηθούν στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής είναι φιάλες αζώτου και διοξειδίου του άνθρακα ενώ υπάρχει και μπουκάλα μεθανίου για μελλοντική χρήση. Το άζωτο βρίσκεται υπό πίεση 200bar (150<sub>C</sub>) ενώ το διοξείδιο του άνθρακα υπό πίεση 49,5bar (150<sub>C</sub>) σε υγρή μορφή. Για την ρύθμιση της πίεσης (και άρα της παροχής) στην έξοδο της μπουκάλας χρησιμοποιούνται μειωτήρες πίεσης της εταιρείας Air Liquide[117]. Πρόκειται για το μοντέλο AHL 200-8-15. Το μοντέλο αυτό είναι ικανό να στείλει μη διαβρωτικά αέρια σε πιέσεις εξόδου μέχρι και 9bar απόλυτης πίεσης. Η θερμοκρασία λειτουργίας σύμφωνα με τον κατασκευαστή βρίσκεται στο εύρος -20 – 500<sub>C</sub>. Το ένα μετρητικό διαβάζει την πίεση εισόδου στον μειωτήρα πίεσης και το άλλο την ρυθμιζόμενη πίεση εξόδου. Η βασική αρχή λειτουργίας του ρυθμιστή πίεσης είναι το άνοιγμα της βαλβίδας που είναι ανάλογο της ασκούμενης δύναμης ελατηρίου η οποία ρυθμίζεται μέσω βίδας. Όταν η πίεση στην έξοδο γίνει μεγαλύτερη από τη ρυθμιζόμενη, τότε η υπερπίεση πιέζει τη βαλβίδα ώστε να κλείσει, διατηρώντας έτσι την πίεση εξόδου σταθερή.

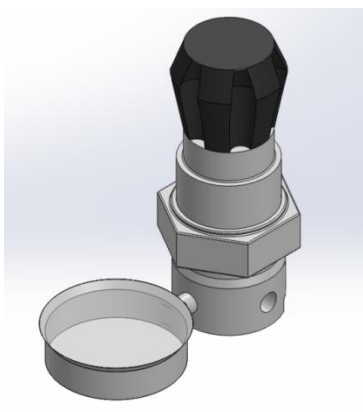


Σχήμα 3- 13: Αριστερά-Μπουκάλες αερίων με μειωτήρα πίεσης, Δεξιά-Σχέδιο μπουκάλας με μειωτήρα πίεσης.

### 3.2.7 Ρυθμιστής “πίσω πίεσης”

Ο ρυθμιστής “πίσω πίεσης” είναι της εταιρείας parker της σειράς προϊόντων ABP1[118]. Χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της πίεσης ενός συστήματος ανάντι του οργάνου. Στην ουσία πρόκειται για ρυθμιζόμενη βαλβίδα εκτόνωσης. Ο ρυθμιστής “πίσω πίεσης” δεν θα χρησιμοποιηθεί στην παρούσα διπλωματική. Χρησιμοποιείται μόνο σε πειράματα συνεχούς ροής όπου θέλουμε να διατηρήσουμε σταθερή την πίεση του δοχείου ισορροπίας. Η βασική αρχή λειτουργίας του είναι η ρύθμιση της δύναμης του ελατηρίου η οποία αντιστέκεται στο πλήρες άνοιγμα της βαλβίδας εξόδου. Η ρύθμιση αυτή γίνεται μέσω ρυθμιστικής βίδας. Αν στο ελεγχόμενο σύστημα υπάρξει κάποια υπερπίεση, τότε αυτή η υπερπίεση θα υπερνικήσει την αντίσταση του ελατηρίου και θα οδηγηθεί στην έξοδο, διατηρώντας την πίεση του συστήματος σταθερή.



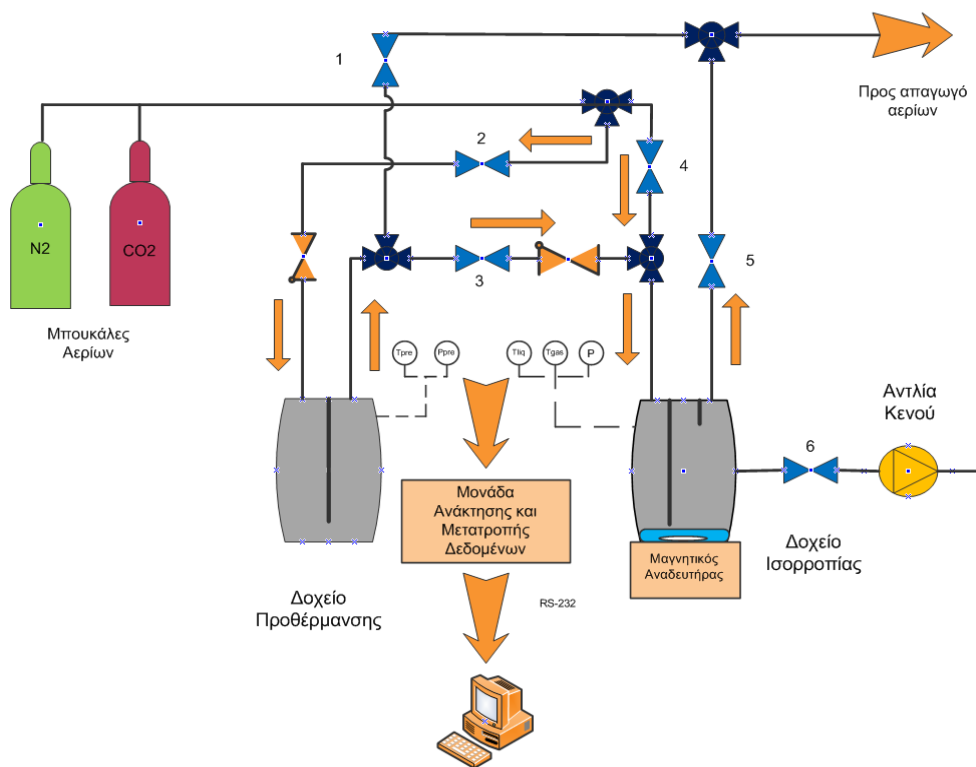


Σχήμα 3- 14: Αριστερά-Σχέδιο ρυθμιστή πίσω πίεσης, Δεξιά-Σχέδιο ρυθμιστής πίσω πίεσης

### 3.2.8 Σωλήνες και Fittings

Για την κυκλοφορία των αερίων έχει δημιουργηθεί ένα δίκτυο σωληνώσεων το οποίο περιλαμβάνει διάφορους συνδέσμους όπως γωνιακούς συνδέσμους, συνδέσμους ταυ, βάνες που ρυθμίζουν την κυκλοφορία η μή της ροής και αντεπίστροφες. Κάθε κλάδος της διάταξης ελέγχεται από αντίστοιχη βάνα. Ακολουθεί αναλυτικότερη περιγραφή του δικτύου σωληνώσεων με χρήση μονογραμμικού και φωτογραφιών για την καλύτερη κατανόηση. Πρόκειται για ένα δίκτυο σωληνώσεων που εξυπηρετεί τους παρακάτω σκοπούς:

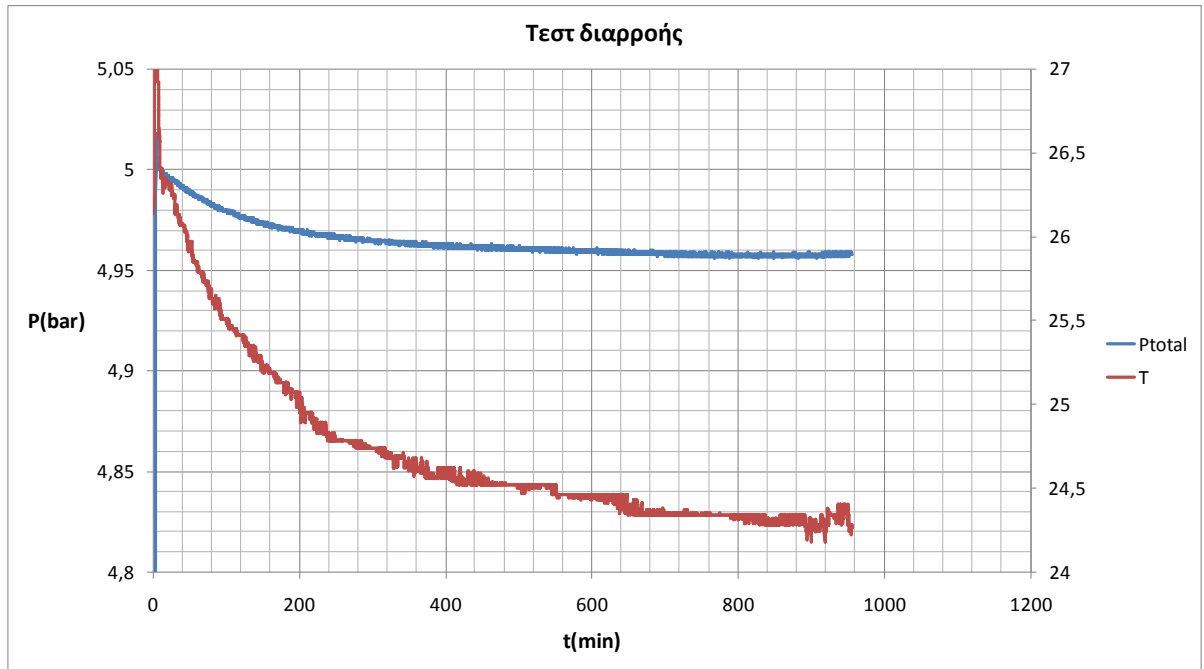
- Δυνατότητα εισαγωγής του αερίου είτε απ'ευθείας στο δοχείο αντίδρασης με άνοιγμα της βάνας 4, είτε στο δοχείο προθέρμανσης ανοίγοντας τη βάνα 2 και έχοντας όλες τις άλλες βάνες κλειστές.
- Δυνατότητα απομόνωσης του κάθε δοχείου ξεχωριστά. Δηλαδή υπάρχει η δυνατότητα εισαγωγής αερίων στο ένα δοχείο χωρίς να επηρεαστεί καθόλου το άλλο. Για παράδειγμα, ανοίγοντας μόνο την βάνα 2 και έχοντας όλες τις άλλες βάνες κλειστές είναι δυνατή η εισαγωγή  $CO_2$  μόνο στο δοχείο προθέρμανσης.
- Δυνατότητα εκτόνωσης κάθε δοχείου σε περίπτωση υπερπίεσης, είτε στο πέρας κάθε πειράματος, στέλνοντας τα εναπομείναντα αέρια σε απαγωγό. Για το δοχείο προθέρμανσης ανοίγει η βάνα 1 και αντίστοιχα για το δοχείο ισορροπίας η βάνα 5.
- Επιλογή εκκένωσης του δοχείου ισορροπίας, είτε και των 2 δοχείων μαζί. Η εκκένωση απαιτεί το άνοιγμα της βάνας 6. Αν είναι επιθυμητή και η εκκένωση του δοχείου προθέρμανσης ανοίγει και η βάνα 3. Οι υπόλοιπες βάνες παραμένουν κλειστές.



Σχήμα 3- 15: Μονογραμμικό διάγραμμα εγκατάστασης-Σωληνώσεις.

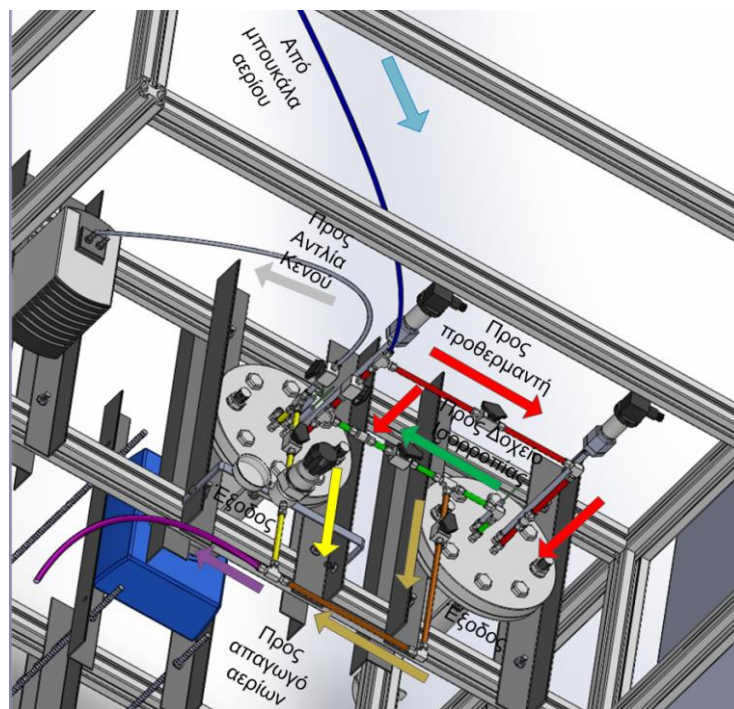
Για την μη επιστροφή αερίων στις σωληνώσεις ή την επιστροφή αερίων από το δοχείο ισορροπίας στο δοχείο προθέρμανσης προστέθηκαν δύο αντεπίστροφες βαλβίδες όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-15.

Το δίκτυο των σωληνώσεων εκτός από την μεταφορά των αερίων έχει σκοπό και την στεγάνωση του συστήματος, δηλαδή την διακίνηση και την παραμονή των αερίων σε κάθε χώρο για όσο χρονικό διάστημα επιθυμείται χωρίς καμία απώλεια πίεσης. Η διάταξη αυτή και ιδίως το κλειστό κύκλωμα του δοχείου ισορροπίας έχει περάσει από διαδοχικά τεστ διαρροών. Τα τεστ διαρροών διαρκούσαν από μερικές μέχρι και 60 ώρες. Για τον εντοπισμό των μεγάλων διαρροών χρησιμοποιήθηκε σαπουνόνερο. Οι διαρροές χαρακτηρίζονται από την δημιουργία φυσαλίδων. Για τις πιο μικρές διαρροές πραγματοποιήθηκαν τεστ που διαρκούσαν από μία μέρα ως και ένα σαββατοκύριακο και η μέτρηση πίεσης γινόταν με αναλογικό μανόμετρο. Σημειωνόταν με μαρκαδόρο η αρχική θέση του δείκτη του μανομέτρου και ελεγχόταν εκ νέου η θέση του. Αρχικά οι απώλειες πίεσης για τα σαββατοκύριακα ήταν της τάξης των 200mbar, περιορίστηκαν στα 70mbar και στη συνέχεια μηδενίστηκαν εντελώς με συνεχή σφιζίματα σε όλη τη διάταξη. Οι πιέσεις που δοκιμάστηκαν φτάνουν και μέχρι τα 9bar. Για την επιβεβαίωση του ελέγχου διαρροών, μετρήθηκε η πίεση κατά τη διάρκεια μιας βραδιάς με την βοήθεια αισθητήρα πίεσης και καταγράφηκε όλο το βράδυ η πορεία της πίεσης του δοχείου ισορροπίας. Το αποτέλεσμα του τεστ διαρροής δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 3-16).

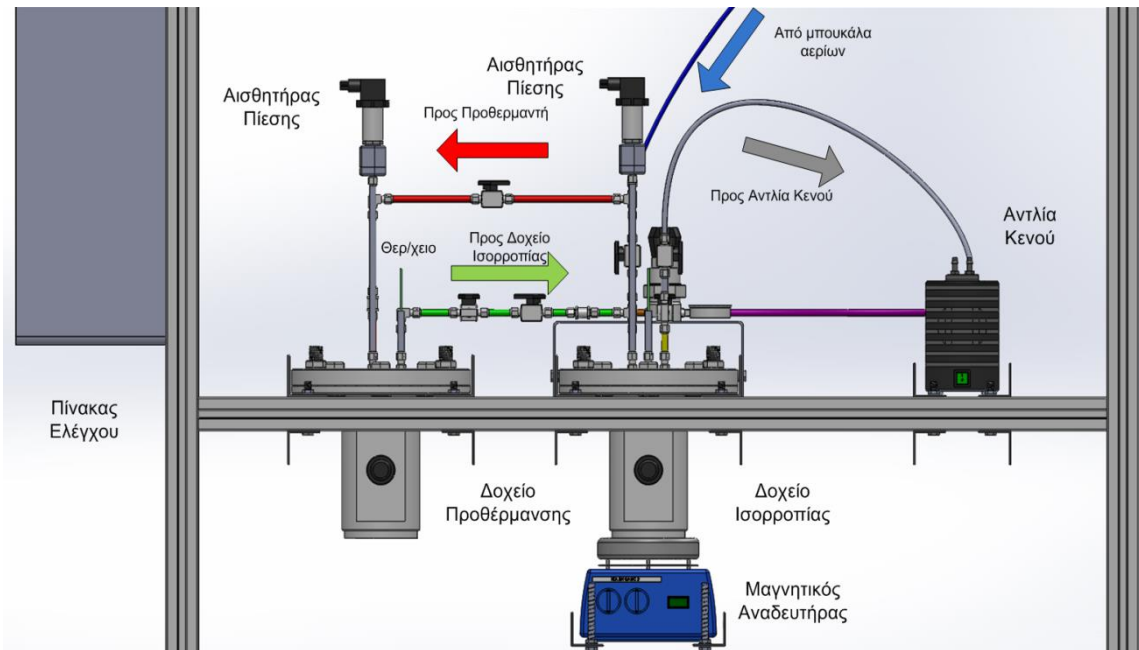


Σχήμα 3- 16:Τεστ διαρροών

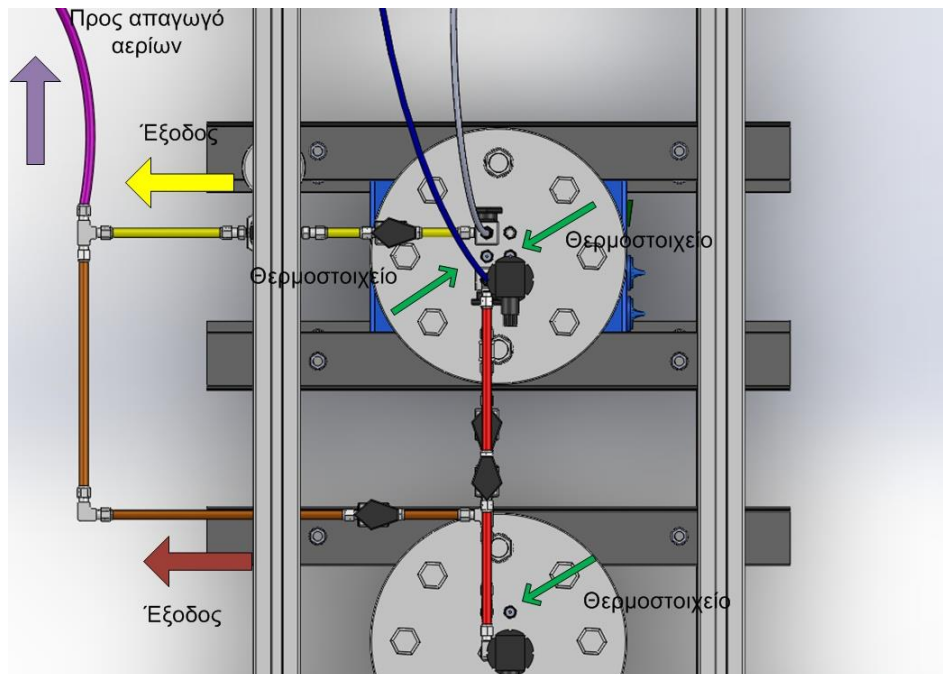
Παρατηρήθηκε ότι όλο το βράδυ η θερμοκρασία μειωνόταν μέχρι που σταθεροποιήθηκε το επόμενο πρωί. Η πτώση αυτή της θερμοκρασίας επηρέασε και την πίεση η οποία όπως παρατηρείται μετά από χρόνο 800 λεπτών παραμένει σταθερή. Στη συνέχεια παρατίθενται σχέδια και φωτογραφίες από την πειραματική μονάδα (Σχήματα 3-17 έως 3-20).



Σχήμα 3- 17: Επεξηγηματικό σχέδιο κατανόησης δικτύου σωληνώσεων

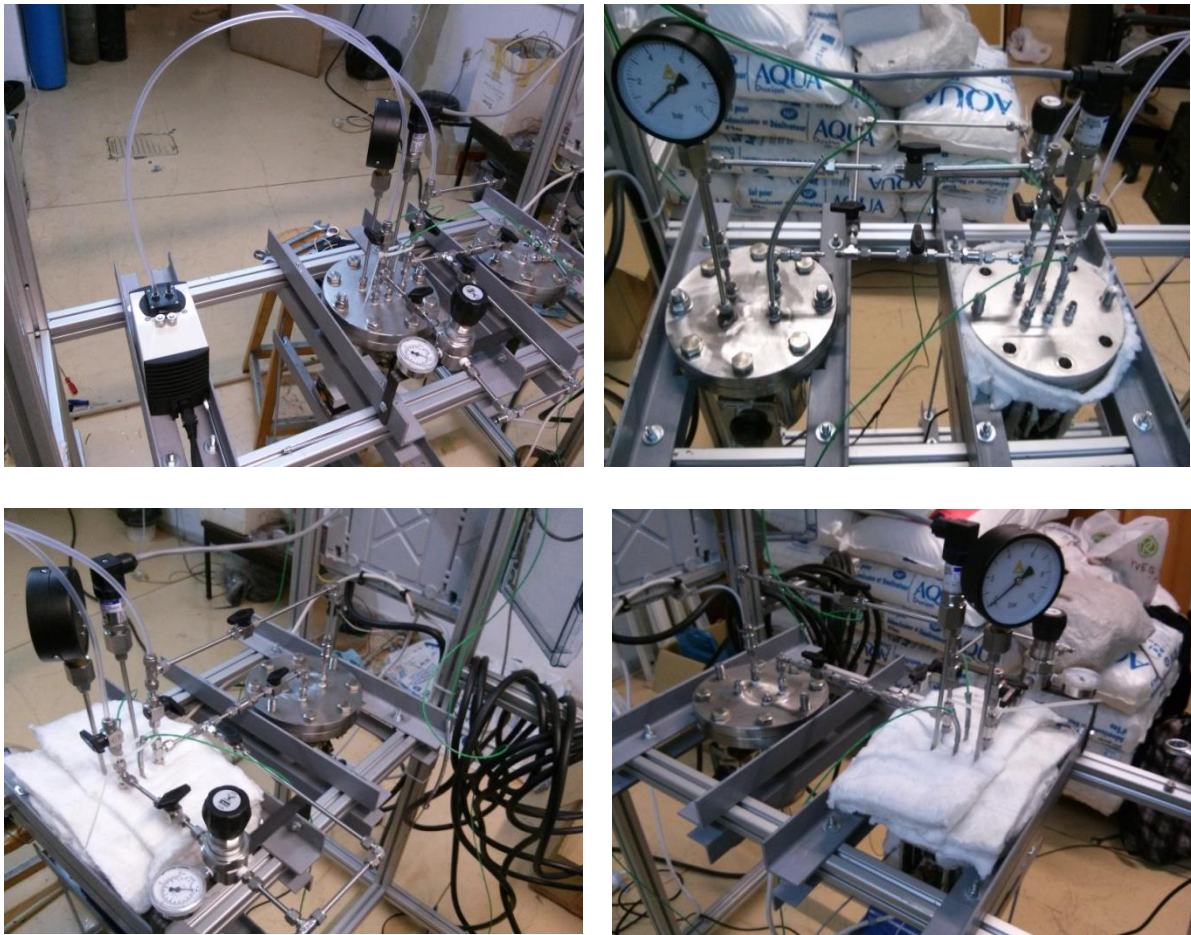


Σχήμα 3- 18: Επεξηγηματικό σχέδιο κατανόησης συνιστωσών της διάταξης και δικτύου σωληνώσεων



Σχήμα 3- 19: Επεξηγηματικό σχέδιο-Θέσεις των θερμοστοιχείων





Σχήμα 3- 20: Φωτογραφίες της μονάδας.

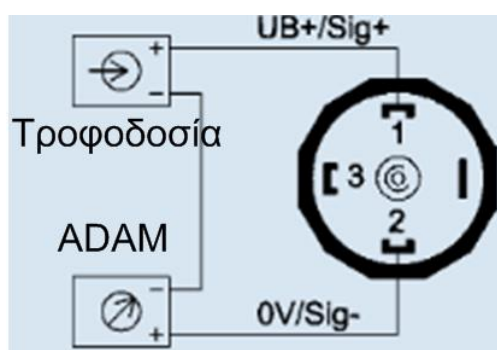
### 3.3 Μετρητικά συστήματα και λήψη δεδομένων

Στο δοχείο ισορροπίας (όπως φαίνεται και από τα παραπάνω σχήματα) γίνεται καταγραφή της πίεσής του με χρήση αισθητήρα πίεσης. Επίσης υπάρχουν 2 θερμοστοιχεία με τα οποία καταγράφονται οι θερμοκρασίες του δοχείου στη φλάντζα του, καθώς και στη διεπιφάνεια του διαλύτη. Όσον αφορά το δοχείο προθέρμανσης η θερμοκρασία του μετριέται με ένα θερμοστοιχείο και η πίεσή ελέγχεται με δεύτερο αισθητήρα πίεσης (ίδιο μοντέλο). Στην ενότητα αυτή θα περιγραφτούν αναλυτικά τα χαρακτηριστικά των μετρητικών οργάνων, οι συνδέσεις των μετρητικών οργάνων με τους αναλογοψηφιακούς μετατροπείς, ο ηλεκτρολογικός πίνακας και οι βασικές συνδέσεις του.

#### 3.3.1 Μετρητικά πίεσης και θερμοκρασίας

Στο δοχείο ισορροπίας υπάρχει ένας αισθητήρας πίεσης για την μέτρηση της πίεσης κατά την εκτέλεση των πειραμάτων. Πρόκειται για το μοντέλο S10 της εταιρείας Wika[119] το οποίο έχει δυνατότητα μέτρησης πιέσεων στο εύρος 0-6bar. Από τον κατάλογο της εταιρείας ανάλογα με το εύρος λειτουργίας του μετρητικού ορίζεται η μέγιστη πίεση λειτουργίας και η πίεση “έκρηξης” (burst

pressure) του οργάνου. Για τη στεγάνωση του μοντέλου S10 απαιτείται η τοποθέτηση ελαστικού δακτυλίου στο ρακόρ του. Στη συνέχεια βιδώνεται ο αισθητήρας πίεσης στο ρακόρ αφού πρώτα το σπείρωμα του επενδυθεί με ταινία τεφλόν η οποία βοηθάει επίσης στη στεγάνωσή του. Οι θερμοκρασίες λειτουργίας του μέσου που απαιτούνται για τη συνεχή λειτουργία του κυμαίνονται στο εύρος  $-30 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Επειδή τα πειράματά θα τρέξουν σε θερμοκρασίες μέχρι και  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , για να μην ξεπεράσουμε τα όρια λειτουργίας του αισθητήρα πίεσης τον τοποθετούμε πάνω απο το δοχείο σε σωληνάκι μήκους περίπου 25cm ώστε το αέριο να έχει ψυχθεί επαρκώς πριν εισέλθει για μέτρηση. Για την τροφοδοσία του αισθητήρα πίεσης απαιτείται τάση 10-30V DC και το σήμα εξόδου είναι στο εύρος 4-20mA. Η ηλεκτρική συνδεσμολογία του αισθητήρα πίεσης φαίνεται στο Σχήμα 3-21. Με ένα καλώδιο συνδέουμε την θύρα «1» με τον θετικό ακροδέκτη τροφοδοσίας, με ένα δεύτερο καλώδιο συνδέουμε την θύρα «2» με τον θετικό ακροδέκτη του συστήματος ανάκτησης δεδομένων (DAQ-Data Acquisition) και τέλος συνδέονται οι αρνητικοί ακροδέκτες του τροφοδοτικού και του συστήματος ανάκτησης δεδομένων.



Σχήμα 3- 21: Συνδεσμολογία αισθητήρα πίεσης.

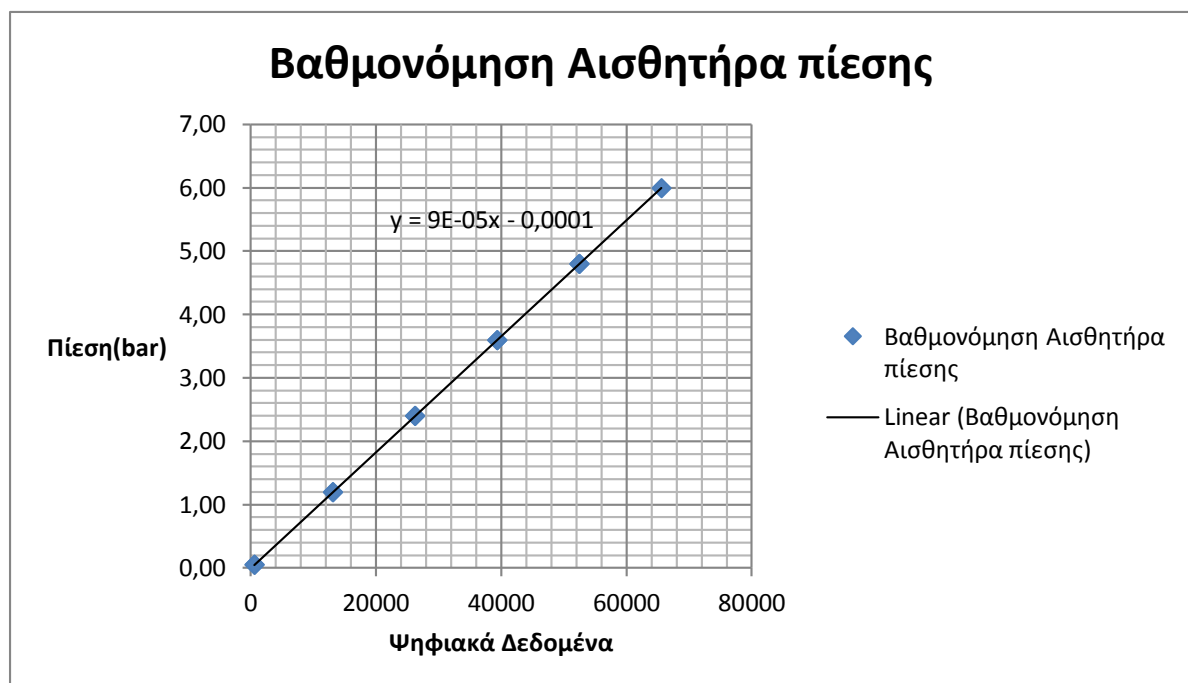
Ο μετρητής πίεσης του δοχείου ισορροπίας έχει βαθμονομηθεί από την εταιρεία ΔΕΚΑ ΑΕΒΕ[120] η οποία είναι μία από τις αντιπροσωπείες της Wika στην Ελλάδα. Η βαθμονόμηση ήταν 11 σημείων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος  $20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  και έγινε με τον εξής τρόπο:

- Δίνεται μία πρότυπη πίεση εισόδου.
- Η μέτρηση ρεύματος γίνεται με χρήση αμπερομέτρου όπου έχουμε την ιδανική μέτρηση. Η ιδανική αυτή μέτρηση συγκρίνεται με την πραγματική που είναι η μέτρηση από τα δικά μας μετρητικά. Παράλληλα, μέσω του ADAM Utility μετράται και η ένδειξη που δίνει το μετρητικό μας. Πρόκειται για μία ένδειξη από 0-65535. Αυτή η ένδειξη θα εξηγηθεί αναλυτικότερα σε επόμενο εδάφιο και είναι η σημαντικότερη μέτρηση για την εισαγωγή της βαθμονόμησης στο λογισμικό DASYLAB.
- Από το ιδανικό και το πραγματικό ρεύμα προκύπτουν οι διορθώσεις σε mA ή σε % σφάλμα.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3-3) και διάγραμμα (Σχήμα 3-22).

Πίεση εισόδου		Ρεύμα εξόδου			Απόκλιση	
Πρότυπο		Ιδανικό	Πραγματικό	Modbus Mapping	Διόρθωση	Σφάλμα
0	1	2	3	4	2-3	(F.S)
% Span	bar	mA	mA	value	ma	%
0	0.050	4.133	4.130	533	0.003	0.019
20	1.200	7.200	7.202	13116	-0.002	-0.013
40	2.400	10.400	10.405	26226	-0.005	-0.031
60	3.600	13.600	13.602	39331	-0.002	-0.013
80	4.800	16.800	16.803	52441	-0.003	-0.019
100	6.000	20.000	20.000	65535	0.000	-0.000
80	4.800	16.800	16.806	52453	-0.006	-0.038
60	3.600	13.600	13.607	39351	-0.007	-0.044
40	2.400	10.400	10.407	26243	-0.007	-0.044
20	1.200	7.200	7.201	13113	-0.001	-0.006
0	0.050	4.133	4.131	538	0.002	0.013

Πίνακας 3- 2: Βαθμονόμηση αισθητήρα πίεσης.



Σχήμα 3- 22: Διάγραμμα βαθμονόμησης αισθητήρα πίεσης.

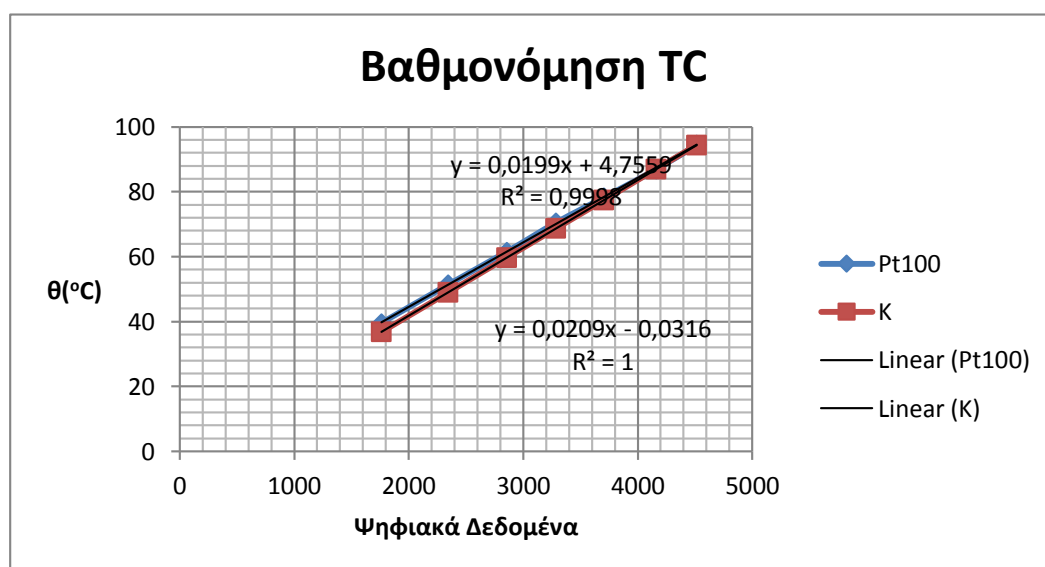
Όσον αφορά τις μετρήσεις θερμοκρασίας, στο δοχείο ισορροπίας τοποθετήθηκαν 2 θερμοστοιχεία, ενώ στο δοχείο προθέρμανσης τοποθετήθηκε 1 θερμοστοιχείο για την μέτρηση της θερμοκρασίας. Όλα τα θερμοστοιχεία είναι κατασκευασμένα από την εταιρεία UTECO ABEE[121] και είναι φτιαγμένα από τα ίδια ζεύγη μετάλλων (NiCr-Ni) και έχουν διάμετρο 3mm. Τα θερμοστοιχεία του δοχείου ισορροπίας έχουν μήκος 20cm και 8cm αντίστοιχα για την μέτρηση των θερμοκρασιών του κάτω και του άνω μέρους του δοχείου. Το θερμοστοιχείο του δοχείου προθέρμανσης έχει μήκος 20cm. Όλα τα θερμοστοιχεία έχουν εύρος μέτρησης θερμοκρασιών  $-40 - 180^{\circ}\text{C}$ . Η σύνδεση των

θερμοστοιχείων γίνεται απ'ευθείας στον αναλογοψηφιακό μετατροπέα και δεν απαιτείται καμία τροφοδοσία. Το θερμοστοιχείο αποτελεί τον ευρύτερα χρησιμοποιούμενο στην πράξη μεταλλάκτη θερμότητας. Βασική αρχή λειτουργίας των θερμοστοιχείων είναι το θερμοηλεκτρικό φαινόμενο το οποίο παρατηρήθηκε από τον T.J Seebeck(1821). Σύμφωνα με αυτό αν δύο μεταλλικοί αγωγοί, οπωσδήποτε διαφορετικών υλικών, βρεθούν σε επαφή, τότε στα άκρα τους αναπτύσσεται ηλεκτρερρεγτική δύναμη. Το μέγεθος της εξαρτάται από το είδος των υλικών των δύο μεταλλικών αγωγών και τη θερμοκρασία που επικρατεί στο σημείο επαφής τους[122].

Η βαθμονόμηση των θερμοστοιχείων έγινε με τον εξής τρόπο: Σε ένα μικρό λουτρό νερού βυθίστηκε ταυτόχρονα το θερμοστοιχείο Pt100 του ελεγχόμενου θερμοστάτη με PID και το θερμοστοιχείο προς βαθμονόμηση. Ρυθμιζόταν η θερμοκρασία του λουτρού νερού σε μία συγκεκριμένη τιμή και βλέπαμε παράλληλα η θερμοκρασία που διαβάζει το θερμοστοιχείο Pt100 (πρότυπη θερμοκρασία) και την τιμή value που έδινε το ADAM Utility (βλέπε Πίνακα 3-3). Με βάση τα 2 αυτά μεγέθη για διάφορες θερμοκρασίες του λουτρού, προέκυψε η καμπύλη βαθμονόμησης η οποία εισήχθηκε στο λογισμικό DASYLAB. Ταυτόχρονα καταγραφόταν και η θερμοκρασία του θερμοστοιχείου NiCr-Ni για μία απλή σύγκριση με τις θερμοκρασίες που διάβαζε το θερμοστοιχείο Pt100. Παρατηρήθηκε ότι το θερμοστοιχείο NiCr-Ni έδινε τιμές κοντινότερες στις τιμές του Pt100 όσο αυξάνεται η θερμοκρασία του συστήματος.

Πίνακας 3- 3: Βαθμονόμηση θερμοστοιχείων.

Values	Pt100	NiCr-Ni
1761	39,5	36,8
2346	51,4	49
2855	61,5	59,7
3286	70,5	68,7
3704	78,3	77,4
4161	87	87
4516	94,5	94,4



Σχήμα 3- 23: Διάγραμμα βαθμονόμησης θερμοστοιχείων.



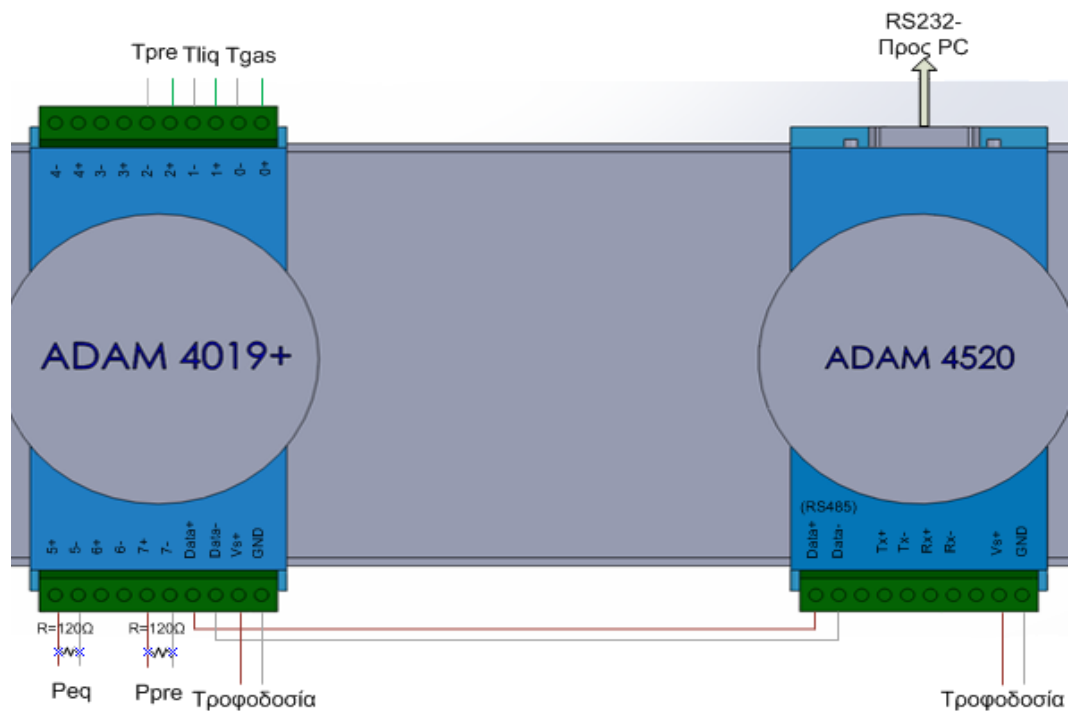
### 3.3.2 Μονάδα ανάκτησης και μετατροπής δεδομένων

Για την ανάκτηση δεδομένων στον υπολογιστή, απαραίτητη είναι η μετατροπή των αναλογικών δεδομένων σε ψηφιακά. Αυτό γίνεται με την χρήση αναλογοψηφιακού μετατροπέα. Στην υπάρχουσα πειραματική μονάδα οι αναλογοψηφιακοί μετατροπείς είναι της εταιρείας Advantech[123]. Υπάρχουν 2 μοντέλα ADAM. Το πρώτο μοντέλο είναι το ADAM 4019+ το οποίο είναι υπεύθυνο για την μετατροπή του ψηφιακού σήματος σε μία ενδιάμεση μορφή σήματος την οποία παραλαμβάνει το μοντέλο ADAM 4520 και την μετατρέπει σε σήμα RS-232 το οποίο μπορεί να γίνει αντιληπτό από ηλεκτρονικό υπολογιστή (Σχήμα 3-24).



Σχήμα 3- 24: Αναλογοψηφιακός μετατροπέας.

Το μοντέλο ADAM 4019+ παρέχει 8 θύρες (από 0 ως 7) στις οποίες μπορούν να συνδεθούν μετρητικά για την παραλαβή σήματος, μία θύρα data η οποία πρέπει να συνδεθεί με την αντίστοιχη θύρα data του ADAM 4520 για την μεταφορά δεδομένων και μία θύρα τροφοδοσίας όπου συνδέεται αντίστοιχα ο θετικός και ο αρνητικός ακροδέκτης της τροφοδοσίας. Αντίστοιχα στο ADAM 4520 συνδέθηκε μόνο η τροφοδοσία του και η θύρα data όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Η έξοδος του ADAM 4520 είναι καλώδιο RS-232 το οποίο με χρήση μετατροπέα RS-232 σε USB συνδέεται άμεσα με θύρα USB του υπολογιστή. Οι συνδεσμολογίες των μετρητικών (αισθητήρας πίεσης και θερμοστοιχεία) έχουν περιγραφεί στο προηγούμενο εδάφιο (εδάφιο 3.3.1). Ωστόσο, ας αναφερθεί ότι για την περίπτωση σύνδεσης μετρητικού το οποίο στην έξοδό του δίνει σήμα 4-20mA, είναι απαραίτητη η παράλληλη σύνδεση μίας αντίστασης 120Ω. Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3-25) φαίνεται η συνδεσμολογία των μετρητικών στοιχείων στα ADAM.



Σχήμα 3- 25: Συνδέσεις μετρητικών στοιχείων πάνω στους αναλογοψηφιακούς μετατροπείς.

Όπως παρατηρείται, τα θερμοστοιχεία έχουν συνδεθεί στις θύρες 0,1 και 2 και οι αισθητήρες πίεσης είναι συνδεδεμένοι στις θύρες 5 (για το δοχείο ισορροπίας) και 7 (για το δοχείο προθέρμανσης). Στο σχήμα επιπλέον φαίνεται η παράλληλη σύνδεση των αντιστάσεων στους αισθητήρες πίεσης, η σύνδεση των θυρών DATA των 2 ADAM, και οι τροφοδοσία του καθενός. Πάνω από το ADAM 4520 εξέρχεται το καλώδιο RS232 το οποίο θα συνδεθεί στον υπολογιστή για την ανάκτηση των αποτελεσμάτων.

### 3.3.3 ADAM Utility

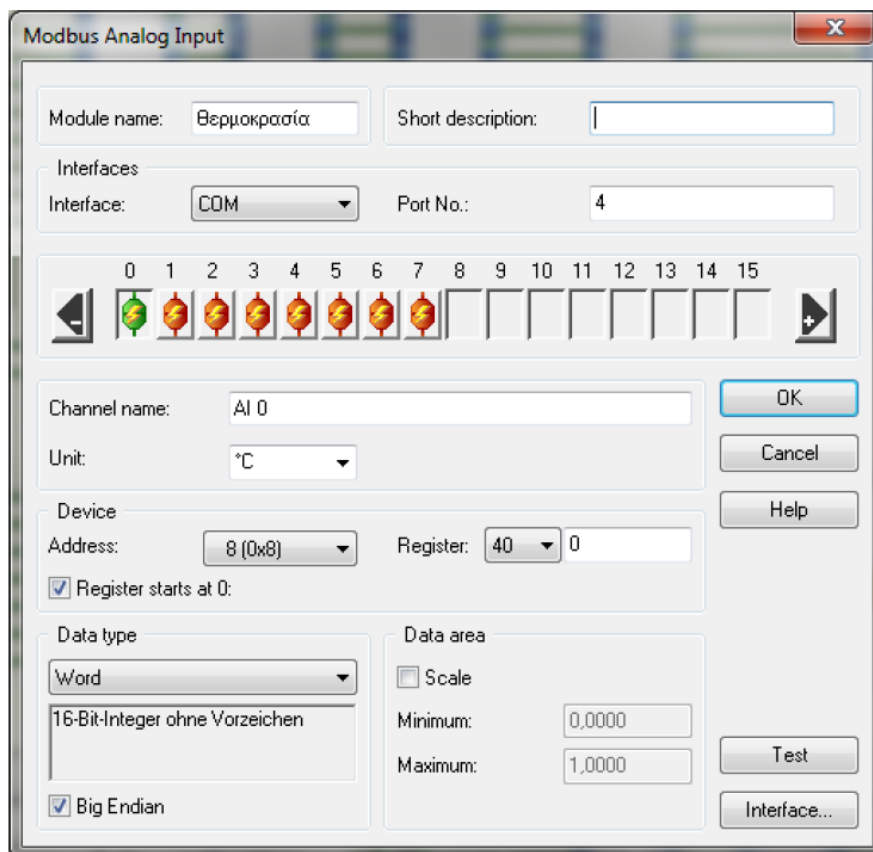
Η επικοινωνία με τον υπολογιστή γίνεται με τη χρήση του προγράμματος ADAM Utility. Στην ουσία πρόκειται για ένα λογισμικό το οποίο αναγνωρίζει την ύπαρξη των ADAM στην μονάδα. Το ADAM Utility είναι αρκετά φιλικό προς τον χρήστη. Στο αρχικό παράθυρο εμφανίζονται οι θύρες του υπολογιστή οι οποίες είναι διαθέσιμες προς αναζήτηση, η εντολή αναζήτησης και η μορφή των δεδομένων που θα λαμβάνονται. Στην περιοχή HOST COM SETTING καθορίζεται η ταχύτητα και η μορφή των δεδομένων τα οποία πρέπει να συμπίπτουν με τις ρυθμίσεις του υπολογιστή. Επίσης, δίνεται στο χρήστη η δυνατότητα επικοινωνίας με το ίδιο το ADAM ο οποίος με απλές εντολές μπορεί να πάρει τις απαραίτητες πληροφορίες για την σωστή ρύθμιση τους. Στην πειραματική διάταξη δεν ήταν απαραίτητη η εκτέλεση κάποιας εντολής για την ρύθμιση των ADAM, ωστόσο ο χρήστης καλείται να ανατρέξει στα manual του Utility για να δει με περισσότερη λεπτομέρεια τις δυνατότητες που προσφέρει το Utility.

### 3.3.4 DASYLAB

Το λογισμικό DASYLAB είναι το απαραίτητο λογισμικό με το οποίο απεικονίζονται οι μετρήσεις μας κατά την διάρκεια του πειράματος. Είναι πολύ φιλικό προς τον χρήστη. Η βασική λογική του προγράμματος είναι η ύπαρξη μιας ενότητας (module) εισόδου από το οποίο λαμβάνονται τα απαραίτητα δεδομένα από τα μετρητικά συστήματα, και υπάρχει η δυνατότητα επεξεργασίας των δεδομένων αυτών, εμφάνισής τους στην οθόνη με μορφή αριθμού ή διαγραμμάτων καθώς επίσης και η δυνατότητα αποθήκευσής τους σε αρχεία, δημιουργώντας ένα διάγραμμα ροής (worksheet). Η παραπάνω περιγραφή αναφέρεται στην επιφάνεια εργασίας του προγράμματος. Ο χρήστης, πέρα από την επιφάνεια εργασίας του προγράμματος μπορεί να διαμορφώσει μία καινούρια επιφάνεια εργασίας η οποία θα αποτελεί την οπτική παρακολούθηση του πειράματος (layout). Στη συνέχεια εξηγείται κάθε Module του αρχείου απεικόνισης και επεξεργασίας των μετρήσεων.

#### 3.3.4.1 Ενότητα Εισόδου

Η κωδικοποίηση των δεδομένων στην περίπτωση μας έχει γίνει με βάση το πρωτόκολλο Modbus. Επομένως από τον φάκελο Inputs/Outputs επιλέγεται το module "Modbus Analog Input". Ωστόσο για να επιτευχθεί η επικοινωνία με τα ADAM πρέπει να γίνουν οι κατάλληλες ρυθμίσεις. Το εσωτερικό της ενότητας αυτής φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3-26):



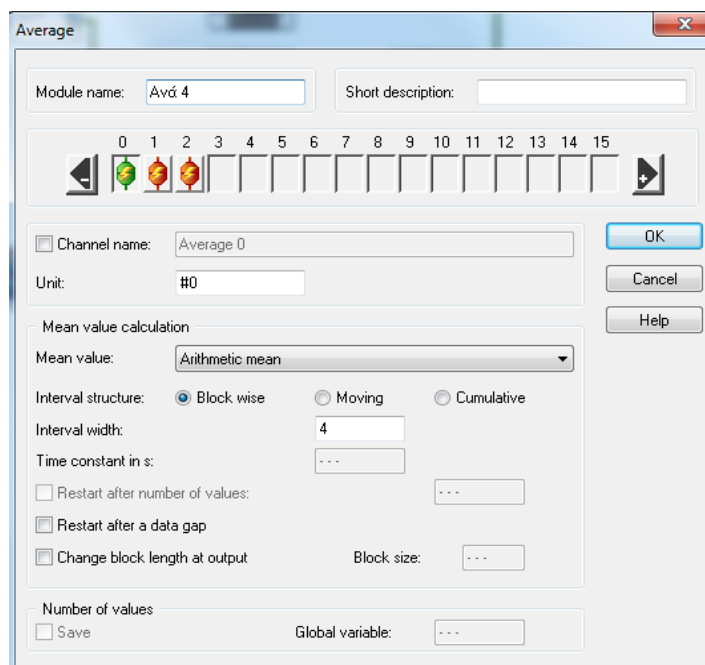
Σχήμα 3- 26: Εσωτερικό ενότητας εισόδου.

Αρχικά, στο πάνω μέρος του παραθύρου που εμφανίζεται συμπληρώνεται το όνομα της ενότητας καθώς επίσης και μία σύντομη περιγραφή της. Στην ενότητα Interface συμπληρώνεται η επιλογή COM η οποία υποδηλώνει ότι λαμβάνονται δεδομένα από θύρα USB καθώς επίσης και ο εκάστοτε αριθμός αυτής της θύρας. Στη συνέχεια στο παράθυρο παρατηρούμε πόσα κανάλια εισόδου υπάρχουν σε αυτή την ενότητα. Ο χρήστης έχει την δυνατότητα αύξησης ή μείωσης των καναλιών εισόδου. Έτσι αν για παράδειγμα σε μία ενότητα (module) Modbus Analog Input εισέλθουν σήματα 2 θερμοστοιχείων και ενός αισθητήρα πίεσης, θα χρειαστούν συνολικά 3 κανάλια εισόδου. Τα παρακάτω στοιχεία που δίνονται στο παράθυρο συμπληρώνονται για κάθε κανάλι χωριστά. Αν για παράδειγμα το προς επεξεργασία κανάλι αναφέρεται σε έναν αισθητήρα πίεσης τότε οι μονάδες μέτρησης πρέπει να ρυθμιστούν σε μονάδες πίεσης. Στην υποενότητα Device συμπληρώνονται τα κελιά Address και Register όπως ακριβώς αναγράφονται και στο Utility. Δίπλα από το Register συμπληρώνεται ένα νούμερο το οποίο στην περίπτωσή μας λαμβάνει τις τιμές 0-7 κατ' αντιστοιχία με τις θύρες εισόδου των ADAM. Βάζοντας για παράδειγμα τον αριθμό 0 δηλώνουμε ότι το κανάλι αυτό θα παραλαμβάνει δεδομένα από το κανάλι 0 του ADAM στο οποίο μπορεί να είναι συνδεδεμένο ένα θερμοστοιχείο. Στην υποενότητα Data Area ορίζονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή. Στην υποενότητα Data Type, συμπληρώνονται τα στοιχεία όπως ακριβώς εμφανίζονται στο Utility και στην υποενότητα Data Area ορίζεται η ελάχιστη και η μέγιστη αποδεκτή μέτρηση.

Πατώντας το κουμπί Interface (διεπαφή) εμφανίζεται το ακόλουθο παράθυρο, το οποίο αφορά όλα τα κανάλια τα οποία έχουν οριστεί στο Module. Στο πάνω μέρος του παραθύρου ορίζεται η συχνότητα δειγματοληψίας. Στη συνέχεια ο χρήστης έχει την δυνατότητα να καθορίσει την αντίδραση του προγράμματος στην περίπτωση που η λειτουργία κάποιας συσκευής διακοπεί. Στην περίπτωση μας επιλέχτηκε η διακοπή της μέτρησης («Stop Measurement»). Στην υποενότητα Interface Configuration συμπληρώνονται τα στοιχεία τα στοιχεία μεταφοράς δεδομένων όπως ακριβώς έγιναν και στο Utility.

#### **3.3.4.2 Ενότητα Μέσης Τιμής**

Στη συνέχεια τα δεδομένα εξέρχονται από την ενότητα Modbus Analog Input και εισέρχονται στην ενότητα Average. Η ενότητα Average βρίσκεται στο φάκελο “Data Reduction” (Μείωση Δεδομένων) και σκοπό έχει την μείωση του πλήθους των αποτελεσμάτων. Το εσωτερικό της ενότητας φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3-27):



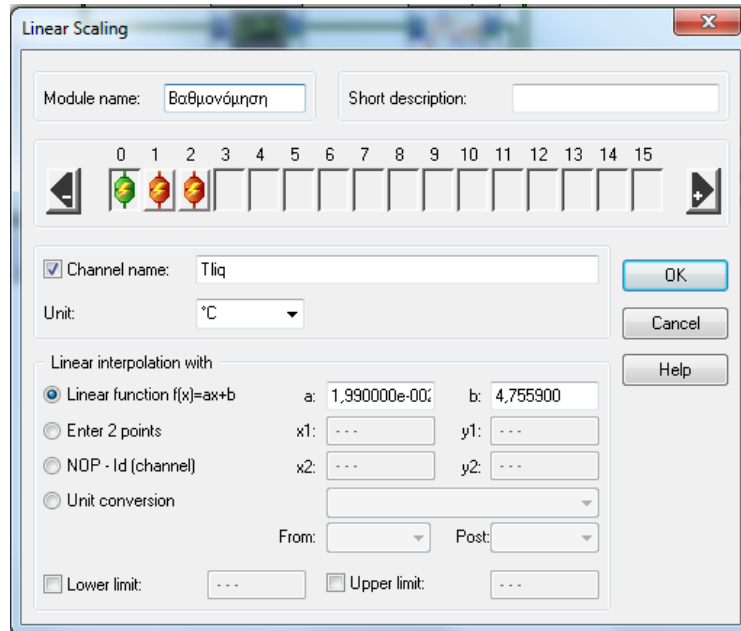
Σχήμα 3- 27: Εσωτερικό ενότητας “Μέσης τιμής”.

Όπως και πριν, έτσι και σε αυτή την ενότητα ορίζεται το όνομά της καθώς και μία σύντομη περιγραφή της. Λόγω του μεγάλου πλήθους μετρήσεων θεωρήθηκε αρχικά σωστό ανά 4 τιμές να δίνεται από το λογισμικό ένα αποτέλεσμα ως μία μέση τιμή των 4 αυτών μετρήσεων. Η ενότητα προσφέρει στον χρήστη επιπλέον επιλογές. Για παράδειγμα αντί για τον αριθμητικό μέσο όρο, ο χρήστης έχει την επιλογή του τετραγωνικού μέσου όρου, της διαμέσου και άλλων επιλογών[124]. Τελικά όμως, θεωρήθηκε πιο σωστό να απαλειφθεί η ενότητα αυτή, διότι κατά τη διάρκεια εισαγωγής του  $CO_2$  η πτώση της πίεσης είναι ραγδαία επομένως για την καλύτερη απεικόνιση της καμπύλης πτώσης πίεσης, θεωρήθηκε σωστή η καταγραφή περισσότερων σημείων.

### 3.3.4.3 Ενότητα Βαθμονόμησης

Στη συνέχεια, τα δεδομένα εισέρχονται στην ενότητα της βαθμονόμησης (Scaling). Η ενότητα αυτή βρίσκεται στον φάκελο “Mathematics”.

Οι μετρήσεις που παίρνουμε από το DASYLAB δεν είναι οι πραγματικές μετρήσεις των μετρούμενων μεγεθών αλλά μία αντιπροσωπευτική τους τιμή (value). Ανάλογα με το ρεύμα εξόδου του αισθητήρα πίεσης το οποίο κυμαίνεται στο εύρος 4-20mA ο αναλογοψηφιακός μετατροπέας μεταφράζει αυτή την πληροφορία στο δυαδικό σύστημα και στη συνέχεια στον υπολογιστή μεταφράζεται στο δεκαδικό σύστημα. Η περιοχή λειτουργίας του αναλογοψηφιακού μετατροπέα εξαρτάται από το πόσα δυαδικά ψηφία διαθέτει ο καταχωρητής δεδομένων. Επομένως αν το ρεύμα εξόδου του αισθητήρα είναι 4mA η ψηφιακή ένδειξη που θα δούμε είναι ίση με 0. Αν το ρεύμα εξόδου είναι 20mA και “v” το πλήθος των δυαδικών ψηφίων του καταχωρητή δεδομένων τότε η μέγιστη ψηφιακή ένδειξη που θα παρατηρηθεί είναι  $2^v - 1$ . Επομένως στην περίπτωση μας που ο καταχωρητής δεδομένων είναι 16 ψηφίων, η περιοχή λειτουργίας είναι από 0 έως 65535.

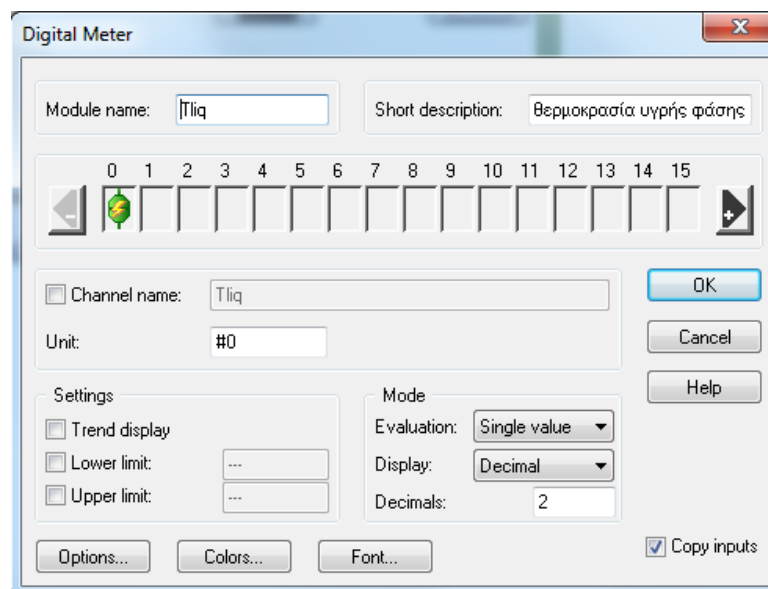


Σχήμα 3- 28: Εσωτερικό ενότητας “Βαθμονόμησης”.

Οι “αντιπροσωπευτικές τιμές”, επομένως, πρέπει να μετατραπούν στις πραγματικές τιμές των μετρούμενων μεγεθών. Το DASLAB παρέχει στον χρήστη την δυνατότητα γραμμικής βαθμονόμησης, βαθμονόμησης με χρήση σημείων και άλλα. Επιλέχθηκε η γραμμική βαθμονόμηση και οι τιμές των  $a$  και  $b$  των ευθειών προέκυψαν από τα διαγράμματα των σχημάτων. Τέλος, πρέπει να επιλεγεί η κατάλληλη μονάδα μέτρησης ανάλογα με το μετρούμενο μέγεθος.

### 3.3.4.4 Ενότητα ψηφιακού οργάνου μέτρησης

Οι μετρήσεις, είναι έτοιμες για παρουσίαση. Ωστόσο πρέπει να επιλεγεί η κατάλληλη ενότητα εμφάνισής τους από τον φάκελο “Display”. Επιλέχθηκε για κάθε μετρούμενο μέγεθος ξεχωριστό ψηφιακό όργανο μέτρησης (Digital Meter).

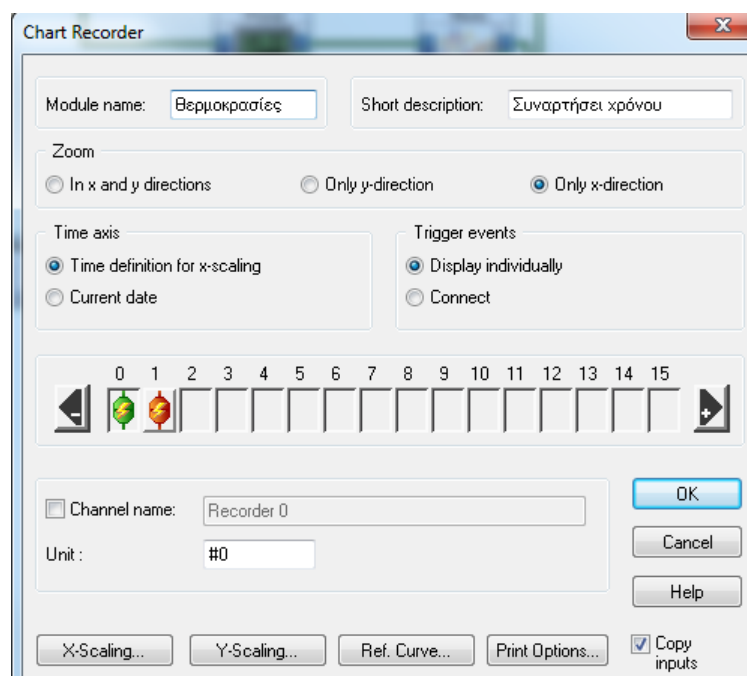


Σχήμα 3- 29: Εσωτερικό ενότητας “Ψηφιακού οργάνου μέτρησης”.

Στην ενότητα αυτή ο χρήστης μπορεί να ρυθμίσει ό,τι αφορά την εμφάνιση του αποτελέσματος, όπως για παράδειγμα να αλλάξει τον αριθμό των δεκαδικών ψηφίων που εμφανίζονται, το σύστημα εμφάνισης του αποτελέσματος (δεκαδικό, δεκαεξαδικό κ.α.), καθώς επίσης και ποιες τιμές θα προβάλλει (μέγιστες,ελάχιστες κ.α). Ο χρήστης έχει επίσης την ικανότητα να διαμορφώσει το μέγεθος της γραμματοσειράς του αποτελέσματος, το χρώμα του καθώς επίσης και το ίδιο το πλαίσιο εμφάνισης[124]. Επειδή στη συνέχεια είναι απαραίτητη η περαιτέρω επεξεργασία του αποτελέσματος, ενεργοποιούμε την εντολή της αντιγραφής των εισόδων (Copy inputs) η οποία βρίσκεται στο κάτω δεξί μέρος του παραθύρου. Σε αντίθετη περίπτωση, η ενότητα αυτή δεν θα είχε καμία έξοδο και περαιτέρω επεξεργασία των δεδομένων θα μπορούσε να γίνει με μόνο με διακλαδώσεις.

### 3.3.4.5 Ενότητα διαγράμματος

Εκτός από την στιγμιαία παρουσίαση των μεμονωμένων τιμών για την εκάστοτε χρονική στιγμή, ο χρήστης μπορεί να έχει μία εικόνα των μετρήσεων του φτιάχνοντας ένα διάγραμμα το οποίο ανανεώνεται χρονική στιγμή με τις καινούριες μετρήσεις. Η ενότητα του διαγράμματος (chart recorder) βρίσκεται στον φάκελο “Display”.



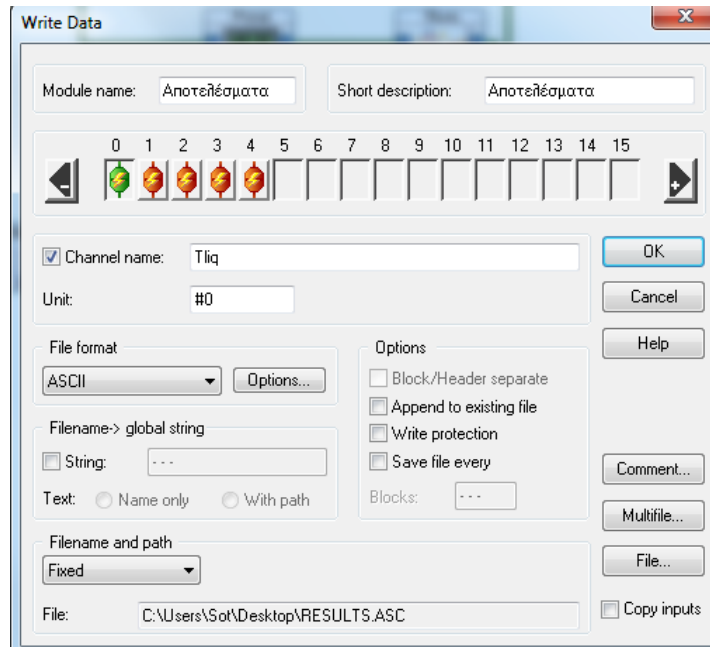
Σχήμα 3- 30: Εσωτερικό ενότητας “Διαγράμματος”.

Ο χρήστης εισάγει τα κανάλια τα οποία επιθυμεί να απεικονιστούν και η απεικόνιση γίνεται συναρτήσει του χρόνου. Υπάρχει πληθώρα επιλογών για την εμφάνιση των αποτελεσμάτων όπως είναι η χρήση βοηθητικών γραμμών και η μεγέθυνση των αξόνων για την καλύτερη εποπτεία των αποτελεσμάτων. Στην περίπτωσή μας, τα αποτελέσματα υπόκεινται σε περαιτέρω επεξεργασία και για τον λόγο αυτό είναι απαραίτητη η ενεργοποίηση της εντολής της αντιγραφής των εισόδων όπως έγινε και στο ψηφιακό όργανο μέτρησης.

### 3.3.4.6 Αποθήκευση των αποτελεσμάτων

Τέλος, ο χρήστης έχει τη δυνατότητα αποθήκευσης των αποτελεσμάτων σε ξεχωριστό αρχείο, το οποίο στη συνέχεια υπόκειται σε επεξεργασία με χρήση άλλου λογισμικού. Η ενότητα της αποθήκευσης των αποτελεσμάτων σε αρχείο (Write Data) βρίσκεται στον φάκελο “Files”. Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3-31), φαίνεται το εσωτερικό της ενότητας.

Ο χρήστης έχει την δυνατότητα της κωδικοποίησης του αρχείου, δηλαδή τον τρόπο με τον οποίο θα αποθηκευτούν τα αποτελέσματα. Επιλέγεται η κωδικοποίηση ASCII διότι περαιτέρω επεξεργασία του προγράμματος πραγματοποιείται με το πρόγραμμα MS Excel 2007 το οποίο παρέχει καλή εποπτεία των αποτελεσμάτων και είναι ικανό να διαχειριστεί αρχεία της συγκεκριμένης κωδικοποίησης. Τέλος, ο χρήστης στο κάτω μέρος του παραθύρου ορίζει το όνομα του αρχείου και το όνομα καταλόγου στον οποίο θα αποθηκευτεί.



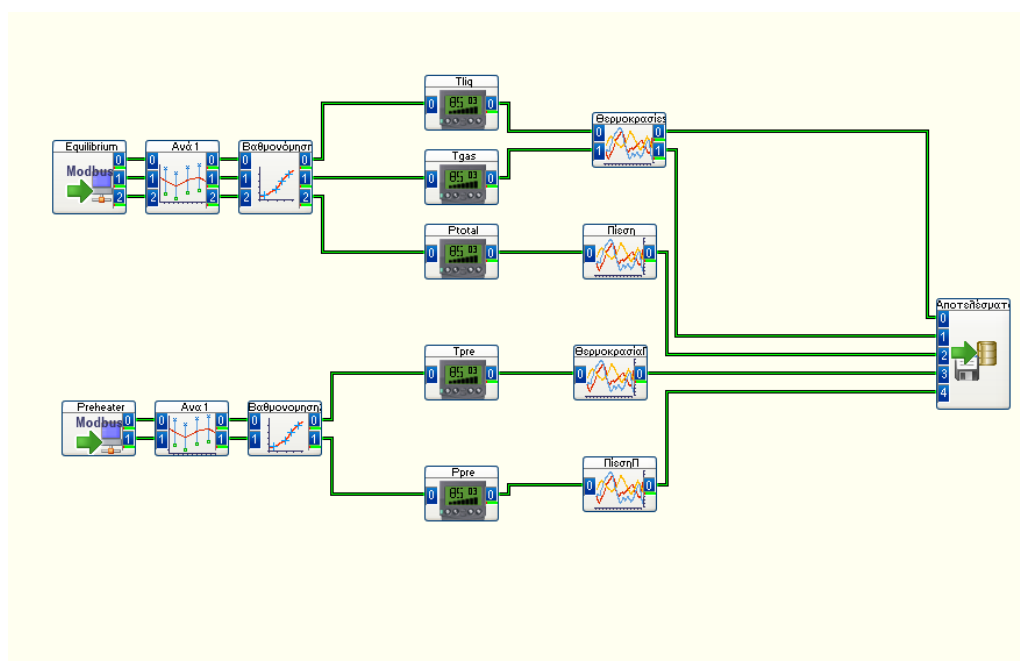
Σχήμα 3- 31: Εσωτερικό ενότητας “Αποθήκευσης”.

### 3.3.4.7 Φύλλο εργασίας της πειραματικής διάταξης

Συνολικά το φύλλο της πειραματικής διάταξης απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3-32). Όπως παρατηρείται, το φύλλο εργασίας είναι χωρισμένο σε 2 κομμάτια τα οποία στο τέλος ενώνονται ώστε η αποθήκευση όλων των αποτελεσμάτων να γίνεται σε ένα αρχείο. Το κάθε κομμάτι αντιπροσωπεύει και ένα δοχείο. Πιο συγκεκριμένα το πάνω κομμάτι αντιπροσωπεύει το δοχείο ισορροπίας ενώ το κάτω κομμάτι αντιπροσωπεύει το δοχείο προθέρμανσης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο δοχείο ισορροπίας μετράται η πίεση του και η θερμοκρασία του σε 2 σημεία. Για τον λόγο αυτό από την ενότητα Modbus Analog Input με όνομα Equilibrium (Ισορροπία), εξέρχονται συνολικά 3 κανάλια. Σύμφωνα με την περιγραφή, τα στοιχεία αυτά περνάνε διαδοχικά απο τις ενότητες της μέσης τιμής, της βαθμονόμησης, της απεικόνισης στην οθόνη ως στιγμιαία τιμή αλλά και ως διάγραμμα και τέλος, καταλήγουν στην αποθήκευση τους σε αντίστοιχο αρχείο αποτελεσμάτων. Όμοια, επειδή στο δοχείο προθέρμανσης μετράται η πίεσή του και η θερμοκρασία



του σε 1 μόνο σημείο, εξέρχονται 2 κανάλια ακολουθώντας διαδοχικά τις ίδιες ενότητες μέχρι την αποθήκευσή τους.



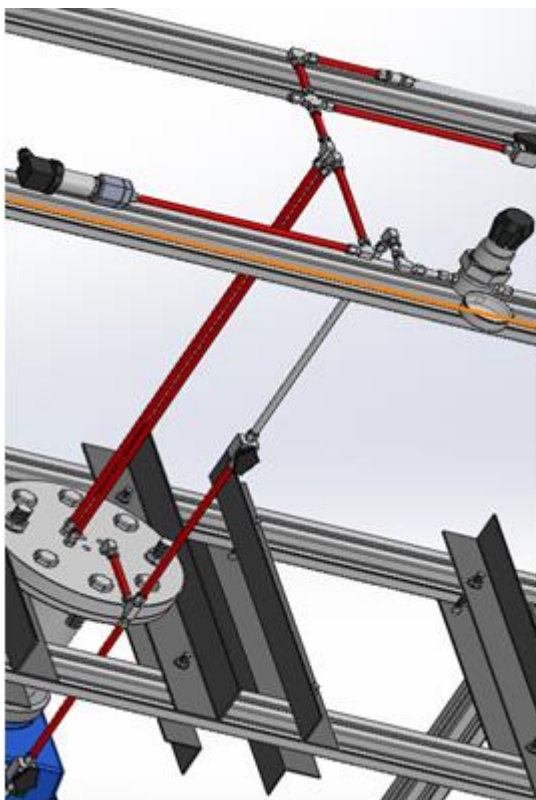
Σχήμα 3- 32: Απεικόνιση φύλλου εργασίας στο λογισμικό DASYLAB.

### 3.4 Ογκομέτρηση

Η ογκομέτρηση γίνεται με απομόνωση του συστήματος το οποίο έρχεται σε επαφή με την αέρια φάση. Στη συνέχεια ογκομετρούνται ποσότητες νερού με ογκομετρικό κύλινδρο και με διαδοχικές εισαγωγές, το σύστημα υπερχειλίζει. Κάθε φορά οι ποσότητες νερού προστίθενται και αθροίζονται στο τέλος. Για να γίνει η ογκομέτρηση, απαραίτητη προϋπόθεση ήταν να υπάρχουν 2 ανοιχτά σημεία στο απομονωμένο σύστημα. Από το 1<sup>ο</sup> σημείο εισάγεται το νερό και από το 2<sup>ο</sup> σημείο διαφεύγει ο αέρας του οποίου την θέση πήρε το νερό που εισήχθηκε. Αν υπήρχε μόνο ένα ανοικτό σημείο από το οποίο εισάγεται το νερό, λόγω μικρών διαμέτρων των σωληνώσεων, ο αέρας που θέλει να διαφύγει παρασέρνει μαζί του και νερό το οποίο δεν πρόλαβε να φτάσει στον πυθμένα του συστήματος και έτσι χάνονται ποσότητες οι οποίες είναι δύσκολο να μετρηθούν.

Αρχικά ογκομετρήθηκε μόνο ο όγκος του δοχείου μέχρι την υπερχειλίση του. Ο όγκος που προέκυψε είναι  $V_{\text{δοχείου}} = 1580\text{ml}$ . Στην συνέχεια έπρεπε να ογκομετρηθεί ο παρακάτω όγκος των σωληνώσεων όπως φαίνεται στις ακόλουθες φωτογραφίες. Ωστόσο πριν γίνει η ογκομέτρηση των όγκων αυτών, υπολογίστηκε προσεγγιστικά με χρήση των διαστάσεων των σωλήνων (διαμέτρου, μήκους) ο όγκος τους. Πρόκειται για έναν όγκο της τάξης των 250-300ml ο οποίος είναι συγκρίσιμος με τον όγκο του δοχείου. Το πρόβλημα που προκύπτει είναι ότι η θέρμανση του δοχείου αδυνατεί να θερμάνει τον όγκο των σωληνώσεων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ότι ένας σημαντικός όγκος της αέριας φάσης θα βρισκόταν σε εντελώς διαφορετική θερμοκρασία από τον όγκο που κυκλοφορούσε μέσα στο δοχείο. Για την καταπολέμηση του προβλήματος αυτού υπάρχει η

εφαρμογή της θερμαινόμενης σωλήνωσης με θερμαντική ταινία κατάλληλου μήκους και θερμοστάτη το οποίο θα επιβάρυνε οικονομικά την μονάδα. Ο όγκος της αέριας φάσης πάνω από το δοχείο ισορροπίας φαίνεται και στο ακόλουθο σχήμα. Οι αντίστοιχες σωληνώσεις είναι χρωματισμένες με κόκκινο χρώμα.



Σχήμα 3- 33: Παλαιότερη διάταξη σωληνώσεων-Εντοπισμός προβλήματος μεγάλου όγκου αέριας φάσης.

Σαν λύση προτιμήθηκε η αναδιάταξη των σωληνώσεων όλης της εγκατάστασης με σκοπό την μείωση του όγκου της αέριας φάσης που κυκλοφορούσε μέσα στις σωληνώσεις. Η ογκομέτρηση επαναλήφθηκε με τον τρόπο που περιγράφηκε στην πρώτη παράγραφο του παρόντος εδαφίου και προέκυψε:

$$V_{total} = 1599ml$$

Ας σημειωθεί η τελευταία ογκομέτρηση έγινε με τον μαγνήτη του αναδευτήρα μέσα στο δοχείο και με τα θερμοστοιχεία τοποθετημένα επίσης στο δοχείο ώστε να μετρηθεί ο πραγματικός όγκος της αέριας φάσης εν ώρα πειράματος.

### 3.5 Πειραματική Μεθοδολογία

Η πειραματική μεθοδολογία ακολουθεί τα παρακάτω βήματα:

1. Αποφασίζεται η κατά βάρος σύσταση του διαλύματος σε  $K_2CO_3$  καθώς και σε πρόσθετη ουσία (έστω  $x$  wt%). Για υδατικά διαλύματα, αυτό σημαίνει ότι το διάλυμα πρέπει να περιέχει  $x \frac{g \text{ διαλυμένης ουσίας}}{100ml \text{ διαλύματος}}$ . Για τη ζύγιση αρχικά ζυγίζεται μία κάψα η οποία δεν περιέχει

τίποτα και ο ζυγός μηδενίζεται στο βάρος της κάψας. Στη συνέχεια ζυγίζεται το  $K_2CO_3$  και η πρόσθετη ουσία χωριστά. Ας αναφερθεί ότι στην περίπτωση που ένα πρόσθετο είναι υγρό, προστίθεται στον διαλύτη με χρήση πιπέτας.

Για τη ζύγιση χρησιμοποιήθηκε ο ζυγός του παρακάτω σχήματος. Πρόκειται για το μοντέλο ALJ 220-5DNM της εταιρείας Kern.



Σχήμα 3- 34: Ζυγός ακριβείας.

Η τοποθέτηση του  $K_2CO_3$  στην κάψα γινόταν υπο την λειτουργία απαγωγού αερίων και με την χρήση προστατευτικών μέσων (γάντια, μάσκα με φίλτρα σωματιδίων). Ο απαγωγός αερίων είναι της εταιρείας EQUIP και απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 3- 35: Απαγωγός βαρέων αερίων.

2. Το πείραμα γίνεται με όγκο υδατικού διαλύματος 400ml. Ποσότητα υπερκάθαρου νερού χύνεται σε ποτήρι ζέσεως (~250 ml) και προστίθεται σε βήματα το ανθρακικό κάλιο έχοντας παράλληλα ανοικτό τον μαγνητικό αναδευτήρα. Η κάψα ξεπλύνεται με υπερκάθαρο νερό ώστε να διαλυθεί κάθε υπόλειμμα  $K_2CO_3$  το οποίο έχει παραμείνει. Η ποσότητα αυτή προστίθεται στο ποτήρι ζέσεως. Καθ'όλη τη διάρκεια της διάλυσης υπάρχει ανάδευση του ποτηριού ζέσεως. Στη συνέχεια το διάλυμα μεταφέρεται σε ένα δεύτερο ποτήρι ζέσεως με χρήση ογκομετρικού κυλίνδρου 100ml και χωνι. Οι ποσότητες που επιστρέφουν κάθε φορά καταγράφονται και συμπληρώνεται με υπερκάθαρο νερό η κατάλληλη ποσότητα μέχρι το υδατικό διάλυμα να έχει όγκο 400ml. Όλη η παραπάνω διαδικασία γίνεται υπό την λειτουργία του απαγωγού βαρέων αερίων. Το τελικό διάλυμα αναδεύεται ξανά. Το υπερκάθαρο νερό παράγεται από μηχάνημα της εταιρείας ΤΕΜΑΚ και φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3-36):

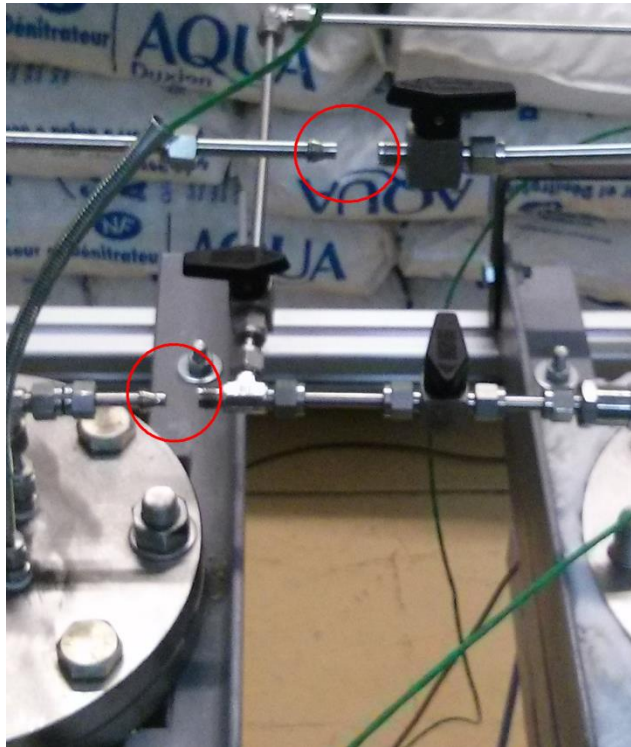


Σχήμα 3- 36: Συσκευή παραγωγής υπερκάθαρου νερού



Σχήμα 3- 37: Ποτήρι ζέσεως, ογκομετρικοί κύλινδροι, χωνιά

3. Το διάλυμα τοποθετείται προσεκτικά στο δοχείο ισορροπίας και άμεσα, το δοχείο ισορροπίας ασφαλιζεται με τη φλάντζα του. Μετά την τοποθέτηση της φλάντζας επανασυνδέεται το δίκτυο σωληνώσεων στα 2 σημεία τα οποία είχαν ανοιχτεί.



Σχήμα 3- 38: Σημεία ανοίγματος για αφαίρεση της φλάντζας ή σφιξίματος για τοποθέτηση της φλάντζας.

Για την ολοκλήρωση της διαδικασίας, βιδώνονται σφιχτά οι βίδες και τα παξιμάδια της φλάντζας και προστίθεται η μόνωση του δοχείου. Στο σημείο αυτό δημιουργείται ένα αρχείο αποτελεσμάτων στο λογισμικό DASYPAB για την αποθήκευση των αποτελεσμάτων και αρχίζει η καταγραφή των μετρήσεων επιλέγοντας την εντολή “Εκκίνηση Μέτρησης” (Start Measurement).

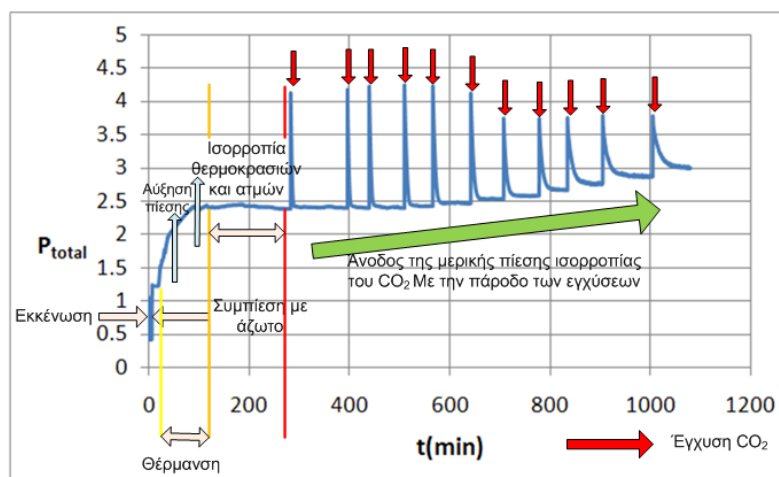
4. Εκκενώνεται το δοχείο ισορροπίας με χρήση αντλίας κενού με σκοπό την απομάκρυνση των εναπομειναντων επιβλαβών αερίων από την διεργασία. Για παράδειγμα, στη θεωρία έχει ήδη αναφερθεί ότι η παρουσία  $O_2$  δημιουργεί θερμοσταθερά άλατα σε διαλύτες αμινών. Κάτι τέτοιο είναι ανεπιθύμητο διότι θα επηρεάσει την ισορροπία της αντίδρασης. Η πίεση εκκένωσης του συστήματος, ωστόσο, δεν πρέπει να μειωθεί κάτω από την πίεση κορεσμού του διαλύματος, διότι σε καμία περίπτωση δεν επιθυμείται ο βρασμός του. Αν η θερμοκρασία του πειράματος είναι αρκετά υψηλή, τότε συμπληρώνεται επαρκής ποσότητα αζώτου πριν την έναρξη της θέρμανσης.
5. Ενεργοποιείται η αντίσταση του δοχείου ισορροπίας η οποία ρυθμίζεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη του πειράματος για γρήγορη θέρμανση και ο μαγνητικός αναδευτήρας στην ένδειξη “2” (~180rpm). Μετά από κάποια ώρα η θερμοκρασία του θερμοστάτη ρυθμίζεται περίπου στη θερμοκρασία του πειράματος και περιμένουμε μέχρι την ισορροπία θερμοκρασιών και πιέσεων (τάση ατμών). Παράλληλα, ξεπλένονται τα εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν ώστε να είναι έτοιμα για το επόμενο πείραμα (κάψα, δοχείο, κύλινδρους, κουταλάκι εισαγωγής  $K_2CO_3$  και προσθέτων στην κάψα, σύριγγες). Ο προθερμαντής μας,



θέλουμε επίσης να είναι θερμός επομένως ενεργοποιείται ο μηχανικός θερμοστάτης περίπου στους 100 $^{\circ}$ C.

6. Όταν έχει επιτευχθεί η σταθεροποίηση των πιέσεων και των θερμοκρασιών (~3 ώρες), το δοχείο προθέρμανσης ξεπλένεται με  $CO_2$ . Αυτό γίνεται με σκοπό την απομάκρυνση οποιασδήποτε ποσότητας ατμοσφαιρικού αέρα μέσα από τον προθερμαντή. Επιθυμείται η αποστολή καθαρού  $CO_2$  στο δοχείο ισορροπίας. Σε αντίθετη περίπτωση η πίεση αυξάνεται λόγω ατμοσφαιρικού αέρα και στους υπολογισμούς υπεισέρχεται μία άγνωστη ποσότητα ατμοσφαιρικού αέρα η οποία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τα αποτελέσματά του πειράματος. Στη συνέχεια κλείνει η βάννα εξόδου του προθερμαντή και ο προθερμαντής γερμίζει με την κατάλληλη ποσότητα  $CO_2$ .
7. Από το δοχείο προθέρμανσης μέχρι το δοχείο ισορροπίας το αέριο διανύει μία διαδρομή διαμέσου των σωληνώσεων και φυσικά υπάρχουν θερμικές απώλειες. Επομένως, μόλις η θερμοκρασία του προθερμαντή υπερβεί την θερμοκρασία του πειράματος κατά 10  $^{\circ}$ C, κλείνουμε για λίγο τον μαγνητικό αναδευτήρα, εισάγουμε  $CO_2$  για 2 δευτερόλεπτα με άνοιγμα της κατάλληλης βάννας και κλείνουμε την βάννα εισαγωγής. Κατόπιν ενεργοποιείται ξανά ο μαγνητικός αναδευτήρας. Ο μαγνητικός αναδευτήρας κλείνει πριν την εισαγωγή του  $CO_2$  διότι κατά την εισαγωγή του  $CO_2$  ο ρυθμός απορρόφησης είναι μεγάλος και επομένως με την απότομη μείωση της ολικής πίεσης μπορεί να εισέλθουν περισσότερα mol  $CO_2$  από το δοχείο προθέρμανσης και η πτώση πίεσης να παρουσιάζει περίεργη συμπεριφορά. Παράλληλα οι συνθήκες ροής είναι τέτοιες ώστε και αυτές να επηρεάζουν τα αποτελέσματα. Για τον λόγο αυτό ο μαγνητικός αναδευτήρας κλείνει κατά την εισαγωγή του  $CO_2$  με σκοπό την μείωση του ρυθμού απορρόφησης και ανοίγει μετά από 2-3 δευτερόλεπτα ώστε να είναι εμφανής πλέον ο ρυθμός απορρόφησης, απαλλαγμένος πλέον από τις συνθήκες ροής της εισαγωγής. Τα αποτελέσματα καταγράφονται σύμφωνα με τα όσα έχουν αναφερθεί. Στο στάδιο αυτό, το σύστημα αφήνεται ελεύθερο μέχρι να ισορροπήσει.

Ας δούμε πως διαμορφώνεται η πειραματική διαδικασία μέσω των μεταβολών της ολικής πίεσης του πειράματος στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 3- 39: Επεξήγηση πειραματικής διαδικασίας μέσω των μεταβολών πίεσης του δοχείου ισορροπίας.

Συνοπτικά, περιγράφοντας το παραπάνω σχήμα έχουμε:

- ✓ Την εκκένωση του δοχείου ισορροπίας.
- ✓ Την συμπίεσή του με άζωτο αν αυτό κρίνεται απαραίτητο ανάλογα με την θερμοκρασία του πειράματος για την αποφυγή βρασμού του διαλύτη. Συγκεκριμένα, η συμπίεση με άζωτο γινόταν στα:
  - 0,8bar για πείραμα 80οC.
  - 1,2bar για πείραμα 100οC.
  - 2,0bar για πείραμα 120οC.
- ✓ Έναρξη της θέρμανσης του δοχείου στην θερμοκρασία του πειράματος με ταυτόχρονη αύξηση της πίεσης. Η δημιουργία ατμών αυξάνει περαιτέρω την πίεση αυτή.
- ✓ Επειδή η θερμοκρασία η οποία ρυθμίζεται είναι η θερμοκρασία εξωτερικού θερμοστοιχείου, δεν σημαίνει ότι το εσωτερικό του δοχείου ισορροπίας θα έχει την θερμοκρασία αυτή. Για να πετύχουμε την επιθυμητή θερμοκρασία στο δοχείο ισορροπίας εκτελούνται τελευταίες μικρές ρυθμίσεις και το σύστημα αφήνεται να ισορροπήσει.
- ✓ Τέλος γίνονται διαδοχικές εγχύσεις  $CO_2$  και το σύστημα κάθε φορά αφήνεται ελεύθερο μέχρι την ισορροπία του. Με την πάροδο των εγχύσεων, παρατηρείται ότι η ολική πίεση του συστήματος κατά την ισορροπία αυξάνεται. Αυτό δηλώνει την αύξηση της μερικής πίεσης ισορροπίας του  $CO_2$ .

Μετά το τέλος του πειράματος:

1. Σταματά η καταγραφή μετρήσεων ενεργοποιώντας την εντολή “Σταμάτημα Μετρήσεων” (Stop Measurement) από το λογισμικό DASYLAB. Στη συνέχεια απενεργοποιείται η λειτουργία του μαγνητικού αναδευτήρα, ο λογικά ελεγχόμενος θερμοστάτης τίθεται σε λειτουργία Off και η ηλεκτροδότηση της μονάδας διακόπτεται μέσω του ηλεκτρολογικού πίνακα.
2. Τα υπολειπόμενα αέρια οδηγούνται σε απαγωγό αερίων ανοίγοντας τις βάνες. Προστίθεται νερό μέσω ανοίγματος του δοχείου για την ψύξη του αν είναι αναγκαία (δηλαδή αν το δοχείο αδειάζει απευθείας μετά το πέρας του πειράματος).
3. Βγάζουμε την μόνωση. Ανοίγουμε τη φλάντζα στα 2 σημεία ώστε να είναι δυνατή η αφαίρεσή της. Ξεβιδώνονται οι βίδες και τα παξιμάδια της φλάντζας. Η φλάντζα αφαιρείται και τοποθετείται σε ασφαλή θέση. Παράλληλα καθαρίζεται από εναπομείναντα συμπυκνώματα. Το διάλυμα αδειάζεται με χρήση προστατευτικών μέσων σε ποτήρι ζέσεως με την χρήση σύριγγας ή κάποιας αντλίας χειρός. Τα μέσα αυτά ξεπλένονται και στεγνώνονται για την ετοιμασία του επόμενου πειράματος. Το δοχείο ισορροπίας καθαρίζεται με υπερκάρθαρο νερό και στεγνώνεται.

### 3.6 Μέθοδος υπολογισμών

Τα διαγράμματα που προκύπτουν είναι της μορφής  $P_{CO_2}^*$  συναρτήσει των απορροφημένων  $molCO_2/L$  ή συναρτήσει της φόρτισης.

$$\text{Φόρτιση} = \frac{\text{Moles } CO_2 \text{ τα οποία απορροφήθηκαν από το υγρό διάλυμα}}{\text{Mole διαλυμένων ουσιών}} \quad (3.18)$$

Η διαδικασία υπολογισμού είναι απλή. Όπως ήδη αναφέρθηκε το σύστημα εκεννώνεται μέχρι κάποια πίεση η οποία είναι παραπάνω από την πίεση κορεσμού των υδρατμών του υδατικού διαλύματος, με σκοπό την απομάκρυνση επιβλαβών αερίων που προϋπάρχουν στο δοχείο ισορροπίας. Μετά την εκκένωση πραγματοποιείται θέρμανση του συστήματος στην θερμοκρασία του πειράματος. Η θέρμανση διαρκεί περίπου 3 ώρες. Το σύστημα αφήνεται να ισορροπήσει μέχρι την ταυτόχρονη ισορροπία ατμών και την σταθεροποίηση των θερμοκρασιών στα επιθυμητά επίπεδα. Η πίεση αυτή της αρχικής ισορροπίας είναι πολύ σημαντική και καταγράφεται και πρόκειται για πίεση υδρατμών και ατμοσφαιρικού αέρα ( $P_{εκκένωσης}$ ). Στη συνέχεια εισάγεται το  $CO_2$  από τον προθερμαντή στην κατάλληλη θερμοκρασία. Με γνωστό τον όγκο του προθερμαντή, την αρχική και την τελική πίεση και την αρχική και τελική θερμοκρασία του, υπολογίζεται μέσω της καταστατικής εξίσωσης ιδανικών αερίων τα mol  $CO_2$  που εισάχθηκαν στο δοχείο ισορροπίας ως:

$$n_{CO_2,αρχικά} = \frac{P_{CO_2,αρχική}V}{RT_{αρχική}} - \frac{P_{CO_2,τελική}V}{RT_{τελική}} \quad (3.20)$$

Η χρήση του προθερμαντή μας δίνει το μεγάλο πλεονέκτημα της εισαγωγής των  $n_{CO_2,αρχικά}$  με μεγέθη μόνο του προθερμαντή. Αν ο υπολογισμός γινόταν με μεγέθη του δοχείου ισορροπίας, θα προέκυπτε μεγαλύτερο σφάλμα στους υπολογισμούς λόγω των διαφορετικών θερμοκρασιών των 2 δοχείων, της απότομης μεταβολής της πίεσης λόγω της εισόδου του ρεύματος εισαγωγής και της αργής απόκρισης του θερμοστοιχείου.

Αφού το  $CO_2$  εισήλθε στο δοχείο ισορροπίας η απορρόφηση ξεκινά. Το σύστημα αφήνεται ελεύθερο μέχρι την τελική ισορροπία του ( $P_{total,ισορροπίας}$ ). Έτσι στο τέλος ισχύει:

$$P_{CO_2}^* = P_{total,ισορροπίας} - P_{εκκένωσης} \quad (3.21)$$

Απομένει ο υπολογισμός των mol που απορροφήθηκαν. Βασιζόμενοι στην αρχή διατήρησης της μάζας και στο γεγονός ότι δεν υπάρχει καμία απολύτως διαρροή προκύπτει:

$$n_{CO_2,απορρόφησης} = n_{CO_2,αρχικά} - n_{CO_2,τελικά} \quad (3.22)$$

Τα τελικά mol  $CO_2$  υπολογίζονται ξανά με βάση την καταστατική εξίσωση ως:

$$n_{CO_2,τελικά} = \frac{P_{CO_2}^* V}{RT_{τελική}} \quad (3.23)$$

Ως τελική θερμοκρασία του δοχείου ισορροπίας λαμβάνεται η μέση τιμή των 2 μετρούμενων θερμοκρασιών του δοχείου ισορροπίας.

Σημαντική παρατήρηση: Στην επόμενη έγχυση  $CO_2$  ως αρχικά  $n_{CO_2,αρχικά}$  λαμβάνεται το αποτέλεσμα της εξίσωσης 3.20 το οποίο αθροίζεται με την ποσότητα  $n_{CO_2,τελικά}$  (εξ. 3.23) της προηγούμενης έγχυσης.

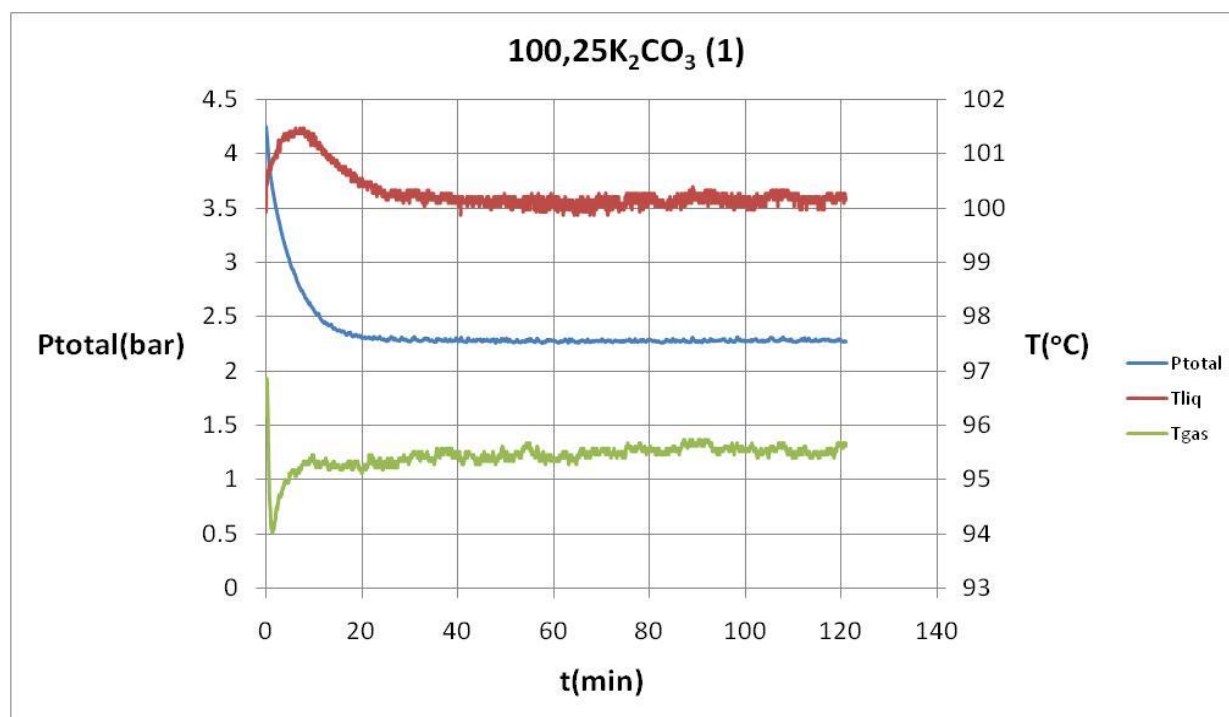


Η μορφή αυτή των αποτελεσμάτων αφορά την χωρητικότητα του διαλύτη, δηλαδή την μέγιστη απορροφητική του δύναμη. Άλλη μορφή αποτελεσμάτων που αφορούν την ταχύτητα της αντίδρασης είναι τα διαγράμματα πτώσης πίεσης. Αν η αρχική μέγιστη πίεση του δοχείου σε κάθε εισαγωγή  $CO_2$  είναι η ίδια, τότε μπορούν να γίνουν και κάποιες απλοϊκές συγκρίσεις που αφορούν την ταχύτητα της αντίδρασης, η οποία εν γένει είναι συνάρτηση της κλίσης της πτώσης πίεσης. Επομένως, όσο πιο γρήγορη είναι η πτώση πίεσης σε ένα πείραμα, τόσο πιο γρήγορη είναι και η κινητική της αντίδρασης.

## 4. Αποτελέσματα

### 4.1 Δοκιμές Βαθμονόμησης, επαναληψιμότητας και πίνακας πειραμάτων

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται τι συμβαίνει κατά τη διάρκεια της έγχυσης  $CO_2$  στο δοχείο ισορροπίας (Σχήμα 4-1).



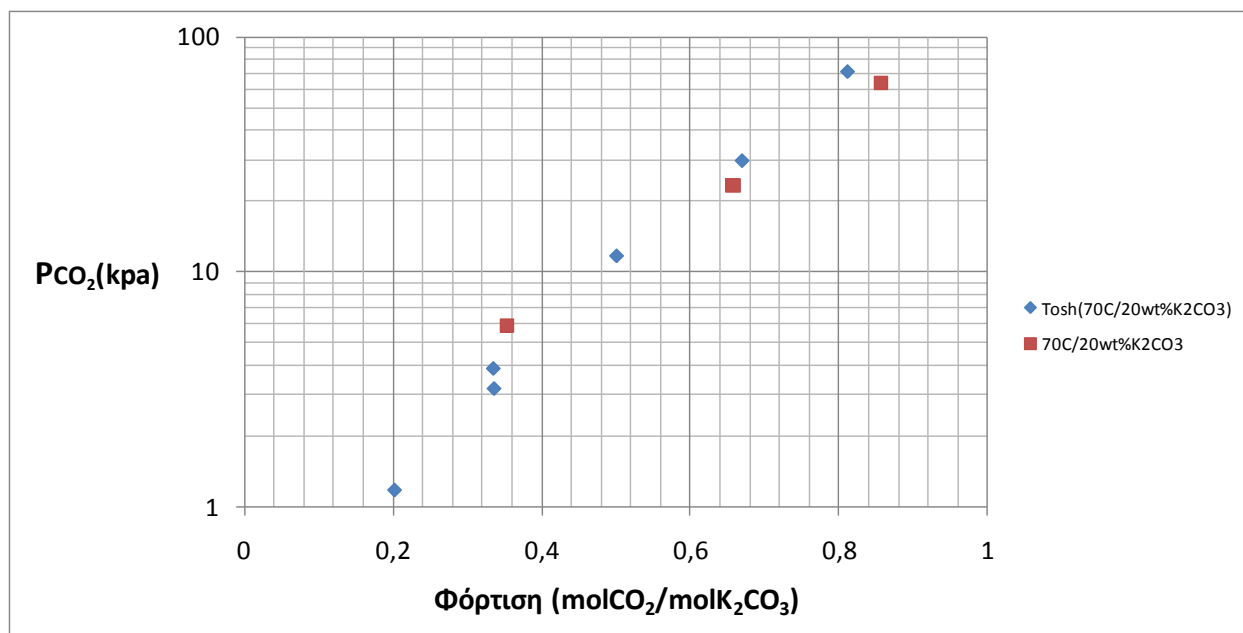
Σχήμα 4- 1: Μεταβολή μεγεθών κατά την διάρκεια μίας έγχυσης  $CO_2$ .

Παρατηρείται ότι:

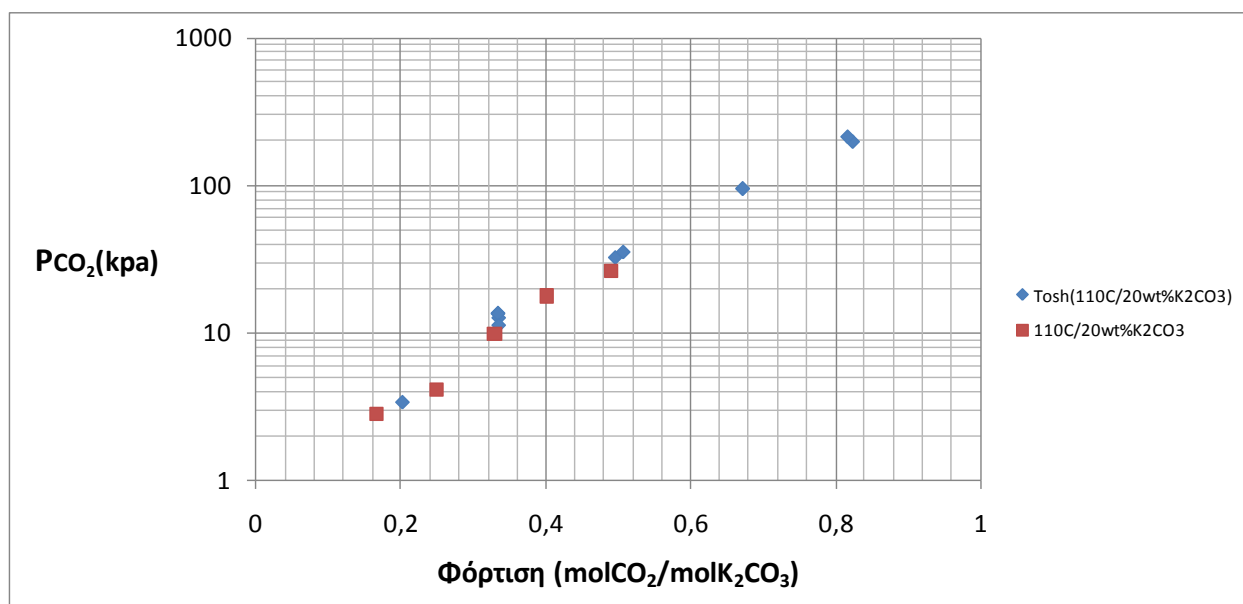
- Η συνολική πίεση στο δοχείο ισορροπίας φτάνει μία μέγιστη τιμή και ελαττώνεται λόγω της χημικής απορρόφησης του  $CO_2$ . Στην αρχή φαίνεται ότι ο ρυθμός της πτώσης πίεσης είναι μεγάλος, που υποδηλώνει μεγάλη ταχύτητα αντίδρασης. Στη συνέχεια ο ρυθμός πτώσης της πίεσης ελαττώνεται μέχρι που επέρχεται η χημική ισορροπία με την σταθεροποίησή της.
- Η θερμοκρασία του διαλύτη μεταβάλλεται ανάλογα. Η χημική απορρόφηση είναι μία διεργασία εξώθερμη και ως εκ τούτου αναμένεται μία αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύτη. Παρατηρούνται μεγάλες κλίσεις αύξησης της θερμοκρασίας στην περιοχή υψηλής ταχύτητας απορρόφησης, ενώ η μείωση της στη θερμοκρασία του πειράματος επέρχεται ομαλότερα, συνοδευόμενη από τη χαμηλότερη ταχύτητα αντίδρασης. Η σταθεροποίηση της θερμοκρασίας επέρχεται με την ισορροπία των 2 φάσεων. Επομένως μία ένδειξη ότι έχει επέλθει ισορροπία των φάσεων, είναι η επαναφορά της θερμοκρασίας του διαλύτη στα επίπεδα πριν την εισαγωγή. Όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα, η μέγιστη μεταβολή της θερμοκρασίας κατά την διάρκεια μίας έγχυσης  $CO_2$  είναι της τάξης των 1.5  $^{\circ}C$ .

- Η θερμοκρασία της αέριας φάσης περνάει από ένα μεταβατικό στάδιο το οποίο οφείλεται κατά κύριο λόγο στις συνθήκες ροής κατά την εισαγωγή του  $CO_2$  στο δοχείο ισορροπίας. Η θερμοκρασία αυτή σταθεροποιείται στα αρχικά επίπεδα (δεν φαίνεται στο σχήμα).

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα πιστοποίησης (validation tests) της πειραματικής μονάδας. Πραγματοποιήθηκαν 2 πειράματα: 1)  $70oC/20wt\% K_2CO_3$  και 2)  $110oC/20wt\% K_2CO_3$  και συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα που προτάθηκαν από τον Tosh [125].



Σχήμα 4- 2: Πειράματα πιστοποίησης πειραματικής μονάδας  $20wt\% K_2CO_3/70oC$ .



Σχήμα 4- 3: Πειράματα πιστοποίησης πειραματικής μονάδας  $20wt\% K_2CO_3/110oC$ .

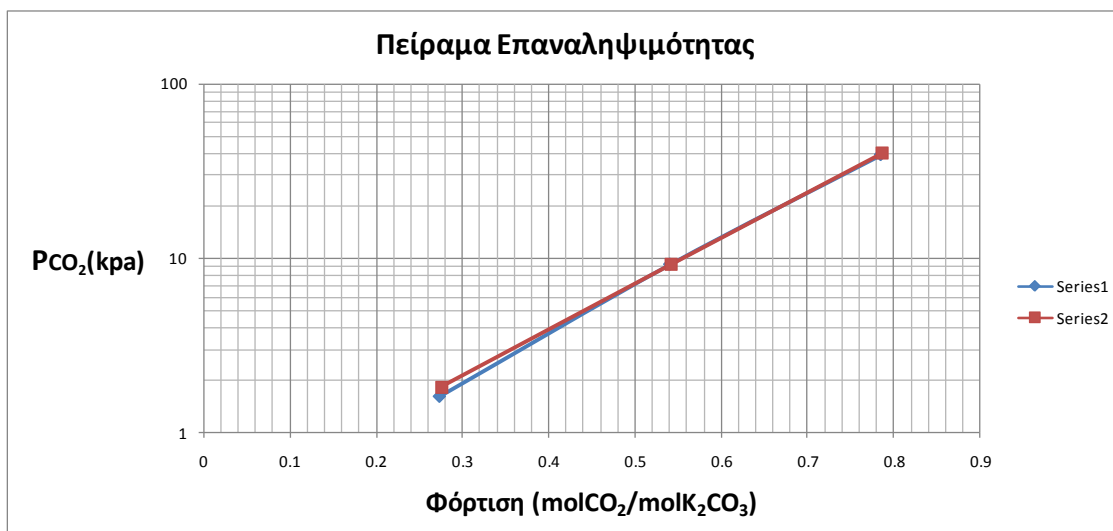
Όπως φαίνεται από τα παραπάνω σχήματα (Σχήματα 4-2 & 4-3), η πειραματική μονάδα ανταποκρίνεται σε πολύ μεγάλο βαθμό με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας. Αρχικά, ένα πρώτο

συμπέρασμα είναι ότι όσο μεγαλύτερη ποσότητα  $CO_2$  απορροφάται, τόσο το διάλυμα αδυνατεί να απορροφήσει το ίδιο μεγάλες ποσότητες και αυτό φαίνεται από την εκθετική αύξηση της μερικής πίεσης ισορροπίας του  $CO_2$  (γραμμική αύξηση σε λογαριθμική κλίμακα). Επομένως με τα παραπάνω πειράματα πιστοποιείται η αξιοπιστία του εξοπλισμού και της πειραματικής μεθόδου που αναφέρθηκε προηγουμένως. Οι μικρές διαφορές σε σχέση με τη βιβλιογραφία οφείλονται σε πλήθος παραγόντων όπως:

- Σφάλματα μέτρησης των οργάνων.
- Σφάλματα κατά την διάρκεια της βαθμονόμησης των θερμοστοιχείων και των μεταλλακτών πίεσης.
- Σφάλματα στην ακριβή ζύγιση και τοποθέτηση της ακριβής ποσότητας ανθρακικού καλίου.
- Σφάλμα ογκομέτρησης διαλύτη.
- Σφάλμα ογκομέτρησης του δοχείου ισορροπίας και του δοχείου προθέρμανσης.
- Σφάλμα στη ρύθμιση της θερμοκρασίας και στην εκλογή της τελικής θερμοκρασίας η οποία χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς δεδομένου ότι το θερμοκρασιακό προφίλ διαφέρει καθ' ύψος αλλά και ακτινικά. Ωστόσο, η θερμοκρασία του διαλύτη θεωρείται σταθερή και η υπόθεση δεν απέχει από την πραγματικότητα, λόγω της μεγάλης θερμοχωρητικότητας και της διαρκούς ανάδευσής του.
- Σφάλμα καταστατικής εξίσωσης ιδανικών αερίων. Γενικώς τα μείγματα είτε στην υγρή είτε στην αέρια φάση δεν είναι ιδανικά. Ωστόσο όταν οι πιέσεις που επικρατούν είναι χαμηλές τότε η υγρή και η αέρια φάση μπορούν να θεωρηθούν ιδανικές [113].
- Η πιθανή εισαγωγή μικρής άγνωστης ποσότητας ατμοσφαιρικού αέρα μαζί με την έγχυση  $CO_2$ . Η ποσότητα αυτή θεωρείται μηδενική δεδομένης της έκπλυσης του δοχείου προθέρμανσης με  $CO_2$  για τουλάχιστον 2 λεπτά. Ωστόσο, θα υπήρχε απόλυτη σιγουριά ότι δεν αποστέλλεται ατμοσφαιρικός αέρας, αν προηγουμένως είχε χρησιμοποιηθεί αναλυτής αερίου για την επαλήθευση της υπόθεσης.
- Οι διαφορετικές αρχικές πιέσεις υδρατμών και οι διαφορετικές ποσότητες έγχυσης συγκριτικά με τον Tosh. Όπως έχει ήδη δειχθεί, η φόρτιση διαλυτών ανθρακικού καλίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πίεση του συστήματος (βλέπε σχήμα 2-22).

Στη συνέχεια η μονάδα πέρασε από το τεστ επαναληψιμότητας. Το τεστ αυτό πιστοποιεί ότι αν λάβουν μέρος 2 σειρές πειραμάτων με τις ίδιες συνθήκες, τα αποτελέσματα δεν πρέπει να διαφέρουν πολύ μεταξύ τους. Οι 2 σειρές πειραμάτων φαίνονται στο σχήμα 4-4 και το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι τα αποτελέσματα δεν διαφέρουν μεταξύ τους. Οι συνθήκες των πειραμάτων είναι  $70^{\circ}C/20wt\% K_2CO_3$ .

Δεδομένου ότι τα παρακάτω τεστ, έδειξαν θετικά αποτελέσματα, συνεχίζεται η πειραματική διαδικασία με τα δικά μας πειράματα. Παρατίθεται ο πίνακας (Πίνακας 4-1) πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν και στη συνέχεια όλα τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα αυτά.



Σχήμα 4- 4: Τεστ επαναληψιμότητας-20wt%  $K_2CO_3$ /70οC.

Πίνακας 4- 1: Πίνακας πειραμάτων

Συστάσεις	Θερμοκρασία (°C)
25wt% $K_2CO_3$	80
25wt% $K_2CO_3$	100
25wt% $K_2CO_3$	120
35wt% $K_2CO_3$	80
35wt% $K_2CO_3$	100
35wt% $K_2CO_3$	120
25wt% $K_2CO_3$ -5wt%PZ	100
25wt% $K_2CO_3$ -5wt%PZ	120
25wt% $K_2CO_3$ -10wt%PZ	100
25wt% $K_2CO_3$ -10wt%PZ	120
25wt% $K_2CO_3$ -3wt%MDEA	100
25wt% $K_2CO_3$ -10wt%MDEA	100
25wt% $K_2CO_3$ -5wt%Gly	100
25wt% $K_2CO_3$ -5wt%MEA	100
25wt% $K_2CO_3$ -5wt%MEA	120

Σε κάθε υποενότητα των αποτελεσμάτων θα παρατίθεται και αναλυτικός πίνακας των συνθηκών του πειράματος καθώς επίσης και πίνακας των σημείων των διαγραμμάτων στα διαγράμματα διαλυτότητας. Υπογραμμίζεται ότι ο όγκος του διαλύτη σε καθένα από τα παραπάνω πειράματα είναι ίσος με 400ml. Οι στροφές του μαγνητικού αναδευτήρα ρυθμίζονται περίπου στις 180rpm.

## 4.2 Πειράματα υδατικών διαλυμάτων ανθρακικού καλίου

Τα πειράματα με υδατικό διάλυμα  $K_2CO_3$  πραγματοποιήθηκαν σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες (353K, 373K, 393K) και 2 διαφορετικές συστάσεις (25wt%, 35wt%). Στη συνέχεια παρατίθενται πίνακες με τις συνθήκες των πειραμάτων (Πίνακας 4-2).

Πίνακας 4- 2: Παράμετροι πειραμάτων με διαλύτες ανθρακικού καλίου.

Πείραμα	$m_{K_2CO_3}(g)$	Θερμοκρασία Πειράματος ( $oC$ )	$P_{αρχ.ισορροπίας}$ (bar)	Εύρος $T_{liq}(oC)$	Εύρος $T_{gas}(oC)$
25wt% $K_2CO_3$	100,0009	80	1,042	79,9-80,9	72,1-73,7
25wt% $K_2CO_3$	100,0116	100	2,264	100,2-101,0	94,7-95,6
25wt% $K_2CO_3$	100,0177	120	4,304	119,6-120,3	115,4-116,8
35wt% $K_2CO_3$	140,0198	80	1,047	79,9-81,2	76,1-74,3
35wt% $K_2CO_3$	140,2130	100	2,210	100,3-101,2	94,1-95,7
35wt% $K_2CO_3$	139,9926	120	4,495	119,2-120,0	113,0-114,3

Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακες 4-3 ως 4-8), δίνονται στοιχεία του προθερμαντή και του δοχείου ισορροπίας για κάθε έγχυση  $CO_2$  κάθε πειράματος.

Πίνακας 4- 3: Αποτελέσματα πειράματος 80 $oC$ /25wt% $K_2CO_3$ .

No.	Δοχείο προθέρμανσης				Δοχείο ισορροπίας				
	$t_{ΠΡΙΝ}$ ( $oC$ )	$t_{ΜΕΤΑ}$ ( $oC$ )	$P_{ΠΡΙΝ}$ (bar)	$P_{ΜΕΤΑ}$ (bar)	$P_{max}$ (bar)	$P_{eq}$ (Kpa)	$t_{ΙΣΟΡ}$ ( $oC$ )	Φόρτιση	$\frac{molCO_2}{l}$
1	93,3	93,2	5,87	3,94	3,601	0	76,8	0,140	0,253
2	93,4	92,4	5,84	3,91	3,598	2,1	76,5	0,278	0,503
3	93,2	92,2	5,55	3,84	3,579	8,8	76,4	0,398	0,720
4	92,5	92,0	4,93	3,44	3,171	17,5	76,5	0,501	0,906
5	92,7	92,3	5,01	3,51	3,253	33,6	76,8	0,601	1,087
6	92,7	92,4	4,52	3,29	3,056	55,4	76,7	0,678	1,226
7	92,2	91,7	4,06	3,11	2,917	81,3	76,5	0,732	1,324

Πίνακας 4- 4: Αποτελέσματα πειράματος  $100\sigma_C/25wt\%K_2CO_3$ .

No.	Δοχείο προθέρμανσης				Δοχείο ισορροπίας				
	$t_{\text{ΠΡΙΝ}}$ ( $\sigma_C$ )	$t_{\text{ΜΕΤΑ}}$ ( $\sigma_C$ )	$P_{\text{ΠΡΙΝ}}$ (bar)	$P_{\text{ΜΕΤΑ}}$ (bar)	$P_{\text{max}}$ (bar)	$P_{\text{eq}}$ (Kpa)	$t_{\text{ΙΣΟΡ}}$ ( $\sigma_C$ )	Φόρτιση	$\frac{\text{mol}CO_2}{l}$
1	112,6	112,3	5,88	4,47	4,254	1,5	97,9	0,096	0,174
2	112,7	112,5	5,84	4,45	4,223	4,2	98,0	0,190	0,345
3	113,1	112,5	5,45	4,22	4,036	7,0	98,0	0,273	0,494
4	113,2	112,6	5,48	4,27	4,069	13,1	98,1	0,353	0,638
5	113,4	113,2	5,03	4,03	3,852	20,4	98,2	0,418	0,755
6	113,0	112,8	4,60	3,79	3,643	27,7	98,1	0,469	0,849
7	113,2	113,0	4,00	3,45	3,358	32,4	97,7	0,505	0,913

Πίνακας 4- 5: Αποτελέσματα πειράματος  $120\sigma_C/25wt\%K_2CO_3$ .

No.	Δοχείο προθέρμανσης				Δοχείο ισορροπίας				
	$t_{\text{ΠΡΙΝ}}$ ( $\sigma_C$ )	$t_{\text{ΜΕΤΑ}}$ ( $\sigma_C$ )	$P_{\text{ΠΡΙΝ}}$ (bar)	$P_{\text{ΜΕΤΑ}}$ (bar)	$P_{\text{max}}$ (bar)	$P_{\text{eq}}$ (Kpa)	$t_{\text{ΙΣΟΡ}}$ ( $\sigma_C$ )	Φόρτιση	$\frac{\text{mol}CO_2}{l}$
1	131,5	130,0	5,88	5,27	5,231	3,1	118,4	0,037	0,067
2	132,9	131,6	5,92	5,32	5,26	4,5	118,5	0,075	0,135
3	132,8	131,5	5,84	5,27	5,222	4,2	118,3	0,111	0,201
4	133,0	131,8	5,81	5,24	5,192	3,4	118,0	0,148	0,267
5	133,1	131,8	5,84	5,26	5,227	3,3	117,8	0,185	0,334
6	133,3	131,9	5,89	5,31	5,269	6,5	117,9	0,220	0,398
7	133,1	131,7	5,87	5,33	5,295	10,5	118,1	0,252	0,456
8	132,4	131,4	5,77	5,25	5,204	12,3	117,7	0,285	0,515
9	132,4	131,4	5,87	5,36	5,33	14,4	117,9	0,316	0,572
10	132,5	131,2	5,84	5,29	5,258	18,2	117,9	0,349	0,632
11	132,5	131,1	5,95	5,39	5,359	23,3	117,9	0,382	0,691
12	132,7	131,0	5,98	5,43	5,392	28,2	117,7	0,414	0,749
13	132,5	131,2	5,85	5,35	5,336	32,7	117,6	0,443	0,802
14	132,8	131,4	5,96	5,45	5,418	38,9	117,7	0,473	0,855
15	132,7	131,3	5,98	5,49	5,473	48,0	118,0	0,499	0,902

Πίνακας 4- 6: Αποτελέσματα πειράματος  $80\text{oC}/35\text{wt}\%\text{K}_2\text{CO}_3$ .

No.	Δοχείο προθέρμανσης				Δοχείο ισορροπίας				
	$t_{\text{ΠΡΙΝ}}$ ( $\text{oC}$ )	$t_{\text{ΜΕΤΑ}}$ ( $\text{oC}$ )	$P_{\text{ΠΡΙΝ}}$ ( $\text{bar}$ )	$P_{\text{ΜΕΤΑ}}$ ( $\text{bar}$ )	$P_{\text{max}}$ ( $\text{bar}$ )	$P_{\text{eq}}$ ( $\text{Kpa}$ )	$t_{\text{ΙΣΟΡ}}$ ( $\text{oC}$ )	Φόρτιση	$\frac{\text{molCO}_2}{l}$
1	92,8	89,7	5,87	3,93	3,6	0	77,0	0,099	0,252
2	93,3	90,4	5,8	3,9	3,576	0,8	76,9	0,196	0,495
3	93,2	90,0	5,55	3,84	3,592	5,1	77,4	0,281	0,711
4	92,8	90,4	4,93	3,4	3,162	9,6	77,4	0,357	0,905
5	93,4	90,8	5,01	3,46	3,228	16,0	77,4	0,434	1,099
6	92,8	90,3	4,5	3,19	2,986	24,7	77,5	0,497	1,259
7	90,6	88,6	4,03	2,96	2,77	32,2	77,4	0,549	1,391
8	92,7	90,2	5,12	3,66	3,403	50,7	77,3	0,616	1,561
9	92,5	90,3	5,06	3,68	3,446	75,6	77,2	0,677	1,714

Πίνακας 4- 7: Αποτελέσματα πειράματος  $100\text{oC}/35\text{wt}\%\text{K}_2\text{CO}_3$ .

No.	Δοχείο προθέρμανσης				Δοχείο ισορροπίας				
	$t_{\text{ΠΡΙΝ}}$ ( $\text{oC}$ )	$t_{\text{ΜΕΤΑ}}$ ( $\text{oC}$ )	$P_{\text{ΠΡΙΝ}}$ ( $\text{bar}$ )	$P_{\text{ΜΕΤΑ}}$ ( $\text{bar}$ )	$P_{\text{max}}$ ( $\text{bar}$ )	$P_{\text{eq}}$ ( $\text{Kpa}$ )	$t_{\text{ΙΣΟΡ}}$ ( $\text{oC}$ )	Φόρτιση	$\frac{\text{molCO}_2}{l}$
1	112,1	109,5	5,9	4,47	4,243	0,2	97,7	0,069	0,175
2	112,9	110,2	5,85	4,53	4,297	1,3	97,8	0,132	0,334
3	112,9	110,4	5,45	4,21	4,021	4,1	98,2	0,190	0,483
4	112,8	110,4	5,47	4,23	4,037	7,3	97,9	0,249	0,631
5	112,8	110,7	5,01	4,03	3,875	11,8	98,2	0,294	0,746
6	112,7	110,7	4,61	3,74	3,604	15,0	97,9	0,335	0,849
7	112,9	111,4	4,02	3,39	3,295	17,8	97,7	0,364	0,923
8	112,4	109,9	5,84	4,51	4,297	27,3	97,9	0,424	1,076
9	112,3	109,8	5,85	4,55	4,346	39,2	97,8	0,482	1,224
10	113,0	110,5	5,87	4,61	4,416	55,3	97,8	0,537	1,361
11	112,7	110,5	5,98	4,73	4,566	77,3	97,7	0,588	1,493

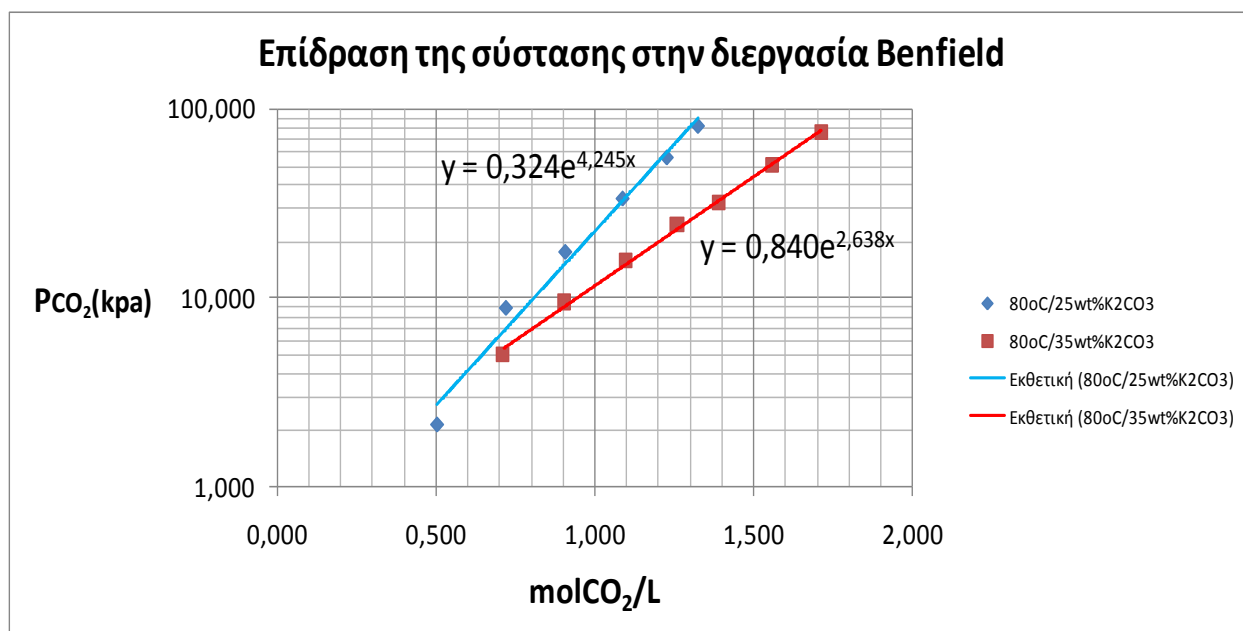


Πίνακας 4- 8: Αποτελέσματα πειράματος  $120o_C/35wt\%K_2CO_3$ .

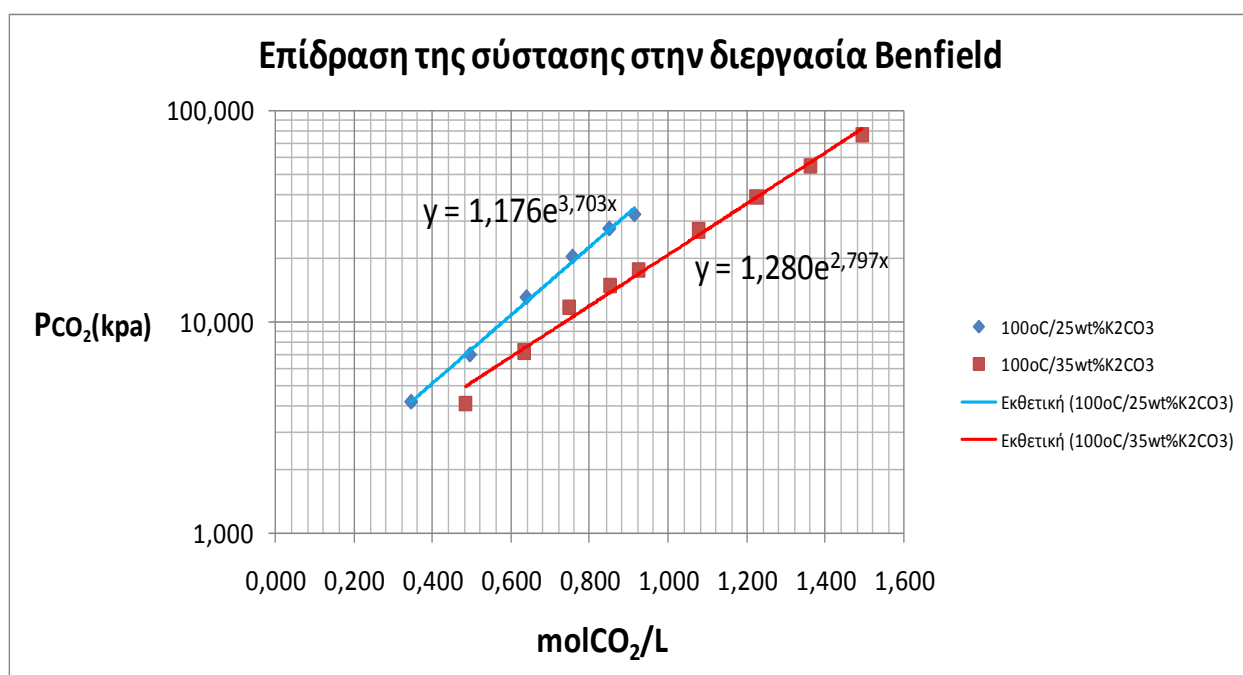
No.	Δοχείο προθέρμανσης				Δοχείο ισορροπίας				
	$t_{\text{ΠΡΙΝ}}$ ( $o_C$ )	$t_{\text{ΜΕΤΑ}}$ ( $o_C$ )	$P_{\text{ΠΡΙΝ}}$ (bar)	$P_{\text{ΜΕΤΑ}}$ (bar)	$P_{\text{max}}$ (bar)	$P_{\text{eq}}$ (Kpa)	$t_{\text{ΙΣΟΡ}}$ ( $o_C$ )	Φόρτιση	$\frac{\text{mol}CO_2}{l}$
1	131,9	131,0	5,84	5,31	5,258	0	116,9	0,024	0,062
2	131,6	129,8	5,88	5,35	5,295	0	116,6	0,049	0,123
3	132,0	130,3	5,84	5,31	5,25	0,5	116,9	0,072	0,182
4	132,5	131,2	5,8	5,29	5,266	0	116,7	0,095	0,241
5	132,0	130,3	5,63	5,32	5,291	1,6	116,7	0,108	0,273
6	132,5	131,4	5,81	5,31	5,28	0,5	116,4	0,131	0,332
7	131,9	130,6	5,88	5,34	5,299	1,1	116,4	0,155	0,393
8	132,1	131,4	5,8	5,3	5,278	1,7	116,4	0,178	0,451
9	132,4	131,0	5,83	5,33	5,297	6,6	116,6	0,199	0,504
10	131,7	130,6	5,95	5,4	5,367	5,4	116,4	0,224	0,568
11	132,3	131,0	5,89	5,37	5,36	8,1	116,7	0,247	0,626
12	132,5	131,2	5,79	5,32	5,296	9,4	116,6	0,268	0,678
13	132,4	131,4	5,96	5,43	5,386	14,3	116,5	0,290	0,735
14	132,3	131,3	5,62	5,23	5,206	16,5	116,6	0,307	0,778
15	131,5	130,3	5,89	5,42	5,411	18,9	116,6	0,328	0,829
16	131,7	130,3	5,94	5,49	5,46	22,4	116,5	0,347	0,878
17	131,6	130,3	5,83	5,41	5,384	25,1	116,6	0,364	0,923
18	131,5	130,1	5,98	5,51	5,482	29,3	116,5	0,384	0,973
19	130,2	129,1	5,99	5,52	5,483	33,6	116,5	0,404	1,023
20	132,3	131,4	5,97	5,52	5,479	38,4	116,5	0,423	1,071
21	132,4	131,4	5,87	5,48	5,45	42,2	116,5	0,439	1,112
22	131,2	130,0	5,94	5,53	5,532	46,7	116,4	0,456	1,154
23	134,0	132,8	5,95	5,56	5,546	52,3	116,5	0,471	1,193
24	132,0	131,0	5,8	5,47	5,451	55,9	116,5	0,485	1,228
25	132,4	131,4	5,97	5,61	5,605	61,7	116,5	0,499	1,263
26	132,3	131,5	5,93	5,6	5,584	66,3	116,5	0,512	1,297

Στη συνέχεια παρατίθενται οι καμπύλες ισορροπίας του  $CO_2$  σε υδατικά διαλύματα  $K_2CO_3$

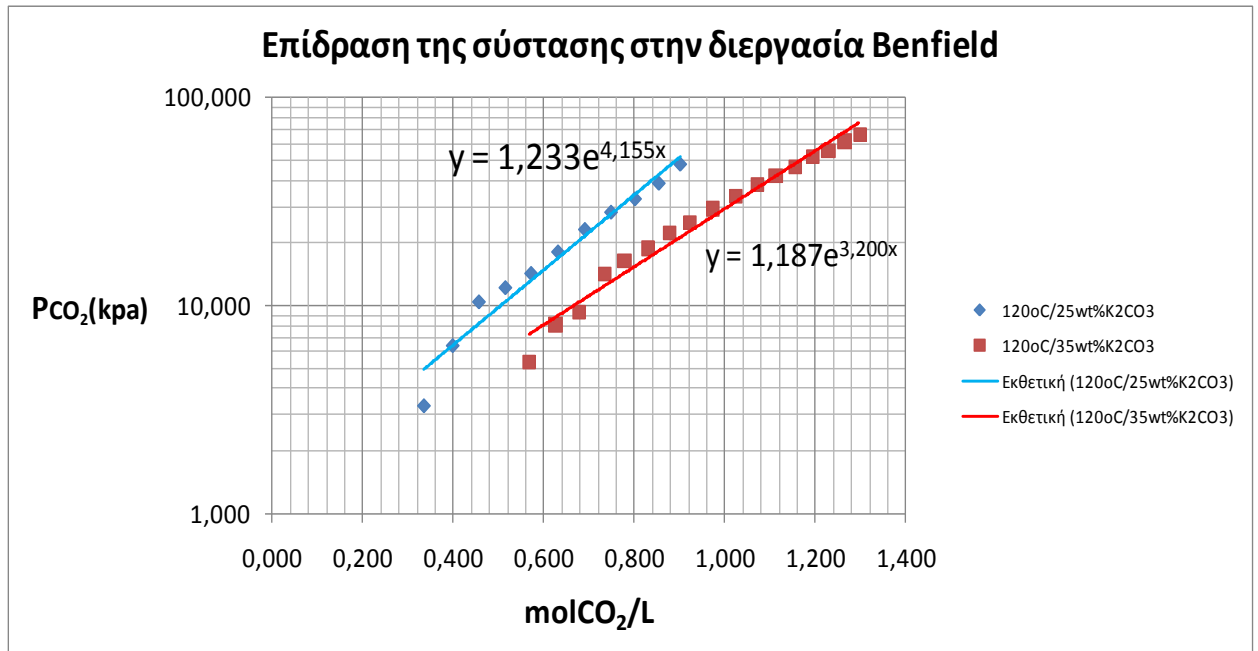
#### 4.2.1 Καμπύλες μερικής πίεσης ισορροπίας $CO_2$ συναρτήσει των απορροφημένων $molCO_2$ ανηγμένων στον όγκο του διαλύτη.



Σχήμα 4- 5: Αποτελέσματα απορρόφησης σε  $\frac{molCO_2}{L}$  για διαλύτες  $25wt\%K_2CO_3$ ,  $35wt\%K_2CO_3$  στους  $80oC$ .



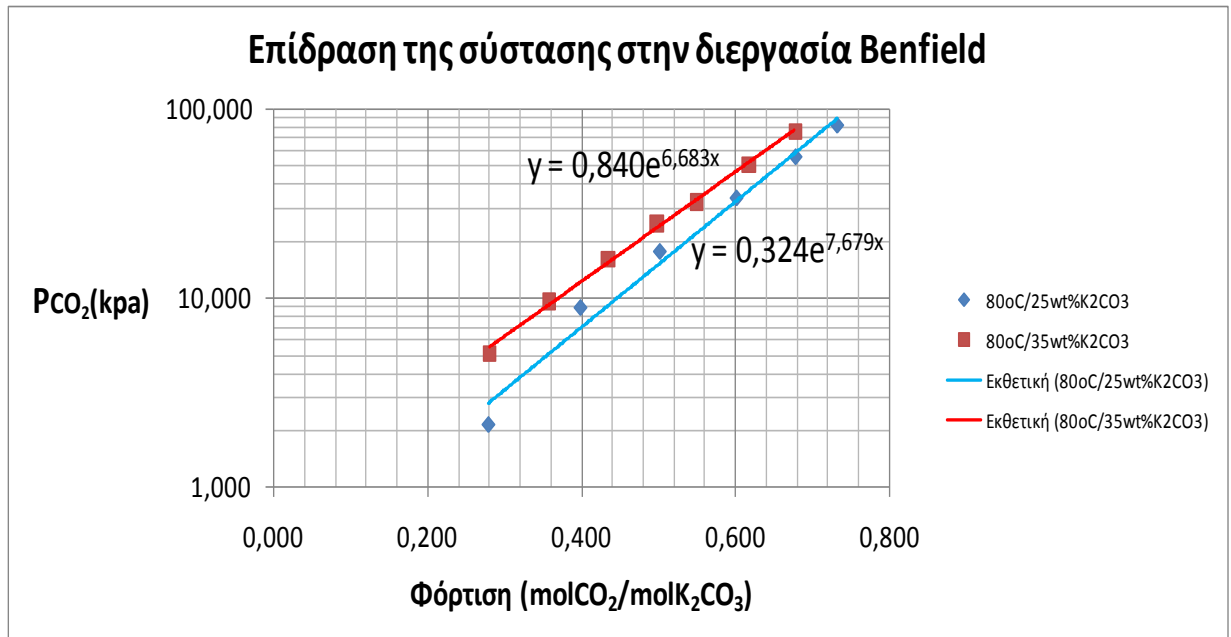
Σχήμα 4- 6: Αποτελέσματα απορρόφησης σε  $\frac{molCO_2}{L}$  για διαλύτες  $25wt\%K_2CO_3$ ,  $35wt\%K_2CO_3$  στους  $100oC$ .



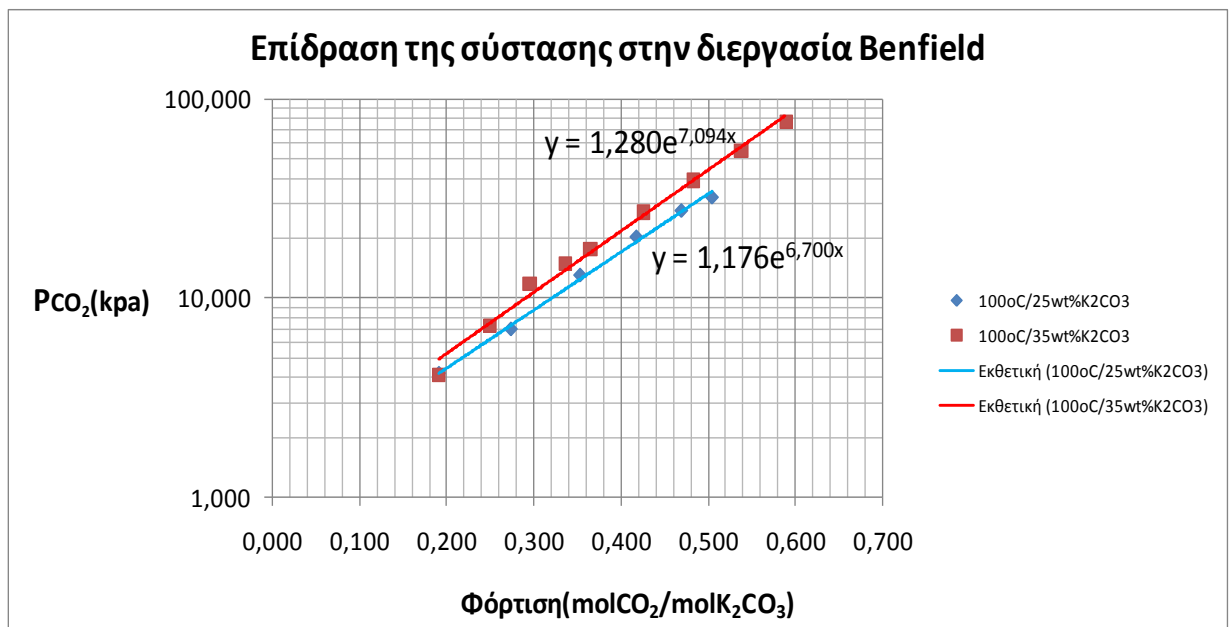
Σχήμα 4- 7: Αποτελέσματα απορρόφησης σε  $\frac{molCO_2}{L}$  για διαλύτες **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**, **35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** στους **120oC**.

Στα παραπάνω σχήματα (Σχήματα 4-5 ως 4-7) φαίνεται η επίδραση της σύστασης στα απορροφημένα  $molCO_2$  ανά λίτρο διαλύτη. Εύλογα προκύπτει το συμπέρασμα ότι όσο πιο πυκνό είναι το υδατικό διάλυμα σε ανθρακικό κάλιο τόσο περισσότερα  $molCO_2$  απορροφώνται για συγκεκριμένα επίπεδα διαλυτότητας (συγκεκριμένη μερική πίεση). Μία άλλη παρατήρηση είναι ότι σε κάθε θερμοκρασία οι καμπύλες αποκλίνουν. Αυτό προκύπτει από το γεγονός της πιο ομαλής κλίσης της κόκκινης καμπύλης. Όταν η κλίση της καμπύλης ισορροπίας είναι χαμηλή σημαίνει ότι με την απορρόφηση μίας ποσότητας  $molCO_2$ , η αύξηση της μερικής πίεσης ισορροπίας  $CO_2$  είναι μικρότερη σε σύγκριση με μία καμπύλη ισορροπίας πιο απότομης κλίσης. Η κλίση της κάθε καμπύλης δίνεται από τον συντελεστή του  $x$  στις εξισώσεις των γραμμών τάσης.

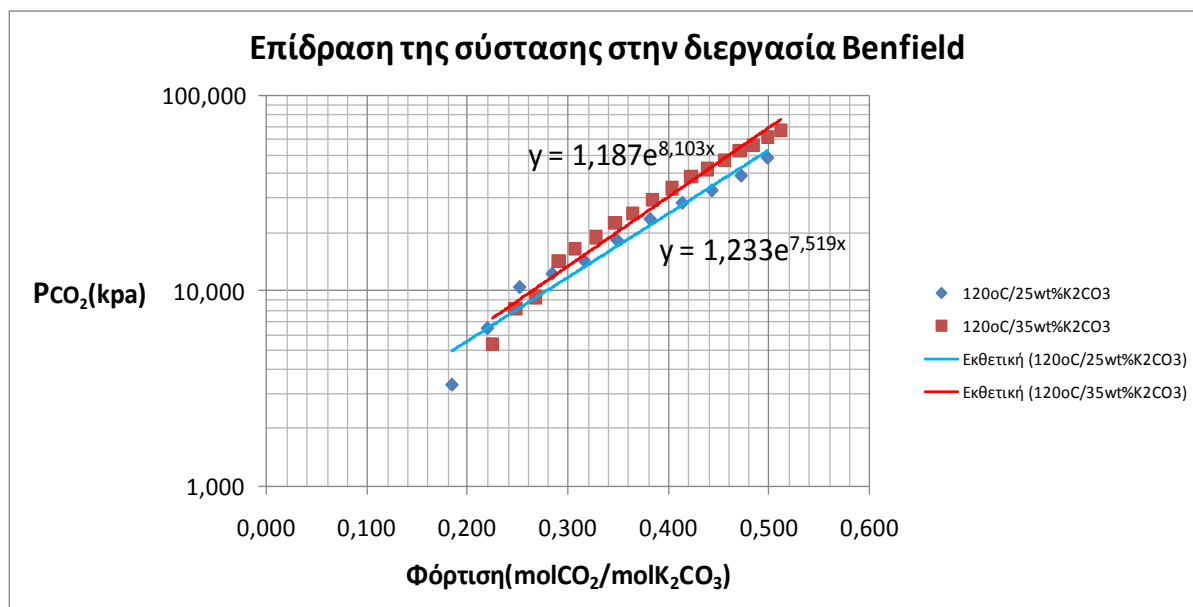
4.2.2 Καμπύλες μερικής πίεσης ισορροπίας  $CO_2$  συναρτήσει των απορροφημένων  $molCO_2$  ανηγμένων στην ποσότητα διαλυμένων ουσιών.



Σχήμα 4- 8: Αποτελέσματα απορρόφησης σε  $\frac{molCO_2}{molK_2CO_3}$  για διαλύτες 25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> στους 80oC.



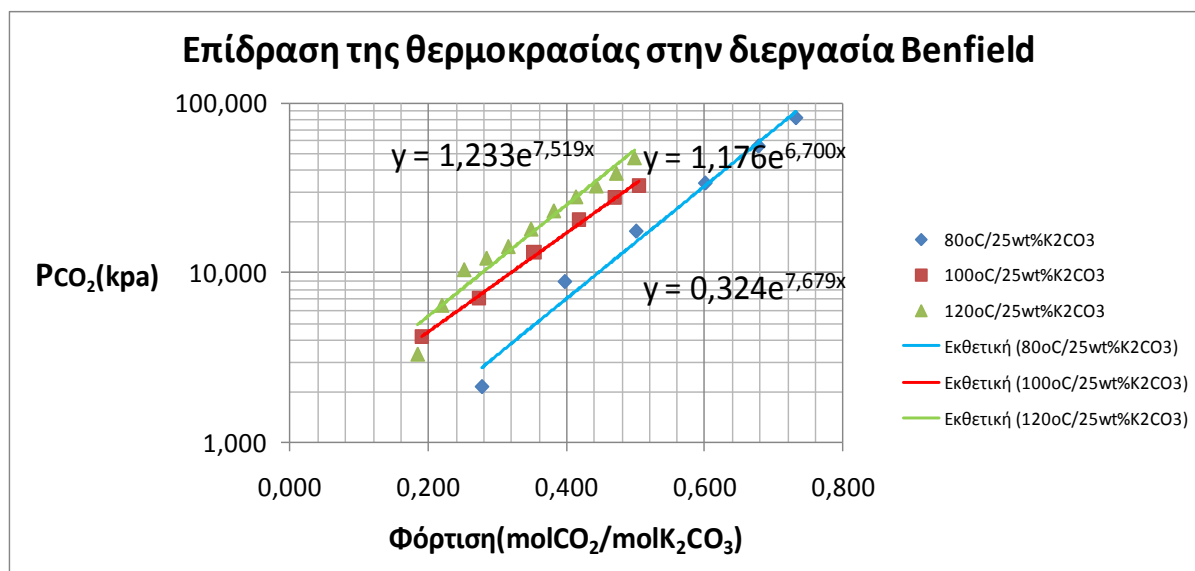
Σχήμα 4- 9: Αποτελέσματα απορρόφησης σε  $\frac{molCO_2}{molK_2CO_3}$  για διαλύτες 25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> στους 100oC.



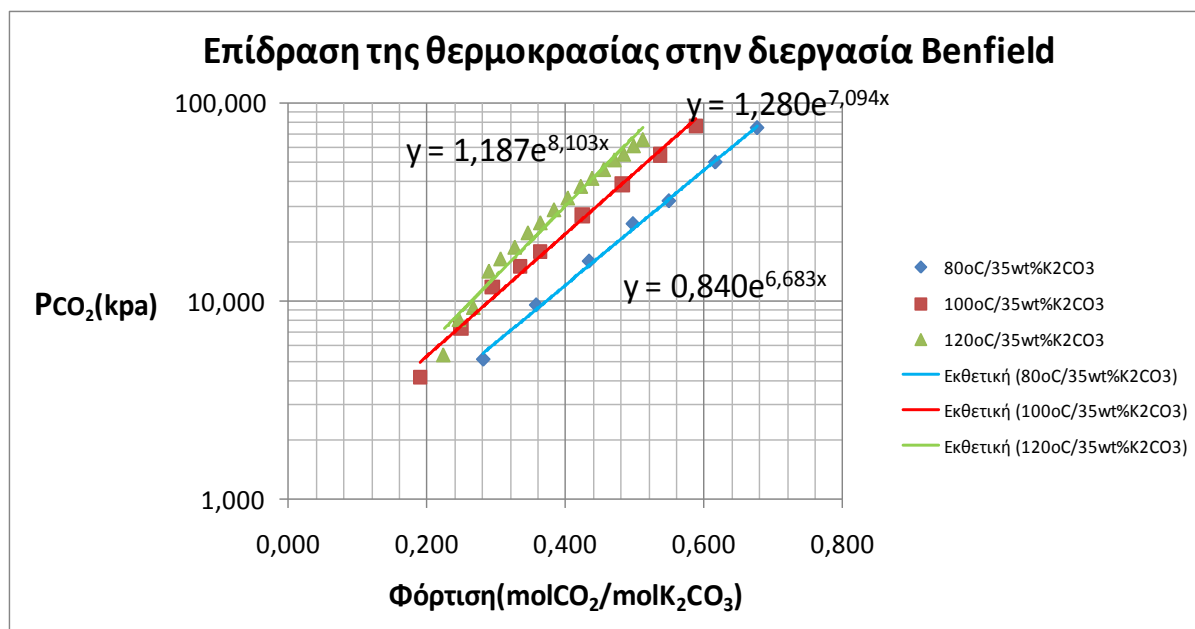
Σχήμα 4- 10: Αποτελέσματα απορρόφησης σε  $\frac{molCO_2}{molK_2CO_3}$  για διαλύτες  $25wt\%K_2CO_3$ ,  $35wt\%K_2CO_3$  στους  $120oC$ .

Στα παραπάνω σχήματα (Σχήματα 4-8 ως 4-10) φαίνεται η επίδραση της σύστασης στην φόρτιση του διαλύτη. Παρατηρείται γενικώς ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα διαλυόμενου  $K_2CO_3$  οι καμπύλες μετακινούνται αριστερά. Αυτό δεν υποδηλώνει σε καμία περίπτωση ότι για την ίδια μερική πίεση ισορροπίας του  $CO_2$ , απορροφούνται λιγότερα συνολικά  $molCO_2$  όσο πιο πυκνός είναι ο διαλύτης (όπως φάνηκε και στα προηγούμενα σχήματα 4-5 ως 4-7). Αυτό δείχνει ότι η αύξηση των απορροφημένων  $molCO_2$  δεν είναι ικανή ώστε να ξεπεράσει την αύξηση των  $molK_2CO_3$  και άρα η καμπύλη προκύπτει αριστερά της πρώτης. Συγκρίνοντας όμως τα 3 σχήματα παρατηρούμε ότι όσο πιο υψηλή είναι η θερμοκρασία, οι καμπύλες έρχονται όλο και πιο κοντά. Αυτό σημαίνει πως η παραπάνω ποσότητα  $K_2CO_3$  που μπαίνει στο διαλύτη δεν πάει χαμένη και αξιοποιείται όλο και περισσότερο εφόσον συμμετέχει εξίσου στην απορρόφηση  $molCO_2$ . Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες η διαλυτότητα των στερεών αυξάνεται. Επομένως σχηματίζονται περισσότερα ιόντα τα οποία συμμετέχουν στη δέσμευση του  $CO_2$ . Ειδικότερα στους  $120oC$  παρατηρείται παρόμοια ικανότητα καθαρισμού για μερική πίεση ισορροπίας  $CO_2 < 10kPa$  και φόρτιση  $< 0.26$ . Όσον αφορά την κλίση των καμπυλών ισχύουν τα ήδη προαναφερθέντα, δηλαδή είναι προτιμότερο μία καμπύλη να έχει χαμηλή κλίση. Επομένως η καλύτερη αξιοποίηση του ανθρακικού καλίου γίνεται στην περίπτωση της  $25wt\%K_2CO_3$  σε όλες τις θερμοκρασίες για το εύρος των μερικών πιέσεων που εξετάζεται. Ωστόσο, όπως προκύπτει από το σχήμα 4-8, στους  $80oC$  η κλίση της  $25wt\%K_2CO_3$  είναι υψηλότερη από την κλίση  $35wt\%K_2CO_3$ . Αυτό σημαίνει πως σε μεγαλύτερες μερικές πιέσεις ισορροπίας μπορεί να είναι προτιμότερη η χρήση διαλύτη  $35wt\%K_2CO_3$  έναντι του  $25wt\%K_2CO_3$  όσον αφορά την αξιοποίηση του διαλύτη. Ωστόσο, δεν γνωρίζουμε αν σε ακόμα υψηλότερες μερικές πιέσεις ισορροπίας, οι καμπύλες ισορροπίας ακολουθούν την γραμμική τάση.

#### 4.2.2 Επίδραση της θερμοκρασίας απορρόφησης σε διαλύτες $K_2CO_3$ .



Σχήμα 4- 11: Αποτελέσματα απορρόφησης σε  $\frac{molCO_2}{molK_2CO_3}$  για διαλύτες  $25wt\%K_2CO_3$  στους  $800oC, 100oC, 120oC$ .



Σχήμα 4- 12: Αποτελέσματα απορρόφησης σε  $\frac{molCO_2}{molK_2CO_3}$  για διαλύτες  $25wt\%K_2CO_3$  στους  $800oC, 100oC, 120oC$ .

Αρχικά, ας αναφερθεί πως οι καμπύλες των ανωτέρων σχημάτων, δηλαδή για ίδια σύσταση και διαφορετική θερμοκρασία (Σχήματα 4-11 & 4-12), δεν είναι άμεσα συγκρίσιμες διότι για κάθε πείραμα διαφορετικής θερμοκρασίας, η πίεση ισορροπίας των υδρατμών ήταν διαφορετική και επομένως οι πιέσεις κατά την διάρκεια των εγχύσεων ήταν διαφορετικές. Όμως το βασικό συμπέρασμα από την βιβλιογραφία παραμένει αναλλοίωτο. Η ποσότητα  $K_2CO_3$  παραμένει σταθερή, επομένως για μία συγκεκριμένη μερική πίεση ισορροπίας  $CO_2$ , όταν η καμπύλη βρίσκεται δεξιότερα

σημαίνει ότι έχουν απορροφηθεί περισσότερα  $molCO_2$  για την επίτευξή της και άρα οι συνθήκες ευνοούν την απορρόφηση. Οι διαλύτες που βρίσκονται δεξιότερα έχουν ολοένα και μικρότερη θερμοκρασία. Η χημική απορρόφηση είναι μία εξώθερμη διεργασία και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, εύλογα προκύπτει το συμπέρασμα ότι ευνοείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ερμηνεύοντας με διαφορετικό τρόπο τα αποτελέσματα, για την ίδια φόρτιση του διαλύματος παρατηρούνται υψηλότερες μερικές πιέσεις ισορροπίας  $CO_2$  (άρα χειρότερος καθαρισμός) στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Στους  $100oC$  και στους  $120oC$  η καμπύλη σύστασης  $35wt\% K_2CO_3$  έχει πιο απότομη κλίση από αυτή της  $25wt\% K_2CO_3$  ενώ στους  $80oC$  ισχύει το αντίθετο.

### 4.3 Πειράματα υδατικών διαλυμάτων ανθρακικού καλίου και πρόσθετων αμινών και αμινοξέων.

Τα πειράματα υδατικών διαλυμάτων ανθρακικού καλίου και πρόσθετων αμινών πραγματοποιήθηκαν σε υδατικό διάλυμα  $25wt\% K_2CO_3$ . Η επίδραση κάθε αμίνης μελετήθηκε για 1 ή 2 διαφορετικές συστάσεις σε 1 ή 2 διαφορετικές θερμοκρασίες σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα. Πιο συγκεκριμένα επιλέχτηκε μία πρωτοταγής αμίνη (MEA), μία τριτοταγής αμίνη (MDEA), μία διαμίνη (PZ) και ένα αμινοξύ (Gly). Ο πίνακας 4-9 περιέχει παραμέτρους που ίσχυαν κατά την διάρκεια του κάθε πειράματος. Παρατηρείται ότι στην στήλη της ποσότητας της αμίνης, άλλα είναι με 2 δεκαδικά ψηφία και άλλα με 4. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι υγρές συνιστώσες προστέθηκαν με την βοήθεια πιπέτας και επομένως υπάρχει μειωμένη ακρίβεια σε σύγκριση με τον ζυγό ακριβείας.

Πίνακας 4- 9: Παράμετροι πειραμάτων για διαλύτες ανθρακικού καλίου και πρόσθετων αμινών.

Πείραμα	$m_{K_2CO_3}$ (g)	$m_{αμίνης}$ (g)	Θερμοκρασία Πειράματος ( $oC$ )	$P_{αρχ.ισ}$ (bar)	Εύρος $T_{liq}$ ( $oC$ )	Εύρος $T_{gas}$ ( $oC$ )
25wt% $K_2CO_3$ - 5wt%PZ	100,0075	19,9965	100	2,399	99,7-100,8	92,4-94,1
25wt% $K_2CO_3$ - 5wt%PZ	100,0017	20,0076	120	4,395	120,2-121,7	113,1-114,7
25wt% $K_2CO_3$ - 10wt%PZ	100,0057	40,0181	100	2,284	100,4-101,0	92,1-93,6
25wt% $K_2CO_3$ - 10wt%PZ	100,0010	40,0170	120	4,312	120,4-121,6	113,1-113,8
25wt% $K_2CO_3$ - 3wt%MDEA	99,9990	11,96	100	2,300	100,1-100,6	92,6-94,0
25wt% $K_2CO_3$ - 10wt%MDEA	100,0024	40,04	100	2,319	100,2-100,6	91,8-92,6
25wt% $K_2CO_3$ - 5wt%Gly	99,9950	19,9999	100	2,314	99,8-100,9	93,3-94,2
25wt% $K_2CO_3$ - 5wt%MEA	100,0005	19,99	100	2,367	100,4-101,0	92,9-93,7
25wt% $K_2CO_3$ - 5wt%MEA	100,0005	19,99	120	4,389	119,9-121,6	112,9-114,9

Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακες 4-10 ως 4-18), δίνονται στοιχεία του προθερμαντή και του δοχείου ισορροπίας για κάθε έγχυση  $CO_2$  κάθε πειράματος.

Πίνακας 4- 10: Αποτελέσματα πειράματος  $100o_c/25wt\% K_2CO_3 - 5wt\%PZ$ .

No.	Δοχείο προθέρμανσης				Δοχείο ισορροπίας				
	$t_{ΠΡΙΝ}$ ( $o_c$ )	$t_{ΜΕΤΑ}$ ( $o_c$ )	$P_{ΠΡΙΝ}$ (bar)	$P_{ΜΕΤΑ}$ (bar)	$P_{max}$ (bar)	$P_{eq}$ (Kpa)	$t_{ΙΣΟΡ}$ ( $o_c$ )	Φόρτιση	$\frac{molCO_2}{l}$
1	112,7	110,1	5,84	4,37	4,132	0,0	96,4	0,075	0,180
2	112,9	110,3	5,87	4,43	4,18	0,1	96,3	0,149	0,355
3	112,7	110,0	5,91	4,45	4,23	0,0	96,3	0,223	0,534
4	112,8	110,2	5,91	4,48	4,247	3,0	96,2	0,295	0,706
5	112,8	110,2	5,84	4,46	4,236	6,9	96,5	0,364	0,870
6	112,6	110,3	5,59	4,37	4,126	13,2	96,6	0,424	1,013
7	113,2	111,1	4,79	3,9	3,747	18,5	96,2	0,467	1,116
8	112,0	110,1	4,74	3,91	3,742	27,0	96,2	0,506	1,209
9	113,6	112,0	4,66	3,89	3,756	36,2	97,4	0,542	1,294
10	113,5	111,8	4,63	3,93	3,79	47,5	97,3	0,573	1,368
11	112,0	110,5	4,52	3,91	3,785	60,1	97,2	0,599	1,430

Πίνακας 4- 11: Αποτελέσματα πειράματος  $100o_c/25wt\% K_2CO_3 - 10wt\%PZ$ .

No.	Δοχείο προθέρμανσης				Δοχείο ισορροπίας				
	$t_{ΠΡΙΝ}$ ( $o_c$ )	$t_{ΜΕΤΑ}$ ( $o_c$ )	$P_{ΠΡΙΝ}$ (bar)	$P_{ΜΕΤΑ}$ (bar)	$P_{max}$ (bar)	$P_{eq}$ (Kpa)	$t_{ΙΣΟΡ}$ ( $o_c$ )	Φόρτιση	$\frac{molCO_2}{l}$
1	112,9	110,2	5,86	4,31	4,079	0	97,0	0,064	0,190
2	113,5	111,1	5,87	4,34	4,099	0	96,8	0,127	0,377
3	112,3	110,0	5,41	4,12	3,904	1,6	96,9	0,179	0,533
4	113,3	110,7	5,47	4,15	3,947	3,0	96,8	0,233	0,693
5	113,4	110,7	5,57	4,21	4,005	5,2	96,6	0,288	0,856
6	113,2	110,6	5,91	4,44	4,197	5,9	96,5	0,348	1,035
7	113,4	110,8	5,9	4,46	4,219	13,7	96,7	0,405	1,203
8	113,3	111,4	5,79	4,47	4,217	22,8	96,6	0,456	1,356
9	113,0	111,0	5,61	4,38	4,162	37,8	96,6	0,502	1,491
10	113,6	111,4	5,45	4,36	4,135	59,4	96,5	0,540	1,603
11	113,4	111,6	5,07	4,2	4,047	81,1	96,5	0,568	1,688



Πίνακας 4- 12: Αποτελέσματα πειράματος  $120\text{o}_C/25\text{wt}\% \text{K}_2\text{CO}_3 - 5\text{wt}\% \text{PZ}$ .

No.	Δοχείο προθέρμανσης				Δοχείο ισορροπίας				
	$t_{\text{ΠΡΙΝ}}$ ( $\text{o}_C$ )	$t_{\text{ΜΕΤΑ}}$ ( $\text{o}_C$ )	$P_{\text{ΠΡΙΝ}}$ ( $\text{bar}$ )	$P_{\text{ΜΕΤΑ}}$ ( $\text{bar}$ )	$P_{\text{max}}$ ( $\text{bar}$ )	$P_{\text{eq}}$ ( $\text{Kpa}$ )	$t_{\text{ΙΣΟΡ}}$ ( $\text{o}_C$ )	Φόρτιση	$\frac{\text{molCO}_2}{l}$
1	129,2	127,9	5,96	5,31	5,205	1,0	116,9	0,031	0,075
2	133,4	132,0	5,89	5,27	5,171	1,5	116,8	0,061	0,146
3	133,1	131,4	5,91	5,29	5,19	2,2	116,9	0,090	0,216
4	133,5	131,6	5,92	5,3	5,196	2,0	116,7	0,120	0,287
5	132,9	131,3	5,93	5,3	5,199	3,3	116,8	0,150	0,358
6	133,6	132,1	5,79	5,23	5,147	5,0	116,8	0,176	0,420
7	133,2	131,6	5,84	5,27	5,163	6,9	116,9	0,202	0,483
8	133,2	131,6	5,95	5,34	5,248	8,7	117,0	0,231	0,551
9	133,5	132,0	5,84	5,31	5,219	10,4	117,1	0,255	0,610
10	133,6	132,4	5,96	5,37	5,27	12,3	116,9	0,283	0,677
11	133,3	131,5	5,86	5,31	5,223	15,2	117,0	0,308	0,736
12	133,3	131,8	5,84	5,31	5,225	18,3	117,2	0,332	0,794
13	131,9	130,0	5,93	5,38	5,293	23,0	117,5	0,357	0,852
14	133,4	132,0	5,83	5,34	5,257	29,0	117,8	0,378	0,903
15	133,5	131,8	5,83	5,37	5,282	36,0	117,9	0,397	0,948
16	134,1	132,7	5,86	5,41	5,337	41,2	117,9	0,416	0,994
17	134,1	132,8	5,88	5,44	5,372	47,2	117,9	0,435	1,039
18	133,9	132,9	5,9	5,48	5,409	54,6	118,1	0,452	1,080
19	134,6	133,8	5,79	5,44	5,397	62,0	118,2	0,466	1,113

Πίνακας 4- 13: Αποτελέσματα πειράματος **120oC/25wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 10wt%PZ**.

No.	Δοχείο προθέρμανσης				Δοχείο ισορροπίας				
	$t_{\text{ΠΡΙΝ}}$ (oC)	$t_{\text{ΜΕΤΑ}}$ (oC)	$P_{\text{ΠΡΙΝ}}$ (bar)	$P_{\text{ΜΕΤΑ}}$ (bar)	$P_{\text{max}}$ (bar)	$P_{\text{eq}}$ (Kpa)	$t_{\text{ΙΣΟΡ}}$ (oC)	Φόρτιση	$\frac{\text{molCO}_2}{l}$
1	133,3	131,6	5,93	5,25	5,14	0,2	117,1	0,026	0,078
2	133,2	131,5	5,82	5,18	5,077	1,5	117,1	0,050	0,150
3	133,2	131,5	5,9	5,24	5,129	1,4	116,9	0,076	0,226
4	133,2	131,5	5,91	5,25	5,135	1,8	116,9	0,101	0,301
5	132,9	131,2	5,84	5,21	5,099	2,6	117,0	0,125	0,372
6	131,9	130,6	5,93	5,26	5,018	3,7	117,0	0,151	0,449
7	133,3	131,6	5,86	5,23	5,128	4,8	117,0	0,175	0,520
8	133,3	131,9	5,88	5,24	5,142	4,7	117,2	0,200	0,594
9	133,5	131,6	5,93	5,29	5,183	4,5	116,9	0,225	0,667
10	133,3	131,7	5,78	5,19	5,095	6,1	117,2	0,247	0,733
11	133,0	131,2	5,93	5,29	5,179	7,4	117,1	0,271	0,805
12	133,4	131,8	5,93	5,3	5,187	8,6	117,3	0,295	0,876
13	133,3	131,6	5,84	5,26	5,163	10,4	117,0	0,316	0,940
14	133,2	131,6	5,88	5,28	5,18	12,8	117,0	0,339	1,007
15	133,3	131,6	5,89	5,3	5,201	15,7	117,1	0,361	1,071
16	133,2	131,8	5,75	5,22	5,145	19,3	117,1	0,380	1,128
17	133,9	132,5	5,97	5,37	5,285	24,6	117,4	0,401	1,192
18	133,5	132,0	5,95	5,38	5,295	30,0	117,5	0,422	1,252
19	133,4	132,0	5,99	5,42	5,338	36,3	117,4	0,442	1,312
20	133,2	131,6	5,9	5,4	5,321	43,2	117,4	0,459	1,362
21	133,3	132,0	5,99	5,48	5,402	51,2	117,2	0,476	1,413
22	133,6	132,5	5,94	5,48	5,415	60,9	117,6	0,490	1,457
23	134,0	132,5	5,97	5,54	5,479	70,6	117,4	0,504	1,496

Πίνακας 4- 14: Αποτελέσματα πειράματος  $100o_C/25wt\% K_2CO_3 - 3wt\%MDEA$ .

No.	Δοχείο προθέρμανσης				Δοχείο ισορροπίας				
	$t_{PPIN}$ ( $o_C$ )	$t_{META}$ ( $o_C$ )	$P_{PPIN}$ (bar)	$P_{META}$ (bar)	$P_{max}$ (bar)	$P_{eq}$ (Kpa)	$t_{ISOP}$ ( $o_C$ )	Φόρτιση	$\frac{molCO_2}{l}$
1	112,7	110,6	5,99	4,49	4,263	0,1	96,7	0,089	0,184
2	113,0	110,6	5,8	4,41	4,173	3,2	96,9	0,170	0,351
3	113,1	111,0	5,44	4,23	3,999	6,3	97,2	0,241	0,496
4	113,3	110,8	5,47	4,24	4,029	10,6	96,9	0,311	0,641
5	113,7	111,4	5,06	4,03	3,834	16,5	96,8	0,369	0,761
6	112,0	109,9	5,03	4,03	3,863	21,4	96,9	0,426	0,878
7	112,8	110,3	5,54	4,36	4,172	35,2	96,5	0,490	1,008
8	113,3	111,0	5,47	4,39	4,183	53,6	97,0	0,545	1,122
9	113,2	111,4	5,29	4,34	4,184	74,3	96,6	0,591	1,217

Πίνακας 4- 15: Αποτελέσματα πειράματος  $100o_C/25wt\% K_2CO_3 - 10wt\%MDEA$ .

No.	Δοχείο προθέρμανσης				Δοχείο ισορροπίας				
	$t_{PPIN}$ ( $o_C$ )	$t_{META}$ ( $o_C$ )	$P_{PPIN}$ (bar)	$P_{META}$ (bar)	$P_{max}$ (bar)	$P_{eq}$ (Kpa)	$t_{ISOP}$ ( $o_C$ )	Φόρτιση	$\frac{molCO_2}{l}$
1	113,1	110,4	5,88	4,46	4,213	0,0	96,4	0,065	0,173
2	113,6	111,2	5,67	4,34	4,104	3,2	96,4	0,125	0,332
3	113,0	110,7	5,51	4,26	4,073	9,9	96,5	0,180	0,478
4	113,3	111,1	5,04	3,99	3,832	14,6	96,5	0,227	0,601
5	113,4	111,0	5,8	4,48	4,25	22,3	96,1	0,285	0,755
6	113,4	111,2	5,05	4,08	3,897	32,4	96,3	0,326	0,863
7	113,4	111,4	4,91	4,03	3,862	42,9	96,1	0,362	0,960
8	113,7	111,3	5,84	4,63	4,405	62,9	96,2	0,410	1,087

Πίνακας 4- 16: Αποτελέσματα πειράματος  $100o_c/25wt\% K_2CO_3 - 5wt\%Gly$ .

No.	Δοχείο προθέρμανσης				Δοχείο ισορροπίας				
	$t_{ΠΡΙΝ}$ ( $o_c$ )	$t_{ΜΕΤΑ}$ ( $o_c$ )	$P_{ΠΡΙΝ}$ ( $bar$ )	$P_{ΜΕΤΑ}$ ( $bar$ )	$P_{max}$ ( $bar$ )	$P_{eq}$ ( $Kpa$ )	$t_{ΙΣΟΡ}$ ( $o_c$ )	Φόρτιση	$\frac{molCO_2}{l}$
1	113,1	110,6	5,88	4,48	4,235	1,0	97,0	0,069	0,170
2	113,2	110,6	5,86	4,48	4,246	5,5	97,1	0,135	0,334
3	113,3	110,8	5,53	4,3	4,084	9,9	97,0	0,194	0,479
4	112,5	110,2	5,34	4,21	4,012	22,2	96,8	0,245	0,605
5	112,1	110,0	5,44	4,32	4,142	40,9	97,1	0,292	0,724
6	116,7	110,3	5,1	4,07	3,915	62,5	97,1	0,332	0,822
7	113,3	111,8	4,86	4,13	3,992	88,5	97,1	0,358	0,885

Πίνακας 4- 17: Αποτελέσματα πειράματος  $100o_c/25wt\% K_2CO_3 - 5wt\%MEA$ .

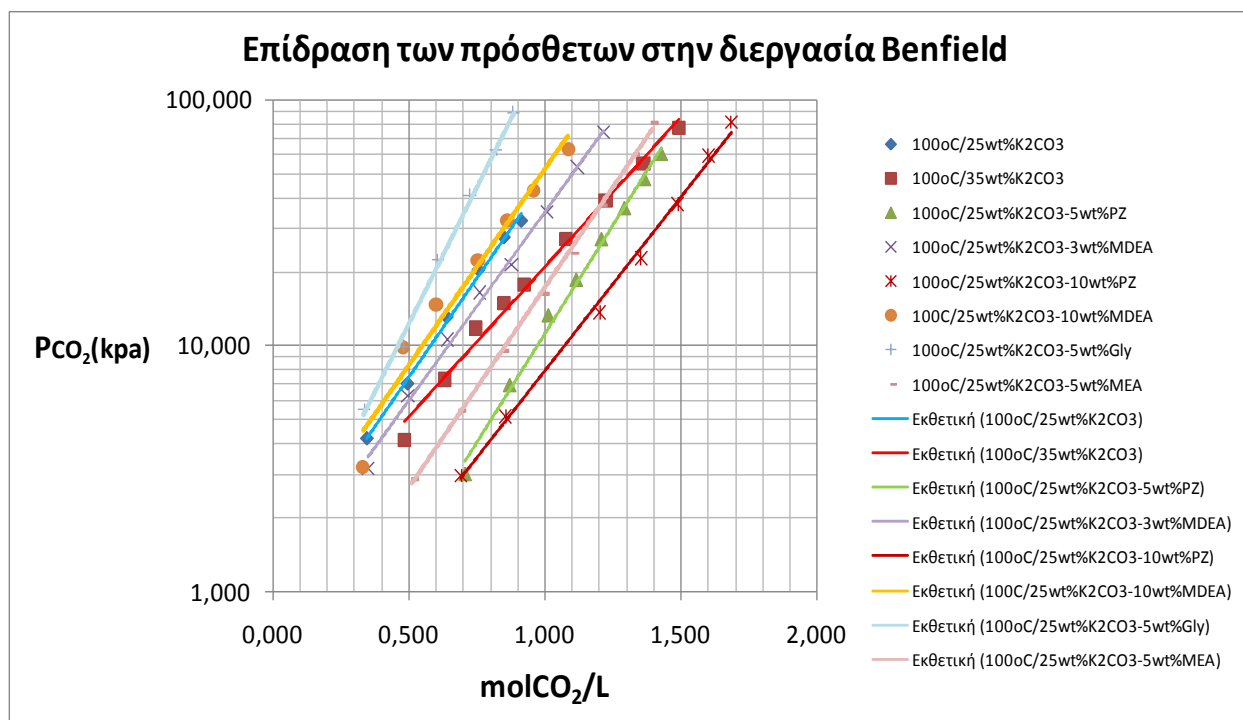
No.	Δοχείο προθέρμανσης				Δοχείο ισορροπίας				
	$t_{ΠΡΙΝ}$ ( $o_c$ )	$t_{ΜΕΤΑ}$ ( $o_c$ )	$P_{ΠΡΙΝ}$ ( $bar$ )	$P_{ΜΕΤΑ}$ ( $bar$ )	$P_{max}$ ( $bar$ )	$P_{eq}$ ( $Kpa$ )	$t_{ΙΣΟΡ}$ ( $o_c$ )	Φόρτιση	$\frac{molCO_2}{l}$
1	113,3	110,8	5,95	4,49	4,247	0,3	97,0	0,068	0,178
2	113,3	110,5	5,82	4,44	4,174	2,0	97,1	0,131	0,344
3	113,3	110,8	5,84	4,46	4,22	2,9	96,9	0,195	0,512
4	113,1	110,7	5,94	4,5	4,276	5,4	97,1	0,261	0,685
5	113,5	110,9	5,88	4,51	4,253	9,5	96,9	0,323	0,848
6	113,5	111,1	5,6	4,36	4,136	16,3	97,1	0,378	0,992
7	112,9	110,6	5,05	4,07	3,867	23,8	97,0	0,420	1,104
8	113,1	111,1	5,07	4,11	3,919	37,5	97,0	0,460	1,208
9	111,9	109,7	5,72	4,55	4,353	60,5	96,9	0,506	1,328
10	113,2	111,5	4,79	4,07	3,941	81,1	97,0	0,531	1,396

Πίνακας 4- 18: Αποτελέσματα πειράματος  $120o_C/25wt\% K_2CO_3 - 5wt\% MEA$ .

No.	Δοχείο προθέρμανσης				Δοχείο ισορροπίας				
	$t_{PPIN}$ ( $o_C$ )	$t_{META}$ ( $o_C$ )	$P_{PPIN}$ ( $bar$ )	$P_{META}$ ( $bar$ )	$P_{max}$ ( $bar$ )	$P_{eq}$ ( $Kpa$ )	$t_{ISOP}$ ( $o_C$ )	Φόρτιση	$\frac{molCO_2}{l}$
1	132,7	131,2	5,91	5,28	5,186	1,0	116,5	0,027	0,071
2	132,7	131,6	5,2	5,28	5,191	1,8	116,4	0,023	0,060
3	132,8	131,0	5,79	5,22	5,128	2,1	116,5	0,047	0,124
4	132,8	131,0	5,9	5,29	5,185	2,4	116,5	0,074	0,194
5	132,8	131,4	5,94	5,31	5,215	3,7	117,0	0,101	0,265
6	132,8	131,1	5,91	5,31	5,205	4,2	116,8	0,127	0,333
7	132,9	131,4	5,97	5,35	5,245	6,0	117,2	0,153	0,402
8	133,5	132,0	5,92	5,32	5,23	9,2	117,5	0,178	0,468
9	133,3	131,6	5,93	5,34	5,252	11,5	117,6	0,203	0,534
10	133,2	131,7	5,95	5,36	5,269	13,1	117,5	0,228	0,600
11	133,2	131,8	5,82	5,28	5,208	15,9	117,3	0,251	0,659
12	133,3	132,0	5,91	5,35	5,273	19,0	117,6	0,274	0,721
13	133,6	132,0	5,97	5,41	5,316	22,3	117,5	0,297	0,781
14	132,0	130,5	5,88	5,36	5,292	25,4	117,8	0,319	0,838
15	132,8	131,5	5,96	5,42	5,344	34,3	118,1	0,339	0,892
16	134,1	133,0	5,79	5,36	5,297	39,6	118,2	0,356	0,936
17	134,2	133,1	5,23	5,05	5,026	42,1	117,8	0,363	0,953
18	134,1	133,2	5,94	5,48	5,409	48,4	118,2	0,381	1,000
19	134,1	132,5	5,99	5,54	5,465	55,9	117,9	0,397	1,044

### 4.3.1 Καμπύλες μερικής πίεσης ισορροπίας $CO_2$ συναρτήσει των απορροφημένων $molCO_2$ ανηγμένων στον όγκο του διαλύτη.

Στα παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4-13) φαίνεται η επίδραση των πρόσθετων ουσιών στην διεργασία Benfield. Τα πειράματα αυτά έγιναν στους  $100oC$  και στους  $120oC$ .

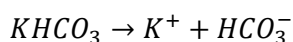


Σχήμα 4- 13: Αποτελέσματα απορρόφησης σε  $\frac{molCO_2}{L}$  για όλους τους διαλύτες στους  $100oC$ .

Σύμφωνα με το σχήμα το οποίο αναφέρεται σε πειράματα τα οποία έγιναν στους  $100oC$  παρατηρούμε τα εξής:

- Υπάρχουν περιπτώσεις πρόσθετων αμινών και αμινοξέων τα οποία προστέθηκαν στον διαλύτη  $25wt\% K_2CO_3$  και παρόλα αυτά οι διαλύτες αυτοί απορρόφησαν λιγότερα  $molCO_2/L$  από τον διαλύτη  $25wt\% K_2CO_3$ . Συγκεκριμένα παρατηρούμε ότι ο διαλύτης  $25wt\% K_2CO_3 - 5wt\%Gly$  απορροφά τα λιγότερα  $molCO_2/L$ . Παράλληλα η καμπύλη του διαλύτη  $25wt\% K_2CO_3 - 5wt\%Gly$  αποκλίνει από την  $25wt\% K_2CO_3$ , δηλαδή με αύξηση των απορροφούμενων  $molCO_2/L$  η μερική πίεση ισορροπίας  $CO_2$  αυξάνεται με μεγάλους ρυθμούς. Βιβλιογραφικά, η γλυκίνη αναφέρεται ως πρόσθετο που αυξάνει την ταχύτητα αντίδρασης με το  $CO_2$  ωστόσο δεν έχει αναφερθεί κάτι για την ποσότητα των  $molCO_2/L$  που απορροφώνται. Έπεται ο διαλύτης  $25wt\% K_2CO_3 - 10wt\%MDEA$  ο οποίος φαίνεται να βρίσκεται λίγο αριστερά από τον  $25wt\% K_2CO_3$ . Οι 2 διαλύτες παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά στην απορρόφηση  $molCO_2/L$  και έχουν παρόμοια κλίση (οι καμπύλες φαίνονται παράλληλες) στο εύρος μερικών πιέσεων ισορροπίας που εξετάζεται.
- Ακολουθεί ο διαλύτης  $25wt\% K_2CO_3 - 3wt\%MDEA$ . Η καμπύλη εμφανίζεται δεξιότερα των  $25wt\% K_2CO_3$ . Αυτό προκαλεί μία σύγχυση διότι ο διαλύτης  $25wt\% K_2CO_3 -$

**3wt%MDEA** φαίνεται να απορροφά περισσότερα  $molCO_2/L$  από τον διαλύτη **25wt%  $K_2CO_3$  – 10wt%MDEA**. Επομένως είναι πιθανή η δημιουργία κάποια μηχανισμού που εμποδίζει την απορρόφηση σε διαλύτες με  $K_2CO_3 + MDEA$ . Σύμφωνα με τους Borhani et al[126] η διάσπαση του διττανθρακικού καλίου σύμφωνα με την αντίδραση,



εμποδίζει την δέσμευση  $CO_2$  σε διαλύτες με  $K_2CO_3 + MDEA$ . Στα πειράματά μας, το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε έντονα όταν συγκρίθηκαν οι διαλύτες **25wt%  $K_2CO_3$  – 3wt%MDEA** και **25wt%  $K_2CO_3$  – 10wt%MDEA**.

- Στη συνέχεια ακολουθεί ο διαλύτης **35wt%  $K_2CO_3$** , ο οποίος όπως είναι φυσιολογικό απορροφά περισσότερα  $molCO_2/L$  από τον διαλύτη **25wt%  $K_2CO_3$** . Φαίνεται επίσης να απορροφά και περισσότερα  $molCO_2/L$  από τον διαλύτη **25wt%  $K_2CO_3$  – 3wt%MDEA**. Στις χαμηλές μερικές πιέσεις φαίνεται να υστερεί των διαλυτών **25wt%  $K_2CO_3$  – 5wt%MEA** και **25wt%  $K_2CO_3$  – 5wt%PZ**. Ωστόσο, σε μερικές πιέσεις άνω των 40kPa και 60kPa αντίστοιχα, φαίνεται να τέμνει τις καμπύλες **25wt%  $K_2CO_3$  – 5wt%MEA** και **25wt%  $K_2CO_3$  – 5wt%PZ** και να τις ξεπερνά. Επομένως για υψηλές μερικές πιέσεις ο διαλύτης **35wt%  $K_2CO_3$**  φαίνεται να απορροφά περισσότερα  $molCO_2/L$  από τους **25wt%  $K_2CO_3$  – 5wt%MEA** και **25wt%  $K_2CO_3$  – 5wt%PZ**.
- Τέλος, ο καλύτερος διαλύτης για το εύρος των μερικών πιέσεων που εξετάστηκε φαίνεται να είναι ο **25wt%  $K_2CO_3$  – 10wt%PZ**. Σύμφωνα με τον Cullinane[78] αυτό εξηγείται από το μόριο της πιπεραζίνης, η οποία είναι μία διαμίνη, δηλαδή στο μόριό της υπάρχουν 2 αμινομάδες οι οποίες αντιδρούν. Επιπρόσθετα, υπάρχει και το ανθρακικό κάλιο, το οποίο αποτελεί μία επιπλέον αποθήκη για τη δέσμευση του  $CO_2$ .

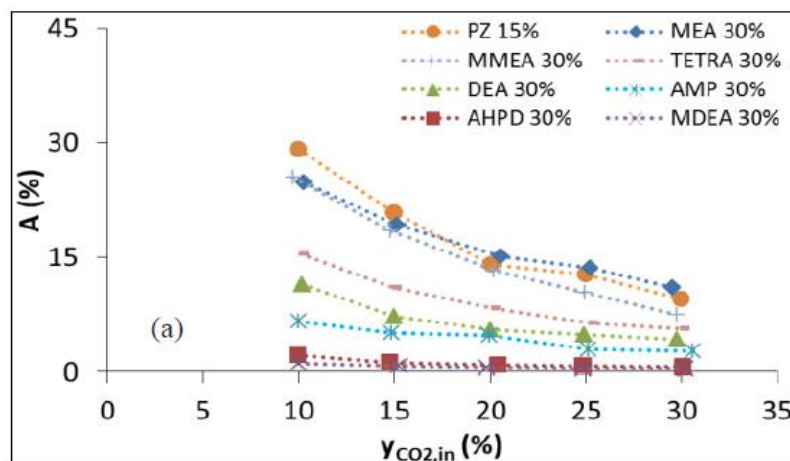
Γενικά, ως προς την απορροφητική ικανότητα, παρουσιάζεται με φθίνουσα σειρά η κατάταξη των διαλυτών (Πίνακας 4-19).

Πίνακας 4- 19: Κατάταξη διαλυτών από την μεγαλύτερη προς την μικρότερη απορροφητική ικανότητα ( $\frac{molCO_2}{L}$ ).

Διαλύτες
<b>25wt%<math>K_2CO_3</math> – 10wt%PZ</b>
<b>25wt%<math>K_2CO_3</math> – 5wt%PZ</b>
<b>25wt%<math>K_2CO_3</math> – 5wt%MEA</b>
<b>35wt%<math>K_2CO_3</math></b>
<b>25wt%<math>K_2CO_3</math> – 3wt%MDEA</b>
<b>25wt%<math>K_2CO_3</math></b>
<b>25wt%<math>K_2CO_3</math> – 10wt%MDEA</b>
<b>25wt%<math>K_2CO_3</math> – 5wt%Gly</b>

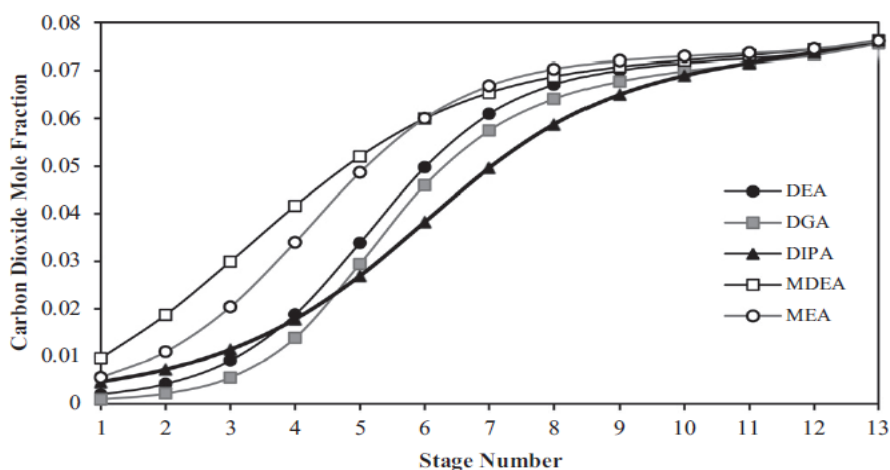
Διάφορα πειράματα έχουν γίνει που εν γένει επαληθεύουν τα αποτελέσματα αυτά. Σύμφωνα με τους Dubois & Thomas [90] οι οποίοι δοκίμασαν υδατικά διαλύματα αμινών παρατήρησαν ότι η χρήση της πιπεραζίνης (δέσμευσε μεγαλύτερο ποσοστό  $CO_2$ ) από την χρήση της MEA, η οποία είναι

καλύτερη από την χρήση της MDEA. Τα συμπεράσματα αυτά συνοψίζονται στο σχήμα 4-14. Με A ορίζεται ένας συντελεστής απορρόφησης ο οποίος όταν μεγιστοποιείται έχουμε τα υψηλότερα επίπεδα καθαρισμού. Ο αναγνώστης καλείται να ανατρέξει στην αντίστοιχη βιβλιογραφία για τον ορισμό του.



Σχήμα 4- 14: Αποτελέσματα απορρόφησης σε υδατικά διαλύματα αμινών[90].

Σύμφωνα πάλι με τους Borhani et al[126] , η MDEA δεν παρουσιάζει καλά αποτελέσματα όταν χρησιμοποιείται σε πύργο απορρόφησης. Για να το δείξουν αυτό, χρησιμοποιήθηκε προσομοίωση στο λογισμικό ASPEN Plus™. Τα συμπεράσματα αυτά προκύπτουν από το σχήμα 4-15. Παρατηρείται ότι αν ο υγρός διαλύτης κατέρχεται από την βαθμίδα 13 και καταλήγει στην βαθμίδα 1 του πύργου απορρόφησης, η αέρια φάση παρουσιάζει το υψηλότερο περιεχόμενο σε  $CO_2$  κατά την έξοδό του (δηλαδή στη βαθμίδα 1) στην περίπτωση χρήσης διαλύτη MDEA. Ο διαλύτης MEA εξακολουθεί να παρουσιάζει μεγαλύτερα ποσοστά απορρόφησης σε σχέση με τον MDEA.

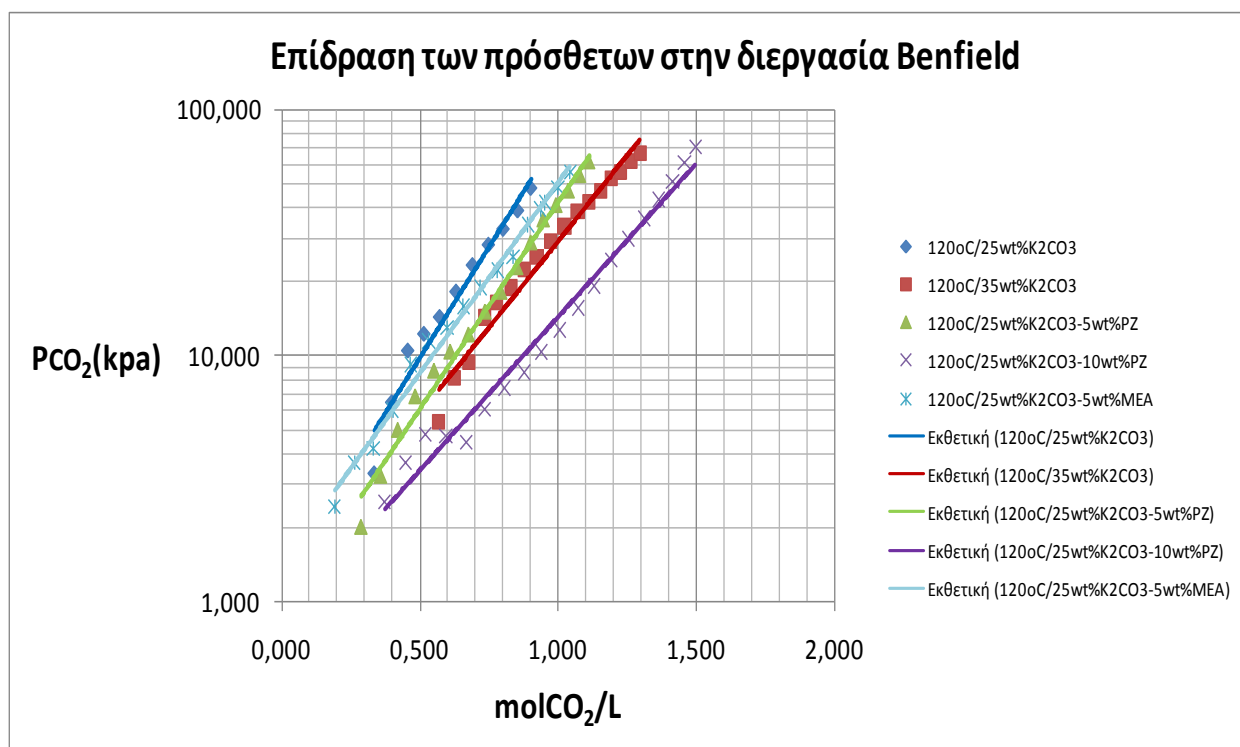


Σχήμα 4- 15: Αποτελέσματα απορρόφησης σε πύργο απορρόφησης ανά βαθμίδα για υδατικά διαλύματα αμινών.

Ήδη από τα πειράματα των 100°C οι διαλύτες 25wt% $K_2CO_3$  – 3wt%MDEA, 25wt% $K_2CO_3$  – 10wt%MDEA και 25wt% $K_2CO_3$  – 5wt%Gly κρίθηκαν ως ακατάλληλοι με κριτήριο τη μέγιστη



απορρόφηση  $CO_2$ . Έτσι συνεχίζεται η παρουσίαση των αποτελεσμάτων για τους εναπομείναντες υποψήφιους διαλύτες στη θερμοκρασία των  $120o_C$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 4-16.



Σχήμα 4- 16: Αποτελέσματα απορρόφησης σε  $\frac{molCO_2}{L}$  για όλους τους διαλύτες στους  $120o_C$ .

Σύμφωνα με το σχήμα 4-16 παρατηρούμε τα εξής:

- Ο διαλύτης **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 10wt%PZ** εξακολουθεί να παρουσιάζει την καλύτερη δυνατή απορρόφηση  $molCO_2/L$  για συγκεκριμένη μερική πίεση ισορροπίας  $CO_2$  με τάση απόκλισης από την καμπύλη **35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**.
- Οι διαλύτες **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%PZ** , **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%MEA** ενώ στην θερμοκρασία των  $100o_C$  απορροφούσαν στο μεγαλύτερο μέρος του εύρους πιέσεων περισσότερα  $molCO_2/L$  από τον διαλύτη **35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** , στους  $120o_C$  βρίσκονται ενδιάμεσα των καμπυλών **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** και **35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** σε όλο το εύρος μερικών πιέσεων που μελετήθηκε.
- Ο διαλύτης **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** εμφανίζει την χαμηλότερη απορρόφηση  $molCO_2/L$  γεγονός το οποίο ήταν προσδοκώμενο.
- Σε χαμηλές μερικές πιέσεις ( $< 10kPa$ ) η απορρόφηση  $molCO_2/L$  είναι παρόμοια για τους διαλύτες:
  - 1) **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** και **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%MEA**
  - 2) **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%PZ** και **35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**

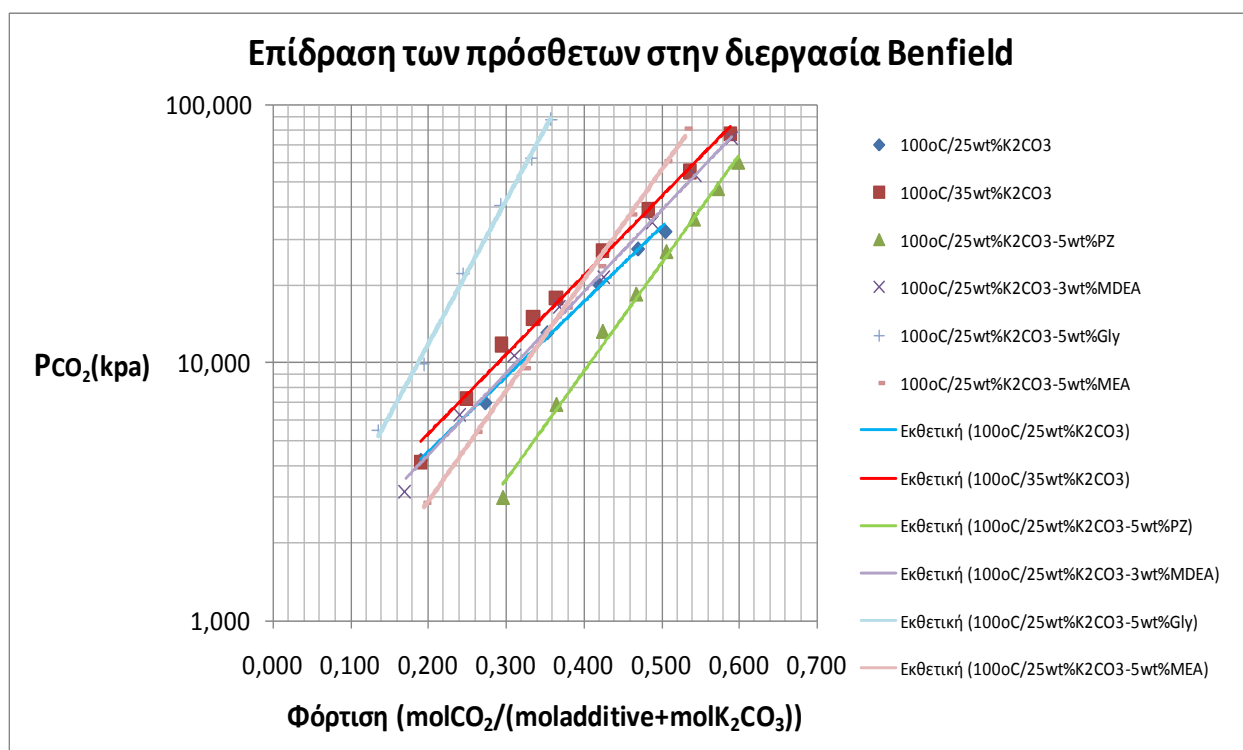
Συμπερασματικά, έχοντας ως κριτήριο την μέγιστη απορροφητική ικανότητα ανά μονάδα όγκου του διαλύτη θα επιλεγόταν ο διαλύτης **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 10wt%PZ** ως ο βέλτιστος διαλύτης.

### 4.3.2 Καμπύλες μερικής πίεσης ισορροπίας $CO_2$ συναρτήσει των απορροφημένων $molCO_2$ ανηγμένων στην ποσότητα διαλυμένων ουσιών.

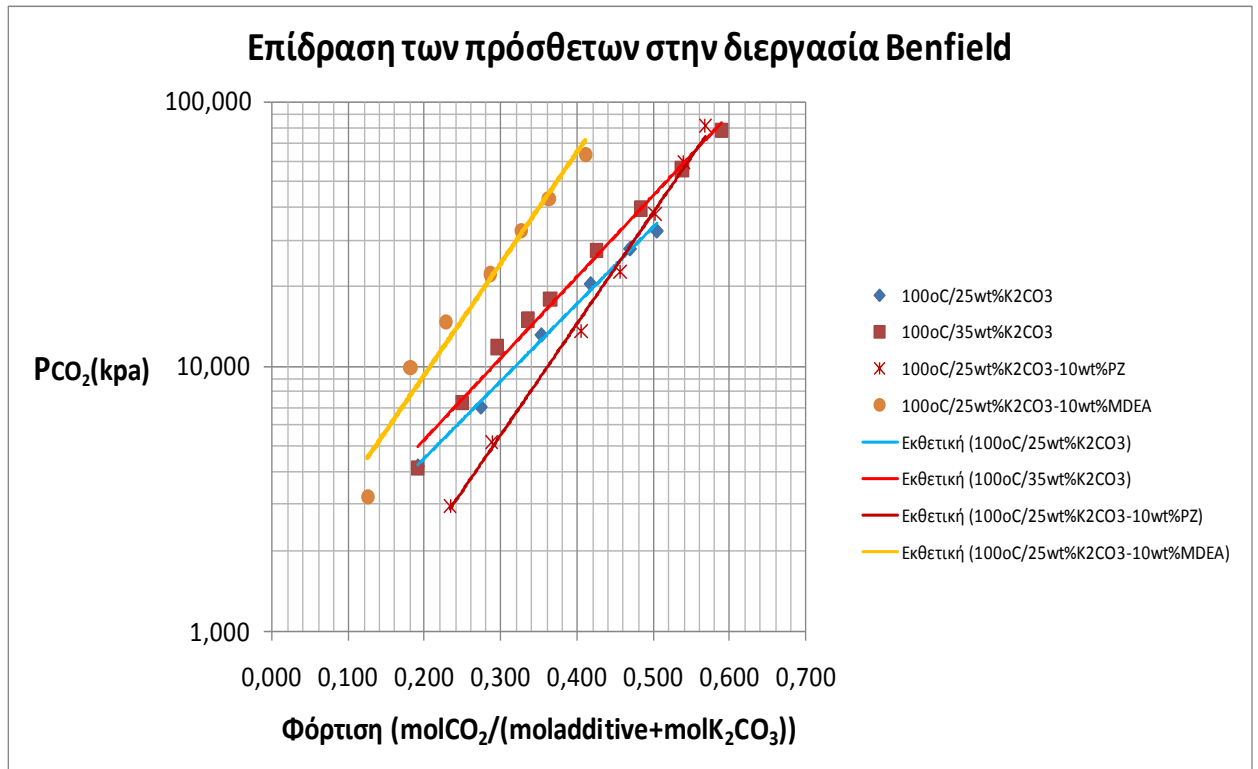
Εξετάστηκαν το πόσα  $molCO_2/L$  απορροφώνται. Αξίζει να γίνει επίσης σύγκριση σχετικά με το πόσα  $molCO_2$  απορροφώνται ανά mol διαλυμένων ουσιών του διαλύτη. Η ποσότητα αυτή στην παρούσα διπλωματική ονομάζεται φόρτιση και υποδηλώνει έμμεσα ένα βαθμό απόδοσης της αντίδρασης (χωρίς αυτός να κυμαίνεται από 0 έως 1). Από εδώ και στο εξής ο όρος φόρτιση και απόδοση της αντίδρασης θα είναι ταυτόσημοι. Υπενθυμίζεται ότι:

$$\text{Φόρτιση} = \frac{\text{Απορροφώμενα } molCO_2}{mol \text{ διαλυμένων ουσιών}}$$

Όλα τα παρακάτω σχήματα έχουν ως διαλύτες αναφοράς τους **25wt% $K_2CO_3$**  και **35wt% $K_2CO_3$** . Αυτό σημαίνει πως το μέτρο σύγκρισης των υπολοίπων διαλυτών θα είναι οι προαναφερθέντες διαλύτες. Όσον αφορά τα πρόσθετα, τα σχήματα χωρίζονται σε μικρές και σε μεγάλες συγκεντρώσεις στους  $100oC$  και  $120oC$ . Τα σχήματα 4-17 και 4-18 αναφέρονται σε πειράματα των  $100oC$  και τα σχήματα 4-19 και 4-20 αναφέρονται σε πειράματα θερμοκρασίας  $120oC$ .



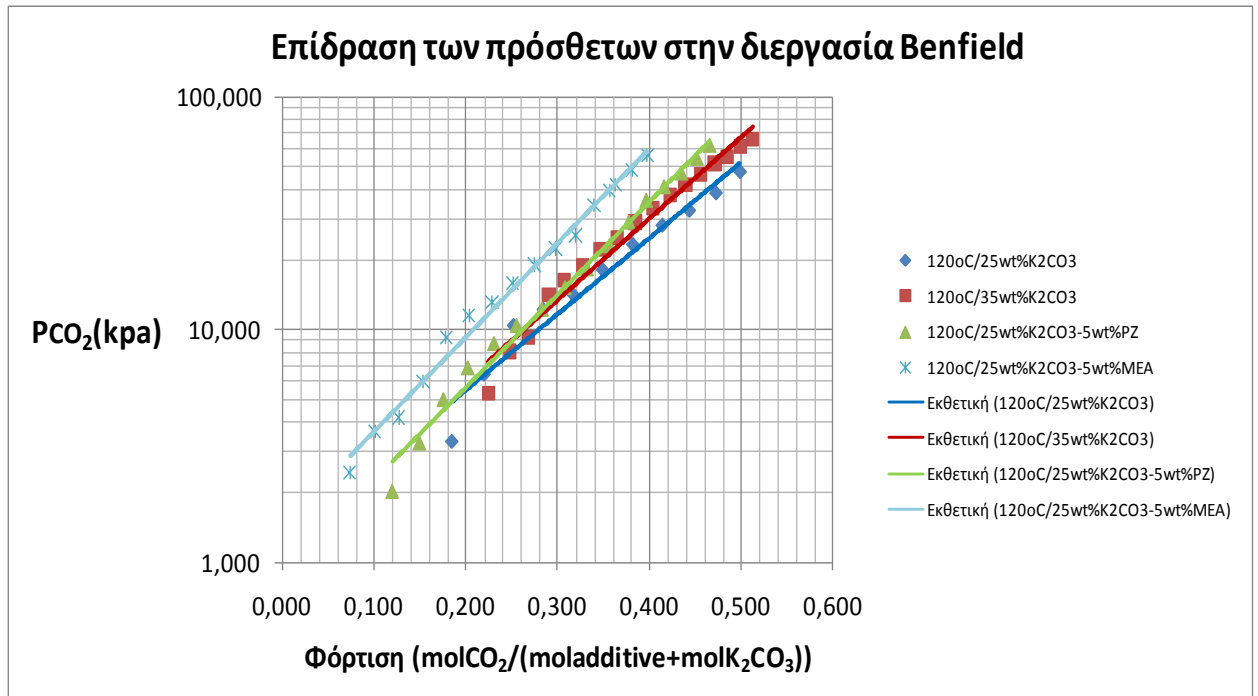
Σχήμα 4- 17: Αποτελέσματα απορρόφησης σε  $\frac{molCO_2}{molK_2CO_3}$  για τους διαλύτες **25wt%  $K_2CO_3$** , **35wt%  $K_2CO_3$**  και τους διαλύτες πρόσθετων αμινών χαμηλής συγκέντρωσης.



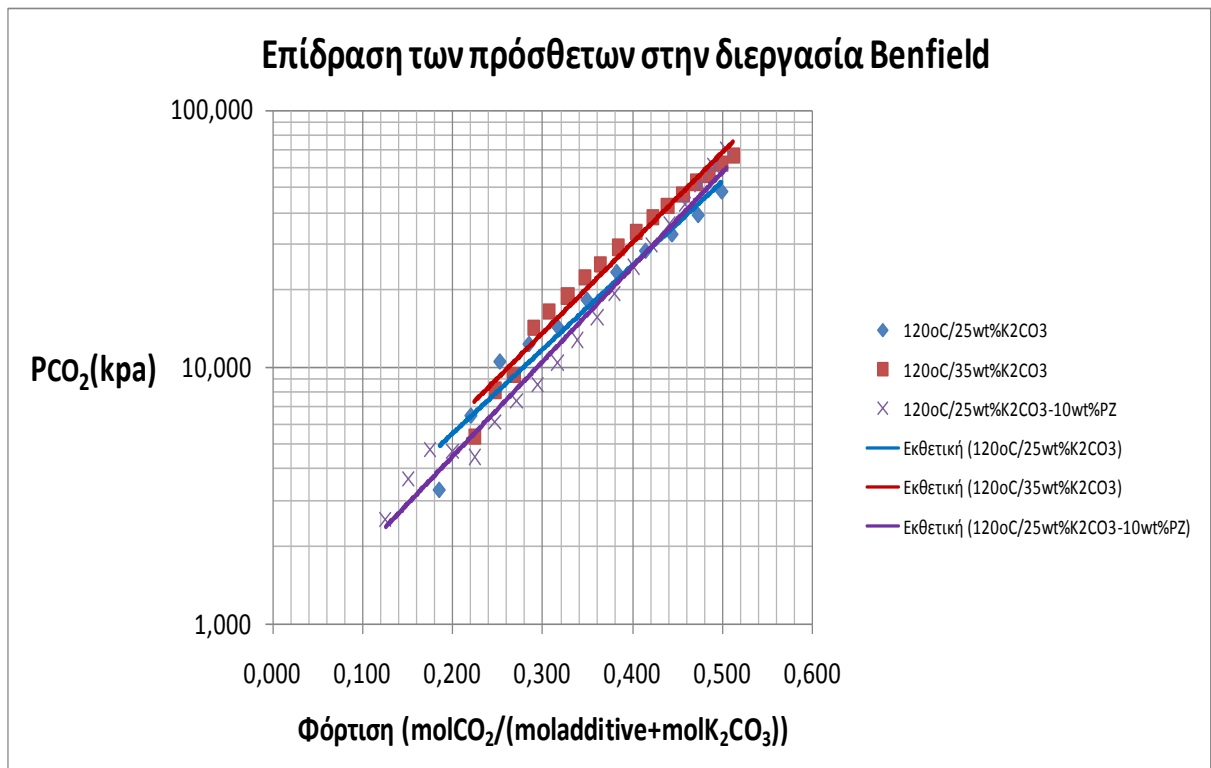
Σχήμα 4- 18: Αποτελέσματα απορρόφησης σε  $\frac{\text{molCO}_2}{\text{molK}_2\text{CO}_3}$  για τους διαλύτες **25wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**, **35wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** και τους διαλύτες πρόσθετων αμινών υψηλής συγκέντρωσης.

Τα 2 παραπάνω σχήματα αναφέρονται στους 100oC. Παρατηρούνται τα εξής:

- Ο διαλύτης **35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** έχει χαμηλότερη απόδοση από τον **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** παρόλο που απορροφά περισσότερα  $\text{molCO}_2/\text{L}$ . Το συμπέρασμα αυτό έχει ήδη αναφερθεί στα διαγράμματα του ανθρακικού καλίου (εδάφιο 4.2).
- Οι διαλύτες **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%Gly** και **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 10wt%MDEA** παρουσιάζουν χαμηλότερες φορτίσεις για το συγκεκριμένο εύρος μερικών πιέσεων ισορροπίας CO<sub>2</sub>.
- Οι φορτίσεις του διαλύτη **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 3wt%MDEA** βρίσκονται ενδιάμεσα των διαλυτών **35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** και **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**. Σε χαμηλότερες μερικές πιέσεις η συμπεριφορά της καμπύλης είναι πιο κοντά σε αυτή των **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** ενώ σε μεγαλύτερες μερικές πιέσεις η συμπεριφορά της καμπύλης προσεγγίζεται καλύτερα από την **35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**.
- Ο διαλύτης **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%MEA** παρουσιάζει υψηλές φορτίσεις για χαμηλές μερικές πιέσεις, ωστόσο σε μερικές πιέσεις > 30kPa, η απόδοση είναι ακόμα μικρότερη και από τον διαλύτη **35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**.
- Ο διαλύτης **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%PZ** παρουσιάζει τον υψηλότερο βαθμό απόδοσης. Οι φορτίσεις είναι ακόμα μεγαλύτερες και από τον **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 10wt%PZ**. Στο δεδομένο εύρος των μερικών πιέσεων των καμπυλών η **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%PZ** δεν τέμνει καμία άλλη καμπύλη, σε αντίθεση με την **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 10wt%PZ** η οποία για μερικές πιέσεις > 40kPa εμφανίζει χαμηλότερες φορτίσεις από την **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** ενώ σε μερικές πιέσεις > 70kPa εμφανίζει χαμηλότερες φορτίσεις και από την **35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**.



Σχήμα 4- 19: Αποτελέσματα απορρόφησης σε  $\frac{molCO_2}{molK_2CO_3}$  για τους διαλύτες **25wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**, **35wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** και τους διαλύτες πρόσθετων αμινών χαμηλής συγκέντρωσης.



Σχήμα 4- 20: Αποτελέσματα απορρόφησης σε  $\frac{molCO_2}{molK_2CO_3}$  για τους διαλύτες **25wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**, **35wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** και τους διαλύτες πρόσθετων αμινών υψηλής συγκέντρωσης.

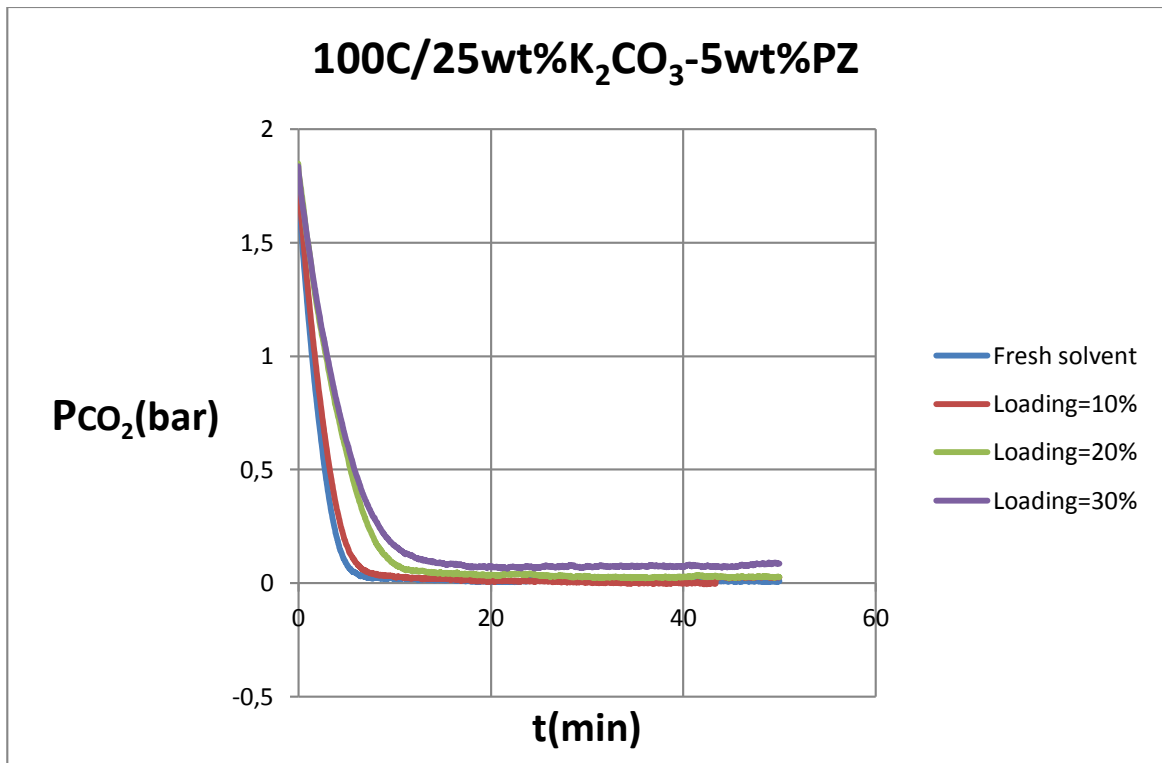
Τα 2 παραπάνω σχήματα αναφέρονται στους 120oC. Παρατηρούνται τα εξής:

- Στους 120 $^{\circ}$ C οι διαλύτες **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** και **35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** παρουσιάζουν πιο κοντινή συμπεριφορά και ιδιαίτερα σε πολύ χαμηλές μερικές πιέσεις (< 10kPa) σε σύγκριση με τους 100 $^{\circ}$ C. Το προβάδισμα βέβαια το έχει ακόμα ο **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**. Το συμπέρασμα αυτό έχει ήδη αναφερθεί στο εδάφιο 4.2
- Ο διαλύτης τον **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%MEA** παρουσιάζει τον χαμηλότερο βαθμό απόδοσης.
- Ο διαλύτης **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%PZ** παραμένει ανταγωνιστικός συγκριτικά με τον **35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** ωστόσο για μερικές πιέσεις μεγαλύτερες των 20kPa υστερεί.
- Ο καλύτερος διαλύτης στους 120 $^{\circ}$ C όσον αφορά τον βαθμό απόδοσης είναι ο **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 10wt%PZ** σε αντίθεση με τον **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%PZ** στους 100 $^{\circ}$ C. Τέμνει την καμπύλη του **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** σε πίεση περίπου ίση με 30kPa. Για μεγαλύτερες πιέσεις προκύπτουν χαμηλότερες φορτίσεις από τον **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**.

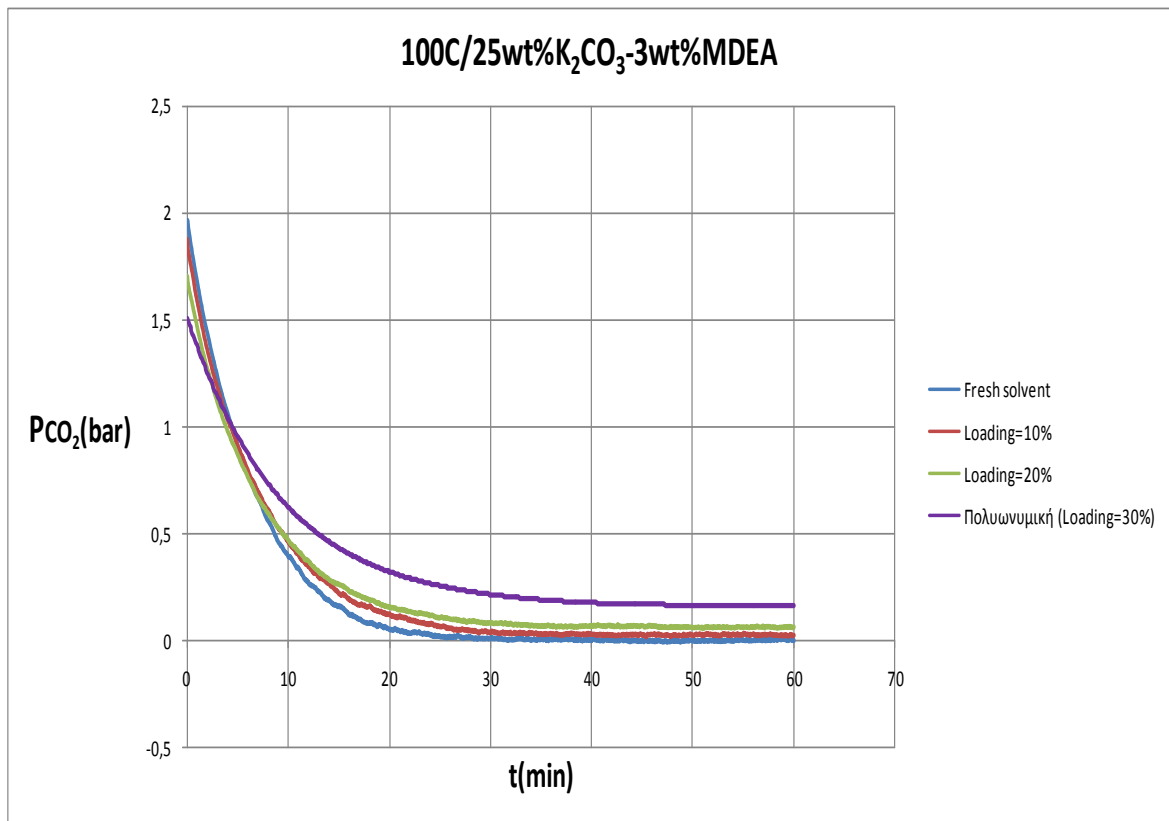
Ο βέλτιστος διαλύτης που προκύπτει έχοντας ως κριτήριο την μέγιστη φόρτιση του διαλύτη είναι ο **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%PZ** στους 100 $^{\circ}$ C και ο **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 10wt%PZ** στους 120 $^{\circ}$ C. Αξιοσημείωτο είναι, ωστόσο, ότι στους 120 $^{\circ}$ C οι διαλύτες **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 10wt%PZ**, **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%PZ**, **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** και **35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** έχουν πολύ πιο ανταγωνιστικές αποδόσεις από ότι στους 100 $^{\circ}$ C. Σημαντικό ρόλο έχει και το κόστος παρασκευής του διαλύτη, η επιλογή επομένως απαιτεί τη επίλυση τεχνοοικονομικού προβλήματος.

#### **4.4 Διαγράμματα πτώσης πίεσης διαλυτών ανθρακικού καλίου και πρόσθετων αμινών και αμινοξέων.**

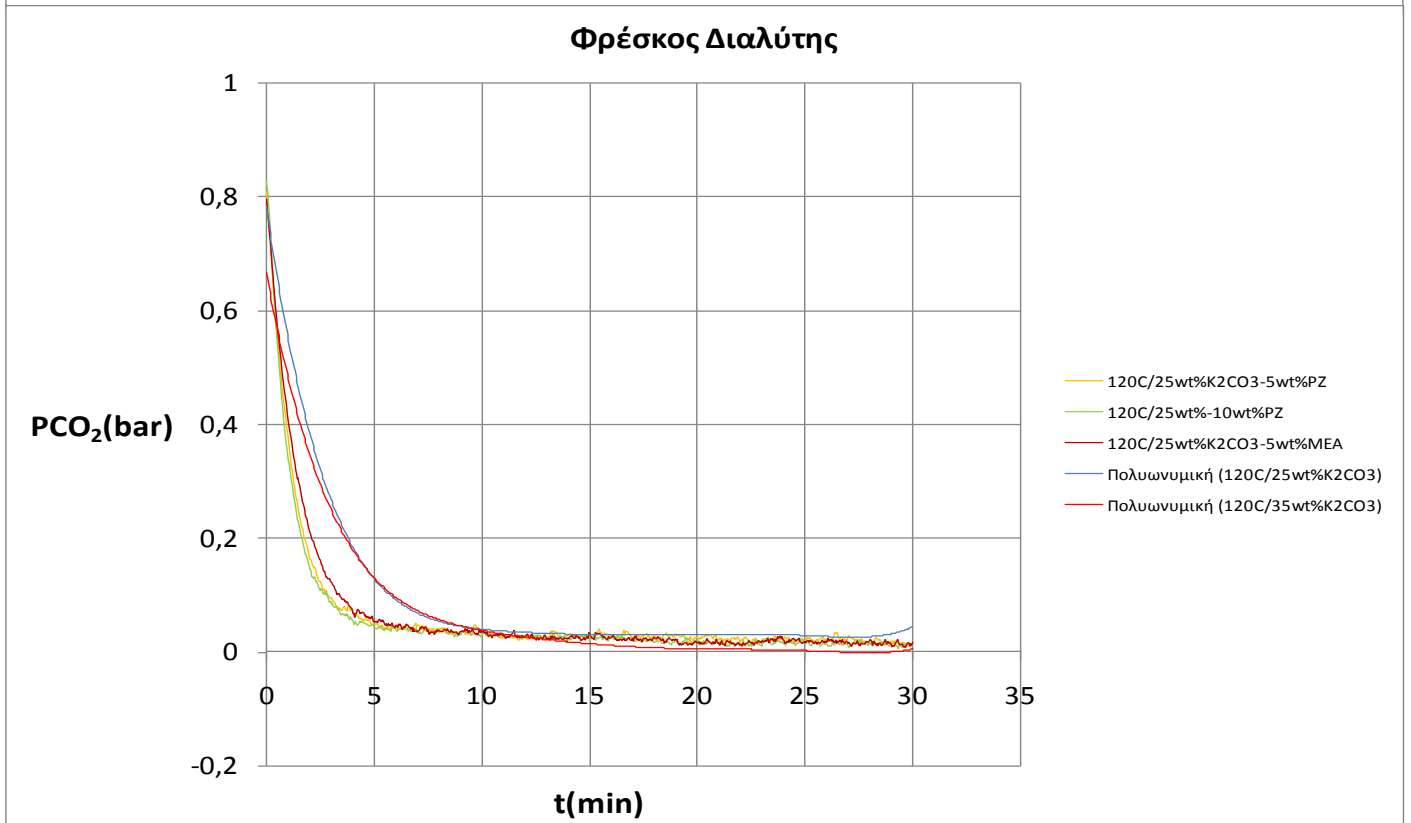
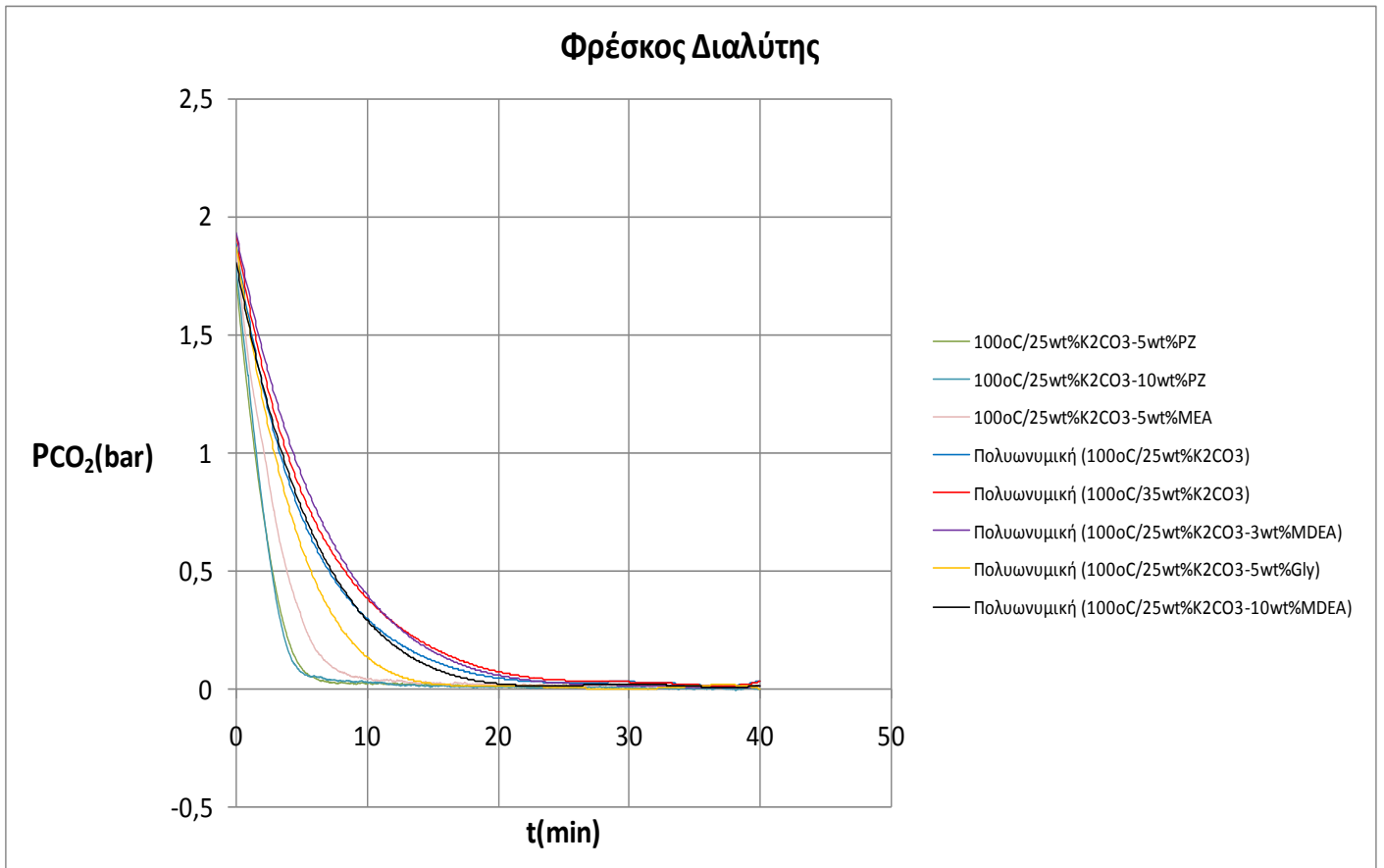
Στην ενότητα αυτή παρατίθενται διαγράμματα πτώσης πίεσης συναρτήσεως του χρόνου για συγκεκριμένες φορτίσεις. Αρχικά τα πρώτα διαγράμματα που θα παρουσιαστούν (σχήματα 4-21 & 4-22) δείχνουν το πώς επιδρά η φόρτιση στην ταχύτητα αντίδρασης. Τα παραδείγματά μας εδώ είναι οι διαλύτες **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%PZ** και **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 3wt%MDEA** στους 100 $^{\circ}$ C. Το πρώτο συμπέρασμα στο οποίο καταλήγουμε και από τα 2 σχήματα είναι ότι όταν ο διαλύτης φορτίζεται η ταχύτητα αντίδρασης μειώνεται επίσης. Οι κλίσεις πιέσεων γίνονται όλο και πιο ομαλές και ο χρόνος μέχρι την ισορροπία της αντίδρασης αυξάνεται. Στη συνέχεια παρατίθενται διαγράμματα για όλα τα πειράματα στις θερμοκρασίες των 100 $^{\circ}$ C και 120 $^{\circ}$ C για συγκεκριμένες φορτίσεις (φρέσκος διαλύτης και φόρτιση 20%). Ποιοτικά και μόνο, χωρίς την ποσοτικοποίηση της ταχύτητας της αντίδρασης θα συμπεράνουμε σε ποιον διαλύτη υπάρχει η βέλτιστη ταχύτητα απορρόφησης. Τα διαγράμματα επιδεικνύονται χωριστά για κάθε θερμοκρασία διότι επικρατούν διαφορετικές μερικές πιέσεις CO<sub>2</sub> σε διαφορετικές θερμοκρασίες επομένως δεν είναι άμεσα συγκρίσιμα (Σχήματα 4-23 ως 4-26).



Σχήμα 4- 21: Διάγραμμα πτώσης πίεσης για τον διαλύτη **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%PZ** για φορτίσεις 10,20,30% στους **100οC**.

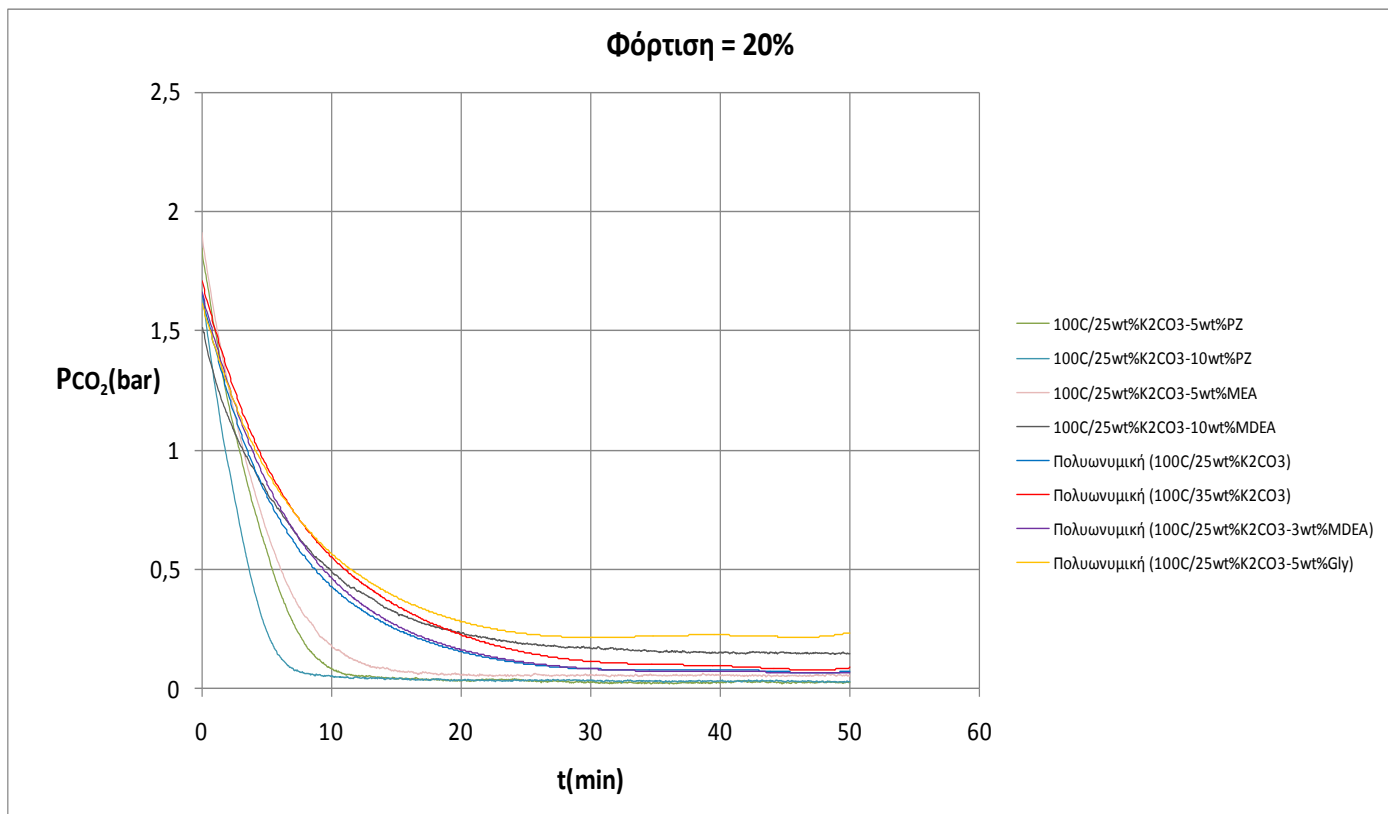


Σχήμα 4- 22: Διάγραμμα πτώσης πίεσης για τον διαλύτη **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 3wt%MDEA** για φορτίσεις 10,20,30% στους **100οC**.

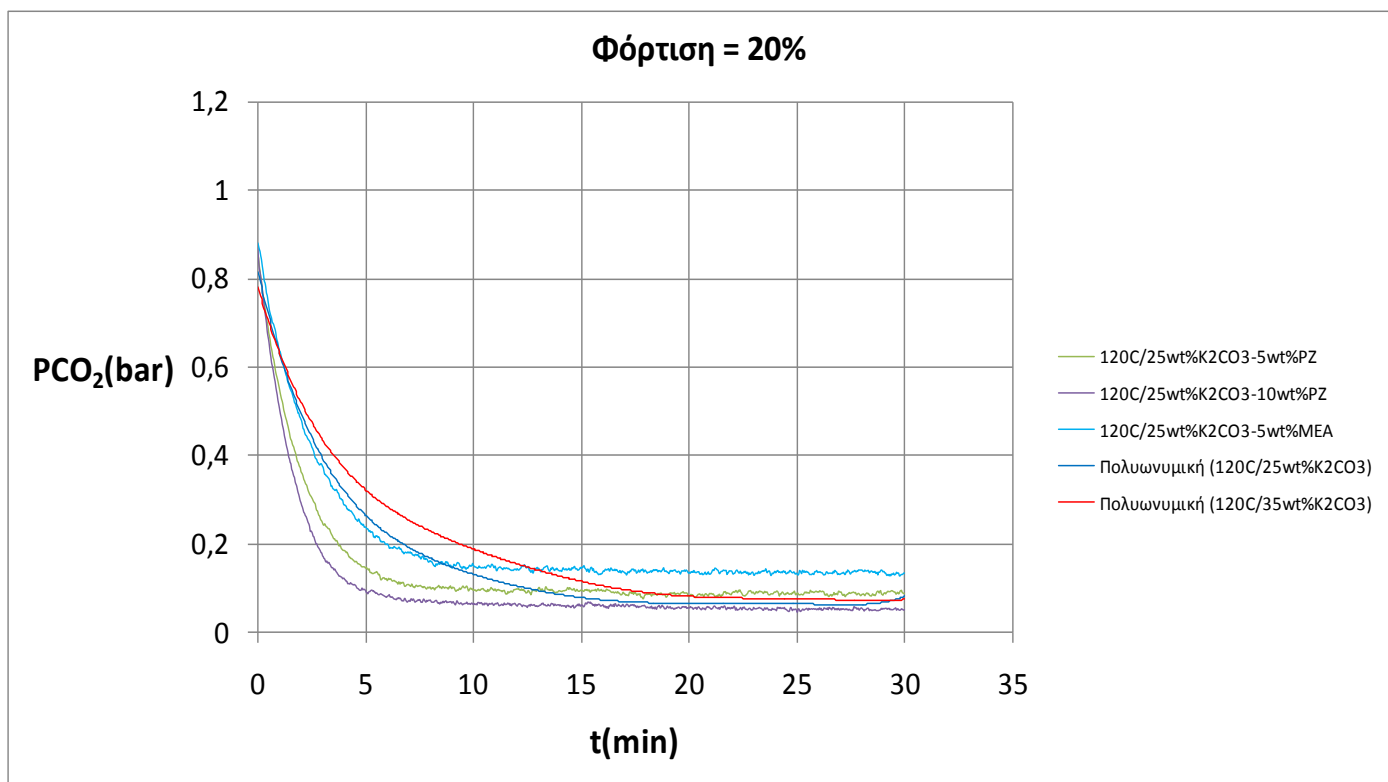


Σχήμα 4- 23: Διάγραμμα πτώσης πίεσης για όλους τους φρέσκους διαλύτες στους **100oC**.

Σχήμα 4- 24: Διάγραμμα πτώσης πίεσης για όλους τους φρέσκους διαλύτες στους **120oC**.



Σχήμα 4- 25: Διάγραμμα πτώσης πίεσης για όλους διαλύτες στους **100oC** (Φόρτιση = 20%).



Σχήμα 4- 26: Διάγραμμα πτώσης πίεσης για όλους διαλύτες στους **120oC** (Φόρτιση = 20%).



Παρατηρώντας τα σχήματα 4.23 και 4.24 (φρέσκοι διαλύτες) για τις θερμοκρασίες 100<sub>ο</sub>C και 120<sub>ο</sub>C.

Στους 100<sub>ο</sub>C:

- Οι διαλύτες **35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** και **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 3wt%MDEA** παρουσιάζουν την ελάχιστη ταχύτητα αντίδρασης και παρόμοια συμπεριφορά με χρόνο ισορροπίας περίπου τα 27 λεπτά.
- Στη συνέχεια ακολουθούν οι διαλύτες **35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** και **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 10wt%MDEA** με παρόμοια συμπεριφορά τα πρώτα 10 λεπτά, ωστόσο η ταχύτητα του **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 10wt%MDEA** ξεπερνά την ταχύτητα αντίδρασης του **35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** φτάνοντας την πίεση ισορροπίας στα 20 λεπτά έναντι των περίπου 25 λεπτών. Ένα συμπέρασμα είναι ότι με την προσθήκη μεγάλων συγκεντρώσεων MDEA υπάρχει μία ελάχιστη βελτίωση της ταχύτητας αντίδρασης σε σύγκριση με τους διαλύτες **K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**. Σύμφωνα με την επιστημονική βιβλιογραφία[90], οι τριτοταγείς αμίνες παρουσιάζουν πολύ χαμηλές ταχύτητες αντίδρασης σε σχέση με τις πρωτοταγείς και δευτεροταγείς. Πράγματι, οι διαλύτες με πρόσθετο MDEA παρουσιάζουν πάρα πολύ χαμηλή ταχύτητα αντίδρασης σε σύγκριση με τον διαλύτη **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%MEA** όπως φαίνεται στο διάγραμμα.
- Στην συνέχεια είναι ο διαλύτης **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%Gly** ο οποίος έχει μία αισθητή βελτίωση της ταχύτητας αντίδρασης σε σύγκριση με τους **35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** και **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 10wt%MDEA**. Ο χρόνος της αντίδρασης μέχρι την ισορροπία φαίνεται να είναι περίπου 15 λεπτά. Σύμφωνα με μελέτες[32, 65], η προσθήκη ποσοτήτων γλυκίνης σε διαλύτες **K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** βελτιώνει την ταχύτητα αντίδρασης και σε κάποιες περιπτώσεις ξεπερνά και την ταχύτητα αντίδρασης των διαλυτών **K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + MEA**. Το τελευταίο συμπέρασμα δεν προέκυψε από τα υπάρχοντα πειράματα, διότι η επιστημονική βιβλιογραφία αναφέρεται σε διαφορετικές συστάσεις και θερμοκρασίες που μπορεί να προκύψει κάτι τέτοιο.
- Επόμενος διαλύτης στην ταχύτητα αντίδρασης είναι ο **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%MEA** με χρόνο ισορροπίας περίπου τα 12 λεπτά. Σύμφωνα με τους Thee et al.[73] η προσθήκη MEA σε υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου προσδίδει μεγαλύτερη ταχύτητα αντίδρασης απ' ότι δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες. Η κινητική σταθερά, ωστόσο, αναφέρεται ότι είναι 10 φορές μικρότερη από εκείνη που προσδίδει η προσθήκη πιπεραζίνης στους 40<sub>ο</sub>C.
- Τον ταχύτερο ρυθμό δέσμευσης δίνουν οι διαλύτες με προσθήκη πιπεραζίνης. Ο χρόνος μέχρι την ισορροπία δεν φαίνεται να επηρεάζεται ιδιαίτερος από την ποσότητα της πιπεραζίνης στους 100<sub>ο</sub>C. Οι καμπύλες φαίνονται να παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με χρόνο ισορροπίας περίπου τα 8 λεπτά. Σύμφωνα με τους Singh et al.[101] η πιπεραζίνη είναι από τις καλύτερες λύσεις για την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο μόριο της πιπεραζίνης το οποίο περιέχει 2 αμινομάδες. Επίσης, όπως έχει ήδη προταθεί από τον Cullinane[127], ο διαλύτης **K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + PZ** εμφανίζει την μέγιστη ταχύτητα απορρόφησης όταν το γραμμομοριακό κλάσμα  $\frac{K^+}{PZ}$  είναι ίσο με 2:1.

Στους 120<sub>ο</sub>C:

- Οι διαλύτες **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** και **35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά.

- Οι διαλύτες με πρόσθετη πιπεραζίνη παρουσιάζουν ξανά την βέλτιστη ταχύτητα αντίδρασης, ωστόσο πολύ κοντινή συμπεριφορά έχει και ο διαλύτης **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%MEA**, γεγονός το οποίο δεν συνέβη στους 100<sub>o</sub>C. Η ισορροπία και για τους 3 διαλύτες επέρχεται σε χρόνο περίπου 9 λεπτών, ενώ την βέλτιστη ταχύτητα αντίδρασης εξακολουθεί να έχει ο διαλύτης **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 10wt%PZ**.

Για τα σχήματα με φόρτιση 20% δεν θα γίνει καμία ιδιαίτερη αναφορά διότι τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι περίπου τα ίδια εκτός από κάποιες αξιοσημείωτες διαφορές. Σίγουρα, όλοι οι χρόνοι ισορροπίας θα είναι μεγαλύτεροι όπως έχει ήδη αποδειχτεί. Επομένως, παρατηρώντας τα σχήματα 4-25 και 4-26 (φόρτιση 20%) για τις θερμοκρασίες 100<sub>o</sub>C και 120<sub>o</sub>C:

- Στους 100<sub>o</sub>C, ο διαλύτης **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%Gly** ασχέτως αν παρουσιάζει πιο ομαλή κλίση (που οφείλεται σε κακή απορροφητική ικανότητα όπως έχει ήδη αναφερθεί στην ενότητα 4.3) ισορροπεί ξανά σε πολύ πιο γρήγορο χρόνο από τους διαλύτες **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** και **35wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**.
- Γίνεται πολύ πιο εμφανής η επίδραση της σύστασης της πιπεραζίνης στους διαλύτες **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5wt%PZ** και **25wt%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 10wt%PZ**. Η ισορροπία επέρχεται σε 12 και 8 λεπτά αντίστοιχα στους 100<sub>o</sub>C.

Δεν θα γίνει κάποια πρόσθετη παρατήρηση σε αυτά τα διαγράμματα, διότι πλέον έχει γίνει εμφανής ο ρόλος της τελικής πίεσης ισορροπίας. Στα σχήματα 4-23 και 4-24 η μερική πίεση του CO<sub>2</sub> δεν έπαιξε κάποιο σημαντικό ρόλο διότι μετά την πρώτη έγχυση, όλοι οι διαλύτες είτε στους 100<sub>o</sub>C, είτε στους 120<sub>o</sub>C είχαν μερική πίεση ισορροπίας κοντά στο 0.

## 5. Συμπεράσματα και Μελλοντική εργασία

### 5.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η κατασκευή εργαστηριακής πειραματικής μονάδας για την εκτέλεση πειραμάτων διαλυτότητας του  $CO_2$  σε διάφορους διαλύτες οι οποίοι αποτελούνται κατά κύριο λόγο από  $K_2CO_3$  και μία πρόσθετη αμίνη ή αμινοξύ. Πέρα από την απορροφητική ικανότητα των διαλυτών αυτών, συγκεντρώθηκαν και ποιοτικά συμπεράσματα για την ταχύτητα απορρόφησης του  $CO_2$  από τους διαλύτες αυτούς. Ως πρόσθετες αμίνες και αμινοξέα επιλέχθηκαν η πιπεραζίνη, η MDEA, η γλυκίνη και η MEA με σκοπό την κάλυψη μεγάλης κατηγορίας διαλυτών.

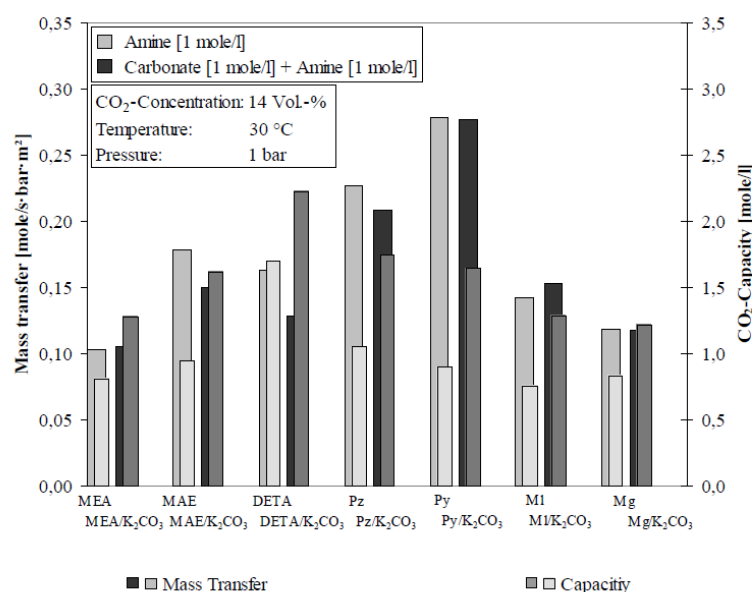
Για τους διαλύτες  $K_2CO_3$  πραγματοποιήθηκαν πειράματα στους  $80oC$ ,  $100oC$ ,  $120oC$  και σε 2 διαφορετικές συστάσεις ( $25wt\%$ ,  $35wt\% K_2CO_3$ ). Το πρώτο βασικό συμπέρασμα που προέκυψε είναι ότι με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται μείωση της απορροφητικής ικανότητας του διαλύτη το οποίο είναι ένα λογικό συμπέρασμα αν λάβει κανείς υπόψη του ότι η αντίδραση της απορρόφησης είναι εξώθερμη. Άλλο συμπέρασμα είναι ότι όσο πιο πυκνός είναι ο διαλύτης τόσο περισσότερα  $molCO_2/L$  απορροφώνται, ενώ παράλληλα τόσο λιγότερα  $molCO_2/molK_2CO_3$  απορροφώνται. Με λίγα λόγια, αυτό σημαίνει ότι όσο πιο πυκνός είναι ο διαλύτης, απορροφά μεγαλύτερες ποσότητες  $CO_2$ , οι οποίες δεν κάλυψαν την παραπάνω ποσότητα του  $K_2CO_3$  με αποτέλεσμα να προκύπτουν μικρότερες φορτίσεις. Στους  $120oC$  παρατηρήθηκε ότι οι καμπύλες  $25wt\%K_2CO_3$  και  $35wt\% K_2CO_3$  παρουσιάζουν παρόμοιες φορτίσεις για συγκεκριμένη μερική πίεση ισορροπίας  $CO_2$ , το οποίο οφείλεται πιθανότατα στην καλύτερη διάλυση του  $K_2CO_3$  σε όλο και υψηλότερες θερμοκρασίες.

Για τους διαλύτες  $K_2CO_3 + πρόσθετο$  πραγματοποιήθηκαν πειράματα στους  $100oC$  ή/και  $120oC$  με προσθήκη προσθέτων σε μία χαμηλή ή/και μία υψηλή περιεκτικότητα για να εξεταστεί η επίδρασή τους. Παρατηρείται ότι ο βέλτιστος διαλύτης φαίνεται να είναι ο  $25wt\%K_2CO_3 - 10wt\%PZ$  όσον αφορά την απορροφητική ικανότητά του σε  $molCO_2/L$  και στις 2 θερμοκρασίες. Ενώ όμως στους  $100oC$ , ακολουθούν ο  $25wt\%K_2CO_3 - 5wt\%PZ$  και ο  $25wt\%K_2CO_3 - 5wt\%MEA$  για ένα μεγάλο εύρος μερικών πιέσεων, αυτό δεν φαίνεται να συμβαίνει στη θερμοκρασία των  $120oC$  όπου  $2^{o}$  σε θέση φαίνεται να είναι ο διαλύτης  $35wt\%K_2CO_3$ . Στη συνέχεια, στους  $120oC$ , ακολουθούν οι  $25wt\%K_2CO_3 - 5wt\%PZ$  και ο  $25wt\%K_2CO_3 - 5wt\%MEA$ . Στους  $100oC$ , ο διαλύτης  $25wt\%K_2CO_3 - 5wt\%Gly$  φαίνεται να απορροφά τις μικρότερες ποσότητες  $molCO_2/L$  και στην συνέχεια ακολουθούν οι διαλύτες  $25wt\%K_2CO_3 - 10wt\%MDEA$  και  $25wt\%K_2CO_3 - 3wt\%MDEA$ . Όσον αφορά την απορρόφηση των διαλυτών σε  $\frac{molCO_2}{mol\text{διαλυμένων ουσιών}}$ , στους  $100oC$  βέλτιστα αποτελέσματα παρουσιάζει ο  $25wt\%K_2CO_3 - 5wt\%PZ$  ενώ στους  $120oC$ , ο  $25wt\%K_2CO_3 - 10wt\%PZ$ . Επίσης, ο διαλύτης  $25wt\%K_2CO_3 - 5wt\%MEA$  ενώ ξεπερνά στις φορτίσεις τους  $25wt\%K_2CO_3$ ,  $35wt\%K_2CO_3$  και  $25wt\%K_2CO_3 - 3wt\%MDEA$  για μερικές πιέσεις ισορροπίας ως και  $20kPa$  στους  $100oC$ , στους  $120oC$  φαίνεται να υστερεί των προαναφερθέντων διαλυτών σε όλο το εύρος μερικών πιέσεων που εξετάστηκε. Τα χειρότερα αποτελέσματα και στα διαγράμματα των φορτίσεων φαίνεται να παρουσιάζει ο  $25wt\%K_2CO_3 - 5wt\%Gly$ .

Τέλος παρουσιάζονται τα συμπεράσματα για την ταχύτητα απορρόφησης του  $CO_2$  από τους διαλύτες. Έγινε φανερό ότι όσο μεγαλώνει η φόρτιση οποιουδήποτε διαλύτη, η πτώση πίεσης σε κάθε περαιτέρω γέμισμα γίνεται με χαμηλότερες κλίσεις και το χρονικό διάστημα μέχρι την ισορροπία γίνεται μεγαλύτερο. Αυτό οφείλεται στην ολοένα και μεγαλύτερη μείωση των αντιδρώντων, γεγονός το οποίο οδηγεί την αντίδραση προς την αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή υπάρχει ολοένα και μεγαλύτερη αντίσταση στην απορρόφηση του  $CO_2$ . Στους  $100oC$  παρατηρούμε ότι οι διαλύτες  $K_2CO_3$  δεν απορροφούν με μεγάλους ρυθμούς. Η προσθήκη είτε μικρής είτε μεγάλης συγκέντρωσης MDEA δεν βελτιώνει το αποτέλεσμα σε ικανοποιητικό βαθμό. Η προσθήκη γλυκίνης (**25wt% $K_2CO_3$  – 5wt%Gly**) οδήγησε σε ικανοποιητική αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης. Στη συνέχεια ακόμα πιο γρήγορη γίνεται η αντίδραση όταν προστίθεται ποσότητα MEA (**25wt% $K_2CO_3$  – 5wt%MEA**). Τέλος, τα βέλτιστα αποτελέσματα προέρχονται από την προσθήκη πιπεραζίνης. Η σύσταση της πιπεραζίνης δεν φαίνεται να παίζει ιδιαίτερο ρόλο στον φρέσκο διαλύτη είτε στους  $100oC$  είτε στους  $120oC$ , αν και ο διαλύτης **25wt% $K_2CO_3$  – 10wt%PZ** φαίνεται να παρουσιάζει ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα από τον **25wt% $K_2CO_3$  – 5wt%PZ**. Ωστόσο όταν η φόρτιση του διαλύτη μεγαλώνει, η σύσταση της πιπεραζίνης φαίνεται να παίζει ουσιαστικό ρόλο. Τέλος, στη θερμοκρασία των  $120oC$  ο φρέσκος διαλύτης **25wt% $K_2CO_3$  – 5wt%MEA**, παρουσιάζει περίπου ίδια ταχύτητα αντίδρασης με τον διαλύτη **25wt% $K_2CO_3$  – 5wt%PZ**.

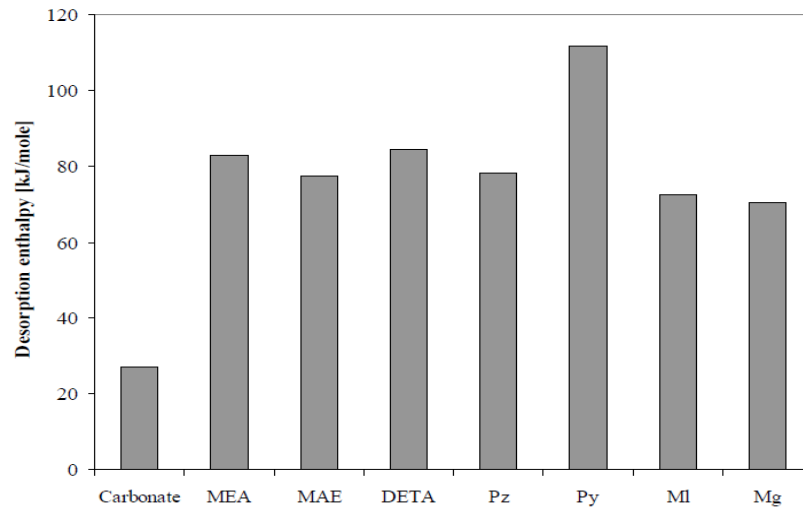
## 5.2 Ιδέες για μελλοντική εργασία

- ✓ Εξέταση περισσότερων διαλυτών. Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 5-1), έχουν γίνει πειράματα διαλυτών με  $K_2CO_3$  και πρόσθετα τα οποία δίνουν ακόμα καλύτερα αποτελέσματα από την προσθήκη πιπεραζίνης. Στο σχήμα φαίνεται ότι αυτό το πρόσθετο είναι η πυρρολιδίνη (Py)[49].



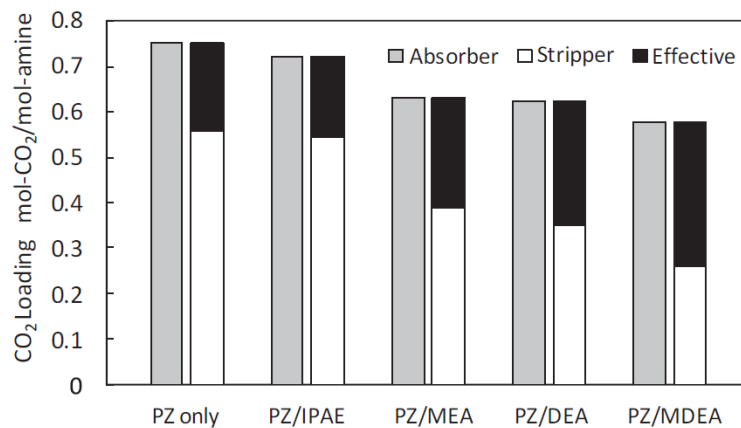
Σχήμα 5- 1: Αποτελέσματα απορρόφησης και ταχύτητας αντίδρασης από τη βιβλιογραφία [49].

- ✓ Μπορεί όπως φαίνεται παραπάνω η πυρολιδίνη να παρουσιάζει καλύτερη απορρόφηση από την πιπεραζίνη, ωστόσο θα πρέπει κανείς να μετρήσει την εκλυόμενη θερμότητα της απορρόφησης για να έχει ένα μέτρο της δαπανούμενης ενέργειας στον αναγεννητή. Το προσδιδόμενο ποσό ενέργειας στον αναγεννητή είναι ίσο ή μεγαλύτερο από αυτό που εκλύθηκε στον απορροφητή. Σύμφωνα πάλι με τους Behr et al. [49] η θερμότητα απορρόφησης προκύπτει από το παρακάτω σχήμα (Σχήμα 5-2).



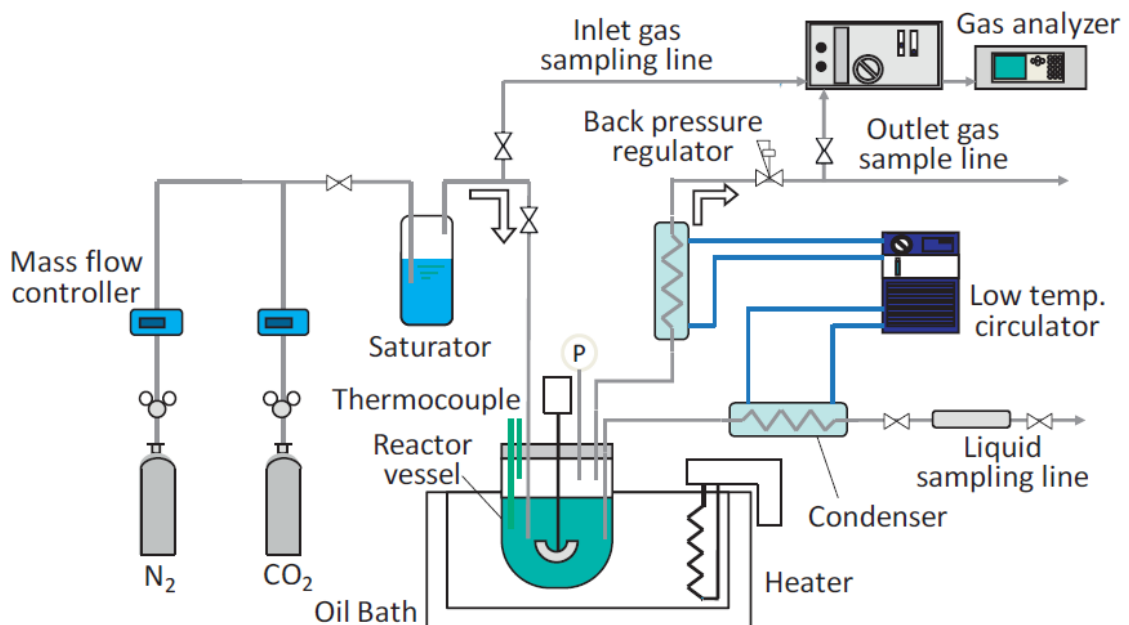
Σχήμα 5- 2: Εκλυόμενη θερμότητα απορρόφησης σύμφωνα με την βιβλιογραφία για διαλύτες  $K_2CO_3$  + αμίνες [49].

- ✓ Η προσθήκη MDEA όπως προκύπτει από τα πειράματά μας και από την διεθνή επιστημονική βιβλιογραφία δεν οδηγεί σε θετικά συμπεράσματα ως προς την απορρόφηση του  $CO_2$  (διαλυτότητα και κινητική). Ωστόσο, πόσο εύκολα ένας διαλύτης απελευθερώνει το  $CO_2$ ; Η πραγματική ποσότητα  $CO_2$  που δεσμεύεται είναι αυτή που απελευθερώνεται από το άνω μέρος του αναγεννητή και ισούται με την διαφορά της μέγιστης εκρόφησης από την μέγιστη απορρόφηση  $CO_2$  (cyclic capacity). Γενικώς οι τριτοταγείς αμίνες παρουσιάζουν υψηλές κυκλικές φορτίσεις[73]. Η βιβλιογραφία προτείνει ως πιθανό τον διαλύτη PZ + MDEA[57].



Σχήμα 5- 3: Κυκλική φόρτιση διαφόρων διαλυτών σύμφωνα με την βιβλιογραφία[57].

- ✓ Το αέριο σύνθεσης, περιέχει μεθάνιο και πίσσες, συστατικά τα οποία καθορίζουν το ενεργειακό περιεχόμενο του. Πρόταση για περαιτέρω έρευνα είναι αν αυτά τα συστατικά διαπερνούν το σύστημα καθαρισμού χωρίς να δεσμευτούν. Τυχόν δέσμευσή τους σημαίνει και απώλεια ενεργειακού περιεχομένου. Επίσης, προτείνεται η συνδυασμένη απορρόφηση περισσότερων συνιστωσών  $CO_2$ ,  $CH_4$  και ελαφρύτερων ή βαρύτερων υδρογονανθράκων και η μελέτη της αλληλεξάρτησής τους στα αποτελέσματα απορρόφησης.
- ✓ Μοντελοποίηση βιομηχανικής μονάδας απορρόφησης με χρήση κατάλληλου λογισμικού (όπως π.χ. ASPEN PLUS™).
- ✓ Μετατροπή της πειραματικής μονάδας, ώστε να μπορεί να εκτελεί συνεχή πειράματα. Η μετατροπή αυτή μπορεί να δώσει μεγαλύτερη ευελιξία στη μονάδα διότι θα μπορεί να μελετηθεί η επίδραση της πίεσης του συστήματος στην απορρόφηση των συνιστωσών. Απαιτείται η χρήση του ρυθμιστή πίσω πίεσης, ένος αναλυτή αερίων ο οποίος θα μετρά τη σύσταση της αέριας φάσης κατά την είσοδο και την έξοδο από το δοχείο ισορροπίας και ενός συμπυκνωτή ο οποίος θα επιστρέφει την εξερχόμενη υγρασία πίσω στο δοχείο ισορροπίας (μηδενισμός απωλειών διαλύτη). Όλες οι γραμμές κυκλοφορίας του αερίου πρέπει να είναι θερμαινόμενες. Το συνεχές πείραμα σταματά όταν η σύσταση στην έξοδο του δοχείου ισορροπίας γίνεται ίση με τη σύσταση στην είσοδό του. Σχηματικό παράδειγμα δίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 5-4).



Σχήμα 5- 4: Διάταξη συνεχούς πειράματος [57].

## Αναφορές

1. Duret, A., C. Friedli, and F. Maréchal, *Process design of Synthetic Natural Gas (SNG) production using wood gasification*. Journal of Cleaner Production, 2005. **13**(15): p. 1434-1446.
2. Ε.Κακαράς and Σ. Καρέλλας, *Αντιρρυπαντική Τεχνολογία Θερμικών Σταθμών*. 2013.
3. Kopyscinski, J., T.J. Schildhauer, and S.M.A. Biollaz, *Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009*. Fuel, 2010. **89**(8): p. 1763-1783.
4. *BP statistical review*. 2014.
5. Ζερβός, Α., *Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας*. Αθήνα 2008.
6. Potočník, P., *Natural Gas*. 2010.
7. Μπούρας, Θ.Α., *Μελέτη Παραγωγής Συνθετικού Φυσικού Αερίου Από Γαιάνθρακα*. Αθήνα, Οκτώβριος 2010.
8. Irfan, M.F., M.R. Usman, and K. Kusakabe, *Coal gasification in CO<sub>2</sub> atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review*. Energy, 2011. **36**(1): p. 12-40.
9. Rajvanshi, A.K., *Biomass Gasification*. 2014.
10. Γκριμέκης, Δ., *Πειραματική διερεύνηση της αεριοποίησης αγροτικών υπολειμμάτων σε σχέση με την ξυλώδη βιομάζα σε ρευστοποιημένη κλίνη και αναλυση της επίδρασης του πυρωμένου ολιβίνη στη διεργασία*. Αθήνα, Ιανουάριος 2014.
11. Ruiz, J.A., et al., *Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. **18**(0): p. 174-183.
12. McKendry, P., *Energy production from biomass (part 3): gasification technologies*. Bioresource Technology, 2002. **83**(1): p. 55-63.
13. Siedlecki, M., W.d. Jong, and A.H.M. Verkooijen, *Fluidized Bed Gasification as a Mature And Reliable Technology for the production of Bio-syngas applied in the production*. 2011.
14. Higman, C. and M.v.d. Burgt, *Gasification*. 2008.
15. Basu, P., *Biomass gasification and pyrolysis, practical design*. 2010.
16. Karellas, S., J. Karl, and E. Kakaras, *An innovative biomass gasification process and its coupling with microturbine and fuel cell systems*. Energy, 2008. **33**(2): p. 284-291.
17. Couto, N., et al., *Influence of the Biomass Gasification Processes on the Final Composition of Syngas*. Energy Procedia, 2013. **36**(0): p. 596-606.
18. Romano, L., F. Ruggeri, and R. Marx, *SNG Production from Coal: A Possible Solution to Energy Demand*. Energy Procedia, 2014. **45**(0): p. 1330-1336.
19. Wang, M., et al., *Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review*. Chemical Engineering Research and Design, 2011. **89**(9): p. 1609-1624.
20. Kouytsoumpa, E.I., *Comparison of acid gas removal processes in coal-derived SNG production*. 2013.
21. Αθηνά, Σ.-Σ., *Συσκευές και εγκαταστάσεις θερμικών διεργασιών*. Αθήνα 2010.
22. Kohl, A. and R. Nielsen, *Gas Purification*. 1997.
23. Benitez, J., *Principles and modern applications of mass transfer operations. Second Edition*.
24. Dutta, B.K., *Principles of Mass Transfer and Separation Processes*. 2009.
25. <http://www.tcmda.com/en/Technology/Amine-technology/>.
26. Kothandaraman, A., *Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study*. JUNE 2010.
27. Yildirim, Ö., et al., *Reactive absorption in chemical process industry: A review on current activities*. Chemical Engineering Journal, 2012. **213**(0): p. 371-391.
28. Πνευματικάκης, Γ., Χ. Μητσοπούλου, and Κ. Μεθενίτης, *Βασικές αρχές ανόργανης χημείας*. Αθήνα 2006.



29. [http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_0039/0901b803800391f8.pdf?filepath=gastreating/pdfs/noreq/170-01395.pdf&fromPage=GetDoc](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0039/0901b803800391f8.pdf?filepath=gastreating/pdfs/noreq/170-01395.pdf&fromPage=GetDoc).
30. Yu, C.-H., C.-H. Huang, and C.-S. Tan, *A Review of CO<sub>2</sub> Capture by Absorption and Adsorption*.
31. Goto, K., K. Yogo, and T. Higashii, *A review of efficiency penalty in a coal-fired power plant with post-combustion CO<sub>2</sub> capture*. *Applied Energy*, 2013. **111**(0): p. 710-720.
32. DEVRIES, N.P., *CO<sub>2</sub> ABSORPTION INTO CONCENTRATED CARBONATE SOLUTIONS WITH PROMOTERS AT ELEVATED TEMPERATURES*. 2014.
33. Ajibola, B.K., *OPTIMIZATION OF FLOODING IN AN ABSORPTION/DESORPTION UNIT*. 2010.
34. Fang, M. and D. Zhu, *Chapter 38-Chemical Absorption*.
35. Rackley, S.A., *Carbon Capture and Storage*. 2010.
36. McMURRY, J., *Οργανική Χημεία Τόμος II*. 2008.
37. <http://www.chemspider.com/>.
38. <http://www.sigmaaldrich.com/sigma-aldrich/home.html>.
39. <http://www.chemicalbook.com/>.
40. Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 2005.
41. Li, L., et al., *Amine blends using concentrated piperazine*. *Energy Procedia*, 2013. **37**(0): p. 353-369.
42. Shen, S., et al., *Kinetic study of carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by arginine*. *Chemical Engineering Journal*, 2013. **222**(0): p. 478-487.
43. Paul, S., A.K. Ghoshal, and B. Mandal, *Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solution of 2-(1-piperazinyl)-ethylamine*. *Chemical Engineering Science*, 2009. **64**(2): p. 313-321.
44. Kim, Y.E., et al., *CO<sub>2</sub> absorption capacity using aqueous potassium carbonate with 2-methylpiperazine and piperazine*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012. **18**(1): p. 105-110.
45. Li, L., et al., *Absorption rates and CO<sub>2</sub> solubility in new piperazine blends*. *Energy Procedia*, 2013. **37**(0): p. 370-385.
46. Sutar, P.N., P.D. Vaidya, and E.Y. Kenig, *Activated DEEA solutions for CO<sub>2</sub> capture—A study of equilibrium and kinetic characteristics*. *Chemical Engineering Science*, 2013. **100**(0): p. 234-241.
47. Bindwal, A.B., P.D. Vaidya, and E.Y. Kenig, *Kinetics of carbon dioxide removal by aqueous diamines*. *Chemical Engineering Journal*, 2011. **169**(1–3): p. 144-150.
48. Kierzkowska-Pawlak, H., A. Chacuk, and M. Siemieniec, *Reaction kinetics of CO<sub>2</sub> in aqueous 2-(2-aminoethylamino)ethanol solutions using a stirred cell reactor*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014. **24**(0): p. 106-114.
49. Behr, P., et al., *Optimization of CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gas with Promoted Potassium Carbonate Solutions*. *Energy Procedia*, 2013. **37**(0): p. 1554-1565.
50. Li, H., et al., *Characterization of Piperazine/2-Aminomethylpropanol for Carbon Dioxide Capture*. *Energy Procedia*, 2013. **37**(0): p. 340-352.
51. Rebolledo-Libreros, M.a.E. and A. Trejo, *Gas solubility of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and diethanolamine with 2-amino-2-methyl-1-propanol*. *Fluid Phase Equilibria*, 2004. **218**(2): p. 261-267.
52. Rodriguez-Flores, H.A., et al., *Absorption of CO<sub>2</sub> into aqueous solutions of MEA and AMP in a wetted wall column with film promoter*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2013. **73**(0): p. 1-6.
53. Xiao, J., C.-W. Li, and M.-H. Li, *Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol+monoethanolamine*. *Chemical Engineering Science*, 2000. **55**(1): p. 161-175.
54. Yih, S.-M. and K.-P. Shen, *Kinetics of Carbon Dioxide Reaction with Sterically Hindered 2-Amino-2-methyl-1-p ropanol Aqueous Solutions*. 1988.



55. Richner, G., *Promoting CO<sub>2</sub> absorption in aqueous amines with benzylamine*. Energy Procedia, 2013. **37**(0): p. 423-430.
56. Rao, D.P., *Design of a packed column for absorption of carbon dioxide in DEA promoted hot K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution*. Gas Separation & Purification, 1990. **4**(1): p. 58-61.
57. Inoue, S., et al., *Experimental Study on CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous Piperazine/Alkanolamines Solutions at Stripper Conditions*. Energy Procedia, 2013. **37**(0): p. 1751-1759.
58. Tseng, P.C., W.S. Ho, and D.W. Savage, *Carbon Dioxide Absorption into Promoted Carbonate Solutions*. June 1988.
59. Barth, D., C. Tondre, and J.J. Delpuech, *Kinetics and mechanisms of the reactions of carbon dioxide with alkanolamines: a discussion concerning the cases of MDEA and DEA*. Chemical Engineering Science, 1984. **39**(12): p. 1753-1757.
60. Yi, F., et al., *Modeling and experimental studies on absorption of CO<sub>2</sub> by Benfield solution in rotating packed bed*. Chemical Engineering Journal, 2009. **145**(3): p. 377-384.
61. Kim, Y.E., et al., *Heat of absorption and absorption capacity of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of amine containing multiple amino groups*. Separation and Purification Technology, 2014. **122**(0): p. 112-118.
62. Hartono, A., E.F. da Silva, and H.F. Svendsen, *Kinetics of carbon dioxide absorption in aqueous solution of diethylenetriamine (DETA)*. Chemical Engineering Science, 2009. **64**(14): p. 3205-3213.
63. Yih, S.-M. and C.-C. Sun, *Simultaneous absorption of hydrogen sulphide and carbon dioxide into potassium carbonate solution with or without amine promoters*. The Chemical Engineering Journal, 1987. **34**(2): p. 65-72.
64. Sutar, P.N., et al., *Secondary amines for CO<sub>2</sub> capture: A kinetic investigation using N-ethylmonoethanolamine*. Chemical Engineering Journal, 2012. **207–208**(0): p. 718-724.
65. Thee, H., et al., *A kinetic study of CO<sub>2</sub> capture with potassium carbonate solutions promoted with various amino acids: Glycine, sarcosine and proline*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014. **20**(0): p. 212-222.
66. Singh, P., W.P.M. van Swaaij, and D.W.F. Brilman, *Kinetics study of carbon dioxide absorption in aqueous solutions of 1,6-hexamethyldiamine (HMDA) and 1,6-hexamethyldiamine, N,N' dimethyl (HMDA, N,N')*. Chemical Engineering Science, 2011. **66**(20): p. 4521-4532.
67. Monteiro, J.G.M.S., et al., *Activity-based Kinetics of the Reaction of Carbon Dioxide with Aqueous Amine Systems. Case Studies: MAPA and MEA*. Energy Procedia, 2013. **37**(0): p. 1888-1896.
68. Knuutila, H., H.F. Svendsen, and O. Juliussen, *Kinetics of carbonate based CO<sub>2</sub> capture systems*. Energy Procedia, 2009. **1**(1): p. 1011-1018.
69. Samanta, A. and S.S. Bandyopadhyay, *Absorption of carbon dioxide into piperazine activated aqueous N-methyldiethanolamine*. Chemical Engineering Journal, 2011. **171**(3): p. 734-741.
70. Behr, P., et al., *Kinetic study on promoted potassium carbonate solutions for CO<sub>2</sub> capture from flue gas*. Energy Procedia, 2011. **4**(0): p. 85-92.
71. Pudjiastuti, L.A., A.; Soewarno, N., *CARBON DIOXIDE ABSORPTION INTO AQUEOUS POTASSIUM CARBONATE PROMOTED WITH METHYLDIETHANOLAMINE (MDEA)*.
72. Jiru, Y. and D.A. Eimer, *A Study of Mass Transfer Kinetics of Carbon Dioxide in (Monoethanolamine + Water) by Stirred Cell*. Energy Procedia, 2013. **37**(0): p. 2180-2187.
73. Thee, H., et al., *A kinetic and process modeling study of CO<sub>2</sub> capture with MEA-promoted potassium carbonate solutions*. Chemical Engineering Journal, 2012. **210**(0): p. 271-279.
74. Kucka, L., et al., *Determination of gas-liquid reaction kinetics with a stirred cell reactor*. Separation and Purification Technology, 2003. **31**(2): p. 163-175.
75. Paul, S. and K. Thomsen, *Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous potassium salt of proline*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012. **8**(0): p. 169-179.
76. Freeman, S.A., et al., *Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine*. Energy Procedia, 2009. **1**(1): p. 1489-1496.

77. Cullinane, J.T. and G.T. Rochelle, *Carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by piperazine*. Chemical Engineering Science, 2004. **59**(17): p. 3619-3630.
78. Cullinane, J.T., *Thermodynamics and Kinetics of Aqueous Piperazine with Potassium Carbonate for Carbon Dioxide Absorption*. 2005.
79. Liu, J., et al., *Study on mass transfer and kinetics of CO<sub>2</sub> absorption into aqueous ammonia and piperazine blended solutions*. Chemical Engineering Science, 2012. **75**(0): p. 298-308.
80. Hilliard, M.D., et al., *Thermodynamics of carbon dioxide in aqueous piperazine/potassium carbonate systems at stripper conditions*.
81. Zhao, B., et al., *Post-combustion CO<sub>2</sub> capture by aqueous ammonia: A state-of-the-art review*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012. **9**(0): p. 355-371.
82. Ye, X. and Y. Lu, *Kinetics of CO<sub>2</sub> absorption into uncatalyzed potassium carbonate-bicarbonate solutions: effects of CO<sub>2</sub> loading and ionic strength in the solutions*. 2014. **Chemical Engineering Science**.
83. Smith, K.H., et al., *Pre-combustion capture of CO<sub>2</sub>—Results from solvent absorption pilot plant trials using 30wt% potassium carbonate and boric acid promoted potassium carbonate solvent*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012. **10**(0): p. 64-73.
84. Wappel, D., et al., *The solubility of sulfur dioxide and carbon dioxide in an aqueous solution of potassium carbonate*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011. **5**(6): p. 1454-1459.
85. Knuutila, H., O. Juliussen, and H.F. Svendsen, *Kinetics of the reaction of carbon dioxide with aqueous sodium and potassium carbonate solutions*. Chemical Engineering Science, 2010. **65**(23): p. 6077-6088.
86. Bohloul, M.R., et al., *Experimental and analytical study of solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of potassium carbonate*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014. **29**(0): p. 169-175.
87. Park, S.-B., et al., *Solubilities of carbon dioxide in the aqueous potassium carbonate and potassium carbonate-poly(ethylene glycol) solutions*. Fluid Phase Equilibria, 1997. **134**(1-2): p. 141-149.
88. Smith, K.H., et al., *Pre-combustion capture of CO<sub>2</sub>—Results from solvent absorption pilot plant trials using 30wt% potassium carbonate and boric acid promoted potassium carbonate solvent*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012. **10**(0): p. 64-73.
89. Endo, K., et al., *The effect of boric acid on the vapour liquid equilibrium of aqueous potassium carbonate*. Fluid Phase Equilibria, 2011. **309**(2): p. 109-113.
90. Dubois, L. and D. Thomas, *Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture by Chemical Absorption: Screening of Aqueous Amine(s)-based solvents*. Energy Procedia, 2013. **37**(0): p. 1648-1657.
91. Lin, C.-Y., A.N. Soriano, and M.-H. Li, *Kinetics study of carbon dioxide absorption into aqueous solutions containing N-methyldiethanolamine+diethanolamine*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2009. **40**(4): p. 403-412.
92. Rufford, T.E., et al., *The removal of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2012. **94-95**(0): p. 123-154.
93. Atkins, P. and J.d. Paula, *Physical Chemistry*. 2006.
94. Upadhyay, S.K., *Chemical kinetics and reaction dynamics*. 2006.
95. Zhao, B., Y. Su, and W. Tao, *Mass transfer performance of CO<sub>2</sub> capture in rotating packed bed: Dimensionless modeling and intelligent prediction*. Applied Energy, 2014. **136**(0): p. 132-142.
96. Gabelman, A. and S.-T. Hwang, *Hollow fiber membrane contactors*. Journal of Membrane Science, 1999. **159**(1-2): p. 61-106.
97. Richardson, J.F. and D.G. Peacock, *Chemical and biochemical reactor and process engineering*. 2007.

98. KIERZKOWSKA-PAWLAK, H., *Determination of kinetics in gas-liquid reaction systems. An overview.*
99. Sinha, A.P. and P. De, *Mass Transfer: Principles and Operations.* 2012.
100. Iliuta, I., M. Hasib-ur-Rahman, and F. Larachi, *CO<sub>2</sub> absorption in diethanolamine/ionic liquid emulsions – Chemical kinetics and mass transfer study.* Chemical Engineering Journal, 2014. **240**(0): p. 16-23.
101. Singh, P., D.W.F. Brilman, and M.J. Groeneveld, *Evaluation of CO<sub>2</sub> solubility in potential aqueous amine-based solvents at low CO<sub>2</sub> partial pressure.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011. **5**(1): p. 61-68.
102. Ko, J.-J. and M.-H. Li, *Kinetics of absorption of carbon dioxide into solutions of N-methyldiethanolamine+water.* Chemical Engineering Science, 2000. **55**(19): p. 4139-4147.
103. Qian, Z. and K. Guo, *Modeling and Kinetic Study on Absorption of CO<sub>2</sub> by Aqueous Solutions of N-methyldiethanolamine in a Modified Wetted Wall Column.* Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009. **17**(4): p. 571-579.
104. Smith, K., et al., *Pilot Plant for Capturing CO<sub>2</sub> Using a Precipitating Potassium Carbonate Solvent.*
105. Zeng, Q., et al., *The absorption rate of CO<sub>2</sub> by aqueous ammonia in a packed column.* Fuel Processing Technology, 2013. **108**(0): p. 76-81.
106. Rahimpour, M.R. and A.Z. Kashkooli, *Enhanced carbon dioxide removal by promoted hot potassium carbonate in a split-flow absorber.* Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2004. **43**(7): p. 857-865.
107. Dindore, V.Y., et al., *CO<sub>2</sub> absorption at elevated pressures using a hollow fiber membrane contactor.* Journal of Membrane Science, 2004. **235**(1–2): p. 99-109.
108. Li, J.-L. and B.-H. Chen, *Review of CO<sub>2</sub> absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors.* Separation and Purification Technology, 2005. **41**(2): p. 109-122.
109. Kang, J.-L., et al., *Modeling studies on absorption of CO<sub>2</sub> by monoethanolamine in rotating packed bed.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014. **25**(0): p. 141-150.
110. Qin, F., et al., *Kinetics of CO<sub>2</sub> absorption in aqueous ammonia solution.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010. **4**(5): p. 729-738.
111. Aboudheir, A., et al., *Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO<sub>2</sub>-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions.* Chemical Engineering Science, 2003. **58**(23–24): p. 5195-5210.
112. Versteeg, G.F. and W.P.M.v. Swaaij, *Solubility and Diffusivity of Acid Gases (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O) in Aqueous Alkanolamine Solutions* 1987.
113. Hasan Orbey, S.I.S., *Modeling vapor-liquid equilibria. Cubic equations of state and their mixing rules.* 1998.
114. [http://www.javac.com.au/docs/knf/javac\\_knf\\_210.pdf](http://www.javac.com.au/docs/knf/javac_knf_210.pdf).
115. [http://www.mica.gr/products6.php?wh=1&lang=1&the1id=1&theid=1&open1=1&open2=.](http://www.mica.gr/products6.php?wh=1&lang=1&the1id=1&theid=1&open1=1&open2=)
116. [http://www.sklep.termoregulatory.pl/index.php?id\\_product=10&controller=product&id\\_lang=2.](http://www.sklep.termoregulatory.pl/index.php?id_product=10&controller=product&id_lang=2)
117. <http://www.airliquide.gr/>.
118. <http://www.plastomatic.com/bprvspr.html>.
119. [http://www.wika.us/upload/DS\\_PE\\_S\\_10\\_en\\_us\\_16325.pdf](http://www.wika.us/upload/DS_PE_S_10_en_us_16325.pdf).
120. <http://www.deka.gr/index.php?lang=el>.
121. <http://www.uteco.gr/index.php/el/>.
122. Σιμόπουλος, Σ.Ε., *Μετρήσεις τεχνικών μεγεθών.* Αθήνα 1989.
123. <http://www.advantech.com/industrial-automation/>.
124. Μιχαήλ, Χ., *Ανάπτυξη καταγραφής δεδομένων για το χειρισμό ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία για αεριοποίηση.* 2011.

125. J.S. Tosh, J.H.F., H.E. Benson, W.P Haynes, *Equilibrium study of the system potassium carbonate, potassium bicarbonate, carbon dioxide, and water*. 1959.
126. Borhani, T.N.G., et al., *Rate-based simulation and comparison of various promoters for CO2 capture in industrial DEA-promoted potassium carbonate absorption unit*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, (0).
127. Cullinane, J.T. and G.T. Rochelle, *Thermodynamics of aqueous potassium carbonate, piperazine, and carbon dioxide*. Fluid Phase Equilibria, 2005. **227**(2): p. 197-213.

# Παράρτημα: Datasheet εξοπλισμού

## Αισθητήρας Πίεσης (S-10 Wika)

Specifications		Type S-10 / S-11							
Pressure range	50 InWC	5 psi	10 psi	25 psi	30 psi	60 psi	100 psi	160 psi	200 psi
Maximum pressure*	14 psi	29 psi	58 psi	145 psi	145 psi	240 psi	500 psi	1,160 psi	1,160 psi
Burst pressure**	29 psi	35 psi	69 psi	170 psi	170 psi	290 psi	600 psi	1,390 psi	1,390 psi
Pressure range	300 psi	500 psi	1,000 psi	2,000 psi	3,000 psi	5,000 psi	8,000 psi	10,000 psi <sup>1)</sup>	15,000 psi <sup>1)</sup>
Maximum pressure*	1,160 psi	1,160 psi	1,740 psi	4,600 psi	7,200 psi	11,600 psi	17,400 psi	17,400 psi	21,750 psi <sup>1)</sup>
Burst pressure**	1,390 psi	5,800 psi	7,970 psi	14,500 psi	17,400 psi	24,650 psi	34,800 psi	34,800 psi	43,500 psi
[vacuum, gauge pressure, compound ranges, and absolute pressure references are available]									
<sup>1)</sup> Ranges only available with Model S-10									
<sup>2)</sup> For Model S-11 the burst pressure is limited to 21,000psi unless the pressure seal is accomplished by using the sealing ring underneath the hex.									
*Pressure applied up to the maximum rating will cause no permanent change in specifications but may lead to zero and span shifts									
**Exceeding the burst pressure may result in destruction of the transmitter and possible loss of media									
Materials									
■ Wetted parts		(other materials see WIKA diaphragm seal program)							
➤ Model S-10		Stainless steel							
➤ Model S-11		Stainless steel							
■ Case		Stainless steel							
Internal transmission fluid <sup>4)</sup>		Synthetic oil (Halocarbon <sup>®</sup> oil for oxygen applications) <sup>5)</sup> (Listed by FDA for food applications)							
<sup>3)</sup> O-ring made of Viton or EPDM for Model S-11 with integral cooling element.									
<sup>4)</sup> Not available with Model S-10 in pressure ranges >300 psi.									
<sup>5)</sup> Media temperature for oxygen version: -4 ... +140 °F (-20...+60°C). Oxygen version is not available in vacuum and absolute pressure ranges or with S-11 > 500 psi									
Power supply U <sub>B</sub> <sup>6)</sup>	U <sub>B</sub> in DC V	10 < U <sub>B</sub> ≤ 30 (14 ... 30 with signal output 0 ... 10 V)							
Signal output and maximum load R <sub>A</sub>	R <sub>A</sub> in Ohm	4 ... 20 mA, 2-wire R <sub>A</sub> ≤ (U <sub>B</sub> - 10 V) / 0.02 A 0 ... 20 mA, 3-wire R <sub>A</sub> ≤ (U <sub>B</sub> - 3 V) / 0.02 A (0 ... 5 V, 3-wire) R <sub>A</sub> > 5000 (0 ... 10 V, 3-wire) R <sub>A</sub> > 10,000 (other signal outputs available)							
Adjustability zero/span	%	± 10 using potentiometers inside the instrument							
Response time (10 ... 90 %)	ms	≤ 1 (≤ 10 ms at media temperatures below -22°F (-30°C) for ranges < 300 psi or with flush diaphragm process connection)							
Isolation voltage	DC V	500							
<sup>6)</sup> NEC Class 02 power supply (low voltage and low current max. 100 VA even under fault conditions)									
Accuracy <sup>7)</sup>	% of span	≤ 0.25 [0.125] <sup>8)</sup> (BFSL)							
	% of span	≤ 0.5 [0.25] <sup>8)</sup> (limit point calibration)							
<sup>7)</sup> Including linearity, hysteresis and repeatability.									
Limit point calibration performed in vertical mounting position with pressure connection facing down.									
<sup>8)</sup> Improved accuracy is available for pressure ranges ≥ 100 InWC									
Non-repeatability	% of span	≤ 0.05							
1-year stability	% of span	≤ 0.2 (at reference conditions)							
Permissible temperature of									
■ Medium <sup>9)</sup>		-22 ... +212 °F [-40 ... +257 °F]				-30 ... +100 °C [-40 ... +125 °C]			
■ Ambient <sup>9)</sup>		-4 ... +176 °F				S-11 with cooling element: -4 ... +302 °F S-11 with cooling element: -20 ... +150 °C			
■ Storage <sup>9)</sup>		S-11 with cooling element: -4 ... +176 °F				S-11 with cooling element: -20 ... +80 °C			
		-40 ... +212 °F				-40 ... +100 °C			
		S-11 with cooling element: -4 ... +212 °F				S-11 with cooling element: -20 ... +100 °C			
<sup>9)</sup> Also complies with EN 50178, Tab. 7, Type C, Class 4KH Operation, 1K4 Storage, 1K3 Transport									
Compensated temperature range		32 ... +176 °F				0 ... +80 °C			
Temperature coefficients (TC) within compensated temp range:									
■ Mean TC of zero	% of span	≤ 0.2 / 10 K (< 0.4 for pressure range ≤ 100 InWC)							
■ Mean TC of range	% of span	≤ 0.2 / 10 K							
CE - conformity									
■ Pressure equipment directive		97/23/EC							
■ EMC directive		2004/108/EEC, EN 61 326 Emission Group (Group 1, Class B) and Immunity industrial locations							
Shock resistance	g	1000 according to IEC 60068-2-27 (mechanical shock)							
Vibration resistance	g	20 according to IEC 60068-2-6 (vibration under resonance)							
Wiring protection		Protected against reverse polarity, overvoltage and short circuit							
Weight	lb	Approx. 0.4							



## Αντλία κενού (N86K.18 της KNF LAB)



### Series LABOPORT® N 86 K\_18 Pumps

Series N 86 diaphragm pumps are single-head, dry-running devices used in a wide range of laboratory applications. They transfer, compress and pump down without contamination. The heart of these very compact pumps is a KNF structured diaphragm. This patented diaphragm was stress-optimized using the Finite Elements method. As a result, we were able to make the pumps smaller while increasing the service life of the diaphragm.

The pumps are available in various versions differing in the materials which contact the media.

#### Material in contact with the pumped media

Type/OrderNo.	Pump head	Diaphragm	Valves
N 86 KN.18	PPS	EPDM	FPM
N 86 KT.18	PPS	PTFE-coated	FFPM

## LABOPORT® Mini Diaphragm Vacuum Pumps and Compressors

#### Technical features:

- 100% oil-free transfer
- Pure transferring, evacuation and compression of gases
- Version for slightly aggressive or corrosive gases and vapours
- Maintenance-free
- Environmentally friendly
- High level of gas tightness.

Technical data:	N 86 KN.18	N 86 KT.18
Delivery (l/min) <sup>1)</sup>	6	5.5
Ultimate vacuum (mbar abs.)	100	160
Operating pressure (bar g)	2.4	2.5
Connectors for tube (mm)	ID 4	ID 4
Permissible gas and ambient temperature	+5...+40 °C	+5...+40 °C
Mains	230V/50Hz	230V/50Hz
Motor protection	IP 20	IP 20
Power P <sub>1</sub>	60 W	60 W
Operating current	0.6 A	0.6 A
Weight	1.9 kg	1.9 kg
Dimensions LxHxW (mm)	164/141/90	164/141/90
With thermal switch and power fuse		

Motors with other voltages and frequencies on request.

<sup>1)</sup> at atm. pressure

## Μαγνητικός Αναδευτήρας (IKA-RH BASIC 2)



### RH basic 2

RH basic 2

Economic magnetic stirrer with stainless steel heating plate.

- Fixed safety circuit 400 °C
- Soft-start stirring motor

Accessories: IKAFLON® 15 Set (5 Pcs) round PTFE-coated Magnetic stirring bars, IKAFLON® 30 Set (5 Pcs) cross PTFE-coated Magnetic stirring bars, IKAFLON® 9 Set (5 Pcs) crown PTFE-coated Magnetic stirring bars, TRIKA® 25 Set (5 Pcs) PTFE-coated Magnetic stirring bars, IKAFLON® 20 Set (5 Pcs) round PTFE-coated Magnetic stirring bars, IKAFLON® 25 Set (5 Pcs) round PTFE-coated Magnetic stirring bars, IKAFLON® 30 Set (5 Pcs) round PTFE-coated Magnetic stirring bars, IKAFLON® glass 25 Set (5 Pcs) round Magnetic stirring bars, IKAFLON® glass 30 Set (5 Pcs) round Magnetic stirring bars, IKAFLON® 20 Set (5 Pcs) power SmSo PTFE-coated Magnetic stirring bars, IKAFLON® 30 Set (5 Pcs) power SmSo PTFE-coated Magnetic stirring bars, IKAFLON® 25 Set (5 Pcs) slide round PTFE-coated Magnetic stirring bars, IKAFLON® 30 Set (5 Pcs) slide round PTFE-coated Magnetic stirring bars, IKAFLON® 20 Set (5 Pcs) ellipse PTFE-coated Magnetic stirring bars, IKAFLON® 25 Set (5 Pcs) ellipse PTFE-coated Magnetic stirring bars, IKAFLON® 30 Set (5 Pcs) ellipse PTFE-coated Magnetic stirring bars, IKAFLON® 10 Set (5 Pcs) cross PTFE-coated Magnetic stirring bars, IKAFLON® 20 Set (5 Pcs) cross PTFE-coated Magnetic stirring bars, IKAFLON® 25 Set (5 Pcs) cross PTFE-coated Magnetic stirring bars, IKAFLON® 10 Set (5 Pcs) round PTFE-coated Magnetic stirring bars, HG 600 Heating jacket, HG

Technical Data	
Number of stirring positions	1
Stirring quantity max. per stirring position (H2O) [l]	10
Stirring quantity max. (H2O) [l]	10
Motor rating input [W]	15
Motor rating output [W]	2
Speed range [rpm]	100 - 2000
Heat output [W]	400
Heating temperature range [°C]	room temp. - 320
Heat control	scale 1 - 6
Speed control	scale 0 - 6
Fixed safety circuit [°C]	400
Set-up plate material	stainless steel 1.4301
Set-up plate dimensions [mm]	Ø 125
Dimensions (W x H x D) [mm]	168 x 105 x 220
Weight [kg]	2.4
Permissible ambient temperature [°C]	5 - 40
Permissible relative humidity [%]	80
Protection class according to DIN EN 60529	IP 21
Voltage [V]	220 - 240 / 115 / 100
Frequency [Hz]	50/60
Power input [W]	415
Ident. No.	0003339000

## Ρυθμιστής πίσω πίεσης (Parker-ABP1)

# ABP1 Series

## Specifications

Materials of Construction	
<b>Wetted</b>	
Body Options	316L Stainless Steel (std), Monel® or Hastelloy C-22®
Diaphragm	Hastelloy C-22®
Diaphragm Assembly Options	316L Stainless Steel & PTFE (std) or Hastelloy C-22® & PTFE
Seal Options	PTFE (std), FKM or FFKM
Seat O-ring	PTFE
Seat & Holder Options	316L Stainless Steel (std) or Hastelloy C-22®
Outboard Gasket	PTFE
Screen Options	316L Stainless Steel (std) or Hastelloy C-22®
<b>Non-wetted</b>	
Cap	303 Stainless Steel
Cap Nut	316L Stainless Steel
Knob Options	ABS (std) or Aluminum

For additional information on materials of construction, functional performance and operating conditions, see Regulator Technical Bulletin.

Functional Performance	
<b>Design</b>	
Burst Pressure	1,500 psig (103 barg)
Proof Pressure	750 psig (52 barg)
<b>Flow Capacity</b>	
C <sub>v</sub> Options	C <sub>v</sub> 0.3 (std), C <sub>v</sub> 0.1, C <sub>v</sub> 0.06
<b>Leak Rate</b>	
Internal	Bubble Tight
External	Bubble Tight
<b>Internal Volume</b>	5.9 cc
<b>Approx. Weight</b>	2.3 lbs. (1.0 kgm)
<b>Operating Conditions</b>	
Control Pressure	1 - 25 psig (2 barg) 2 - 50 psig (3.5 barg) 3 - 100 psig (7 barg) 10 - 250 psig (17 barg) 20 - 500 psig (35 barg)
Max. Temperature of Flow Media	-15°F to 400°F (-26°C to 204°C) <i>Note: Metal Knob required for high temperature applications</i>

Hastelloy C-22® is a registered trademark of Haynes International, Inc.  
Monel® is a registered trademark of Special Metals Corporation