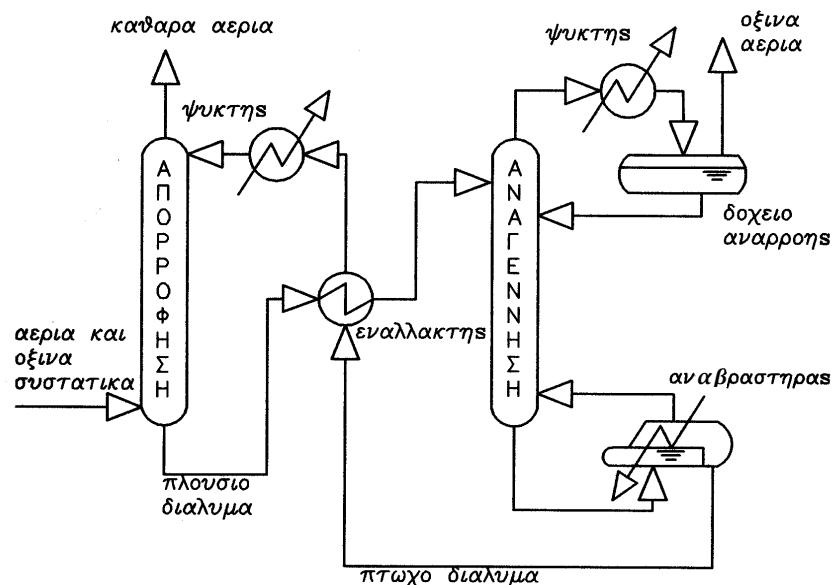




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΣΠΥΡΙΔΩΝΟΣ Ν. ΛΑΤΤΑ

**ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ,
ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ, ΑΡΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ
ΑΕΡΙΩΝ ΜΕ ΑΜΙΝΕΣ**



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΧΡΗΣΤΟΣ ΜΑΡΚΑΤΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2003

Στην σύζυγό μου
Μικαέλα

και στα παιδιά μου
**Ανδρέα-Νίκο και
Κατερίνα-Φλωρίκα**

για όσα έχουν υποστεί
και όσα τους στέρησα
σε όλη την διάρκεια εκπόνησης
της εργασίας αυτής

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει την αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία δεν θα ήταν εφικτή χωρίς την έμπρακτη υποστήριξη και βοήθεια πολλών τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω ονομαστικά με όλο το ρίσκο να παραλείψω άθελα μου κάποιους.

Κατ' αρχήν θέλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον Καθηγητή της σχολής Χ.Μ του ΕΜΠ κ. Νίκο Μαρκάτο, επιβλέποντα της εργασίας αυτής, για την πολύτιμη στήριξη, καθοδήγηση και υπομονή που έδειξε καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διατριβής. Επιπλέον θέλω να τον ευχαριστήσω για το ιδιαίτερα φιλικό κλίμα, την συνεργασία και την υποστήριξη του ακόμα και σε επιστημονικές δραστηριότητες πέραν των ορίων της παρούσας διατριβής.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής καθηγητές κυρίους Δημήτρη Μαρίνο-Κουρή και Μανώλη Κούκιο για την αποδοχή και υποστήριξη μου στην διάρκεια της διατριβής μου.

Θέλω να ευχαριστήσω τον Καθηγητή σήμερα του ΜΙΤ και πρώην Καθηγητή του τμήματος Χ.Μ του ΕΜΠ κ. Γιώργο Στεφανόπουλο για την εμπιστοσύνη του και την υποστήριξή του όταν με αποδέχτηκε για την εκπόνηση της διδακτορικής μου διατριβής. Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τον Καθηγητή της σχολής Χ.Μ του ΕΜΠ κ. Αργύρη Λυγερό για την πολύτιμη στήριξη και Επιστημονική καθοδήγηση κατά την περίοδο που ήταν Διευθυντής Τεχνικών Διεργασιών των Ελληνικών Διυλιστηρίων Ασπροπύργου και επιστημονικός υπεύθυνος της χρηματοδότησης εκ μέρους των ΕΛΔΑ της παρούσας διατριβής. Επίσης, τον επίκουρο Καθηγητή ΕΜΠ κ. Γιάννη Παλυβό για την ηθική και τεχνική υποστήριξη που μου παρείχε στην αρχή της ερευνητικής μου εργασίας στο ΕΜΠ. Θέλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον φίλο μου Καθηγητή της σχολής Τεχνολογίας Πετρελαίων του Ινστιτούτου Πετρελαίων και Αερίων του Πανεπιστημίου του Πλοεστίου της Ρουμανίας κ. Costica Stratula, για τις πολύτιμες συμβουλές του σε θέματα ισορροπίας φάσεων, αποστακτικών διεργασιών και διεργασιών καθαρισμού αερίων. Επίσης, θα ήθελα πολύ να μπορούσα να ευχαριστήσω τον εκλιπόντα Καθηγητή της σχολής Χ.Μ του ΕΜΠ Νίκο Κουμούτσο για την φιλική και επιστημονική υποστήριξη που μου παρείχε και την εμπιστοσύνη με την οποία αισθάνθηκα ότι με περιέβαλε αναθέτοντας μου επιστημονικό και άλλο έργο στο ΕΜΠ.

Θέλω να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου στην Διεύθυνση Μελετών Διεργασιών και γενικότερα στην Μελετητική Εταιρία ΑΣΠΡΟΦΟΣ ΑΕ για την υποστήριξη τους καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής μου. Ειδικότερα : Τον Διευθυντή της Δ.Μ.Δ. Χημικό Μηχανικό κ. Αιμίλιο Ζερβάκο με την υποστήριξη του οποίου κατέστη εφικτή η παρουσίαση τμημάτων της παρούσας εργασίας σε δύο διεθνή και δύο εθνικά συνέδρια. Τον προϊστάμενο και φίλο μου Χημικό Μηχανικό Νίκο Βλογιάρη Διευθυντή Μελετών Διεργασιών, αφ' ενός για την υπομονή του, αφετέρου για τα τεχνικά και επιστημονικά του σχόλια και τις συμβουλές του σε θέματα σχεδιασμού των βιομηχανικών εγκαταστάσεων. Τους φίλους και συνάδελφούς μου Δρ. Χημικό Μηχανικό Παναγιώτη Μητσόπουλο και Δρ. Χημικό Μηχανικό, Διευθυντή Έργων Γιάννη Στεφανίδη για τις ατελείωτες συζητήσεις και αναλύσεις επί των ερευνητικών μεθόδων και τεχνολογικών εφαρμογών και την ανταλλαγή ιδεών και απόψεων στα θέματα έρευνας που μας απασχολούσαν παράλληλα. Τους συνάδελφούς μου Χημικούς Μηχανικούς Κώστα Καλαϊτζόγλου, Ασημίνα Τσάμου και Κώστα Βάθη, Διευθυντή Διασφάλισης Ποιότητας, την Ηλεκτρολόγο Μηχανικό της Διεύθυνσης Συστημάτων Φρόσω Παπαζαχαρία και τον παιδικό μου φίλο Παναγιώτη Δρακόπουλο, Δρ. Φυσικό, Καθηγητή των ΤΕΙ για την πολύτιμη υποστήριξή τους σε υπολογιστικά θέματα, γλώσσες προγραμματισμού, χρήση ηλεκτρονικών εργαλείων και εν γένει εφαρμογών ηλεκτρονικών συστημάτων.

Ευχαριστώ την πρώην συνάδελφό μου Γεωργία Μανωλακάκη που επιμελήθηκε των κεφαλαίων I και II της παρούσης εργασίας και τα παιδιά μου Ανδρέα-Νίκο που είναι ήδη Πολιτικός Μηχανικός και Κατερίνα που είναι Φοιτήτρια Μαθηματικών που επιμελήθηκαν τα κεφάλαια III και IV.

Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω την γυναίκα μου Μικαέλα και τα παιδιά μου Νίκο και Κατερίνα για την ηθική υποστήριξη τους, τα πολλά που έχουν υπομείνει και τις ατελείωτες στιγμές που έχουν χάσει περιμένοντας την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής και την επιστροφή μου στην κανονική οικογενειακή ζωή.

Η παρούσα εργασία έχει υποστηριχθεί οικονομικά με χρηματοδότηση-υποτροφία των Ελληνικών Διυλιστηρίων Ασπροπύργου (σήμερα Ελληνικά Πετρέλαια ΑΕ) και χρηματοδότηση ερευνητικού έργου από το ΕΜΠ. Επίσης, η παρουσίαση τμημάτων της εργασίας σε δύο διεθνή συνέδρια στο εξωτερικό κατέστη δυνατή με την οικονομική υποστήριξη της Τεχνικής Εταιρίας Ασπροφός ΑΕ.

Σπύρος Λάττας

Περίληψη

Γενικά :

Η παρούσα εργασία αφορά στη μοντελοποίηση, προσομοίωση και βελτιστοποίηση της διεργασίας καθαρισμού αερίων από H_2S και CO_2 με χρήση υδατικών διαλυμάτων αμινών και ειδικότερα μόνοαιθανολαμίνης (MEA).

Χωρίζεται σε πέντε γενικές ενότητες εργασίας οι οποίες περιγράφονται αντίστοιχα στα πέντε κύρια κεφάλαια της διατριβής. Ιδικά, τα κεφάλαια II, III και IV χωρίζονται σε τρεις επί μέρους ενότητες: βιβλιογραφική ανασκόπηση, παρούσα συμβολή και συμπεράσματα. Στο έκτο κεφάλαιο συνοψίζονται τα συμπεράσματα και καταγράφονται προτάσεις για περαιτέρω έρευνα ενώ στο παράρτημα της διατριβής περιλαμβάνονται τα φύλλα δεδομένων και αποτελεσμάτων του πακέτου προσομοίωσης PIGASOS.

Στα πλαίσια του **πρώτου κεφαλαίου** γίνεται διεξοδική διερεύνηση της βιβλιογραφίας (πάνω από 600 άρθρα και δεκάδες βιβλία) τα οποία αποδελτιώνονται και ταξινομούνται σε ειδική βάση βιβλιογραφικών δεδομένων. Αναγνωρίζονται και ταξινομούνται με πρωτότυπο τρόπο 67 διαφορετικές διεργασίες καθαρισμού αερίων και περιγράφεται αναλυτικά το πρόβλημα του καθαρισμού των αερίων και η πλέον διαδεδομένη διεργασία καθαρισμού αερίων με χρήση αμινών, η διεργασία GIRBOTOL.

Στο **δεύτερο κεφάλαιο** περιγράφεται η συλλογή και η επεξεργασία δύο χιλιάδων πειραματικών μετρήσεων ισορροπίας στο σύστημα H_2S ή / και CO_2 – υδατικό διάλυμα MEA, η ανάπτυξη νέου μοντέλου πρόρρησης των τιμών της μερικής πίεσης του H_2S και του CO_2 στο σύστημα H_2S ή / και CO_2 – υδατικό διάλυμα MEA και η πιστοποίηση της ικανότητας πρόρρησης του νέου μοντέλου σε σύγκριση με όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις, τα άλλα μοντέλα της βιβλιογραφίας. Η αξιολόγηση του νέου μοντέλου ολοκληρώνεται με την χρήση του σε προσομοίωση της λειτουργίας των βιομηχανικών εγκαταστάσεων.

Στο **τρίτο κεφάλαιο** περιγράφεται η ανάπτυξη συστήματος μοντέλων και αλγορίθμων για την προσομοίωση με ακρίβεια των διεργασιών καθαρισμού αερίων. Δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στη στήλη αναγέννησης που παρουσιάζει σημαντικές ιδιαιτερότητες στις συνθήκες λειτουργίας και την γεωμετρία. Παρουσιάζεται η νέα «5N- θ -μέθοδος» σύγκλισης που αναπτύχθηκε για την αντιμετώπιση των αμφίδρομων χημικών αντιδράσεων. Ο έλεγχος της ακρίβειας της νέας μεθόδου προσομοίωσης γίνεται σε σύγκριση με προσομοιωτές της αγοράς και βιομηχανικά στοιχεία ενώ με χρήση του πακέτου προγραμμάτων DESORB που αναπτύχθηκε γίνεται λειτουργική ανάλυση της διεργασίας.

Στο **τέταρτο κεφάλαιο** περιγράφεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την βελτιστοποίηση της διεργασίας στη στήλη αναγέννησης. Αναπτύχθηκαν μοντέλα υπολογισμού κόστους επένδυσης και λειτουργίας, σχηματίστηκε η αντικειμενική συνάρτηση δημιουργήθηκε το πακέτο προγραμμάτων OPTIM, και προσδιορίστηκε η περιοχή βέλτιστης λειτουργίας σε συνάρτηση με το κόστος του ατμού και των υλικών καθώς επίσης σε σχέση με τον επιθυμητό βαθμό απόδοσης σε H_2S και CO_2 .

Στο **πέμπτο κεφάλαιο** παρουσιάζεται το πακέτο προγραμμάτων PIGASOS για την προσομοίωση και αριστοποίηση της λειτουργίας των μονάδων καθαρισμού αερίων από H_2S και CO_2 . Το PIGASOS δημιουργήθηκε με ενσωμάτωση όλων των μοντέλων και αλγορίθμων που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Είναι ένα ολοκληρωμένο πακέτο προσομοίωσης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον σχεδιασμό την λειτουργική ανάλυση και την αριστοποίηση των μονάδων καθαρισμού αερίων με χρήση υδατικών διαλυμάτων αμινών.

Στο **έκτο κεφάλαιο** συνοψίζονται τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας και διατυπώνονται προτάσεις για περαιτέρω εργασία στο συγκεκριμένο αντικείμενο.

Αναλυτικότερα :

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έγινε, κατ' αρχήν, διεξοδική διερεύνηση της βιβλιογραφίας. Αποδελτιώθηκαν και ταξινομήθηκαν σε ειδική βάση βιβλιογραφικών δεδομένων περί τις 680 βιβλιογραφικές αναφορές. Αναγνωρίστηκαν και ταξινομήθηκαν με πρωτότυπο τρόπο 67 διαφορετικές τεχνολογίες καθαρισμού αερίων και επιβεβαιώθηκε ότι η πλέον διαδεδομένη διεργασία καθαρισμού αερίων είναι η διεργασία GIRBOTOL που αριθμεί χιλιάδες εγκαταστάσεις σε όλο τον κόσμο.

Η διεργασία GIRBOTOL βασίζεται στην απορρόφηση με χημική αντίδραση των όξινων συστατικών των αερίων υδρογονανθράκων (H_2S και CO_2 καθώς επίσης και COS , CS_2 , μερκαπτάνες, κλπ) σε υδατικό διάλυμα αμινών με περισσότερο χρησιμοποιούμενη την μονοαιθανολαμίνη (MEA).

Πολλές από τις βιομηχανικές εγκαταστάσεις καθαρισμού αερίων με αμίνες που λειτουργούν σήμερα, έχουν σχεδιαστεί εμπειρικά. Οι αυστηρές προδιαγραφές των αερίων που εγκαταλείπουν την κορυφή της στήλης απορρόφησης (λιγότερο από 1ppmm H_2S και 0-10 ppmm CO_2 για ορισμένες χημικές διεργασίες) καθώς και οι μεταβαλλόμενες συνθήκες λειτουργίας κατά μήκος της στήλης αναγέννησης του υδατικού διαλύματος των αμινών, οδηγούν πολλές φορές στον υπερβολικό σχεδιασμό (με αδικαιολόγητα αυξημένο κόστος). Αντίθετα, ένας ανεπαρκής σχεδιασμός, εκτός από τις λειτουργικές δυσκολίες που θα επιφέρει, θα οδηγήσει και σε σοβαρά προβλήματα διάβρωσης των τεχνολογικών εγκαταστάσεων και αύξηση της ενεργειακής κατανάλωσης της διεργασίας.

Για έναν ακριβή υπολογισμό των παραμέτρων των διεργασιών καθαρισμού αερίων (για σκοπούς σχεδιασμού, λειτουργικής ανάλυσης και αριστοποίησης των διεργασιών), απαιτείται η πλήρης γνώση αναλυτικών δεδομένων ισορροπίας σε ολόκληρη την περιοχή μεταβολής των παραμέτρων λειτουργίας των βιομηχανικών εγκαταστάσεων. Επίσης απαιτείται η χρήση αναλυτικών μοντέλων και αλγορίθμων που να επιτρέπουν την προσομοίωση με ακρίβεια και την αριστοποίηση των διεργασιών καθαρισμού.

Πολλοί ερευνητές προσπάθησαν να μοντελοποιήσουν την ισορροπία στο σύστημα H_2S ή / και CO_2 - υδατικό διάλυμα αμινών. Όλα τα μοντέλα (ανεξάρτητα από τη θεωρητική τους βάση) εξακολουθούν να προϋποθέτουν τον εμπειρικό προσδιορισμό μιας σειράς παραμέτρων χρησιμοποιώντας τα διαθέσιμα κάθε φορά πειραματικά στοιχεία. Όλα τα μοντέλα εξακολουθούν να παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις συγκρινόμενα με τα διαθέσιμα πειραματικά στοιχεία (45% περίπου μέση ποσοστιαία απόκλιση ενώ σε πολλές περιπτώσεις απόκλιση πάνω από 100%) παρά την πολυπλοκότητά τους και τον όγκο υπολογισμών που προϋποθέτει η χρήση τους για κάθε σημείο υπολογισμού.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αναπτύχθηκε ένα νέο σύστημα μοντέλων και αλγορίθμων που επιτρέπουν την προσομοίωση με μεγάλη ακρίβεια των διεργασιών καθαρισμού αερίων που βασίζονται στη χρήση υδατικών διαλυμάτων αμινών.

Κατ' αρχήν, δημιουργήθηκε εμπειρικό μοντέλο πρόρρησης των μερικών πιέσεων των H_2S και CO_2 στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA. Οι μερικές πιέσεις των όξινων αερίων υπολογίζονται συναρτήσει της θερμοκρασίας του συστήματος, της περιεκτικότητας του διαλύματος σε MEA και των φορτώσεων της αμίνης σε H_2S ή/και CO_2 σε όλο το διάστημα μεταβολής των παραμέτρων του συστήματος. Το νέο μοντέλο είναι εύκολα προγραμματιζόμενο (για χρήση από H/Y), απαιτεί μειωμένο χρόνο υπολογισμού, ενώ παρουσιάζει μεγάλη ακρίβεια πρόρρησης.

Ο έλεγχος της ακρίβειας πρόρρησης του νέου μοντέλου ισορροπίας, στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA, έγινε συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του μοντέλου με όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας. Ελέγχθηκαν συνολικά 2030 πειραματικές μετρήσεις από 26 βιβλιογραφικές πηγές που αντιστοιχούν σε 2570 περιπτώσεις σύγκρισης (547 μετρήσεις στο σύστημα H_2S -υδατικό διάλυμα MEA, 923 μετρήσεις στο σύστημα CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA και 560 μετρήσεις στο σύστημα H_2S - CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA – εκ των οποίων 560 τιμές μερικής πίεσης H_2S και 540 τιμές μερικής πίεσης CO_2). Οι μερικές πιέσεις των H_2S ή/και CO_2 υπολογίστηκαν με το νέο μοντέλο πρόρρησης στις αντίστοιχες συνθήκες των πειραματικών μετρήσεων (θερμοκρασίας, περιεκτικότητας του υδατικού διαλύματος σε MEA και φόρτωσης της MEA με H_2S ή/και CO_2) για όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις.

Επιπλέον, συγκρίθηκαν οι αποκλίσεις του μοντέλου πρόρρησης από τις πειραματικές μετρήσεις (συνολική μέση απόκλιση) με τις αποκλίσεις των μοντέλων της βιβλιογραφίας από τις πειραματικές μετρήσεις, όπως ακριβώς αναφέρονται στις αντίστοιχες βιβλιογραφικές αναφορές.

Τέλος, η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του νέου μοντέλου ολοκληρώθηκε με την χρήση του στην προσομοίωση της λειτουργίας βιομηχανικών εγκαταστάσεων και την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης.

Η ακρίβεια πρόρρησης του νέου μοντέλου, συγκρίνοντας τα αποτελέσματά του με τις πειραματικές μετρήσεις και τα αποτελέσματα των άλλων μοντέλων της βιβλιογραφίας και συνεκτιμώντας τα αποτελέσματα της χρήσης του στην προσομοίωση βιομηχανικών εφαρμογών, κρίνεται ως πάρα πολύ καλή.

Η μέση ποσοστιαία απόκλιση σε απόλυτες τιμές των υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο μερικών πιέσεων των όξινων συστατικών (στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA) από τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις είναι 37,6 % (για ένα σύνολο 2317 περιπτώσεων όπως αναλύθηκε προηγουμένως). Η απόκλιση αυτή θεωρείται πολύ καλή

συγκρινόμενη με τις αποκλίσεις των μοντέλων της βιβλιογραφίας (που είναι παρόμοια ή και μεγαλύτερη) όπως έχει αναλυθεί διεξοδικά στην παράγραφο III.1.3. Παρά το μεγάλο εύρος του διαστήματος μεταβολής των τιμών των μερικών πιέσεων (11 τάξεις μεγέθους !!!) και του αριθμού των ανεξάρτητων μεταβλητών του μοντέλου (4), η αυξημένη τιμή της μέσης ποσοστιαίας απόκλισης οφείλεται κυρίως στις μεγάλες αποκλίσεις που παρουσιάζουν σημαντικές ομάδες πειραματικών μετρήσεων μεταξύ τους.

Ως εκ τούτου, περισσότερο χαρακτηριστική για την αξιολόγηση του νέου μοντέλου ισορροπίας είναι η μέση αλγεβρική ποσοστιαία απόκλιση που είναι 13,6 %. Επί πλέον, φαίνεται ότι το νέο μοντέλο πρόρρησης των μερικών πιέσεων είναι, κατά μέσο όρο, σε απόλυτη συμφωνία με τις πειραματικές μετρήσεις στην περίπτωση του H_2S στο σύστημα $H_2S - MEA - H_2O$, όπου η μέση αλγεβρική ποσοστιαία απόκλιση είναι περίπου - 1 %.

Στα πλαίσια της προσπάθειας προσομοίωσης της λειτουργίας των εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων με αμίνες, αναπτύχθηκε ένας νέος αλγόριθμος υπολογισμών ακριβείας, επίπεδο προς επίπεδο, της στήλης αναγέννησης ("5N- δ -μέθοδος" σύγκλισης για την αντιμετώπιση των αμφίδρομων χημικών αντιδράσεων).

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη στήλη αναγέννησης του διαλύματος της αμίνης, διότι οι συνθήκες λειτουργίας (όπως η ροή υγρής και αέριας φάσης, η περιεκτικότητα του διαλύματος, η θερμοκρασία και η απόδοση των δίσκων) αλλάζουν σημαντικά στο εσωτερικό της στήλης. Επίσης και η γεωμετρία της στήλης αναγέννησης παρουσιάζει σημαντικές ιδιαιτερότητες σε σχέση με την συνήθη γεωμετρία των από-στακτικών στηλών.

Η " δ μέθοδος σύγκλισης" έχει επεκταθεί και η νέα " $5N-\delta$ μέθοδος" σύγκλισης έχει δημιουργηθεί για την αντιμετώπιση των αμφίδρομων χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά τον διαχωρισμό των H_2S και CO_2 από το υδατικό διάλυμα αιθανολαμίνης, χωρίς η επέκταση αυτή να επηρεάζει ουσιαστικά τον απαιτούμενο χρόνο υπολογισμού.

Την επέκταση της δ μεθόδου σύγκλισης συνιστούν α) η επέκταση της μεθόδου Thiele-Geddes για την εκλογή των ανεξαρτήτων μεταβλητών του προβλήματος, β) η μέθοδος της υβριδικής σταθεράς ισορροπίας για την προσομοίωση του φαινομένου της απορρόφησης με χημική αντίδραση, γ) η μέθοδος του εσωτερικού και εξωτερικού βρόγχου επίλυσης (inside - out algorithm) για τον ενδιάμεσο προσδιορισμό των τιμών των 3N επιπλέον μεταβλητών της μεθόδου και δ) διάφοροι επιμέρους αλγόριθμοι και τεχνικές για την βελτίωση της σύγκλισης, προσανατολισμένοι κυρίως στην περίπτωση των στηλών αναγέννησης υδατικών διαλυμάτων αμινών (χημική αντίδραση, ιδιαίτερη γεωμετρία κλπ)

Με βάση το μοντέλο και τους αλγόριθμους προσομοίωσης της στήλης αναγέννησης αναπτύχθηκε το πακέτο προγραμμάτων DESORB που παρέχει την δυνατότητα στον χρήστη να προσομοιώσει την λειτουργία σε σταθερές συνθήκες των στηλών αναγέννησης του υδατικού διαλύματος MEA των εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων από H_2S και CO_2 . Για δεδομένη τροφοδοσία (παροχή, σύσταση, θερμοκρασία και πίεση), γεωμετρία (αριθμός θεωρητικών δίσκων, θέση εισόδου τροφοδοσίας, τύπος συμπυκνωτήρα και αναβραστήρα) και πίεση λειτουργίας, το πρόγραμμα προσδιορίζει τον βαθμό αναγέννησης του διαλύματος, τις ποσότητες και την σύσταση των προϊόντων κορυφής (όξινα αέρια) και πυθμένα (πτωχού διαλύματος που εγκαταλείπει την στήλη αναγέννησης από τον αναβραστήρα). Επίσης, το πρόγραμμα παρέχει την κατανομή των διαφόρων λειτουργικών, φυσικών και θερμοδυναμικών παραμέτρων και ιδιοτήτων σε όλη την στήλη (π.χ. θερμοκρασίες, πιέσεις, συγκεντρώσεις, σταθερές ισορροπίας κλπ ανά δίσκο).

Ο έλεγχος της ακρίβειας της νέας μεθόδου προσομοίωσης (αναλυτικό μοντέλο και νέος αλγόριθμος προσομοίωσης) της διεργασίας αναγέννησης του υδατικού διαλύματος MEA και παράλληλα του πακέτου προγραμμάτων DESORB, έγινε συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της μεθόδου με όλα τα διαθέσιμα παραδείγματα της βιβλιογραφίας και της βιομηχανίας (λυμένα παραδείγματα της βιβλιογραφίας, περιπτώσεις προσομοίωσης με χρήση των γνωστών προσομοιωτών, στοιχεία από πακέτα βασικού σχεδιασμού ή από μετρήσεις σε εγκαταστάσεις εν λειτουργία (test run)).

Όπως αποδείχθηκε, τα αποτελέσματα του πακέτου DESORB, είναι συγκρίσιμα με αυτά των προσομοιωτών του εμπορίου ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις διαφέρουν από τα στοιχεία σχεδιασμού βιομηχανικής μονάδας. Οι παρατηρούμενες διαφορές εξηγήθηκαν σε όφελος του πακέτου DESORB.

Η μελέτη της διαδικασίας σύγκλισης, κατά την επίλυση της στήλης αναγέννησης με τις μεθόδους που αναπτύχθηκαν στην παρούσα εργασία, έδειξε μεγάλη ευαισθησία του αλγόριθμου σύγκλισης στην περίπτωση που επιλέγεται (σύμφωνα με τους βαθμούς ελευθερίας) μεταξύ των μεταβλητών σχεδιασμού το προϊόν κορυφής (D ή d_{H_2S} ή d_{CO_2} ή $d_{H_2S+CO_2}$ ή d_{H_2O}). Επίσης, η σύγκλιση ή η απόκλιση της διαδικασίας επίλυσης εξαρτάται ισχυρά από την κατάλληλη επιλογή συντελεστών βαρύτητας.

Με χρήση του πακέτου DESORB έγινε λειτουργική ανάλυση της διεργασίας αναγέννησης η οποία μεταξύ άλλων έδειξε ότι **η αύξηση του λόγου αναρροής ευνοεί την απομάκρυνση του CO_2 από το υδατικό διάλυμα της αμίνης, ενώ αντίθετα η αύξηση του αριθμού των θεωρητικών δίσκων ευνοεί την αύξηση της απόδοσης στο H_2S .**

Στα πλαίσια της προσπάθειας βελτιστοποίησης των διεργασιών και των εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων με αμίνες έγινε κατ' αρχήν επιλογή κατάλληλων μεθόδων διαστασιολόγησης του εξοπλισμού και αναπτύχθηκε νέα μέθοδος απ' ευθείας υπολογισμού διαμέτρου πύργων.

Επίσης, με κατάλληλη επεξεργασία στοιχείων της βιβλιογραφίας και της αγοράς αναπτύχθηκε σύστημα μοντέλων υπολογισμού κόστους προμήθειας και εγκατάστασης για όλους τους τύπους εξοπλισμού της διεργασίας (υπολογισμός κόστους επένδυσης) και κόστους λειτουργίας (υπολογισμός κόστους για όλες τις βοηθητικές παροχές της διεργασίας).

Κατασκευάστηκε η αντικειμενική συνάρτηση και αλγόριθμος αριστοποίησης της στήλης αναγέννησης του διαλύματος, με εφαρμογή των μεθόδων μονοδιάστατης απαλοϊφής και διεξοδικής διερεύνησης.

Κατασκευάστηκε η αντικειμενική συνάρτηση και αλγόριθμος πολυδιάστατης αριστοποίησης με περιορισμούς, με τροποποίηση της μεθόδου COMPLEX του Box και επέκτασή της για εφαρμογή στην περίπτωση μικτού τύπου μεταβλητών (mixt integer). Δεν περιλαμβάνεται στην παρούσα εργασία.

Τέλος, με χρήση των ανωτέρω, έγινε προσπάθεια βελτιστοποίησης του σχήματος και της λειτουργίας των εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων με υδατικό διάλυμα MEA.

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην στήλη αναγέννησης όπου οι συνθήκες λειτουργίας αλλάζουν σημαντικά μεταξύ κορυφής και βάσης. Το 99% των λειτουργικών εξόδων καταναλώνονται εδώ ενώ πολύ μεγάλη συμμετοχή στα λειτουργικά έξοδα έχει η κατανάλωση ατμού (περίπου 95% των συνολικών εξόδων λειτουργίας στην στήλη αναγέννησης).

Χρησιμοποιήθηκε το πακέτο OPTIM που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Με το OPTIM επιτυγχάνεται ο υπολογισμός του κόστους επένδυσης και λειτουργίας και η αριστοποίηση οποιασδήποτε διεργασίας καθαρισμού αερίων με υδατικό διάλυμα ΜΕΑ. Στο πακέτο OPTIM περιέχονται αλγόριθμοι αριστοποίησης, ρουτίνες που υπολογίζουν τις διαστάσεις των συσκευών και το κόστος επένδυσης και λειτουργίας της εγκατάστασης, ενώ οι παράμετροι της αντικειμενικής συνάρτησης που προκύπτουν από το πακέτο DESIGN που είναι ενσωματωμένο με το OPTIM στο πακέτο PIGASOS (Κεφάλαιο VI).

Το OPTIM παρέχει την δυνατότητα στον χρήστη (μέσω φιλικής προς τον χρήστη διεπιφάνειας απ' ευθείας εισόδου " on line " δεδομένων) να προσδιορίσει τα όρια και τους περιορισμούς του προβλήματος της αριστοποίησης, τα δεδομένα του προβλήματος αριστοποίησης (συντελεστής αναπροσαρμογής κόστους του περιοδικού Chemical Engineering, συντελεστής Lang, συντελεστής υπολογισμού κόστους συντήρησης και επισκευών) και στοιχεία κόστους (κόστος βοηθητικών παροχών, είδος υλικών για κάθε είδος εξοπλισμού κλπ.) καθώς και άλλα στοιχεία κοστολόγησης και αριστοποίησης όπως χρόνος ζωής του εξοπλισμού (ή εναλλακτικά ζητούμενος χρόνος απόσβεσης), συντελεστές απόδοσης κινητήρων και συσκευών, συντελεστές μετάδοσης θερμότητας, συντελεστές συνθηκών λειτουργίας ή κατασκευαστικού τύπου κλπ.

Για δεδομένη τροφοδοσία, προδιαγραφές προϊόντων και περιορισμούς το πρόγραμμα επιλύει το πρόβλημα της αριστοποίησης. Υπολογίζει και εκτυπώνει κόστος αγοράς και λειτουργίας για κάθε τμήμα εξοπλισμού καθώς επίσης συνολικό κόστος επένδυσης και λειτουργίας και την τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης για κάθε βήμα της διαδικασίας αριστοποίησης.

Επίσης, υπολογίζει και εκτυπώνει τις βασικές παραμέτρους γεωμετρίας ή λειτουργίας της εγκατάστασης στο σημείο του άριστου (σημείο ελαχίστου συνολικού κόστους επένδυσης και λειτουργίας ανοιγμένο σε ημερήσιο κόστος).

Παρατηρείται ότι ενώ το κόστος της στήλης αναγέννησης αυξάνεται με την αύξηση των θεωρητικών βαθμίδων, όλα τα άλλα κόστη αγοράς του εξοπλισμού και λειτουργίας των εγκαταστάσεων μειώνονται με την αύξηση του αριθμού των θεωρητικών δίσκων (και την σύγχρονη μείωση του λόγου αναρροής και άρα της ποσότητας της αναρροής). Το αποτέλεσμα είναι η τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης να μειώνεται μονότονα με την μείωση του αριθμού των θεωρητικών δίσκων, χωρίς να παρουσιάζει ελάχιστο, τουλάχιστον στο διάστημα 6 έως 20 θεωρητικών δίσκων.

Όπως φαίνεται η μεγάλη κατανάλωση ατμού στον αναβραστήρα της στήλης αναγέννησης οδηγεί κυρίως την οικονομικότερη λειτουργία, αλλά και το κόστος επένδυσης, σε υψηλότερο αριθμό θεωρητικών δίσκων και αντίστοιχα μικρότερη διάμετρο στήλης και μικρότερες επιφάνειες εναλλαγής θερμότητας σε αερόψυκτο και αναβραστήρα (γύρω στους 20 θεωρητικούς δίσκους και αντίστοιχα μικρό λόγο αναρροής, γύρω στο 2,8).

Τρεις είναι οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την άριστη λύση και να την μετατοπίσουν προς χαμηλότερο αριθμό θεωρητικών δίσκων :1) Μείωση του κόστους των βοηθητικών παροχών (κυρίως του ατμού), 2) Ποιοτική υποβάθμιση ή αναβάθμιση κάποιων υλικών κατασκευής τοπικά, δηλαδή σε κάποιο τμήμα της εγκατάστασης και 3) Μείωση του ζητούμενου χρόνου απόσβεσης της επένδυσης.

Τελικά, στην επιλογή των παραμέτρων σχεδιασμού και λειτουργίας μιας εγκατάστασης αναγέννησης υδατικού διαλύματος ΜΕΑ (στην περίπτωση που θα την εξέταζε κανείς ξεχωριστά από την υπόλοιπη εγκατάσταση) μπορεί να λάβει υπόψη του δύο παράγοντες επιπλέον του υπολογιζόμενου άριστου σημείου : 1) η αντικειμενική συνάρτηση είναι πεπλατυσμένη στην περιοχή του άριστου και 2) σε σταθερή συνολική απόδοση $H_2S + CO_2$ της αναγέννησης με την αύξηση του αριθμού των θεωρητικών δίσκων η απόδοση σε H_2S αυξάνεται εις βάρος της απόδοσης σε CO_2 .

Συνοψίζοντας τα ανωτέρω, συμπεραίνεται ότι

- **Αναπτύχθηκε ένα νέο ολοκληρωμένο σύστημα μοντέλων και αλγόριθμων με τα οποία υπολογίζονται με ικανοποιητική ακρίβεια οι μερικές πιέσεις των H_2S και CO_2 στο σύστημα H_2S ή / και CO_2 υδατικό διάλυμα ΜΕΑ**
- **Προσομοιώθηκε με μεθόδους ακριβείας η λειτουργία της στήλης αναγέννησης του υδατικού διαλύματος ΜΕΑ και**
- **Επιλύθηκε το πρόβλημα της αριστοποίησης της στήλης αναγέννησης.**
- **Με βάση τα ανωτέρω αναπτύχθηκε ο προσομοιωτής διεργασιών PIGASOS, ένα ολοκληρωμένο σύστημα προγραμμάτων που παρέχει την δυνατότητα προσομοίωσης με ακρίβεια της λειτουργίας σε σταθερές συνθήκες οποιασδήποτε εγκατάστασης καθαρισμού αερίων που βασίζεται στη μέθοδο GIRBOTOL.**
- **Η ακρίβεια των ανωτέρω μοντέλων και μεθόδων και κατ' επέκταση του πακέτου PIGASOS συγκρινόμενα συστηματικά με όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις, τις βιβλιογραφικές αναφορές, τα βιομηχανικά στοιχεία και τα αποτελέσματα των προσομοιωτών της αγοράς, αποδείχθηκε πολύ καλή.**
- **Επιπλέον, διερευνήθηκε λειτουργικά και μελετήθηκε η βελτιστοποίηση των στηλών αναγέννησης των υδατικών διαλυμάτων ΜΕΑ.**

Σελίδα Κενή.

National Technical University of Athens

**MODELING, SIMULATION, OPTIMIZATION
OF GAS PURIFICATION PROCESSES
THAT USES AQUEOUS AMINE SOLUTIONS**

SPYRIDON N. LATTAS

PhD Dissertation

Athens, 2003

Advisor

Prof. NIKOLAOS CHRISTOS MARKATOS

P a g e E m p t y .

Summary

In General:

The present work refers to the modeling, simulation and optimization of the gas sweetening processes that use aqueous amine solutions. Especially, it refers to the hydrocarbon vapors' purification from H₂S and CO₂ using aqueous monoethanolamine (MEA) solutions.

The work is divided into five general work packages which are respectively described in the five main chapters of the thesis. Especially, chapters II, III and IV are divided into three general sections: Literature Review, Current Contribution and Conclusions. The sixth chapter contains a summary of the conclusions and lists suggestions for further research, while the appendix to the thesis includes the input and output files from the PIGASOS simulation package, developed in the frame of the present work.

Within **Chapter One** an extensive review of the relevant literature is presented (over 600 scientific papers and tenths of specialized books are reviewed and classified in a special literature database. Sixty seven (67) different gas **sweetening** processes are recognized and classified in an original way. The problem of acid gas **purification** as well as the most widely used gas **sweetening** process using amines, the GIRBOTOL process, are described in detail.

In **Chapter Two**, the collection and correlation of more than two thousand (2000) experimental data of equilibrium in the H₂S and/or CO₂ – aqueous MEA solution system, is first described. The development of a new **equilibrium** model for the prediction of the partial pressures of H₂S and CO₂ in the H₂S and/or CO₂ – aqueous MEA solution system is presented. The **prediction ability** of the new model developed is demonstrated. The accuracy verification and validation of the new model prediction is made in comparison to all available 2000 experimental measurements, as well as against the prediction results of the other **equilibrium** models presented up to now in the **reference literature**. The evaluation of the new model is concluded by applying it in the simulation of the operation of known industrial installations.

In **Chapter Three** the development of a new system of models and algorithms for the rigorous simulation of the gas purification processes is described. Special emphasis is given to the regeneration column, which presents significant peculiarities in its operating conditions and geometry. The novel “5N- δ -method” of convergence, developed for dealing with complex, reversible chemical reactions, is presented. The validation of the new simulation method is made in comparison to commercially available simulators and industrial data, while an operation analysis of the process using the new computer package DESORB, is also described in chapter three.

In **Chapter Four**, the procedure developed for the amine sweetening process optimization in the amine solution regeneration column, is described. Models for the estimation of investment and operation costs were developed, the objective function was formulated, the computer package OPTIM was created and the optimal operation range was defined as a function mainly of steam and materials of construction costs, as well as in relation to the desired desorption rate of H₂S and/or CO₂.

In **Chapter Five** the computer package PIGASOS is presented, developed for the simulation and optimization of the operation of the gas sweetening plants which use amine solutions. The computer package PIGASOS was originated by incorporating all model and algorithms developed within the framework of this study. It is an integrated process simulator developed to allow rigorous or short-cut calculations for design, rating, costing and optimization of gas sweetening plants, which use aqueous amine solutions.

In **Chapter Six**, the conclusions of this study are summarized and suggestions for further research on this particular subject are formulated.

In detail:

Within the framework of this study, an exhaustive investigation of the relevant literature is made. About 680 literature references were reviewed and classified in a special literature database. Sixty seven (67) different technologies of gas purification were identified and classified in an original manner. It was confirmed that the most broadly used gas purification process is the GIRBOTOL process, numbering thousands of installations all over the world.

The GIRBOTOL process is based on the absorption through chemical reaction of the acid components, contained in vapors (H₂S and CO₂, as well as COS, CS₂, mercaptans, etc.) in an aqueous amine solution, with monoethanolamine (MEA) being the most commonly used.

Many of the currently operating industrial amine sweetening units, have been designed empirically. The strict limits in the acid compounds content in the gas leaving the top of the absorption column (less than 1ppmm H₂S and 0-10 ppmm CO₂ for some chemical processes), as well as the changing operating conditions along the aqueous amine solution regeneration column, lead many times to gross over design (with unjustifiably increased cost). On the opposite, inadequate design, apart from the operating difficulties it is going to cause, will also lead to serious problems of corrosion of the technical installations and to increase the process energy consumption.

For a rigorous calculation of the gas purification process parameters (for design, operation analysis and process optimization purposes), complete knowledge of analytical equilibrium data across the whole area of change of operation parameters, of the industrial installations, is required. The use of analytical models and corresponding algorithms permitting the rigorous simulation and optimization of gas sweetening processes is required as well.

A great number of researchers have up to now proposed more analytical - or simplified - equilibrium models in the system H_2S and/or CO_2 – aqueous amine solution. In all cases they determine a series of empirical parameters as equilibrium rates, activity coefficients, etc, in order to approach as better as the experimental measurements. All previous models (regardless of their theoretical basis) continue to be based on the empirical determination of a series of parameters using the each time available experimental data. These models in spite of the effort to be explained theoretically, present serious deviations in definition regions, which probably were used in their empirical determination. All previous models, despite their complexity, continue to present serious deviations in comparison to the available experimental data (ca. 45% mean percentage deviation, while even over 100% deviation in some cases).

A system of new models and algorithms was developed within the framework of this study, allowing the simulation with a high accuracy of the gas purification processes based on the use of aqueous amine solutions.

First, an empirical prediction model for the partial pressures of H_2S and CO_2 in the H_2S and/or CO_2 - aqueous MEA solution systems was developed. The partial pressures of acid gases are expressed as a function of the system temperature, the amine solution concentration and the amine loading with either gas H_2S and/or CO_2 within the whole interval of variation of the system parameters. The computer implementation of this model is very simple while the equilibrium data calculations need reduced computer time, presenting high prediction accuracy.

The accuracy verification for validation of the new model results is made against all the published experimental. A total of 2030 experimental measurements from 26 literature sources were checked, corresponding to 2570 cases of comparison (547 measurements in the H_2S - aqueous MEA solution, 923 measurements in the CO_2 - aqueous MEA solution and 560 measurements in the H_2S - CO_2 - aqueous MEA solution system – out of which 560 values of H_2S partial pressure and 540 values of CO_2 partial pressure). The partial pressures of H_2S and/or CO_2 were calculated by the new prediction model in the respective conditions of the experiment measurements (temperature, aqueous MEA solution concentration and MEA loading with H_2S and/or CO_2) for all experiment data available.

Furthermore, the prediction deviations of the new equilibrium model from the experimental data (total mean deviation) were compared to the deviations from the same experimental data of the other models presented in the literature.

Finally, the validation as well as the evaluation of the new model was completed, by using the new equilibrium model in the simulation of operation of industrial installations and comparing the simulation results with the industrial data available.

The precision of the prediction of the new equilibrium model is considered extremely good, comparing the model results - as described above a) to the experiment data, b) to the results of other models of the literature and c) to the industrial data.

The mean percentage deviation in absolute values of the calculated with the new model partial pressures of the acid components (in the H_2S and/or CO_2 - aqueous MEA solution system) from the corresponding experimental measurements is 37.6 % (for a total of 2317 cases, as analyzed previously). This deviation is considered very satisfactory in comparison to the deviations of the literature models, as analyzed thoroughly in the previous paragraph. In spite of the wide definition interval of the partial pressures (11 orders of magnitude) and of the

number of independent variables of the model, the increased value of the mean percentage deviation is mainly due to the great deviations presented between important groups of experimental measurements.

Due to the above, the mean algebraic percentage deviation, which is 13.6%, is more characteristic for the evaluation of the new equilibrium model. It appears that the new prediction model for the partial pressures is in absolute agreement with the experimental measurements in the case of H₂S in the H₂S – MEA – H₂O system, with a mean algebraic percentage deviation equal to -1 %.

Within the frame of attempting to simulate the operation of the gas purification installations (which use aqueous amines solutions), a new algorithm for the regeneration column rigorous tray by tray calculations was developed (the “5N- δ -method” of convergence, developed for dealing - in same time - with the bi-directional chemical reactions occurring in the liquid phase of the H₂S and/or CO₂ - aqueous MEA solution systems).

Special emphasis is given in the regeneration column process modeling and simulation, where the operating parameters (such as the liquid and vapor phase flowrates, the solution concentration, the stage temperature and the tray efficiency) vary considerably, in the column interior, from condenser to reboiler. Therefore, “rigorous” tray-by-tray calculation methods are. Also, the geometry of the regeneration column presents significant peculiarities in comparison to the usual geometry of the distillation columns.

The so called “ Θ -method” of convergence, is one of the fastest known methods for solving distillation problems. The method is extended and the novel “5N- Θ -method” of convergence is created to handle the multiple reversible chemical reactions that occur during the absorption-desorption of H₂S and CO₂ in the aqueous amine solution. The computational time is not significantly increased by the extension.

The proposed method is found to be the fastest and most effective for the regeneration column model convergence and it comprises the following methods: a) the extension of the Thiele-Geddes method for the selection of the independent 2N variables of the problem, b) the novel “hybrid equilibrium constant method” for the simulation of the absorption with chemical reaction phenomena, c) the inside – out algorithm method for the interim determination of the values of the 3N additional variables of the problem and d) Several particular algorithms and techniques for convergence improvement oriented mainly to the aqueous amine solution regeneration column simulation (absorption with chemical reactions, particular column geometry, etc)

Based on the previous referred column model and the simulation algorithms, the DESORB computer package was developed to provide rigorous calculations to simulate the steady-state operation of the aqueous MEA solution regeneration columns. For a given feed (flow, composition, temperature and pressure), regeneration column geometry (number of theoretical trays, position of feed entry, type of condenser and reboiler, operation of reclaimer) and operating pressure, the program defines the regeneration rate of the solution, the flowrate and composition of the overhead product (acid gas) and the bottom product (lean solution leaving the regeneration column through the reboiler). Also, the program provides the distribution of the several operating, physical and thermodynamic parameters and properties throughout the column (e.g. temperatures, pressures, concentrations, equilibrium constants etc, per tray).

The validation of the new simulation method (analytical model formulation and new simulation algorithm) of the aqueous amine solution regeneration process as well as of its implementation (the DESORB computer package) is made comparing the results of the method with all available examples from literature and industry. Also a comparison was made against the results of all commercially available simulators.

As proved, the results of the DESORB package are comparable to those of commercial simulators, as well as to those from industrial installations in operation (basic design data or test runs data).

The study of the convergence procedure, during the solution of the regeneration column with the methods developed in the current study, showed an increased sensitivity of the convergence algorithm in the selection of the two variables (from the $c+8$ independent variables of the regeneration column - according to the degrees of freedom). In case the temperature in the reflux drum (T_s) and the overhead product (D or d_{H_2S} or d_{CO_2} or $d_{H_2S+CO_2}$ or d_{H_2O}) is selected, the convergence is facilitated. Also, convergence or divergence of the solution procedure is strongly depending upon the proper selection of weighting factors used to estimate initial values for each iteration based on the results of the previous iteration of the convergence procedure

Using the DESORB computer package for the analysis of the rich amine solution regeneration process, showed among other that **the increase in the reflux ratio promotes the removal of the CO_2 from the aqueous amine solution, whereas the increase in the number of theoretical trays favors the increase of H_2S removal efficiency.**

Within the frame of the optimization effort for the operation of the gas purification units, which uses aqueous amines solutions, proper models were developed for sizing the involved equipment. Also a new method of direct calculation of the towers diameter was developed.

Also, a system of models for the calculation of the procurement and installation costs for all equipment types of the process (investment cost calculation considering equipment type, materials of construction, design conditions, cost correction factors and indexes, etc) and of the operating cost (cost calculation for all utilities used in the process) was developed through suitable processing of data collected from the literature and the industry.

The objective function and a proper optimization algorithm for the regeneration column were developed. The optimization algorithm performs the minimization of the objective function. It determines the optimum solution values' region for the rich amine solution regeneration column under study. The algorithm incorporates single integer and multivariable mix integer constrained optimization techniques. A special developed unidirectional elimination procedure, as well as a modified "complex" type method, based on Box's algorithm as modified according to several works, are implemented and incorporated in the new optimization algorithm.

Finally, using the above described procedure the optimization of the gas purification units which uses aqueous MEA solutions was studied.

Special emphasis was given to the regeneration column, where the operating conditions change significantly between top and bottom. 99% of operating expenses are consumed here, whereas steam consumption has a very high contribution to operating expenses (ca. 95% of the total operating cost of the regeneration column).

The OPTIM computer package, developed within the framework of this study, was used for the optimization of the gas purification process. With OPTIM, the cost estimation of equipment, as well as the investment and operating cost calculations are performed, as well as the optimization of any gas purification process using aqueous MEA solution is achieved. The computer package OPTIM contains optimization algorithms, routines for calculation of equipment dimensions, as well as of the corresponding investment and operation costs of the installation, whereas the parameters of the objective function were derived from the DESIGN package, which is incorporated with OPTIM in the integrated computer package PIGASOS (Chapter VI).

The OPTIM provides the user with the ability (through a user-friendly on-line data input interface) to define the limits and the constraints of the optimization problem, the optimization parameters (Chemical Engineering Cost Index coefficient, Lang coefficient, maintenance and repair cost calculation coefficient) and cost data (utilities cost, type of materials for each equipment etc.) as well as other cost estimation and optimization data such as equipment life time (or alternatively required depreciation time), pumps performance factors, heat transfer coefficients, operating conditions or construction type indicators etc.

The program solves the optimization problem for given feed, product specifications and constraints. It calculates and prints the purchase and operating costs for each equipment, as well as the total investment and operating cost and the value of the objective function for each step of the optimization procedure.

Also, it calculates and prints the basic dimensions and operating parameters of the installation at the optimum solution (the minimum value of the total investment and operating cost, expressed on a daily basis).

During the present work it is demonstrated that while the cost of the regeneration column increases with the increase of the theoretical trays, all other purchase and operation costs of the installations decrease with the increase in the number of theoretical trays (and the contemporaneous reduction of the reflux rate and therefore the reflux quantity as well). The result is the continuous decrease of the value of the objective function relative to the reduction in the number of theoretical trays, without presenting a minimum, at least in the interval between 6 and 20 theoretical trays.

As it is observed, higher steam consumption in the reboiler of the regeneration column leads the more economical operation, as well as the investment cost, to a higher number of theoretical trays and to a respectively smaller column diameter and smaller heat transfer areas in the air cooler and reboiler (around 20 theoretical trays and respectively low reflux rate, around 2.8).

There are three factors that can affect the optimum solution and move it towards a lower number of theoretical trays: 1) Utilities cost reduction (especially steam), 2) Quality degradation or upgrade of some construction materials locally, in a part of the installation and 3) Reduction of the required recuperation time of the investment.

Finally, in the selection of design and operation parameters of an aqueous MEA solution regeneration installation (in case anybody would examine it separately from the rest of the installation) one can take into consideration two factors in addition to the calculated optimum solution: 1) the objective function is flattened in the area of the optimum solution and 2) in constant total efficiency of the regeneration in terms of $H_2S + CO_2$, with an increase in the number of theoretical trays the efficiency in H_2S increases to the detriment of the efficiency in CO_2 .

Summarizing the presented above, we conclude that

- A new integrated system of models and algorithms is developed capable to predict the partial pressures of H₂S and CO₂ in the H₂S and/or CO₂ - aqueous MEA solution with satisfactory accuracy,
- The steady state operation of the aqueous rich MEA solution regeneration column was simulated with rigorous methods developed and
- The problem of optimization for the regeneration column was solved.
- Based on the above, the PIGASOS process simulator was developed, which is an integrated computer package, allowing the rigorous simulation of the steady-state operation and the optimization of any gas purification installation of the GIRBOTOL process.
- The accuracy of the aforementioned models and methods, implemented into the computer package PIGASOS, thoroughly compared to all experiment measurements available, bibliographical references, the industrial data and the commercial simulators results, proved very good.
- Furthermore, the optimization of aqueous MEA solutions was operationally researched and studied.

P a g e E m p t y .

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος	i
Περίληψη	iii
Summary	xi
Περιεχόμενα	xix

Κεφάλαιο Ι.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ	1
I. 1_ ΟΞΙΝΑ ΑΕΡΙΑ - ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ - ΣΥΣΤΑΣΗ.....	3
I. 2_ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΟΞΙΝΩΝ ΑΕΡΙΩΝ.....	8
I. 3_ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ	11
I. 4_ Η ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ GIRBOTOL	18
I. 4. 1_ ΚΛΑΣΙΚΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΣΧΗΜΑ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ GIRBOTOL	19
I. 4. 2_ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΒΕΛΤΙΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ GIRBOTOL.....	21
I. 4. 3_ ΕΞΕΛΗΓΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ GIRBOTOL	25
I. 4. 4_ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΒΑΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ GIRBOTOL.....	26
I. 4. 5_ ΣΧΕΔΙΑΣΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ GIRBOTOL	29
I. 5_ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	34

Κεφάλαιο ΙΙ.

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ $H_2S - CO_2 - H_2O - MEA$	36
II. 1_ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	37
II. 1. 1_ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ.....	38
II. 1. 2_ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΟΜΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ	42
II. 1. 3_ ΜΟΝΤΕΛΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ.....	44
II. 1. 4_ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	51
II. 2_ ΠΑΡΟΥΣΑ ΣΥΝΔΡΟΜΗ	53
II. 2. 1_ ΒΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΙΜΩΝ.....	53

II. 2. 2_ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΚΑΜΠΥΛΗΣ. ΤΑ ΠΑΚΕΤΑ REGRESS ΚΑΙ REGE	53
II. 2. 3_ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ ΤΩΝ H ₂ S ΚΑΙ CO ₂	54
II. 2. 4_ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ	63
II. 2. 5_ ΤΟ ΠΑΚΕΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ PRESS – 2002.....	69
II. 2. 6_ Η ΒΑΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ DAPRE	72
II. 2. 7_ ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΝΕΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ.....	73
II. 3_ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	154

Κεφάλαιο III.

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΩΝ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΚΑΘΑ- ΡΙΣΜΟΥ ΑΕΡΙΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΑΜΙΝΩΝ (ΜΕΑ).....	157
III. 1_ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	159
III. 2_ ΠΑΡΟΥΣΑ ΣΥΝΔΡΟΜΗ	164
III. 2. 1_ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΣΤΗΛΗΣ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ	165
III. 2. 2_ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΣΤΗΛΗΣ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ.....	168
III. 2. 3_ ΤΟ ΠΑΚΕΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ DESORB.....	181
III. 2. 4_ ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΝΕΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	182
III. 2. 5_ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΣΥΓΚΛΙΣΗΣ.....	185
III. 2. 6_ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΠΑΚΕΤΟΥ DESORB ΣΤΗΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ	195
III. 3_ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	208

Κεφάλαιο IV.

ΑΡΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΑΕΡΙΩΝ ΜΕ ΑΜΙΝΕΣ... 211	211
IV. 1_ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	213
IV. 1. 1_ ΣΤΑΔΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΕΠΙΛΥΣΗΣ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΑΡΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ	213
IV. 1. 2_ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΡΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ	215
IV. 2_ ΠΑΡΟΥΣΑ ΣΥΝΔΡΟΜΗ	219
IV. 2. 1_ ΔΙΑΣΤΑΣΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ.....	220
IV. 2. 2_ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΟΣΤΟΥΣ ΕΠΕΝΔΥΣΗΣ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	223
IV. 2. 3_ ΤΟ ΠΑΚΕΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ OPTIM	226
IV. 2. 4_ ΑΡΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΑΕΡΙΩΝ ΜΕ ΜΕΑ	228
IV. 3_ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	238

Κεφάλαιο V.

<u>PIGASOS - ΕΝΑ ΓΕΝΙΚΟ ΠΑΚΕΤΟ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΑΙ ΑΡΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΑΕΡΙΩΝ ΑΠΟ H₂S ΚΑΙ CO₂</u>	241
<u>V. 1</u> <u>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>	243
<u>V. 2</u> <u>ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ</u>	243
<u>V. 3</u> <u>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>	243
<u>V. 4</u> <u>ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ</u>	244
<u>V. 5</u> <u>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>	246
<u>V. 6</u> <u>ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ</u>	247

Κεφάλαιο VI.

<u>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ</u>	249
<u>VI. 1</u> <u>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>	251
<u>VI. 2</u> <u>ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ</u>	252

Συμβολισμοί.....253

Βιβλιογραφία.....255

Παράρτημα.....263

Σελίδα Κενή.

Κεφάλαιο Ι.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

Σελίδα Κενή.

I.1 ΟΞΙΝΑ ΑΕΡΙΑ - ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ - ΣΥΣΤΑΣΗ

Αέρια όπως το φυσικό αέριο, το αέριο των διυλιστηρίων, το αέριο πόλης, τα απαέρια διαφόρων βιομηχανικών διεργασιών κλπ, χρησιμοποιούνται σαν καύσιμα (για βιομηχανική ή οικιακή χρήση και οδικές μεταφορές) ή σαν πρώτη ύλη σε διάφορες χημικές και μεταλλουργικές διεργασίες.

Τα αέρια αυτά, εκτός των γνωστών υδρογονανθράκων, μπορεί να περιέχουν ανάλογα με την προέλευση τους) μεταβλητές ποσότητες άλλων αερίων συστατικών όπως H_2 , N_2 , CO , O_2 , He , Ar , NH_3 , HCN και H_2O . Επίσης, μπορεί να περιέχουν (στην πηγή προέλευσής τους) όξινα συστατικά όπως σημαντικές ποσότητες H_2S και CO_2 καθώς και πολύ μικρές ποσότητες CS_2 , COS , $HSCN$, C_4H_4S και μερκαπτάνες ($C_NH_{2N\pm 1}-SH$). Οι περιεκτικότητες των H_2S ή CO_2 μπορεί να μεταβάλλονται ανάλογα με τον τύπο και την προέλευση των αερίων. Για παράδειγμα, στα αέρια που τροφοδοτούν τις εγκαταστάσεις καθαρισμού αερίων στον δυτικό Καναδά, η αναλογία H_2S/CO_2 μεταβάλλεται από 1/70 έως 20/1, [1].

Το H_2S εμφανίζεται σπανιότερα στα κοιτάσματα φυσικού ή πετρελαϊκού αερίου και σε περιεκτικότητες μικρότερες του 10% κ.ο. (το πετρελαϊκό αέριο συνυπάρχει διαλελυμένο ή μη στο πετρέλαιο ορισμένων πετρελαϊκών κοιτασμάτων - associated gases). Τα μόνα γνωστά κοιτάσματα στον κόσμο με αυξημένη περιεκτικότητα H_2S στο αέριο είναι των περιοχών Waterton του Καναδά με ποσοστό 15% κ.ο. H_2S , Lacq της Γαλλίας με ποσοστό 10-16% κ.ο. H_2S [2], [38], και το πετρελαϊκό κοιτάσμα του ΠΡΙΝΟΥ στη χώρα μας με την πρωτοφανή περιεκτικότητα H_2S στο αέριο 55% κ.ο. Στο αέριο των διυλιστηρίων (και άλλων βιομηχανικών μονάδων) το H_2S μπορεί να κυμαίνεται από 0 έως και 30% κ.ο. ανάλογα με τον τύπο του επεξεργαζόμενου αργού (περιεκτικότητα σε S, κλπ) και των πρώτων υλών των άλλων μονάδων ή το σχήμα των διυλιστηρίων και των μονάδων (μέθοδοι επεξεργασίας, κλπ).

Αντίθετα από το H_2S το CO_2 υπάρχει σχεδόν πάντα στο φυσικό αέριο ή το αέριο των πετρελαϊκών κοιτασμάτων από ίχνη έως και σε ποσοστό πάνω από 97% κ.ο., [2]. Στα αέρια των διυλιστηρίων η παρουσία του CO_2 εξαρτάται από το σχήμα του διυλιστηρίου. Στα όξινα αέρια μονάδων συνεχούς καταλυτικής πυρόλυσης (FCC) το CO_2 αποτελεί συνήθως το 0,5 έως 2% κ.ο. των αερίων, ενώ στα απλά διυλιστήρια (Hydroskimming Refineries) το CO_2 δεν αποτελεί συστατικό των αερίων προϊόντων. Ειδικά, στα αέρια της μονάδας παραγωγής αερίου πόλης από σχάση νάφθας των Ελληνικών Διυλιστηρίων Ασπροπύργου (ΕΛ.Δ.Α) και πριν το στάδιο έκπλυσης του παραγόμενου αερίου, η περιεκτικότητα σε CO_2 είναι 21% κ.ο., [3].

Πίνακας 1.

Σύσταση αερίων διαφόρων χαρακτηριστικών κοιτασμάτων υδρογονανθράκων στον κόσμο [2], [5], [38]

Περιοχή	Κράτος	Χημική σύσταση αερίων, % κ.ο.												Βάθος Γεώτρησης (m)	
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ ⁺	CO ₂	CO	H ₂ S	N ₂	H ₂	O ₂	He	Ar		
Concord-Καλιφόρνια	ΗΠΑ	97.8	0.1							2.1					736
Meduejje	ΕΣΣΔ	98.5	0.05			0.35				1.1					
Sarmasel-Τρανσυλβανία	ΡΟΥΜΑΝΙΑ	99.9	0.04	0.02		0.02				0.02				0.0004	220
Copsa Mica-Τρανσυλβανία	ΡΟΥΜΑΝΙΑ	99.5	0.1	0.95						0.35			0.001	0.003	1000
Glenrock-Wyoming	ΗΠΑ	9	33.7	35.1	19.6	0.5									2152
Glenrock-Wyoming	ΗΠΑ	2.8	17.7	38.8	36.6	0.1									2070
Keressegopate	ΟΥΓΓΑΡΙΑ	45				50				4	1				
New Mexico	ΗΠΑ					92.1				7.1	0.1		0.6		433
Strei-Τρανσυλβανία	ΡΟΥΜΑΝΙΑ	0.7				99				0.1	0.1				
Ciuresti	ΡΟΥΜΑΝΙΑ	21.9	19.4	31.5	18.6		7.6			1	0.005		0.01	0.005	
Lacq	ΓΑΛΛΙΑ	69.3	3	0.9	1.2	9.6		15.8	0.2						
Groningen	ΟΛΛΑΝΔΙΑ	81.7			3.2	0.9		0.2	14						
Bulduceni	ΡΟΥΜΑΝΙΑ	75.8	3.5	3.1	4	4.2		9.4							4800
Πρίνος	ΕΛΛΑΔΑ	14.9	6.1	9.1	10.2	5.2		54.4	0.1						2700
North Anton-Texas	ΗΠΑ	ίχνη				ίχνη				98.6	1		0.3		170
Song Canyon-Utah	ΗΠΑ	2.6	0.8	0.3	0.5	0.4				93.9	0.2		1.3		2600
Tisovita-Καρπάθια	ΡΟΥΜΑΝΙΑ	69.1	0.8			1.3					28.7				810
Los Aminas-Colorado	ΗΠΑ					15.5				75.3	0.9		8.3		338
Naterton	ΚΑΝΑΔΑΣ	73	4	3		4		15	1						
Praid-Τρανσυλβανία	ΡΟΥΜΑΝΙΑ	39.4	0.1	0.02	0.23	0.35				57.1		2.2	0.5	0.1	2576
Rarcesti-Τρανσυλβανία	ΡΟΥΜΑΝΙΑ	73	0.1	0.04	0.05	4.3				20.2		2.1	0.21		360
Νότιος Καβάλα	ΕΛΛΑΔΑ	83	7.7	4.7	3.7	0.4				0.5					2400

Ακόμη, το CO₂ υπάρχει σε μεταβλητές ποσότητες σε αέρια προερχόμενα από παραγωγή H₂, NH₃, CH₃OH, οξυαλκολών καθώς και σε αέρια προερχόμενα από καύση σε φούρνους, θερμοηλεκτρικούς σταθμούς, ασβεστοκάμινους ή αέρια από ζυμώσεις και βιοαέρια. Μια τυπική σύσταση βιοαερίων είναι 55-70% CH₄, 43-28% CO₂ καθώς και μικρότερες ποσότητες H₂S, N₂, CO, O₂ κλπ.

Στα καυσαέρια η περιεκτικότητα του CO₂ κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 6 και 17% κ.ο. εξαρτώμενο από τον τύπο του καυσίμου και την περίσσεια του αέρα κατά την καύση [4], [5].

Σε ειδικές περιπτώσεις και ανάλογα με την προέλευση των αερίων (από βιομηχανικές κυρίως πηγές) μπορεί να περιέχονται και μικρές ποσότητες άλλων όξινων συστατικών όπως CS₂, (διθειάνθρακας), COS (θειούχο καρβονύλιο), C₄H₄S (θειοφένιο), HSCN (υδροθειούχο κυάνιο) και μερκαπτάνες (R-SH).

Στον Πίνακα 1 δίνονται ενδεικτικά οι συστάσεις (προ επεξεργασίας) των αερίων από διάφορα χαρακτηριστικά κοιτάσματα, ενώ στον Πίνακα 2 φαίνονται οι συστάσεις των αερίων των ελληνικών κοιτασμάτων. Στον Πίνακα 3 φαίνονται οι συστάσεις των αερίων που τροφοδοτούν τις μονάδες καθαρισμού αερίων των Ελληνικών Διυλιστηρίων Ασπροπύργου ενώ στον Πίνακα 4 δίνονται ενδεικτικά τυπικές και χαρακτηριστικές συστάσεις αερίων προερχόμενων από άλλες βιομηχανικές πηγές. Τυπικές συστάσεις εμπορεύσιμων αερίων (μετά από καθαρισμό, συμπύκνωση βαρέων συστατικών, κλπ) περιέχονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 2.

Σύσταση Αερίων των Ελληνικών Κοιτασμάτων Υδρογονανθράκων [5]

Συστατικά	ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΕΡΙΩΝ (% κ.ο.)				
	ΚΟΙΤΑΣΜΑ				
	ΠΡΙΝΟΣ	ΚΑΒΑΛΑ	ΕΠΑΝΩΜΗ 1	ΕΠΑΝΩΜΗ 2	ΕΠΑΝΩΜΗ 3
H ₂ S	54.4				
CO ₂	5.2	0.4	21.3	95	29.2
H ₂					
N ₂	0.1	0.5	8.5	4	4.2
CO					
O ₂					0.1
He,Ar					
CH ₄	14.9	83	67	1	43.6
C ₂ -C ₄	21	15.1	2.8		16.3
C ₅ ⁺	4.4	1	0.4		6.6

Πίνακας 3.

Αντιπροσωπευτικές συστάσεις αερίων Δυλιστηρίων (πριν τον καθαρισμό από H₂S, CO₂, COS κλπ) [3], [8], [9], [14]

Συστατικά	Οξίνα αέρια από μονάδες (% κ.ο.)							
	Αποθείωση Νάφθας	Αποθείωσης Αεριολαίου	Αποθείωσης Νάφθας	Προχωρημένης Αποθείωσης Βαρέως Αεριολαίου	Συνεχούς Καταλυτικής πυρόλυσης	Ιξωδόλυσης	Υδρογονοδιάσπ	Παραγωγής Αερίου Πόλης
	U-2200 - ΕΛΔΑ	U-2400 - ΕΛΔΑ	U-3200 - ΕΛΔΑ	U-3400 - ΕΛΔΑ	U-4100 - ΕΛΔΑ	U-3900 - ΕΛΔΑ	U-4000 - ΕΛΔΑ	U-2900 - ΕΛΔΑ
H ₂	26.4	63	87.2	67.3	4.6	2.2	70.5	13.9
N ₂					6.7			
CO					0.5			0.8
C ₁	25.1	12.9	6	21.9	7.5	32.4	14.2	64.6
C ₂ ⁼					9.2	1.6		
C ₂	25.1	5.5	2.9	6.3	7.1	15.9	6.1	
CO ₂					1.1			20.7
H ₂ S	1.9	12.7	0.5	1.9	1.5	16.5	4	
C ₃ ⁼					13.1	4.7		
C ₃	12	2.7	1.4	1.7	3.5	12.9	3.2	
NH ₃								
i-C ₄	2.5	0.7	0.5	0.3	5.2	2.4	0.7	
n-C ₄	4.5	1.3	0.6	0.2	1.5	4.7	0.7	
C ₄ ⁼					14.1	4		
C ₅ ⁺	2.5	1.2	1.1	2.1	20.1	2.1	0.9	
H ₂ O			0.2	0.3	4	0.6		
COS (ppm κ.ο.)					170	100		
Μερκαπ. (ppm κ.ο.)					20	50		
Σύνολο	100	100	100	100	100	100	100	100
MB	24	12.5	5.9	8.6	44.5	32.7	9.6	19.1

Πίνακας 4.

Τυπικές και χαρακτηριστικές συστάσεις αερίων προερχόμενων από διάφορες βιομηχανικές πηγές [66], [37], [78], [38], [34]

Συστατικά	Οξίνα αέρια από μονάδες (% κ.ο.)			
	παραγωγής κώκ (Seabord-ΗΠΑ)	εξαερίωσης στερεών καυσίμων	επεξεργασίας αερίων των πετρελαϊκών κοιτασμάτων Βεργί-Σ. Αραβία	εξαερίωσης άνθρακα με τη μέθοδο GARRETT
H ₂ S	2	0.6	8,0	5.4
CO ₂		9.4		10.6
CH ₄	29.4	4		42.3
C ₂ ⁺	3.4			9.6
O ₂	0.2			
CO	7	20		4.9
H ₂	54.8	15		25
N ₂	3.2	51		2.2
NH ₃		85 (ppm)		
COS		600 (ppm)	54 (ppm)	
CH ₃ SH			85 (ppm)	
C ₂ H ₆ SH			30 (ppm)	
i-C ₃ H ₇ SH			13 (ppm)	
n-C ₃ H ₇ SH			4 (ppm)	
C ₄ H ₉ SH			3 (ppm)	
C ₆ H ₁₃ SH			3 (ppm)	

Πίνακας 5.

Τυπική σύσταση αερίων καυσίμων του εμπορίου[15], [2], [3], [17]

Συστατικά	% κ.ο.							
	ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ					ΑΕΡΙΟ ΠΟΛΗΣ	ΑΕΡΙΟ ΔΙΥΛΩΣΤΗΡΙΟΥ	
	Κοίτασμα Πρίνου και Ν. Καβάλας	Υγροποιημένο Αλγερινό	Σοβιετικό	Ρουμανικό πλούσιο σε CH ₄	Ρουμανικό πλούσιο σε H ₂	ΕΛΔΑ	MB = 19	MB = 8,8
H ₂					28.8	15.4	25.4	80.6
C ₁	68.4	92	98	99.9	69.1	71.2	26.8	4.1
C ₂	14.9	6.2	0.7		0.8	1.7	32.1	6.8
C ₃	12.1	0.7	0.2				2.9	4.5
C ₄	3.4	0.1	0.1			5	0.3	2.3
C ₅ ⁺	0.8		0.1				0.5	1.5
CO						0.9	0.6	
CO ₂			0.1		1.3	5.8		
H ₂ S		1 ppm	ίχνη				17 ppm	
N ₂	0.4	1	0.8	0.1			9.2	
H ₂ O							9.2	0.2

I.2 ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΟΞΙΝΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Η σπουδαιότητα της σύγχρονης ή εκλεκτικής απομάκρυνσης των όξινων συστατικών (H_2S , CO_2 , COS , CS_2 κλπ) από τα φυσικά και βιομηχανικά αέρια αποδεικνύεται από το πλήθος των τεχνολογικών λύσεων που αναπτύχθηκαν και εφαρμόστηκαν μέχρι σήμερα (πάνω από 70 τεχνολογίες μέχρι σήμερα, πάνω από 200 βιβλιογραφικές αναφορές τα τελευταία 5 χρόνια).

Η απομάκρυνση των όξινων συστατικών από το φυσικό αέριο, τα βιομηχανικά αέρια (διυλιστηρίων και άλλα), καθώς επίσης και από τα καυσαέρια, επιβάλλεται για λόγους περιβαλλοντικούς, τεχνολογικούς αλλά και οικονομικούς. Η συνεχώς αυξανόμενη ευαισθησία των αρχών για τον περιορισμό των εκπομπών ενώσεων του S στην ατμόσφαιρα (τα H_2S , SO_x , CS_2 , CSO , κλπ είναι τοξικές ουσίες), το ολοένα εντεινόμενο φαινόμενο του θερμοκηπίου (λόγω των εκπομπών CO_2 κατά την παραγωγή ενέργειας από συμβατικές πηγές), η δηλητηρίαση των καταλυτών (H_2S , CO_2) είναι προβλήματα που υποχρεώνουν σε καθαρισμό των αερίων. Επί πλέον η σύγχρονη ανάκτηση των όξινων αερίων για την παραγωγή S, H_2SO_4 , CO_2 κλπ, καθώς επίσης η ενδεχόμενη επανατροφοδότηση ανακτόμενου CO_2 από αέρια κοιτάσματος στο ίδιο το κοιτάσμα (αύξηση του συντελεστή δευτερογενούς ανάκτησης του κοιτάσματος), καθιστά τον καθαρισμό των αερίων οικονομικά αποδοτικό.

Αν και το CO_2 δεν είναι τοξικό προκαλεί σοβαρά οικολογικά προβλήματα ("φαινόμενο θερμοκηπίου"), προβλήματα διάβρωσης των τεχνολογικών εγκαταστάσεων με άμεση επίδραση στο περιβάλλον (από την διαρροή τοξικών ουσιών που συνήθως συνυπάρχουν με το CO_2), ή οδηγεί σε ανεπιθύμητα παραπροϊόντα αντιδράσεων (υψηλή περιεκτικότητα των τοξικών COS και CS_2 στα απαέρια των εγκαταστάσεων ανάκτησης S από H_2S με τη μέθοδο Clauss).

Αξίζει να σημειωθεί ότι την τελευταία δεκαετία το Συμβούλιο των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων θέσπισε ειδικό πρόγραμμα έρευνας και τεχνολογικής ανάπτυξης για τη μείωση των εκπομπών όλων των προαναφερθέντων ρύπων, κατά την παραγωγή ενέργειας από συμβατικές πηγές, με έμφαση στο CO_2 .

Μερικές προδιαγραφές και περιορισμοί στην περιεκτικότητα σε όξινα συστατικά των αερίων είναι:

- $< 0,0177 \text{ g } H_2S/Nm^3$ (12 ppmv) στο αέριο οικιακής χρήσης και
- $< 0,15 - 0,7 \text{ g } H_2S/Nm^3$ για τις άλλες ενώσεις του S [25], [108]
- $< 1 \text{ g } H_2S/Nm^3$ (660 ppmv) αέριο μεταλλουργικών διεργασιών [68]
- 0 H_2S στη χρήση CO_2 στη βιομηχανία τροφίμων (αναψυκτικά, κλπ)
- $< 1 \text{ ppm } H_2S$ σε διάφορες χημικές διεργασίες.
- $\text{max } 230 \text{ mg } H_2S/Nm^3$ (150 ppmv) στο αέριο καύσιμο των διυλιστηρίων
- σύμφωνα με τα USEPA standards [28].
- $\text{max } 10 \text{ mg } H_2S/Nm^3$ (7 ppmv) στις εκπομπές διυλιστηρίων σύμφωνα με τις Ελληνικές προδιαγραφές και μάλιστα για ποσότητα μεγαλύτερη από 2

τ H_2S την ημέρα επιβάλλεται η ύπαρξη εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων και ανάκτησης S, [27].

- 10-20 ppmv H_2S στην ατμόσφαιρα είναι το όριο εργασίας [32]
- 500 ppmv H_2S στην ατμόσφαιρα αποτελεί θανατηφόρα συγκέντρωση, Πίνακας 6, [32]
- 500 $\mu g CS_2/Nm^3$ (150 ppmv), όριο ποιότητας ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος
- σύμφωνα με την Ολλανδική νομοθεσία [31]
- 85-200 $\mu g SO_2 /Nm^3$ (30-70 ppmv) στην ατμόσφαιρα αποτελεί όριο επιφυλακής
- σύμφωνα με τις Ελληνικές προδιαγραφές και επιβάλλει τον καθαρισμό των όξινων
- αερίων (από το H_2S) που οδηγούνται σε καύση, [26] (αντίστοιχο όριο ποιότητας
- ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος ΕΕ: 180 $\mu g SO_2 /Nm^3$ [29], και Παγκόσμιας
- Οργάνωσης Υγείας - ΠΟΥ: 150 $\mu g SO_2 /Nm^3$ [30]
- 5-10 ppmv max CO_2 στην παρασκευή NH_3 λόγω δηλητηρίασης του καταλύτη
- σύνθεσης [68] ή 50 ppmv CO_2 στην παραγωγή μεθανόλης και H_2 [108]

Ειδικά για την Ελλάδα η απομάκρυνση των όξινων συστατικών από τα αέρια αποκτά ιδιαίτερη σημασία λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας, των αερίων από διάφορες πηγές, σε όξινα συστατικά.

- Το παραγόμενο αέριο από το πετρελαϊκό κοιτάσμα του Πρίνου (associated gas field) έχει την μοναδική στον κόσμο περιεκτικότητα σε H_2S (55% κ.ο. H_2S - η αμέσως μικρότερη περιεκτικότητα σε H_2S είναι αυτή των κοιτασμάτων στο Lacq της Γαλλίας με 16% κ.ο. H_2S).
- Το φυσικό αέριο της Νοτίου καβάλας περιέχει 1% κ.ο. CO_2 , ενώ τα τρία κοιτάσματα φυσικού αερίου που έχουν πρόσφατα ανακαλυφθεί στην Επτανομή (1988-1990) περιέχουν από 20 έως 95% κ.ο. CO_2 .
- Τα αέρια από παραγωγικές μονάδες διυλιστηρίων και άλλων βιομηχανικών (παραγωγής H_2 , NH_3 , αερίου πόλης κλπ) περιέχουν επίσης κατά περίπτωση μέχρι και 30% κ.ο. H_2S και 50% κ.ο. CO_2 .
- Τα καυσαέρια περιέχουν από 6 έως 17% κ.ο. CO_2 [4], [5].

Όπως φαίνεται στη χώρα μας εκτός των αερίων των διυλιστηρίων και του αερίου πόλης μεγάλη σημασία (ως προς την περιεκτικότητα σε όξινα συστατικά) έχει και το φυσικό αέριο, που έγινε ευρύτερα γνωστό μετά την ανακάλυψη το 1974 του πετρελαϊκού κοιτάσματος του ΠΡΙΝΟΥ της Θάσου και αργότερα του κοιτάσματος αερίου ΝΟΤΙΟΣ ΚΑΒΑΛΑ. Ενώ η περιεκτικότητα σε H_2S του αερίου στο πετρελαϊκό κοιτάσμα ΠΡΙΝΟΣ φθάνει στην πρωτοφανή τιμή του 55% κ.ο. στο κοιτάσμα φυσικού αερίου ΝΟΤΙΟΣ ΚΑΒΑΛΑ η περιεκτικότητα σε H_2S είναι 0%. Οι οριακές όσο και αντιδιαμετρικές αυτές τιμές περιεκτικότητας σε H_2S στα δύο γειτονικά κοιτάσματα της

Θάσου (η μεταξύ τους απόσταση είναι 12 km), καθώς επίσης και σε CO₂ των τριών κοιτασμάτων της Επανομής, αποτελούν σημαντικές πληροφορίες όχι λόγω της απολήψιμης αποθεματικής αξίας των κοιτασμάτων αλλά για ενδεχόμενη ανακάλυψη και αξιοποίηση νέων κοιτασμάτων φυσικού αερίου στην Ελλάδα. Αυτό, πολύ περισσότερο, εφόσον υπάρχει η προοπτική για τη σύνδεση με το δίκτυο του εθνικού συστήματος μεταφοράς και διάθεσης φυσικού αερίου της Δ.ΕΠ.Α.

Πίνακας 6.

Τοξικότητα Υδροθείου (H₂S) και Διοξειδίου του Θείου (SO₂) [32].

Τοξικότητα Υδροθείου και Διοξειδίου του Θείου					
Αέριο	χημ.Τύπος	Ειδ Βόμος	Όριο Εργασίας	Επικίνδυνο Όριο	Θανατηφόρο Συγκέντρωση
Υδροθείο	H ₂ S	1 18	10 ppm* 20 ppm**	250 ppm/hr	500 ppm
Διοξείδιο του Θείου	SO ₂	2 21	5 ppm		1000 ppm

* 1972 ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) *

** 1966 ANSI (American National Standards Institute)

Πηγή: API RP 49

Φυσιολογική Επίδραση του Υδροθείου στον Άνθρωπο		
Συγκέντρωση		Επίδραση
% όγκο	ppm	
0.001	10	Χαρκιτηριστική, δυσάρεστη οσμή.
0.002	20	Ακίνδυνο για β ώρες εργασία.
0.01	100	Αχρηστεύει την οσμή σε 3-15 λεπτά. Μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό στα μάτια και τον λάρυγγα.
0.02	200	Αχρηστεύει αμέσως την οσμή. Ερεθίζει τα μάτια και το αναπνευστικό σύστημα.
0.05	500	Η οσμή σταματά σε λίγα λεπτά. Χρειάζεται αμέσως τεχνητή αναπνοή.
0.07	700	Λιποθυμία. Θάνατος σε λίγα λεπτά αν δεν ληφθούν αμέσως μέτρα.
0.1	1000	Άμεση λιποθυμία. Θάνατος σε λίγα λεπτά.

Πηγή: API RP 49

I.3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Οι διεργασίες απομάκρυνσης του H_2S του CO_2 καθώς και των άλλων όξινων συστατικών από τα αέρια είναι ποικίλες και πολυάριθμες. Στη βιβλιογραφία προτάθηκαν κατά καιρούς διάφοροι τρόποι κατάταξης των διεργασιών καθαρισμού αερίων. Ο Stratula [109], [68] διακρίνει δύο γενικές κατηγορίες διεργασιών, α) τις υγρές διεργασίες με ή χωρίς χημική αντίδραση και β) τις στεγνές διεργασίες. Οι Kohl και Riesenfeld [69] κατατάσσουν τις διεργασίες καθαρισμού σε τρεις κατηγορίες, α) με απορρόφηση σε υγρό, β) με προσρόφηση σε στερεό και γ) με χημική μετατροπή. Ο Snervangers [108] χωρίζει τις διεργασίες καθαρισμού των αερίων σε τέσσερις επιμέρους κατηγορίες, α) τις χημικές διεργασίες, β) τις φυσικές διεργασίες, γ) τις διεργασίες με απ'ευθείας μετατροπή και δ) τις διεργασίες στεγνής κλίνης.

Λόγω της εμφάνισης και εφαρμογής στην πράξη πολλών νέων τεχνολογιών καθαρισμού αερίων οι παραπάνω τρόποι κατάταξης των διεργασιών καθαρισμού δεν ανταποκρίνονται πλέον στις ανάγκες μιας σύγχρονης ταξινόμησης. Για τους σκοπούς μιας συστηματικής μελέτης και συγκριτικής αξιολόγησης των τεχνολογιών καθαρισμού αερίων (δυνατότητες, πλεονεκτήματα, μειονεκτήματα, περιοχές εφαρμογής, περιβαλλοντικά προβλήματα, οικονομικότητα, κλπ) απαιτείται συστηματική ταξινόμηση των διεργασιών καθαρισμού αερίων ως προς της θεωρητική τους βάση.

Στην παρούσα εργασία προτείνεται μια νέα συστηματική ταξινόμηση των τεχνολογιών καθαρισμού αερίων (από H_2S , CO_2 και τα άλλα όξινα συστατικά) στις εξής κατηγορίες:

- διεργασίες απορρόφησης με χημική αντίδραση
- διεργασίες με φυσική απορρόφηση
- διεργασίες υγρής φάσης με απ'ευθείας μετατροπή σε S
- διεργασίες στεγνής κλίνης με απ'ευθείας μετατροπή σε S
- διεργασίες με κατακράτηση και διάθεση
- άλλες φυσικές διεργασίες
- σύνθετες διεργασίες

Οι κυριότερες διεργασίες ανά κατηγορία είναι οι εξής :

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

- **GIRBOTOL** με υδατικό διάλυμα αμινών [68], [69]
- **ECONAMINE** με υδατικό διάλυμα διγλυκολαμίνης (DGA) [78], [142]
- **SNPA - DEA** με υδατικό διάλυμα διαιθανολαμίνης (DEA) [55]
- **ADIP** με υδατικό διάλυμα διισοπροπανολαμίνης (DIPA) ή μεθυλδισαιθανολαμίνης (MDEA) [100]
- **SNEA (P) - MDEA**, εκλεκτική απορρόφηση με υδατικό διάλυμα μεθυλδισαιθανολαμίνης (MDEA) [103]
- **ACTIVATED MDEA** με υδατικό διάλυμα μεθυλδισαιθανολαμίνης και προσθέτων και εγκατάσταση με πλάγια ρεύματα (split flow) [138], [143]
- **Διεργασία HS** με υδατικό διάλυμα MDEA και πολλαπλή τροφοδοσία διαλύματος στη στήλη απορρόφησης [93]
- **SELECTAMINE DD** με υδατικό διάλυμα αμινών και σύστημα τεσσάρων στηλών [120]
- **GAS/SPEC FT** με ειδικής σύνθεσης διάλυμα αλκανολαμινών [134]
- **AMINE GUARD FS/FT** με ειδικό διάλυμα αμινών και βελτιωτικών για ελάττωση της διάβρωσης των εγκαταστάσεων [101], [139]
- **HOT POTASIUUM CARBONATE** με θερμό διάλυμα ανθρακικού καλίου [68], [69], [144], [53]
- **BENFIELD** με θερμό διάλυμα ανθρακικού καλίου και πρόσθετα Benfield [130,70]
- **CATACARB** με διάλυμα ανθρακικού καλίου με πρόσθετα ενεργοποίησης και αντι-διαβρωτικής προστασίας και καταλύτη [70], [55]
- **GIAMMARKO-VETROCOKE** με διάλυμα ανθρακικών αλκαλικών αλάτων (συνήθως καλλίου) ενεργοποιούμενα συνήθως με τριοξειδίο του αρσενικού [55]
- **POTASH VACUUM PROCESS** με διάλυμα ανθρακικού και διτανθρακικού καλίου και αναγέννηση σε χαμηλή πίεση ή κενό [76]
- **SEABOARD** με διάλυμα ανθρακικού νατρίου και αναγέννηση με θερμό αέρα [68]
- **FLEXSORB HP/SE** με διάλυμα ανθρακικού καλίου (θερμό) και/ή ειδικών αμινών (Sterically Hindered Amines) [45], [90]
- Διεργασία με υδατικό διάλυμα καυστικής σόδας [125], [68]
- **DE-SULF** με υδατικό διάλυμα αμμωνίας με ολική, μερική ή καθόλου ανακύκλωση του διαλύματος [69]
- **ALKAZID** με υδατικό διάλυμα τύπου "M" (διάλυμα μεθυλ(ο)αμινοπροπιονικού καλ-λίου και "DIK" (διάλυμα διμεθυλο-αμινο οξικού καλίου) [64]
- Διεργασία με υδατικό διάλυμα φαινολικού νατρίου [69]
- Διεργασία με διάλυμα φωσφορικού καλίου [68]
- **DIAMOX** με υγρό "DIAMOX" [69]
- **THIOLEX / MINEX** με διάλυμα καυστικής σόδας και ειδικού τύπου εγκαταστάσεων [132], [133]

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕ ΦΥΣΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ

- **SELEXOL** με μίγμα ομολόγων του διμεθυλαιθέρα της πολυαιθυλεν(ο)γλυκόλης [89], [97], [37], [146], [79]
- **RECTISOL** με μεθανόλη ή άλλους οργανικούς διαλύτες [56], [147]
- **PURISOL** με N-μεθυλ-1-2-πυρολιδόνη (NMP) [56]
- **ESTASOLVAN** με φωσφορικό τριβουτίλιο (TBP) [68]
- **FLUOR SOLVENT** με ανθρακικό προπυλένιο (PC) [79], [125]
- **SEPASOLV MPE** με μίγμα διαλκυαιθέρων της πολυαιθυλεν(ο)γλυκόλης [147]
- Διεργασία με απορρόφηση του CO₂ σε νερό [68], [70]

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ ΜΕ ΑΠ'ΕΥΘΕΙΑΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΣΕ S

- **STRETFORD** με αλκαλικό υδατικό διάλυμα αλάτων του νατρίου με τα ισομερή 2, 6 και 2,7 του ανθρακινονδισουλφονικού οξέως [71], [98]
- **SULFINT** υδατικό διάλυμα σιδηρούχων συμπλόκων (HEDTA, EDTA ή NTA) [86,116]
- **SULFEROX** με υδατικό διάλυμα συμπλόκων του τρισθενούς σιδήρου [114], [115], [116], [135]
- **GIAMMARCO - VETROCOKE** με διάλυμα αρσενώδους και αρσενικού νατρίου και οξειδωση με αέρα [55], [70], [120]
- **LO-CAT** με υδατικό διάλυμα οργανικών συμπλόκων του σιδήρου [106], [116]
- **PEROX** με υδατικό διάλυμα αμμωνίας και οργανικό καταλύτη οξειδωσης με αέρα [68], [69]
- **TAKAHAX** με άλατα του 1,4-Ναφθοκινόν-2-σουλφονικού οξέως σε αλκαλικό υδατικό διάλυμα [123], [69]
- **FISHER** με υδατικό διάλυμα κυανιούχου σιδήρου και διτανθρακικού καλίου [68],[69]
- Διεργασία με τερτς-βουτυλο ανθρακινόνη [88]
- **THYLOX** με υδατικό διάλυμα αρσενοαλκαλικών αλάτων [68]
- **SULFOLIN** με υδατικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου, βαναδίου και οργανικών αζωτούχων ενώσεων []

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΤΕΓΝΗΣ ΚΛΙΝΗΣ ΜΕ ΑΠ΄ ΕΥΘΕΙΑΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΣΕ S

- **IRON-SPONGE** με οξειδίο του τρισθενούς σιδήρου [68], [69]
- Διεργασία με υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου [68]
- Διεργασία με ενεργό άνθρακα [68]
- **CATASULF** με καταλυτική οξείδωση του H₂S [69]
- **KATASULF** με καταλυτική οξείδωση του H₂S και απορρόφηση στη συνέχεια από διάλυμα αμμωνίας [68], [69]

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕ ΚΑΤΑΚΡΑΤΗΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΘΕΣΗ

- **CHEMSWEET** με αιώρημα οξειδίων του ψευδαργύρου σε υδατικό διάλυμα οξικού ψευδαργύρου [83]
- Διεργασία με αμμωνιακό διάλυμα χλωριούχου ψευδαργύρου [121]
- **SULFA TREAT** με μίγμα οξειδίων του σιδήρου σε στεγνή κλίνη [118], [132]
- **SOFNOLIME RG** με συνεργετική δράση μίγματος αλκαλικών υδροξειδίων (NaOH, CaOH) [132]

ΆΛΛΕΣ ΦΥΣΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

- Απόσταξη σε υψηλή πίεση [104], [119]
- **RYAN/HOLMES** με εκχυλικτική απόσταξη [127], [113], [181]
- **DELSEP** με ημιδιαπερατές μεμβράνες ακετοσελλουλόζης [149]
- **PRISM** με μεμβράνες τύπου κοίλων ινών [94], [150], [171], [172], [173]
- Μεμβράνες περιελιγμένες ελικοειδώς [95], [175], [176]
- **PSA Polybed** με επιλεκτική προσρόφηση και εκρόφηση [126]
- **SELEXORB** με εκλεκτική προσρόφηση σε κλίνη "SELEXORB COS" [132]
- Προσρόφηση σε μοριακά κόσκινα [68]

ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

- **SULFINOL** με υδατικό διάλυμα αλκανολαμινών (απορρόφηση με χημική αντίδραση) και "SULFOLANE" φυσική απορρόφηση σε διοξείδιο του τετραυδροθειοφένιου) [84]
- **AMISOL** με υδατικό διάλυμα αμινών (χ.α.) και μεθανόλης (φ.α.) [92]
- **OPTISOL** με υδατικό διάλυμα αμινών (χ.α.) και οργανικό διαλύτη (φ.α.) [84]
- **SELEFINING** με μίγμα τριτοταγούς αμίνης (χ.α.) οργανικού διαλύτη και μικρής ποσότητας νερού (φ.α.) [87]
- **FLEXSORB PS** με υδατικό διάλυμα ειδικών αμινών (sterically hindered amines - χ.α.) και οργανικό διαλύτη (φ.α.) [90]
- Διεργασία με νερό (φ.α.) και θερμό διάλυμα ανθρακικού καλίου (χ.α.) [68]
- Διεργασίες με μεμβράνες (φυσικός διαχωρισμός) και αμίνες (απορρόφηση με χημική αντίδραση) [131]
- **MEROX** με εκχύλιση και με διάλυμα καυστικής σόδας και οξειδωση με αέρα και καταλύτη [132]

Από τις παραπάνω διεργασίες καθαρισμού αερίων οι περισσότερο διαδεδομένες είναι οι διεργασίες με χημική αντίδραση ή με φυσική απορρόφηση. Αυτές γενικά πραγματοποιούνται σε εγκαταστάσεις με τμήμα απορρόφησης των όξινων αερίων, τμήμα αναγέννησης του διαλύματος καθώς επίσης και συστήματα ανακυκλοφορίας του διαλύματος (μεταξύ αναγέννησης κα απορρόφησης) και εναλλαγής θερμότητας (εικόνα 1).

Στις διεργασίες απορρόφησης με χημική αντίδραση χρησιμοποιούνται κυρίως υδατικά διαλύματα αμινών ή αλκαλικών αλάτων. Τα όξινα συστατικά των αερίων απορροφούνται με σύγχρονο σχηματισμό συμπλόκων ιόντων σε χαμηλές συνήθως θερμοκρασίες και υψηλές σχετικά πιέσεις. Με την αύξηση της θερμοκρασίας και την ελάττωση της πίεσης στη στήλη αναγέννησης του διαλύματος τα σύμπλοκα διασπώνται, ελευθερώνονται τα όξινα συστατικά και αναγεννάται το διάλυμα.

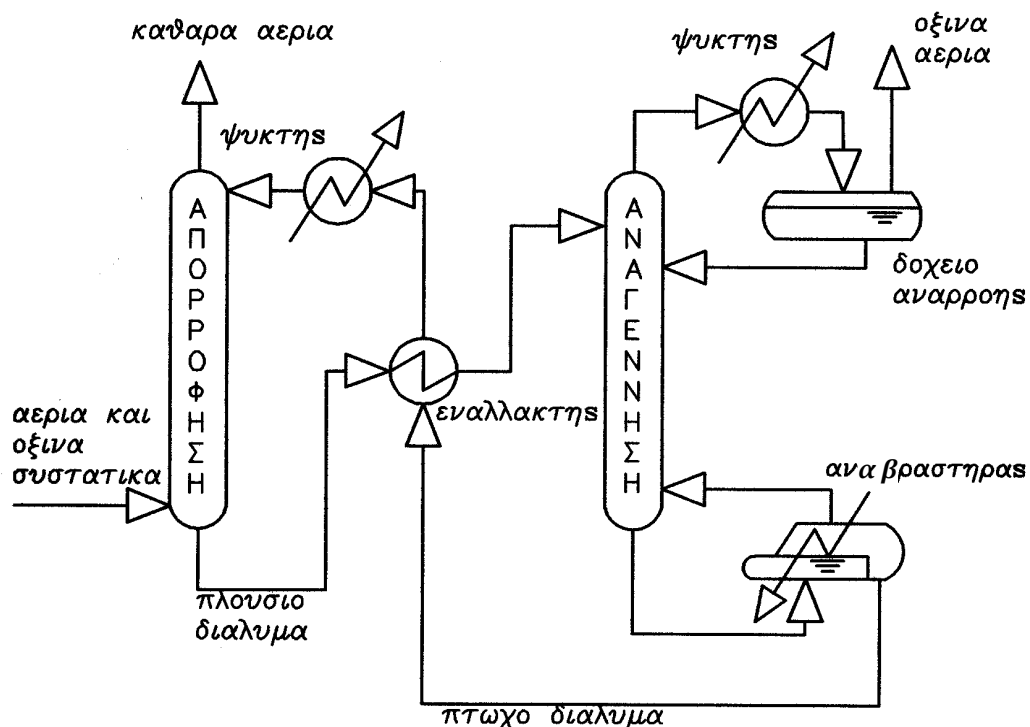
Στην ίδια αρχή λειτουργίας στηρίζονται και οι διεργασίες με φυσική απορρόφηση με μόνη διαφορά ότι τα όξινα συστατικά συγκρατούνται από οργανικούς διαλύτες με φυσική απορρόφηση.

Στις διεργασίες με απέυθείας μετατροπή το H₂S καθώς και τα άλλα όξινα θειούχα συστατικά μετατρέπονται σε στοιχειακό S με χημική αντίδραση και οξειδωση των σχηματιζόμενων συμπλόκων σε υγρή φάση ή σε στεγνή κλίνη.

Στην περίπτωση των διεργασιών με **κατακράτηση και διάθεση** τα όξινα συστατικά αντιδρούν με τα συστατικά του διαλύματος, αιωρήματος ή κλίνης και κατακρατώνται μετατρεπόμενα σε ακίνδυνες - περιβαλλοντικά αποδεκτές ενώσεις. Μετά τον κορεσμό οι κλίνες ή τα διαλύματα θάβονται σε ειδικούς χώρους ή αποτεφρώνονται.

Οι **άλλες φυσικές διεργασίες** καθαρισμού βασίζονται σε φυσικά φαινόμενα διαχωρισμού όπως απόσταξη, εκχυλιστική απόσταξη, διαπερατότητα μεμβρανών, προσρόφηση σε μοριακά κόσκινα, κλπ.

Στις **σύνθετες διεργασίες** ο καθαρισμός των αερίων επιτυγχάνεται με συνδυασμό των ιδιοτήτων των προηγούμενων κατηγοριών (με σκοπό την αύξηση της απόδοσης και την μείωση του κόστους των διεργασιών). Για παράδειγμα στη διεργασία SULFINOL η κατακράτηση των όξινων αερίων γίνεται ταυτόχρονα με φυσική και χημική απορρόφηση οφειλόμενη σε υδατικό διάλυμα μίγματος ακανολαμίνης και "sulfolane".



Εικόνα 1.

Εγκατάσταση καθαρισμού αερίων με τμήμα απορρόφησης των όξινων αερίων και τμήμα αναγέννησης του διαλύματος.

Συνήθης είναι η προσθήκη μίας επιπλέον διεργασίας καθαρισμού σε υπάρχον σχήμα διεργασιών καθαρισμού αερίων για την μείωση των εξόδων λειτουργίας ή για την αντιμετώπιση λειτουργικών προβλημάτων. Συχνά παρατηρείται αλλαγή στο ρόλο των εν λειτουργία εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων. Αρκετές, σχεδιάστηκαν και λειτούργησαν επί μακρόν για την δέσμευση μικρών σχετικά ποσοτήτων ανεπιθύμητων και βλαβερών προσμίξεων, πολλές από αυτές καλούνται ξαφνικά να ανακτήσουν επιλεκτικά, και μέσα από αυξημένες τροφοδοσίες, μεγάλες ποσότητες συστατικών (που αποτελούν πλέον σε πολλές περιπτώσεις το κύριο συστατικό της τροφοδοσίας) και να τα αποδώσουν με συγκεκριμένες προδιαγραφές.

Χαρακτηριστική είναι η συνεχής αύξηση της παροχής των αερίων των πετρελαϊκών κοιτασμάτων (associated gases) με την εφαρμογή της μεθόδου αύξησης της απόδοσης του κοιτάσματος με εισπίεση CO₂, (CO₂ injection). Ενώ ο όγκος του παραγόμενου αερίου υπερδεκαπλασιάζεται κατά τη διάρκεια της εφαρμογής, η περιεκτικότητα σε CO₂ αυξάνεται άμεσα σε 80% κ.ο. περίπου και συνεχίζει να αυξάνεται καθ'όλη τη διάρκεια της εφαρμογής. Επίσης, η σχέση μεταξύ H₂S και CO₂ μεταβάλλεται αντίστοιχα.

I.4 Η ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ GIRBOTOL

Η πλέον γνωστή και περισσότερο διαδεδομένη (βιομηχανικά) διεργασία καθαρισμού των αερίων από τα όξινα συστατικά (H_2S , CO_2 , κλπ) είναι η διεργασία GIRBOTOL.

Η διεργασία βασίζεται στην απορρόφηση με χημική αντίδραση των όξινων συστατικών των αερίων σε υδατικό διάλυμα αμινών. Οι αμίνες αντιδρούν χημικά με τα H_2S και CO_2 καθώς επίσης και με τα COS , CS_2 , RSH (μερκαπτάνες), θειοφένεια κλπ, σχηματίζονται σύμπλοκα σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας ($25-40\text{ }^\circ C$) και υψηλής πίεσης. Το προς καθαρισμό αέριο έρχεται σε επαφή με το πτωχό διάλυμα της αμίνης σε στήλη με δίσκους ή πληρωτικό υλικό (absorber) όπου τα όξινα συστατικά κατακρατώνται από το διάλυμα της αμίνης. Το πλούσιο διάλυμα αναγεννάται στη στήλη εξάντλησης (stripper) όπου σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες ($110 - 120\text{ }^\circ C$) και σε μικρότερες πιέσεις τα σύμπλοκα διασπώνται ελευθερώνοντας τα όξινα συστατικά. Το πτωχό διάλυμα από την στήλη αναγέννησης ψύχεται και ανακυκλώνεται στη στήλη απορρόφησης.

Η τεχνολογία γλύκανσης των αερίων με αμίνες εφαρμόστηκε σε βιομηχανική κλίμακα από την αρχή του 20ου αιώνα. Αν και είναι μία από τις παλαιότερες τεχνολογίες καθαρισμού αερίων, χρησιμοποιείται ευρύτερα (χιλιάδες εγκαταστάσεις σε όλο τον κόσμο) και εξακολουθεί να απασχολεί τους ερευνητές μέχρι και σήμερα. (Περισσότερες από 200 βιβλιογραφικές αναφορές τα τελευταία 5 χρόνια).

Το 95% των εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων στις ΗΠΑ βασίζεται σε αμίνες [202]. Παρόμοια είναι η έκταση εφαρμογής τους στις χώρες της ΕΕ και ακόμη μεγαλύτερη στις χώρες της πρώην Ανατολικής Ευρώπης.

Στη χώρα μας όλες οι μονάδες καθαρισμού των αερίων των τεσσάρων διυλιστηρίων καθώς και η μονάδα καθαρισμού των αερίων των κοιτασμάτων της Ν. Καβά-λας και του Πρίνου βασίζονται στην τεχνολογία των αμινών.

Η πρώτη βιομηχανική εφαρμογή της διεργασίας απορρόφησης με αμίνες έγινε το 1929 από την GIRDLER Corporation και τον R.R. BOTTOMS (GIR-BOT-OL), στον οποίο ανήκει και η πατέντα της διεργασίας (U.S. Patent 1783901, 1930; Re 18958, 1933;).

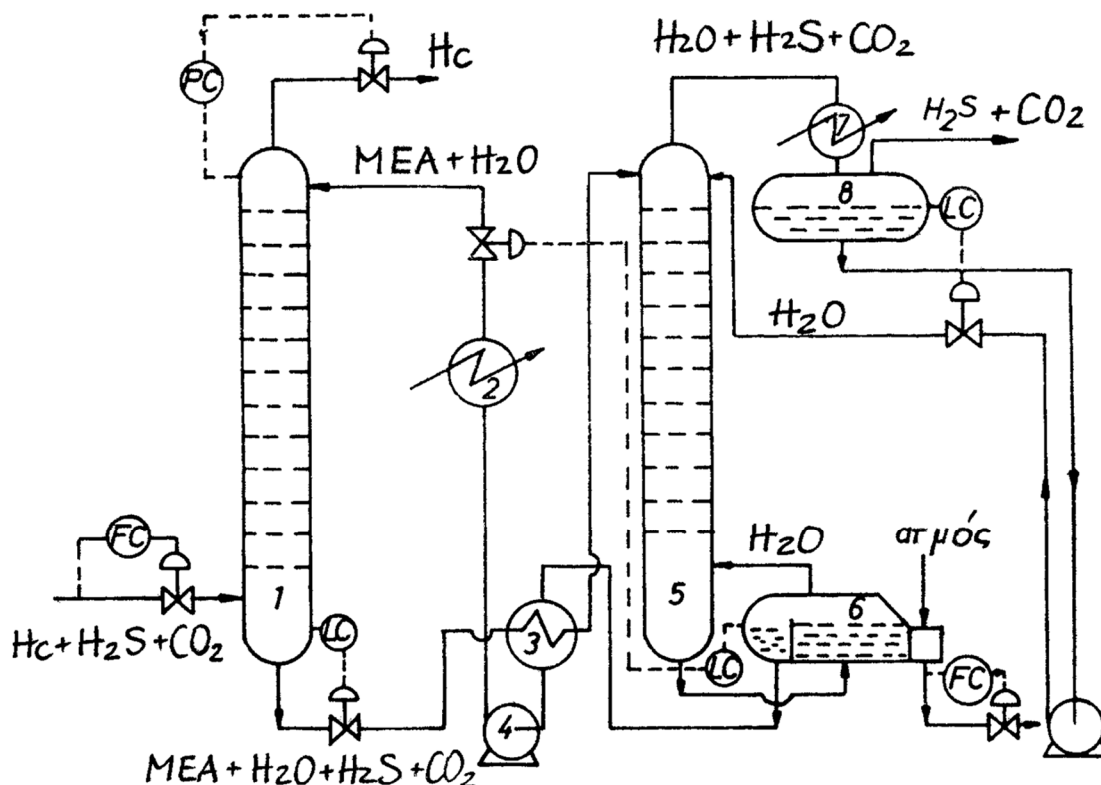
Η πρώτη αμίνη που χρησιμοποιήθηκε σε βιομηχανική κλίμακα, στη διεργασία GIRBOTOL, ήταν η τριαιθανολαμίνη (TEA). Στη συνέχεια συστηματικές μελέτες απέδειξαν ότι η χρήση υδατικού διαλύματος μονοαιθανολαμίνης (MEA), περιεκτικότητας 15-20% κ.β. αποτελεί την περισσότερο ικανοποιητική λύση. Η MEA σε σχέση με τις άλλες αμίνες έχει την μεγαλύτερη δραστικότητα προς όλα τα όξινα συστατικά, την μεγαλύτερη ικανότητα φόρτωσης (ανά μονάδα βάρους) στα συστατικά αυτά, εξαιρετική σταθερότητα, χαμηλότερο κόστος και παρουσιάζει μεγαλύτερη ευκολία στην αναγέννηση. Μόνο η μεγάλη της πτυκτικότητα παρουσιάζει σχετικά προβλήματα απωλειών λόγω εξάτμισης. Εντούτοις, σε ειδικές περιπτώσεις, όπου απαιτείται η εκλεκτική απορρόφηση μεταξύ των όξινων συστατικών των αερίων ή περιέχονται στα αέρια ποσότητες θειούχου καρβονυλίου (COS), χρησιμοποιούνται κατά περίπτωση και οι άλλες αμίνες (MDEA, DIPA, DEA, DGA).

I. 4. 1_ ΚΛΑΣΙΚΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΣΧΗΜΑ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ GIRBOTOL

Το κλασικό τεχνολογικό σχήμα της διεργασίας GIRBOTOL φαίνεται στην εικόνα 2. Το πλούσιο σε όξινα συστατικά αέριο (φυσικό αέριο, αέριο διυλιστηρίων ή άλλο βιομηχανικό αέριο) εισέρχεται στον πυθμένα της στήλης απορρόφησης (1) και ανερχόμενο, εντός της στήλης έρχεται σε επαφή με το υδατικό διάλυμα της αμίνης. Το πτωχό (αναγεννημένο) διάλυμα αμίνης εισέρχεται στην στήλη απορρόφησης κοντά στην κορυφή και ρέει κατ'αντιρροή προς το αέριο. Το καθαρό πλέον (σύμφωνα με τις προδιαγραφές) αέριο εξέρχεται από την κορυφή της στήλης απορρόφησης ενώ το πλούσιο διάλυμα της αμίνης (με τα όξινα συστατικά που έχει κατακρατήσει) εξερχόμενο από την βάση της στήλης, περνάει μέσω του εναλλάκτη (3) όπου εναλλάσσει θερμότητα με το πτωχό διάλυμα (το πλούσιο διάλυμα προθερμαίνεται ενώ το πτωχό ψύχεται) και τροφοδοτείται στη στήλη αναγέννησης - ή εξάντλησης- (5), κοντά στην κορυφή. Στη στήλη αναγέννησης το υδατικό διάλυμα της αμίνης απελευθερώνεται από τα όξινα συστατικά, με εξάντληση με ατμό που δημιουργείται από το ίδιο το διάλυμα της αμίνης στον αναβραστήρα (6), με τη βοήθεια εξωτερικού ατμού. Λόγω μεγάλης διαφοράς των σημείων εξάτμισης μεταξύ νερού και αμίνης ο ατμός που παράγεται στον αναβραστήρα αποτελείται σχεδόν εξ ολοκλήρου από νερό.

Το αναγεννημένο (πτωχό) διάλυμα της αμίνης, εξερχόμενο από τη βάση της στήλης αναγέννησης ή από την υπερχειλίση του αναβραστήρα (τύπου Kettle) και δια μέσου του εναλλάκτη (3), ανακυκλώνεται στην στήλη απορρόφησης με τη βοήθεια της αντλίας (4), αφού πρώτα ψυχθεί στην θερμοκρασία της αντίδρασης στο ψύκτη (2).

Το όξινα αέρια μαζί με το ατμό εξάντλησης εξέρχονται από την κορυφή της στήλης αναγέννησης, ψύχονται στο συμπυκνωτήρα (7) (όπου συμπυκνώνονται οι υδρατμοί και εξέρχονται δια μέσου του δοχείου αναρροής (8), οδηγούμενα προς τις αντίστοιχες εγκαταστάσεις ανάκτησης (π.χ. CLAUS για ανάκτηση θείου, εγκαταστάσεις παρασκευής H₂SO₄ κλπ).



Εικόνα 2.

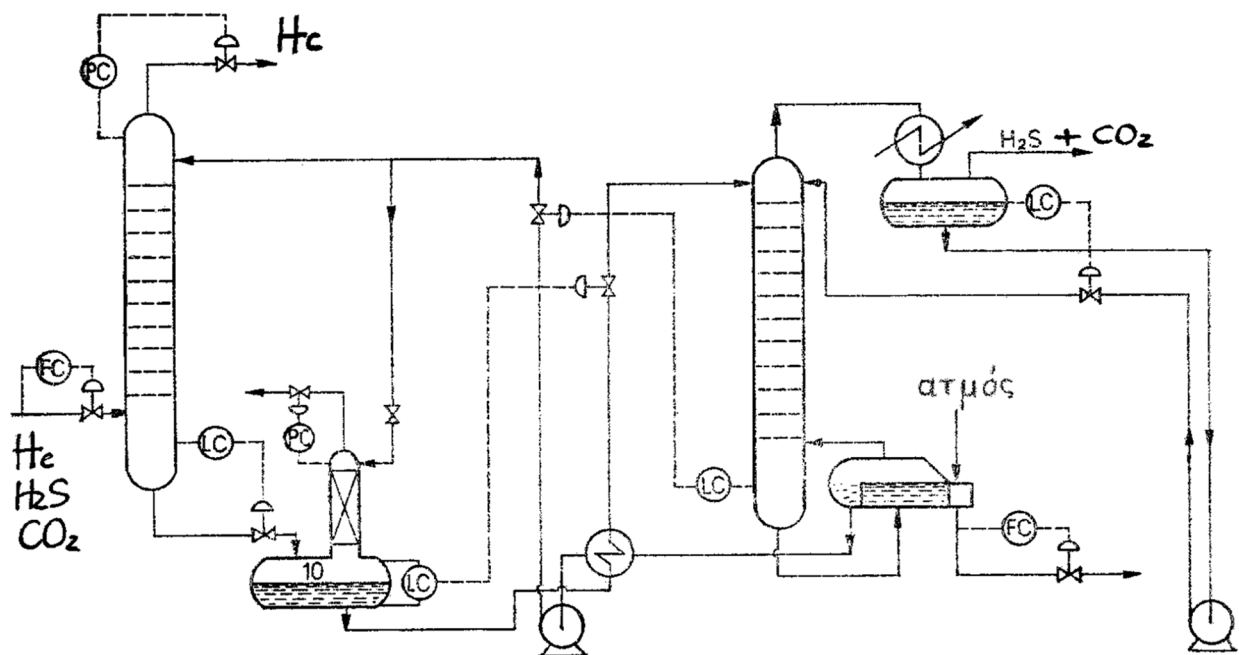
Κλασικό τεχνολογικό σχήμα της διεργασίας GIBBOTOL, 1 - στήλη απορρόφησης; 2 - ψύκτης; 3 - εναλλάκτης θερμότητας; 4 - αντλία πτωχού διαλύματος; 5 - στήλη αναγέννησης; 6 - αναβρα-στήρας; 7 - συμπυκνωτήρας; 8 - δοχείο αναρροής; 9 - αντλία αναρροής.

Το συμπυκνωμένο νερό από το δοχείο αναρροής τροφοδοτείται στην κορυφή της στήλης αναγέννησης μέσω της αντλίας (9) εξασφαλίζοντας την απαιτούμενη αναρροή (Ξεπλένοντας τους ατμούς από τις ποσότητες εξατμισμένης αμίνης και αποκαθιστώντας την περιεκτικότητα του διαλύματος σε νερό).

Η λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης μέρους του ατμού εξάντλησης, μέσα στην στήλη αναγέννησης, παρέχει την απαιτούμενη θερμότητα διάσπασης των συμπλόκων (θερμότητα της αντίδρασης) και εξατμησης των όξινων συστατικών.

1.4.2_ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΒΕΛΤΙΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ GIRBOTOL

Σε περιπτώσεις λειτουργίας των στηλών απορρόφησης σε μεγαλύτερες πιέσεις, στο υδατικό διάλυμα της αμίνης διαλύονται ανεπιθύμητες ποσότητες υδρογονανθράκων (π.χ. οι υδρογονάνθρακες είναι ανεπιθύμητοι σε ρεύμα H_2S που τροφοδοτεί εγκαταστάσεις ανάκτησης S με τη μέθοδο CLAUS). Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται με την προσθήκη ενός ή περισσότερων δοχείων εκτόνωσης (10) στην έξοδο του πλούσιου διαλύματος από τον στήλη απορρόφησης. Τα δοχεία εκτόνωσης λειτουργούν σε πίεση μεταξύ της πίεσης απορρόφησης και της πίεσης αναγέννησης. Η συγκράτηση της ποσότητας των όξινων αερίων που ελευθερώνεται μαζί με τους υδρογονάνθρακες γίνεται με νέα απορρόφηση. Διάλυμα αμίνης διοχετεύεται σε μικρή στήλη προσαρμοζόμενη πάνω από το δοχείο εκτόνωσης, εικόνα 3. Δεδομένα ισορροπίας CH_4 - MEA δίνονται από τους KOHL και RIESENFELD [69].

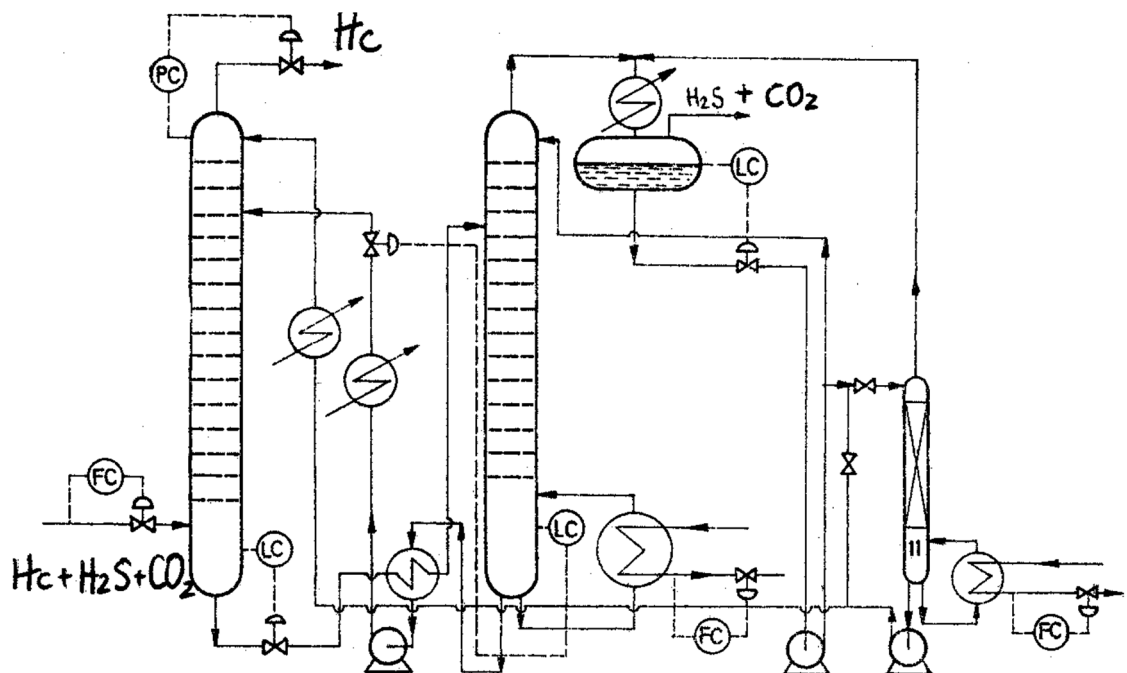


Εικόνα 3.

Τεχνολογικό σχήμα διεργασίας GIRBOTOL προβλεπόμενης με δοχείο εκτόνωσης με στήλη έκπλυσης (10).

Άλλο πρόβλημα, που παρουσιάζεται συνήθως στις εγκαταστάσεις καθαρισμού με την μέθοδο GIBBOTOL, είναι οι απώλειες αμίνης (κυρίως της MEA) από την κορυφή της στήλης απορρόφησης και της στήλης αναγέννησης. Στη στήλη απορρόφησης η αμίνη εξατμίζεται αφ'ενός υπό την επίδραση του καθαριζόμενου αερίου (που επενεργεί σαν αδρανές αέριο), και αφ'ετέρου συμπαρασύρεται μηχανικά από το αέριο σαν επακόλουθο του φαινομένου του αφρισμού του διαλύματος αμίνης. Ακόμη, στην στήλη αναγέννησης η αμίνη ομοίως συμπαρασύρεται με τους όξινους ατμούς και εμφανίζεται στο δοχείο αναρροής όπου είναι ανεπιθύμητη (αυξάνεται η ποσότητα των όξινων συστατικών που επιστρέφουν στην στήλη με την αναρροή, αφού επανασηματίζονται τα σύμπλοκα στις συνθήκες του δοχείου αναρροής).

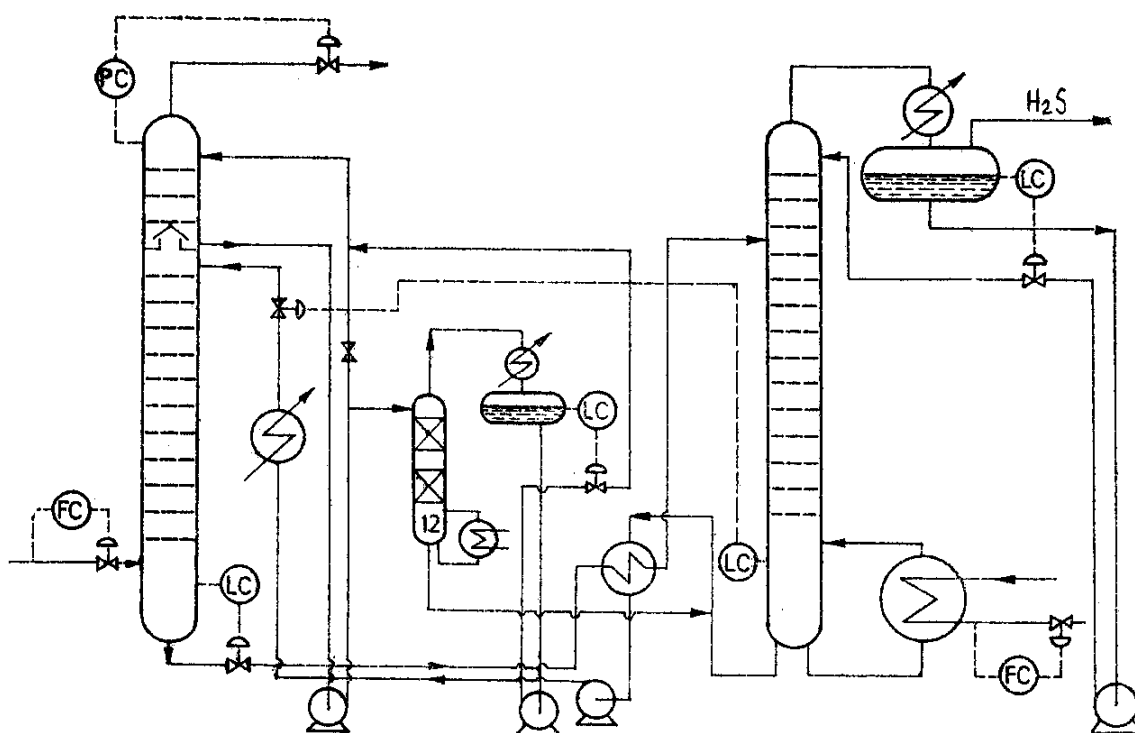
Για την αντιμετώπιση του προβλήματος των απωλειών αμίνης εφαρμόζεται συνήθως έκπλυση των ατμών με νερό. Κατ'άρχην, στην στήλη αναγέννησης το πρόβλημα αντιμετωπίζεται απλά με την παρεμβολή 2 έως 6 πραγματικών δίσκων μεταξύ της αναρροής και της τροφοδοσίας (η αναρροή εισέρχεται στην κορυφή της στήλης ενώ η τροφοδοσία στο τρίτο έως πέμπτο επίπεδο, εικόνες 4 και 5).



Εικόνα 4

Τεχνολογικό σχήμα της διεργασίας GIBBOTOL συμπληρωμένο με κύκλωμα νερού έκπλυσης προερχόμενου από το δοχείο αναρροής και με στήλη εξάντλησης (11) για την απομάκρυνση των όξινων αερίων από το νερό έκπλυσης.

Στη στήλη απορρόφησης η έκπλυση αυξάνει ομοίως τον αριθμό των πραγματικών δίσκων κατά 2 έως 5 είναι δυνατόν να γίνει ή με ένα μέρος από την αναρροή (που για να μη μεταφέρει πάλι όξινα συστατικά στο καθορισμένο αέριο περνάει πρώτα από στήλη εξάντλησης όξινων υδάτων (11) εικόνα 4, ή με ξεχωριστό κύκλωμα νερού, εικόνα 5, το οποίο περνάει από στήλη συμπύκνωσης με απόσταξη (12) του διαλύματος της αμίνης. Πειραματικά στοιχεία από εγκατάσταση πιλότο, [69], έδειξαν ανάκτηση πάνω από 80% της εξατμιζόμενης αμίνης στην κορυφή της στήλης απορρόφησης μετά τις πιο πάνω βελτιώσεις.

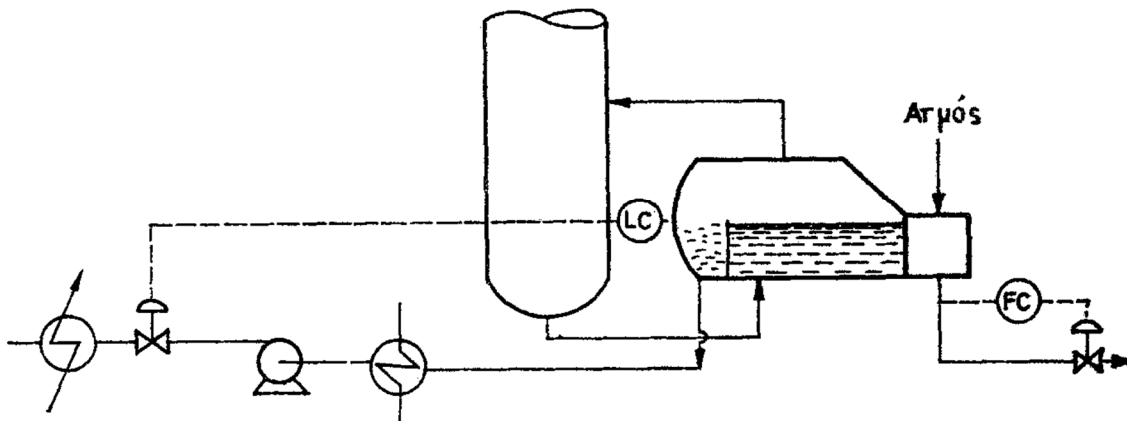


Εικόνα 5.

Τεχνολογικό σχήμα της διεργασίας GIBBOTOL συμπληρωμένη με ανεξάρτητο κύκλωμα ύδατος έκπλυσης και αποστακτική στήλη (12) συμπύκνωσης του διαλύματος της αμίνης.

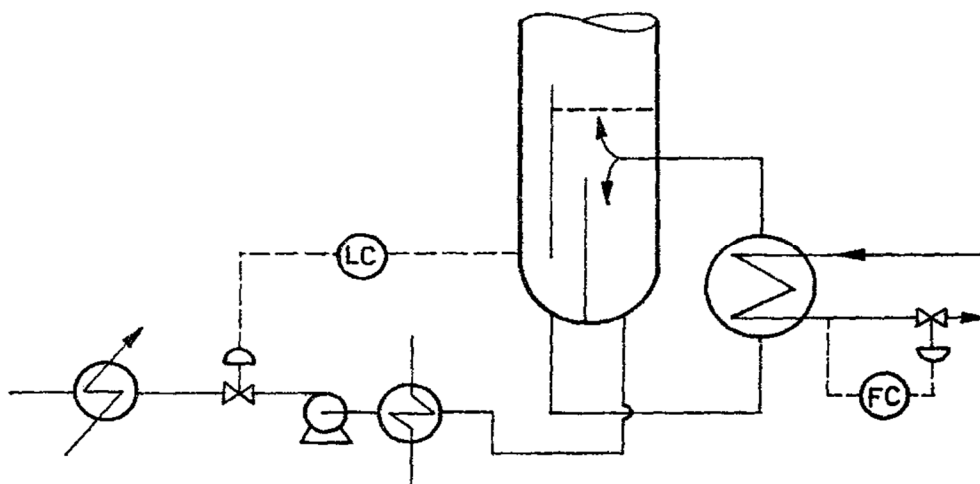
Σε περιπτώσεις καθαρισμού αερίων με σύγχρονη αφύγρανση, όπου σαν μέσο απορρόφησης χρησιμοποιείται μίγμα αμινών με γλυκόλες, η κατακράτηση στην κορυφή της στήλης απορρόφησης (έκπλυση) της αμίνης δεν μπορεί να γίνει με νερό. Στην βιβλιογραφία, [69], περιγράφονται αντίστοιχα τεχνολογικά σχήματα.

Ο αναβραστήρας στη στήλη αναγέννησης του διαλύματος αμίνης είναι τύπου KETTLE (εικόνα 6) ή τύπου θερμοσίφωνα (εικόνα 7).



Εικόνα 6.

Αναβραστήρας τύπου Kettle στη στήλη αναγέννησης.



Εικόνα 7.

Αναβραστήρας τύπου θερμοσίφωνα στη στήλη αναγέννησης.

I. 4. 4_ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΒΑΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ GIRBOTOL

Η διεργασία GIRBOTOL βασίζεται στην αμφίδρομη αντίδραση μεταξύ των αλκανολαμινών και των όξινων συστατικών των αερίων.

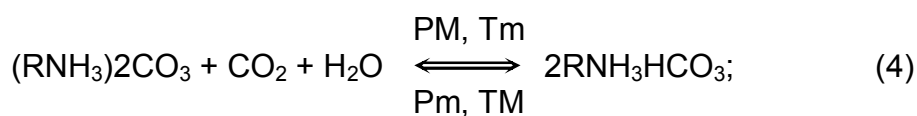
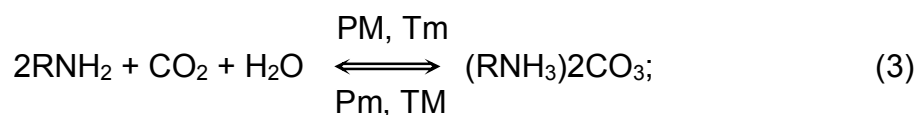
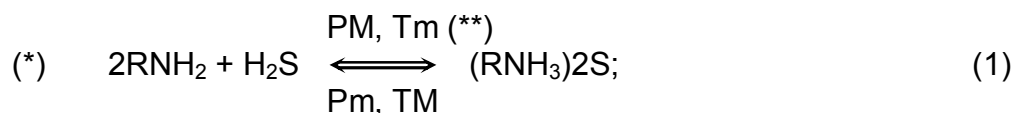
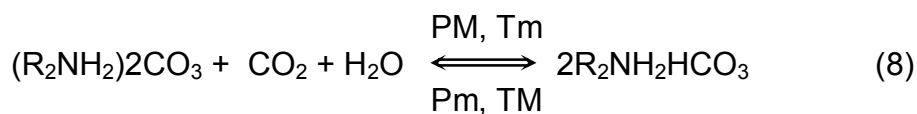
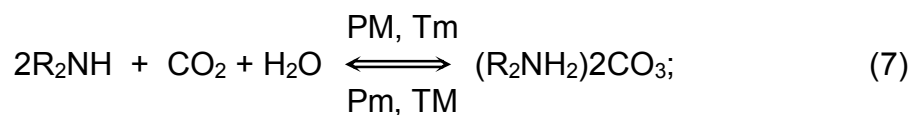
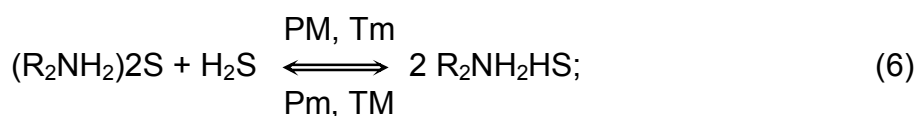
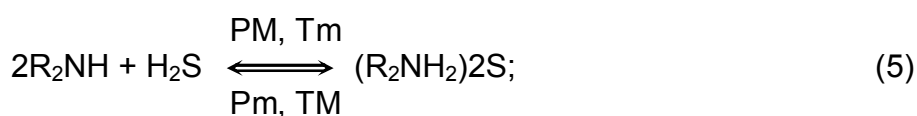
Οι αλκανολαμίνες είναι ασθενείς οργανικές βάσεις που περιέχουν στο μόριο τους τουλάχιστον μια ρίζα υδροξυλίου και μία αμινική ομάδα. Το υδροξύλιο συντείνει στην ελάττωση της τάσης ατμών της αμίνης και αυξάνει την διαλυτότητα της ουσίας στο νερό. Η αμινομάδα παρέχει στο υδατικό διάλυμα την απαιτούμενη αλκαλικότητα και επομένως την δραστικότητα απέναντι στα όξινα συστατικά των αερίων.

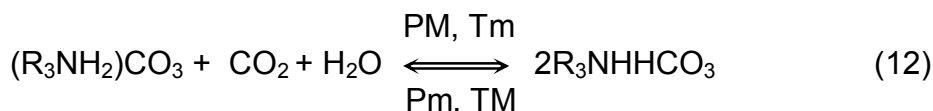
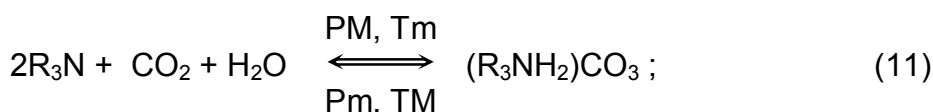
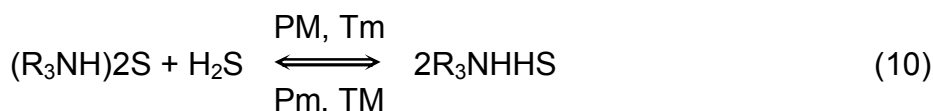
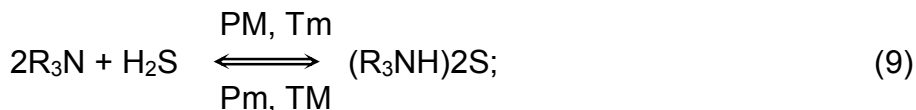
Τα όξινα συστατικά όπως το H_2S και το CO_2 δίστανται σε υδατικό περιβάλλον σχηματίζοντας ασθενή οξέα. Τα ασθενή οξέα αντιδρούν με τις ασθενείς βάσεις και σχηματίζουν σύμπλοκα του τύπου [οξύ - βάση], τα οποία είναι ασθενή άλατα. Ως εκ τούτου είναι εύκολη η διάσπαση και πάλι στα επιμέρους συστατικά τους το οξύ και τη βάση.

Κινητήρια δύναμη της αντίδρασης και κατά συνέπεια της απορρόφησης αποτελεί η διαφορά των τιμών της μερικής πίεσης των όξινων αερίων μεταξύ αέριας και υγρής φάσης. Η μερική πίεση των όξινων αερίων στην αέρια φάση είναι σταθερή (δεδομένη τροφοδοσία) ενώ στην υγρή φάση εξαρτάται από την συγκέντρωση των όξινων αερίων στο διάλυμα (για δεδομένη περιεκτικότητα και είδος αμίνης καθώς επίσης και θερμοκρασία). Όσο η μερική πίεση στην αέρια φάση παραμένει μεγαλύτερη απ'ότι στην υγρή φάση, είναι δυνατόν να απορροφηθούν περαιτέρω ποσότητες αερίων. Αντίθετα, για τιμές της μερικής πίεσης στην υγρή φάση μεγαλύτερες απ'ότι στην αέρια φάση ποσότητες αερίων τείνουν να εξέλθουν από το διάλυμα και να περάσουν στην αέρια φάση (αναγέννηση του διαλύματος). Σε ισορροπία, όταν δηλαδή οι αντίστοιχες πιέσεις στις δύο φάσεις είναι ίσες και η κινητήρια δύναμη γίνεται μηδέν, το διάλυμα βρίσκεται σε κορεσμό και δεν μπορούν να απορροφηθούν περαιτέρω ποσότητες αερίων.

Γενικά η διαδικασία της απορρόφησης των όξινων αερίων από το υδατικό διάλυμα των αμινών μπορεί να παρασταθεί συνοπτικά και για κάθε κατηγορία αμινών με τις αντιδράσεις (1) έως (12), [68].

Έτσι για να επιτευχθεί η απορρόφηση με χημική αντίδραση η ισορροπία των αντιδράσεων πρέπει να μετατοπιστεί προς τα δεξιά με τη δημιουργία στη στήλη απορρόφησης των κατάλληλων συνθηκών : μεγάλη πίεση και μικρή θερμοκρασία ($P_m >$ ατμοσφαιρική και $T_m = 25, \dots, 40$ °C). Αντίθετα, για την αναγέννηση του διαλύματος των αμινών και την ανάκτηση των όξινων αερίων, η ισορροπία της αμφίδρομης αντίδρασης πρέπει να μετατοπιστεί προς τ'αριστερά, με τη διατήρηση στη στήλη αναγέννησης χαμηλής πίεσης και ψηλής θερμοκρασίας ($P_m \approx$ ατμοσφαιρική, $T_m = 110, \dots, 120$ °C).

ΠΡΩΤΟΤΑΓΕΙΣ ΑΜΙΝΕΣ :**ΔΕΥΤΕΡΟΤΑΓΕΙΣ ΑΜΙΝΕΣ**

ΤΡΙΤΟΤΑΓΕΙΣ ΑΜΙΝΕΣ :

(*) Το R παριστάνει τη ρίζα : (HO-CH₂-CH₂-)

(**) Τα PM, Tm και Pm, TM δείχνουν ότι οι αντιδράσεις έχουν φορά από αριστερά προς τα δεξιά για μεγαλύτερες πιέσεις και μικρότερες θερμοκρασίες (απορρόφηση) και από δεξιά προς τα αριστερά για μικρότερες πιέσεις και μεγαλύτερες θερμοκρασίες (αναγέννηση).

Στην πραγματικότητα η απορρόφηση των όξινων αερίων στα υδατικά διαλύματα των αμινών συνοδεύεται από πολλές δευτερεύουσες αμφίδρομες αντιδράσεις, που χαρακτηρίζονται από διαφορετικές ταχύτητες αντίδρασης, με συνέπεια να συνυπάρχουν κατά την ισορροπία πολλά δευτερεύοντα προϊόντα στο διάλυμα.

Αν και η απορρόφηση στο σύστημα όξινα αέρια - υδατικά διαλύματα αμινών είναι γνωστή και βιομηχανικά εφαρμοσμένη σε πολύ μεγάλη κλίμακα, για περισσότερο από 60 χρόνια δεν είναι πλήρως γνωστός ο πραγματικός μηχανισμός της αντίδρασης. Πολλοί ερευνητές προσπάθησαν να προσδιορίσουν το είδος, την αλληλουχία, την ταχύτητα και τα προϊόντα των αντιδράσεων της απορρόφησης. Ανασκόπηση των εργασιών τους γίνεται εκτενώς στο κεφάλαιο II. Επίσης, αρκετοί είναι οι ερευνητές που συνεχίζουν μέχρι σήμερα την προσπάθεια για αποτελεσματικότερη μοντελοποίηση της διεργασίας. Στα πλαίσια αυτά εντάσσεται και η παρούσα εργασία.

I. 4. 5_ ΣΧΕΔΙΑΣΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ GIBBOTOL

I.4.5.1 Ιδιότητες των Αμινών

Οι αμίνες διακρίνονται σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς ανάλογα με τον βαθμό υποκατάστασης του αζώτου της αμινικής ομάδας με οργανικές ομάδες. Αμίνες με ίδιο βαθμό υποκατάστασης (π.χ. οι πρωτοταγείς MEA και DGA) παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς την απορρόφηση των όξινων αερίων ενώ διαφέρουν στις επιμέρους ιδιότητες τους ανάλογα με το είδος των οργανικών ομάδων υποκατάστασης (π.χ. μοριακό βάρος 61 και 105 αντίστοιχα), Αμίνες με διαφορετικό βαθμό υποκατάστασης διαφέρουν σημαντικά ως προς τη δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα τους κατά την απορρόφηση των όξινων συστατικών.

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των αμινών που έχουν άμεση σχέση με την αποτελεσματικότητά τους στην χρήση και στον καθαρισμό των αερίων και την εκλογή της κατάλληλης κατά περίπτωση αμίνης είναι :

- **δραστηριότητα**
- **εκλεκτικότητα**
- **διαλυτότητα των υδρογονανθράκων**
- **Διαβρωτικότητα**
- **Αφρισμός**
- **Χημική αλλοίωση των αμινών**
- **Πτητικότητα**

Οι ιδιότητες αυτές αναλύονται εκτενώς στην εργασία του Λάττα [399] όπου περιλαμβάνονται εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση και αναλυτικοί και συγκριτικοί πίνακες με τις ιδιότητες όλων των αμινών και των τυπικών υδατικών διαλυμάτων τους.

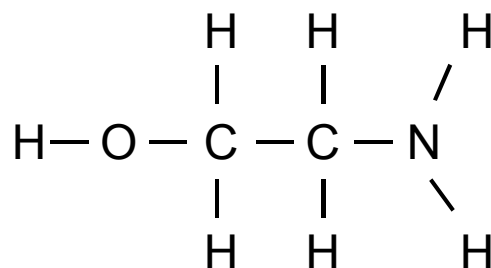
Κατά καιρούς έγιναν συστηματικές προσπάθειες για τον προσδιορισμό των κριτηρίων επιλογής της καταλληλότερης κατά περίπτωση αμίνης για τον καθαρισμό των αερίων. Αν και τα κριτήρια επιλογής των αμινών άλλαξαν με την πάροδο του χρόνου η **Μονοαιθανολαμίνη - MEA παραμένει η πλέον ενδεικνυόμενη αμίνη στις περισσό-τερες εφαρμογές σε βιομηχανική κλίμακα (Πίνακας 7).**

Πίνακας 7.

Συγκριτική Παρουσίαση των Κυριότερων Ιδιοτήτων των Αμινών.

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΑΜΙΝΕΣ					
	ΠΡΩΤΟΤΑΓΕΙΣ		ΔΕΥΤΕΡΟΤΑΓΕΙΣ		ΤΡΙΤΟΤΑΓΕΙΣ	
	ΜΕΑ	DGA	DEA	DIPA	MDEA	TEA
ΣΕΙΡΑ ΟΛΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ	1	2	3	4	5	6
ΣΕΙΡΑ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ H ₂ S	1	2	3	4	5	6
ΣΕΙΡΑ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ CO ₂	1	2	2	4	5	5
ΣΕΙΡΑ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ H ₂ S	4	5	6	3	1	2
ΣΕΙΡΑ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ	2	1	4	2		
ΣΕΙΡΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕΡΚΑΠΤΑΝΩΝ	1	4	1	1		
ΣΧΕΤΙΚΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΑΕΡΙΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ	1	2	1	1		
ΣΧΕΤΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΜΕΡΚΑΠΤΑΝΩΝ	2	1	2	2		
ΣΧΕΤΙΚΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ CO ₂	10		4	2	1	
ΣΧΕΤΙΚΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ H ₂ S	1.5	1.3	1		3	2
ΣΧΕΤΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ	1	7.5	1.4	2.1	5.4	2.2

Στον Πίνακα 8 φαίνονται οι κυριότερες φυσικές ιδιότητες της ΜΕΑ [68], [69], [220] ενώ στον Πίνακα 9 περιέχονται οι αντίστοιχες ιδιότητες τυπικού υδατικού διαλύματος ΜΕΑ περιεκτικότητας 15 % κ.β. [220] [142].

**Εικόνα 9**

Μοριακή δομή της Μονοαιθανολαμίνης (ΜΕΑ – C₂H₇NO)

Πίνακας 8.

Φυσικές Ιδιότητες της Μονοαιθανολαμίνης (ΜΕΑ).

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΜΕΑ
Μοριακό Βάρος		61.09
Ειδικό Βάρος (20/20 °C)		1018
Σημείο Βρασμού	°C	171
Σημείο Πήξης	°C	10.5
Ιξώδες (20 °C)	cP	24.1
Διαλυτότητα στο νερό (20 °C)	% κ.β.	πλήρης
Τάση Ατμών (38 °C)	mbar	2.066
Αλκαλικότητα	cm ³ οξύ 1N/g αμίνης	16.4
Σταθερά Διάστασης (20 °C)		5 * 10

Πίνακας 9.

Φυσικές Ιδιότητες Τυπικού Υδατικού Διαλύματος Μονοαιθανολαμίνης (ΜΕΑ).

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΜΕΑ
Τυπική συγκέντρωση (N)	kmol/m ³	2.5
Συγκέντρωση κ.β.	% κ.β.	15
Σημείο βρασμού	°C	118
Σημείο πήξης	°C	-5
Ιξώδες (40 °C)	cP	1
Τάση ατμών (°C)	mbar	74
Θερμοχωρητικότητα (82 °C)	kcal/kg °C	0.96

I.4.5.2 Λειτουργικές και Σχεδιαστικές Παράμετροι της Διεργασίας Girbotol

α) συγκέντρωση

Η αύξηση της συγκέντρωσης της αμίνης στο διάλυμα αυξάνει δραματικά τα φαινόμενα διάβρωσης (λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης των όξινων συστατικών). Ως εκ τούτου, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να επιδεικνύεται, κατά τον σχεδιασμό και την λειτουργία των εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων, ώστε η συγκέντρωση της αμίνης στο διάλυμα (όπως και η φόρτωση) να παραμένει εντός των επιτρεπτών ορίων (όπως αυτά προτείνονται στη βιβλιογραφία, [214],[379]) σε όλα τα σημεία των εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων.

β) φόρτωση της αμίνης

Στην σχετική βιβλιογραφία [214],[379] αναλύεται η επίδραση του βαθμού φόρτωσης, του διαλύματος της αμίνης με όξινα συστατικά, στον ρυθμό διάβρωσης του εξοπλισμού (αυξάνει με την αύξηση της φόρτωσης αλλά επηρεάζεται από την αναλογία H_2S/CO_2), καθώς επίσης και τα αποδεκτά όρια φόρτωσης της κάθε αμίνης για βιομηχανικές εφαρμογές.

γ) χρόνος παραμονής

Ο χρόνος επαφής μεταξύ υγρής και αέριας φάσης (στην στήλη απορρόφησης) επηρεάζει την εκλεκτική συμπεριφορά ακόμη και της δραστικότερης των αμινών - ΜΕΑ [214],[379].

δ) λόγος αναρροής

Ο λόγος αναρροής αποτελεί σημαντική σχεδιαστική λειτουργική παράμετρο των εγκαταστάσεων αναγέννησης του διαλύματος της αμίνης. Αύξηση του λόγου αναρροής (κατά τον σχεδιασμό) οδηγεί σε εγκαταστάσεις με λιγότερους δίσκους ισορροπίας (μικρότερο ύψος) αλλά μεγαλύτερες διαστάσεις συστημάτων κορυφής ή βάσης ή μεγαλύτερο κόστος λειτουργίας.

ε) λόγος απορροφητικού μέσου

Σημαντική λειτουργική παράμετρο της διεργασίας καθαρισμού αποτελεί ο λόγος απορροφητικού μέσου. Ορίζεται από την ποσότητα της αμίνης ή του διαλύματος της αμίνης που τροφοδοτείται στη στήλη απορρόφησης ως προς την ποσότητα του αερίου (καθαριζόμενου, καθαρισμένου ή όξινου). Η επιλογή της παραμέτρου αυτής επηρεάζει άμεσα τις διαστάσεις καθώς επίσης και το κόστος λειτουργίας των εγκαταστάσεων καθαρισμού.

στ) λόγος H_2S/CO_2

Κατά τη διαδικασία απορρόφησης των όξινων συστατικών - αναγέννησης του διαλύματος της αμίνης υπάρχει αλληλεξάρτηση στην συμπεριφορά των όξινων συστατικών (μεταξύ τους) εξαρτώμενη ισχυρά από τις περιεκτικότητες τους στο διάλυμα και την μεταξύ τους αναλογία. Αν και ο λόγος H_2S/CO_2 αποτελεί σημαντική παράμετρο στον σχεδιασμό και την λειτουργία των εγκαταστάσεων, όπως θα δειχθεί στην συνέχεια, δεν αναφέρεται στην βιβλιογραφία. Για έναν ακριβή σχεδιασμό των εγκαταστάσεων καθαρισμού απαιτείται η πλήρης γνώση αναλυτικών δεδομένων ισορροπίας σε ολόκληρη την περιοχή μεταβολής των παραμέτρων λειτουργίας των βιομηχανικών εγκαταστάσεων, κυρίως για τα H_2S και CO_2 , όταν συνυπάρχουν στο καθαριζόμενο αέριο.

ζ) απόδοση δίσκων

Η απόδοση των πραγματικών δίσκων (όπως και του πληρωτικού υλικού) αποτελεί σημαντική παράμετρο για τον σχεδιασμό των εγκαταστάσεων προσδιορίζοντας το ύψος των πύργων απορρόφησης και αναγέννησης (κόστος επένδυσης). Μεταξύ των παραγόντων που προσδιορίζουν την απόδοση των δίσκων είναι και ο μηχανισμός της απορρόφησης - αναγέννησης (χημική αντίδραση) καθώς επίσης και ο χρόνος παραμονής.

Γενικά, η απόδοση των δίσκων (και του πληρωτικού υλικού) στις διεργασίες καθαρισμού με αμίνες είναι πολύ χαμηλή (δύσκολο να προσδιοριστεί υπολογιστικά) κυμαινόμενη μεταξύ 15 και 30% σύμφωνα με βιομηχανικά στοιχεία [68].

η) απώλειες αμινών

Οι σημαντικές απώλειες σε αμίνη που παρατηρούνται συχνά στις εγκαταστάσεις καθαρισμού οφείλονται σε τρεις κυρίως παράγοντες [214],[379] :

- μηχανική παράσυρση
- εξάτμιση
- χημική αλλοίωση

Η μηχανική παράσυρση είναι επακόλουθο του φαινομένου του αφρισμού των διαλυμάτων των αμινών. Η εξάτμιση οφείλεται στην επίδραση τύπου αδρανούς αερίου που εξασκεί η μεγάλη ποσότητα καθαριζόμενου αερίου [261] στην στήλη απορρόφησης καθώς επίσης και στις ψηλές θερμοκρασίες στην στήλη αναγέννησης. Η χημική αλλοίωση των αμινών προκαλείται από διάφορους παράγοντες όπως αναλύονται στην βιβλιογραφία [214],[379]. Οι απώλειες των αμινών μπορούν να περιοριστούν σημαντικά με τον κατάλληλο σχεδιασμό και τις κατάλληλες συνθήκες λειτουργίας των εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων με αμίνες.

I.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η πλέον διαδεδομένη διεργασία καθαρισμού αερίων είναι η διεργασία GIBBOTOL που αριθμεί χιλιάδες εγκαταστάσεις σε όλο τον κόσμο. Η διεργασία βασίζεται στην απορρόφηση με χημική αντίδραση των όξινων συστατικών των αερίων υδρογονανθράκων (H_2S και CO_2 καθώς επίσης και COS , CS_2 , μερκαπτάνες, κλπ) σε υδατικό διάλυμα αμινών.

Περισσότερο χρησιμοποιούμενη από τις αμίνες είναι η μονοαιθανολαμίνη (MEA), που είναι η δραστικότερη από τις άλλες αμίνες, και συνεπώς απαιτεί μικρότερα λειτουργικά έξοδα.

Η τεχνολογία γλύκανσης των αερίων με αμίνες αν και εφαρμόστηκε σε βιομηχανική κλίμακα από την αρχή του 20ου αιώνα, εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρύτερα, και να απασχολεί τους ερευνητές μέχρι και σήμερα (περισσότερες από 200 βιβλιογραφικές αναφορές τα τελευταία 5 χρόνια).

Πολλές από τις βιομηχανικές εγκαταστάσεις καθαρισμού αερίων με αμίνες που λειτουργούν σήμερα, έχουν σχεδιαστεί εμπειρικά. Οι αυστηρές προδιαγραφές στην περιεκτικότητα σε όξινα συστατικά των αερίων που εγκαταλείπουν την κορυφή της στήλης απορρόφησης (λιγότερο από 1 ppm H_2S και 0-10 ppm CO_2 για ορισμένες χημικές διεργασίες) καθώς και οι μεταβαλλόμενες συνθήκες λειτουργίας κατά μήκος της στήλης αναγέννησης του υδατικού διαλύματος των αμινών, οδηγούν πολλές φορές στον υπερβολικό σχεδιασμό (με αδικαιολόγητα αυξημένο κόστος). Αντίθετα, ένας ανεπαρκής σχεδιασμός, εκτός από τις λειτουργικές δυσκολίες που θα επιφέρει, θα οδηγήσει και σε σοβαρά προβλήματα διάβρωσης των τεχνολογικών εγκαταστάσεων και αύξηση της ενεργειακής κατανάλωσης της διεργασίας.

Για έναν ακριβή υπολογισμό των παραμέτρων των διεργασιών καθαρισμού αερίων (για σκοπούς σχεδιασμού, λειτουργικής ανάλυσης και αριστοποίησης των διεργασιών), απαιτείται η πλήρης γνώση αναλυτικών δεδομένων ισορροπίας σε ολόκληρη την περιοχή μεταβολής των παραμέτρων λειτουργίας των βιομηχανικών εγκαταστάσεων, κυρίως για τα H_2S και CO_2 ή και για τα δύο όξινα συστατικά, όταν συνυπάρχουν στο καθαριζόμενο αέριο (υπάρχει αλληλεξάρτηση στη συμπεριφορά τους κατά τη διαδικασία απορρόφησης διαχωρισμού, εξαρτώμενη ισχυρά από τις περιεκτικότητες τους στο διάλυμα και την μεταξύ τους αναλογία). Επίσης απαιτείται η χρήση αναλυτικών μοντέλων και αλγορίθμων που να επιτρέπουν την προσομοίωση με ακρίβεια και την αριστοποίηση των διεργασιών καθαρισμού αερίων που βασίζονται στη χρήση υδατικών διαλυμάτων αμινών.

Κεφάλαιο II.

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

$H_2S - CO_2 - H_2O - ΜΕΑ$

Σελίδα Κενή.

Π. 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Δεδομένα ισορροπίας για τα συστήματα H₂S - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ ή CO₂ - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, καθώς και για τα συστήματα H₂S - CO₂ - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, έχουν παρουσιαστεί κατά καιρούς στη βιβλιογραφία με μορφή πινάκων, διαγραμμάτων, νομογραφημάτων και υπολογιστικών σχέσεων. Σε συνθήκες ισορροπίας η μερική πίεση στην αέρια φάση του κάθε όξινου συστατικού (H₂S και CO₂), είναι συνάρτηση της φόρτωσης της αμίνης σε H₂S ή/και CO₂, της περιεκτικότητας του διαλύματος σε αμίνη και της θερμοκρασίας του διαλύματος.

Πίνακας 1.

Δημοσιευμένα Πειραματικά Δεδομένα Ισορροπίας

A/A	ΕΤΟΣ	ΣΥΓΓΡΑΦΕΙΣ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S + CO ₂	ΚΑΝΟΝΙΚΟΤΗΤΑ (N)	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	ΔΙΑΣΤΗΜΑ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ (mmHg)	
1	1936	MASON-DODGE	[312]		X		0.5 - 12.5 (1)	0, 25, 50, 75	10 - 750	
2	1941	REED-WOOD	[317]		X		2.5	100,120,140	1034 - 13000	
3	1944	RIEGGER et. al	[301]	X			0.57 - 3.8 (2)	25, 45, 60	25 - 700	
4	1949	LYUDKOYSKAYA et. al	[315]		X		0.5, 2, 5	25, 50, 75	1900 - 30400	
5	1950	LEIBUSH-SHNEERSON	[302]	X			0, 93, 2.5	15, 25, 50	0.1 - 380	
6	1954	ATADAN	[313]		X		2.5, 7.5, 10.	30, 50, 70	775 - 26000	
8	1957	MUHLBAUER-MONAGHAN	[309]	X	X	X	2.5	25, 100	0.1 - 1300	
7	1957	ATWOOD et. al	[303]	X			0.83, 2.5, 3.3, 5	27 - 71 (4)	0.001 - 5900	
9	1959	JONES et. al	[305]	X	X	X	2.5	40 - 140 (5)	0.5 - 7000	
28	1971	BOCARD	[322]	X	X		2.5	27,38,49,60	0.004 - 630	
11	1971	MURZIN-LEITES	[316]		X		0.5 - 3.4 (3)	30 - 80 (6)	- 700	
12	1972	LEITES et. al	[314]		X		2.5	20	38 - 760	
13	1974	AFANASEV et. al	[304]	X			0.8, 1.6, 2.5, 3.3	20, 30, 40	0.3 - 17	
14	1974	LEE-OTTO-MATHER	[307]	X	X		2.5, 5	40, 100	9 - 50000	
15	1975	LEE-OTTO-MATHER	[318]			X	5	40, 100	5 - 41900	
16	1976	LAWSON-GARST	[306]	X	X	X	2.5, 5	25 - 140 (7)	0.01 - 2900	
17	1976	LEE-OTTO-MATHER	[308]	X			2.5,5	25 - 120 (8)	1 - 17400	
18	1976	LEE-OTTO-MATHER	[319]			X	2.5	40, 100	0.4 - 42300	
19	1976	LEE-OTTO-MATHER	[323]		X		1,2.5,3.75,5	25 - 120 (8)	1 - 49600	
20	1977	NASIR-MATHER	[310]	X	X	X	2.5,5	80, 100	0.007 - 67	
21	1980	ISAACS-OTTO-MATHER	[311]	X	X	X	2.5	100	0.02 - 25	
25	1983	SARTORI-SAVAGE	[324]		X		3	40 120	5 - 2740	
22	1984	BHAIRI	[325]	X	X		2.5	25-80		
10	1991	AUSTGEN-ROCHELLE-CHEN	[414]		X		2.5	40,80	0.7 - 1700	
23	1992	SHEN-LI	[326]		X		2.5	40	118 - 19100	
24	1993	LI-SHEN	[327]	X			2.5,5	40,60,80,100	7 - 3270	
26	1994	DAWODU-MEISEN	[328]		X		4.25	100	3400 - 29000	
27	1995	JOU-OTTO-MATHER	[329]		X		5	0-150 (9)	0.009 - 150000	
(1) 0.5, 2, 5, 9.5, 12.5				(6) 30, 40, 50, 60, 70, 80						
(2) 0.57, 0.94, 1.37, 1.78, 2.53,3.22, 3.83				(7) 25, 40, 60, 80, 93, 100, 120, 134, 140						
(3) 0.5, 1, 2, 2.5, 3.4				(8) 25, 40, 60, 80, 100, 120						
(4) 27, 38, 49, 60, 71				(9) 0,25, 40, 60, 80, 100, 120,150						
(5) 40, 60, 80, 100, 120, 140										

II. 1. 1_ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

Μεγάλος αριθμός ερευνητών έχει ασχοληθεί, τα τελευταία 60 χρόνια, με τη μέτρηση της διαλυτότητας του H_2S ή/και CO_2 σε υδατικά διαλύματα MEA. Μία συστηματική παρουσίαση όλων των δημοσιευμένων πειραματικών μετρήσεων ισορροπίας στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA γίνεται στον πίνακα 10. Στον πίνακα 10 φαίνονται επίσης οι περιοχές μεταβολής των παραμέτρων της ισορροπίας που καλύπτονται από τις δημοσιευμένες πειραματικές μετρήσεις.

Τη διαλυτότητα του H_2S σε υδατικά διαλύματα MEA διερεύνησαν κατ'αρχήν οι Riegger, Tartar και Lingafelter [301], Leibush και Shneerson [302], Atwood, Arnold και Kindrick [303] καθώς και (αργότερα) οι Afanasev, Piskarev, Garnova και Golovatenko [304]. Οι μετρήσεις τους καλύπτουν συστήματα με περιεκτικότητα σε MEA από 0,6 έως 5 N, θερμοκρασίες μεταξύ 15 και 70 °C και μερικές πιέσεις του H_2S από 25 έως 5900 mmHg. Επίσης, οι Jones, Froning και Claytor [305], μελέτησαν την διαλυτότητα του H_2S σε υδατικό διάλυμα MEA περιεκτικότητας 2,5 N και σε έξι διαφορετικές θερμοκρασίες μεταξύ 40 και 140 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 1 και 850 mmHg. Οι Lawson και Garst [306] και οι Lee, Otto και Mather [307] και [308] μελέτησαν την ισορροπία σε συστήματα με υδατικά διαλύματα MEA 2,5 και 5 N, θερμοκρασίες από 25 έως 140 °C και μερικές πιέσεις του H_2S από 0,01 έως 28900 mmHg. Οι Muhlbauer και Monagan [309] προσδιόρισαν την ισορροπία στο σύστημα H_2S -MEA- H_2O σε λίγα σημεία, σε διάλυμα 2,5 N MEA, στους 25 και 100 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 1 και 900 mmHg. Επίσης, πειραματικά στοιχεία στο ίδιο σύστημα και σε διάλυμα 2,5 N MEA παρουσίασε και ο Bocard [322] σε θερμοκρασίες 27 και 60 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,004 και 630 mmHg.

Αργότερα, οι Nasir και Mather [310] και οι Isaacs, Otto και Mather μέτρησαν την διαλυτότητα του H_2S σε περιοχές πολύ χαμηλών τιμών μερικής πίεσης του H_2S στο σύστημα. Ειδικά, διερεύνησαν την συμπεριφορά του H_2S σε διαλύματα 2,5 και 5 N MEA και θερμοκρασίες 80 και 100 °C όπου η μερική πίεση του H_2S στο σύστημα ήταν μεταξύ 0,015 και 15 mmHg. Επίσης, ο Bhairi [325] μελέτησε την διαλυτότητα του H_2S σε διάλυμα 2,5 N MEA και θερμοκρασία 80 °C.

Πρόσφατα, οι Li και Shen [327] μέτρησαν την διαλυτότητα του H_2S σε διάλυμα 2,5 και 5 N MEA σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες από 40 έως 100 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 7 και 3270 mmHg.

Την ισορροπία στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA μελέτησαν διάφοροι ερευνητές όπως οι Mason και Dodge [312], Atadan [313], Leites, Siscova και Sinelis [314], Lyudkouskaya και Leibush [315] και Murzin και Leites [316] οι οποίοι δημοσίευσαν πειραματικά στοιχεία για υδατικά διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων σε αμίνη (0,5, 1, 2, 2,5, 3,4, 5, 7,5, 9,5, 10 και 12,5 N), θερμοκρασίες που καλύπτουν το διάστημα από 0 έως 80 °C και μερικές πιέσεις CO_2 από 10 έως 30400 mmHg. Μερικά πειραματικά στοιχεία στο ίδιο σύστημα και στις ίδιες συνθήκες παρουσίασε και ο Bocard [322] για συγκέντρωση αμίνης 2,5 N και μερικές πιέσεις CO_2 μεταξύ 0.02 και 54 mmHg. Οι Reed και Woode [317] παρουσίασαν καμπύλες διαλυτότητας του CO_2 μερικές πιέσεις του CO_2 σε διάλυμα 2,5 N MEA, σε θερμοκρασίες 100, 120 και 140 °C

και μερική πίεση του CO_2 από 1000 έως και 13000 mmHg. Οι Jones, Froning και Claytor [305] μελέτησαν την διαλυτότητα του CO_2 σε διάλυμα 2,5 N MEA, σε έξι θερμοκρασίες μεταξύ 40 και 140 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,02 και 7000 mmHg. Οι Lawson και Garst [306] δημοσίευσαν δεδομένα ισορροπίας για CO_2 (παρουσία CH_4) σε διάλυμα 2,5 N MEA, ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (από 25 ως 140 °C) και μερικές πιέσεις του CO_2 από 10 έως 21000 mmHg. Οι Muhlbauer και Monagan [309] μελέτησαν την ισορροπία του CO_2 σε υδατικό διάλυμα MEA 2,5 N στους 25 και 100 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 1 και 1100 mmHg. Οι Lee, Otto και Mather [307] και [323] επέκτειναν τις μετρήσεις τους στην περιοχή των υψηλών μερικών πιέσεων του CO_2 , (συνθήκες λειτουργίας που συναντώνται στον πυθμένα πολλών βιομηχανικών στηλών απορρόφησης και στην κορυφή πολλών βιομηχανικών στηλών αναγέννησης) και δημοσίευσαν δεδομένα ισορροπίας σε υδατικά διαλύματα MEA κανονικότητας μεταξύ 1 και 5 N, θερμοκρασίες μεταξύ 25 και 120 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 1 και 50000 mmHg.

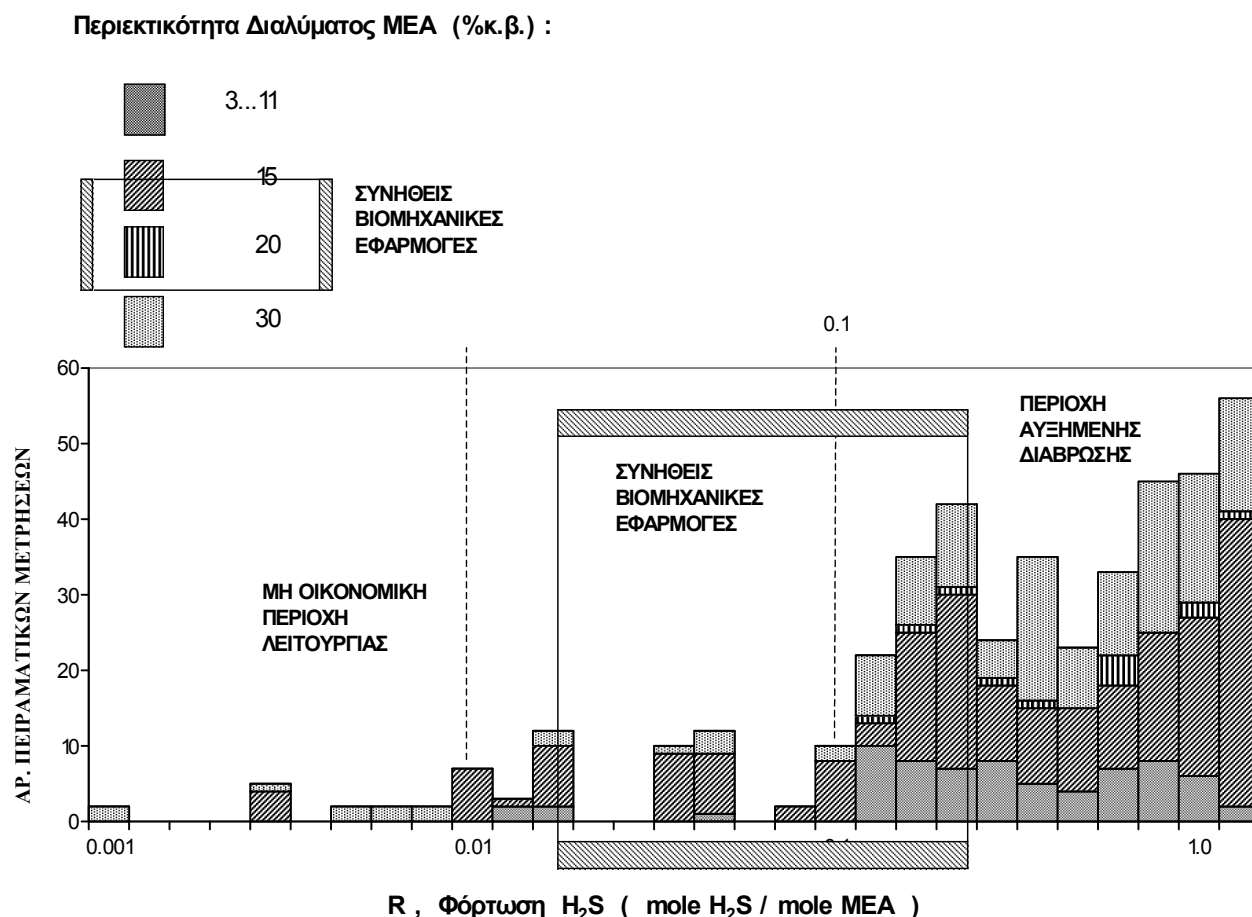
Στην περιοχή των πολύ χαμηλών τιμών μερικής πίεσης του CO_2 (συνθήκες λειτουργίας που συναντώνται στην κορυφή των στηλών απορρόφησης και στην βάση των στηλών αναγέννησης του διαλύματος), οι Nazir και Mather [310] και οι Isaacs, Otto και Mather [311] παρουσίασαν δεδομένα ισορροπίας σε διαλύματα MEA κανονικότητας 2,5 N, θερμοκρασίες 80 και 100 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,007 και 15 mmHg. . Επίσης ο Bhairi [325] και οι Sartori και Savage [324] (μερικά σημεία) μέτρησαν την διαλυτότητα του CO_2 σε διάλυμα 2,5 και 3 N MEA και σε θερμοκρασίες μεταξύ 25 και 120 °C.

Πρόσφατα οι Jou, Mather και Otto [329] μελέτησαν συστηματικά την διαλυτότητα του CO_2 σε διάλυμα MEA περιεκτικότητας σε αμίνη (5N) σε πολλές θερμοκρασίες (0, 25, 40, 60, 80, 100, 120, 150 °C) και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 150000 mmHg. Επίσης, οι Shen και Li [326] και οι Dawodu και Meisen [328] δημοσίευσαν μερικές μετρήσεις της διαλυτότητας του CO_2 σε διάλυμα MEA 2,5 και 4,2 N και θερμοκρασίες 40 και 100 °C αντίστοιχα.

Τη συμπεριφορά των H_2S και CO_2 , όταν τα δύο όξινα συστατικά συνυπάρχουν σε υδατικό διάλυμα MEA διερεύνησαν κατ' αρχήν οι Leibush και Shneerson [302] οι οποίοι δημοσίευσαν ελάχιστες (αραιές) μετρήσεις ισορροπίας σε διάλυμα MEA 2,5 N, στους 25 °C και μερικές πιέσεις των όξινων αερίων έως 75 mmHg. Οι Muhlbauer και Monagan [309] μελέτησαν την ισορροπία των H_2S και CO_2 σε υδατικό διάλυμα MEA κανονικότητας 2,5 N, σε θερμοκρασίες 40 και 100 °C και μερικές πιέσεις όξινων συστατικών έως 1000 mmHg. Επίσης, οι Jones, Froning και Claytor [305] μελέτησαν την διαλυτότητα των H_2S και CO_2 (όταν συνυπάρχουν) σε υδατικό διάλυμα MEA περιεκτικότητας 2,5 N και σε έξι θερμοκρασίες μεταξύ 40 και 140 °C και μερικές πιέσεις των όξινων συστατικών μεταξύ 1 και 1500 και 0,8 και 3500 mmHg αντίστοιχα. Αργότερα, οι Lee, Otto και Mather [318] και [319] διερεύνησαν την ισορροπία των H_2S και CO_2 σε συστήματα με υδατικά διαλύματα MEA περιεκτικότητας 2,5 και 5 N, σε θερμοκρασίες 40 και 100 °C και μερικές πιέσεις όξινων αερίων μεταξύ 5 και 42000 mmHg. Επίσης, οι Lawson και Garst [306] προσδιόρισαν πειραματικά την παράλληλη διαλυτότητα των H_2S και CO_2 σε υδατικά διαλύματα MEA περιεκτικότητας 2,5 και 5 N, σε θερμοκρασίες μεταξύ 25 και 140 °C και μερικές πιέσεις όξινων συστατικών από 0,01 έως 2900 mmHg. Πρόσφατα, οι Nasir και Mather [310] και οι Isaacs, Otto και

Mather [311] παρουσίασαν δεδομένα ισορροπίας στο σύστημα H_2S , CO_2 , υδατικό διάλυμα MEA 2,5 και 5 N, στους 80 και 100 °C και πολύ χαμηλές μερικές πιέσεις όξινων αερίων μεταξύ 0,007 και 67 mmHg.

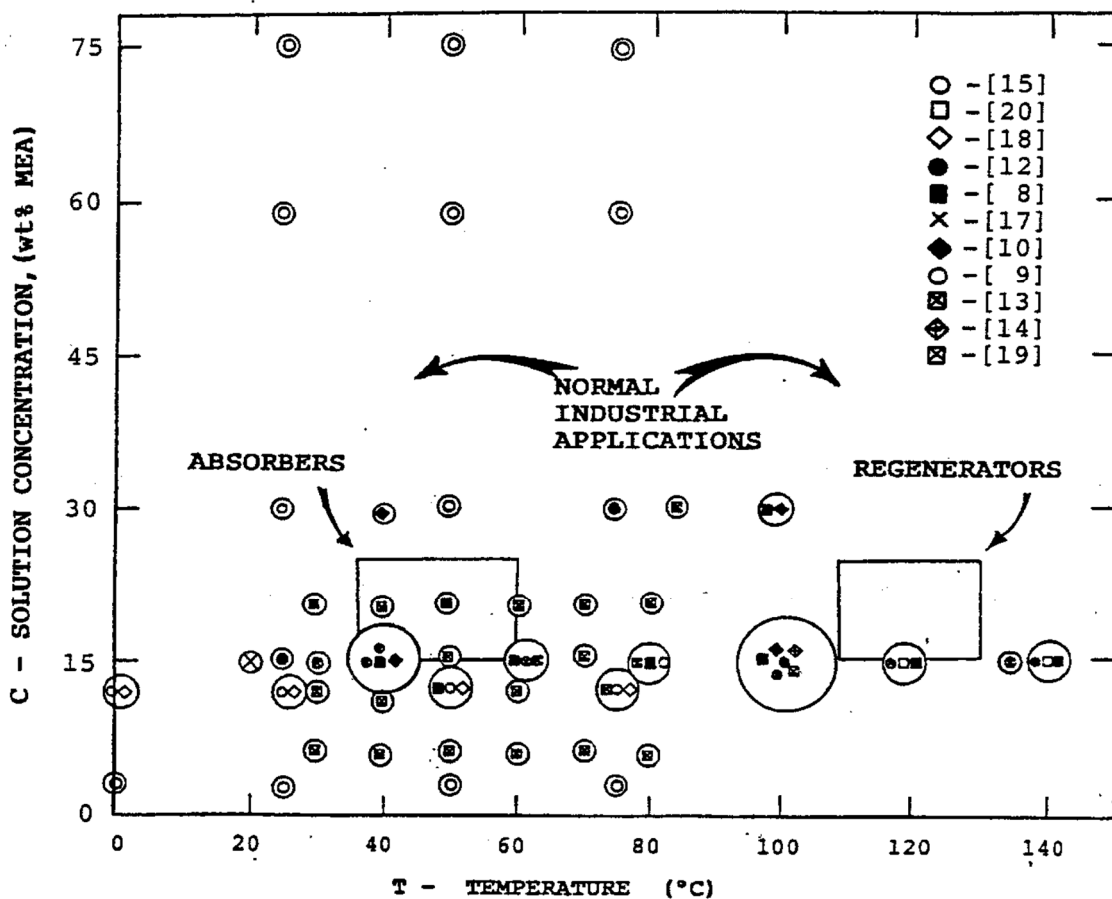
Αν και, ένας μεγάλος αριθμός ερευνητών έχει ήδη ασχοληθεί με τον προσδιορισμό της διαλυτότητας των όξινων συστατικών σε υδατικά διαλύματα MEA, τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα είναι περιορισμένης χρησιμότητας για τις ανάγκες σχεδιασμού βιομηχανικών εφαρμογών, όπως φαίνεται και στις εικόνες 10, 11, 12 και 13. Το διάστημα μεταβολής των τιμών της περιεκτικότητας του διαλύματος (σε αμίνη) και σε μερικές περιπτώσεις και της θερμοκρασίας του διαλύματος (των διαθέσιμων πειραματικών μετρήσεων) είναι σε πολλές περιοχές (βιομηχανικού ενδιαφέροντος) αραιό. Πειραματικές μετρήσεις, που έγιναν στις ίδιες, ή σε παρόμοιες συνθήκες, από διαφορετικούς ερευνητές, παρουσιάζουν σε πολλές περιπτώσεις πολύ μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ τους και είναι αδύνατον να συνεκτιμηθούν. Το πρόβλημα γίνεται εντονότερο στις περιοχές υψηλών θερμοκρασιών και χαμηλών μερικών πιέσεων των



Εικόνα 1.

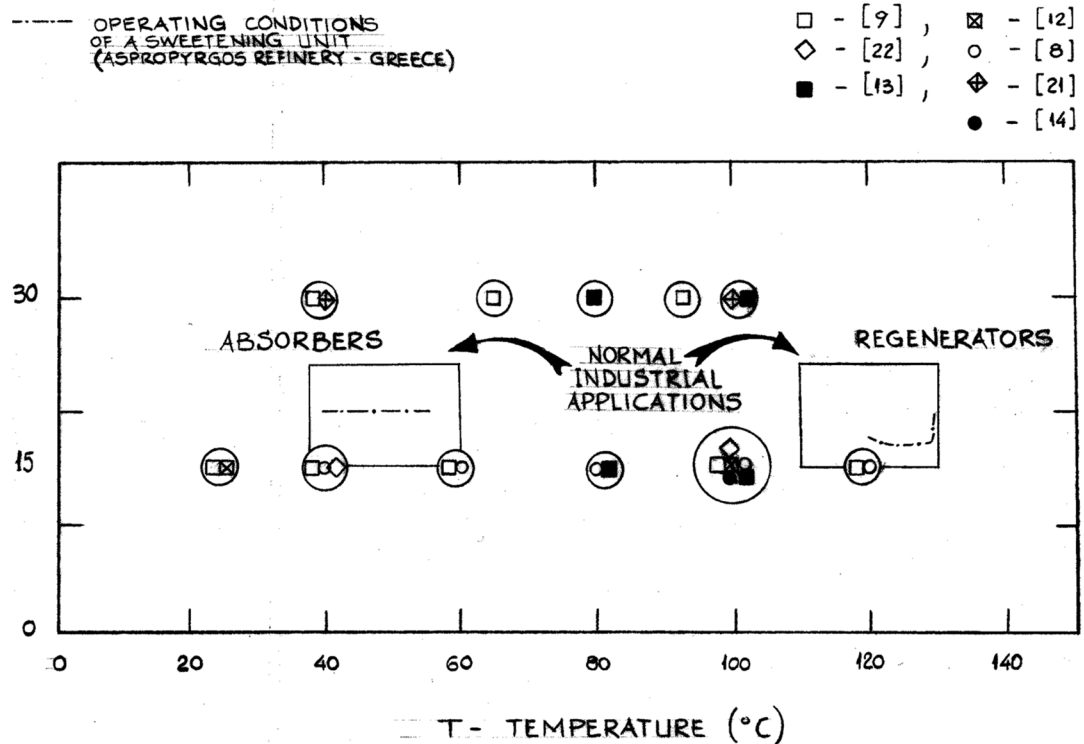
Δημοσιευμένες πειραματικές μετρήσεις στο σύστημα H_2S -υδατικό διάλυμα MEA, στο διάστημα 3...30 % κ.β. MEA.

όξινων συστατικών, όπου οι πειραματικές μετρήσεις γίνονται με μεγάλη δυσκολία και παρουσιάζουν ελαττωμένη ακρίβεια. Επίσης, στις περισσότερες περιπτώσεις οι μετρήσεις αφορούν την παρουσία μόνον H_2S ή μόνο CO_2 στο σύστημα και όχι την συνύπαρξη H_2S και CO_2 που αποτελεί και την πλέον συνήθη περίπτωση στην πράξη. Ετσι, στις συνθήκες λειτουργίας της βιομηχανικής μονάδας καθαρισμού αερίων της εικόνας 12 (μονάδα U-3500 των Ελληνικών Διυλιστηρίων Ασπροπύργου, [320]), όπου η στήλη απορρόφησης λειτουργεί με υδατικό διάλυμα MEA περιεκτικότητας 20% κ.β. στους 40 °C και η περιεκτικότητα του διαλύματος στη στήλη αναγέννησης μεταβάλλεται μεταξύ 17 και 20% κ.β. στους 120 °C (συνήθης βιομηχανική εφαρμογή), δεν έχουν αναφερθεί πειραματικά στοιχεία. Επίσης, για μικρές συγκεντρώσεις των όξινων αερίων στο διάλυμα ή μικρές μερικές πιέσεις, περιοχές στις οποίες λειτουργούν οι βιομηχανικές μονάδες (εικόνα 13), έχουν δημοσιευτεί ελάχιστα πειραματικά δεδομένα.



Εικόνα 2.

Συνδιασμοί θερμοκρασίας και συγκέντρωσης του διαλύματος στις δημοσιευμένες πειραματικές μετρήσεις στο σύστημα : CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA (τα κέντρα των κύκλων προσδιορίζουν τους συνδιασμούς που έχουν διερευνηθεί – τα πλαίσια προσδιορίζουν τις περιοχές βιομηχανικού ενδιαφέροντος).



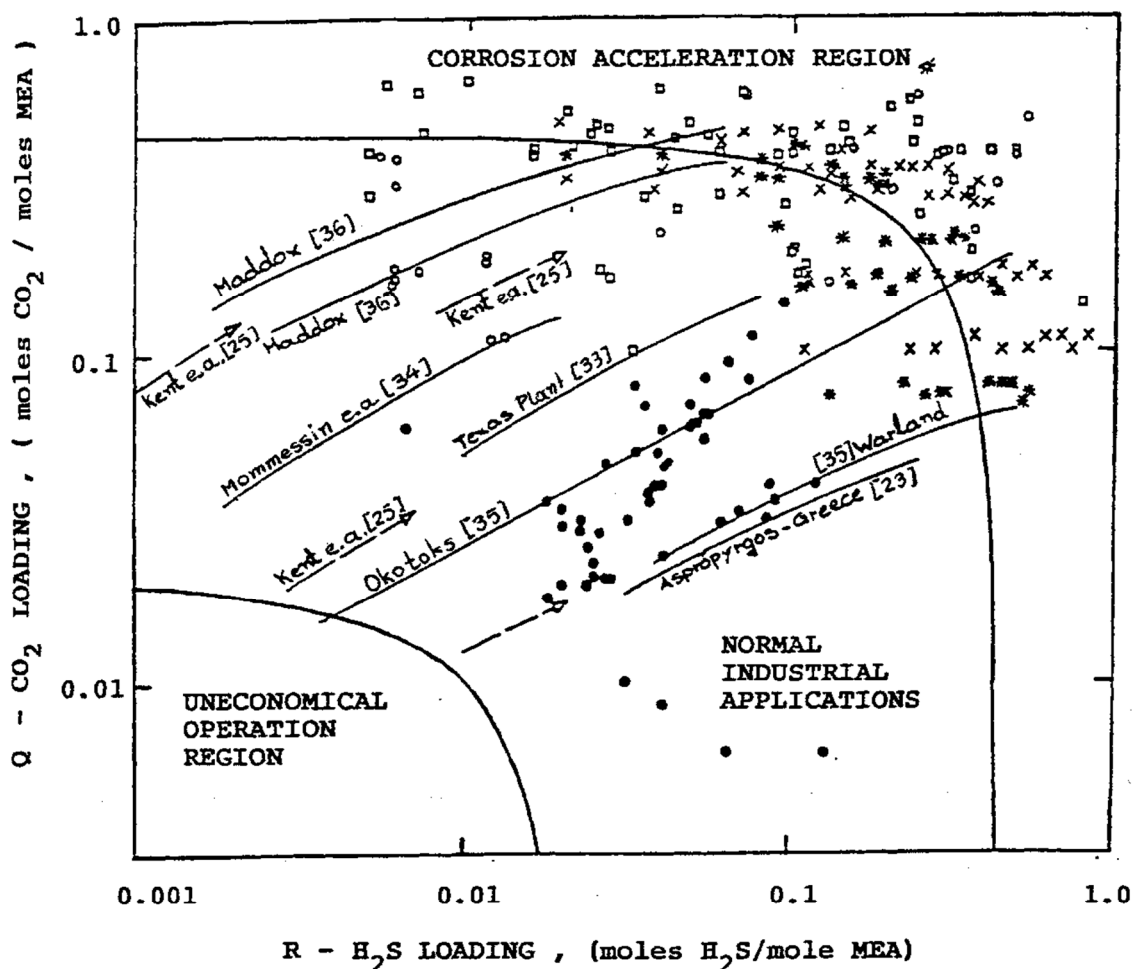
Εικόνα 3.

Συνδιασμοί θερμοκρασίας και συγκέντρωσης του διαλύματος στις δημοσιευμένες πειραματικές μετρήσεις στο στο σύστημα : $H_2S - CO_2$ - υδατικό διάλυμα MEA (τα κέντρα των κύκλων προσδιορίζουν τους συνδιασμούς που έχουν διερευνηθεί – τα πλαίσια προσδιορίζουν τις περιοχές βιομηχανικού ενδιαφέροντος).

II. 1. 2_ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΟΜΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

Σε πολλές περιπτώσεις και, προκειμένου να καλυφθούν όλες οι περιοχές (πρακτικού ενδιαφέροντος) μεταβολής των μερικών πιέσεων των όξινων συστατικών στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 , υδατικό διάλυμα MEA, πολλοί ερευνητές δημοσίευσαν επεξεργασμένα δεδομένα ισορροπίας και διαγράμματα (χρησιμοποιώντας μεθόδους όπως γραμμική προσαρμογή καμπύλης, εσωτερική και εξωτερική παρεμβολή κλπ) για συγκεκριμένες όμως τιμές περιεκτικότητας του διαλύματος σε MEA. Οι γραφικές αυτές συσχετίσεις και προεκτάσεις των πειραματικών δεδομένων δεν γίνονται πιστευτές στις

περιοχές των χαμηλών περιεκτικοτήτων των όξινων αερίων στο διάλυμα ή των συγκεντρώσεων της αμίνης εκτός των περιοχών των δημοσιευμένων δεδομένων. Στις μικρές φορτώσεις της αμίνης ή στις μικρές μερικές πιέσεις των όξινων αερίων οι καμπύλες ισορροπίας γίνονται πρακτικά κατακόρυφες, όταν παρουσιάζονται σε ημιλογαριθμικό σύστημα αξόνων, όπως συνηθίζεται στη βιβλιογραφία.



—	OPERATING VALUES	ISAACS et.al.	(100°C)	[14]
	FROM SOME INDUSTRIAL UNITS	LAWSON-GARST	(25 to 140)	[9]
	AND LITERATURE CASE STUDIES	JONES et.al.	(40 to 140)	[8]
	SOLUTION CONCETRATION : 15 wt% MEA	MUHLBAUER-MONAGHAN	(25,100°C)	[12]

Εικόνα 4.

Δημοσιευμένες πειραματικές μετρήσεις στο σύστημα H₂S-CO₂-υδατικό διάλυμα MEA συγκέντρωσης 15,3 % κ.β. MEA.

Πρόσφατα οι Chen και Ng [321] με βάση το μοντέλο των Kent και Eisenberg [153] κατασκεύασαν μια σειρά νομογραφήματων μαζί με διαγράμματα συντελεστών διόρθωσης, που επιτρέπουν τον προσδιορισμό των μερικών πιέσεων των H_2S ή/και CO_2 , με αποδεκτή ακρίβεια για βιομηχανικές εφαρμογές, και στις περιοχές των πολύ μικρών τιμών, σε συνάρτηση με την περιεκτικότητά τους στο διάλυμα, σε οποιαδήποτε θερμοκρασία και περιεκτικότητα σε αμίνη ή αντίστροφα, τον προσδιορισμό πολύ μικρών περιεκτικότητων H_2S ή/και CO_2 στο διάλυμα, σε συνάρτηση των μερικών πιέσεων των όξινων αερίων.

Στη μορφή που έχουν δοθεί τα νομογραφήματα των Chen και Ng επιτρέπουν τον υπολογισμό των μερικών πιέσεων των όξινων συστατικών σε οποιονδήποτε συνδυασμό θερμοκρασίας, περιεκτικότητας του διαλύματος σε MEA και φόρτωσης του διαλύματος σε κάθε όξινο συστατικό εντός της περιοχής των πρακτικών βιομηχανικών εφαρμογών.

Οπωσδήποτε, για έναν ακριβή υπολογισμό (rigorous) των εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων που πραγματοποιείται με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή, τα νομογραφήματα των Chen και Ng δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν εύκολα.

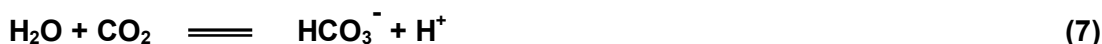
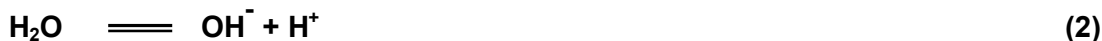
II. 1. 3_ ΜΟΝΤΕΛΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

Η διεργασία καθαρισμού των όξινων αερίων με απορρόφηση σε υδατικά διαλύματα αμινών είναι γνωστή και βιομηχανικά εφαρμοσμένη σε πολύ μεγάλη κλίμακα για περισσότερο από 60 χρόνια. Ο πραγματικός μηχανισμός των αντιδράσεων απορρόφησης των όξινων συστατικών στα υδατικά διαλύματα των αμινών δεν είναι πλήρως γνωστός. Η διεργασία της απορρόφησης βασίζεται σε αμφίδρομες αντιδράσεις μεταξύ των αλκανολαμινών και των όξινων συστατικών των αερίων. Στην πραγματικότητα η απορρόφηση των όξινων αερίων στα υδατικά διαλύματα των αμινών συνοδεύεται από πολλές δευτερεύουσες αμφίδρομες αντιδράσεις (διάστασης των ηλεκτρολυτών του διαλύματος, πρωτονίωσης των αμινών, σχηματισμού καρβονικών ιόντων κλπ με διαφορετικές ταχύτητες αντίδρασης) με συνέπεια να συνυπάρχουν κατά την ισορροπία πολλά δευτερεύοντα προϊόντα στο διάλυμα.

Πολλοί ερευνητές προσπάθησαν να προσδιορίσουν το είδος, την αλληλουχία, την ταχύτητα και τα προϊόντα των αντιδράσεων της απορρόφησης στο σύστημα $H_2S - CO_2$ -υδατικό διάλυμα αμινών. Άλλοι ερευνητές προσπάθησαν να μοντελοποιήσουν τα φαινόμενα μεταφορά μάζας μεταξύ αέριας και υγρής φάσης (θεωρία φίλμ κλπ).

Διάφοροι ερευνητές έχουν προτείνει αναλυτικά ή απλοποιημένα μοντέλα περιγραφής του μηχανισμού της αντίδρασης (των κυριότερων αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά την απορρόφηση των όξινων συστατικών στο διάλυμα) και έχουν προσδιορίσει σταθερές ισορροπίας, συντελεστές ενεργότητας και άλλες παραμέτρους με εμπειρικό κυρίως τρόπο (προσαρμογή καμπύλης κλπ) ώστε να προσεγγίζουν όσο το δυνατόν περισσότερο τις πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας. Τα προτεινόμενα μοντέλα της βιβλιογραφίας διαφέρουν μεταξύ τους, ως προς τον μηχανισμό και τα εν-

διάμεσα προϊόντα της αντίδρασης αλλά, είναι χημικώς ισοδύναμα. Έτσι, ένας γενικά παραδεκτός μηχανισμός της αντίδρασης της απορρόφησης των H₂S, και CO₂ σε υδατικό διάλυμα πρωτοταγών ή δευτεροταγών αμινών περιλαμβάνει τις εξής κυρίως επιμέρους αμφίδρομες αντιδράσεις :



Όπου με *R* συμβολίζεται η ομάδα -C_nH_mO_k και με *R'* η ομάδα -C_nH_mO_k ή -H.

Στην περίπτωση των τριτοταγών αμινών η ταχύτητα της αντίδρασης (6) είναι αμελητέα και ο μηχανισμός της απορρόφησης περιλαμβάνει μόνο τις αντιδράσεις (1), (2), (3), (4), (7) και (8).

Πρώτα οι **Mason και Dodge** [406], το 1936, προσπάθησαν να προσομοιώσουν την ισορροπία στο σύστημα CO₂-υδατικό διάλυμα MEA προσδιορίζοντας εμπειρικές σχέσεις που δεν δημοσίευσαν. Οι Van Krevelen, Hofizer και Huntjens [407], το 1949, ανέπτυξαν μέθοδο πρόβλεψης της ισορροπίας στο σύστημα H₂S, NH₃, υδατικά διαλύματα. Η μέθοδος βασίστηκε στον προσδιορισμό ψευδοσταθερών ισορροπίας σε συνάρτηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος (ανεξάρτητα των συντελεστών ενεργότητας) και απέτυχε σε μεγάλο διάστημα συγκεντρώσεων.

Οι **Atwood, Arnold και Kindrick** [151] προσπάθησαν να μοντελοποιήσουν την χημική ισορροπία στο σύστημα H₂S -υδατικό διάλυμα αμινών, το 1957, χρησιμοποιώντας τον “μέσο συντελεστή ενεργότητας των ιόντων” (υποθέτοντας ότι όλοι οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων του διαλύματος έχουν την ίδια τιμή - υπόθεση αληθής σε ορισμένες μόνο συνθήκες).

Το 1967 οι **Danckwerts και McNeil** [154] προσδιόρισαν ψευδοσταθερές ισορροπίας (σε συνάρτηση μόνο της ιοντικής ισχύος του διαλύματος) στο σύστημα CO₂-υδατικό διάλυμα αμινών. Η μέθοδος είναι περιορισμένης εφαρμογής καθώς δεν λαμβάνει υπόψη τις συγκεντρώσεις των συστατικών του συστήματος.

Το 1972 οι **Klyamer και Koleshnikova** [408] εφάρμοσαν τον “μέσο συντελεστή ενεργότητας των ιόντων” των Atwood, Arnold και Kindrick στο σύστημα CO₂-υδατικό διάλυμα αμινών ενώ, το 1973 οι Klyamer, Koleshnikova και Rodin [152], γενικεύοντας την θεωρία αυτή κατάφεραν να προσεγγίσουν ικανοποιητικά την ισορροπία στο σύστημα H₂S -CO₂-υδατικό διάλυμα αμινών.

Το 1975 οι **Kent και Eisenberg** [153], [376] τροποποιώντας το μοντέλο των Danckwerts και McNeil κατάφεραν επίσης να προσεγγίσουν ικανοποιητικά την ισορροπία στο σύστημα $H_2S - CO_2$ -υδατικό διάλυμα αμινών. Χρησιμοποιώντας δημοσιευμένες σταθερές ισορροπίας όλων των άλλων κύριων και δευτερευουσών αντιδράσεων του συστήματος προσδιόρισαν εμπειρικά τις δύο σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων των αμινών με τα ιόντα του διαλύματος (ώστε να επαληθεύονται τα υπάρχοντα τότε πειραματικά στοιχεία).

Το 1980, οι **Blauwhoff και Van Swaaij** [409] πρότειναν τη χρήση της μεθόδου Davies [410], παραλλαγή του νόμου Debye-Huckle της θεωρίας των διαλυμάτων των ηλεκτρολυτών, στον υπολογισμό των μέσων συντελεστών ενεργότητας των ιόντων στο διάλυμα για τη διόρθωση των ψευδοσταθερών ισορροπίας της βιβλιογραφίας.

Οι **Deshmukh και Mather** [370], το 1981, δεχόμενοι τις παραπάνω αντιδράσεις ισορροπίας στο διάλυμα (αντιδράσεις (1) έως (8)) προσέγγισαν ικανοποιητικά την ισορροπία στο σύστημα $H_2S, -CO_2$ -υδατικό διάλυμα αμινών χρησιμοποιώντας την επέκταση του νόμου Debye-Huckle [424], [426] των ηλεκτρολυτών όπως προτάθηκε από τον Guggenheim [411], [423]. Η μέθοδος περιλαμβάνει εμπειρικό προσδιορισμό παραμέτρων αλληλεπίδρασης των συστατικών του διαλύματος (οφειλόμενων σε δυνάμεις Van der Waals) για τον ακριβέστερο προσδιορισμό των συντελεστών ενεργότητας των ιόντων με την μέθοδο Debye-Huckle, και χρήση ψευδοσταθερών ισορροπίας των παραπάνω αντιδράσεων από τη βιβλιογραφία.

Το 1983 ο **Dingman και άλλοι** [420] παρουσίασαν μία μέθοδο υπολογισμού της ισορροπίας στο σύστημα $H_2S, -CO_2 -DGA -H_2O$ βασιζόμενη στον υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητας με συνδιασμό των μεθόδων NRTL [415], Bromley [421], Meissner και άλλοι [422] και της θεωρίας του Born.

Το 1987 ο **Maddox και άλλοι** [412] παρουσίασαν μία παραλλαγή της μεθόδου των Blauwhoff και Van Swaaij εισάγοντας έναν συντελεστή διόρθωσης των ψευδοσταθερών ισορροπίας (μόνον των αντιδράσεων (1) και (6)) σαν συνάρτηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος και προσδιοριζόμενο εμπειρικά με προσαρμογή σε γραφικώς επεξεργασμένα πειραματικά στοιχεία.

Το 1989 οι **Austgen, Rochelle, Peng και Chen** [413] και [414] δεχόμενοι ομοίως έναν μηχανισμό 7 κυρίως αντιδράσεων χημικά ισοδύναμων με τις παραπάνω, ανέπτυξαν μοντέλο υπολογισμού της ισορροπίας "θερμοδυναμικά συνεπές". Χρησιμοποιώντας την μέθοδο NRTL (Renon και Prausnitz [415]), όπως προτάθηκε από τους Chen και Evans [416] για διαλύματα ηλεκτρολυτών, και τροποποιήθηκε από τους Scaufaire, Richards και Chen [417] για συστήματα "μικτών διαλυτών" ($MEA + H_2O$), υπολόγισαν τους συντελεστές ενεργότητας στην υγρή φάση όλων των συστατικών (ιοντικών ή μοριακών) του διαλύματος. Η τροποποιημένη για "μικτούς διαλύτες" εξίσωση NRTL για ηλεκτρολύτες βασίζεται στο γενικευμένο μοντέλο υπολογισμού της περίσσειας ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs λαμβάνοντας υπόψη αφ'ενός δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ ιόντων σε απόσταση, και αφ' ετέρου δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ των ιόντων, ιόντων-μορίων, και μορίων σε άμεση γειτονία. Η μέθοδος περιλαμβάνει χρήση των σταθερών ισορροπίας των αντιδράσεων από την βιβλιογραφία, εμπειρικό προσδιορισμό συντελεστών αλληλεπίδρασης μεταξύ

γειτονικών συστατικών (ιόντων, ιόντων-μορίων, μορίων) σε δυαδικά συστήματα και χρήση των συντελεστών αυτών στον υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητας συστημάτων τριών και τεσσάρων συστατικών ($H_2S-CO_2-MEA-H_2O$).

Το 1994 οι **Li και Mather** [419] κατάφεραν να προσεγγίσουν την ισορροπία στο σύστημα CO_2 -υδατικό διάλυμα μίγματος αμινών χρησιμοποιώντας απλοποιημένες σχέσεις του μοντέλου υπολογισμού των συντελεστών ενεργότητας των Clegg και Pitzer [418] (επέκταση και συνδιασμός του νόμου Debye-Huckel των ηλεκτρολυτών και της εξίσωσης Margules στον υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητας των ιοντικών και μοριακών συστατικών του διαλύματος). Η μέθοδος βασίζεται στην περιγραφή της χημικής ισορροπίας στο διάλυμα με τη βοήθεια τεσσάρων αντιδράσεων, χρήση των σταθερών της χημικής ισορροπίας από τη βιβλιογραφία και εμπειρικό προσδιορισμό των συντελεστών αλληλεπίδρασης των ιόντων και μορίων του συστήματος στην υγρή φάση. Αργότερα η μέθοδος δοκιμάστηκε και σε άλλα συστήματα τεσσάρων ή πέντε συστατικών [420], [421].

Επίσης, πολλοί ερευνητές συμπλήρωσαν ή βελτίωσαν τα ήδη προτεινόμενα μοντέλα ισορροπίας ή απλώς προσδιόρισαν παραμέτρους, συντελεστές αλληλεπίδρασης ή σταθερές ισορροπίας επεκτείνοντας την εφαρμογή των μοντέλων και σε άλλα συστήματα όξινων αερίων-υδατικών διαλυμάτων αμινών, αξιολογώντας παράλληλα τη δυνατότητα των προτεινόμενων μοντέλων να προσομοιώνουν την ισορροπία σε κάθε σύστημα H_2S , $-CO_2$ -υδατικό διάλυμα αμινών. Για παράδειγμα ο Vaz [404] προσδιόρισε ψευδοσταθερές ισορροπίας του μοντέλου των Kent και Eisenberg για παραπλήσιο (ισοδύναμο) μηχανισμό αντιδράσεων και τέσσερις αμίνες. Άλλοι, βελτιώνοντας ή τροπο-ποιώντας ελάχιστα το μοντέλο των Kent και Eisenberg προσδιόρισαν τις ψευδοσταθερές ισορροπίας για διάφορες αμίνες [433], [434], [435], [436], [437], [438], καθώς και οι Αντωνίου, Μαρκάτος και Λάπτας [398]. Οι Chakravarty [405], Bosh [425] και άλλοι [427], [428], [433], [429], [430], [431], [432] επαναπροσδιόρισαν τους συντελεστές αλληλεπίδρασης του μοντέλου των Deshmukh και Mather και επεξέτειναν την εφαρμογή του σε περισσότερες αμίνες καθώς επίσης και σε μίγματα αμινών. Συγκρίνοντας τις παραπάνω δημοσιεύσεις διαπιστώνεται ότι, ανάλογα με τον μηχανισμό των αντιδράσεων (ισοδύνα-μες) και τις σταθερές ισορροπίας (της βιβλιογραφίας) ή τις παραμέτρους του νόμου Debye-Huckel που χρησιμοποίησε ο καθένας, προσδιόρισαν διαφορετικές τιμές των εμπειρικών συντελεστών αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών του διαλύματος (ιόντων-ιόντων, ιόντων-μορίων, μορίων-μορίων) του μοντέλου των Deshmukh και Mather. Έτσι, παρά το πλήθος των προσπαθειών που έγιναν στη χρήση του παραπάνω μοντέλου στην προσομοίωση της ισορροπίας στο σύστημα όξινα αέρια-υδατικά διαλύματα αμινών, τα αποτελέσματά τους παραμένουν ουσιαστικά ασυνδύαστα μεταξύ τους.

Όπως φαίνεται από την πληθώρα των αναφορών, ένας μεγάλος αριθμός ερευνητών προσπάθησε να προσομοιώσει την ισορροπία στο σύστημα $H_2S -CO_2-MEA-H_2O$ αλλά και γενικότερα στο σύστημα όξινα αέρια-υδατικά διαλύματα αμινών. Ειδικότερα, τα τελευταία χρόνια η προσπάθεια έχει ενταθεί και τα προτεινόμενα μοντέλα έχουν αποκτήσει όλο και περισσότερο θεωρητική βάση και θερμοδυναμική συνέπεια. Παρόλα αυτά, δύο μεγάλα προβλήματα εξακολουθούν να παραμένουν άλυτα :

1. Όλα τα μοντέλα (ανεξάρτητα από τη θεωρητική τους βάση) εξακολουθούν να προϋποθέτουν τον εμπειρικό προσδιορισμό μιας σειράς παραμέτρων χρησιμοποιώντας τα διαθέσιμα κάθε φορά πειραματικά στοιχεία. Οι παράμετροι αυτές, παρά την προσπάθεια που γίνεται να εξηγηθούν θεωρητικά (π.χ. αλληλεπιδράσεις των συστατικών του διαλύματος οφειλόμενες σε δυνάμεις Van der Waal, ηλεκτροστατικές, κλπ) ουσιαστικά βοηθούν στη διόρθωση των αποτελεσμάτων των θεωρητικών μοντέλων και την προσαρμογή τους στα πειραματικά δεδομένα. Παρακάμπτουν έτσι τις αποκλίσεις που οφείλονται στην ισχυρώς μη ιδανική συμπεριφορά των συστατικών λόγω επιμέρους μηχανισμών και αλληλεπιδράσεων που δεν έχουν εξηγηθεί ικανοποιητικά. Συνεπώς παρουσιάζουν σοβαρές αποκλίσεις σε περιοχές μεταβολής των παραμέτρων τους που ενδεχόμενα δεν χρησιμοποιήθηκαν στον εμπειρικό προσδιορισμό τους.
2. Όλα τα μοντέλα εξακολουθούν να παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις συγκρινόμενα με τα διαθέσιμα πειραματικά στοιχεία. Λόγω των ιδιαίτερα δύσκολων συνθηκών κάτω από τις οποίες γίνονται οι πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας στα συστήματα όξινα αέρια-υδατικά διαλύματα αμινών (μεγάλες πιέσεις και θερμοκρασίες και μερικές πιέσεις των όξινων αερίων από πολύ μεγάλες έως πάρα πολύ μικρές σε συνδιασμό με την τοξικότητα του H_2S και τη διαβρωτικότητα των H_2S και CO_2) αρκετά από τα πειραματικά στοιχεία ελέγχονται για την ακρίβειά τους.

Όπως φαίνεται από τη σύγκριση των πειραματικών στοιχείων που έχουν αναφερθεί από διάφορους ερευνητές, υπάρχουν , σε πολλές περιπτώσεις, μεγάλες διαφορές μεταξύ των μετρήσεων που έχουν γίνει σε ίδιες ή παρόμοιες συνθήκες.

Στον Πίνακα 11 φαίνονται ενδεικτικά μερικές περιπτώσεις μεγάλων διαφορών μεταξύ πειραματικών μετρήσεων. Επίσης φαίνονται ενδεικτικά στα διαγράμματα των εικόνων 46, 57, 59 και 60.

Μεγάλες διαφορές παρατηρούνται ακόμα και μεταξύ επαναλαμβανόμενων πειραματικών μετρήσεων των ίδιων ερευνητών (Πίνακας 11). Ιδιαίτερα, παρατηρώντας τις μετρήσεις των Jou, Mather και Otto [329] βλέπουμε ότι οι ίδιοι ερευνητές χρησιμοποιώντας, για τα ίδια δείγματα, δύο διαφορετικές μεθόδους ανάλυσης της υγρής φάσης (1-αέρια χρωματογραφία και 2-καθίζηση και τιτλοδότηση) οδηγούνται σε αποκλίσεις έως και 100 % στον προσδιορισμό της μερικής πίεσης του CO_2 στην αέρια φάση συστήματος CO_2 -MEA- H_2O . Η αντίστοιχη απόκλιση στον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του CO_2 στην υγρή φάση (moles CO_2 /mole MEA) φθάνει έως και 11 % στις μετρήσεις αυτές (μέγιστη εκτιμώμενη αξιοπιστία των μεθόδων $\pm 2\%$ και $\pm 3\%$ αντιστοίχως [329]).

Επίσης, οι Weiland, Chakravarty και Mather [429] στην εργασία τους, για τον εμπειρικό προσδιορισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης του μοντέλου των Deshmukh και Mather στο σύστημα $H_2S -CO_2$ -MEA- H_2O , απέρριψαν έναν μεγάλο αριθμό πειραματικών στοιχείων (περίπου 300 μετρήσεις ή 15% των μετρήσεων που είχαν στη διάθεσή τους).

Πίνακας 2.

Περιπτώσεις μεγάλων διαφορών μεταξύ πειραματικών μετρήσεων σε ίδιες συνθήκες

R (1)	Q (2)	C % κ.β.	T °C	P_{H₂S} mbar	P_{CO₂} mbar	ΔP %	Πηγή
0.014		15.3	100	0.4		350	Lawson-Garst [306]
0.016				0.09			Isaacs-Otto-Mather [311]
	0.16	15.3	100		8		Lee-Otto-Mother [305]
	0.164				10.4	30	Isaacs-Otto-Mather [311]
	0.0165				17.9	120	Mahlbauer-Monagan [312]
0.38		15.2	40	12.2			Lawson-Garst [306]
0.373				14.5		25	Lawson-Garst [306]
	0.05	15.3	100		0.18		Isaacs-Otto-Mather [311]
	0.047				0.22		Isaacs-Otto-Mather [311]
0.866		30.2	40	724			Lee-Otto-Mother [318]
0.865				1461		100	Lee-Otto-Mother [319]
0.866		29.9		3803		425	Li-Shen [327]
0.83		30.2	60	648			Riegger-Tartar-Lingafelter [301]
0.833		29.9		4097		530	Li-Shen [327]
	0.484						
	0.485	15.3	40		0.65		Murzin-Leites [316]
					19.9	2950	Jones-Froning-Claytor [305]
	0.545	30.2	60		63.6		Lee-Otto-Mother [323]
	0.557				341	440	Jou-Mother-Otto [329]
	0.56				1551	2300	Lee-Otto-Mother [323]
	0.694	30.2	60		2820		Jou-Mother-Otto [329]
	0.701				5473	100	Jou-Mother-Otto [329]

(1) mole H₂S/mole MEA(2) mole CO₂/mole MEA

Περισσότερες από τις μετρήσεις που απέκλιναν (περίπου 200) προέρχονταν από ερευνητικές εργασίες της δικής τους ομάδας (π.χ. Nasir και Mather [310] με ποσοστό απόρριψης 45% λόγω μεγάλων αποκλίσεων, Lee, Otto και Mather [318] με ποσοστό απόρριψης 43%, κλπ).

Η αξιολόγηση των παραπάνω μοντέλων της βιβλιογραφίας βασίζεται σε δύο γενικά κριτήρια :

- α) στη δυνατότητα προσομοίωσης της συμπεριφοράς των συστατικών στα συστήματα όξινα αέρια-υδατικά διαλύματα αμινών σε οποιοσδήποτε συνθήκες (προσδιορισμός των θερμοδυναμικών τους ιδιοτήτων) και**
- β) στην πολυπλοκότητά τους και τον όγκο υπολογισμών που προϋποθέτει η χρήση τους για κάθε σημείο υπολογισμού (κριτήριο μεγαλύτερης σημασίας στο παρελθόν αλλά και σήμερα για εφαρμογές αριστοποίησης και αριστοποιητικής αυτόματης ρύθμισης – APC).**

Η πιστοποίηση της ακρίβειας των αποτελεσμάτων των μοντέλων γίνεται συγκρίνοντάς τα με τα πειραματικά στοιχεία της βιβλιογραφίας. Ο έλεγχος αυτός της ακρίβειας των μοντέλων περιορίζεται από τις πολύ μεγάλες διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ των διαθέσιμων πειραματικών στοιχείων (Σε πολλές περιπτώσεις ξεπερνούν και το 100% όπως δείχτηκε προηγουμένως). Σε περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκαν μερικές μόνο πηγές πειραματικών μετρήσεων στη διαδικασία προσδιορισμού των εμπειρικών παραμέτρων των μοντέλων αυτά εμφανίζονται να προσομοιώνουν με ικανοποιητική ακρίβεια κάποιες (αυτές τις) πειραματικές μετρήσεις και με μεγάλη απόκλιση άλλες.

Χαρακτηριστικά, ο Bosch [425], χρησιμοποιώντας τις 1613 πειραματικές μετρήσεις που είχε διαθέσιμες από την βιβλιογραφία, προσδιόρισε κατ' αρχήν τους συντελεστές αλληλεπίδρασης του μοντέλου των Deshmukh και Mather. Στη συνέχεια, προσομοίωσε με το μοντέλο τη συμπεριφορά του συστήματος όξινα αέρια-υδατικό διάλυμα αμίνης στα ίδια σημεία. Η μέση απόκλιση των αποτελεσμάτων του μοντέλου από τις πειραματικές μετρήσεις (στην περίπτωση της MEA) υπολογίστηκε από τον Bosch σε 45% περίπου (μέση ποσοστιαία απόκλιση των υπολογιζόμενων τιμών των μερικών πιέσεων των όξινων αερίων από τις αντίστοιχες πειραματικές για τα 1613 σημεία). Η απόκλιση αυτή θεωρήθηκε από τον Bosch ικανοποιητική λαμβάνοντας υπ' όψη :

- α) το μεγάλο εύρος του διαστήματος μεταβολής των τιμών των μερικών πιέσεων (11 τάξεις μεγέθους !!!) και**
- β) τις πολύ μεγάλες διαφορές μεταξύ των τιμών των πειραματικών μετρήσεων που αναφέρονται, στις ίδιες συνθήκες, όπως περιγράφηκε προηγούμενα.**

Ομοίως, ο Chakravarty [405] και για το ίδιο μοντέλο, των Deshmukh και Mather, αναφέρει μέση απόκλιση 37% στον υπολογισμό της μερικής πίεσης του CO_2 και 21 % για το H_2S αντίστοιχα σε σύνολο 974 πειραματικών μετρήσεων (έχοντας όμως αφαιρέσει τουλάχιστον 17 περιπτώσεις με απόκλιση >100%). Επίσης, χρησιμοποιώντας το ίδιο μοντέλο -έχοντας όμως προσδιορίσει δικές τους παραμέτρους άλλη-

λεπίδρασης -οι Wei-land, Chakravarty και Mather [429] αναφέρουν μέση απόκλιση μεγαλύτερη από 30% επί συνόλου 1810 μετρήσεων από τις οποίες έχουν ήδη αφαιρεθεί 278 μετρήσεις (δηλαδή το 15% των μετρήσεων) με απόκλιση >100% π.χ. στις μετρήσεις των Lee, Otto και Mather [318] η μέση απόκλιση, που υπολόγισαν οι Weiland, Chakravarty και Mather, με χρήση του μοντέλου των Deshmukh και Mather, είναι 70% (αφού πρώτα αφαιρεθεί το 43% των μετρήσεων που έχουν απόκλιση >100%).

Ο Vaz [404] και για τα μοντέλα των Kent και Eisenberg και Vaz αναφέρει μέση απόκλιση γύρω στα 30% και μέγιστη απόκλιση 80% (θεωρώντας μόνο 240 πειραματικές μετρήσεις).

Οι Maddox και άλλοι [412] αναφέρουν μέση απόκλιση του μοντέλου τους και του μοντέλου των Blauwhoff και Van Swaaij [409] περίπου 40%, υπολογιζόμενη στην περιεκτικότητα των H_2S και CO_2 στην υγρή φάση. Η αντίστοιχη απόκλιση στον προσδιορισμό της μερικής πίεσης των H_2S και CO_2 στην αέρια φάση φαίνεται να είναι πολύ μεγαλύτερη!

Επίσης, οι Austgen, Rochelle, Peng και Chen [413], χρησιμοποιώντας τη μέθοδο NRTL, αναφέρουν αποκλίσεις που υπολογίζονται σε πολύ πάνω από 40%, συγκρίνοντας με μερικές πειραματικές μετρήσεις των Lawson και Garst [306].

Η πολυπλοκότητα των προτεινόμενων στη βιβλιογραφία μοντέλων οφείλεται στην ανάγκη επίλυσης κάθε φορά (για κάθε σημείο υπολογισμού) συστήματος 14 μη γραμμικών εξισώσεων (7 εξισώσεων χημικής ισορροπίας + 5 ισοζυγίων μάζας και φορτίων + 2 εξισώσεων φυσικής ισορροπίας) και εξισώσεων υπολογισμού συντελεστών ενεργότητας και άλλων παραμέτρων, με 14 άγνωστους (12 συγκεντρώσεις ιόντων και μορίων των συστατικών του συστήματος στην υγρή φάση και των 2 μερικών πιέσεων των H_2S και CO_2). Το σύστημα των 14 μη γραμμικών εξισώσεων λύνεται συνήθως με την επαναληπτική μέθοδο δοκιμής και σφάλματος των Newton και Raphson.

II. 1. 4_ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Δεδομένα ισορροπίας για τα συστήματα H_2S ή/και CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA, έχουν παρουσιαστεί κατά καιρούς στη βιβλιογραφία με μορφή πινάκων, διαγράμμάτων, νομογραφημάτων και υπολογιστικών σχέσεων.

Αν και, ένας μεγάλος αριθμός ερευνητών έχει ήδη ασχοληθεί με τον προσδιορισμό της διαλυτότητας των όξινων συστατικών σε υδατικά διαλύματα MEA, τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα είναι περιορισμένης χρησιμότητας για τις ανάγκες σχεδιασμού βιομηχανικών εφαρμογών.

Σε πολλές περιπτώσεις και, προκειμένου να καλυφθούν όλες οι περιοχές (πρακτικού ενδιαφέροντος) μεταβολής των μερικών πιέσεων των όξινων συστατικών στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 , υδατικό διάλυμα MEA, πολλοί ερευνητές δημοσίευσαν επεξεργασμένα δεδομένα ισορροπίας, διαγράμματα και νομογραφήματα.

Οπωσδήποτε, για έναν ακριβή υπολογισμό (rigorous) των εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων, που πραγματοποιείται με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή, τα διαγράμματα και τα νομογραφήματα δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν

Πολλοί ερευνητές προσπάθησαν να προσδιορίσουν το είδος, την αλληλουχία, την ταχύτητα και τα προϊόντα των αντιδράσεων της απορρόφησης στο σύστημα $H_2S - CO_2$ -υδατικό διάλυμα αμινών. Άλλοι ερευνητές προσπάθησαν να μοντελοποιήσουν τα φαινόμενα μεταφορά μάζας μεταξύ αέριας και υγρής φάσης (θεωρία φίλμ κλπ).

Όλα τα μοντέλα (ανεξάρτητα από τη θεωρητική τους βάση) εξακολουθούν να προϋποθέτουν τον εμπειρικό προσδιορισμό μιας σειράς παραμέτρων χρησιμοποιώντας τα διαθέσιμα κάθε φορά πειραματικά στοιχεία. Όλα τα μοντέλα εξακολουθούν να παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις συγκρινόμενα με τα διαθέσιμα πειραματικά στοιχεία (45% περίπου μέση ποσοστιαία απόκλιση ενώ σε πολλές περιπτώσεις απόκλιση πάνω από 100%).

Επίσης, ένα άλλο πρόβλημα που παρουσιάζουν τα προτεινόμενα μοντέλα της βιβλιογραφίας είναι η πολυπλοκότητά τους και ο όγκος υπολογισμού που προϋποθέτει η χρήση τους για κάθε σημείο υπολογισμού.

II.2_ ΠΑΡΟΥΣΑ ΣΥΝΔΡΟΜΗ

II.2.1_ ΒΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΙΜΩΝ

Κατ' αρχήν έγινε συλλογή όλων των πειραματικών μετρήσεων της βιβλιογραφίας. Στους Πίνακες 10,13 και 14 φαίνεται το πλήθος των πειραματικών μετρήσεων που είναι διαθέσιμα στη βιβλιογραφία στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA (πάνω από 2000 μετρήσεις). Τα πειραματικά στοιχεία συμπληρώθηκαν με τιμές από διαγράμματα και το νομογράφημα των Chen και Ng [321] ώστε να καλυφθούν και οι περιοχές όπου τα διαθέσιμα πειραματικά στοιχεία είναι αραιά ή δεν υπάρχουν .

II.2.2_ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΚΑΜΠΥΛΗΣ. ΤΑ ΠΑΚΕΤΑ REGRESS ΚΑΙ REGE

Με βάση τον αλγόριθμο του Ostle [460] αναπτύχθηκε ένα σύνθετο πακέτο προγραμμάτων -το πρωτότυπο πακέτο REGRESS [461] -που επιτρέπει την στατιστική ανάλυση και επεξεργασία των δεδομένων και την προσαρμογή σε αυτά καμπύλης διαφόρων μορφών (γραμμικής, εκθετικής, γεωμετρικής, υπερβολικής, παραβολικής, κλπ). Το πακέτο REGRESS περιέχει αλγόριθμους πολλαπλής και πολυωνυμικής προσαρμογής καμπύλης με τη μέθοδο της παλινδρόμησης και χρησιμοποιεί τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων και στατιστικά κριτήρια για την επεξεργασία των δεδομένων και τον έλεγχο των αποτελεσμάτων.

Το πρόγραμμα προσδιορίζει τους συντελεστές $a_0, a_1, a_2, \dots, a_n$ της πολλαπλής προσαρμογής

$$F(y) = a_0 + a_1 f_1(x_1) + a_2 f_2(x_2) + \dots + a_n f_n(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (11)$$

όπου F, f_1, f_2, \dots, f_n είναι συναρτήσεις των μεταβλητών y, x_1, \dots, x_k της μορφής : $x_i, (x_i)^{1/b}, (x_i)^b, \ln x_i, e^{x_i}, b^{x_i}$, κλπ. Κατ' αρχήν διαβάζει τις σειρές των πειραματικών μετρήσεων $y_j, x_{1j}, x_{2j}, \dots, x_{nj}$ ($j = 1, \dots, N$) καθώς και τους δείκτες προσδιορισμού της μορφής της προσαρμογής, εκτελεί ενδεχόμενες αλλαγές μεταβλητών, υπολογίζει τους συντελεστές a_0, a_1, \dots, a_n , για κάθε μορφή προσαρμογής που έχει ζητηθεί και εκτελεί στατιστικούς ελέγχους και αξιολόγηση της προσαρμογής υπολογίζοντας συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης, standard απόκλιση, test F , test t , μέση ποσοστιαία απόκλιση από τις πειραματικές μετρήσεις κλπ.

Επίσης, για τη συστηματικότερη διερεύνηση δύσκολων μορφών προσαρμογής καμπύλης αναπτύχθηκε το πρωτότυπο πακέτο προγραμμάτων REGE. Το πακέτο REGE ελέγχει συστηματικά 30.000 διαφορετικά μοντέλα εξισώσεων (από ένα μεγάλο αριθμό οικογενειών καμπυλών) και βρίσκει, με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, τις 10 καλύτερες μορφές (μικρότερη μέση ποσοστιαία απόκλιση τιμών από τις πειραματικές μετρήσεις).

II. 2. 3_ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ ΤΩΝ H_2S ΚΑΙ CO_2

Με τη βοήθεια των πειραματικών δεδομένων της βιβλιογραφίας και των προγραμμάτων REGRESS και REGE δημιουργήθηκε εμπειρικό μοντέλο πρόρρησης των μερικών πιέσεων των H_2S και CO_2 στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA. Το νέο μοντέλο είναι εύκολα προγραμματιζόμενο (για χρήση από Η/Υ), απαιτεί μειωμένο χρόνο υπολογισμού, ενώ παρουσιάζει μεγάλη ακρίβεια πρόρρησης, όπως θα δειχθεί στη συνέχεια.

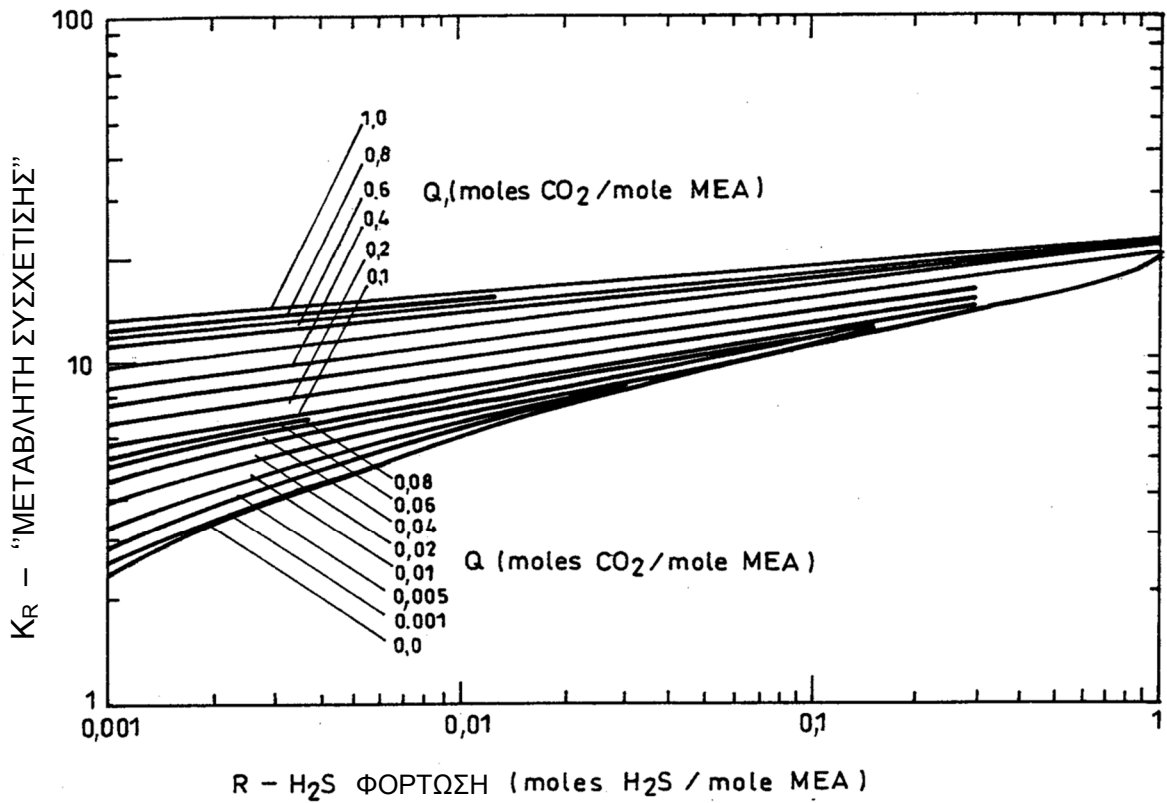
Οι μερικές πιέσεις των όξινων αερίων εκφράστηκαν δια μέσου δύο εικονικών μεταβλητών K και L. Η μεταβλητή K αντιπροσωπεύει την επίδραση του βαθμού φόρτωσης της αμίνης με το κάθε όξινο αέριο (R : moles H_2S / mole MEA, Q : moles CO_2 / mole MEA) στη μερική πίεση του H_2S ή του CO_2 . Η μεταβλητή L αντιπροσωπεύει την επίδραση πάνω στο ίδιο μέγεθος (μερική πίεση του κάθε όξινου αερίου), της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας του διαλύματος σε MEA.

Στις εικόνες 14, 15 και 16 φαίνεται ο τρόπος εξάρτησης της μερικής πίεσης του H_2S από τη θερμοκρασία T, την περιεκτικότητα C και τους βαθμούς φόρτωσης της MEA, R για το H_2S και Q για το CO_2 , διαμέσου των εικονικών μεταβλητών K_R και L_R (*).

Στις εικόνες 18, 19 και 20 φαίνεται ο τρόπος εξάρτησης της μερικής πίεσης του CO_2 από τη θερμοκρασία T, την περιεκτικότητα C και τους βαθμούς φόρτωσης της MEA, R για το H_2S και Q για το CO_2 , διαμέσου των εικονικών μεταβλητών K_Q και L_Q (*).

Τα διαγράμματα των εικόνων 14 έως και 20 έχουν κατασκευαστεί με συνθήκες αναφοράς για τη θερμοκρασία $T = 50$ °C και για τη συγκέντρωση του διαλύματος της αμίνης, $C = 20$ % κ.β. Το πέρασμα από τις συνθήκες αναφοράς σε οποιεσδήποτε συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης, για δεδομένες φορτώσεις, γίνεται με την υπόθεση ότι οι επιδράσεις των μεταβλητών K_R και L_R στις μερικές πιέσεις είναι πρακτικά ανεξάρτητες μεταξύ τους στις περιοχές βαθμού φόρτισης μεταξύ 0,01 και 0,5 ενώ εκτός αυτών των περιοχών πρέπει να γίνεται χρήση και διορθωτικών σχέσεων για τις υπολογισμένες μερικές πιέσεις.

(*) Οι δείκτες R και Q αναφέρονται αντίστοιχα στον υπολογισμό των μερικών πιέσεων των H_2S και CO_2



Εικόνα 5.

Εξάρτηση της εικονικής μεταβλητής K_R από την φόρτωση του διαλύματος της ΜΕΑ σε H₂S και CO₂.

Για την απλοποίηση των υπολογιστικών σχέσεων και την αύξηση της ακρίβειας των αποτελεσμάτων, η περιοχή μεταβολής των τιμών φόρτωσης της αμίνης με όξινα αέρια $R \in [0,001 ; 1,0]$ και $Q \in [0,001 ; 1,0]$ χωρίστηκε σε επιμέρους περιοχές. Στην εικόνα 17 φαίνεται ο χωρισμός της περιοχής μεταβολής των R και Q σε επιμέρους περιοχές όπου η μερική πίεση του H₂S υπολογίζεται (σε mbars) από τον τύπο:

$$\text{Log } P_{H_2S} = -6,21749 + 0,4054 K_R + 0,20754 L_R \tag{12}$$

Όπου:

$$L_R = -1,155 + 5,149 \log C + 0,976 T, \quad (T \geq 70^\circ\text{C}) \tag{13}$$

$$K_R = K_{Q=0}(R) + \Delta K(R) RK(Q) \tag{14}$$

και

$$K_{Q=0}(R) = 17,052 + 7,309 \log R + 0,812 (\log R)^2 \quad (15)$$

$$\Delta K(R) = -1,555 - 2,949 \log R - 0,438 (\log R)^2 \quad (16)$$

$$RK(Q) = (0,0563 + 5,33 Q^{1/2} - 7,54 Q)^2 \quad (17)$$

όταν $R \in [0,001 ; 0,03]$ και $Q \in [0,0 ; 0, 1]$, περιοχή (...)

$K_{Q=0}(R)$: αντιπροσωπεύει την επίδραση της φόρτωσης R με H_2S στη μερική πίεση του H_2S , όταν απουσιάζει από το διάλυμα το CO_2

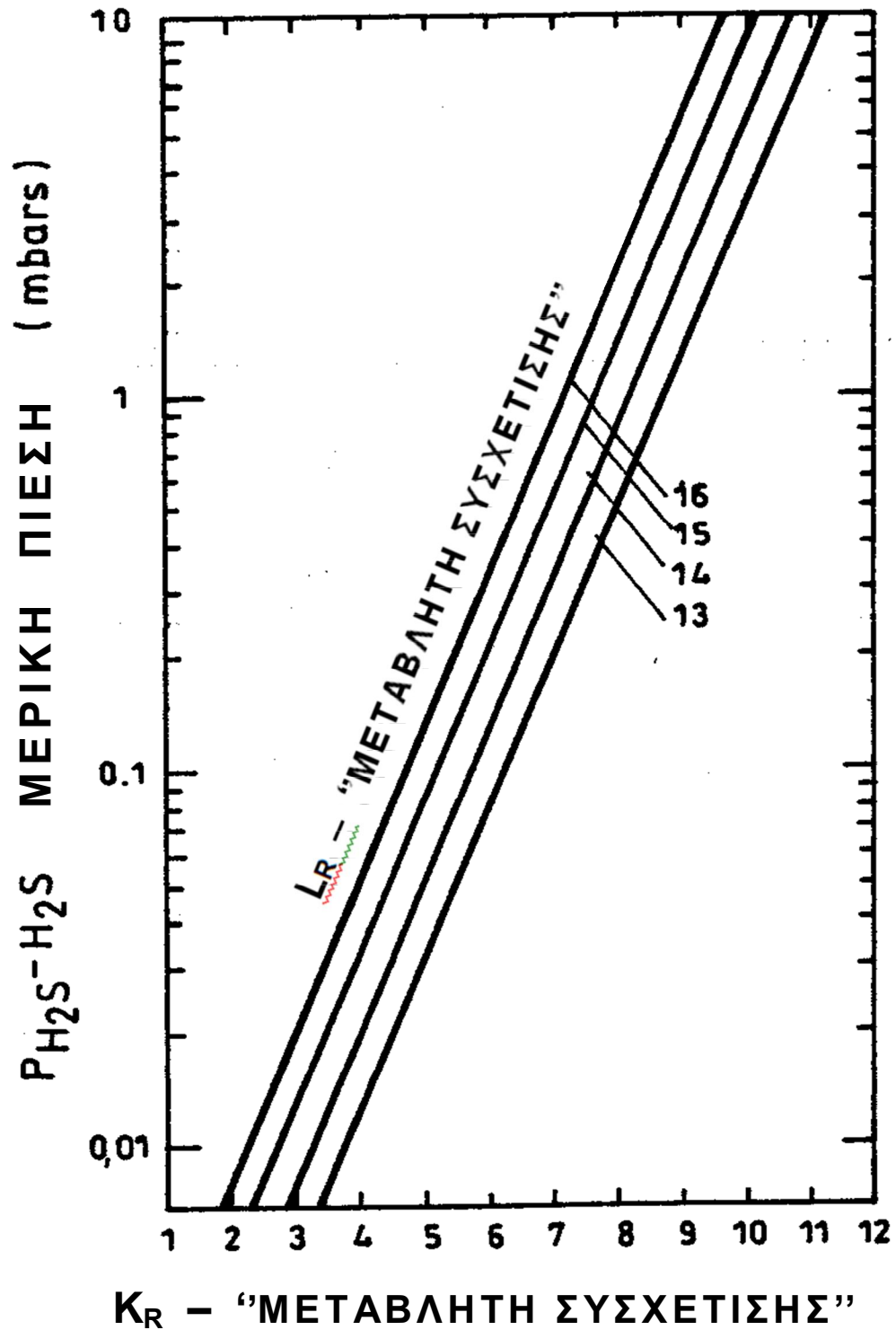
$\Delta K(R)$: αντιπροσωπεύει την επίδραση φόρτωσης με CO_2 ίσης με 0,1 ($Q = 0,1$) για δεδομένη φόρτωση R , στην P_{H_2S}

$RK(Q)$: παριστάνει το λόγο μεταξύ των επιδράσεων της πραγματικής φόρτωσης : αφ' ενός και της φόρτωσης $Q = 0,1$ αφ' ετέρου



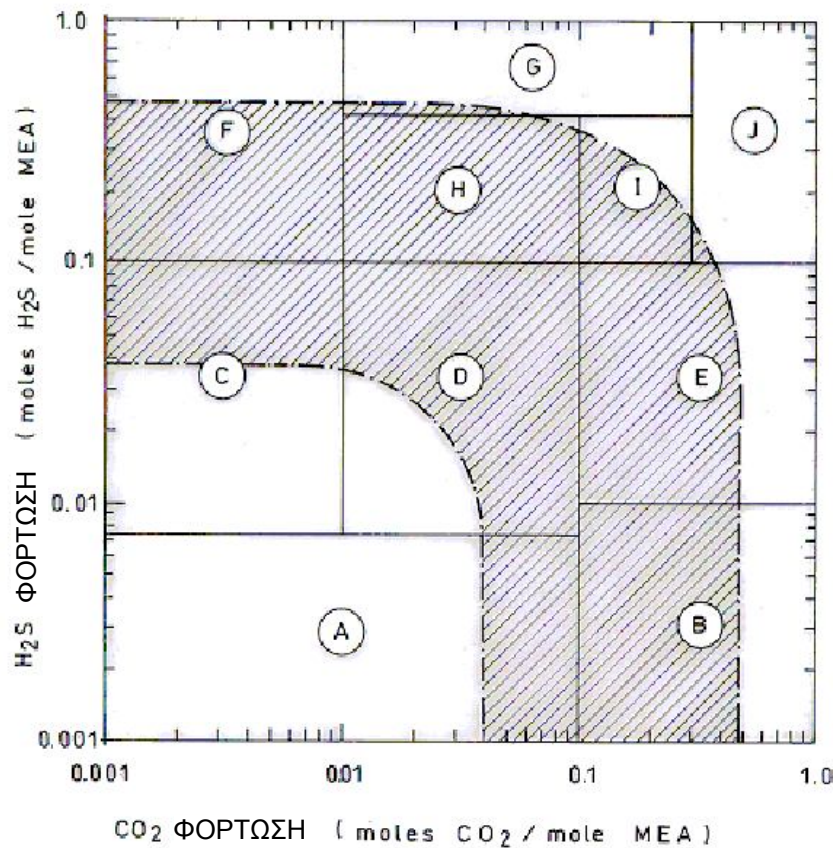
Εικόνα 6.

Εξάρτηση της εικονικής μεταβλητής L_R από την θερμοκρασία και την σύσταση του διαλύματος



Εικόνα 7.

Επίδραση των εικονικών μεταβλητών K_R και L_R στην μερική πίεση του H_2S .



Εικόνα 8.

Χωρισμός της περιοχής μεταβολής των R και Q σε επιμέρους περιοχές για τον υπολογισμό της μερικής πίεσης του H_2S (Η σκοτεινή ζώνη αντιστοιχεί στις συνήθεις βιομηχανικές εφαρμογές).

όταν $R \in [0,01 ; 0, 1]$ και $Q \in [0,1 ; 0,5]$, περιοχή (...):

$$K_R = K_{Q=0,1}(R) + \Delta K(Q) \quad (18)$$

και

$$K_{Q=0,1}(R) = 16,035 R^{0,143} \quad (19)$$

$$\Delta K(Q) = -1,22 + 14,46 Q - 26,6 Q^2 + 37,49 Q^3 \quad (20)$$

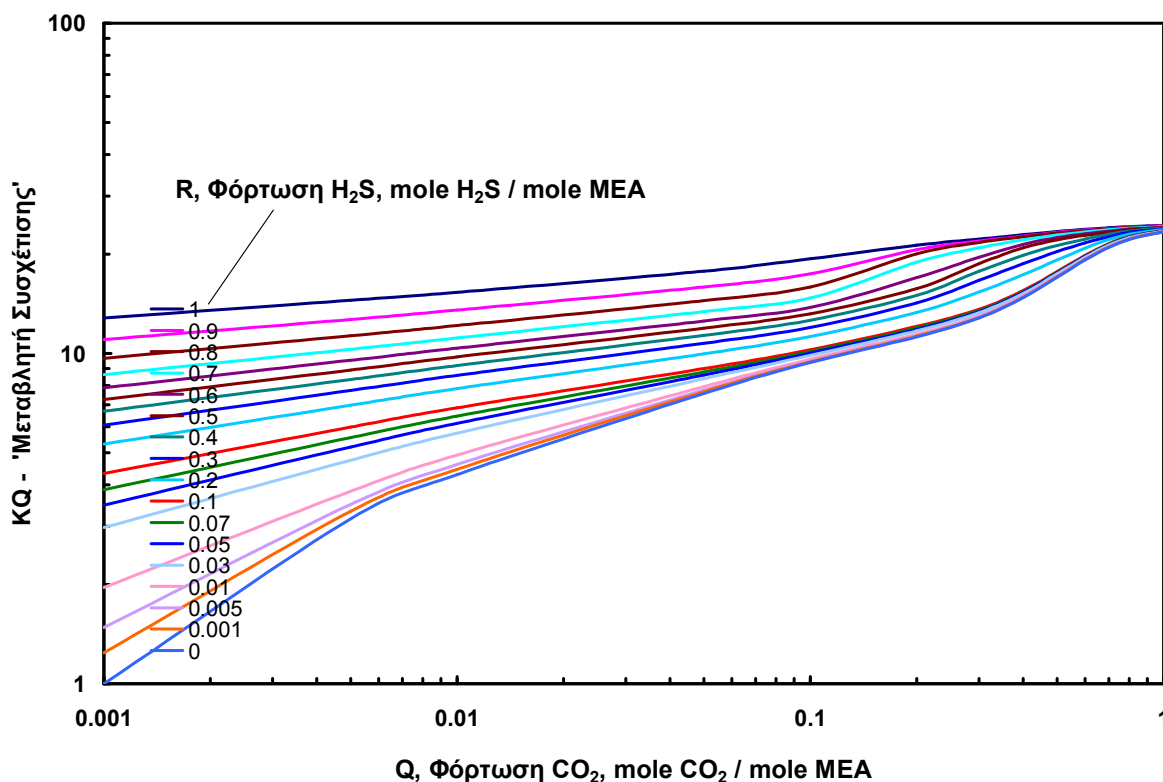
$K_{Q=0,1}(R)$: επίδραση της φόρτωσης R στη μερική πίεση του H_2S , όταν η φόρτωση $Q=0, 1$

$\Delta K(R)$: διαφορά που οφείλεται στην επιπλέον φόρτωση ($Q-0,1$)

ενώ όταν Q = 0 και R ∈ (0,001 ; 0,01), περιοχή ():

$$K_R = 30,53 R^{0,362} \tag{21}$$

Οι τιμές των μεταβλητών συσχέτισης K_R και L_R στις υπόλοιπες περιοχές των διαστημάτων μεταβολής των R, Q και T υπολογίζονται από παρόμοιες σχέσεις.



Εικόνα 9.

Εξάρτηση της εικονικής μεταβλητής K_Q από την φόρτωση του διαλύματος της ΜΕΑ σε H₂S και CO₂.

Παρομοίως, η μερική πίεση του CO₂ υπολογίζεται (σε mbars, στις ίδιες περιοχές του διαγράμματος της εικόνας 17) από τον τύπο :

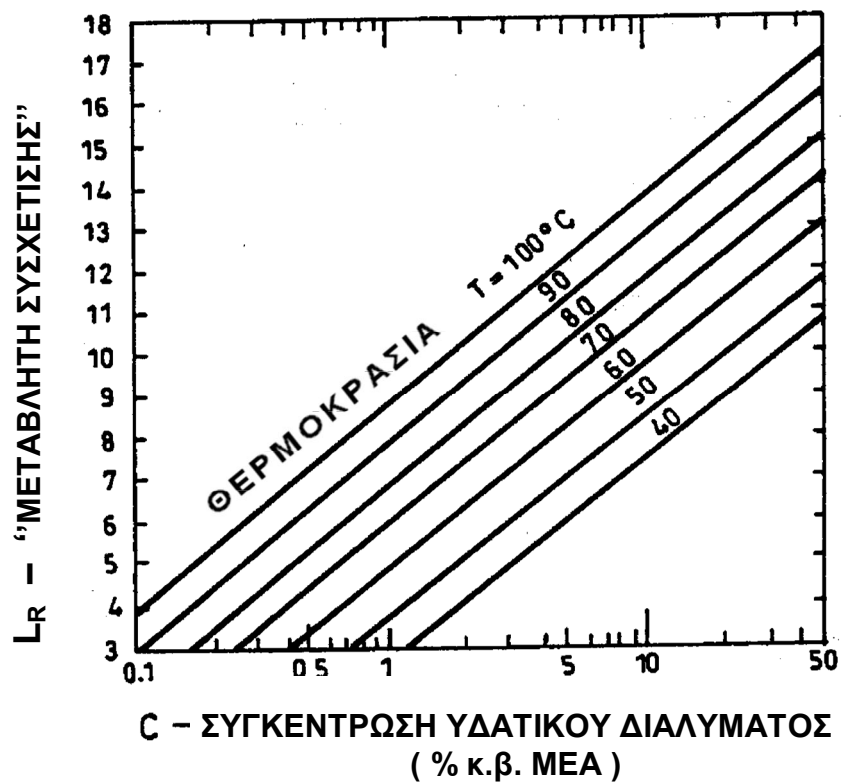
$$\log P_{CO_2} = -7,4236 + 0,4166 K_Q + 0,2104 L_Q \quad (22)$$

όπου :

$$L_Q = 1,12 + 0,242 \log C + 0,1755 T \quad (23)$$

$$K_Q = 2,84 + 163,7 Q - 1771,5 Q^2 - 7905,9 Q^3 \quad (24)$$

όπου η K_Q έχει προσδιοριστεί για την περίπτωση που $R = 0$.



Εικόνα 10.

Εξάρτηση της εικονικής μεταβλητής L_Q από την θερμοκρασία και την σύσταση του διαλύματος

όταν $R \in [0,01 ; 0,1]$ και $Q \in [0,01 ; 0,1]$, :

$$K_Q = K_{R=0,1}(Q) + K(R) \quad (25)$$

και

$$K_{R=0,1}(Q) = 15,309 Q^{0,177} \quad (26)$$

$$\Delta K(R) = -1,083 + 12,224 R - 16,27 R^2 + 14,814 R^3 \quad (27)$$

$K_{R=0,1}(Q)$: το μέρος της K_Q , που οφείλεται στη φόρτωση Q , όταν η φόρτωση του H_2S είναι $R=0,1$

$\Delta K(R)$: αποτελεί το συμπλήρωμα για την επιπλέον (μέχρι την πραγματική) φόρτωση $(R-0,1)$

όταν $R \in [0,01 ; 0,1]$ και $Q \in [0,01 ; 0,1]$, :

$$K_Q = K_{R=0,01}(Q) + K(Q) RK(R) \quad (28)$$

και

$$K_{R=0,01}(Q) = 17,89 Q^{0,28} \quad (29)$$

$$\Delta K(Q) = 2,66 - 0,029 Q^{1/2} \quad (30)$$

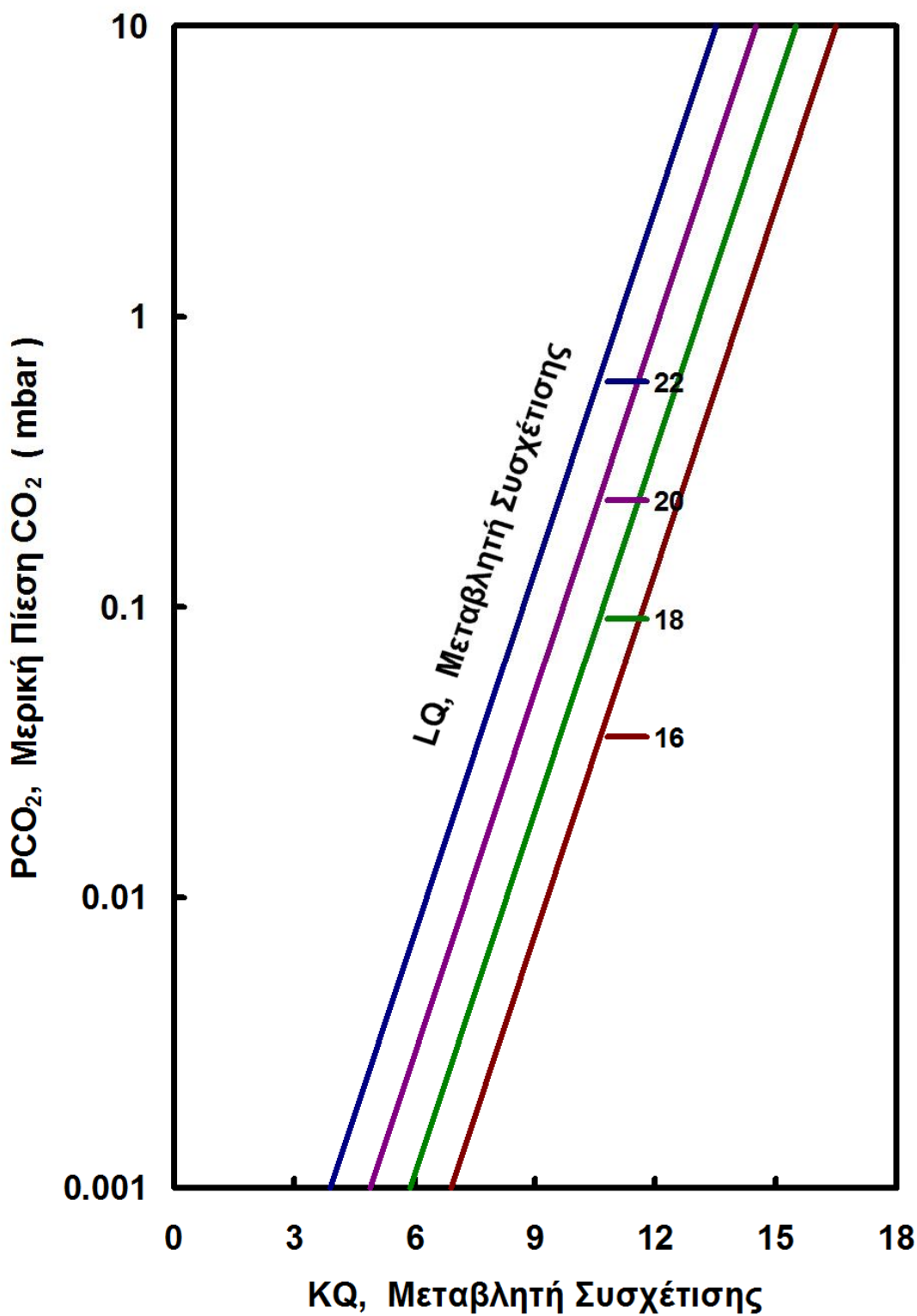
$$rK(R) = -0,494 + 478 R^{1/2} \quad (31)$$

$K_{R=0,01}(Q)$: οφείλεται στη φόρτωση Q , όταν $R=0,01$

$\Delta K(Q)$: αποτελεί το συμπλήρωμα για τη φόρτωση Q στην περιοχή της R από 0,01 μέχρι 0,1

$RK(R)$: είναι ο λόγος ανάμεσα στην επίδραση της δεδομένης φόρτωσης R και την επίδραση της μέγιστης φόρτωσης $R=0,1$

Παρόμοιες σχέσεις επιτρέπουν του υπολογισμό της μερικής πίεσης του CO_2 στις υπόλοιπες περιοχές μεταβολής των φορτώσεων της αμίνης σε όξινα συστατικά.



Εικόνα 11.

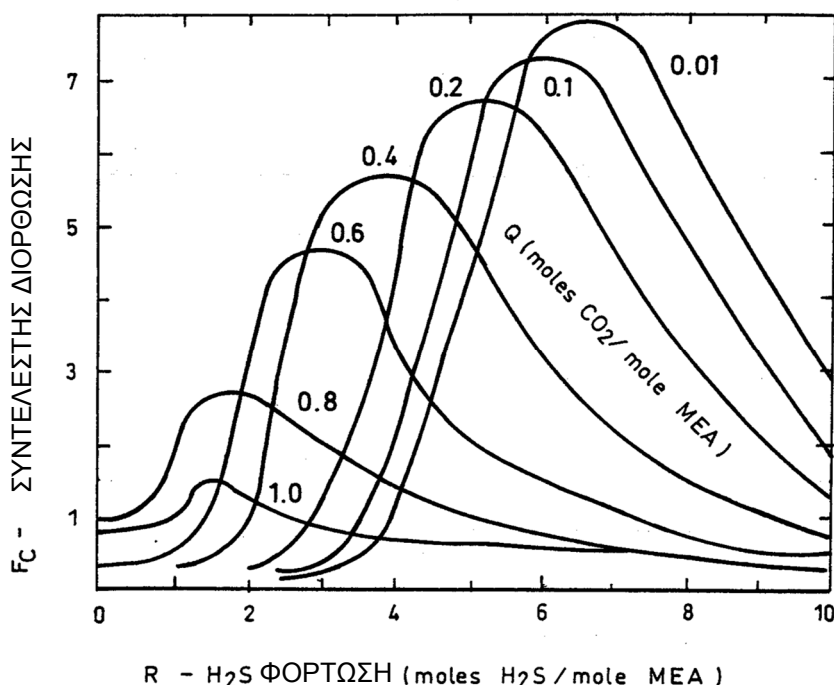
Επίδραση των εικονικών μεταβλητών K_Q και L_Q στην μερική πίεση του CO_2 .

II. 2. 4_ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ

Η ακρίβεια των αποτελεσμάτων του μοντέλου είναι ικανοποιητική για τις συνήθεις βιομηχανικές ή άλλες πρακτικές εφαρμογές. Ιδιαίτερα ικανοποιητική είναι η ακρίβεια όταν οι παράμετροι της ισορροπίας μεταβάλλονται στην περιοχή μεταβολής των συνθηκών λειτουργίας των αντίστοιχων βιομηχανικών εγκαταστάσεων. Για μεγαλύτερη ακρίβεια των αποτελεσμάτων του μοντέλου (συγκρινόμενων με τις πειραματικές μετρήσεις) προσδιορίστηκαν, με την βοήθεια των προγραμμάτων REGRES και REGE, συντελεστές διόρθωσης των αποτελεσμάτων του μοντέλου με χρήση της σχέσης :

$$P^A = P^Y f_T^{\phi_T} \varphi_{C,T}^{f_C} f_R f_Q \quad (36)$$

Οι συντελεστές διόρθωσης f_T , f_C , f_R και f_Q για την διόρθωση των υπολογισμένων τιμών των μερικών πιέσεων των H_2S και CO_2 , είναι συναρτήσεις των τιμών φόρτωσης R και Q της αμίνης με τα δύο όξινα συστατικά. Οι συντελεστές διόρθωσης f_T και $\varphi_{C,T}$ είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας T και της περιεκτικότητας C του διαλύματος σε



Εικόνα 12.

Ο συντελεστής f_C (για την διόρθωση με την σχέση (36) της υπολογιζόμενης με την σχέση (12) μερικής πίεσης του H_2S) σαν συνάρτηση της φόρτωσης του διαλύματος σε H_2S και CO_2 .

MEA. Στις εικόνες 21,22 και 23 φαίνεται η εξάρτηση των συντελεστών f_T , f_C , και f_R , από τις φορτώσεις R και Q της αμίνης με τα όξινα συστατικά, για τον υπολογισμό της μερικής πίεσης του H_2S . Στις εικόνες 24 και 25 φαίνεται η εξάρτηση των συντελεστών f_T και f_C από τις φορτώσεις R και Q της αμίνης, για τον υπολογισμό της μερικής πίεσης του CO_2 . Στην εικόνα 26 φαίνεται η εξάρτηση των συντελεστών φ_T και $\varphi_{C,T}$ από την θερμοκρασία T και την περιεκτικότητα C του διαλύματος σε MEA. Οι συντελεστές διόρθωσης ορίζονται σε ολόκληρο το διάστημα μεταβολής των τιμών φόρτωσης της αμίνης μεταξύ 0,001 και 1 mole όξινο αέριο/ mole MEA. Σε περιπτώσεις που υπολογίζεται και φυσική απορρόφηση των όξινων συστατικών το διάστημα μεταβολής των τιμών φόρτωσης της αμίνης και ορισμού των συντελεστών διόρθωσης μπορεί να επεκταθεί και πέραν του 1 mole όξινο αέριο / mole MEA.

Για την απλοποίηση των υπολογιστικών σχέσεων και την αύξηση της ακρίβειας των αποτελεσμάτων η περιοχή μεταβολής των τιμών φόρτωσης της αμίνης με όξινα αέρια χωρίστηκε σε επιμέρους περιοχές. Στην εικόνα 27 φαίνεται ο χωρισμός σε περιοχές υπολογισμού των f_T και f_C για την διόρθωση των τιμών υπολογισμού των P_{H_2S} και P_{CO_2} .

Για παράδειγμα όταν $R+2Q > 1,4$ (περιοχή VII, εικόνα 27) ο συντελεστής f_T υπολογίζεται από τη σχέση :

$$f_T = 0,84 - 0,02 R - 0,0004 Q \quad (37)$$

Όταν $R \in [0 ; 1]$ και $Q \in [0; 0,05]$ (περιοχές I και V) ο συντελεστής f_C υπολογίζεται από τη σχέση :

$$f_C = (0,15 - 0,26 R^{0,33})^3 / (1 - e^{-Q}) \quad (38)$$

Στην περιοχή II, όπου $R + 2 Q < 0,6$ και $Q \in [0,05;0,1]$:

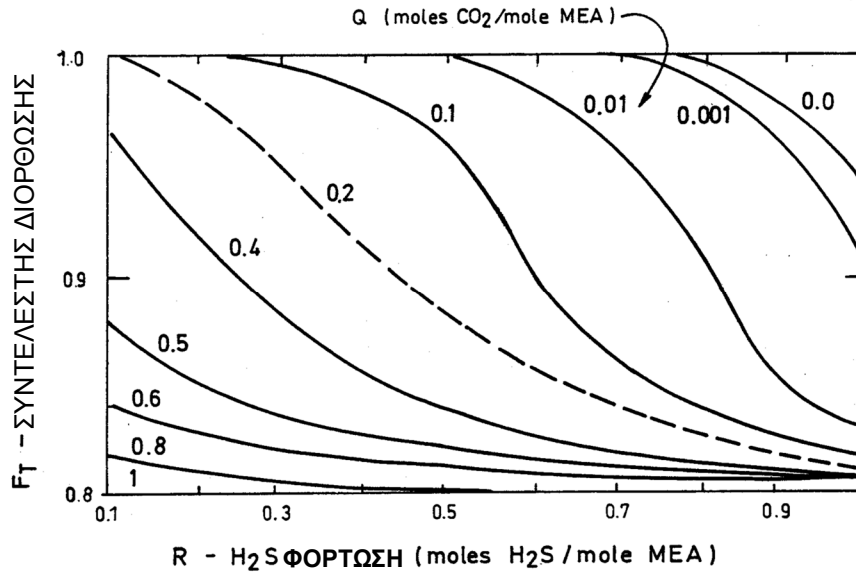
$$f_T = 1 \quad (39)$$

$$f_C = 0 \quad (40)$$

Στην περιοχή χαμηλών φορτώσεων ($R, Q \in [0;0,1]$) βελτιωμένες τιμές μερικής πίεσης H_2S μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας τις σχέσεις :

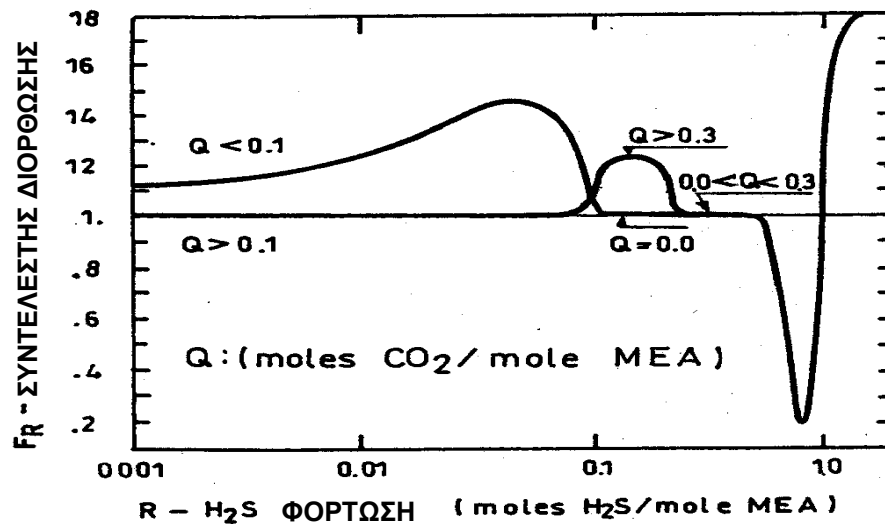
$$f_R = 1,1 + 15,2 R - 163 R^2 \quad (41)$$

$$f_Q = 1 \quad (42)$$



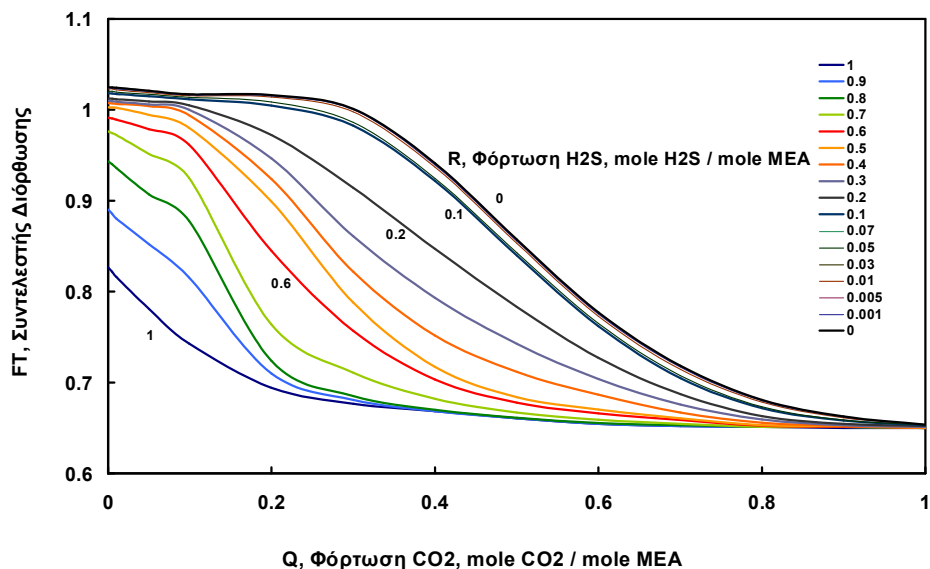
Εικόνα 13.

Ο συντελεστής f_T (για την διόρθωση με την σχέση (36) της υπολογιζόμενης με την σχέση (12) μερικής πίεσης του H₂S) σαν συνάρτηση της φόρτωσης του διαλύματος σε H₂S και CO₂.



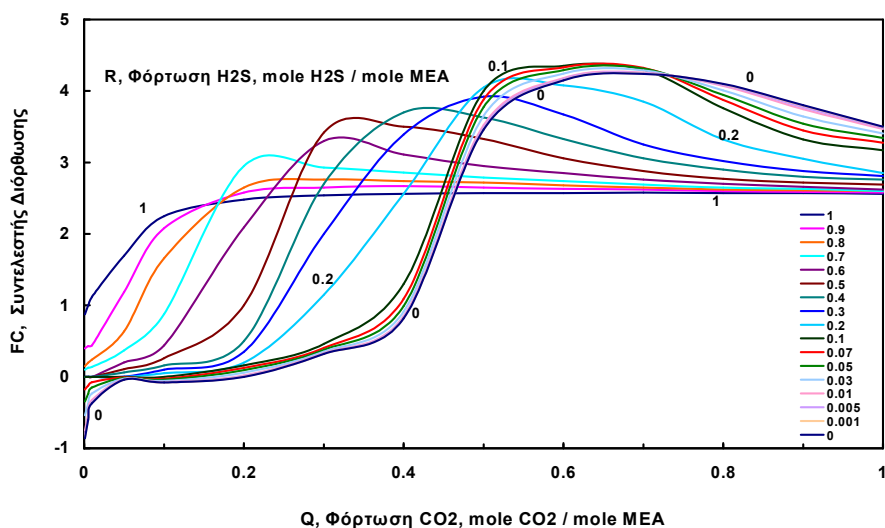
Εικόνα 14.

Ο συντελεστής f_R (για την διόρθωση με την σχέση (36) της υπολογιζόμενης με την σχέση (12) μερικής πίεσης του H₂S) σαν συνάρτηση της φόρτωσης του διαλύματος σε H₂S και CO₂.



Εικόνα 15.

Ο συντελεστής f_T (για την διόρθωση με την σχέση (36) της υπολογιζόμενης με την σχέση (22) μερικής πίεσης του CO_2) σαν συνάρτηση της φόρτωσης του διαλύματος σε H_2S και CO_2 .



Εικόνα 16.

Ο συντελεστής f_C (για την διόρθωση με την σχέση (36) της υπολογιζόμενης με την σχέση (22) μερικής πίεσης του CO_2) σαν συνάρτηση της φόρτωσης του διαλύματος σε H_2S και CO_2 .

Επίσης, οι συντελεστές διόρθωσης φ_T και $\varphi_{C,T}$ στο διάστημα $Q \in (0,45 ; 1]$ και $R \in [0 ; 1]$, ορίζονται από τις σχέσεις :

$$\varphi_T = 0,18 T - 9 \quad (43)$$

$$\varphi_{C,T} = 0,15 + 0,05 C + 0,017 T \quad (44)$$

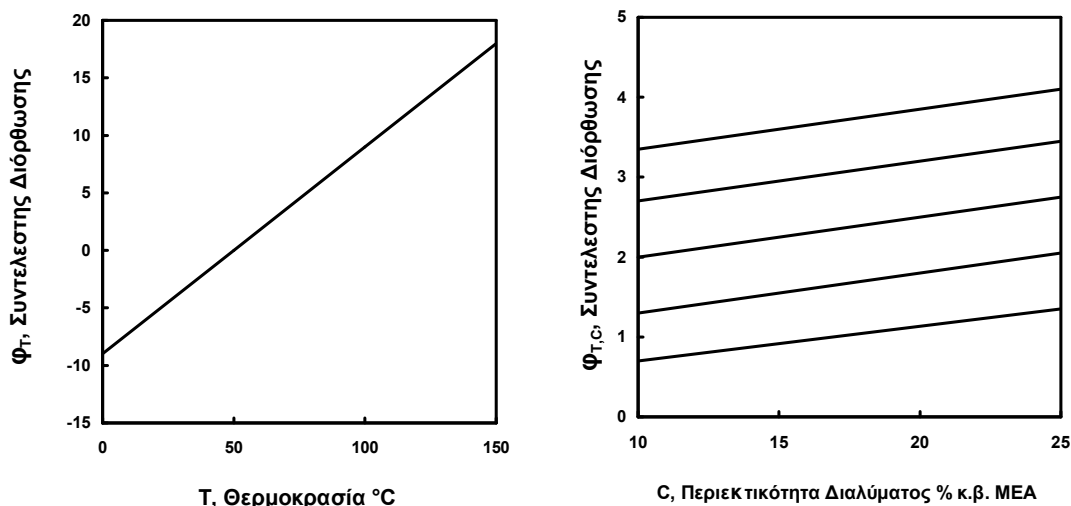
Παρόμοιες σχέσεις επιτρέπουν τον υπολογισμό των συντελεστών διόρθωσης f_T , f_C , f_R , f_Q , φ_T και $\varphi_{C,T}$ στις υπόλοιπες περιοχές μεταβολής των R και Q για τον υπολογισμό της $P_{H_2S}^A$, καθώς επίσης και της $P_{CO_2}^A$.

Η χρήση των συντελεστών διόρθωσης φαίνεται αναγκαία μόνον όταν οι τιμές φόρτωσης της αμίνης στο διάλυμα κινούνται εκτός της περιοχής 0,04 και 0,4 moles όξινο αέριο / mole MEA και συγχρόνως οι τιμές θερμοκρασίας και περιεκτικότητας του διαλύματος βρίσκονται αρκετά μακριά από τις συνθήκες αναφοράς (50 °C και 20% κ.β. MEA). Μόνο οι συντελεστές f_R και f_Q χρησιμοποιούνται ανεξάρτητα των συνθηκών θερμοκρασίας και περιεκτικότητας του συστήματος.

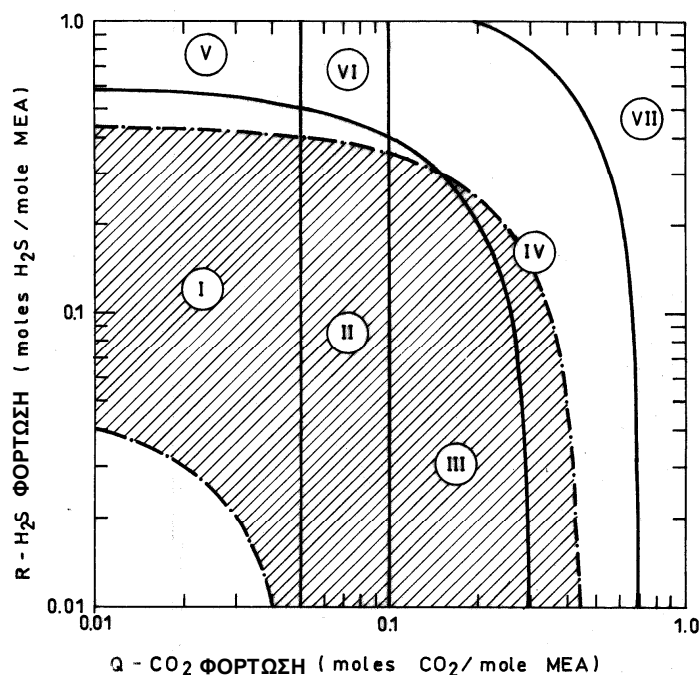
Η εφαρμογή των συντελεστών διόρθωσης γίνεται απαραίτητη μόνον όταν απαιτείται αυξημένη ακρίβεια υπολογισμών όπως στην περίπτωση βαθιάς αναγέννησης του διαλύματος της αμίνης (σχεδόν ολική απομάκρυνση των όξινων αερίων από το μόριο της αμίνης -οπότε και παραβιάζεται το κατώτερο όριο του παραπάνω διαστήματος. Το ανώτερο όριο του διαστήματος δεν παραβιάζεται στην πράξη για λόγους αποφυγής της επιτάχυνσης της διάβρωσης του τεχνολογικού εξοπλισμού).

Επίσης, το διάστημα εφαρμογής των συντελεστών διόρθωσης f_R και f_Q προσδιορίζεται αντίστοιχα από κατάλληλο συμβιβασμό μεταξύ της επιθυμητής ακρίβειας και της πολυπλοκότητας του μοντέλου υπολογισμού των μερικών πιέσεων των H_2S και CO_2 στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA.

Γενικά, για τις συνήθεις πρακτικές εφαρμογές (όταν οι τιμές φόρτωσης του διαλύματος, R και Q , βρίσκονται εντός της διαγραμμισμένης περιοχής των εικόνων 17,27 όπως επίσης 12 και 13) δεν απαιτείται η χρήση των συντελεστών διόρθωσης f_T και f_C στον υπολογισμό των μερικών πιέσεων των H_2S και CO_2 . Αυτό έχει σαν συνέπεια την απλοποίηση του μοντέλου της ισορροπίας και τη δραστηκή μείωση του χρόνου υπολογισμού (πολύ σημαντικός για εφαρμογές προχωρημένης αυτόματης ρύθμισης – APC – με αριστοποίηση σε πραγματικό χρόνο).

**Εικόνα 17.**

Οι συντελεστές Φ_T και $\Phi_{T,C}$ (για την διόρθωση με την σχέση (36) των υπολογιζόμενων με τις σχέσεις (12) και (22) μερικών πιέσεων των H_2S και CO_2) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας του διαλύματος σε αμίνη αντίστοιχα.

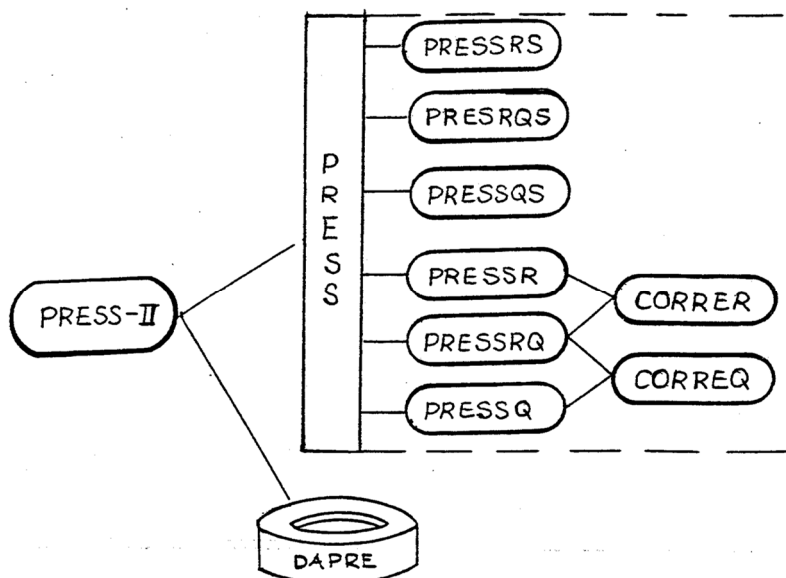
**Εικόνα 18.**

Χωρισμός της περιοχής μεταβολής των R και Q σε επιμέρους περιοχές για την διόρθωση με την σχέση (36) της υπολογιζόμενης με την σχέση (12) μερικής πίεσης του H_2S (Η σκοτινή ζώνη αντιστοιχεί στις συνήθεις βιομηχανικές εφαρμογές).

II. 2. 5_ ΤΟ ΠΑΚΕΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ PRESS – 2002

Με βάση το νέο μοντέλο πρόρρησης των μερικών πιέσεων των H₂S και CO₂ των παραγράφων III-1.3 και III-1.4 δημιουργήθηκε το πακέτο προγραμμάτων PRESS, (προηγούμενες εκδόσεις : 0, I, II και III - σημερινή έκδοση 2002). Το πακέτο PRESS-2002 είναι σύστημα προγραμμάτων που παρέχουν τη δυνατότητα υπολογισμού της μερικής πίεσης του H₂S ή/και CO₂ στο σύστημα H₂S ή/και CO₂ -υδατικό διάλυμα ΜΕΑ σε όλο το διάστημα μεταβολής των τιμών θερμοκρασίας, περιεκτικότητας και φόρτωσης της αμίνης σε H₂S ή/και CO₂.

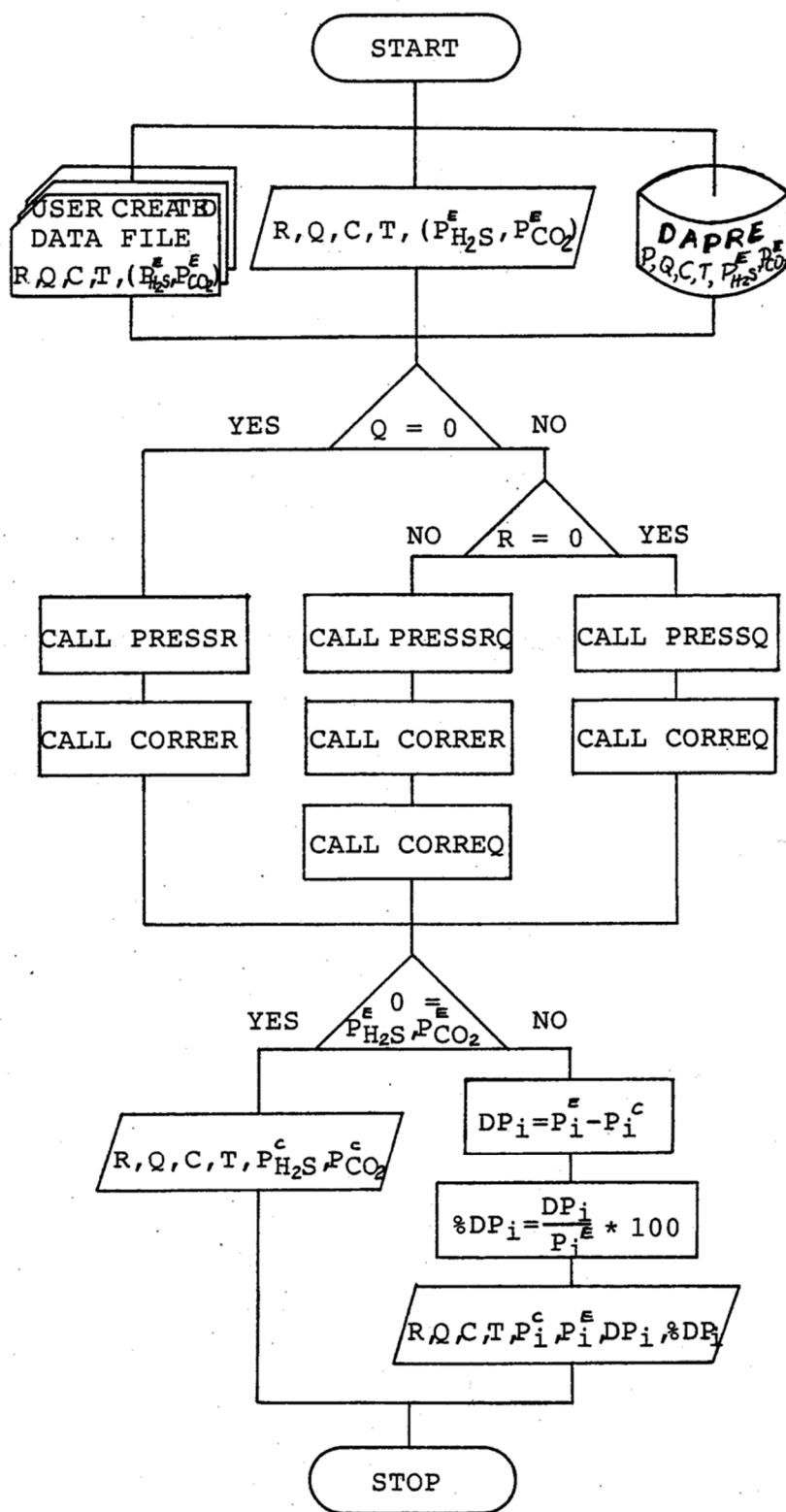
Στη γενική του μορφή το πακέτο PRESS-2002, γραμμένο σε FORTRAN-IV απλής και διπλής ακρίβειας, αποτελείται από βιβλιοθήκη προγραμμάτων που περιέχει : 3 κυρίως προγράμματα, τη βιβλιοθήκη PRESS με 8 υπορουτίνες, και τη βάση δεδομένων DAPRE (εικόνα 28).



Εικόνα 19.

Δομή του πακέτου προγραμμάτων PRESS για τον υπολογισμό της μερικής πίεσης του H₂S ή/και CO₂ στο σύστημα H₂S ή/και CO₂ -υδατικό διάλυμα ΜΕΑ

Τα κυρίως προγράμματα PREINT, PREFIL και PREDAP αντιστοιχούν στους τρεις διαφορετικούς τρόπους εισόδου των δεδομένων : 1) "interactive" -με συνεχή επικοινωνία με τον χρήστη (PREINT), 2) βάσει προκατασκευασμένου αρχείου δεδομένων (PREFIL) και 3) από τη βάση των πειραματικών στοιχείων DAPRE(PREDAP). Η βιβλιοθήκη PRESS περιέχει τις υπορουτίνες PRESSRQ, PRESSR και PRESSQ για τον υπολογισμό, με βάση το μοντέλο της ισορροπίας, της μερικής πίεσης των H₂S και CO₂ όταν

**Εικόνα 20.**

Διαδικασία υπολογισμού των μερικών πιέσεων των H_2S ή/και CO_2 στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA, με χρήση του πακέτου PRESS – 2002.

συνυπάρχουν στο διάλυμα (PRESSRQ), ή μόνο του H₂S στο διάλυμα H₂S-H₂O-MEA (PRESSR), ή μόνο του CO₂ στο σύστημα CO₂- H₂O - MEA (PRESSQ). Η διόρθωση των υπολογισμένων τιμών των μερικών πιέσεων των H₂S και CO₂ γίνεται με χρήση των υπορουτινών CORRER και CORREQ αντίστοιχα, που περιέχουν τις διορθωτικές σχέσεις της παραγράφου III-1.4.

Απλοποιημένες εκδόσεις του μοντέλου της ισορροπίας, για γρήγορους (real time) υπολογισμούς, περιέχονται στις υπορουτίνες PRESSRQS, PRESSRS και PRESSQS. Η ακρίβεια των αποτελεσμάτων των ρουτινών PRESSRQS, PRESSRS και PRESSQS είναι ικανοποιητική για τις συνήθεις βιομηχανικές και άλλες πρακτικές εφαρμογές.

Το πακέτο PRESS-2002, έχοντας σαν δεδομένα εισόδου την θερμοκρασία του συστήματος T σε °C, την περιεκτικότητα του υδατικού διαλύματος της MEA σε % κ.β., και τις φορτώσεις της αμίνης του διαλύματος R και Q σε moles H₂S / mole MEA και moles CO₂ / mole MEA αντίστοιχα, υπολογίζει και παρέχει σαν στοιχεία εξόδου τις μερικές πιέσεις, σε ισορροπία των H₂S και CO₂, στο σύστημα H₂S ή/και CO₂ -H₂O - MEA, σε mbars_a (απόλυτης πίεσης), σύμφωνα με το λογικό διάγραμμα της εικόνας 29. Επίσης, και εφ' όσον δοθούν στο πρόγραμμα οι πειραματικές μετρήσεις των μερικών πιέσεων P_{H₂S} ή/και P_{CO₂}, το πρόγραμμα συγκρίνει υπολογισμένες και πειραματικές τιμές (στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας, περιεκτικότητας και φορτώσεων) δίνοντας τις διαφορές DP_{H₂S} ή/και DP_{CO₂} καθώς και τις ποσοστιαίες αποκλίσεις %DP_{H₂S} ή/και %DP_{CO₂} υπολογισμένες με τη σχέση :

$$\%DP = (P^E - P^C) / P^E * 100 \quad (45)$$

απαραίτητες για την αξιολόγηση της ακρίβειας των προβλέψεων του μοντέλου της ισορροπίας.

Η βιβλιοθήκη PRESS, ενσωματωμένη στο πακέτο PIGASOS (παράγραφος ...) ή σε οποιοδήποτε άλλο πρόγραμμα προσομοίωσης παρέχει τα απαραίτητα δεδομένα ισορροπίας σε οποιοδήποτε συνθήκες θερμοκρασίας, περιεκτικότητας του διαλύματος και φορτώσεων της αμίνης. Η βιβλιοθήκη, ενσωματωμένη εξ ολοκλήρου (ή οι απαραίτητες μόνον ρουτίνες), παρέχει στον προσομοιωτή τις μερικές πιέσεις των H₂S ή/και CO₂ στο σύστημα H₂S ή/και CO₂ -υδατικό διάλυμα MEA), για σκοπούς βασικού σχεδιασμού, αριστοποίησης, προηγμένου αυτομάτου ελέγχου κλπ, εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων με MEA. Η εντολή κλίση, κατά περίπτωση, είναι αντίστοιχη της :

CALL PRESSRQ (R, Q, C, T , PH₂S, PCO₂)

Ο απαιτούμενος χρόνος υπολογισμού με το πακέτο PRESS-2002 ενός σημείου ισορροπίας (εισόδου δεδομένων, υπολογισμός, επιστροφή αποτελεσμάτων) εξαρτάται από την πολυπλοκότητα των υπολογισμών (με αναλυτικό ή απλοποιημένο μοντέλο, με ή χωρίς χρήση διορθωτικών σχέσεων, για το ένα ή και τα δύο όξινα αέρια στο σύστημα)

Η πιστοποίηση της ακρίβειας των αποτελεσμάτων του παρόντος μοντέλου έγινε με χρήση του πακέτου PRESS-2002 και αναλύεται στη συνέχεια (παράγραφος III-1.7).

II. 2. 6_ Η ΒΑΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ DAPRE

Η βάση δεδομένων DAPRE, ενσωματωμένη στο πακέτο PRESS-2002, περιέχει όλα τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της βιβλιογραφίας για το σύστημα H_2S ή/και CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA (πάνω από 2000 σετ πειραματικών δεδομένων), συμπληρωμένα με πολλά στοιχεία από διαγράμματα και νομογραφήματα.

Πίνακας 3.

Η Βάση Δεδομένων DAPRE

The Equilibrium Data Base "DAPRE"

R	Q	C	T	$P_{H_2S}^E$	$P_{CO_2}^E$	amine type	(*) pressure unit index			name of investigators (authors)
moles/ mole	moles/ mole	wt%	(+)	(*)	(*)				(+) temperature unit index	
.0	.244	15.5	100.	0.	32.6	MEA	1	2	30	MUHLBAUER-MONAGHAN
.0	.200	15.5	100.	0.	18.7	MEA	1	2	30	MUHLBAUER-MONAGHAN
.0	.165	15.4	100.	0.	13.4	MEA	1	2	30	MUHLBAUER-MONAGHAN
.0	.136	15.4	100.	0.	8.1	MEA	1	2	30	MUHLBAUER-MONAGHAN
.0	.2	12.2	140.	0.	550.	MEA	3	2	29	REED-WOOD
.0	.27	12.2	140.	0.	1000.	MEA	3	2	29	REED-WOOD
.0	.368	12.2	140.	0.	2000.	MEA	3	2	29	REED-WOOD
.714	.0	12.2	15.	20.	0.	MEA	3	2	28	LEIBUS-SNEERSON
.83	.0	12.2	15.	40.	0.	MEA	3	2	28	LEIBUS-SNEERSON
.9	.0	12.2	15.	60.	0.	MEA	3	2	28	LEIBUS-SNEERSON
.0420	.0462	15.3	100.	.561	.126	MEA	5	2	33	ISAACS-OTTO-MATHER
.0425	.0457	15.3	100.	.778	.135	MEA	5	2	33	ISAACS-OTTO-MATHER
.0459	.0085	15.3	100.	.391	.0048	MEA	5	2	33	ISAACS-OTTO-MATHER
.0504	.0593	15.3	100.	.823	.220	MEA	5	2	33	ISAACS-OTTO-MATHER
.0507	.0610	15.3	100.	.752	.211	MEA	5	2	33	ISAACS-OTTO-MATHER

R : moles H_2S / mole MEA
 Q : moles CO_2 / mole MEA
 (+) : 1 – °F, 2 – °C,
 (*) : 1 – mmHg, 2 – psia, 3 – mbar, 4 – atm, 5 – kPa,

Στον πίνακα 12 φαίνεται η διαμόρφωση της βάσης DAPRE. Εκτός των τιμών των R , Q , C , T , P^{H_2S} και P^{CO_2} για κάθε σημείο ισορροπίας η βάση περιέχει δείκτες για τις αντίστοιχες μονάδες θερμοκρασίας και πίεσης όπως αυτές αναφέρονται στην βιβλιογραφία, καθώς επίσης και για τη βιβλιογραφική πηγή.

Η οργανωμένη αυτή συλλογή των πειραματικών στοιχείων είναι σημαντική διότι είναι πλήρης, προσπελάσιμη από το πρόγραμμα PRESS και μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί για την περαιτέρω ανάπτυξη και πιστοποίηση μοντέλων ισορροπίας στο σύστημα $H_2S - CO_2 - MEA - H_2O$.

II. 2. 7_ ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΝΕΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Ο έλεγχος της ακρίβειας πρόρρησης του νέου μοντέλου ισορροπίας, στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA , έγινε συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του μοντέλου με όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις βιβλιογραφίας. Οι μερικές πιέσεις των H_2S ή/και CO_2 υπολογίστηκαν με το νέο μοντέλο πρόρρησης στις αντίστοιχες συνθήκες θερμοκρασίας, περιεκτικότητας του υδατικού διαλύματος σε MEA και φόρτωσης της MEA με H_2S ή/και CO_2 και για όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις.

Επίσης, έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων του νέου μοντέλου με αποτελέσματα άλλων μοντέλων της βιβλιογραφίας. Επιπλέον, συγκρίθηκαν οι αποκλίσεις του μοντέλου πρόρρησης από τις πειραματικές μετρήσεις (συνολική μέση απόκλιση) με τις αποκλίσεις των μοντέλων της βιβλιογραφίας από τις πειραματικές μετρήσεις, όπως ακριβώς αναφέρονται στις αντίστοιχες βιβλιογραφικές αναφορές.

Τέλος, η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του νέου μοντέλου ολοκληρώνεται με την χρήση του στην προσομοίωση της λειτουργίας βιομηχανικών εγκαταστάσεων και την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης.

Προκειμένου να πιστοποιηθεί η ακρίβεια και να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητά του νέου μοντέλου, στην πρόρρηση των τιμών των μερικών πιέσεων των όξινων συστατικών, ελέγχθηκαν όλες οι διαθέσιμες στην βιβλιογραφία πειραματικές μετρήσεις στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA . Ελέγχθηκαν συνολικά 2030 πειραματικές μετρήσεις από 26 βιβλιογραφικές πηγές (Πίνακας 10) που αντιστοιχούν σε 2570 περιπτώσεις σύγκρισης (547 μετρήσεις στο σύστημα H_2S -υδατικό διάλυμα MEA , 923 μετρήσεις στο σύστημα CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA και 560 μετρήσεις στο σύστημα H_2S-CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA – εκ των οποίων 560 τιμές μερικής πίεσης H_2S και 540 τιμές μερικής πίεσης CO_2)

Πίνακας 4.

Μέση ποσοστιαία απόκλιση (απόλυτη και αλγεβρική) των αποτελεσμάτων του νέου μοντέλου ισορροπίας από τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις, ανά βιβλιογραφική πηγή και συνολικά.

%	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΠΗΓΗ		ΔΙΑΘΕΣΙΜΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	ΣΗΜΕΙΑ ΕΝΤΟΣ	ΜΕΣΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ ΜΟ ([%])	ΜΕΣΗ ΑΛΓΕΒΡΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ ΜΟ (%)
50-100	3	RIEGGER-TARTAR-LINGAFELTER	55	44	51.0	-50.9
30-50	6	ATADAN	8	8	50.6	-34.0
20-30	21	ISAACS-OTTO-MATHER	129	106	33.4	-21.6
20-30	23	SHEN-LI	13	13	28.9	-18.8
0-10	9	JONES-FRONING-CLAYTOR	193	178	24.9	-16.8
	25	SARTORI-SAVAGE	9	9	31.2	-14.6
	4	LYUDKOVSKAYA-LEIBUS	34	28	28.4	-10.7
	16	LAWSON-GARST	143	118	27.2	-7.9
	17	LEE-OTTO-MATHER	96	86	18.7	-4.7
	13	AFANASEV-PISKAREF-GARNOVA	30	30	29.2	0.2
	2	REED-WOOD	12	12	31.9	2.1
	1	MASON-DODGE	87	71	39.4	5.5
	5	LEIBUSH-SCHNEERSON	58	46	22.5	6.9
	20	NASIR-MATHER	143	110	33.6	9.2
	27	JOU-MATHER-OTTO	168	146	46.7	12.6
	7	ATWOOD-ARNOLD-KINDRIH	24	24	25.1	13.3
	19	LEE-OTTO-MATHER	169	166	27.5	14.9
	8	MUHLBAUER-MONAGHAN	242	232	41.2	15.7
	14	LEE-OTTO-MATHER	103	91	33.8	17.3
	28	BOCARD	41	41	28.0	22.3
	24	LI-SHEN	54	41	43.3	23.3
	11	MURZIN-LEITES	174	161	40.1	28.5
	18	LEE-OTTO-MATHER	322	298	43.7	33.8
	26	DAWODU-MEISEN	5	5	36.7	36.7
	15	LEE-OTTO-MATHER	248	243	56.2	50.5
	12	LEITES-SISKOVA-SINELIS	10	10	52.8	52.8
	ΣΥΝΟΛΟ		2570	2317	37,6	13,6

↑ αριθμός συσχέτισης βιβλιογραφικής πηγής (πίνακας 10)

Για τον έλεγχο των δυνατοτήτων του νέου μοντέλου υπολογίστηκαν συστηματικά οι ποσοστιαίες αποκλίσεις των αποτελεσμάτων του μοντέλου από τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές της βιβλιογραφίας. Επίσης, υπολογίστηκε ο λόγος μεταξύ υπολογιζόμενης και πειραματικής τιμής των μερικών πιέσεων για τις αντίστοιχες πάντα συνθήκες φόρτωσης, θερμοκρασίας και περιεκτικότητας του διαλύματος, ο μέσος όρος των αποκλίσεων (απολύτων τιμών των αποκλίσεων) καθώς επίσης και ο Αλγεβρικός μέσος όρος των αποκλίσεων σύμφωνα με τις σχέσεις :

$$\Delta P\% = (P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}) / P_{\text{exp}} * 100$$

$$RP = P_{\text{calc}} / P_{\text{exp}} \quad (46)$$

$$MO_{[\Delta P\%]} = \sum [\Delta P\%] / n \quad (47)$$

$$MO_{\Delta P\%} = \sum \Delta P\% / n \quad (48)$$

$$MO_{RP} = \sum RP / n \quad (49)$$

Όπου :

- $\Delta P\%$: Ποσοστιαία απόκλιση της υπολογιζόμενης από την πειραματική μερική πίεση των ό.α.
- RP : Λόγος της υπολογιζόμενης προς την πειραματική μερική πίεση των ό.α
- P_{exp} : Πειραματικά μετρημένη μερική πίεση των ό.α
- P_{calc} : Υπολογιζόμενη μερική πίεση των ό.α με το νέο μοντέλο
- MO : Μέσος Όρος

Στον Πίνακα 13 περιλαμβάνονται συνοπτικά για όλα τα διαθέσιμα πειραματικά σημεία της βιβλιογραφίας, και ανά βιβλιογραφική πηγή, η μέση ποσοστιαία απόκλιση σε απόλυτες τιμές μεταξύ πειραματικών μετρήσεων και προβλέψεων και η μέση αλγεβρική ποσοστιαία απόκλιση του μοντέλου. Έχουν παραληφθεί 253 περιπτώσεις (9,8 %) του συνόλου των 2570 διαθέσιμων μετρήσεων των οποίων οι ποσοστιαίες αποκλίσεις σε απόλυτες τιμές μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών ξεπερνούσαν το 100 % των τιμών των πειραματικών μετρήσεων. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 13 η μέση ποσοστιαία απόκλιση σε απόλυτες τιμές των υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο μερικών πιέσεων των όξινων συστατικών (στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA) από τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις είναι 37,6 % (για ένα σύνολο 2317 περιπτώσεων όπως αναλύθηκε προηγουμένως).

Η απόκλιση αυτή θεωρείται πολύ καλή συγκρινόμενη με τις αποκλίσεις των μοντέλων της βιβλιογραφίας όπως έχει αναλυθεί διεξοδικά στην παράγραφο III.1.3. Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι μέσες ποσοστιαίες αποκλίσεις που αναφέρονται στην βιβλιογραφία κυμαίνονται μεταξύ 30 και 70 % και αφορούν συλλογές πειραματικών μετρήσεων πολύ μικρότερες σε αριθμό , έχοντας απορρίψει περιπτώσεις με αποκλίσεις > 100% σε ποσοστό από 15 έως και 45 % των διαθέσιμων πειραματικών μετρήσεων.

Πίνακας 5.

Μέση ποσοστιαία απόκλιση (απόλυτη και αλγεβρική) των αποτελεσμάτων του νέου μοντέλου ισορροπίας από τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις, ανά όξινο αέριο (ανά βιβλιογραφική πηγή και συνολικά).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΠΗΓΗ		ΜΕΣΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ ΜΟ (%)	ΔΙΑΘΕΣΙΜΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΣΗΜΕΙΩΝ ΕΚΤΟΣ ΟΡΙΩΝ (>100%)	ΜΕΣΗ ΑΝΓΕΒΡΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ ΜΟ (%)	ΣΗΜΕΙΑ ΕΚΤΟΣ (%)
3	RIEGGER-TARTAR-LINGAFELTER	51.0	55	11	-50.9	
20	NASIR-MATHER	42.3	28	7	-33.1	
9	JONES-FRONING-CLAYTOR	18.1	35	0	-15.7	
17	LEE-OTTO-MATHER	18.7	96	10	-4.7	
21	ISAACS-OTTO-MATHER	11.8	6	2	-2.0	
13	AFANASEV-PISKAREV-GARNOVA	29.2	30	0	0.2	
8	MUHLBAUER-MONAGHAN	16.2	25	0	2.0	
16	LAWSON-GARST	22.6	67	5	2.3	
14	LEE-OTTO-MATHER	37.8	58	12	10.7	
7	ATWOOD-ARNOLD-KINDRIH	25.1	24	0	13.3	
5	LEIBUSH-SCHNEERSON	17.2	38	0	13.9	
24	LI-SHEN	43.3	54	13	23.3	
28	BOCARD	27.8	19	0	26.8	
18	LEE-OTTO-MATHER	50.4	12	2	41.8	
H₂S		28.7	547	62	-1.0	11.3
%	6	ATADAN	50.6	8	0	-34.0
	23	SHEN-LI	28.9	13	0	-18.8
	16	LAWSON-GARST	23.4	24	0	-15.2
	25	SARTORI-SAVAGE	31.2	9	0	-14.6
	9	JONES-FRONING-CLAYTOR	24.1	54	2	-13.7
	4	LYUDKOVSKAYA-LEIBUS	28.4	34	6	-10.7
	2	REED-WOOD	31.9	12	0	2.1
	1	MASON-DODGE	39.4	87	16	5.5
	8	MUHLBAUER-MONAGHAN	21.1	23	1	5.7
	21	ISAACS-OTTO-MATHER	20.6	19	4	11.5
	20	NASIR-MATHER	35.2	41	15	12.5
	27	JOU-MATHER-OTTO	46.7	168	22	12.6
	19	LEE-OTTO-MATHER	27.5	169	3	14.9
	28	BOCARD	28.2	22	0	18.3
	14	LEE-OTTO-MATHER	29.7	45	0	24.1
11	MURZIN-LEITES	40.1	174	13	28.5	
18	LEE-OTTO-MATHER	29.2	6	0	29.2	
26	DAWODU-MEISEN	36.7	5	0	36.7	
12	LEITES-SISKOVA-SINELIS	52.8	10	0	52.8	
CO₂		34.8	923	82	12.4	8.9

↑ αριθμός συσχέτισης βιβλιογραφικής πηγής (πίνακας 10)

↓ αριθμός συσχέτισης βιβλιογραφικής πηγής (πίνακας 10)

21	ISAACSOTTOMATHER	54.5	52	12	-54.5
5	LEIBUSHSCHNEERSON	44.6	10	6	-44.6
16	LAWSONGARST	40.3	29	7	-21.1
9	JONESFRONINGCLAYTOR	30.3	52	10	-20.2
8	MJHLBAUERMONAGHAN	44.0	97	9	-15.3
20	NASIRMATHER	23.3	37	5	11.9
18	LEE-OTTOMATHER	46.2	159	12	38.1
15	LEE-OTTOMATHER	55.0	124	5	46.9

H₂S(CO₂)	45.5	560	66	13.2	11.8
---------------------------------------	-------------	------------	-----------	-------------	-------------

16	LAWSONGARST	36.3	23	13	-25.1
9	JONESFRONINGCLAYTOR	26.2	52	3	-18.1
5	LEIBUSHSCHNEERSON *	50.5	10	6	-8.0
21	ISAACSOTTOMATHER	21.3	52	5	-5.8
18	LEE-OTTOMATHER	41.0	145	10	28.7
20	NASIRMATHER	36.8	37	6	32.3
8	MJHLBAUERMONAGHAN	49.6	97	0	49.6
15	LEE-OTTOMATHER	57.4	124	0	54.0

CO₂(H₂S)	43.2	540	43	30.1	8.0
---------------------------------------	-------------	------------	-----------	-------------	------------

ΣΥΝΟΛΟ	37,6	2570	253	13,6	9,8
---------------	-------------	-------------	------------	-------------	------------

Παρά το μεγάλο εύρος του διαστήματος μεταβολής των τιμών των μερικών πιέσεων (11 τάξεις μεγέθους !!!) και του αριθμού των ανεξάρτητων μεταβλητών του μοντέλου (4), η αυξημένη τιμή της μέσης ποσοστιαίας απόκλισης οφείλεται κυρίως στις μεγάλες αποκλίσεις που παρουσιάζουν σημαντικές ομάδες πειραματικών μετρήσεων μεταξύ τους όπως ακριβώς αναλύθηκε στην παράγραφο II.1.3.

Ως εκ τούτου, περισσότερο χαρακτηριστική για την αξιολόγηση του νέου μοντέλου ισορροπίας είναι η μέση αλγεβρική ποσοστιαία απόκλιση. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 13 και για το σύνολο των πειραματικών μετρήσεων όπως αναλύθηκε προηγουμένως η ΜΑΠΑ (μέση αλγεβρική ποσοστιαία απόκλιση) είναι 13,6 % (υπολογιζόμενη με την σχέση 48).

Η τιμή αυτή δείχνει ελαφρά υστέρηση των τιμών των μερικών πιέσεων των όξινων αερίων H₂S ή/και CO₂ που υπολογίζονται με χρήση του νέου μοντέλου ισορροπίας σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις στις ίδιες ακριβώς συνθήκες.

Στον Πίνακα 14 περιλαμβάνονται τα ίδια ακριβώς στοιχεία ανά όξινο αέριο και ανά βιβλιογραφική πηγή. Επιπλέον, ανά βιβλιογραφική πηγή, φαίνεται ο αριθμός των σημείων που παραλείπονται λόγω απόλυτης ποσοστιαίας απόκλισης $>100\%$. Φαίνεται ότι το νέο μοντέλο πρόρρησης των μερικών πιέσεων είναι σε απόλυτη συμφωνία με τις πειραματικές μετρήσεις στην περίπτωση του H_2S στο σύστημα $H_2S - MEA - H_2O$, με μέση αλγεβρική ποσοστιαία απόκλιση ίση με -1% . Στην περίπτωση του συστήματος $CO_2 - MEA - H_2O$ και του H_2S στο σύστημα $H_2S - CO_2 - MEA - H_2O$. Το νέο μοντέλο παρουσιάζει ελαφρά υστέρηση των προβλεπόμενων τιμών, σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις, της τάξης του 12 με 13 %.

Στην περίπτωση του CO_2 στο σύστημα $H_2S - CO_2 - MEA - H_2O$ το νέο μοντέλο παρουσιάζει μεγαλύτερη υστέρηση στις προβλεπόμενες τιμές, σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις, που πλησιάζει το 30 % σε ΜΑΠΑ και φαίνεται ότι θα πρέπει να αναλυθεί περισσότερο με στόχο να βελτιωθεί στο μέλλον.

Όλα τα ανωτέρω φαίνονται χαρακτηριστικά και στα διαγράμματα των εικόνων 30 έως και 38. Στα διαγράμματα αυτά φαίνεται η σύγκριση μεταξύ των πειραματικών μετρήσεων και των τιμών πρόρρησης του νέου μοντέλου για όλες τις πειραματικές μετρήσεις των Πινάκων 20 και 21, συνολικά και για κάθε όξινο αέριο ξεχωριστά, στο σύστημα H_2S ή/και $CO_2 - MEA - H_2O$.

Ειδικά, στα διαγράμματα των εικόνων 35 έως και 38 φαίνεται η μεγάλη διασπορά των αποκλίσεων μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών καθώς επίσης και η υστέρηση του νέου μοντέλου στην πρόβλεψη της μερικής πίεσης του CO_2 στο σύστημα $H_2S - CO_2 - MEA - H_2O$ (εικόνα 38).

Στο διάγραμμα της εικόνας 39 γίνεται σύγκριση των διαθέσιμων πειραματικών μετρήσεων και της ικανότητας πρόρρησης του νέου μοντέλου στο σύστημα $H_2S - CO_2 - MEA - H_2O$ στην περιοχή μεταβολής των παραμέτρων της ισορροπίας (θερμοκρασία, περιεκτικότητα του διαλύματος σε MEA και φόρτωση της MEA σε H_2S ή/και CO_2) πρακτικού ενδιαφέροντος (λειτουργίας των βιομηχανικών μονάδων καθαρισμού αερίων). Όπως φαίνεται αφ' ενός γραφικά, αφ' εταίρου από την μέση αλγεβρική ποσοστιαία απόκλιση που είναι -3% , για τα 712 διαθέσιμα σημεία, η πρόρρηση είναι πολύ καλή, με μικρή υστέρηση στην περίπτωση των χαμηλών μερικών πιέσεων του CO_2 στο σύστημα $CO_2 - MEA - H_2O$.

Στα διαγράμματα των εικόνων 40 έως και 63 ^(*) γίνεται σύγκριση μεταξύ των πειραματικών μετρήσεων και των υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο μερικών πιέσεων του H_2S στο σύστημα H_2S υδατικό διάλυμα MEA. Στα διαγράμματα αυτά συγκρίνονται όλες οι διαθέσιμες στη πειραματικές μετρήσεις (14 βιβλιογραφικές πηγές) σε περιεκτικότητες του διαλύματος MEA μεταξύ 5 και 30,2 % κ.β., θερμοκρασίες μεταξύ 15 και 140 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars. Όπως φαίνεται η δυνατότητα πρόρρησης του νέου μοντέλου είναι πολύ καλή, ιδιαίτερα στην περιοχή ενδιαφέροντος των βιομηχανικών εφαρμογών ($C = 12...24\%$ κ.β. MEA, $T = 20...140\text{ }^\circ\text{C}$ και $R = 0,02...0,45$ moles H_2S / mole MEA).

(*) Οι βιβλιογραφικές παραπομπές των διαγραμμάτων των εικόνων 30 έως 102 αναφέρονται στον αύξοντα αριθμό του πίνακα 10.

Ειδικά, στα διαγράμματα των εικόνων 46, 57, 59 και 60 (όπως και σε άλλα) φαίνονται ενδεικτικά μερικές περιπτώσεις μεγάλων αποκλίσεων μεταξύ των πειραματικών μετρήσεων των ιδίων αλλά και διαφορετικών ερευνητών που επηρεάζουν πάρα πολύ την μέση απόκλιση μεταξύ μετρημένων και υπολογιζόμενων τιμών των όξινων συστατικών στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα MEA

Στα διαγράμματα των εικόνων 64 έως και 95 (*) γίνεται σύγκριση μεταξύ των πειραματικών μετρήσεων και των υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο μερικών πιέσεων του CO_2 στο σύστημα CO_2 υδατικό διάλυμα MEA. Στα διαγράμματα αυτά συγκρίνονται όλες οι διαθέσιμες στη πειραματικές μετρήσεις (19 βιβλιογραφικές πηγές) σε περιεκτικότητες του διαλύματος MEA μεταξύ 3,1 και 74,5 % κ.β., θερμοκρασίες μεταξύ 0 και 140 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars. Όπως φαίνεται η δυνατότητα πρόρρησης του νέου μοντέλου είναι πολύ καλή, ιδιαίτερα στην περιοχή ενδιαφέροντος των βιομηχανικών εφαρμογών (C = 12...24 % κ.β. MEA, T = 20...140 °C και Q = 0,02...0,45 moles CO_2 / mole MEA).

Ειδικά, στα διαγράμματα των εικόνων 84, 86, 92 και 93 (όπως και σε άλλα) φαίνονται ενδεικτικά μερικές περιπτώσεις μεγάλων αποκλίσεων μεταξύ των πειραματικών μετρήσεων των ιδίων αλλά και διαφορετικών ερευνητών που επηρεάζουν πάρα πολύ την μέση απόκλιση μεταξύ μετρημένων και υπολογιζόμενων τιμών των όξινων συστατικών στο σύστημα CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA

Στα διαγράμματα των εικόνων 96, 97 και 98 (*) γίνεται σύγκριση μεταξύ των πειραματικών μετρήσεων και των υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο μερικών πιέσεων του H_2S στο σύστημα $H_2S - CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA$. Όπως φαίνεται υπάρχει πολύ μεγάλη απόκλιση μεταξύ των πειραματικών μετρήσεων των Lee, Otto και Mather [318], [319], εικόνα 97, από τις μετρήσεις των Muhlbauer κ.α. [309], Jones κ.α. [305], Lawson κ.α. [306], Nasir κ.α. [310], Isaacs κ.α. [311], Leibush κ.α. [302], εικόνα 96. Η απόκλιση αυτή δικαιολογεί και την διαφορά της ΜΑΠΑ που είναι 42 % στην πρώτη περίπτωση και - 20 % στην δεύτερη, δίνοντας συνολικό ΜΑΠΑ 13 % στο σύνολο των 494 σημείων του διαγράμματος της εικόνας 98.

Στα διαγράμματα των εικόνων 99, 100, 101 και 102 (*) γίνεται σύγκριση μεταξύ των πειραματικών μετρήσεων και των υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο μερικών πιέσεων του CO_2 στο σύστημα $H_2S - CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA$. Όπως φαίνεται υπάρχει πολύ μεγάλη απόκλιση μεταξύ των πειραματικών μετρήσεων των Lee, Otto και Mather [318], [319] και Muhlbauer και Monagan [309], εικόνα 100, από τις μετρήσεις των Jones κ.α. [305], Lawson κ.α. [306], Nasir κ.α. [310], Isaacs κ.α. [311], Leibush κ.α. [302], εικόνα 99. Η απόκλιση αυτή δικαιολογεί και την διαφορά της ΜΑΠΑ που είναι 43 % στην πρώτη περίπτωση και - 3 % στην δεύτερη, δίνοντας συνολικό ΜΑΠΑ 30 % στο σύνολο των 497 σημείων του διαγράμματος της εικόνας 102. Στο διάγραμμα της εικόνας 101 φαίνεται η δραματική αλλαγή στην ΜΑΠΑ από -3 σε 18 % με την προσθήκη των Muhlbauer και Monagan [309],

(*) Οι βιβλιογραφικές παραπομπές των διαγραμμάτων των εικόνων 30 έως 102 αναφέρονται στον αύξοντα αριθμό του πίνακα 10

Εικόνα 30.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S και CO_2 στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA. για όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας (πίνακας 14).

Εικόνες 31-34.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S ή CO_2 στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA. για κάθε όξινο αέριο χωριστά (για όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας, πίνακας 14).

Εικόνες 35-38.

Συγκριτική παρουσίαση της διασποράς των αποκλίσεων μεταξύ των πειραματικών και των υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S ή CO_2 στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA. για κάθε όξινο αέριο χωριστά (για όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας, πίνακας 14).

Εικόνα 39.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S και CO_2 στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA. στην περιοχή μεταβολής των παραμέτρων της ισορροπίας (θερμοκρασία, περιεκτικότητα του διαλύματος σε MEA και φόρτωση της MEA σε H_2S ή/και CO_2) πρακτικού ενδιαφέροντος (λειτουργίας των βιομηχανικών μονάδων καθαρισμού αερίων).

Εικόνες 40-63.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S , στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητες μεταξύ 5 και 30,2 % κ.β. MEA, θερμοκρασίες μεταξύ 15 και 140 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars. (*)

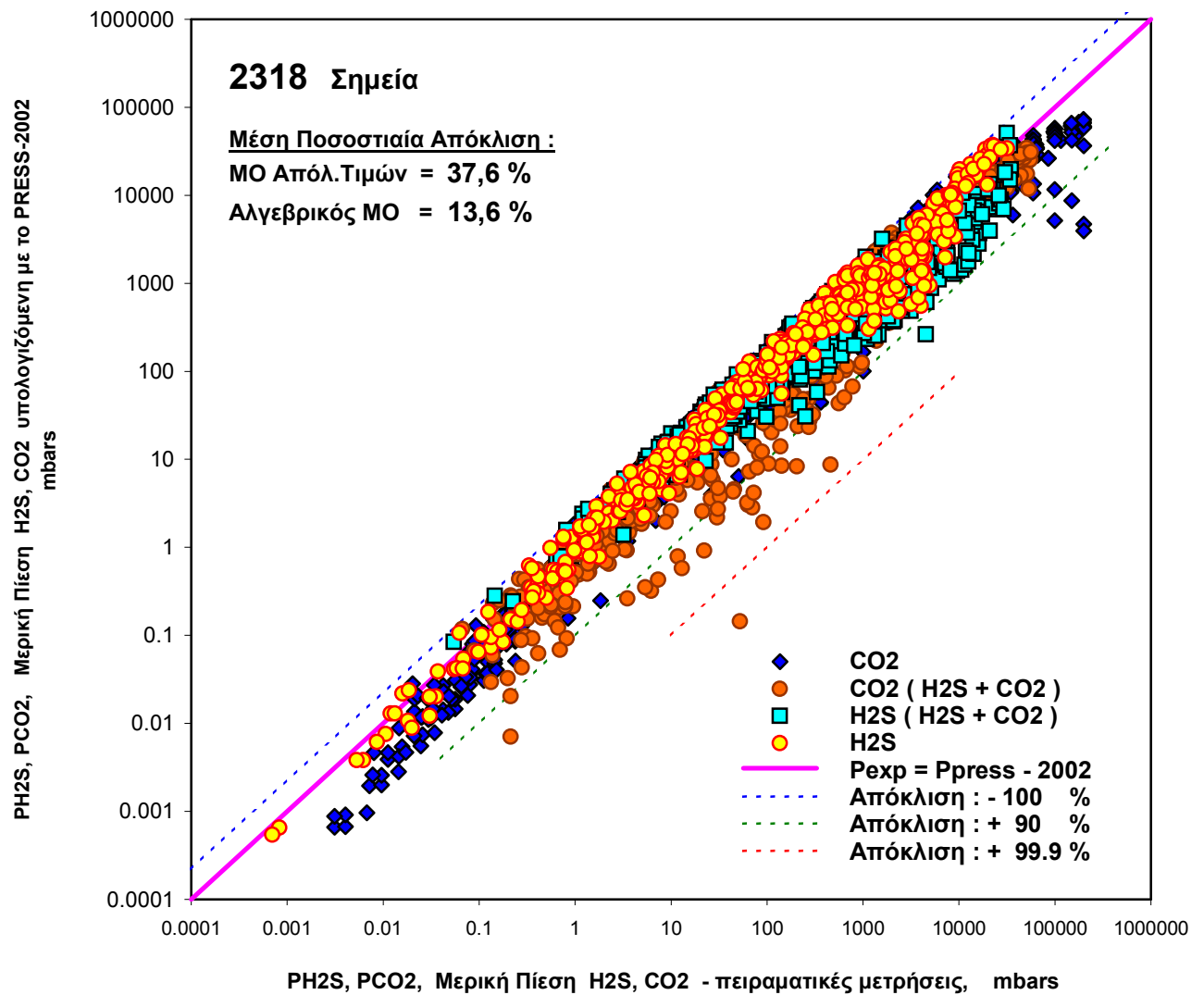
Εικόνες 64-95.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης CO_2 , στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητες μεταξύ 3,1 και 74,5 % κ.β. MEA, θερμοκρασίες μεταξύ 0 και 140 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars. (*)

Εικόνες 64-95.

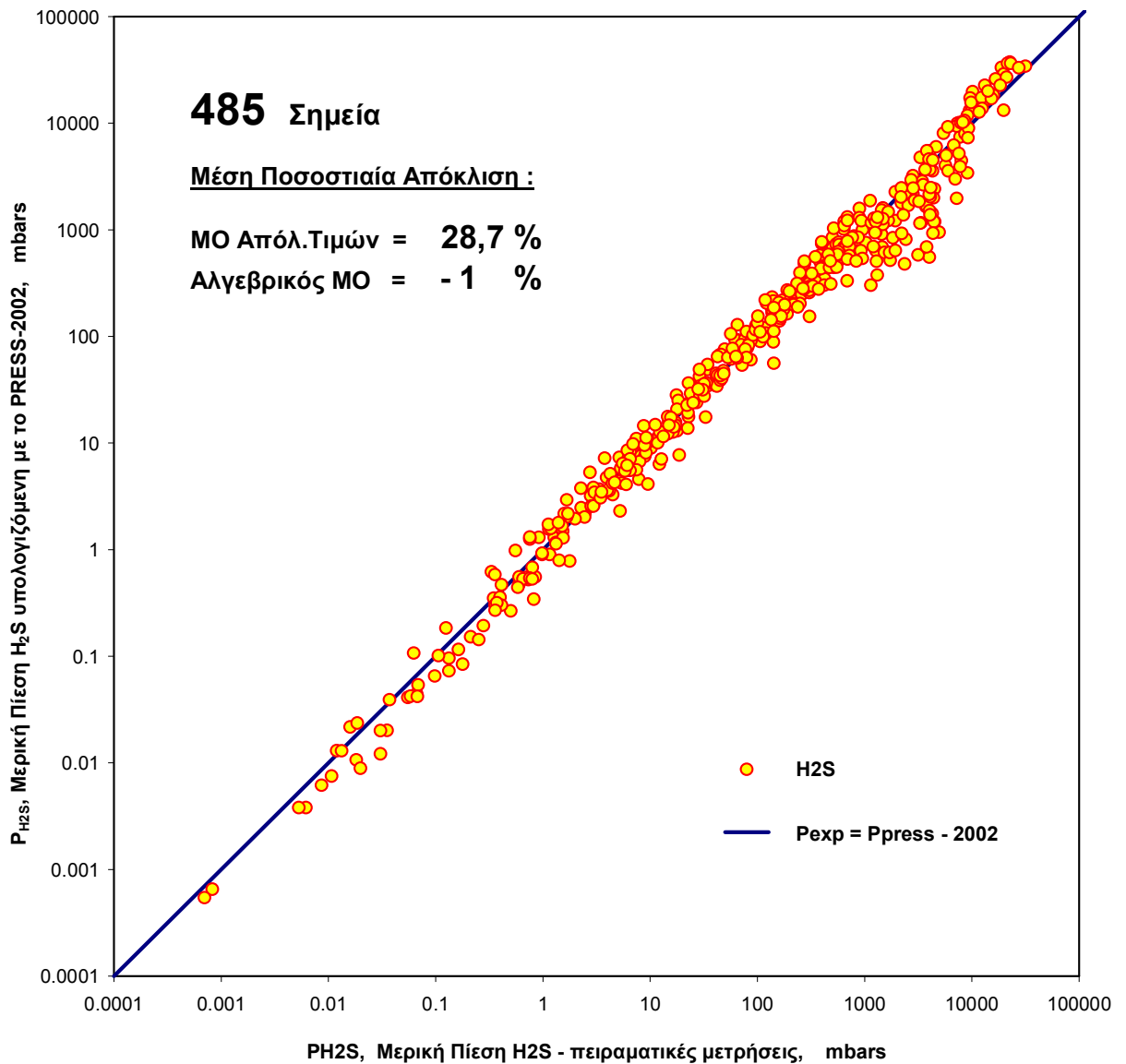
Συγκριτική παρουσίαση των αποκλίσεων μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S ή CO_2 , στο σύστημα $H_2S - CO_2$ - υδατικό διάλυμα MEA, μεταξύ διαφορετικών βιβλιογραφικών πηγών. (*)

(*) Οι βιβλιογραφικές παραπομπές των διαγραμμάτων των εικόνων 30 έως 102 αναφέρονται στον αύξοντα αριθμό του πίνακα 10



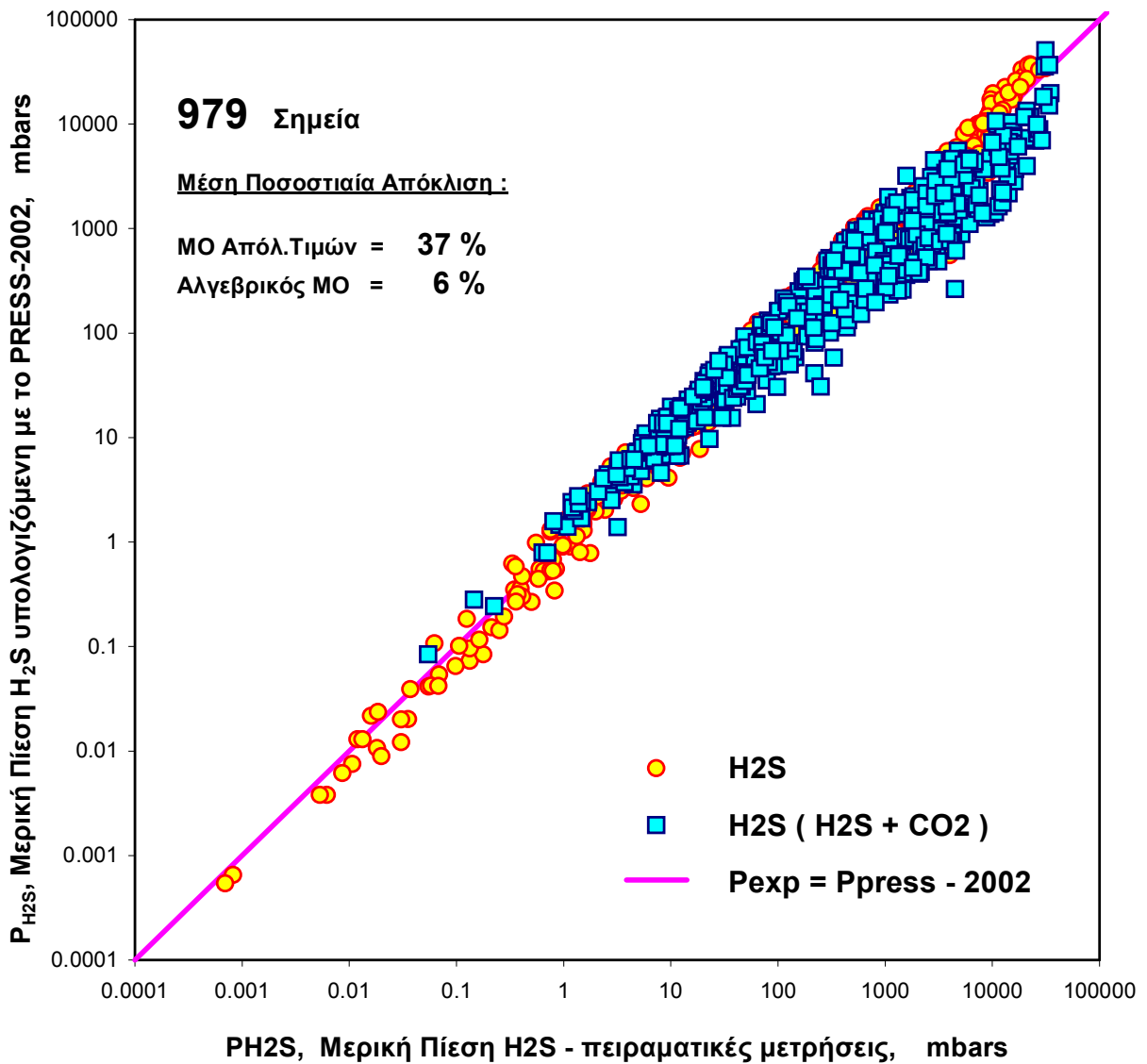
Εικόνα 21.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S και CO_2 στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ. για όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας (πίνακας 14).

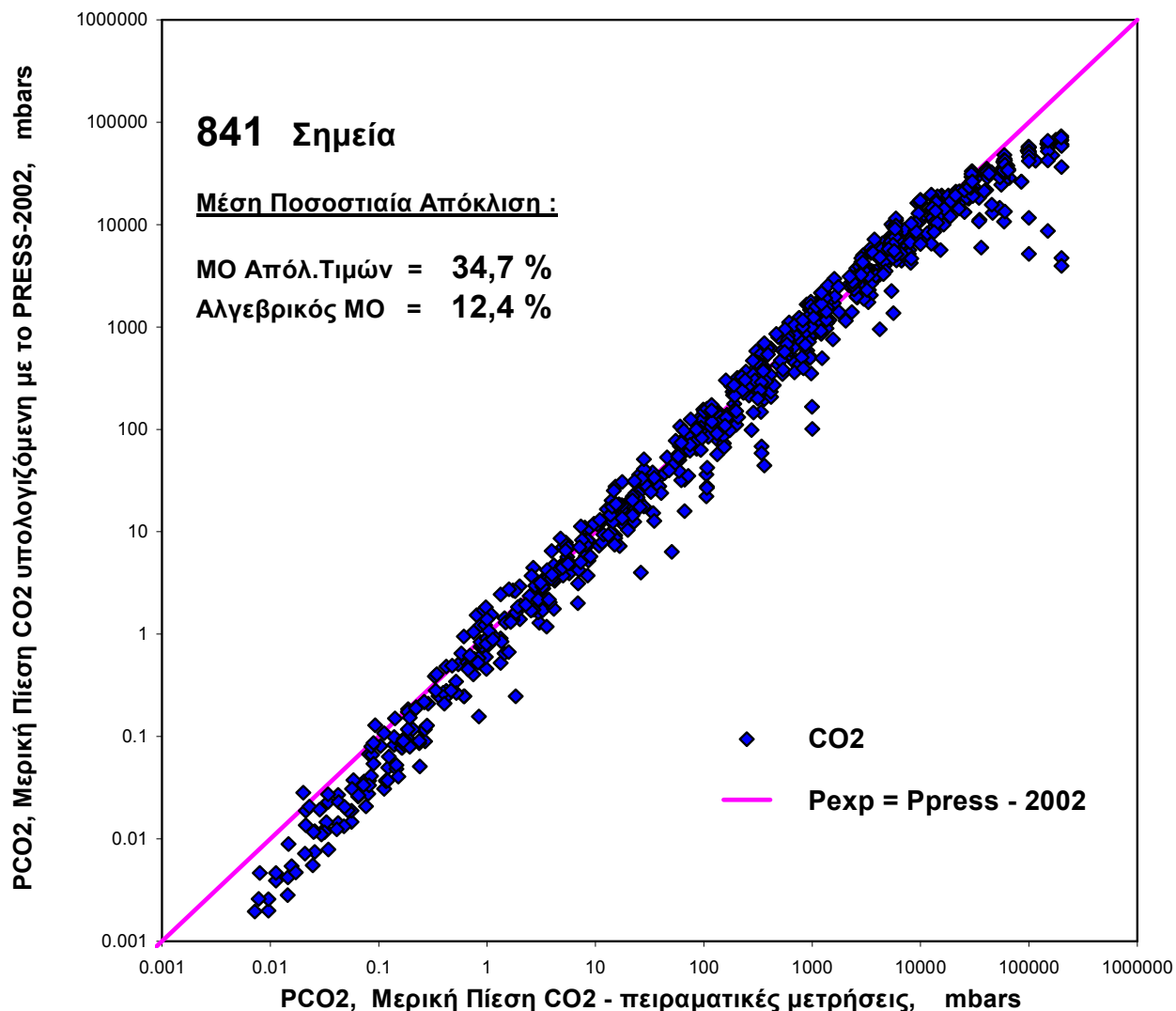


Εικόνα 22

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S στο σύστημα H_2S και CO_2 - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ. (για όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας, πίνακας 14).

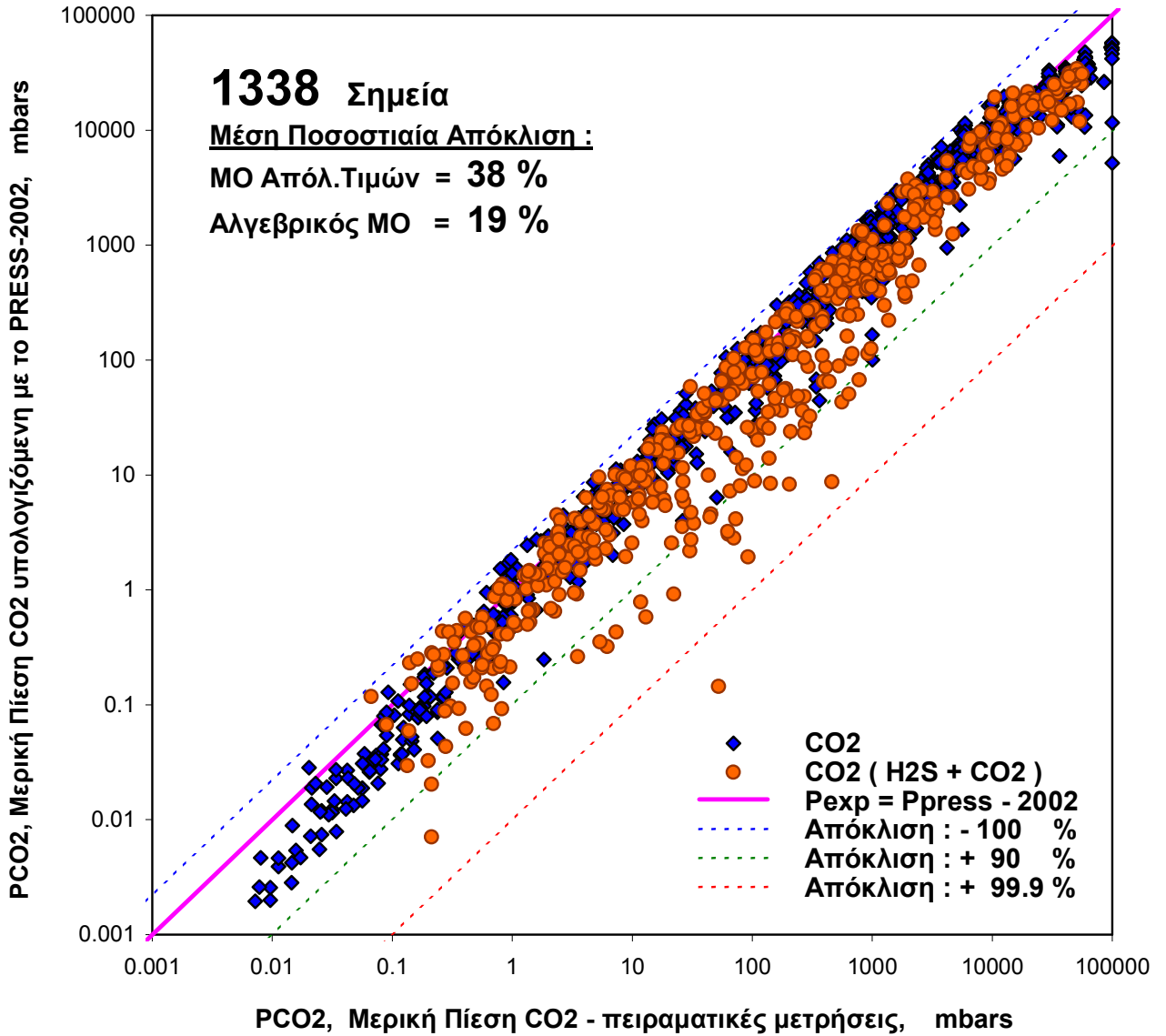
**Εικόνα 23.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ και H_2S στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ (για όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας, πίνακας 14).



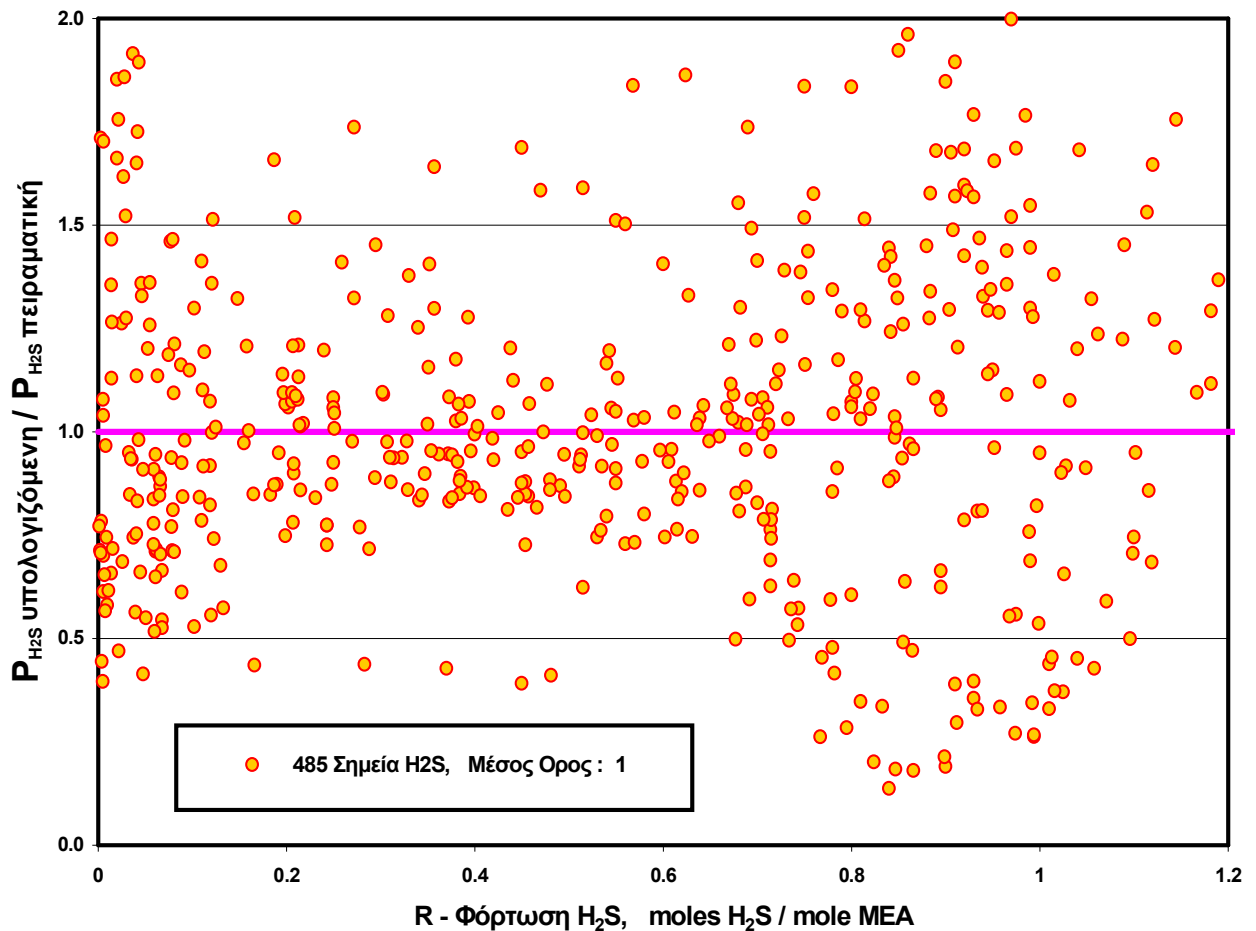
Εικόνα 24.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης CO₂ στο σύστημα CO₂ - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ. (για όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας, πίνακας 14).



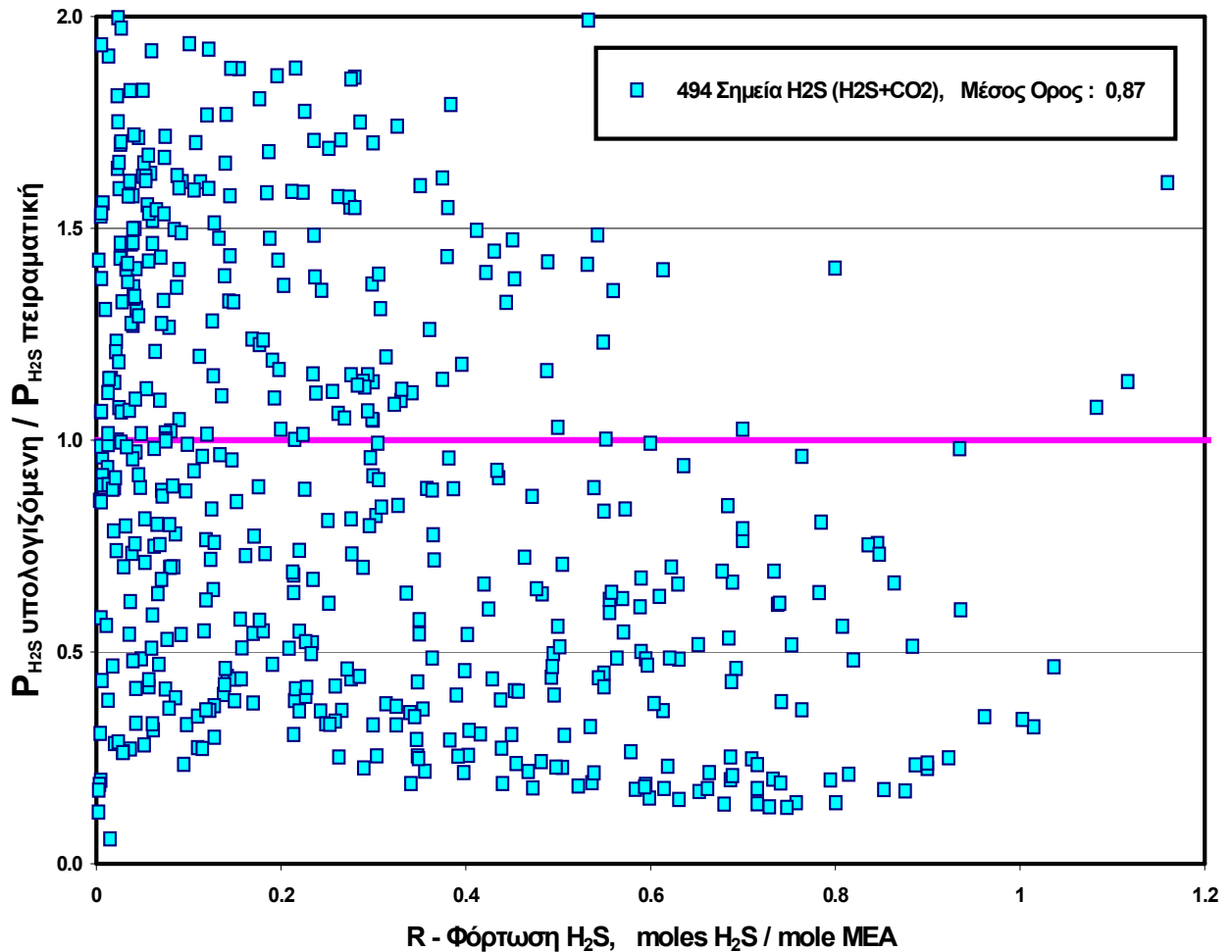
Εικόνα 25.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης CO₂ στο σύστημα CO₂ - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ και CO₂ στο σύστημα H₂S και CO₂ - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ (για όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας, πίνακας 14).



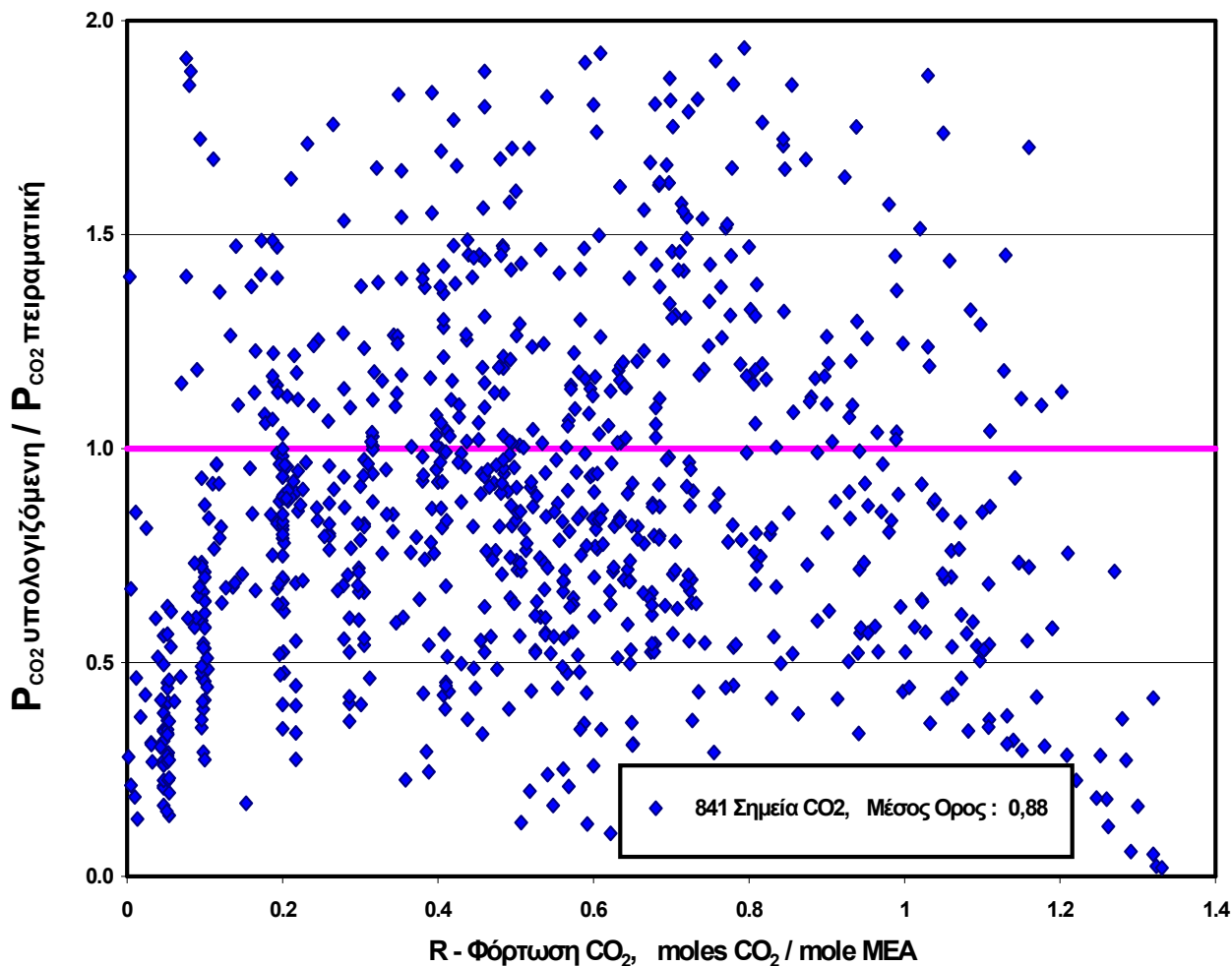
Εικόνα 26

Συγκριτική παρουσίαση της διασποράς των αποκλίσεων μεταξύ των πειραματικών και των υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S ή CO_2 στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA. για κάθε όξινο αέριο χωριστά (για όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας, πίνακας 14).



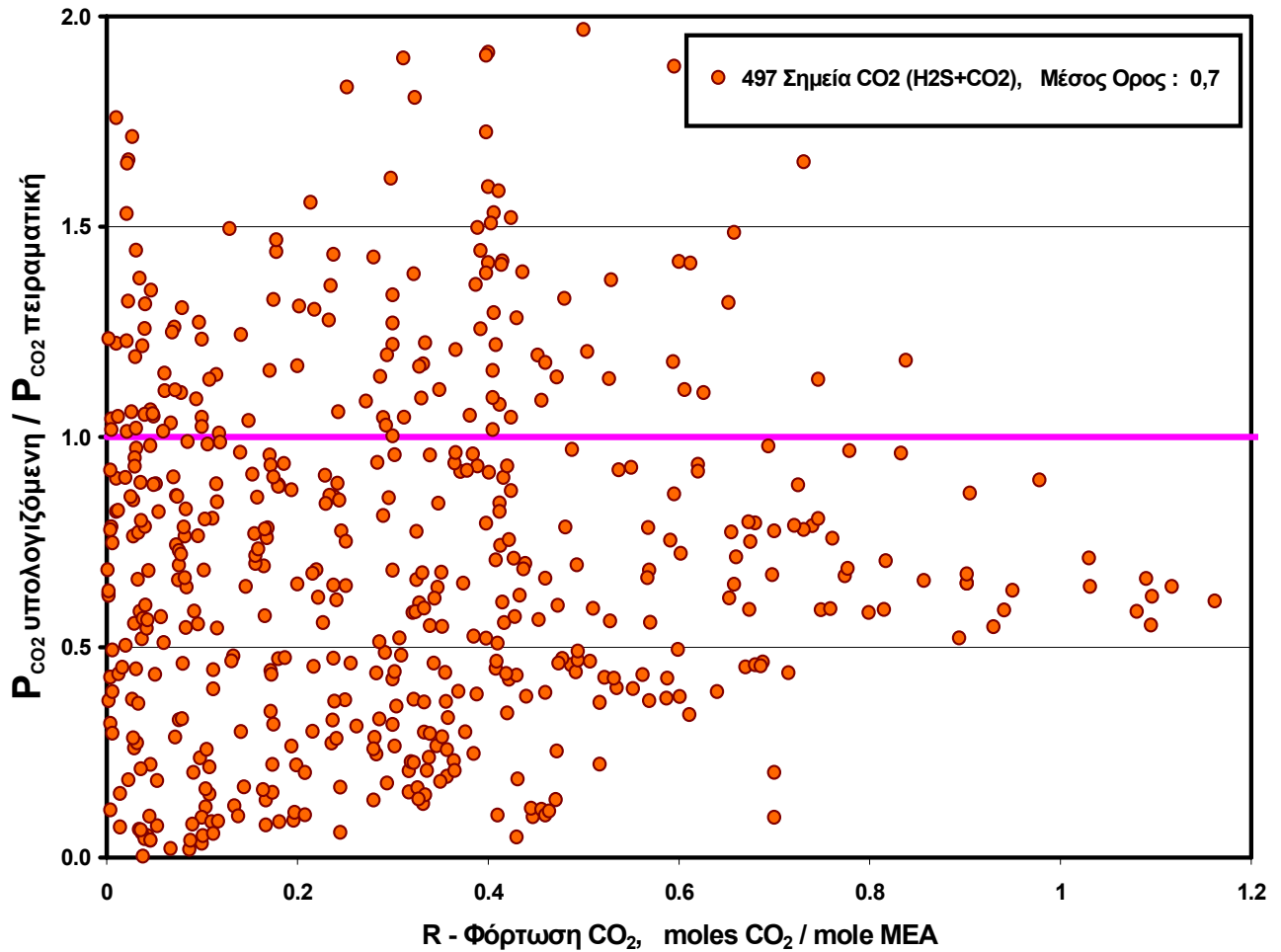
Εικόνα 27

Συγκριτική παρουσίαση της διασποράς των αποκλίσεων μεταξύ των πειραματικών και των υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA . (για όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας, πίνακας 14).



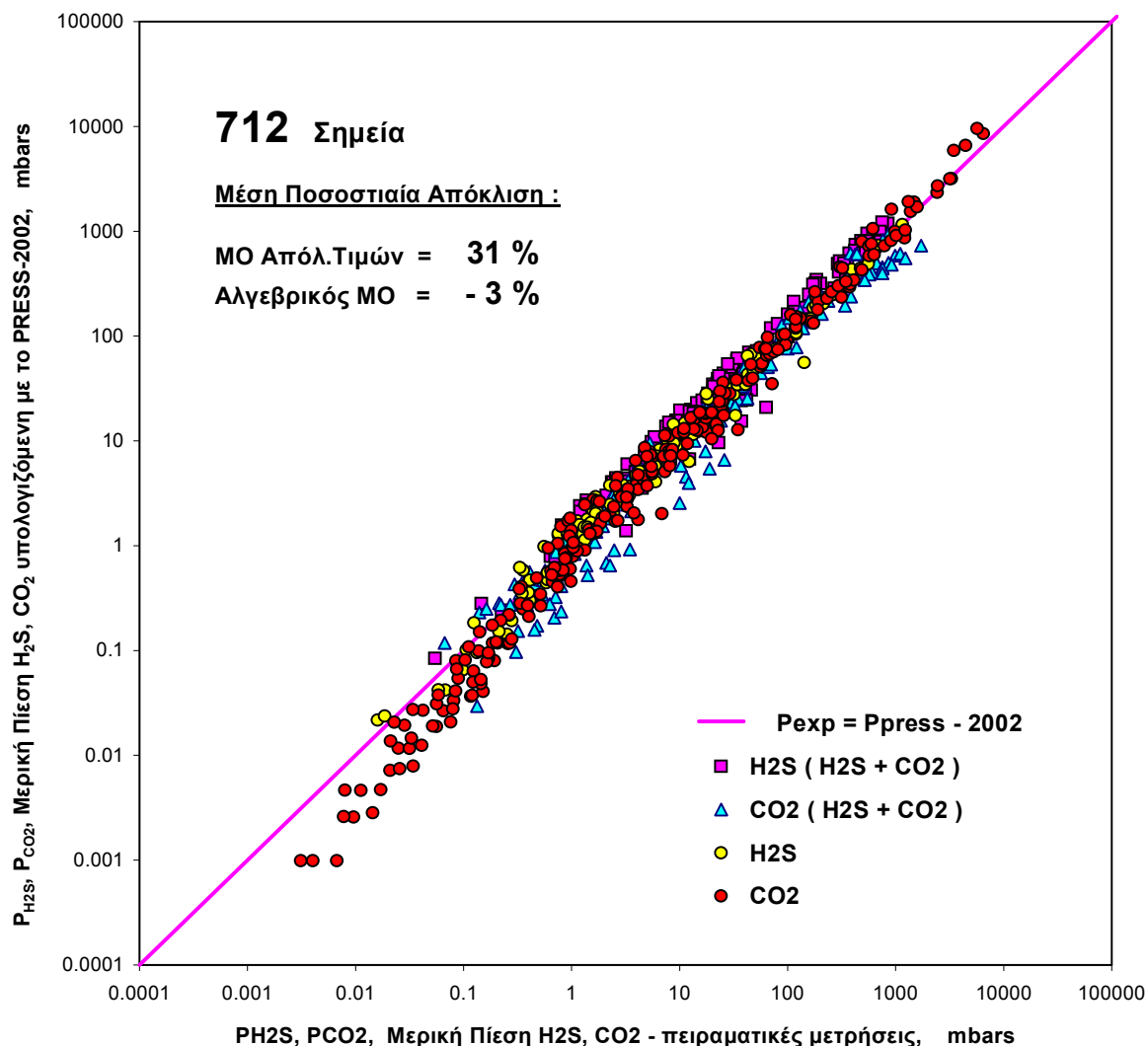
Εικόνα 28

Συγκριτική παρουσίαση της διασποράς των αποκλίσεων μεταξύ των πειραματικών και των υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης CO_2 στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA. (για όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας, πίνακας 14).



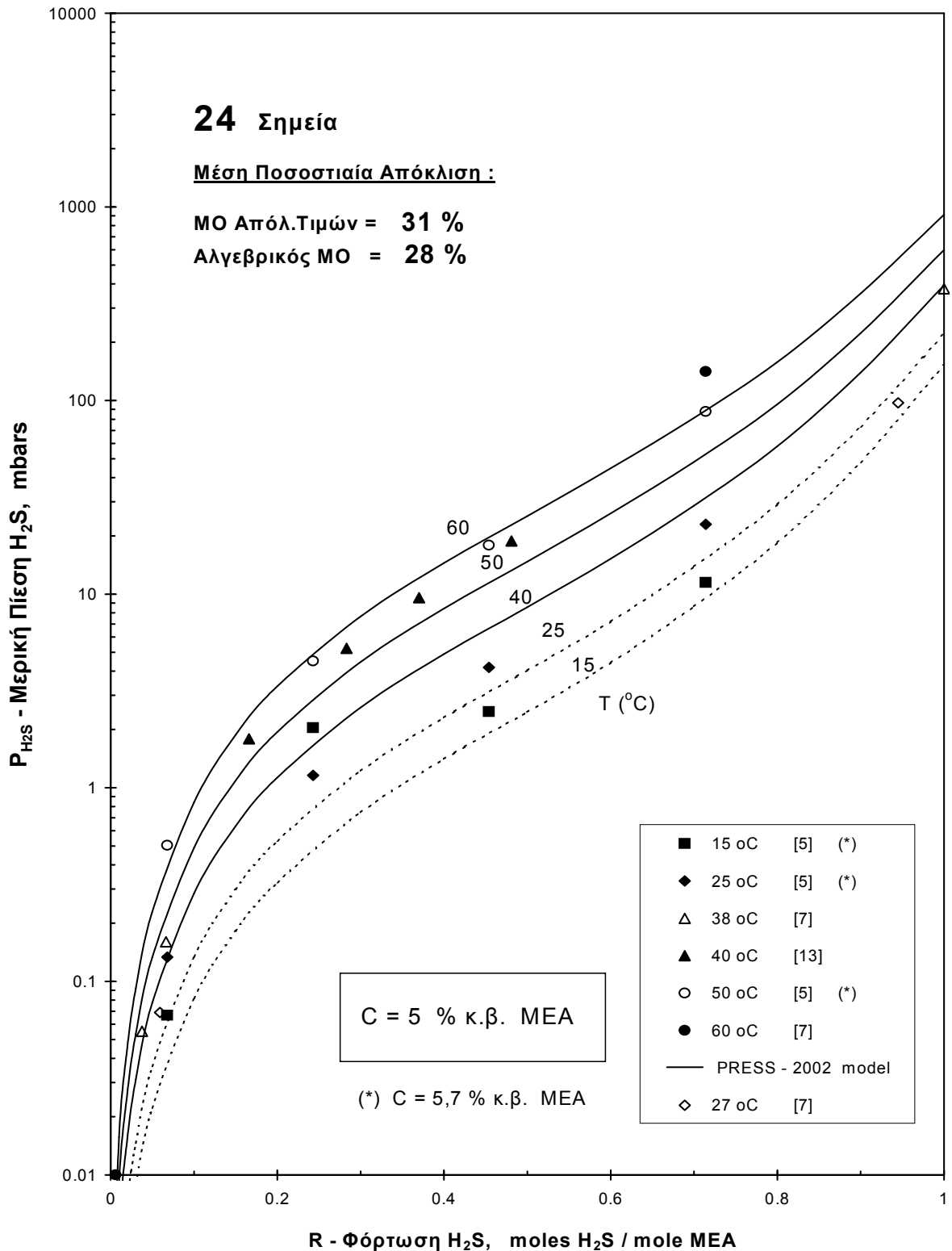
Εικόνα 29

Συγκριτική παρουσίαση της διασποράς των αποκλίσεων μεταξύ των πειραματικών και των υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης CO_2 στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA. (για όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας, πίνακας 14).



Εικόνα 30

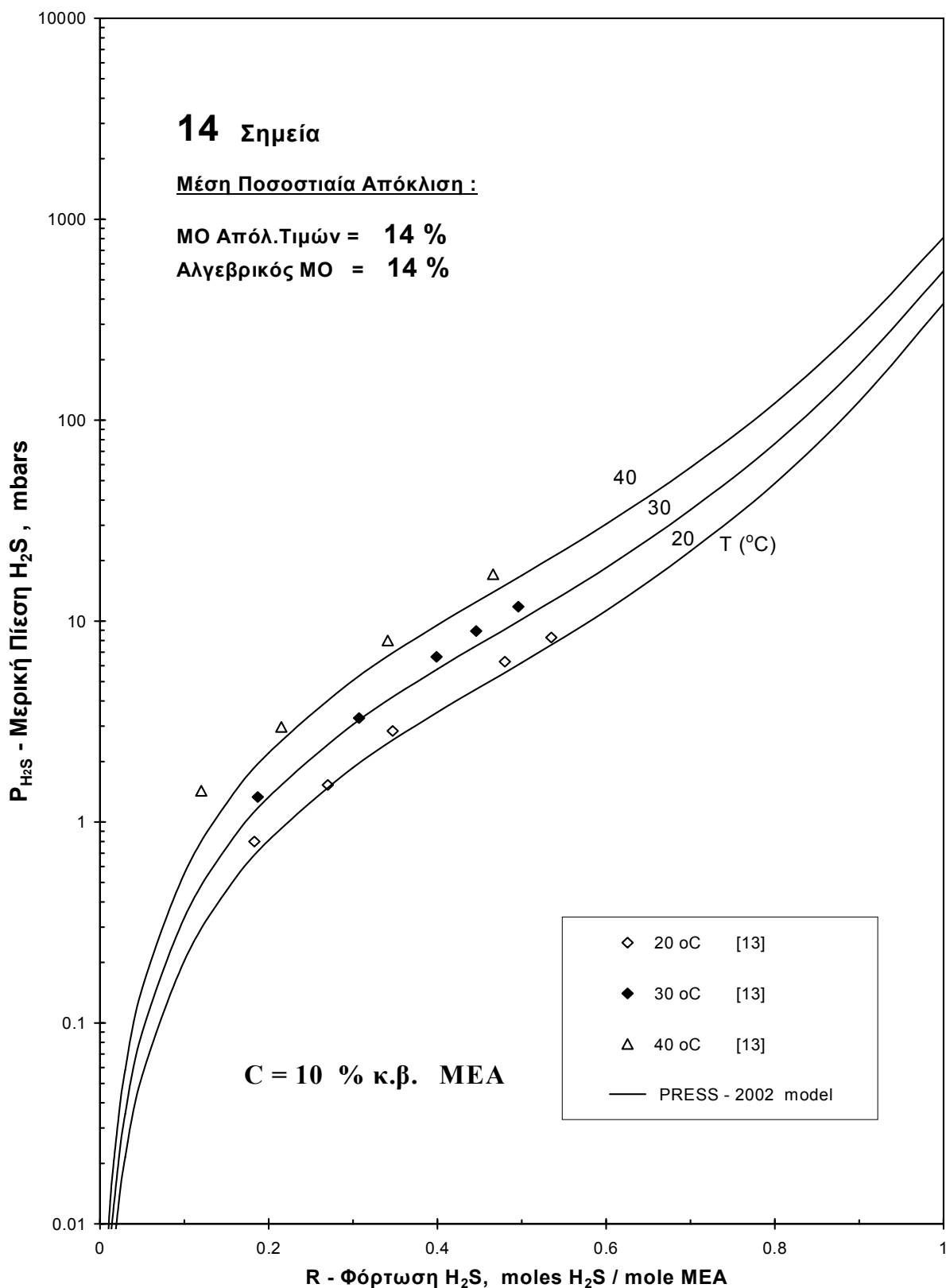
Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S και CO_2 στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ. στην περιοχή μεταβολής των παραμέτρων της ισορροπίας (θερμοκρασία, περιεκτικότητα του διαλύματος σε ΜΕΑ και φόρτωση της ΜΕΑ σε H_2S ή/και CO_2) πρακτικού ενδιαφέροντος (λειτουργίας των βιομηχανικών μονάδων καθαρισμού αερίων).



Εικόνα 31.

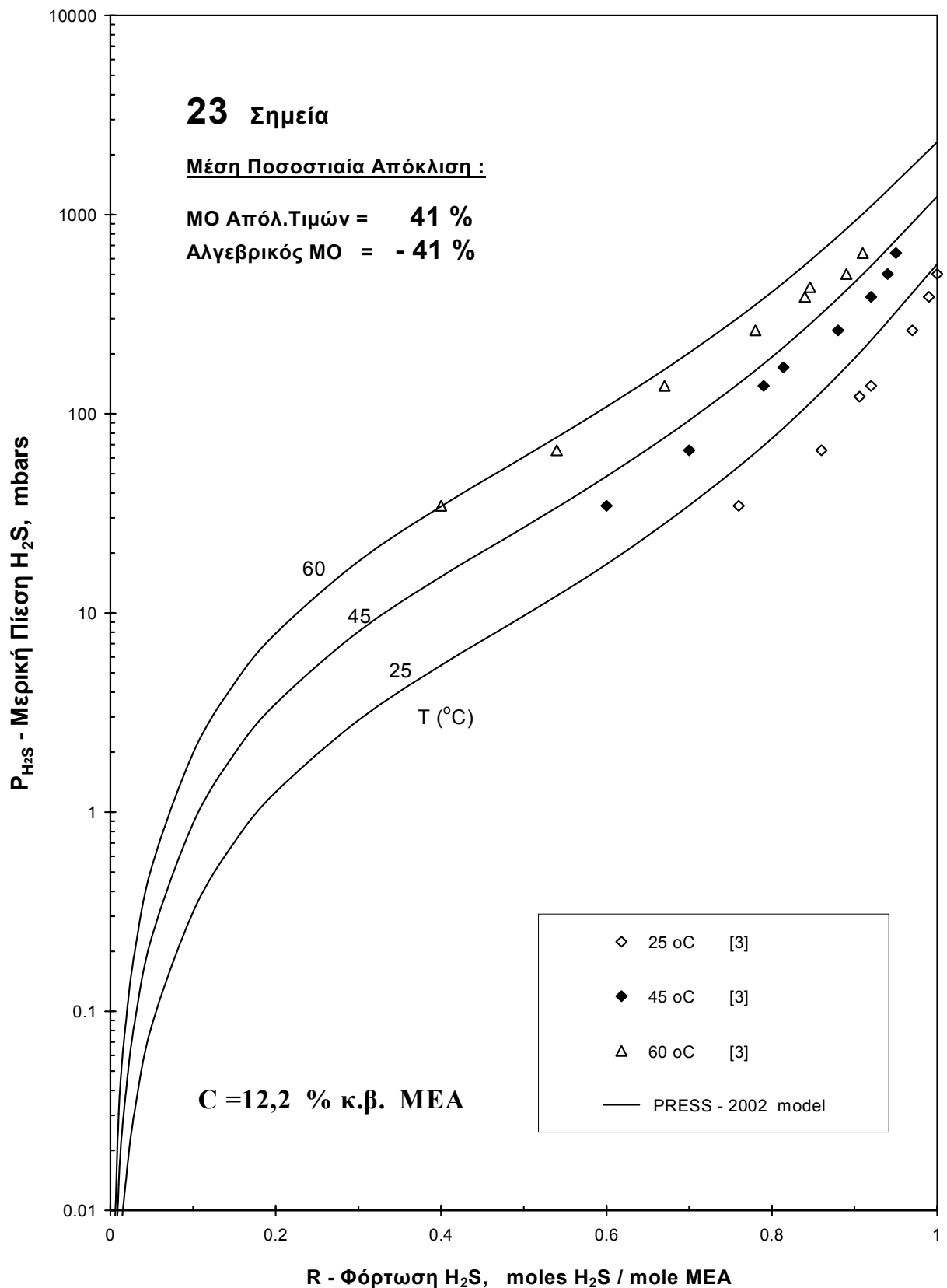
Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H₂S, στο σύστημα H₂S - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, σε περιεκτικότητα 5 % κ.β. ΜΕΑ, θερμοκρασίες μεταξύ 15 και 60 °C και μερικές πιέσεις του H₂S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars (*).

(*) Οι βιβλιογραφικές παραπομπές των εικόνων 30 έως 102 αναφέρονται στον αύξοντα αριθμό του Πίνακα 10.

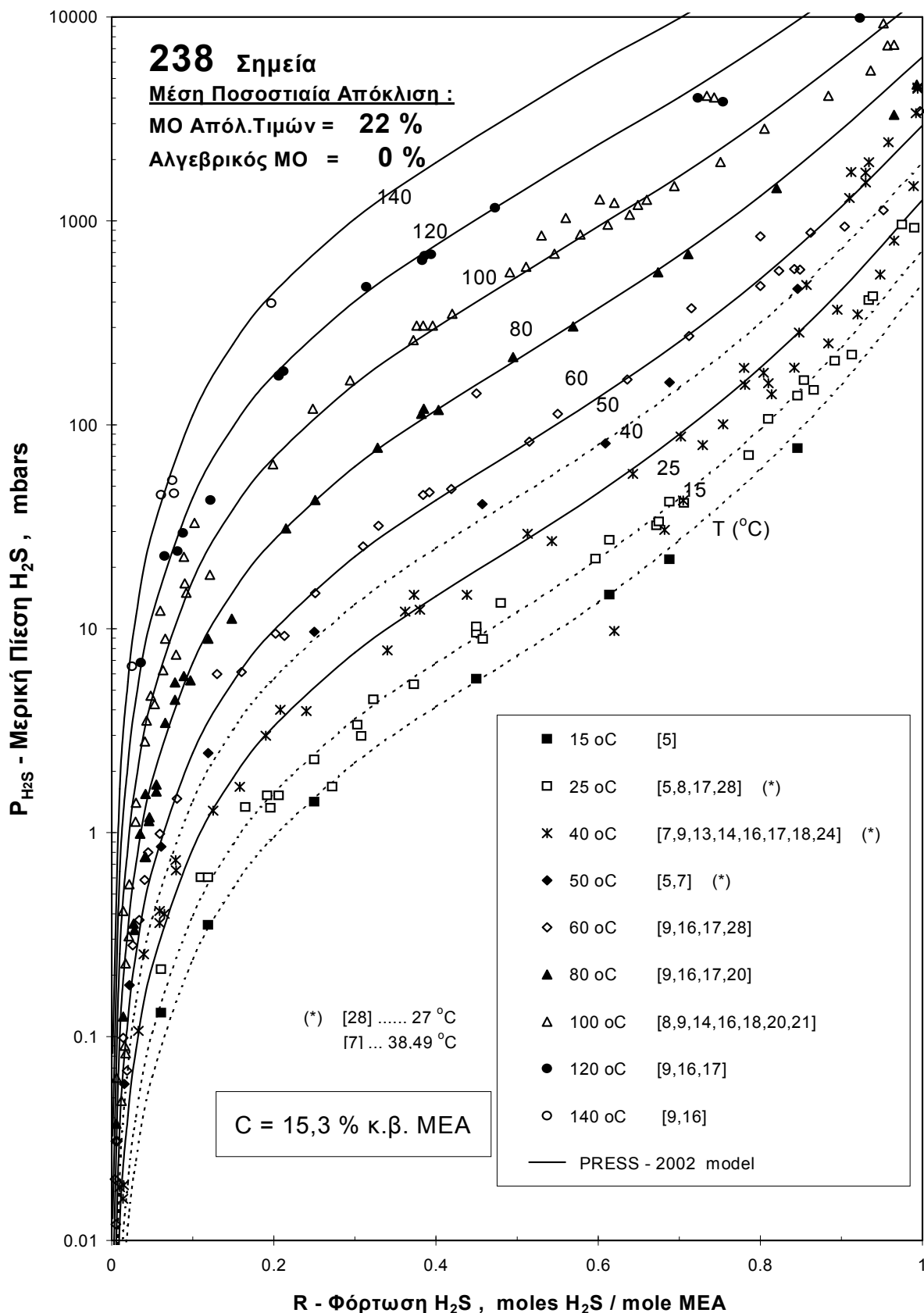


Εικόνα 32.

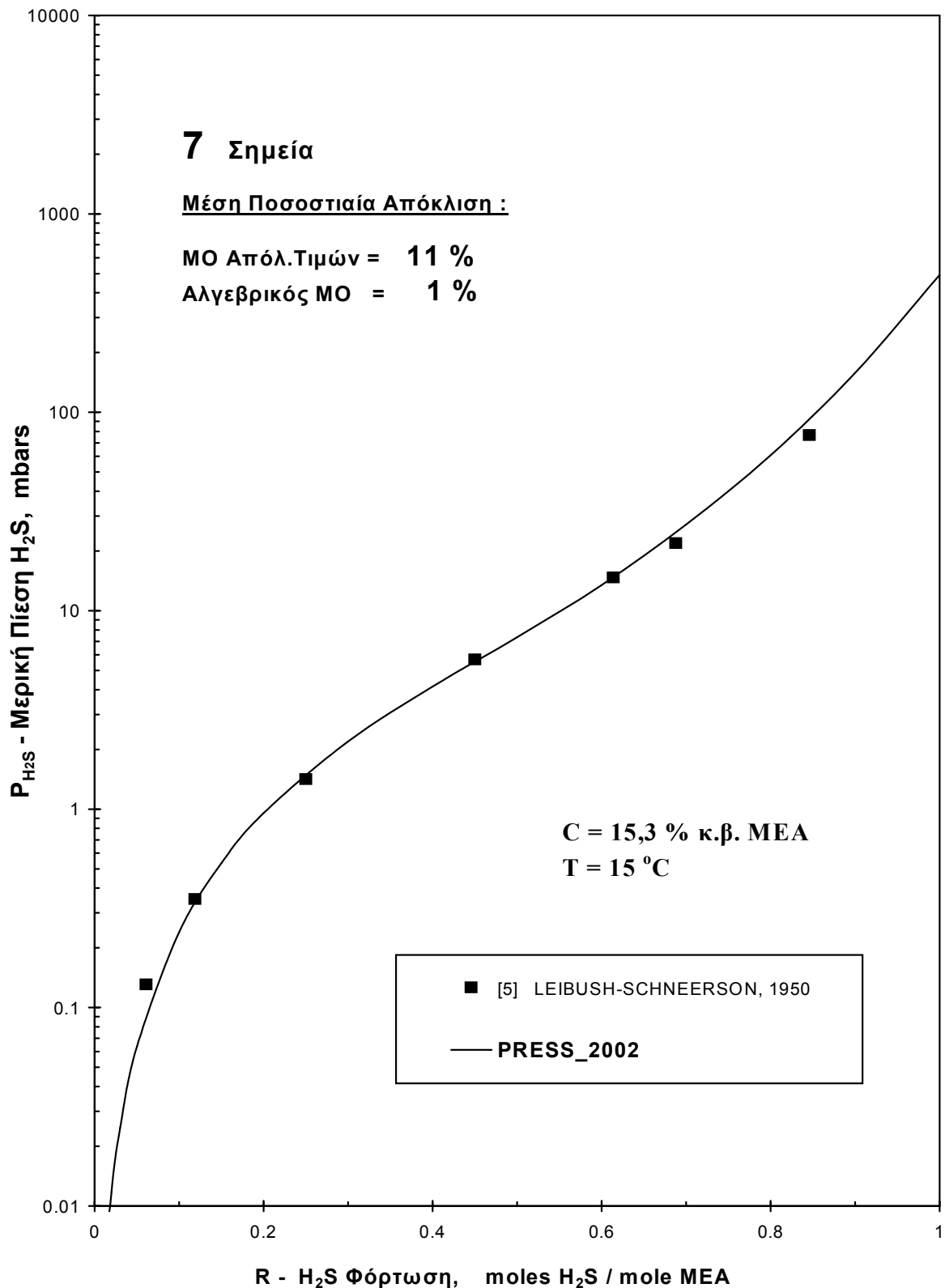
Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S , στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 10 % κ.β. MEA, θερμοκρασίες μεταξύ 20 και 40 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

**Εικόνα 33.**

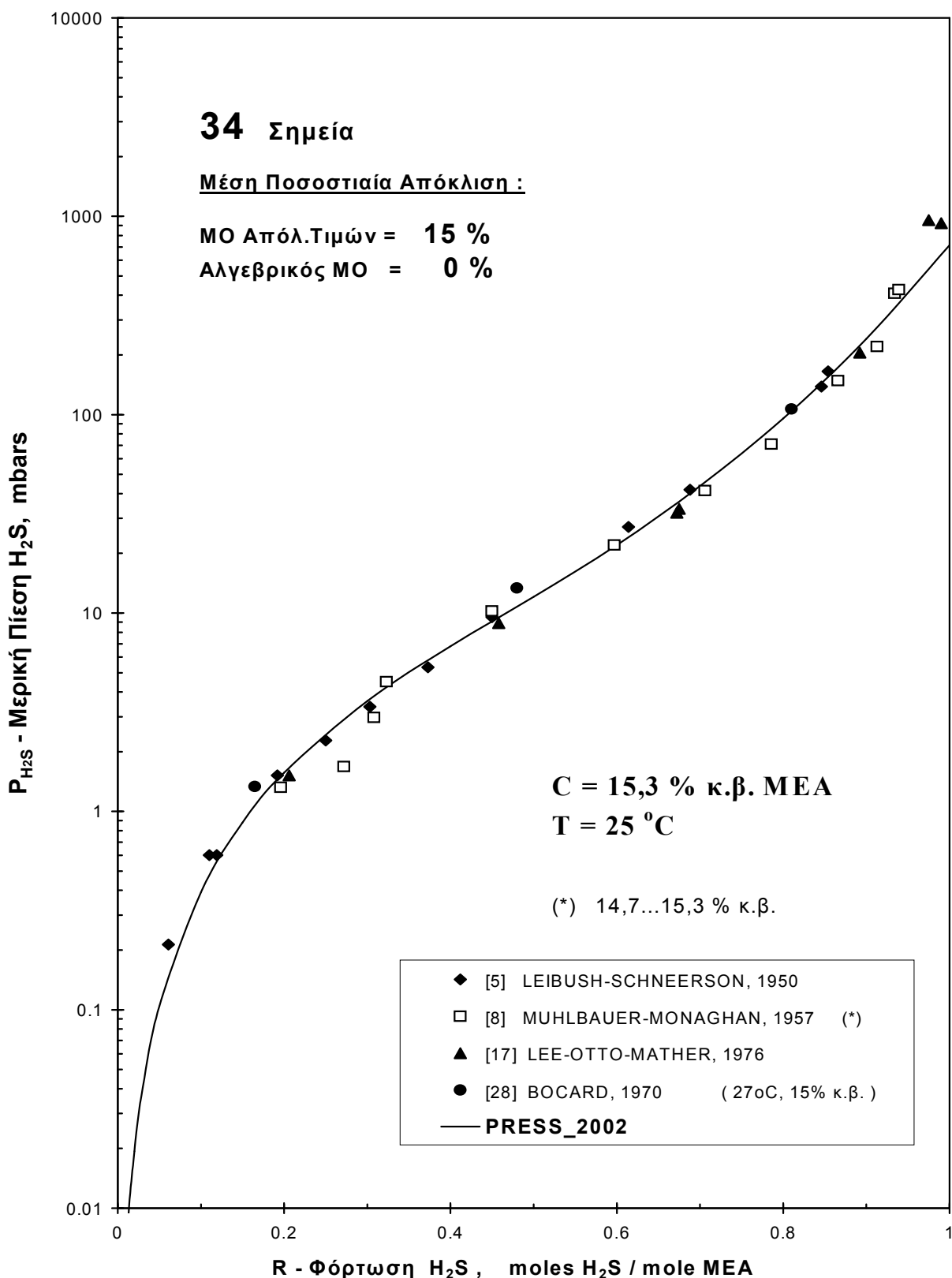
Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S , στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 12,2 % κ.β. MEA, θερμοκρασίες μεταξύ 25 και 60 $^{\circ}C$ και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([.]: Πίνακας 10).

**Εικόνα 34.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S , στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 15,3 % κ.β. MEA, θερμοκρασίες μεταξύ 15 και 140 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

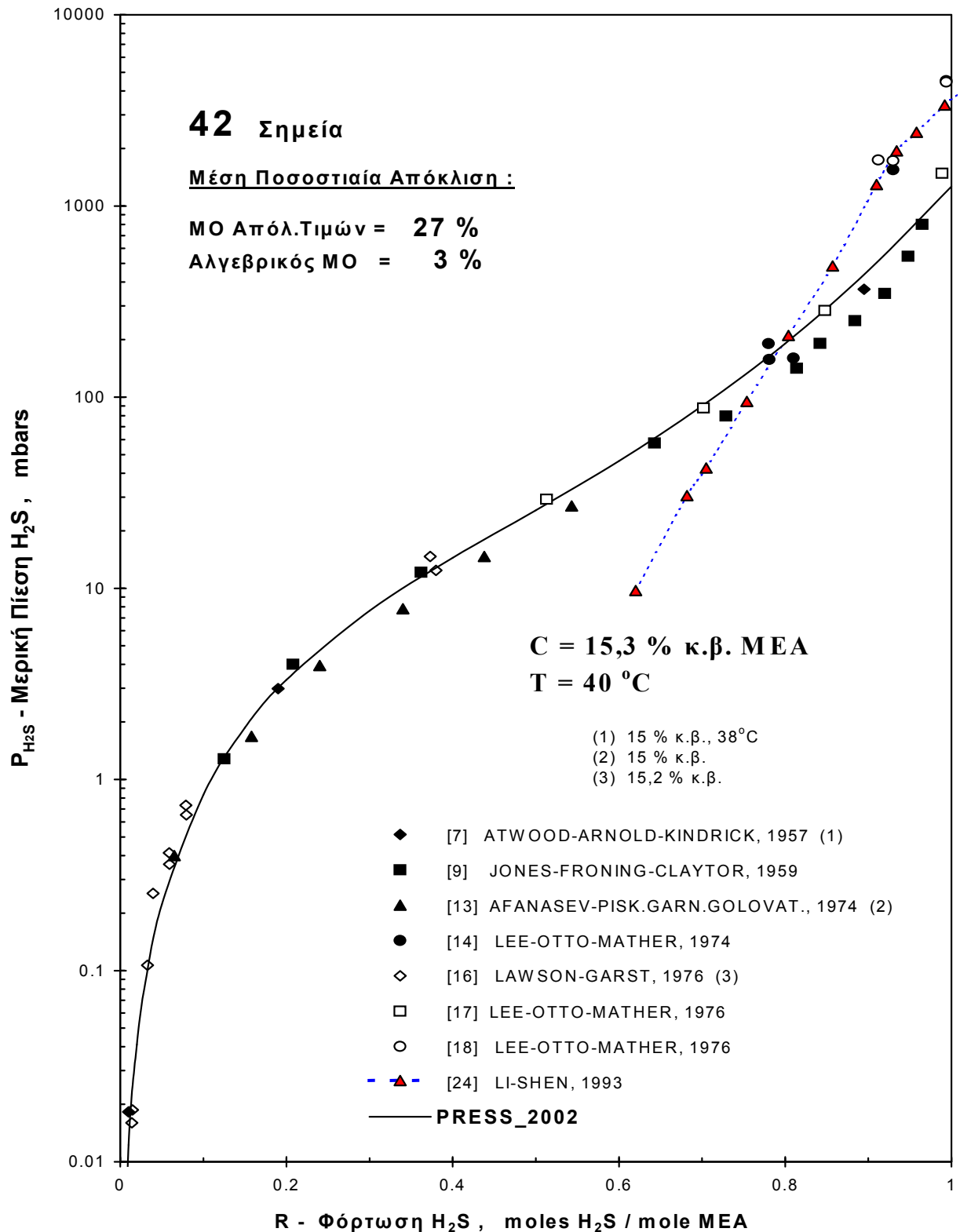
**Εικόνα 35.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S , στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 15,3 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 15 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).



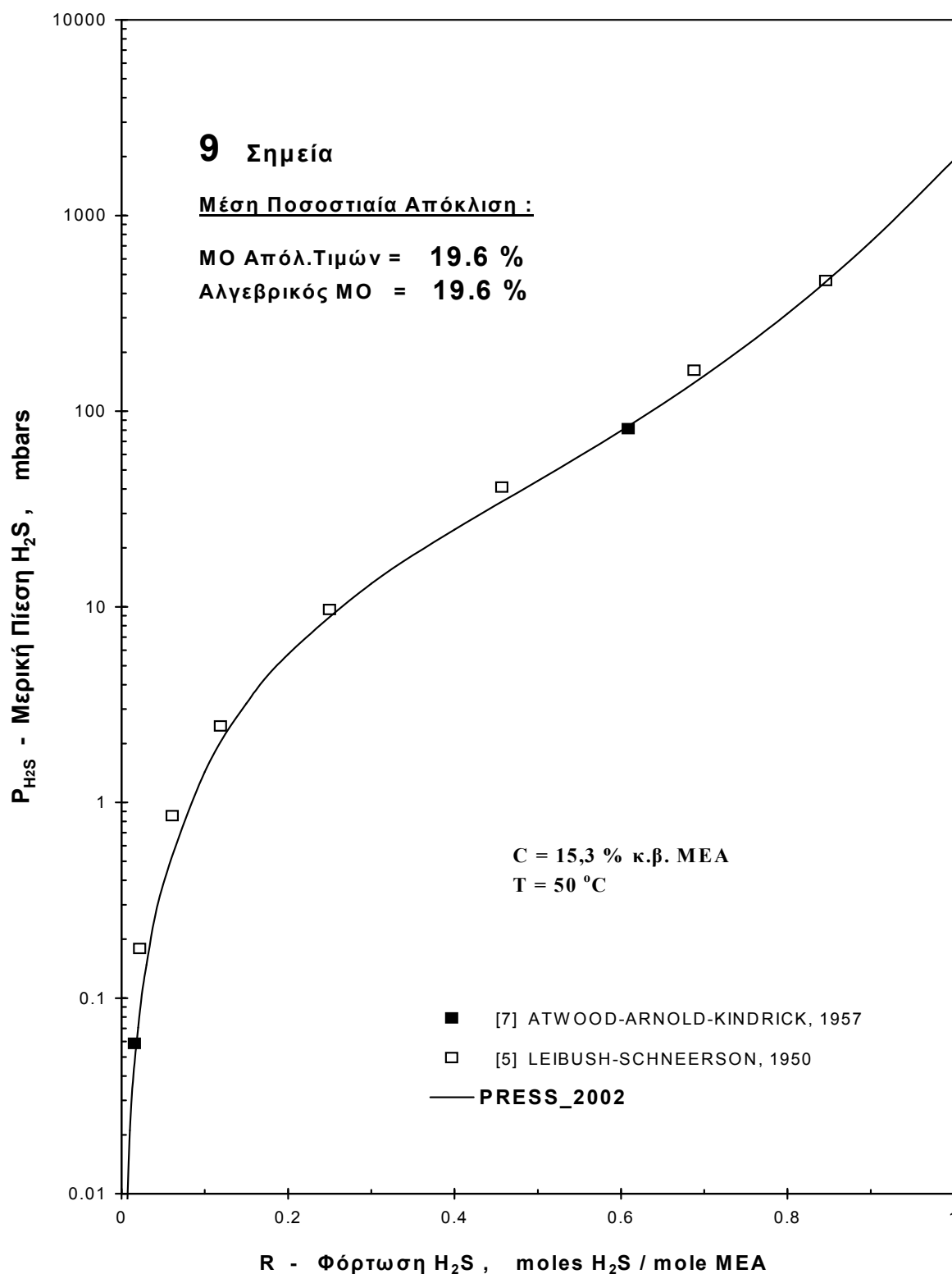
Εικόνα 36.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S , στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα μεταξύ 14,7 και 15,3 % κ.β. MEA, θερμοκρασίες μεταξύ 15 και 27 $^\circ\text{C}$ και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).



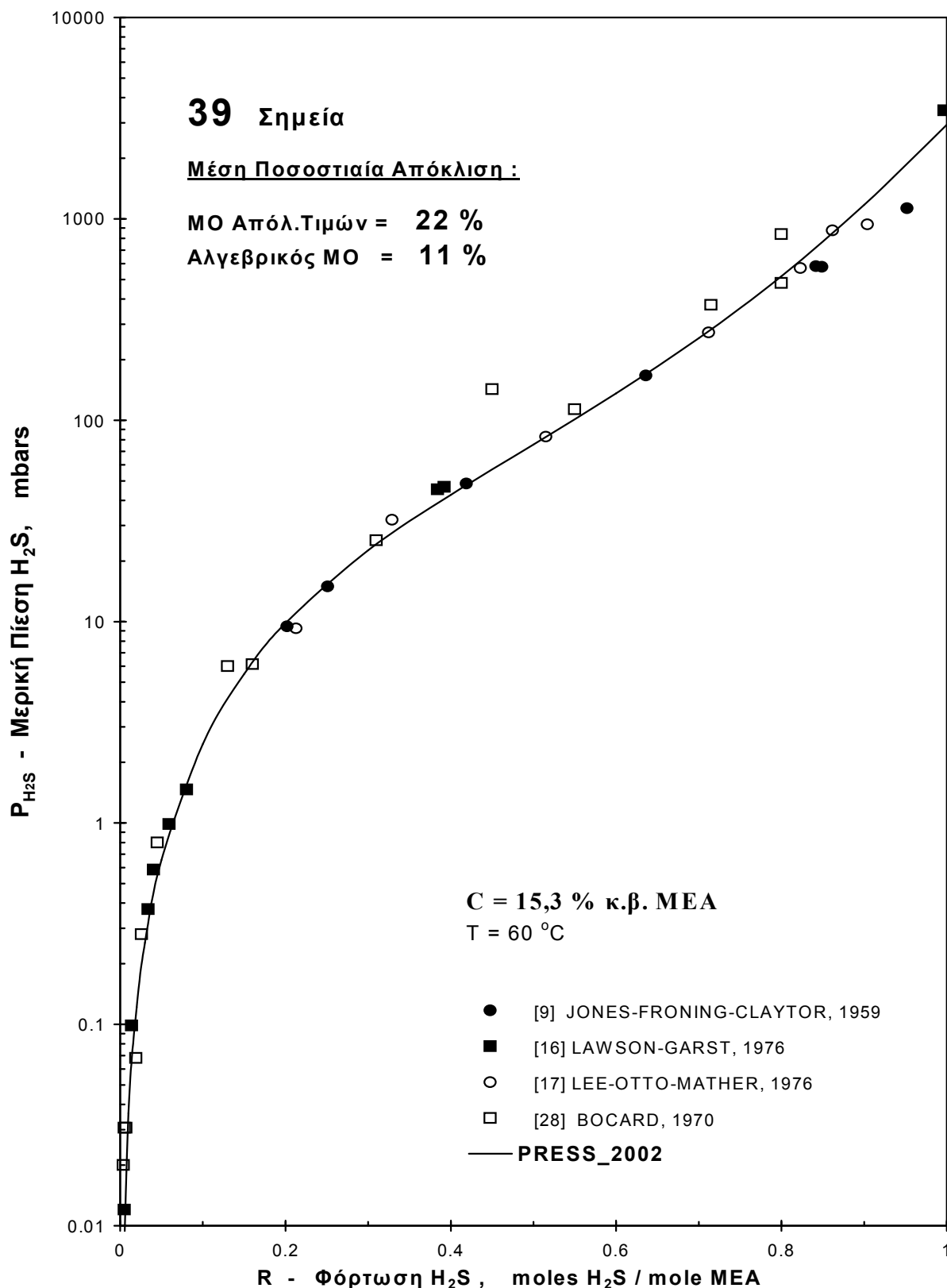
Εικόνα 37.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H₂S, στο σύστημα H₂S - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, σε περιεκτικότητα μεταξύ 15 και 15,3 % κ.β. ΜΕΑ, θερμοκρασίες 38 και 40 °C και μερικές πιέσεις του H₂S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

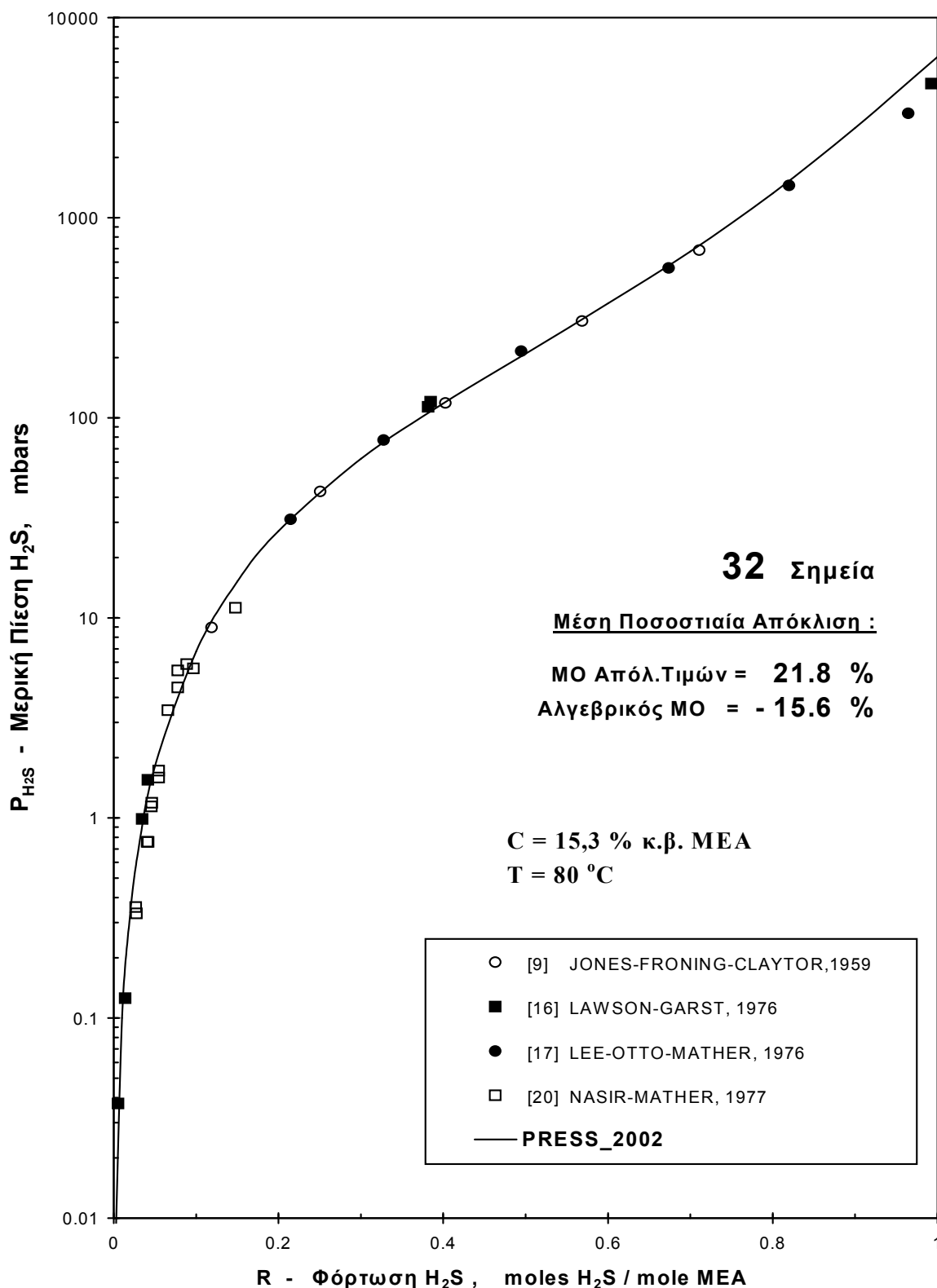


Εικόνα 38.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S , στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 15,3 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 50 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

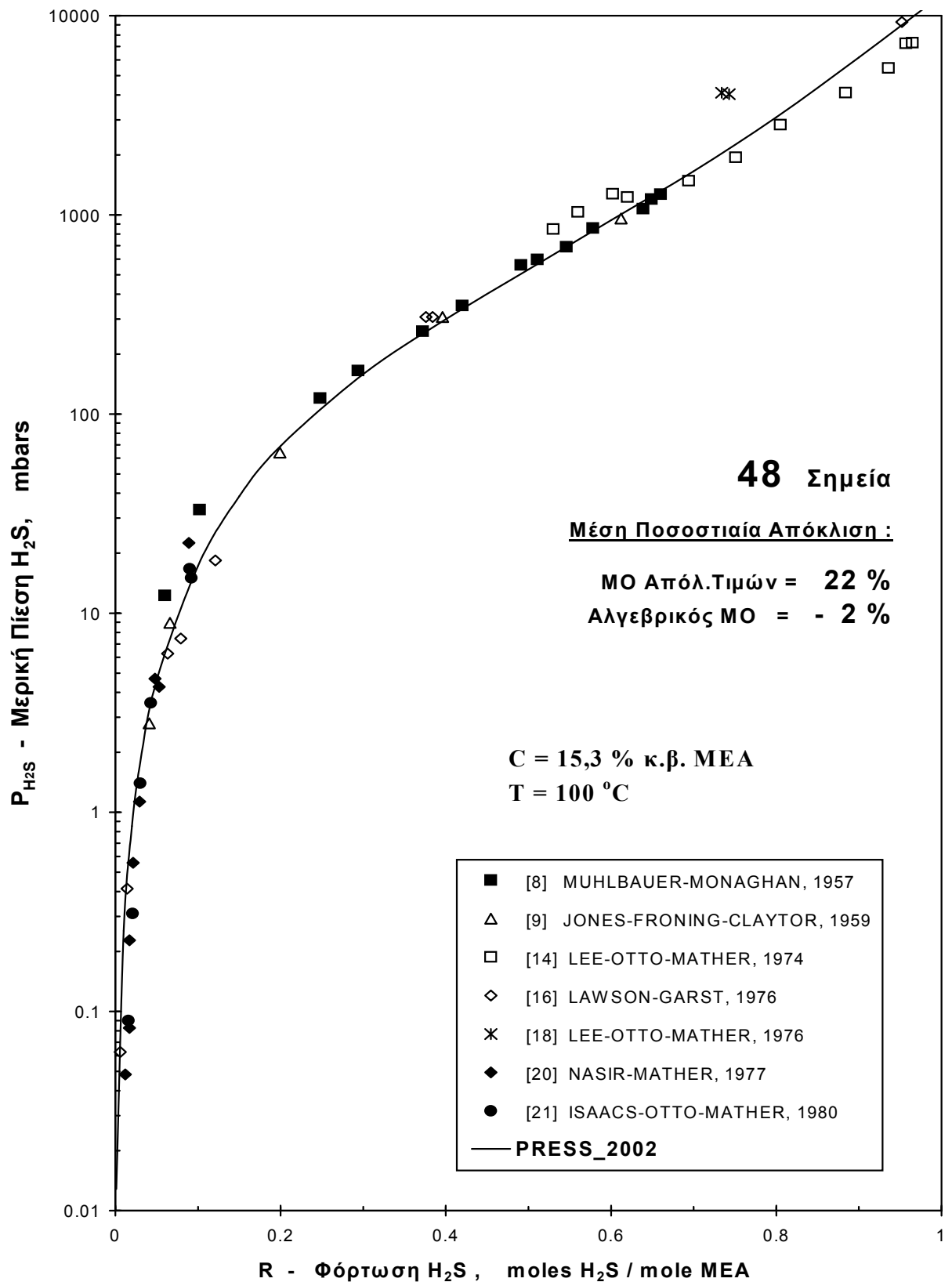
**Εικόνα 39.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S , στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 15,3 % κ.β. MEA, θερμοκρασία μεταξύ 60 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

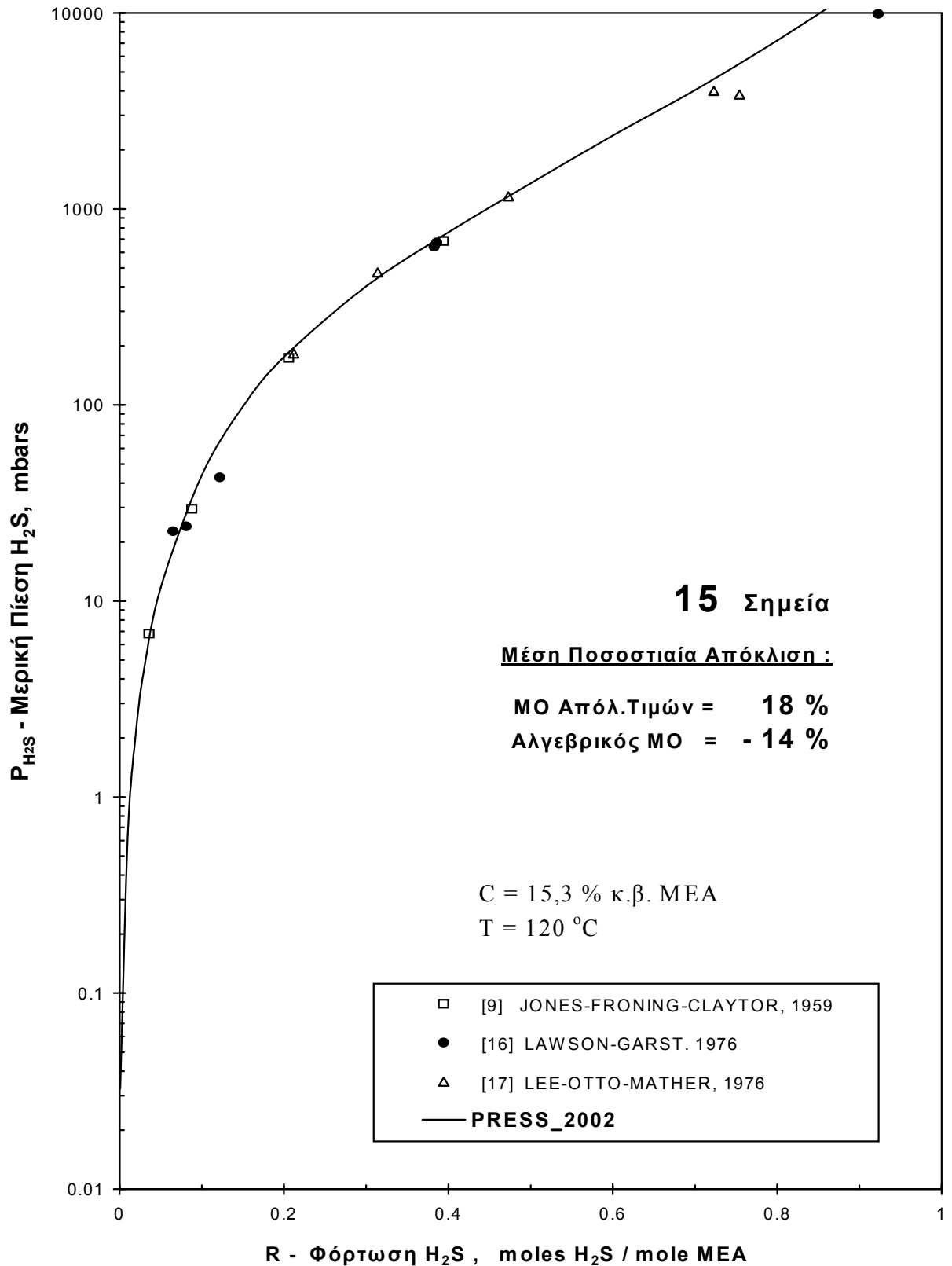


Εικόνα 40.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S , στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 15,3 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 80 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

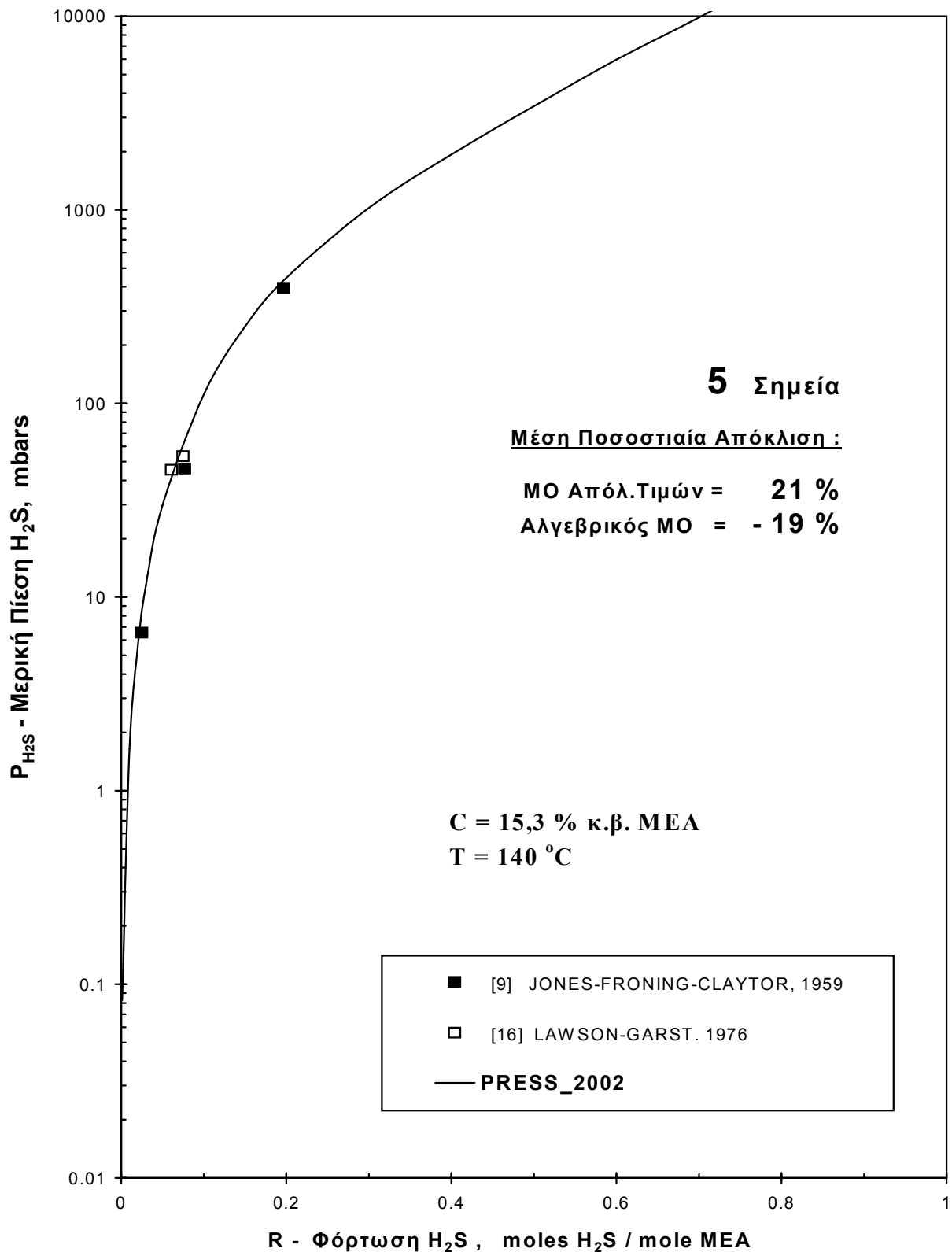
**Εικόνα 1.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S , στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 15,3 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 100 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

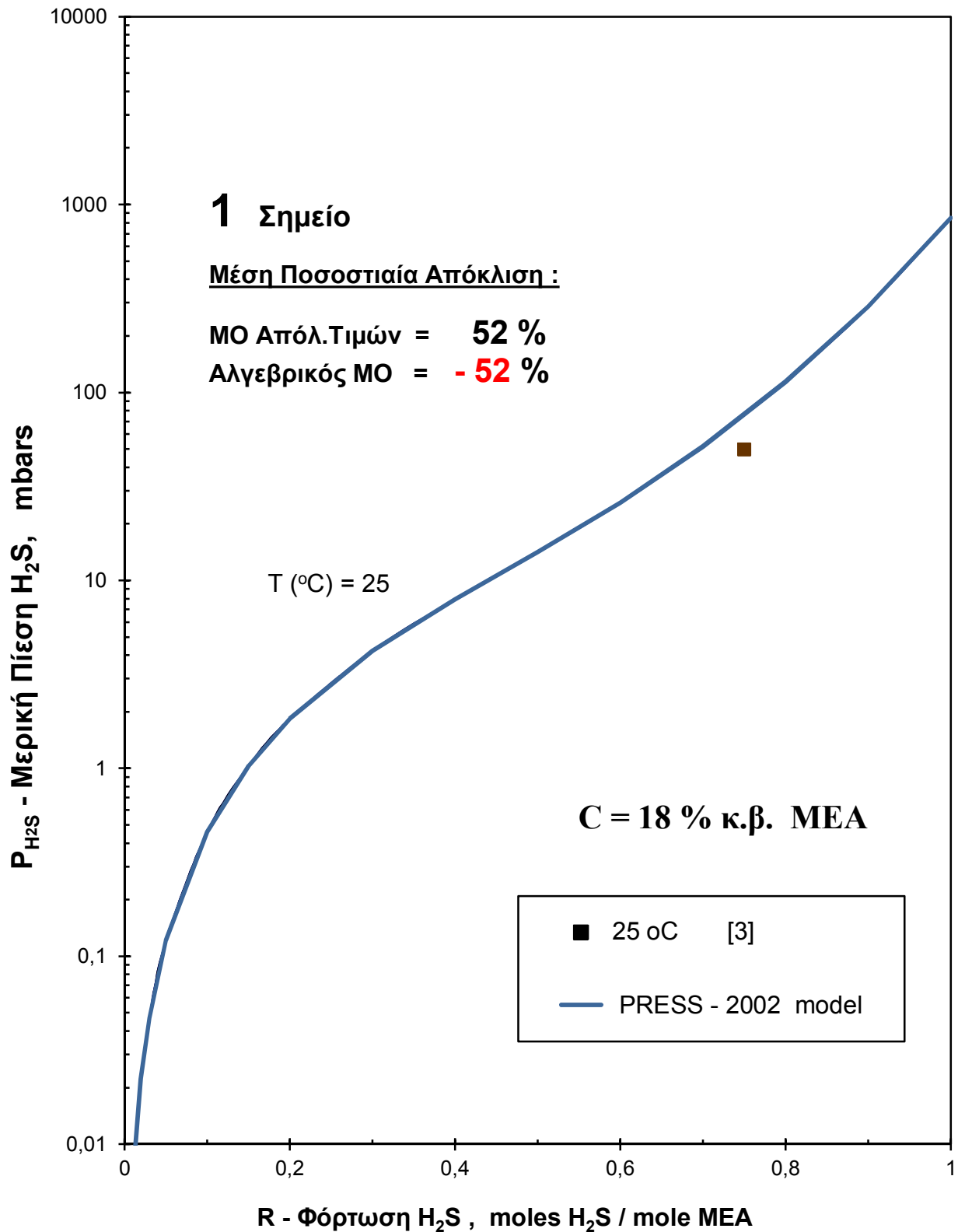


Εικόνα 2.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο τιμών μερικής πίεσης H_2S , στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, σε περιεκτικότητα 15,3 % κ.β. ΜΕΑ, θερμοκρασία 120 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

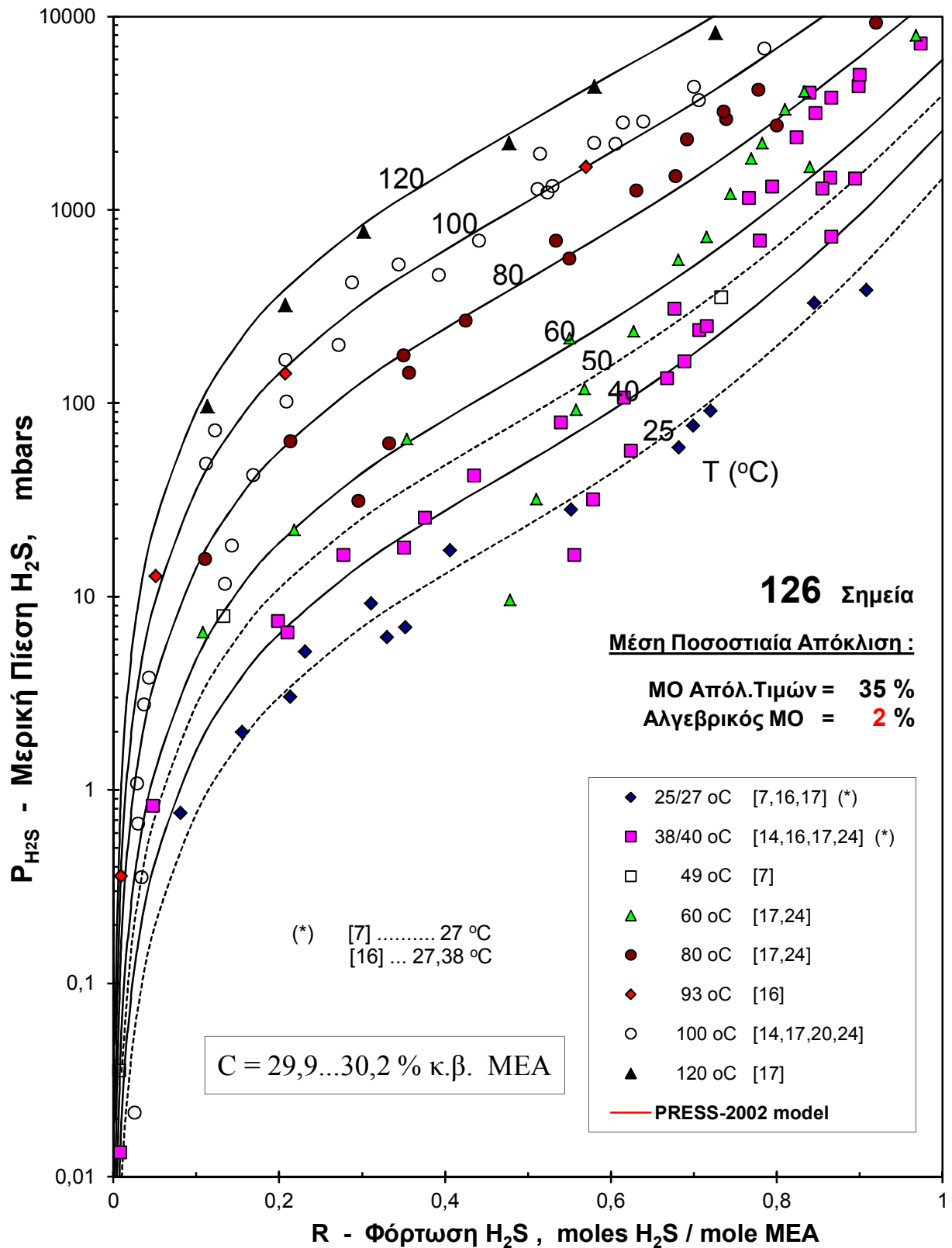
**Εικόνα 3.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης H_2S , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 15,3 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 140 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

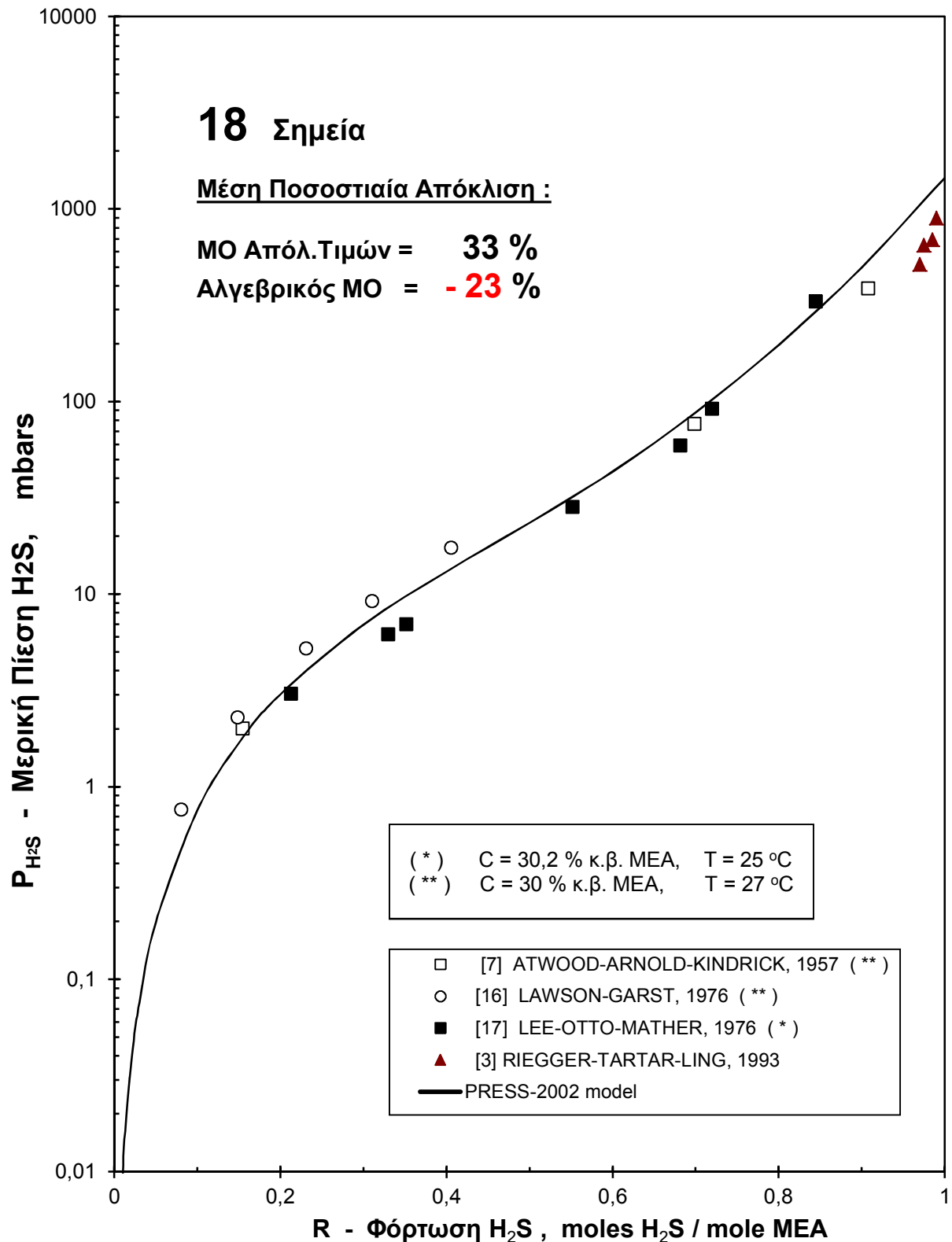


Εικόνα 4.

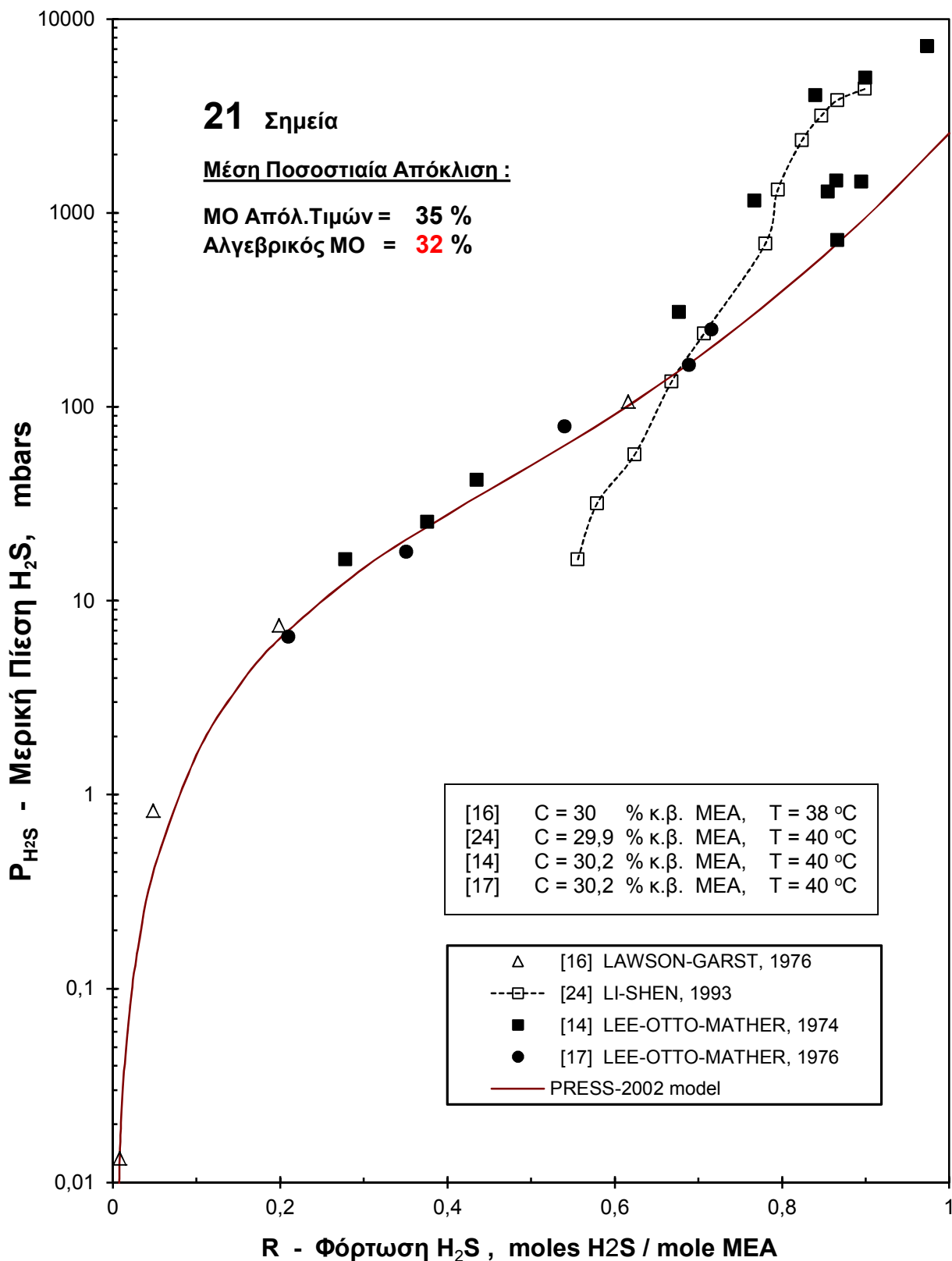
Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης H_2S , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 18 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 25 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

**Εικόνα 55.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης H_2S , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 30 % κ.β. MEA, θερμοκρασίες μεταξύ 25 και 120 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

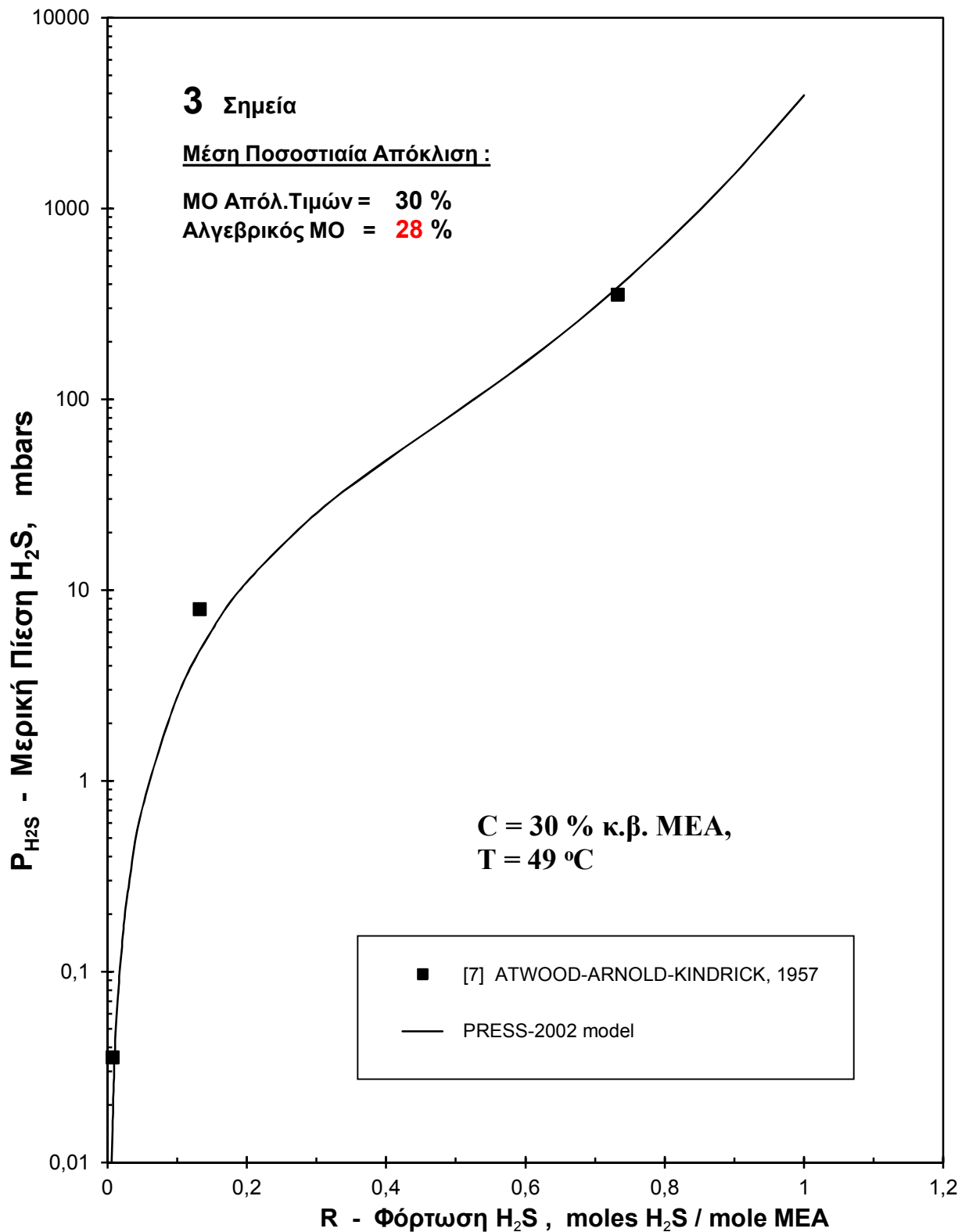
**Εικόνα 56.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης H₂S, με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα H₂S - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 30 και 30,2 % κ.β. MEA, θερμοκρασίες 25 και 27 °C και μερικές πιέσεις του H₂S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

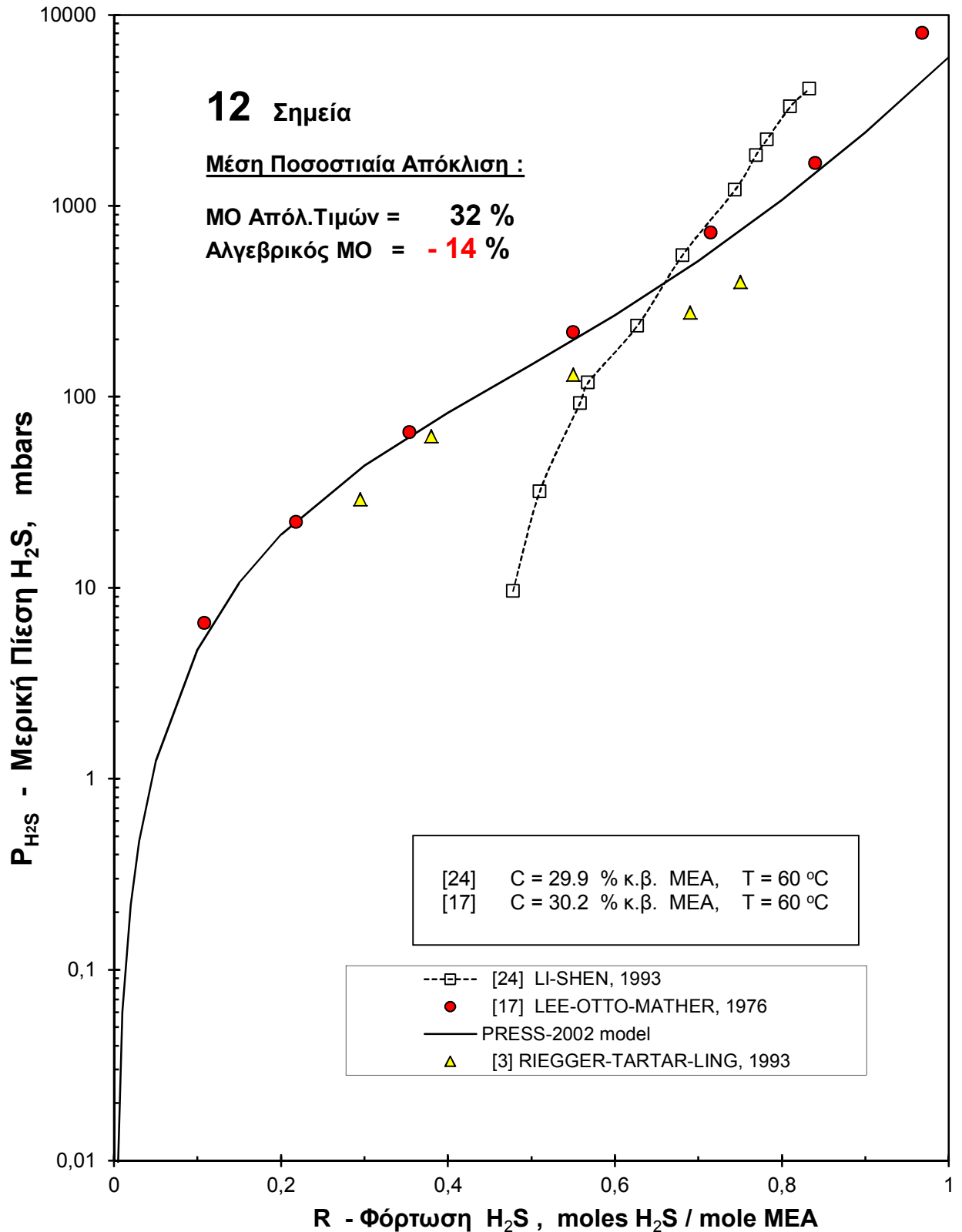


Εικόνα 57.

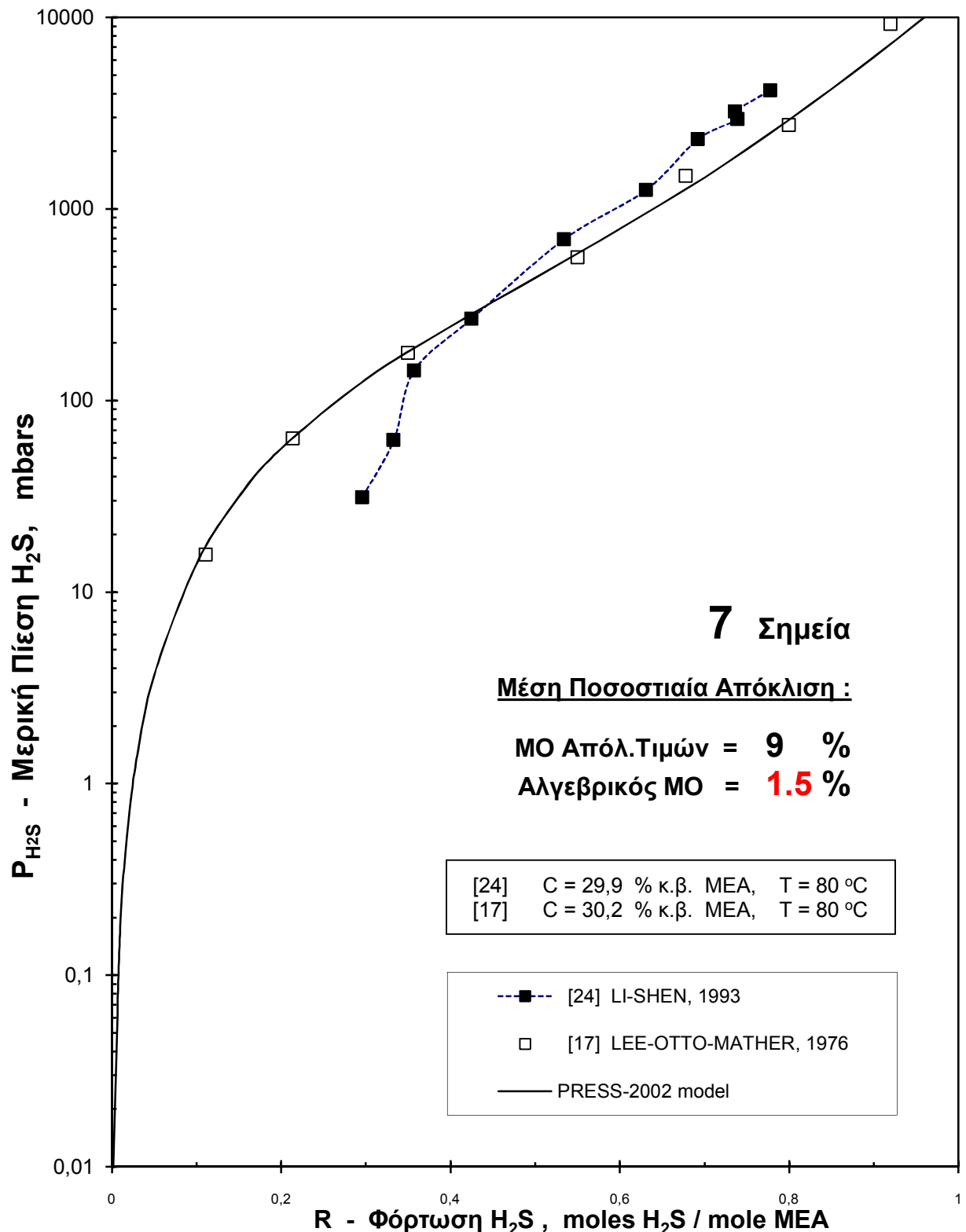
Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης H_2S , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 30...30,2 % κ.β. MEA, θερμοκρασίες 38 και 40 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

**Εικόνα 58.**

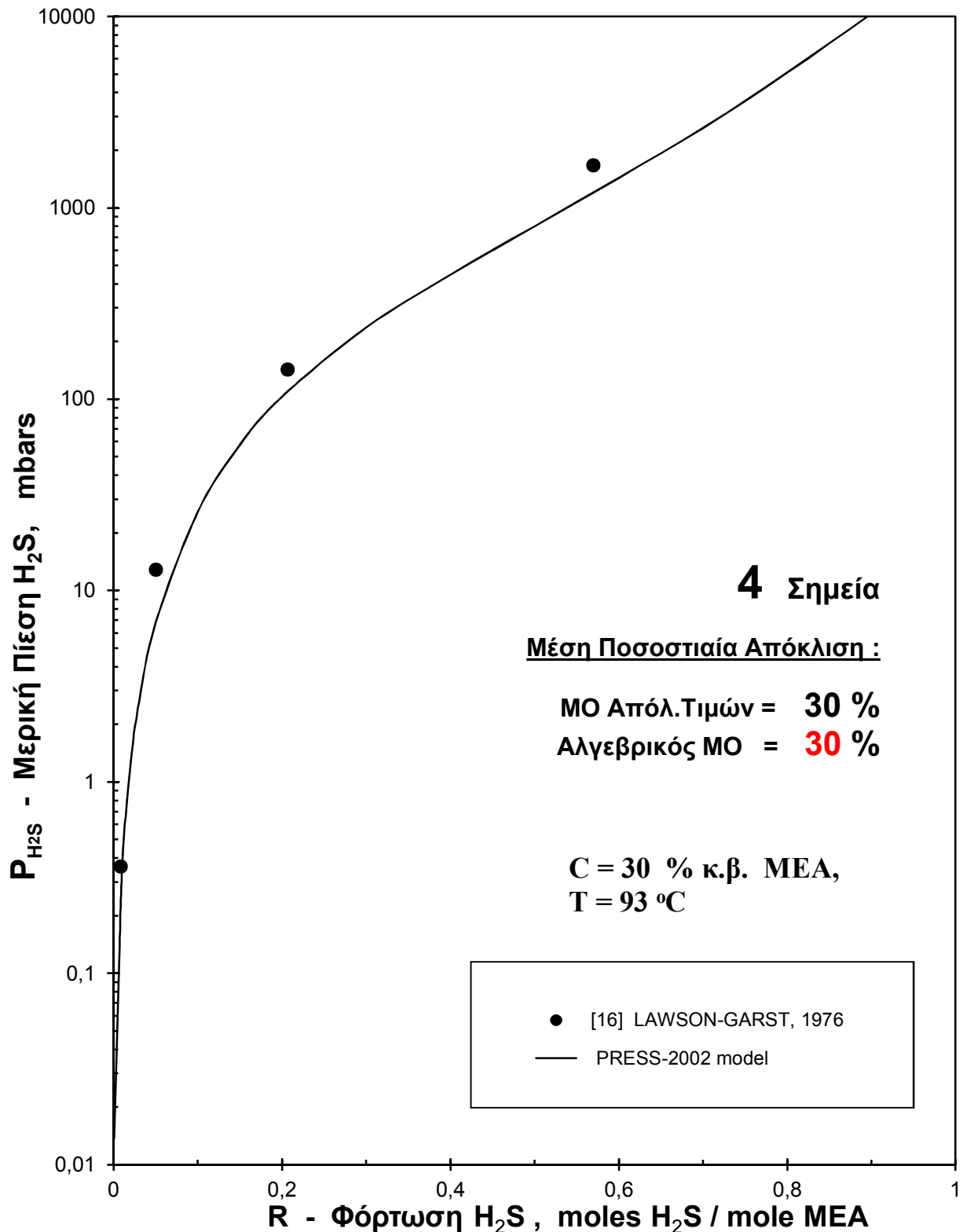
Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης H_2S , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 30 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 49 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

**Εικόνα 59.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης H_2S , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 29,9 και 30,2 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 60 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

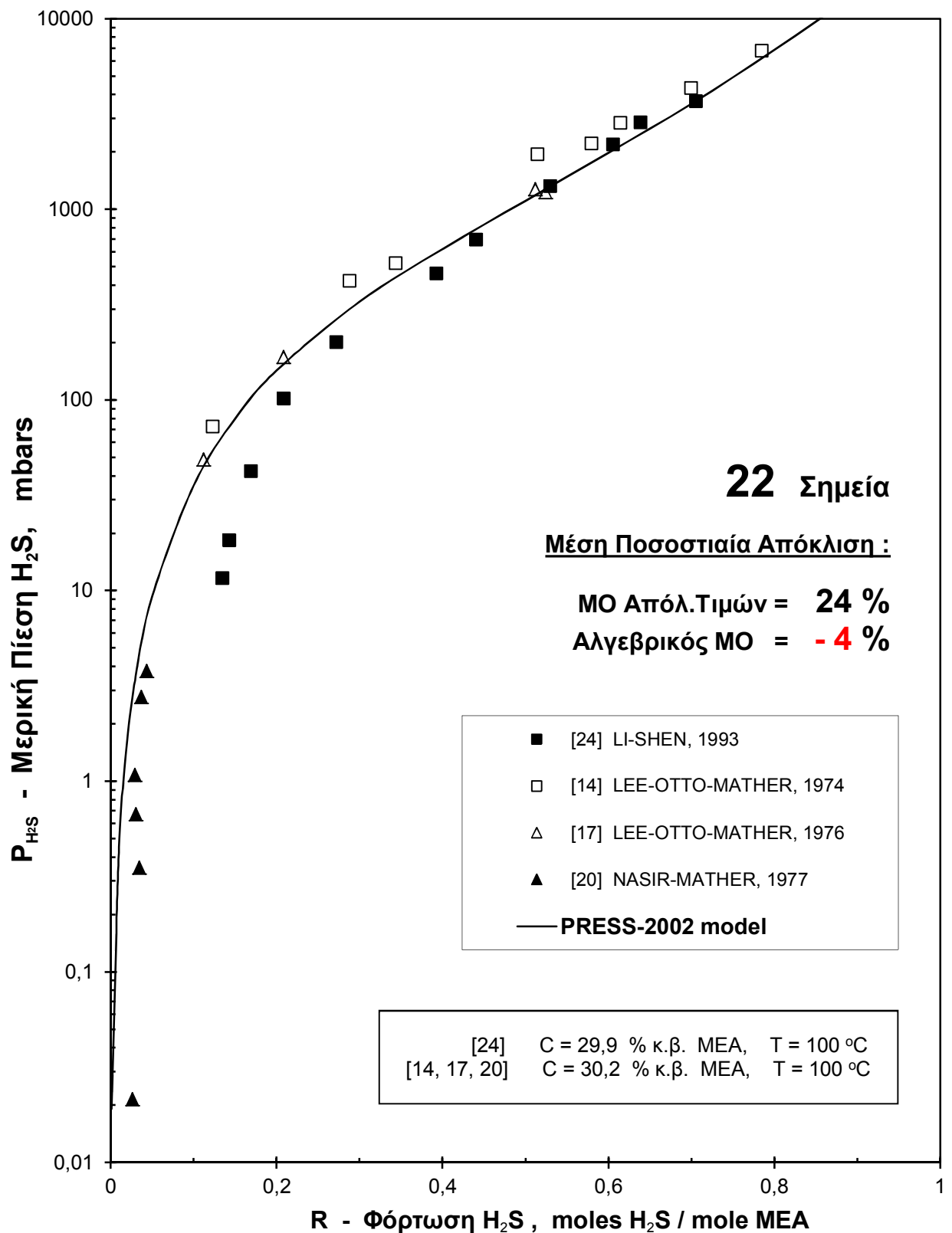
**Εικόνα 60.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης H_2S , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 29,9 και 30,2 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 80 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).



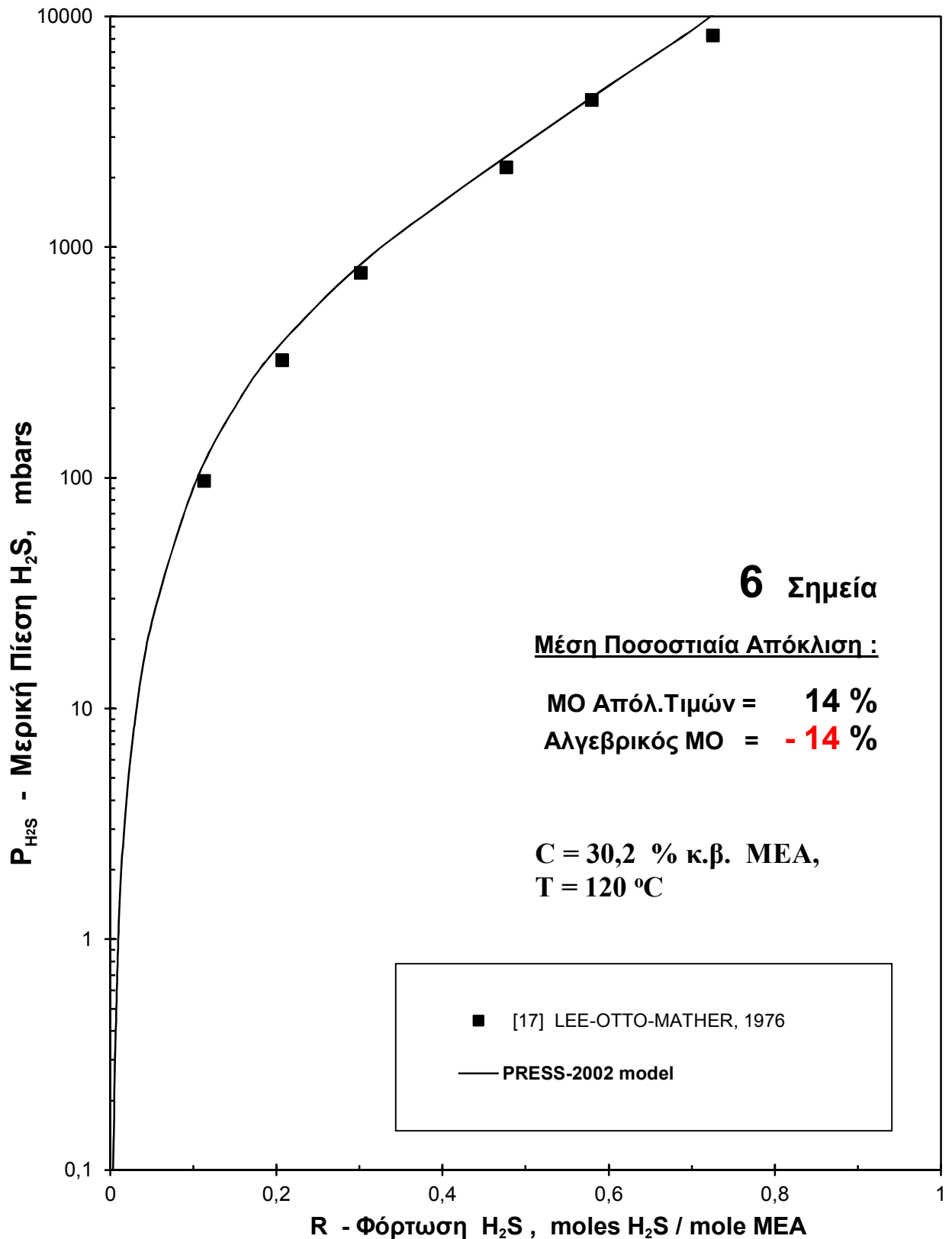
Εικόνα 61.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης H_2S , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 30 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 93 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).



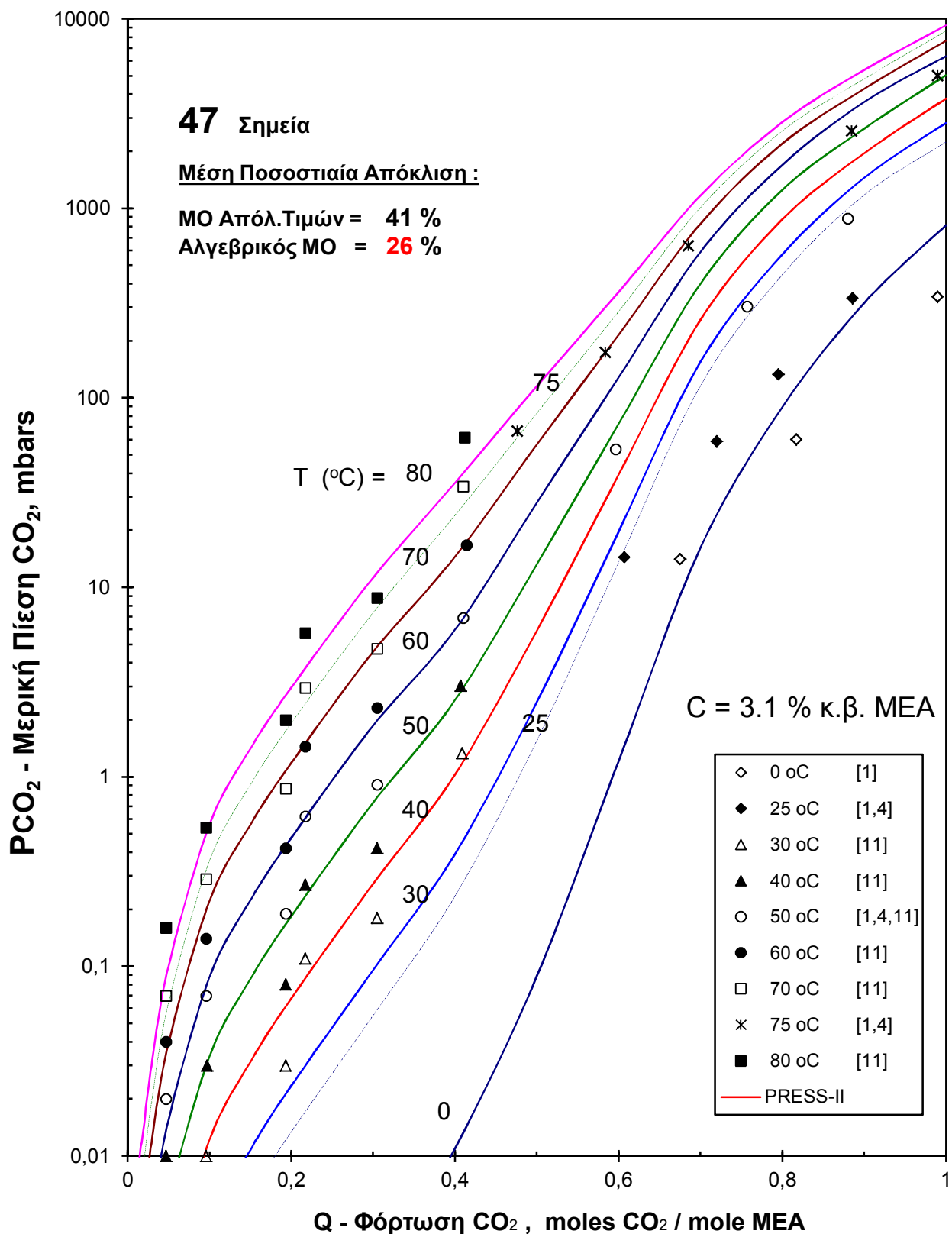
Εικόνα 62.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης H₂S, με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα H₂S - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, σε περιεκτικότητα 29,9 και 30,2 % κ.β. ΜΕΑ, θερμοκρασία 100 °C και μερικές πιέσεις του H₂S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).



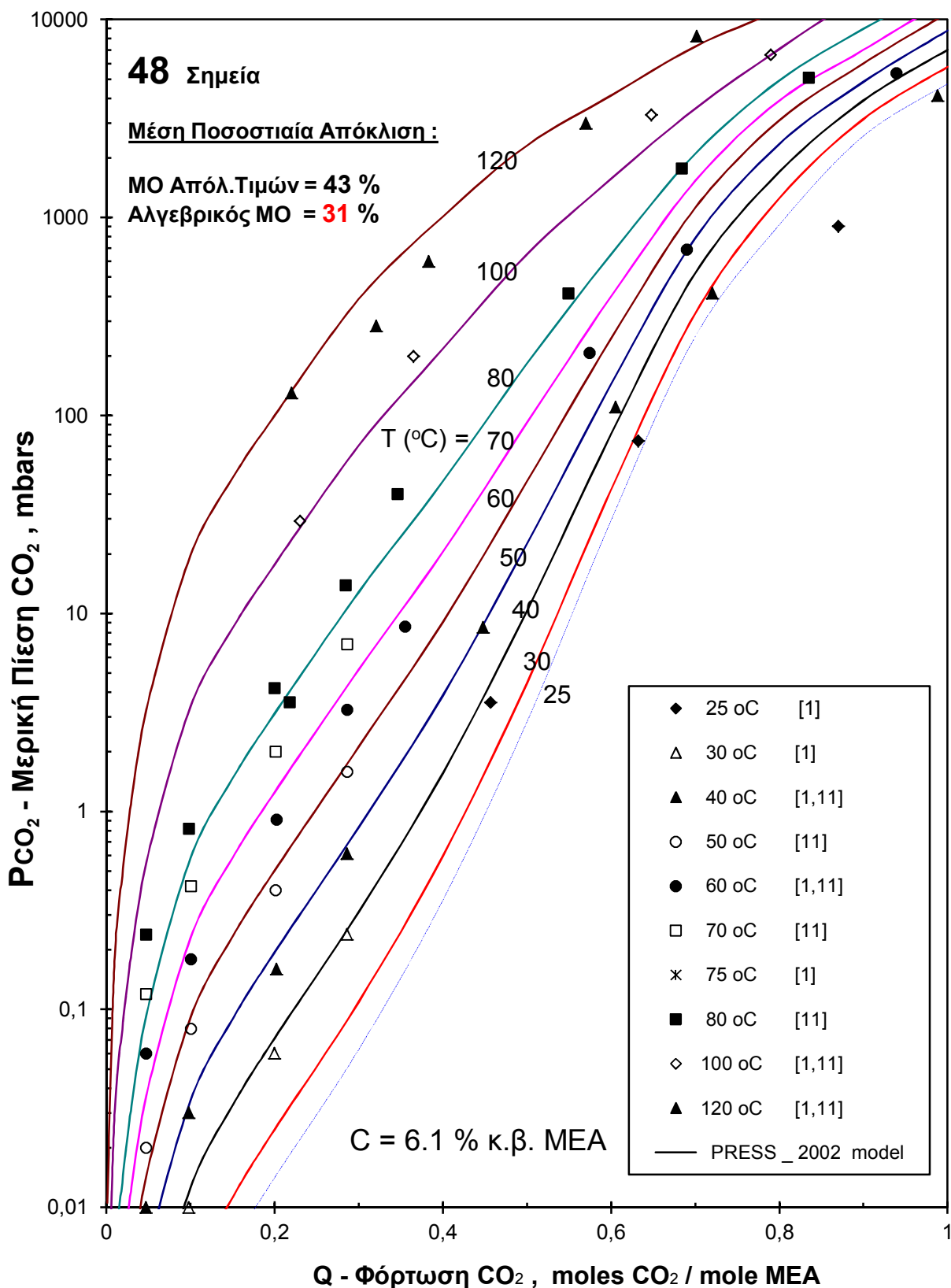
Εικόνα 63.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης H_2S , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα H_2S - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, σε περιεκτικότητα 30,2 % κ.β. ΜΕΑ, θερμοκρασία 120 °C και μερικές πιέσεις του H_2S μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).



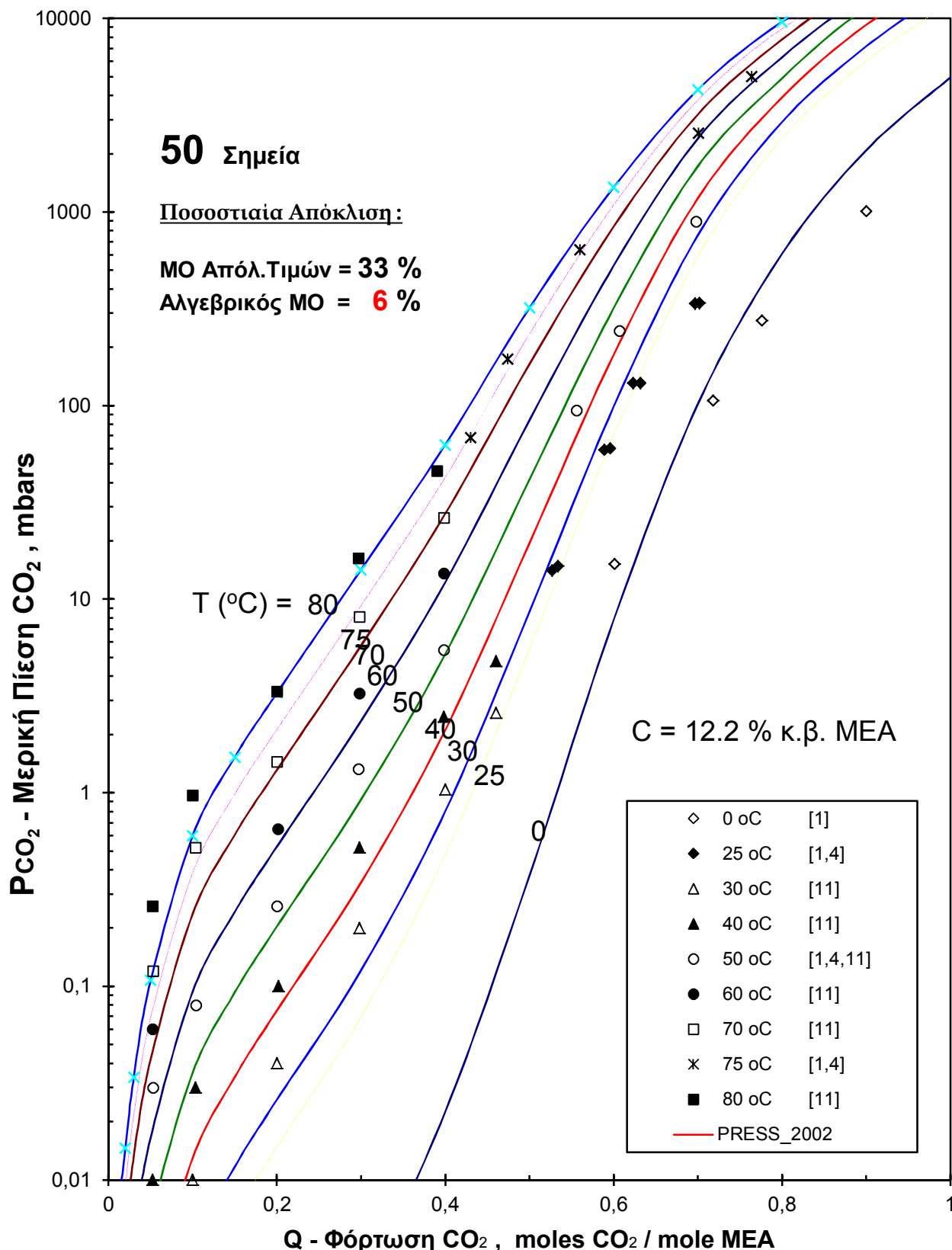
Εικόνα 64.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO₂, με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO₂ - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, σε περιεκτικότητα 3,1 % κ.β. ΜΕΑ, θερμοκρασίες μεταξύ 0 και 80 °C και μερικές πιέσεις του CO₂ μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).



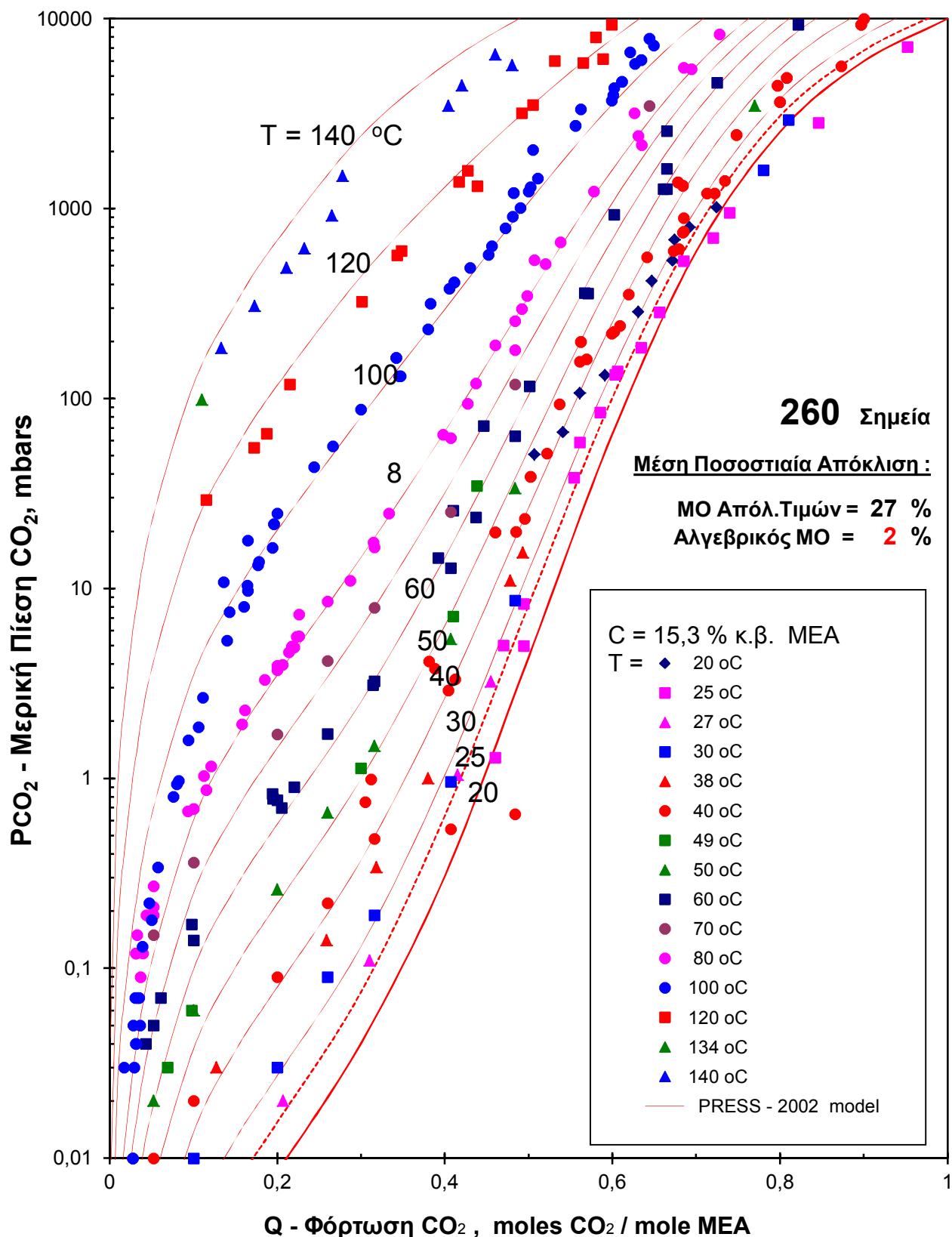
Εικόνα 65.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, σε περιεκτικότητα 6,1 % κ.β. ΜΕΑ, θερμοκρασίες μεταξύ 25 και 120 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

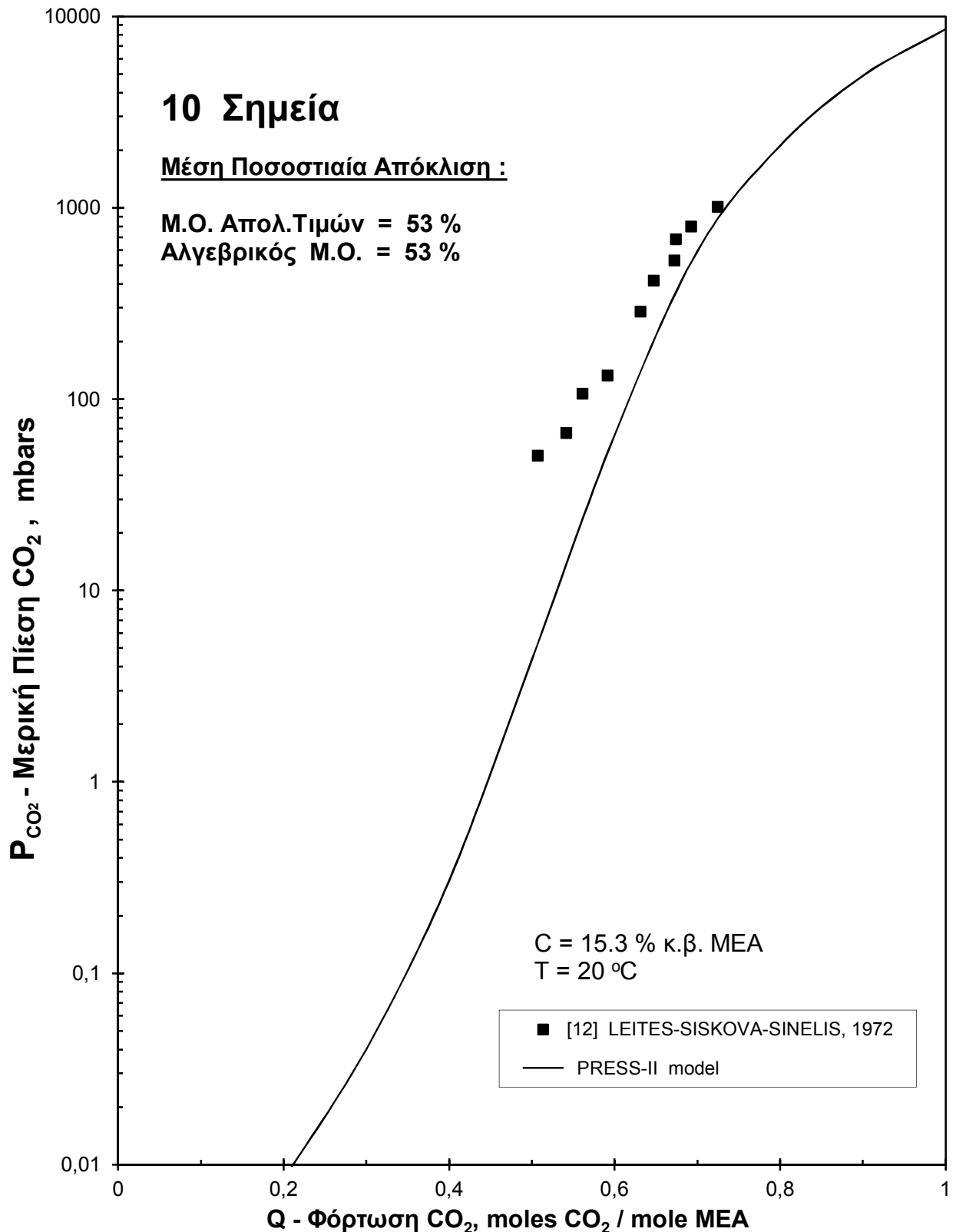


Εικόνα 66.

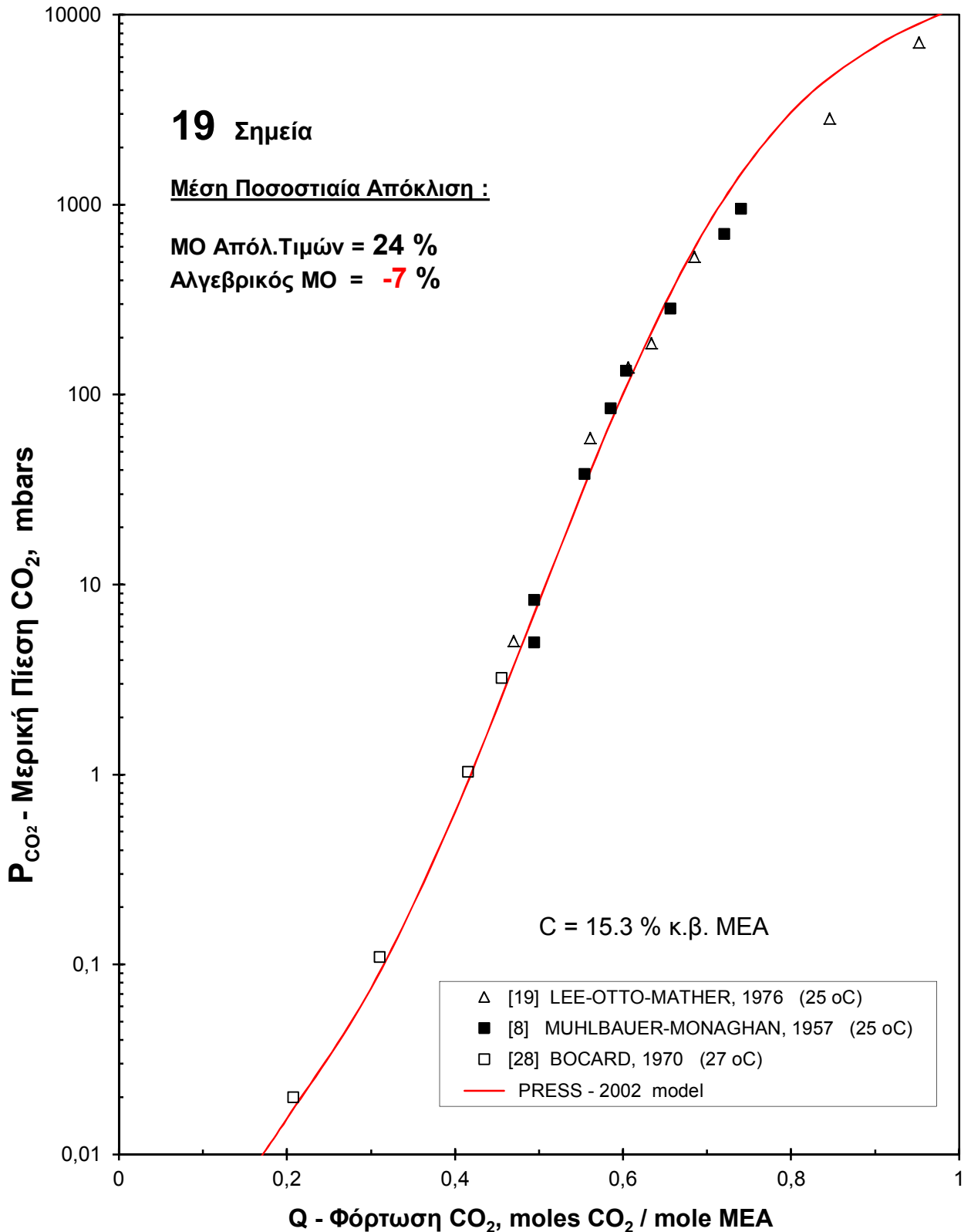
Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO₂, με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO₂ - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, σε περιεκτικότητα 12,2 % κ.β. ΜΕΑ, θερμοκρασίες μεταξύ 0 και 80 °C και μερικές πιέσεις του CO₂ μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

**Εικόνα 67.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, σε περιεκτικότητα 15,3 % κ.β. ΜΕΑ, θερμοκρασίες μεταξύ 20 και 140 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

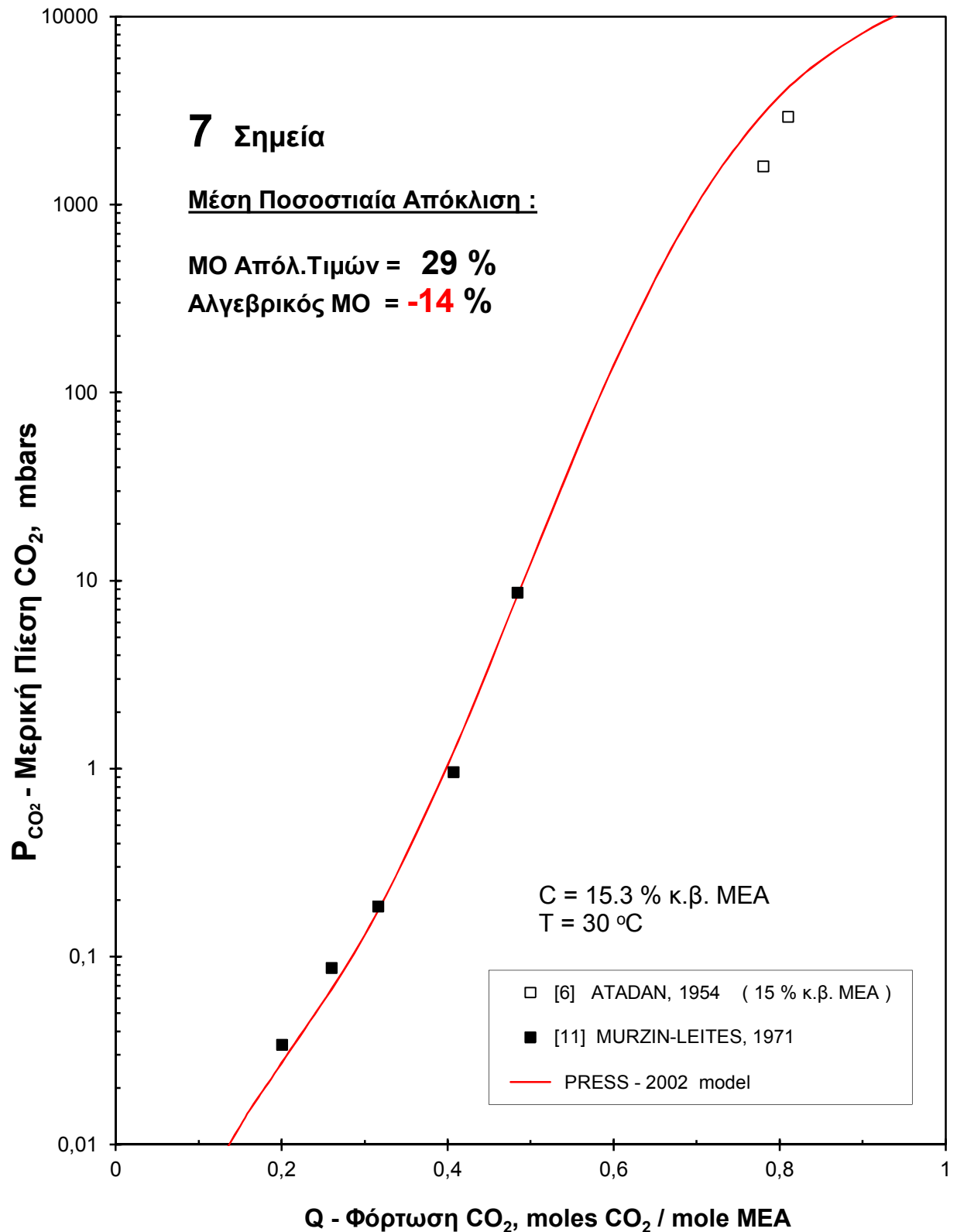
**Εικόνα 68.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 15,3 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 20 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

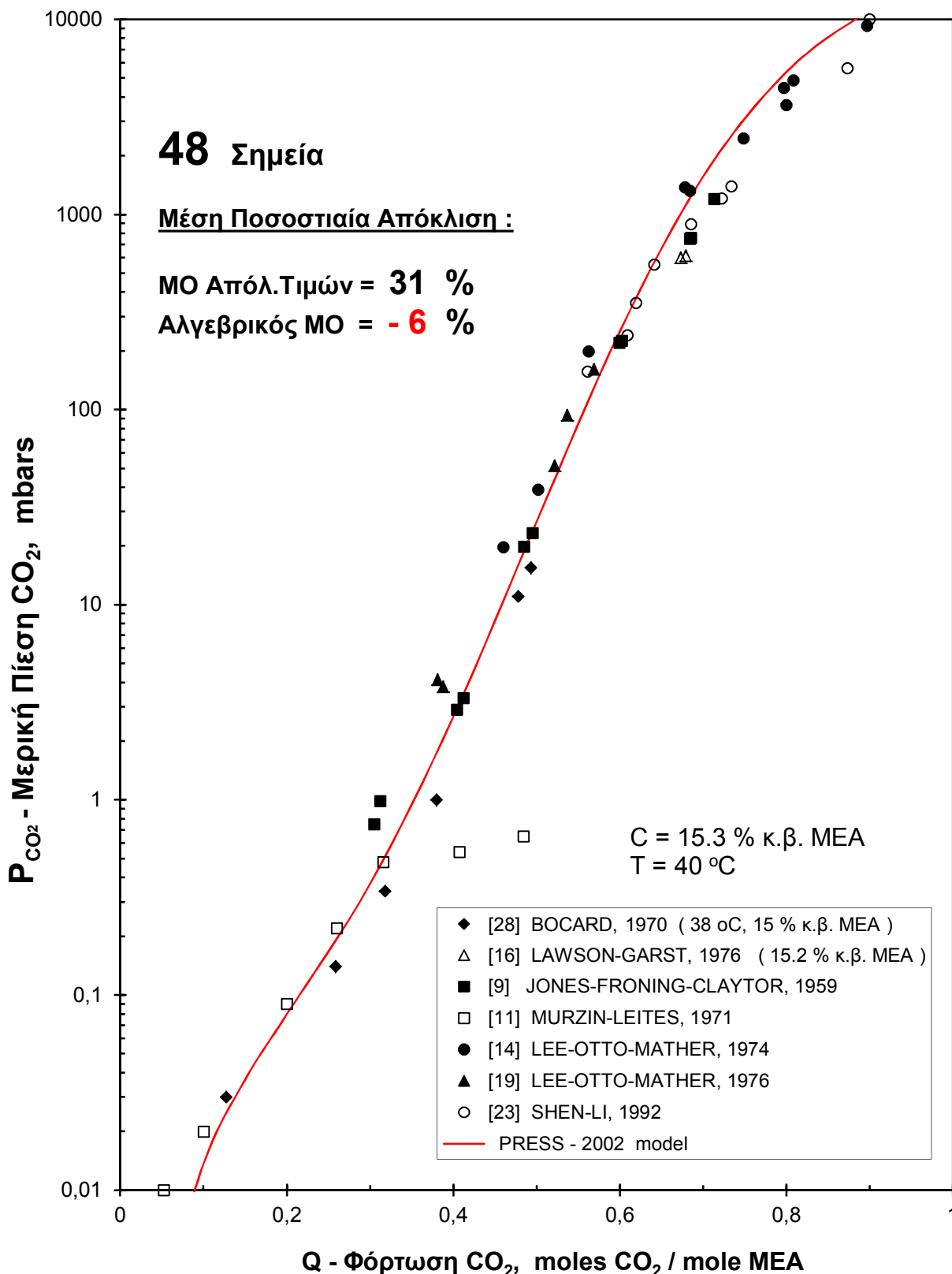


Εικόνα 69.

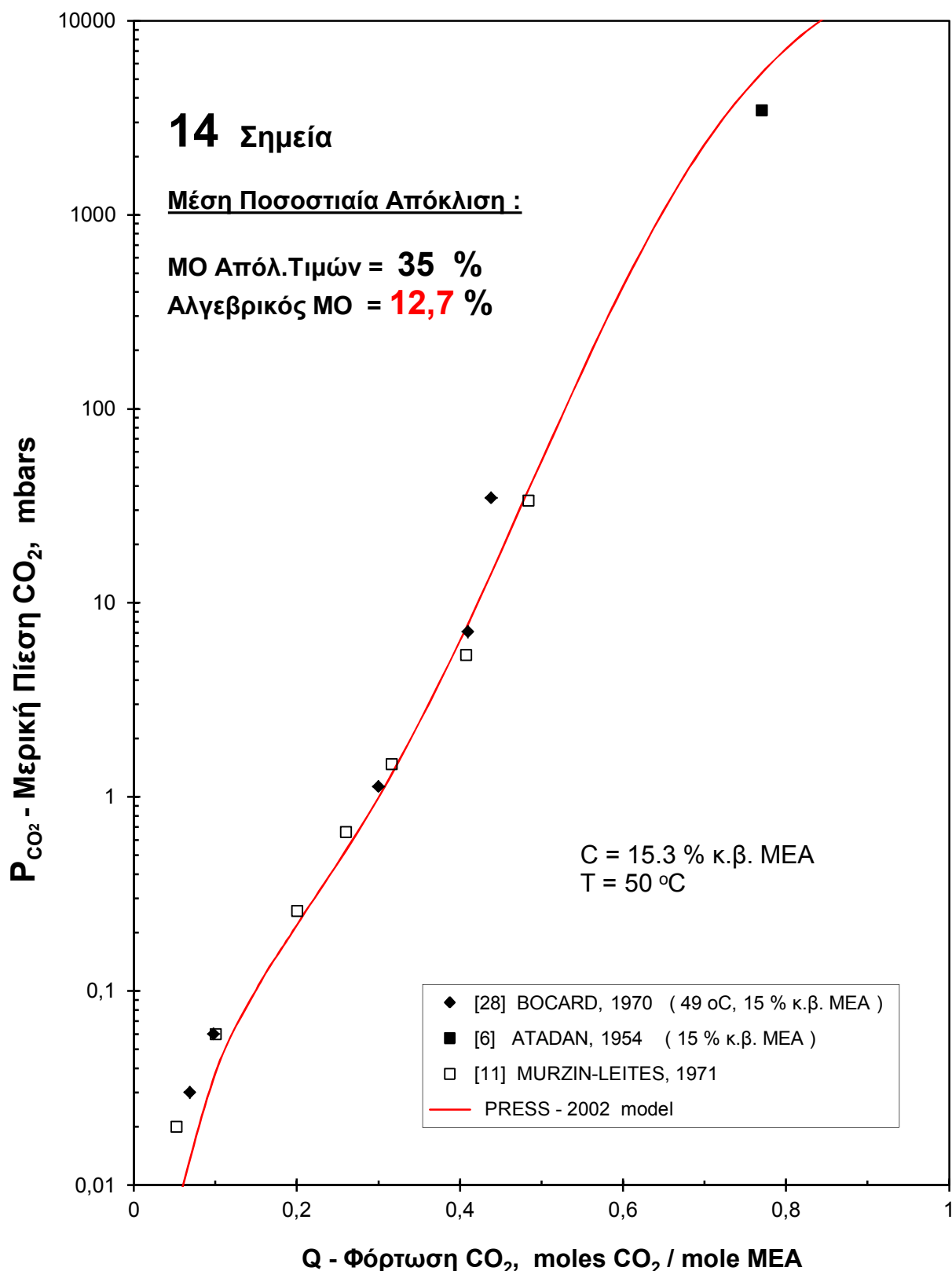
Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 15,3 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 25 και 27 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

**Εικόνα 70.**

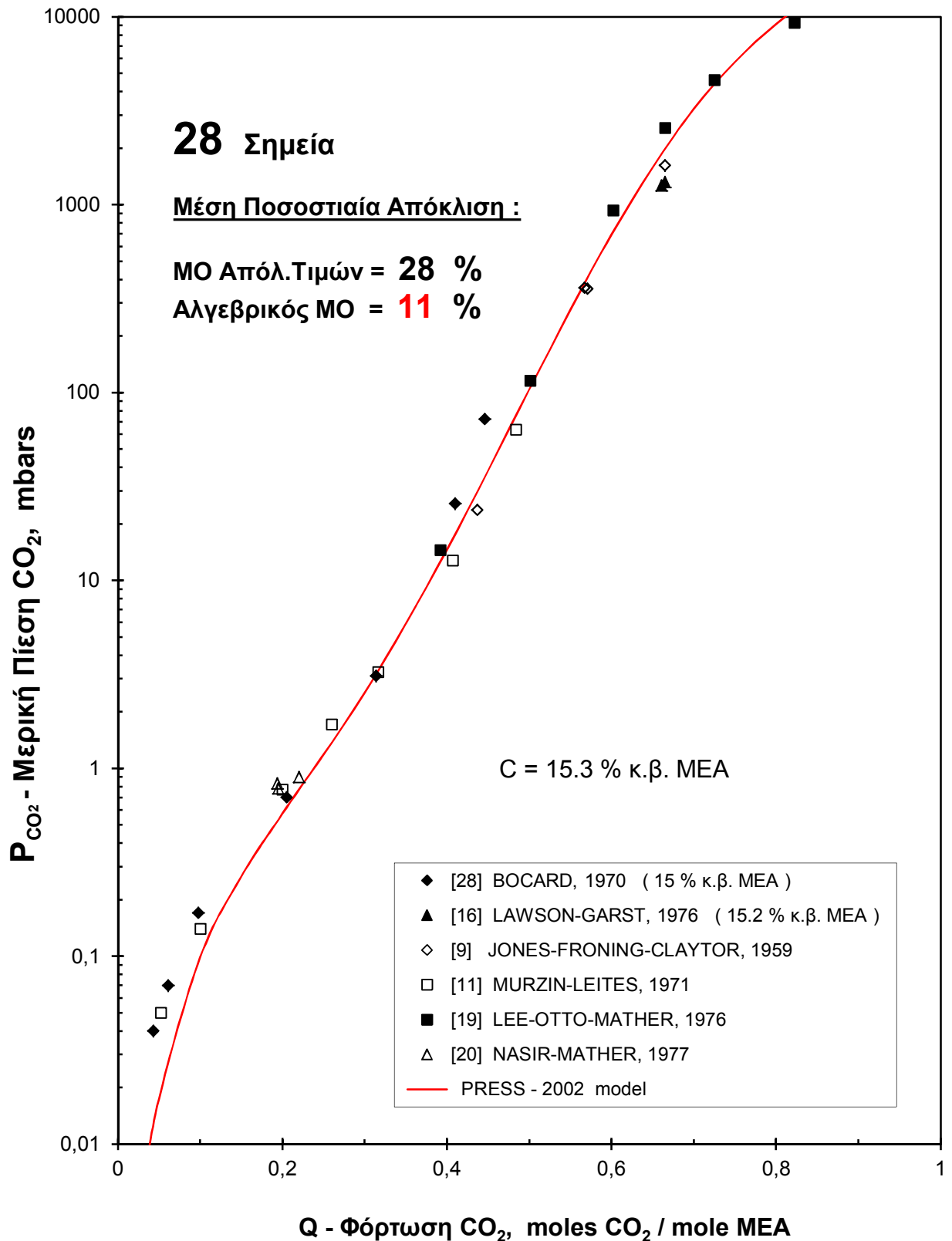
Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 15,3 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 30 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

**Εικόνα 71.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 15,3 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 40 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

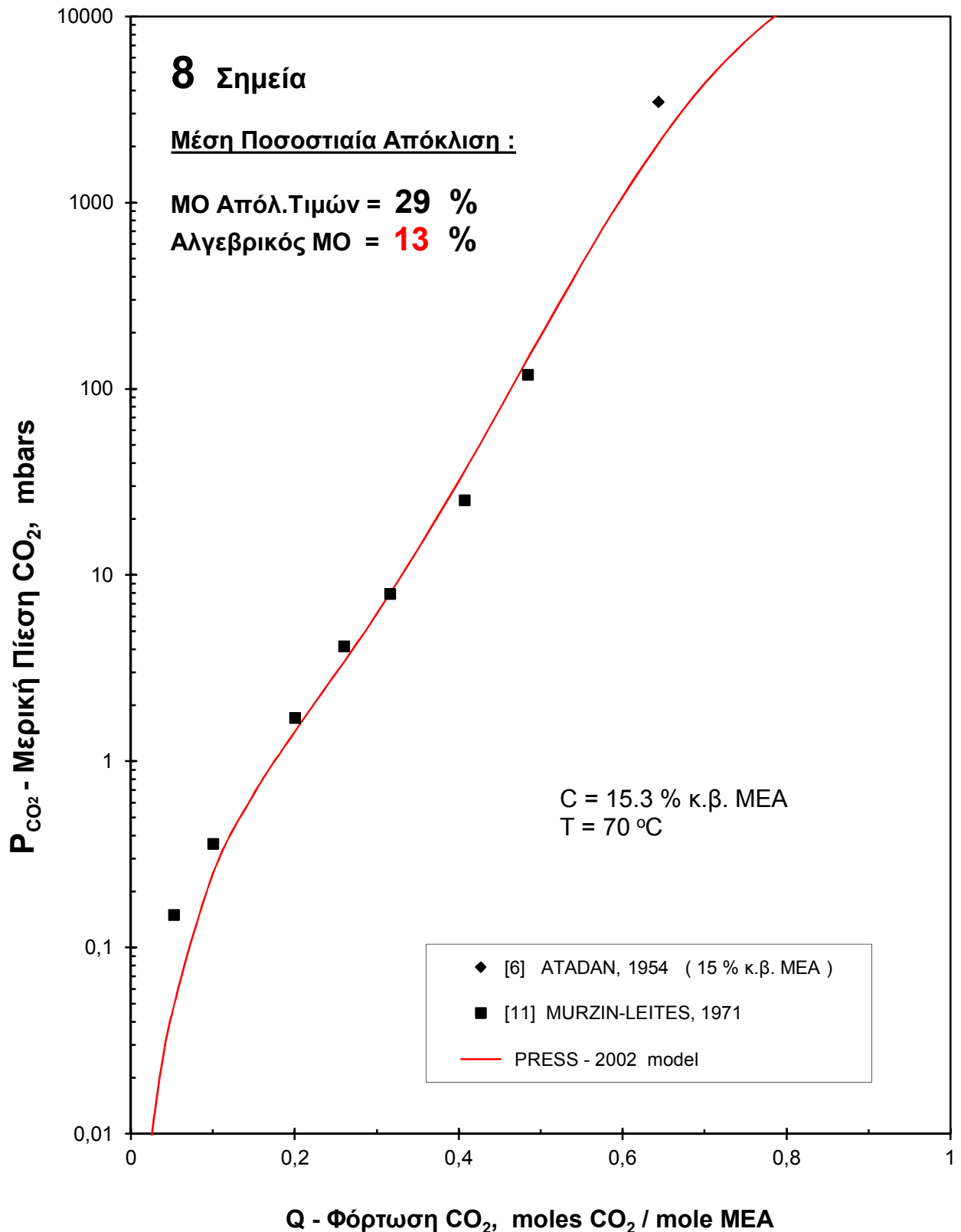
**Εικόνα 72.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 15,3 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 50 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

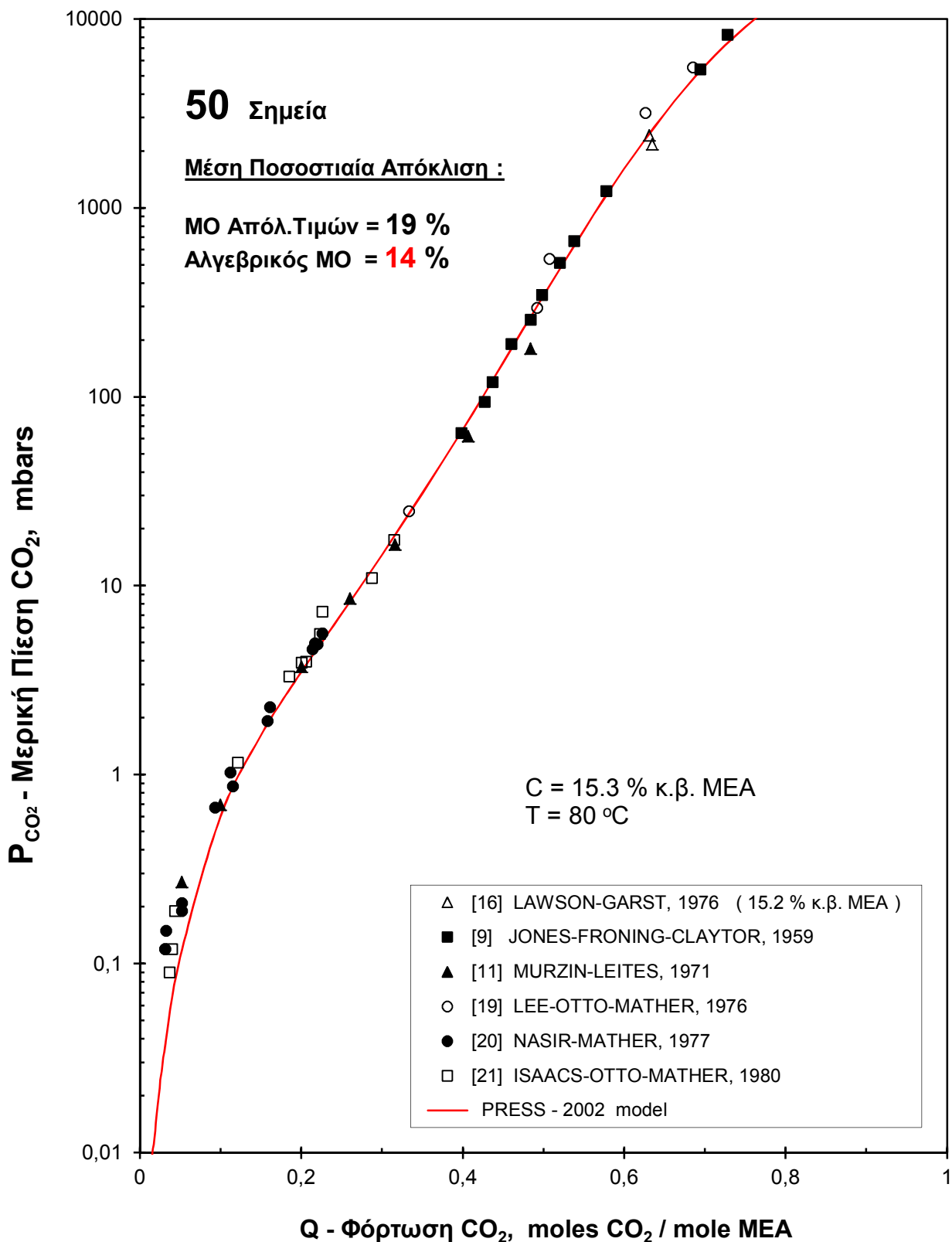


Εικόνα 73.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 15,3 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 60 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

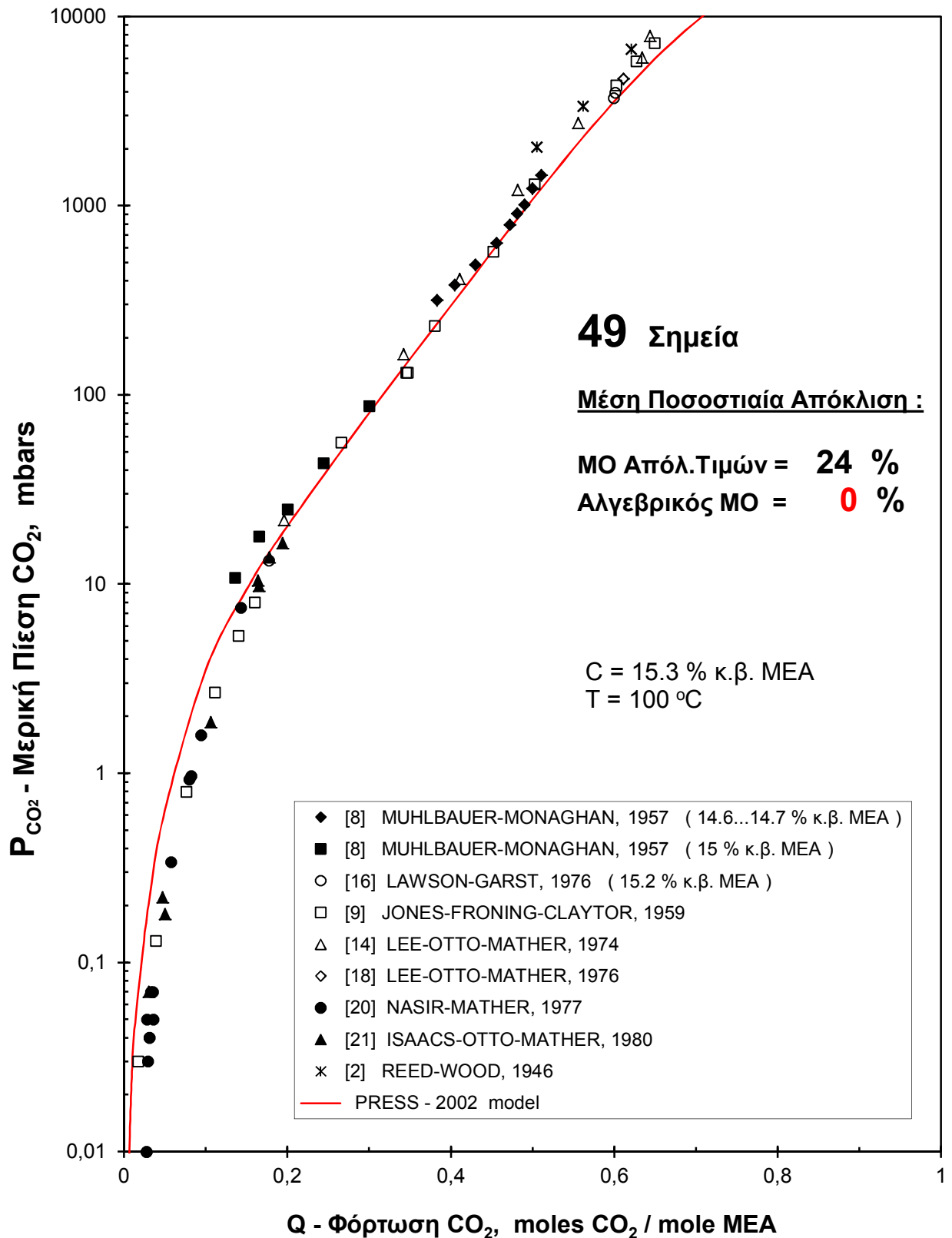
**Εικόνα 74.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 15,3 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 70 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

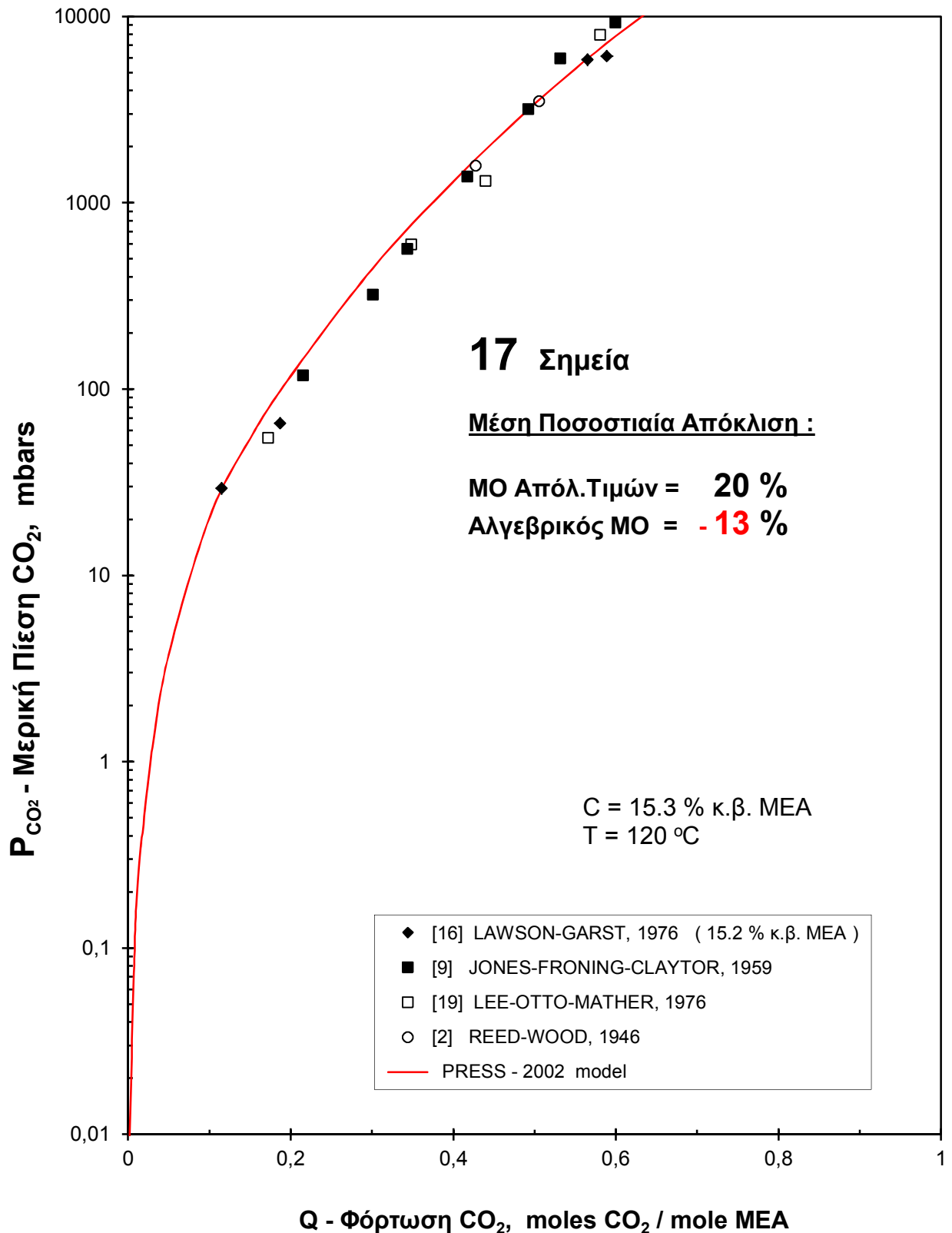


Εικόνα 75.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 15,3 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 80 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

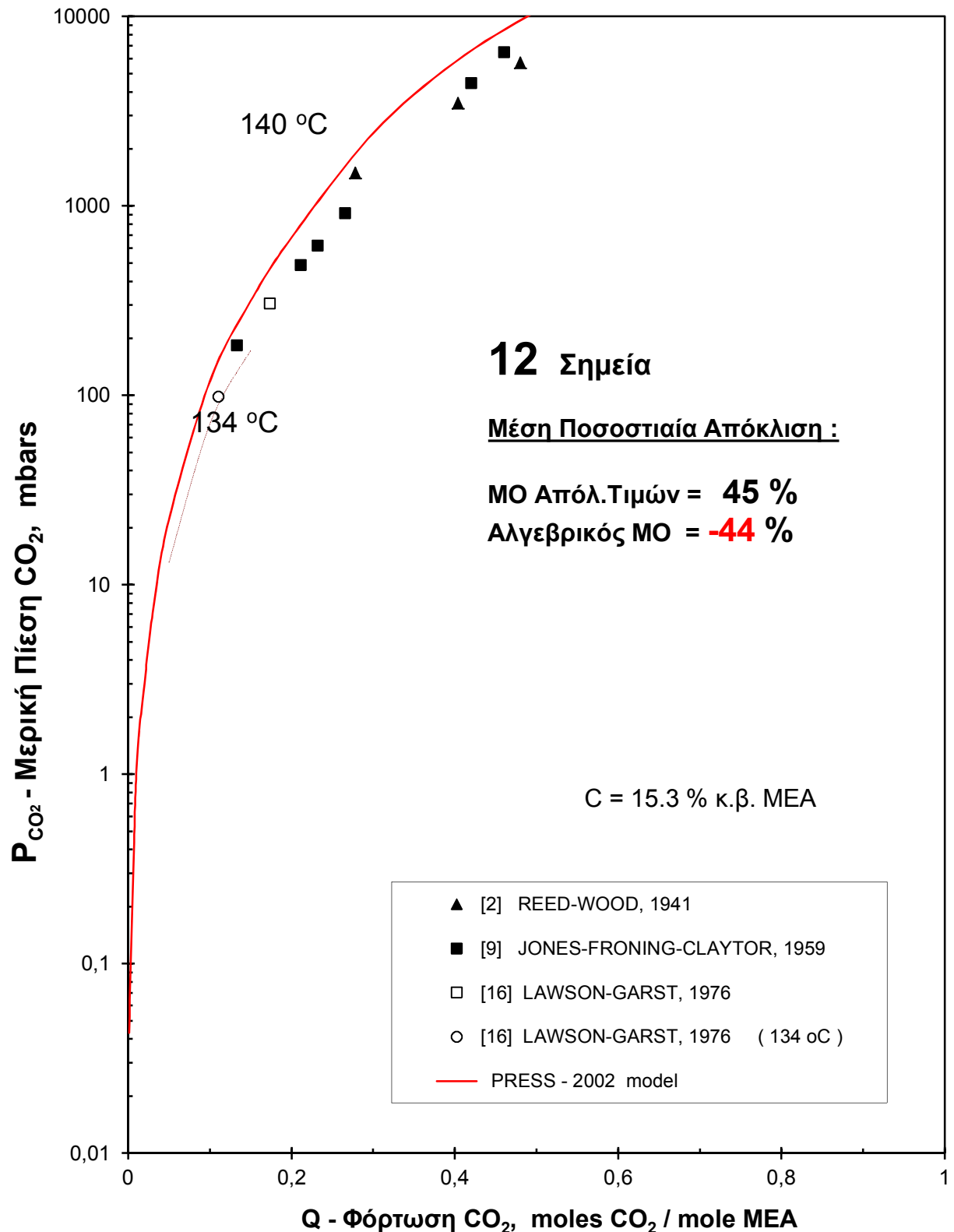
**Εικόνα 76.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 15,3 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 100 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

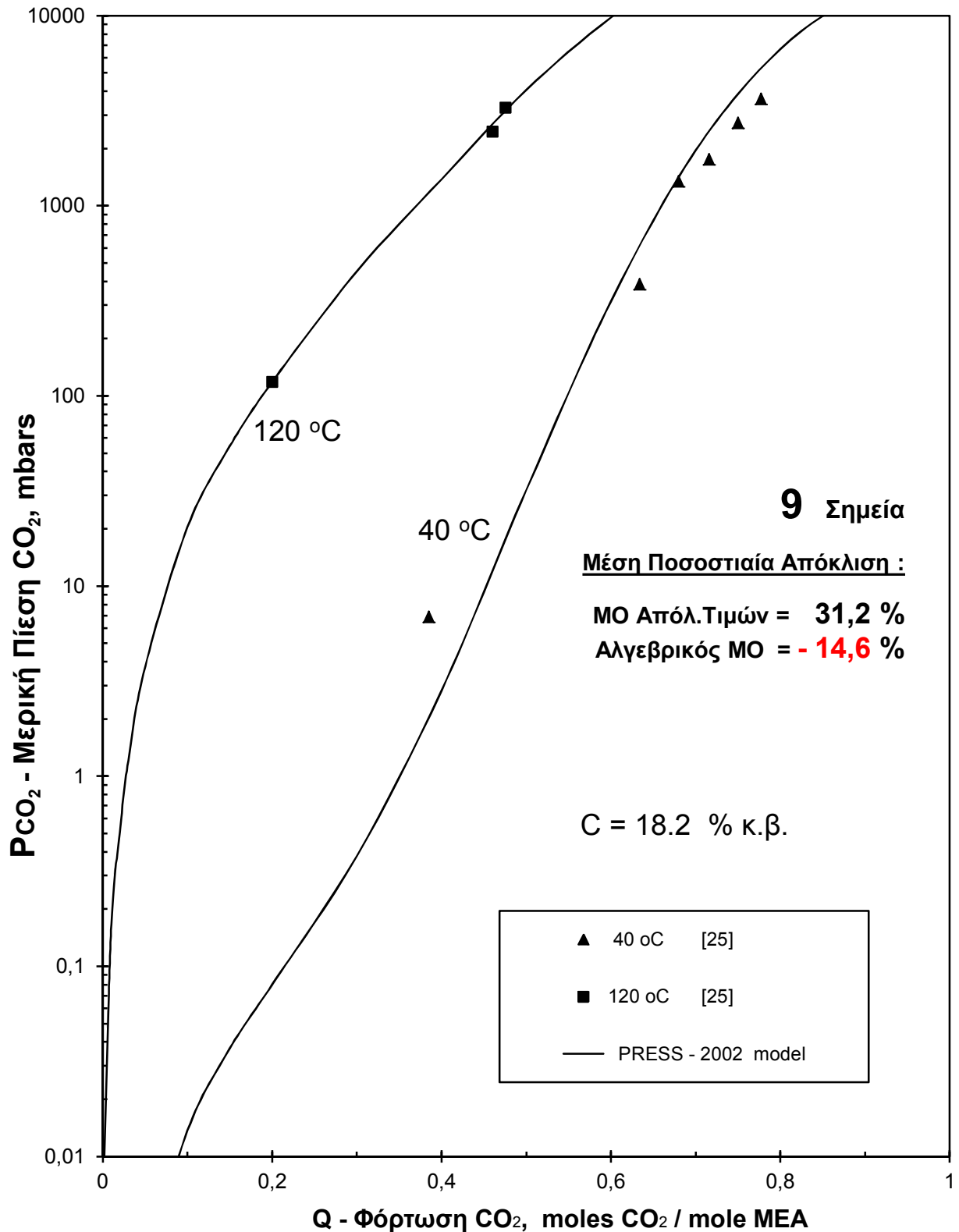


Εικόνα 77.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, σε περιεκτικότητα 15,3 % κ.β. ΜΕΑ, θερμοκρασία 120 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

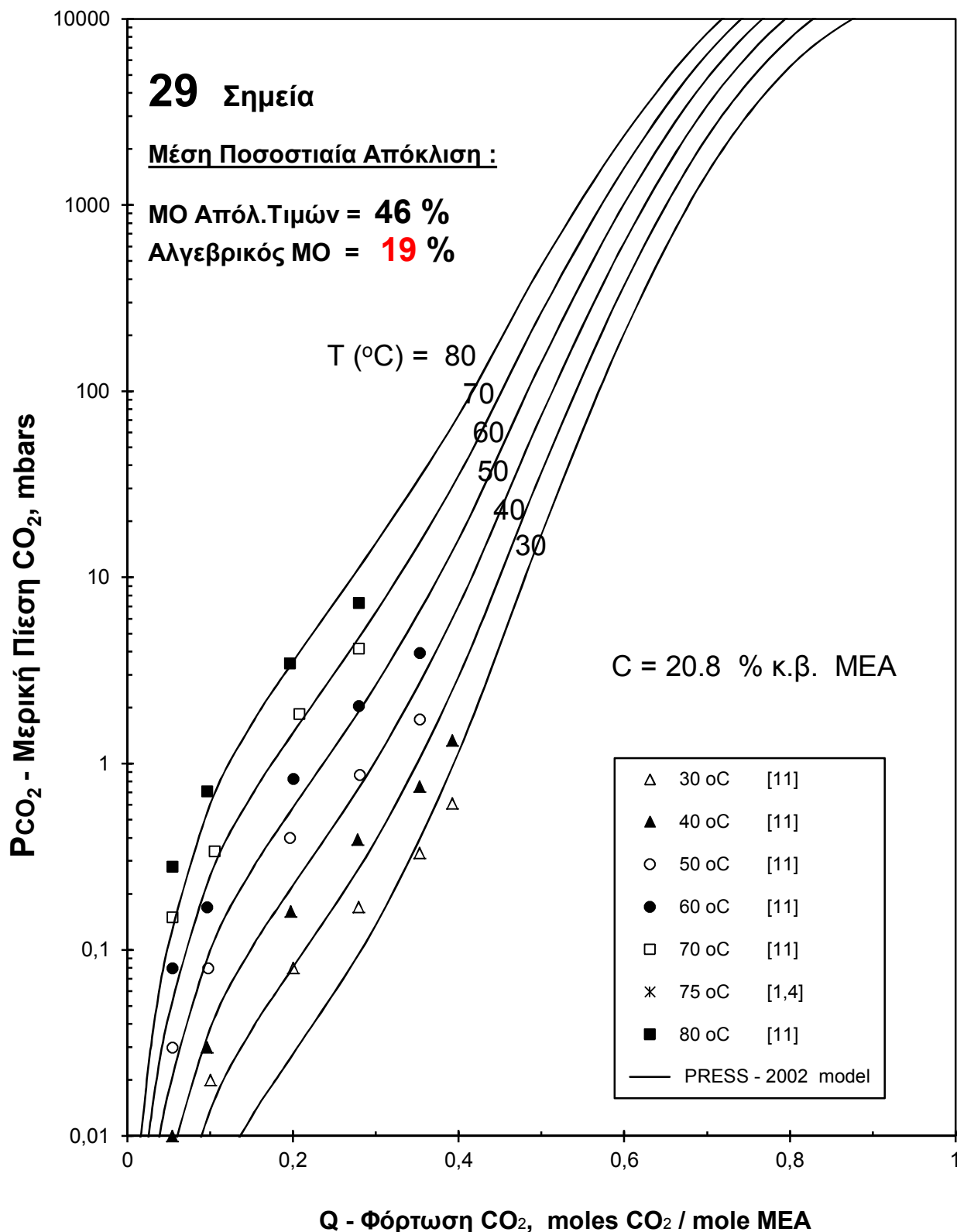
**Εικόνα 78.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 15,3 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 140 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10)



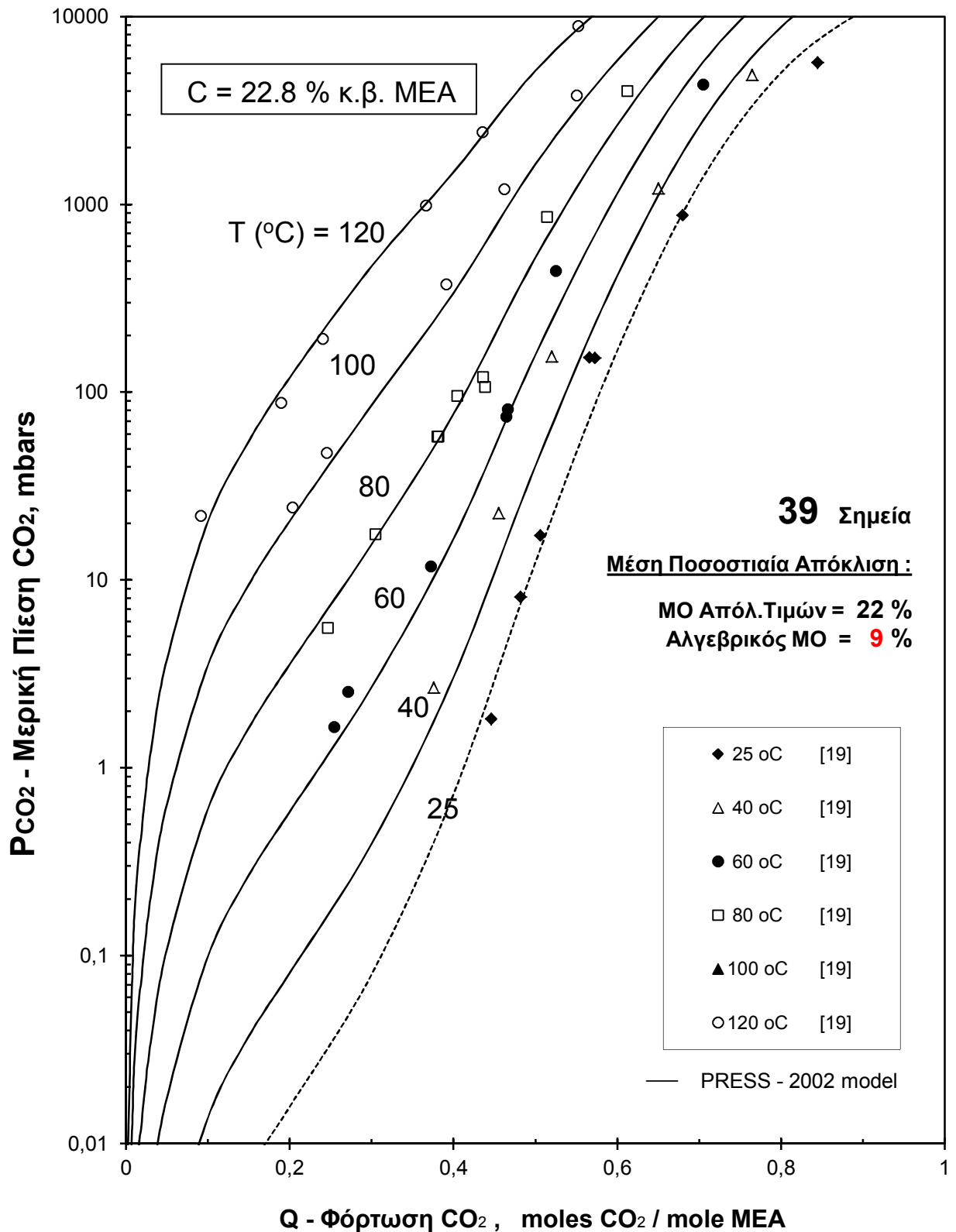
Εικόνα 79.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 18,2 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 40 και 120 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10)



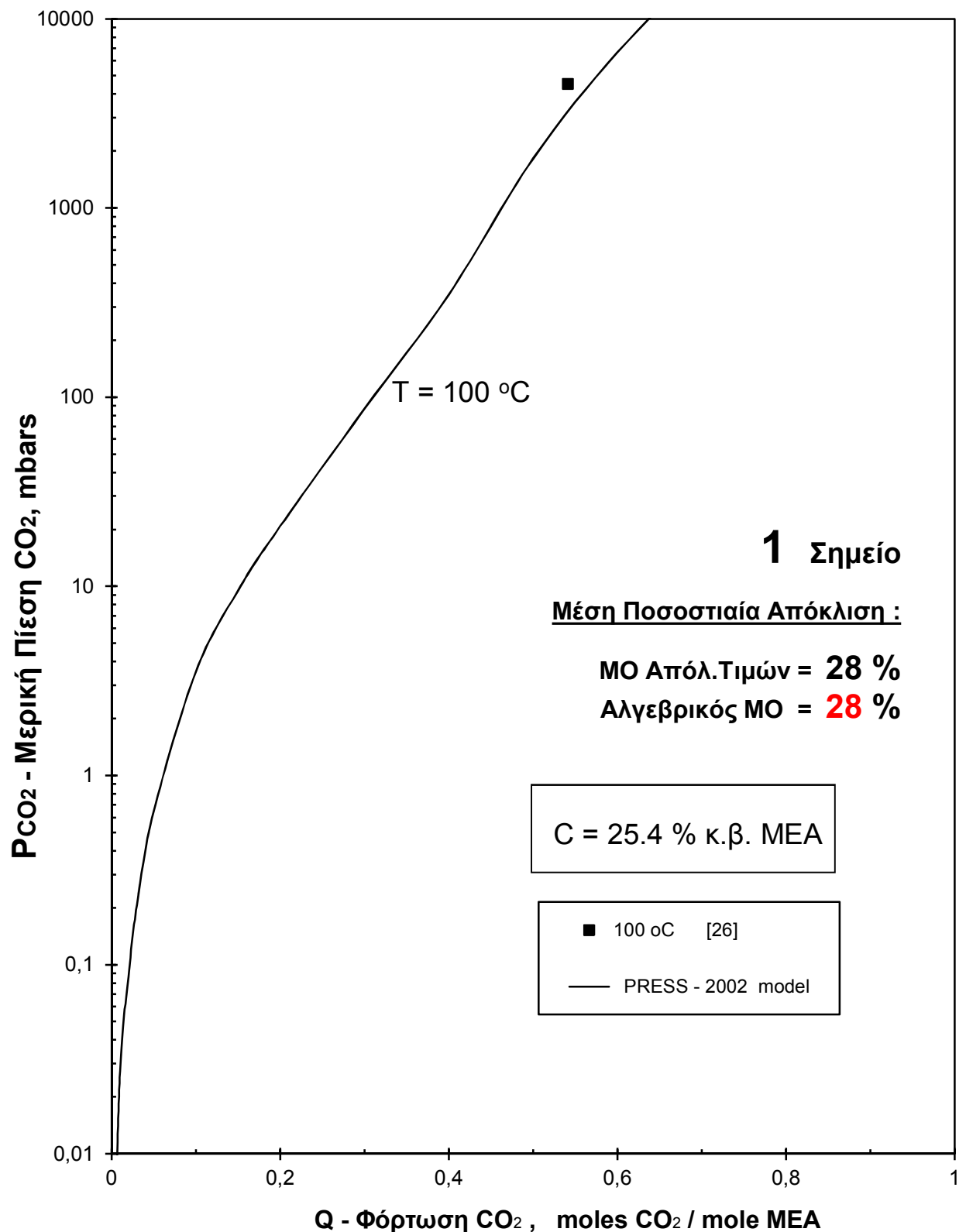
Εικόνα 80.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO₂, με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO₂ - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, σε περιεκτικότητα 20,8 % κ.β. ΜΕΑ, θερμοκρασίες μεταξύ 30 και 80 °C και μερικές πιέσεις του CO₂ μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

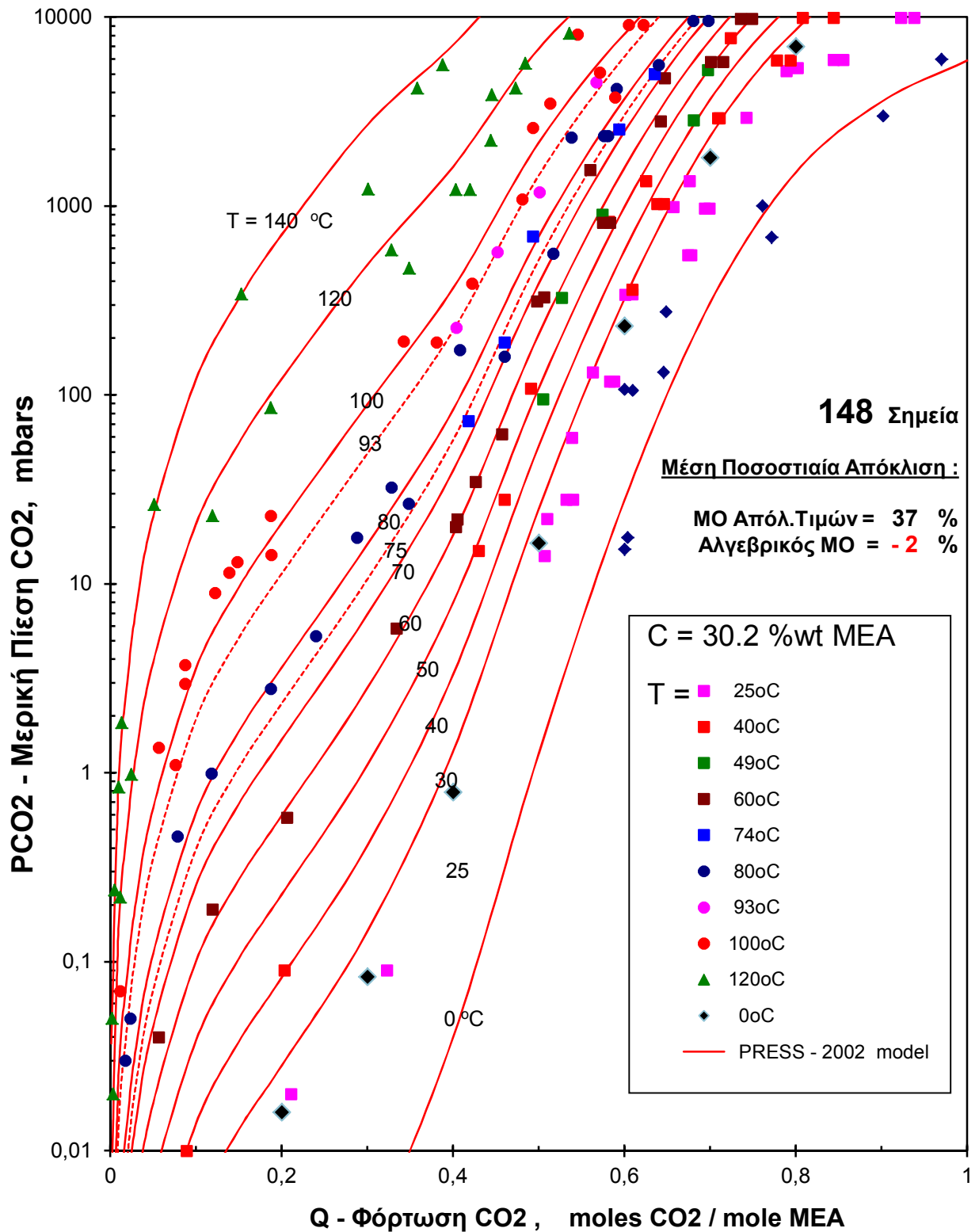


Εικόνα 81.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 22,8 % κ.β. MEA, θερμοκρασίες μεταξύ 25 και 120 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

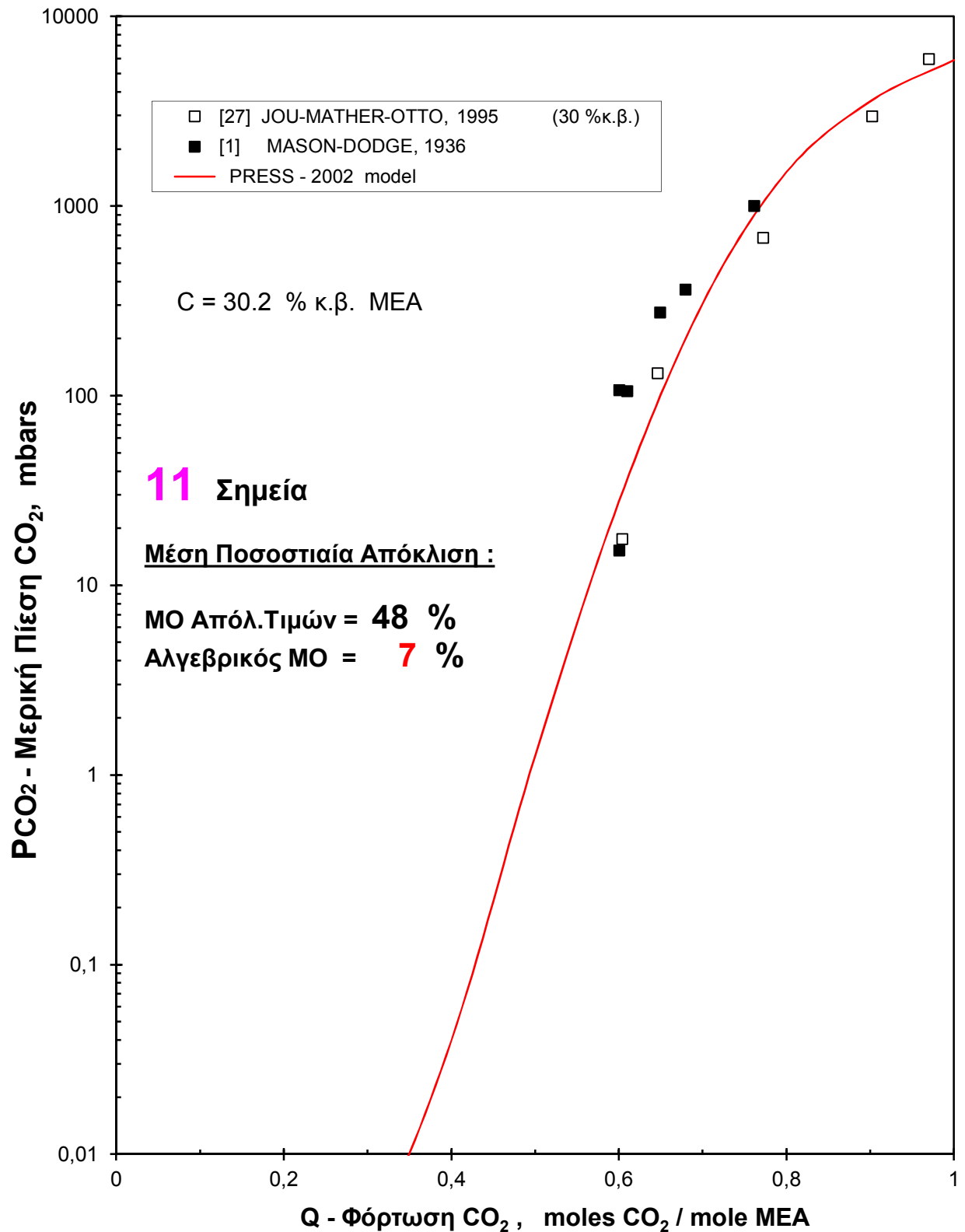
**Εικόνα 82.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 25,4 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 100 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([]: Πίνακας 10)

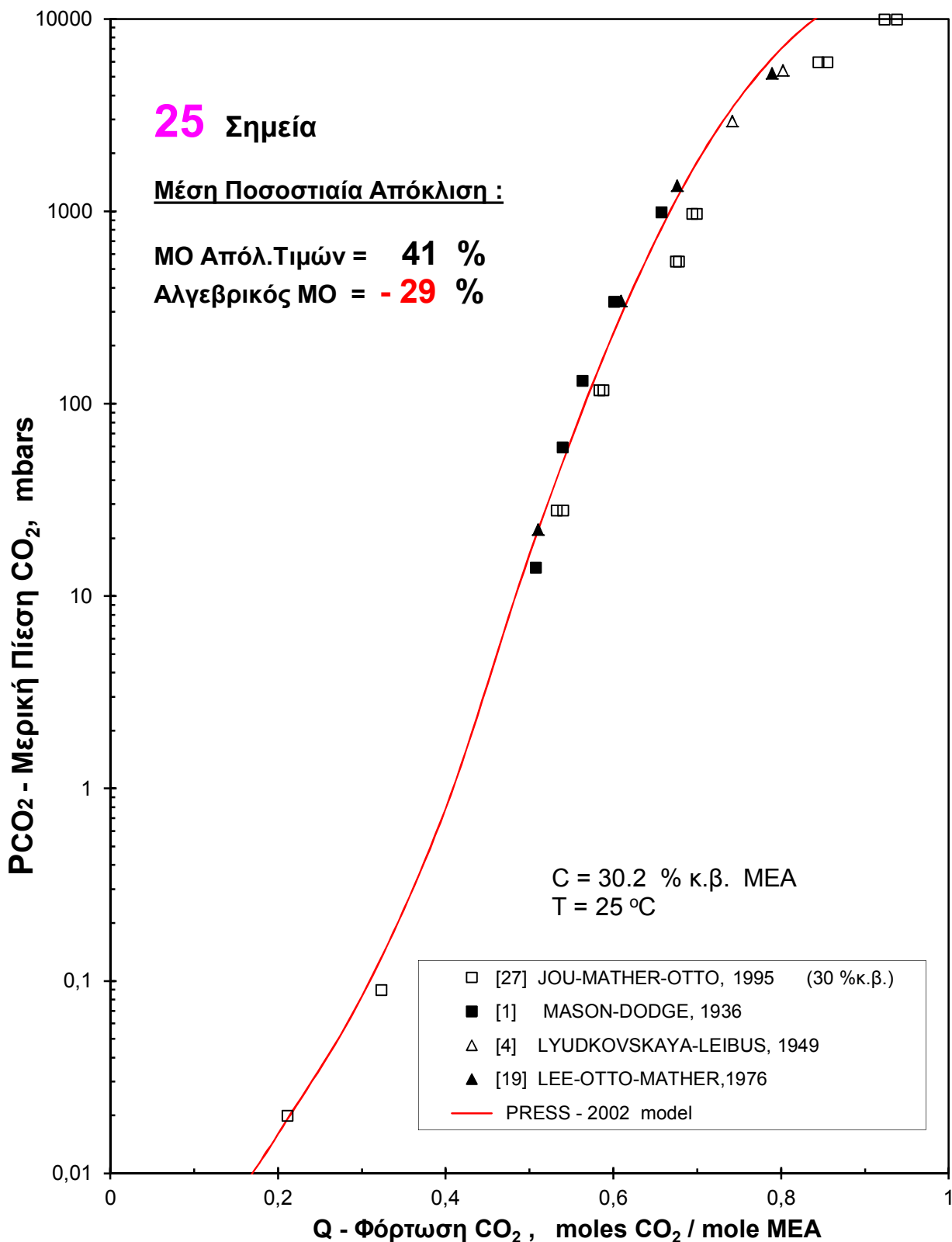


Εικόνα 83.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, σε περιεκτικότητα 30,2 % κ.β. ΜΕΑ, θερμοκρασίες μεταξύ 0 και 140 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

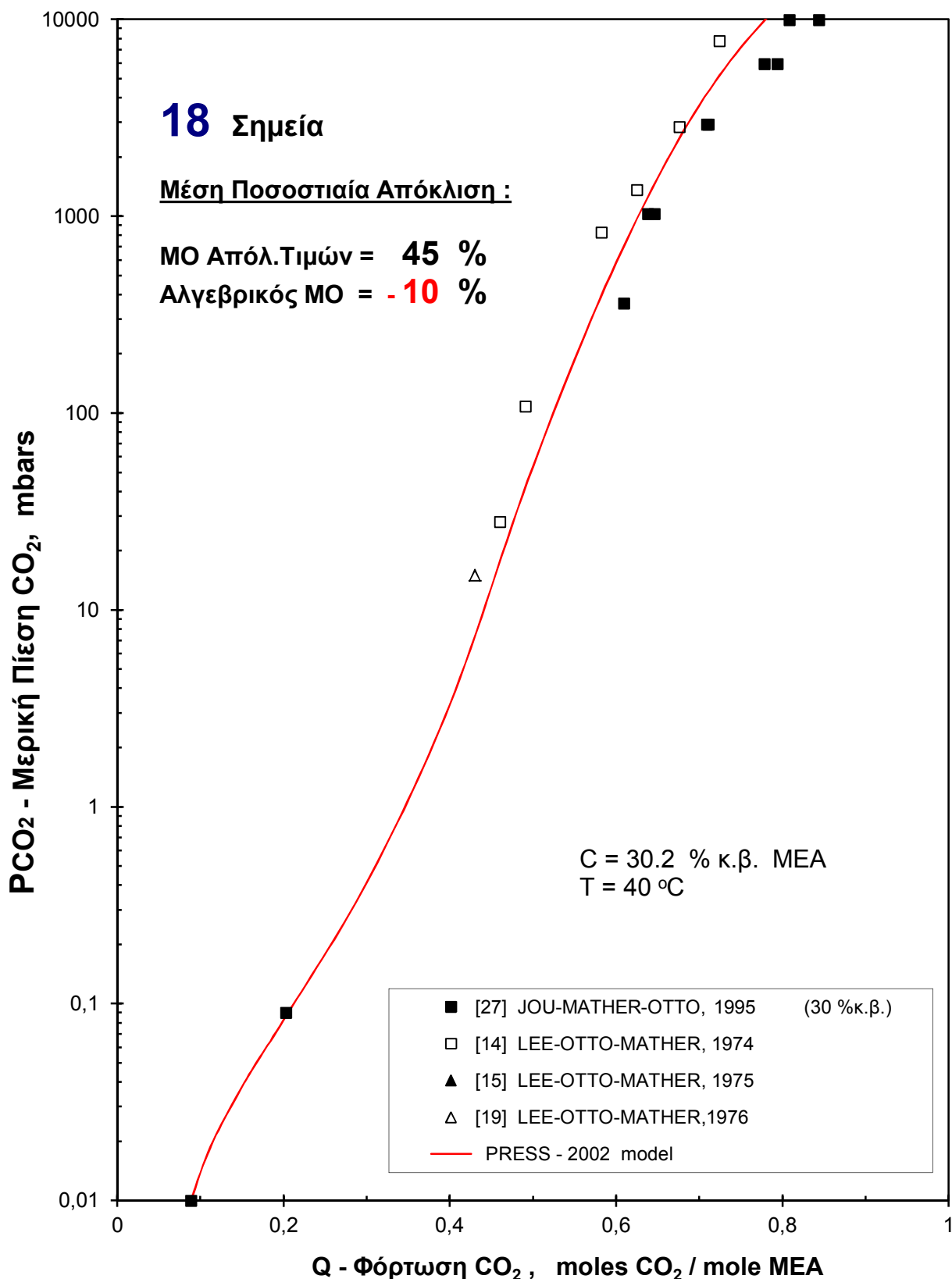
**Εικόνα 84.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 30,2 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 0 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

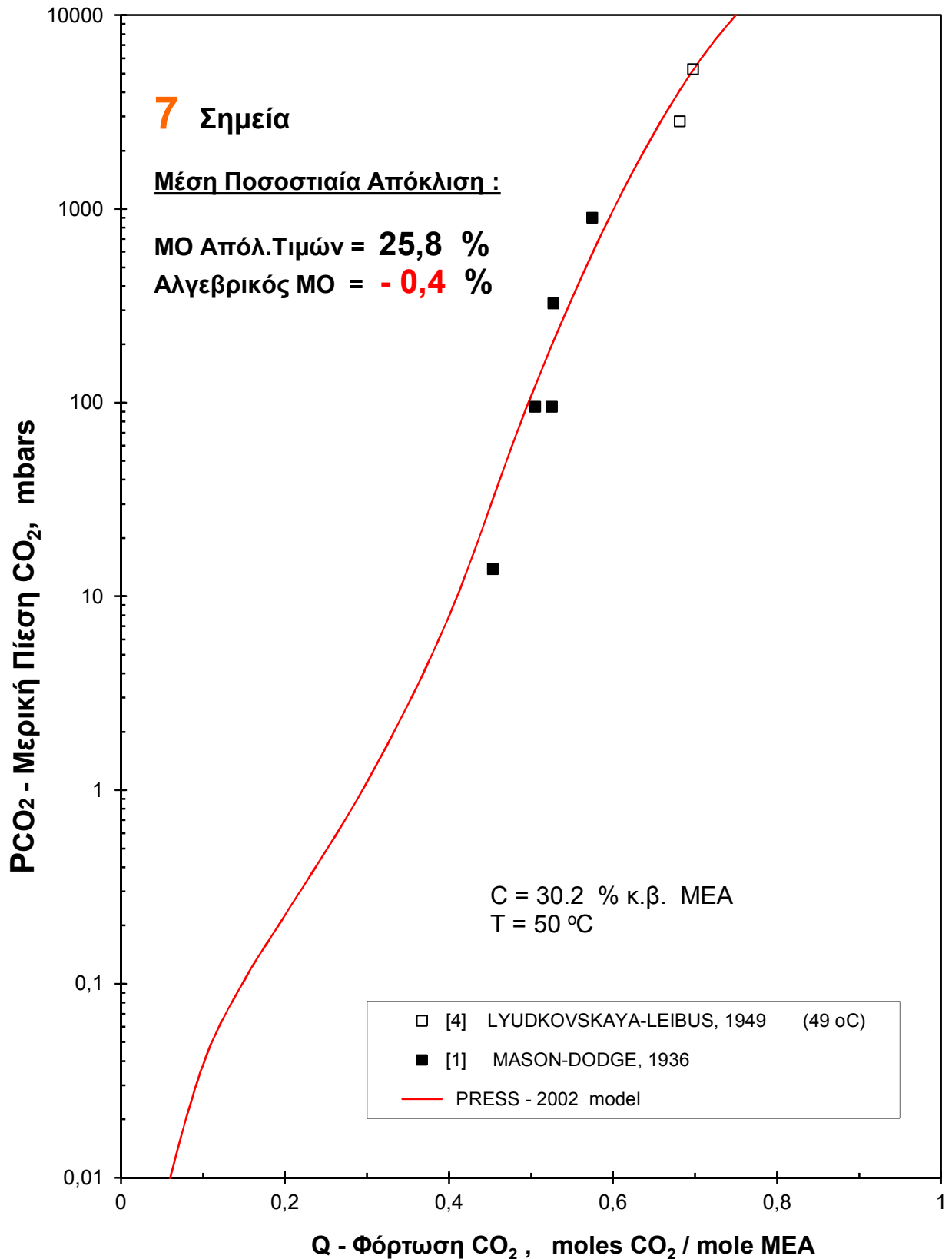


Εικόνα 85.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 30,2 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 25 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

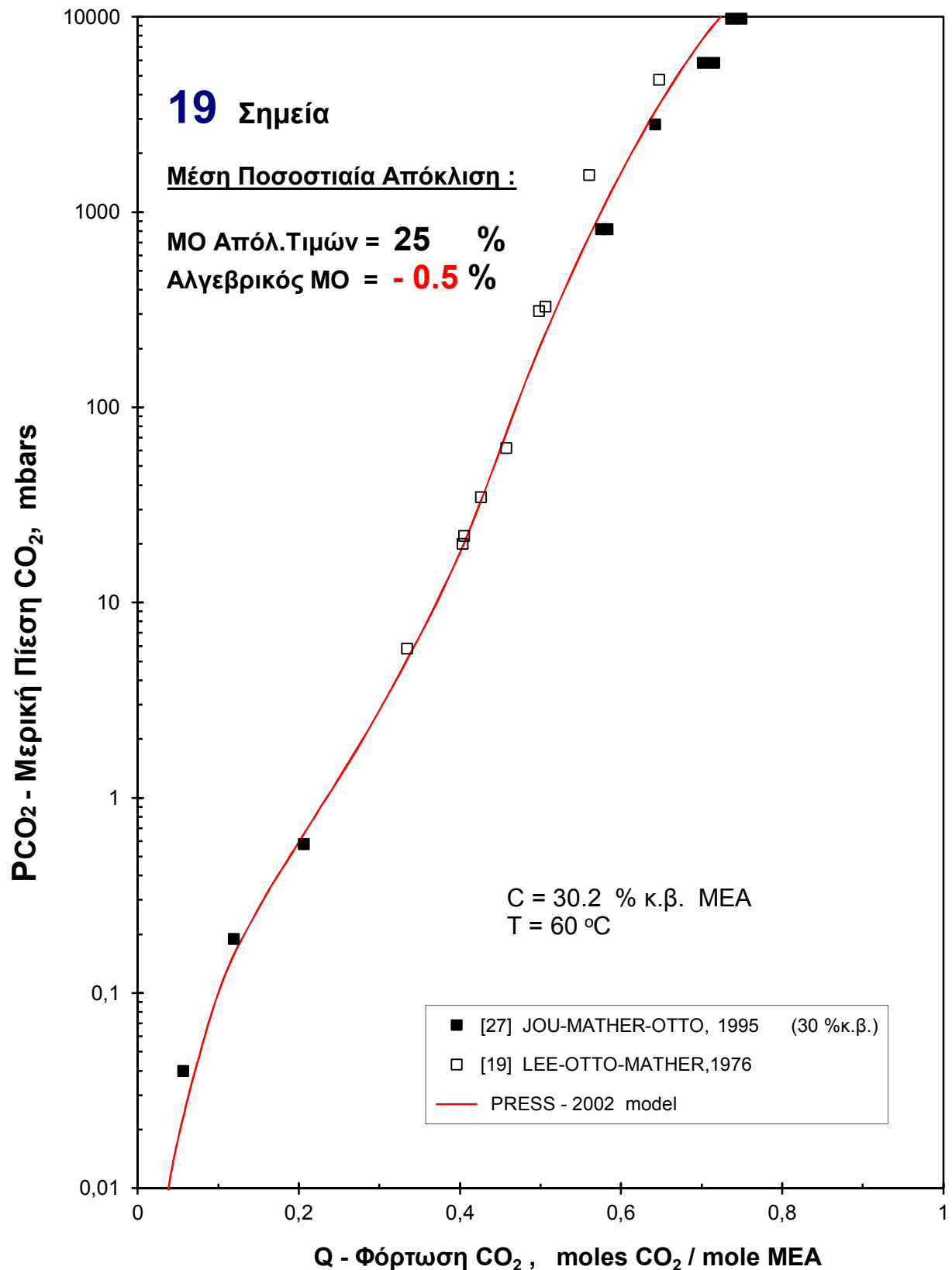
**Εικόνα 86.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO₂, με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO₂ - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 30,2 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 40 °C και μερικές πιέσεις του CO₂ μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

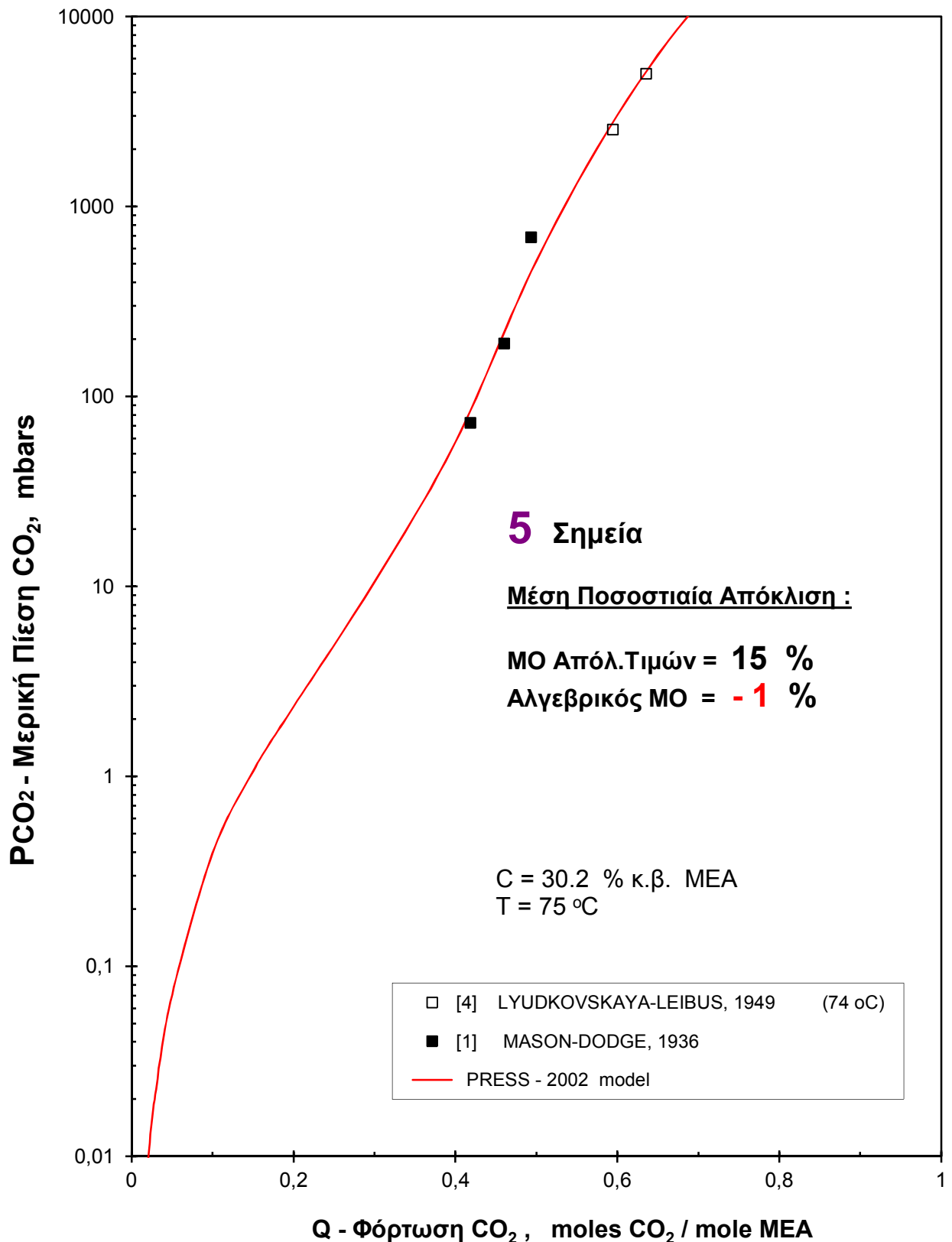


Εικόνα 87.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO₂, με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO₂ - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, σε περιεκτικότητα 30,2 % κ.β. ΜΕΑ, θερμοκρασία 50 °C και μερικές πιέσεις του CO₂ μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

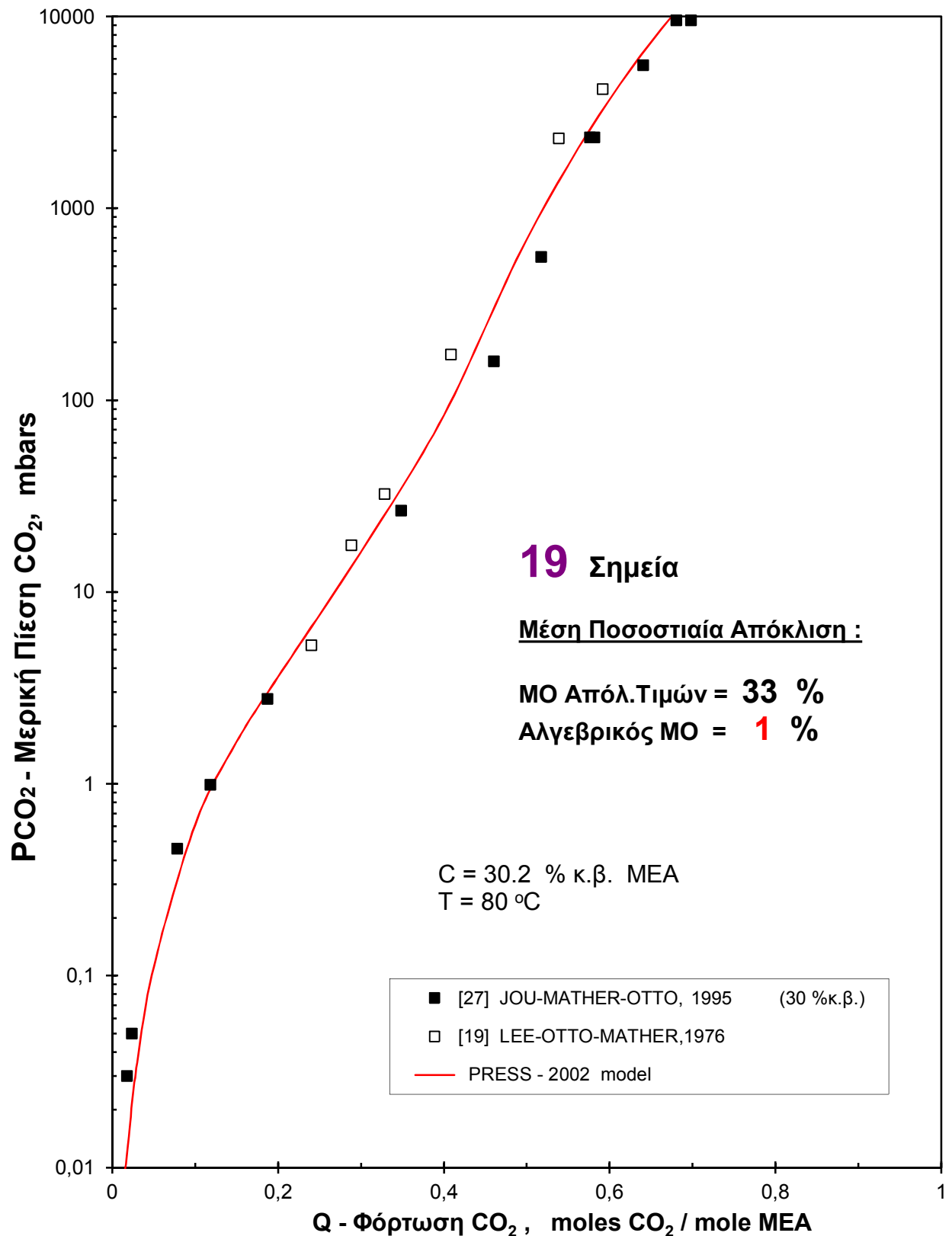
**Εικόνα 88.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO₂, με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO₂ - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 30,2 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 60 °C και μερικές πιέσεις του CO₂ μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

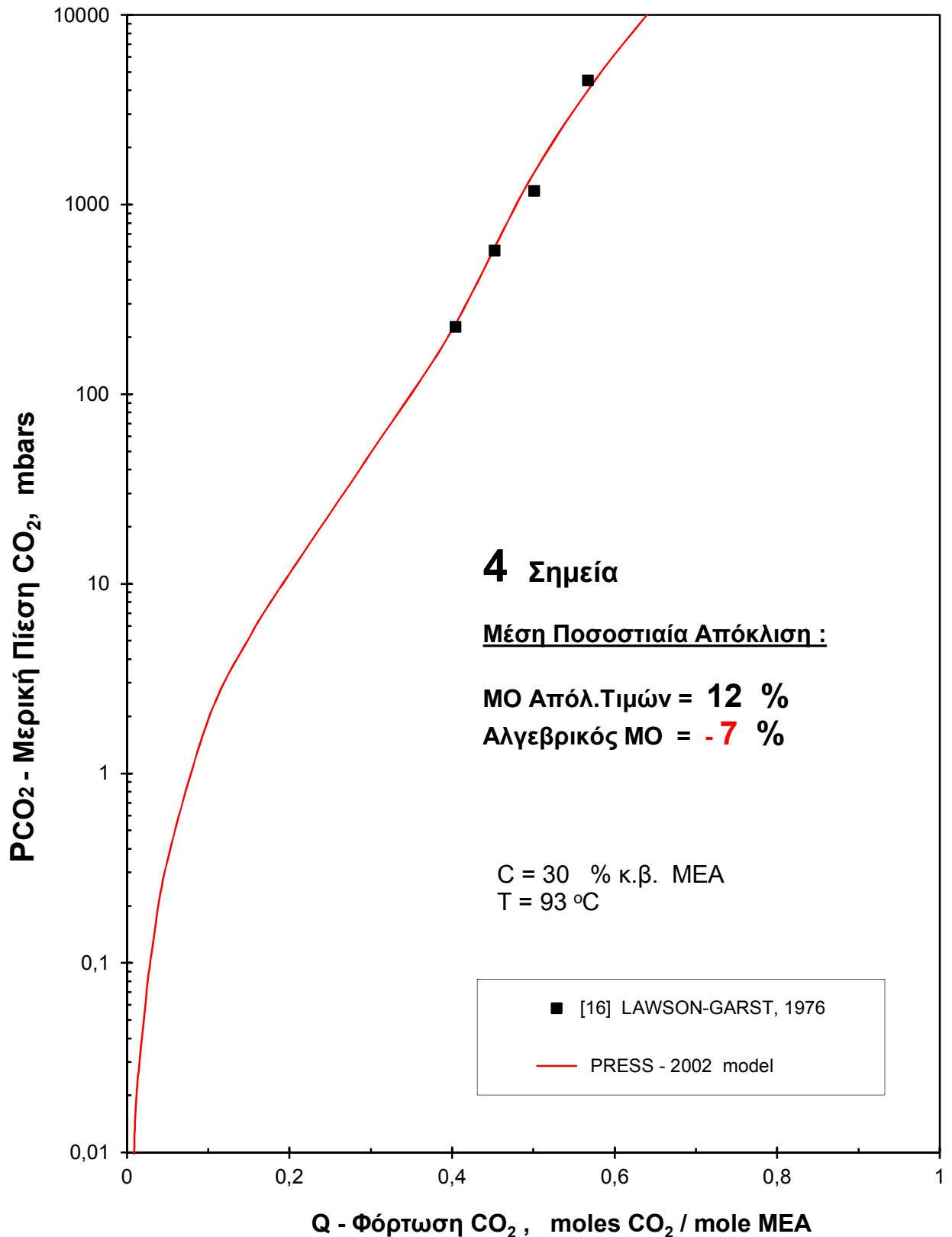


Εικόνα 89.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO₂, με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO₂ - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 30,2 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 75 °C και μερικές πιέσεις του CO₂ μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

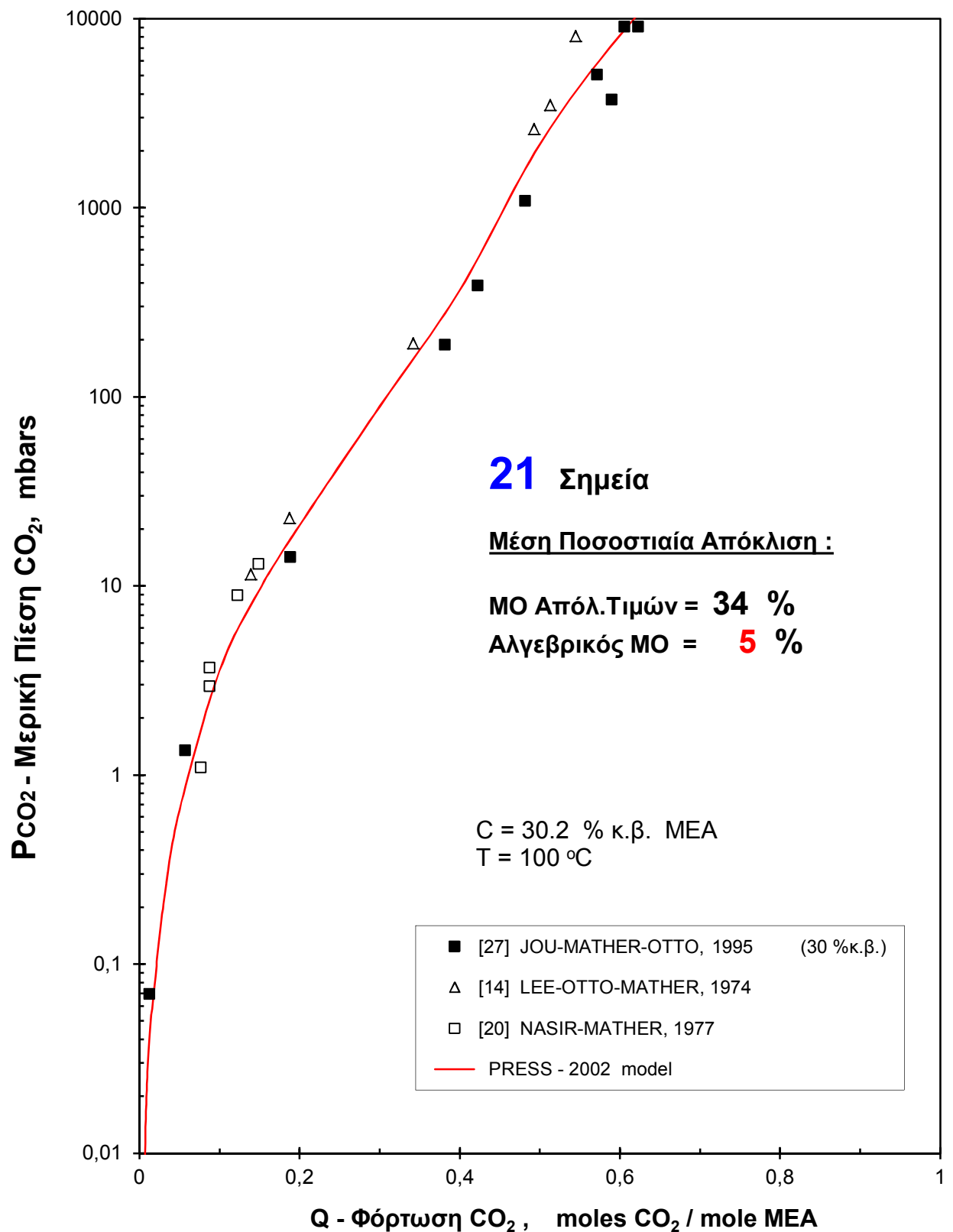
**Εικόνα 90.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, σε περιεκτικότητα 30,2 % κ.β. ΜΕΑ, θερμοκρασία 80 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

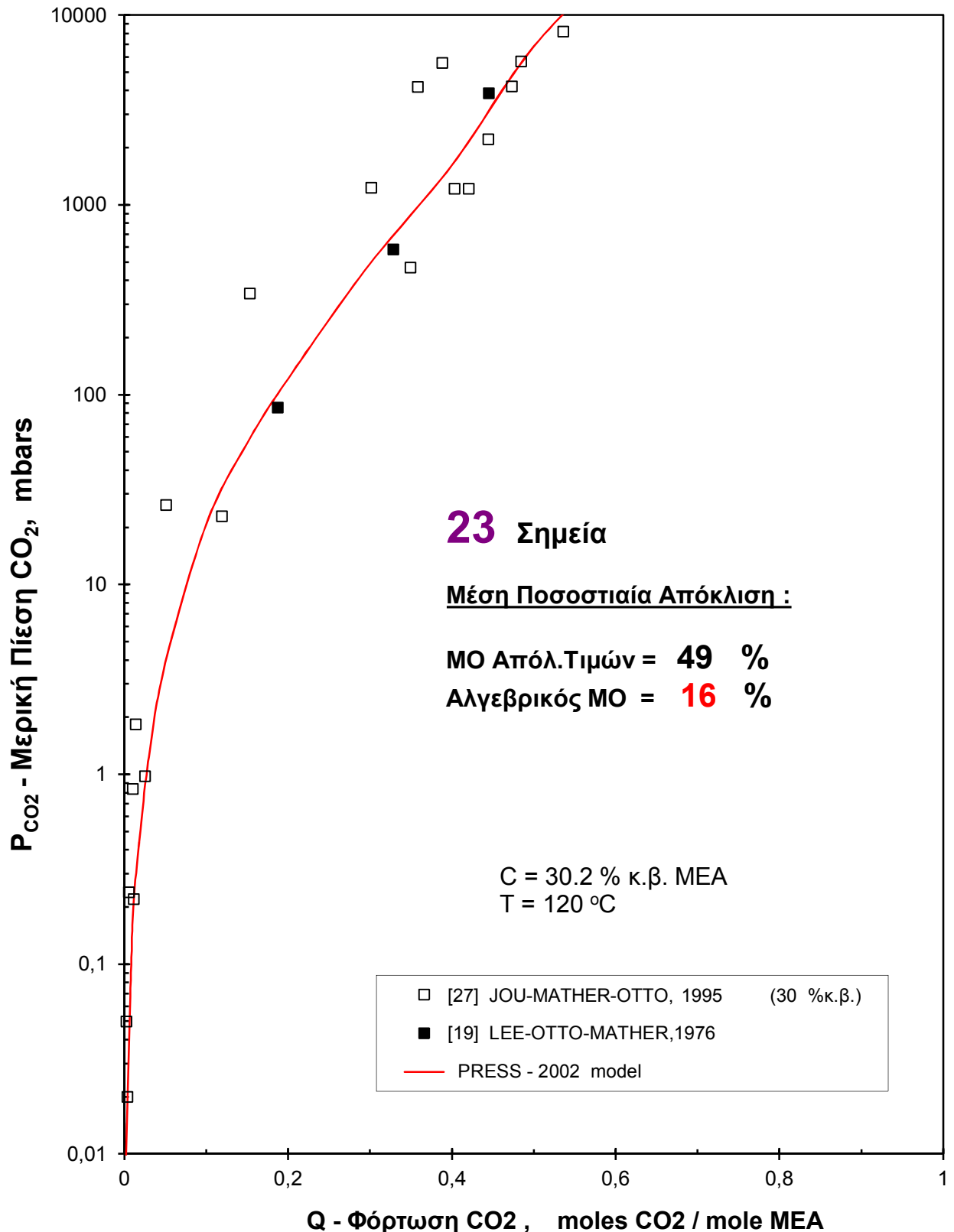


Εικόνα 91.

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 30,2 % κ.β. MEA, θερμοκρασία 93 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

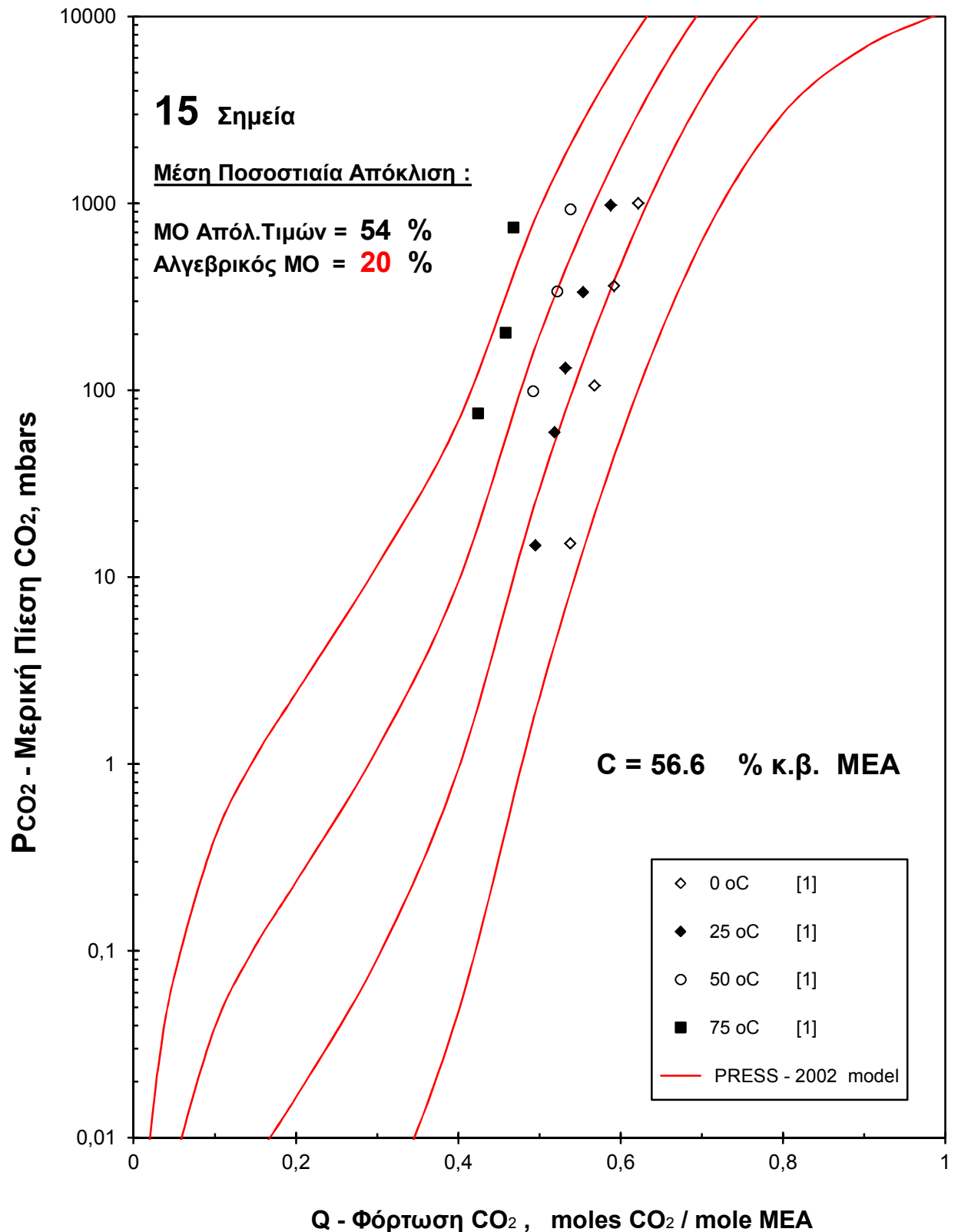
**Εικόνα 92.**

Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO₂, με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO₂ - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, σε περιεκτικότητα 30,2 % κ.β. ΜΕΑ, θερμοκρασία 100 °C και μερικές πιέσεις του CO₂ μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([]: Πίνακας 10)

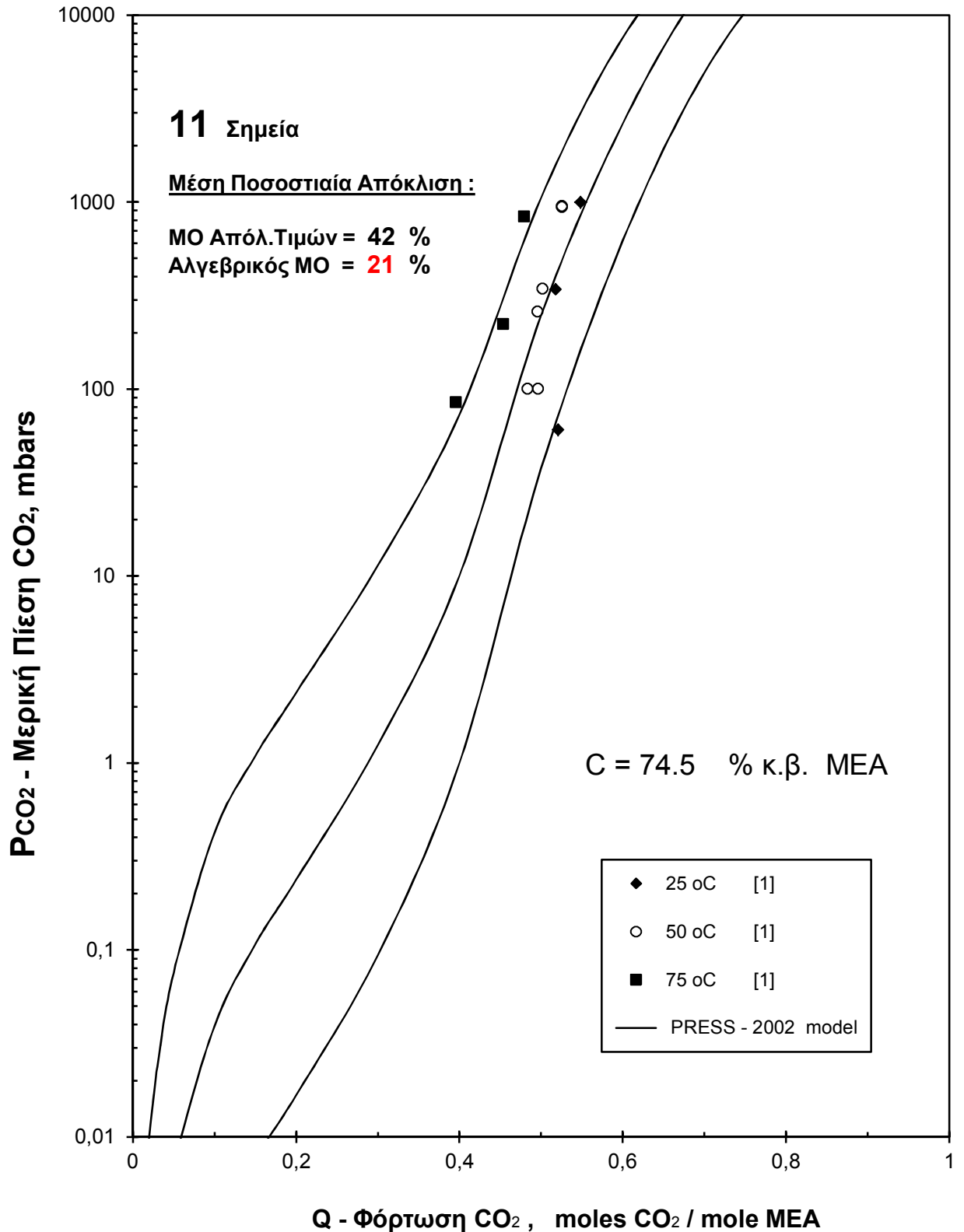


Εικόνα 93.

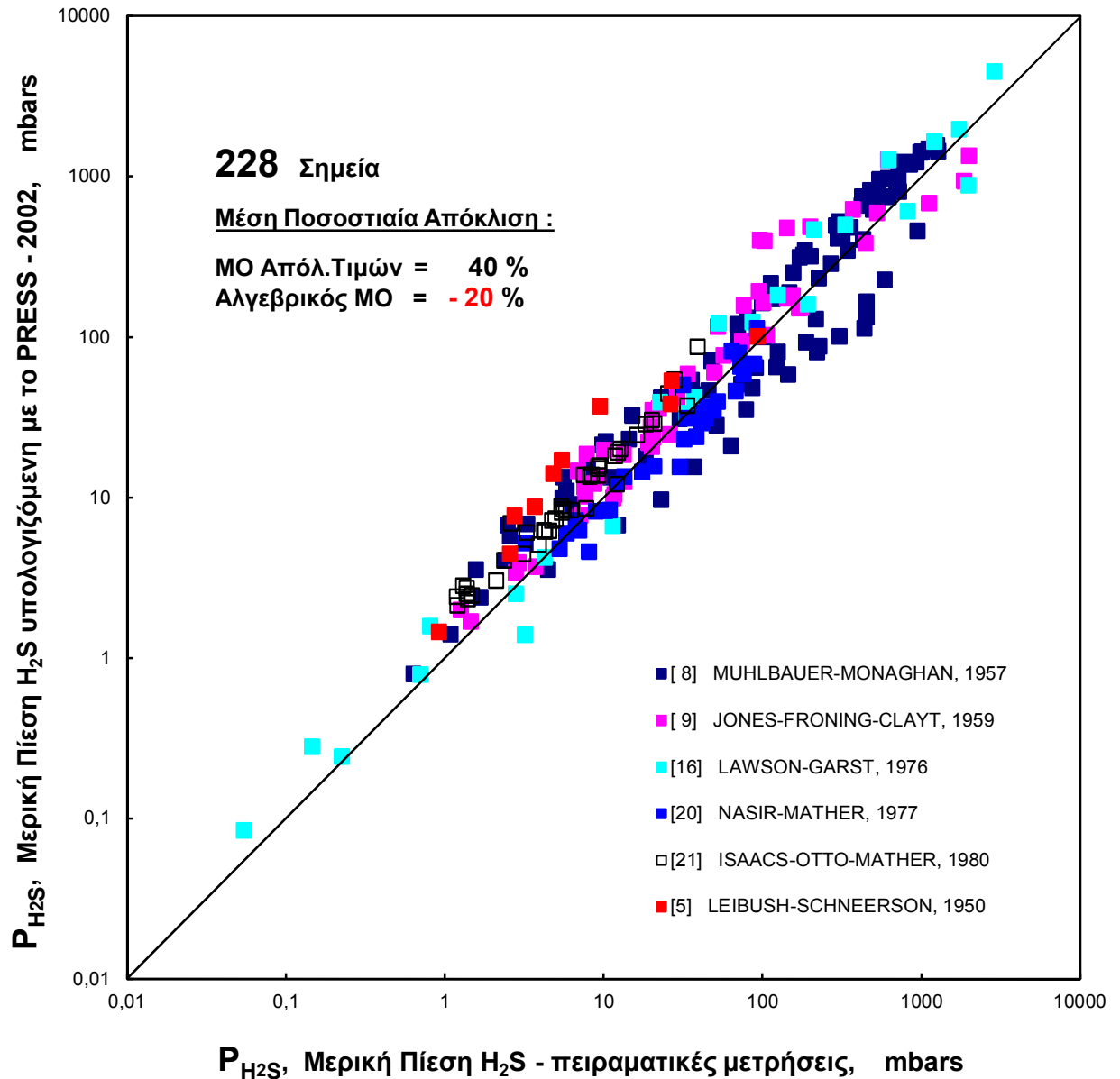
Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, σε περιεκτικότητα 30,2 % κ.β. ΜΕΑ, θερμοκρασία 0 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

**Εικόνα 94.**

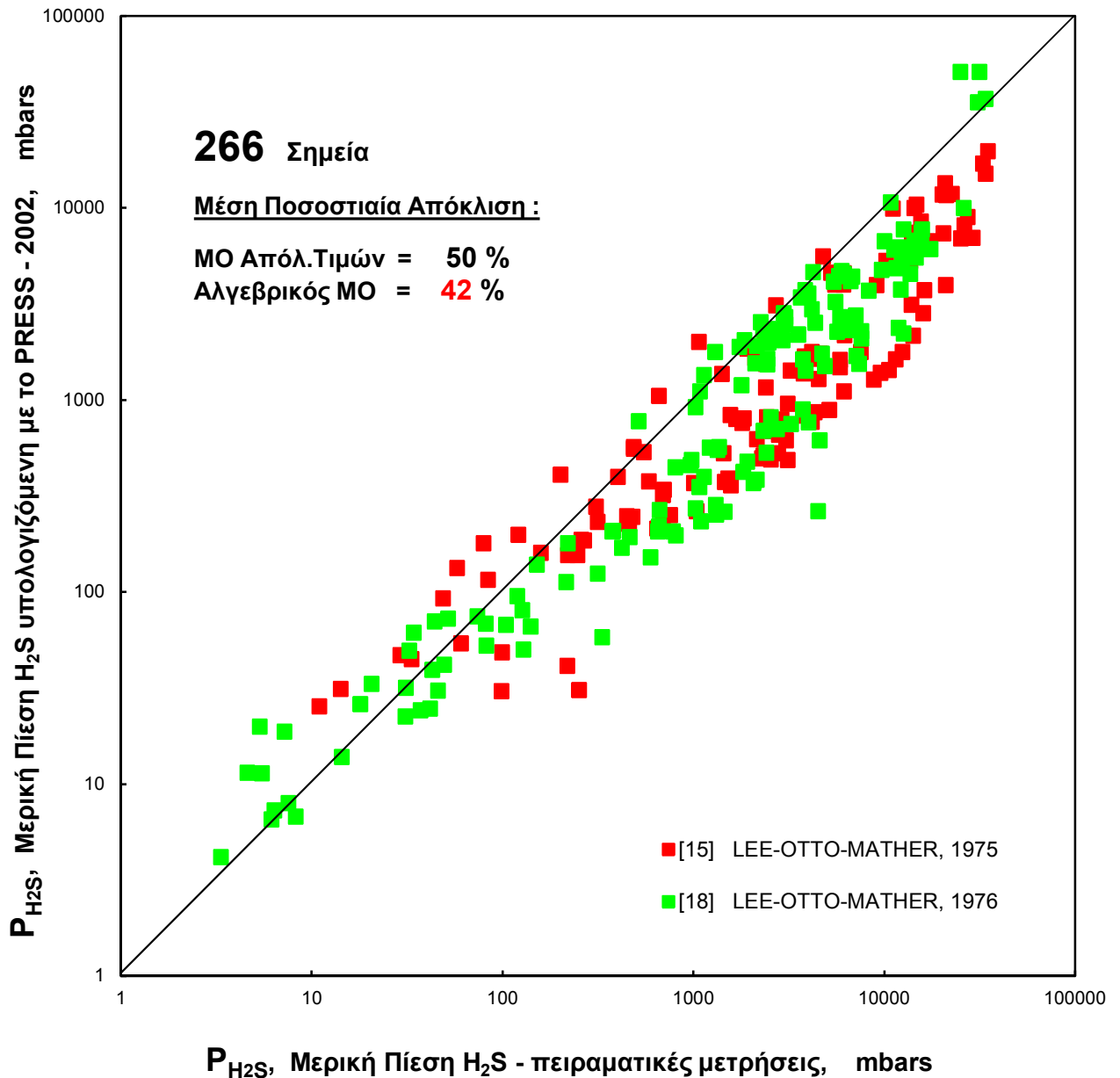
Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 56,6 % κ.β. MEA, θερμοκρασίες μεταξύ 0 και 75 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

**Εικόνα 95.**

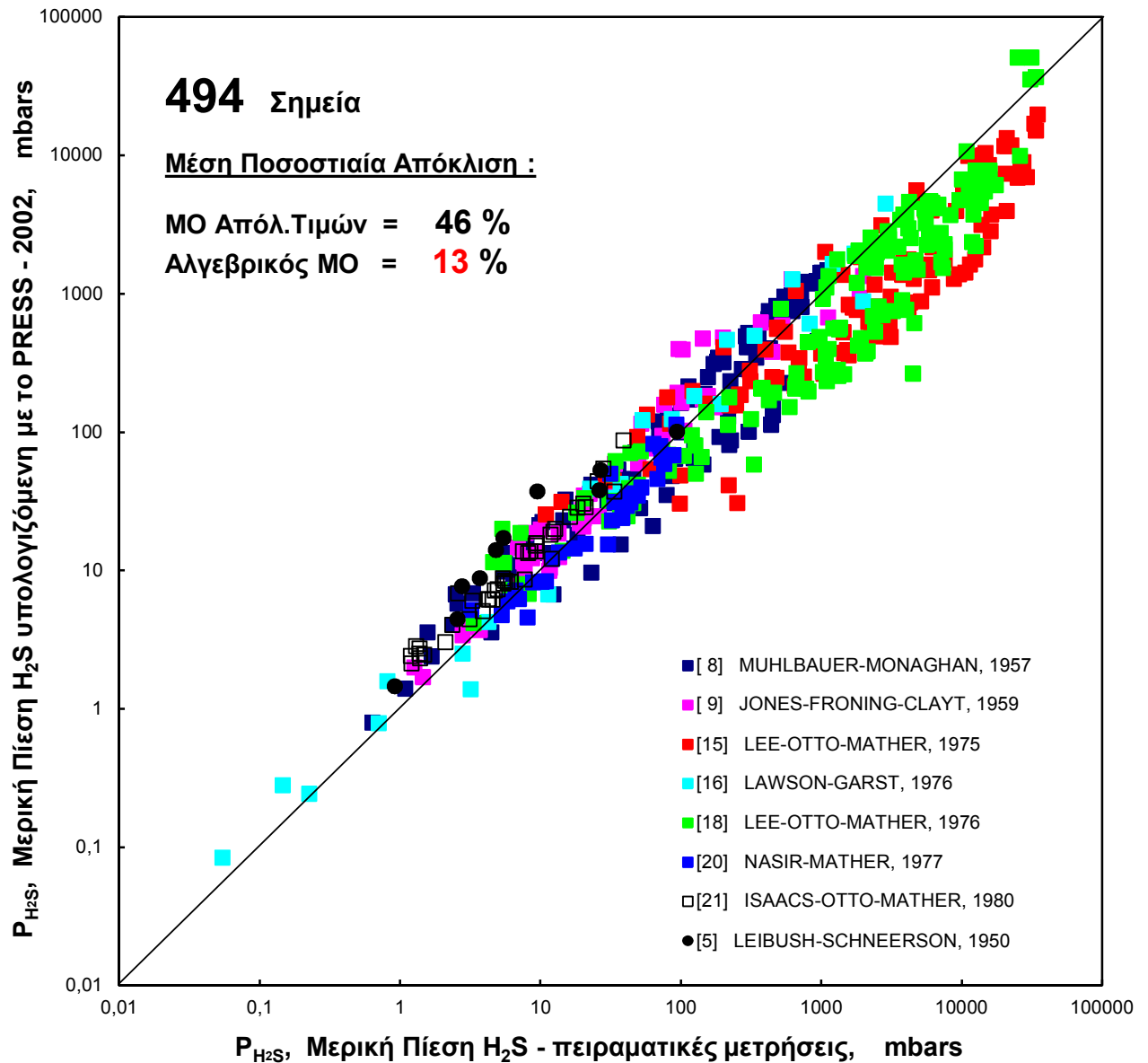
Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών μερικής πίεσης CO_2 , με το νέο μοντέλο πρόρρησης στο σύστημα CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA, σε περιεκτικότητα 74,5 % κ.β. MEA, θερμοκρασίες μεταξύ 25 και 75 °C και μερικές πιέσεις του CO_2 μεταξύ 0,01 και 10000 mbars ([..]: Πίνακας 10).

**Εικόνα 96.**

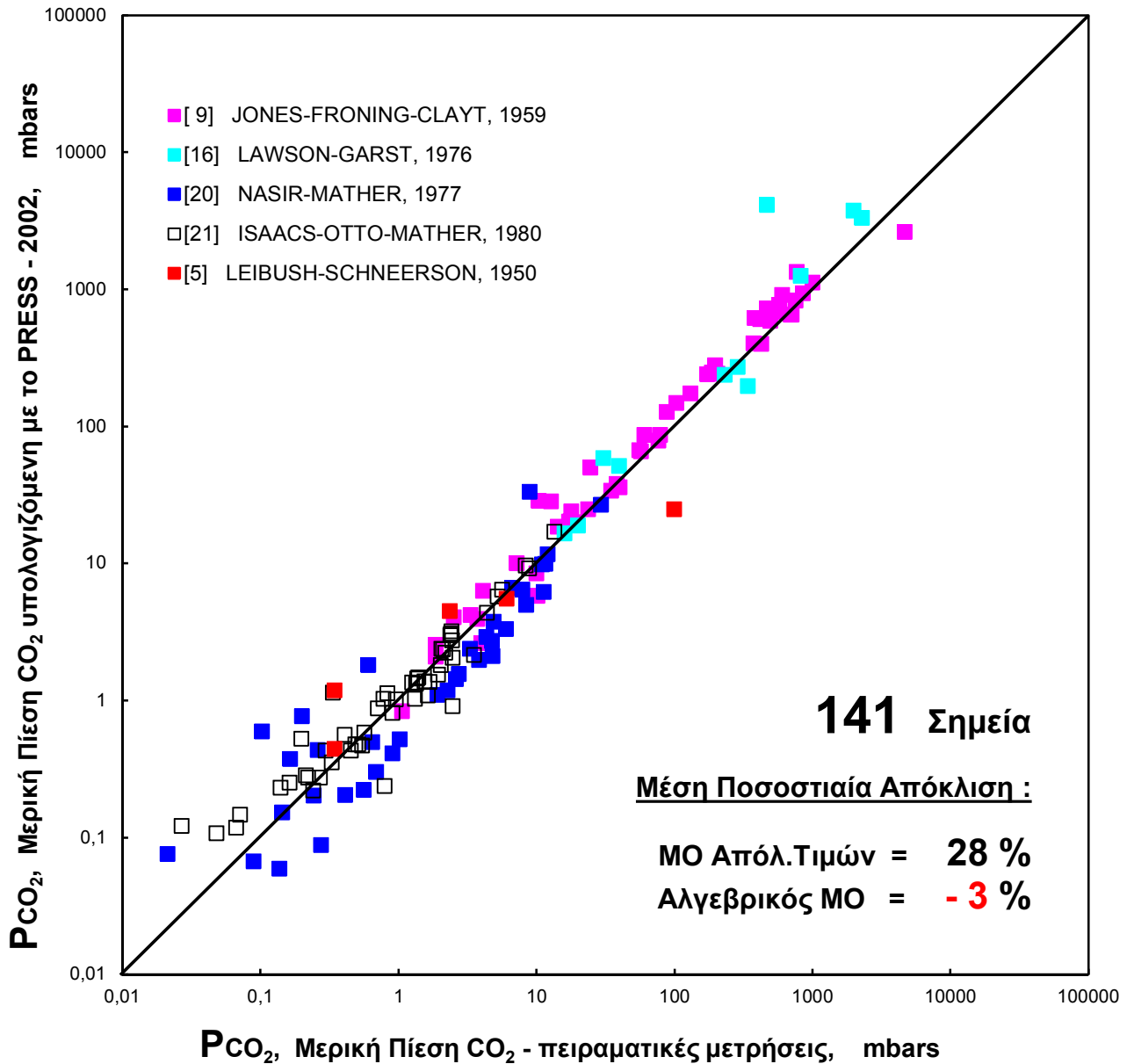
Συγκριτική παρουσίαση των αποκλίσεων, μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο, τιμών μερικής πίεσης H_2S , στο σύστημα $H_2S - CO_2$ - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, διαφορετικών βιβλιογραφικών πηγών ([..]: Πίνακας 10).

**Εικόνα 97.**

Συγκριτική παρουσίαση των αποκλίσεων, μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο, τιμών μερικής πίεσης H_2S , στο σύστημα $H_2S - CO_2$ - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, διαφορετικών βιβλιογραφικών πηγών ([..]: Πίνακας 10).

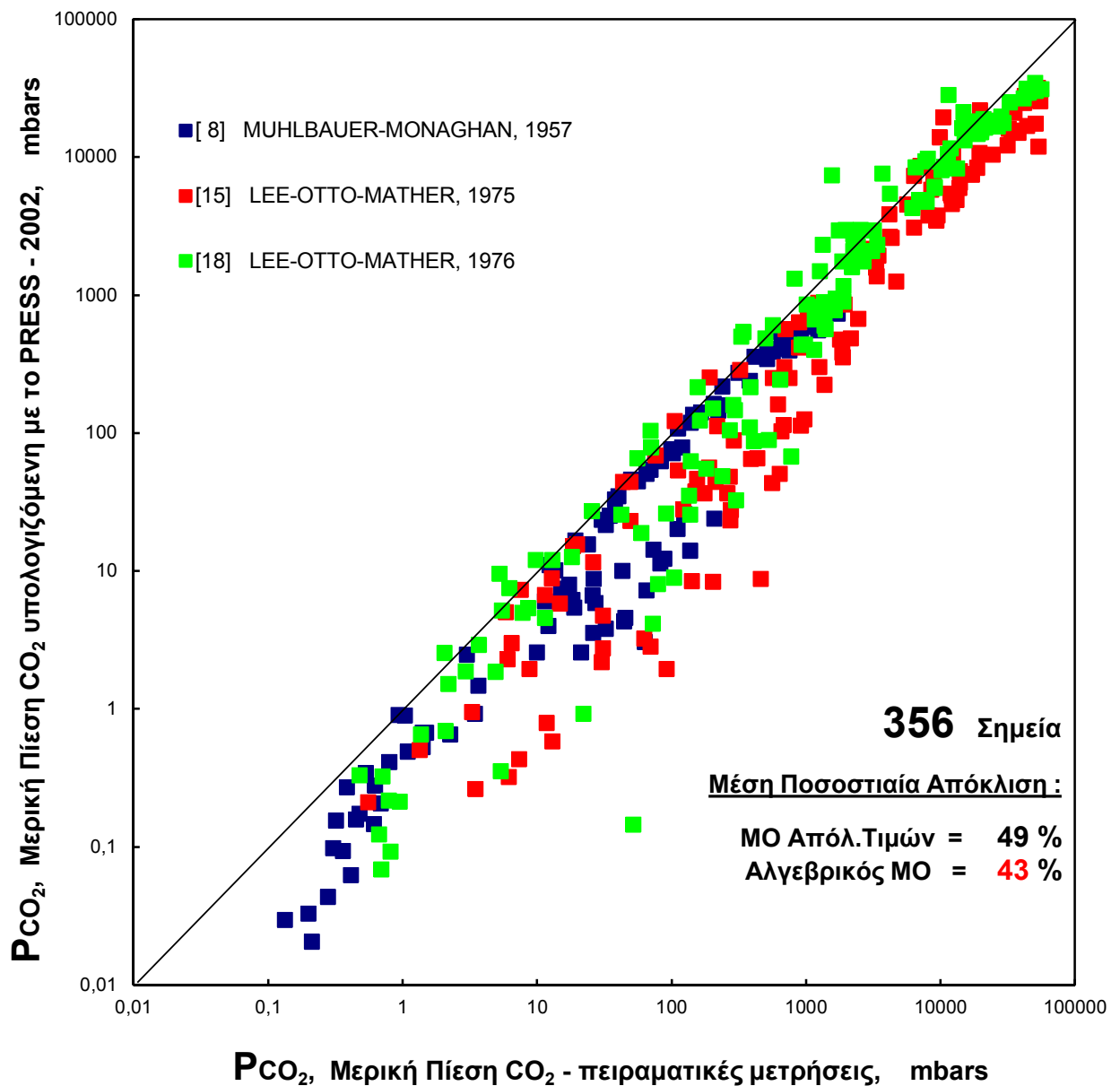
**Εικόνα 98.**

Συγκριτική παρουσίαση των αποκλίσεων, μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο, τιμών μερικής πίεσης H_2S , στο σύστημα $H_2S - CO_2$ - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, διαφορετικών βιβλιογραφικών πηγών ([..]: Πίνακας 10).

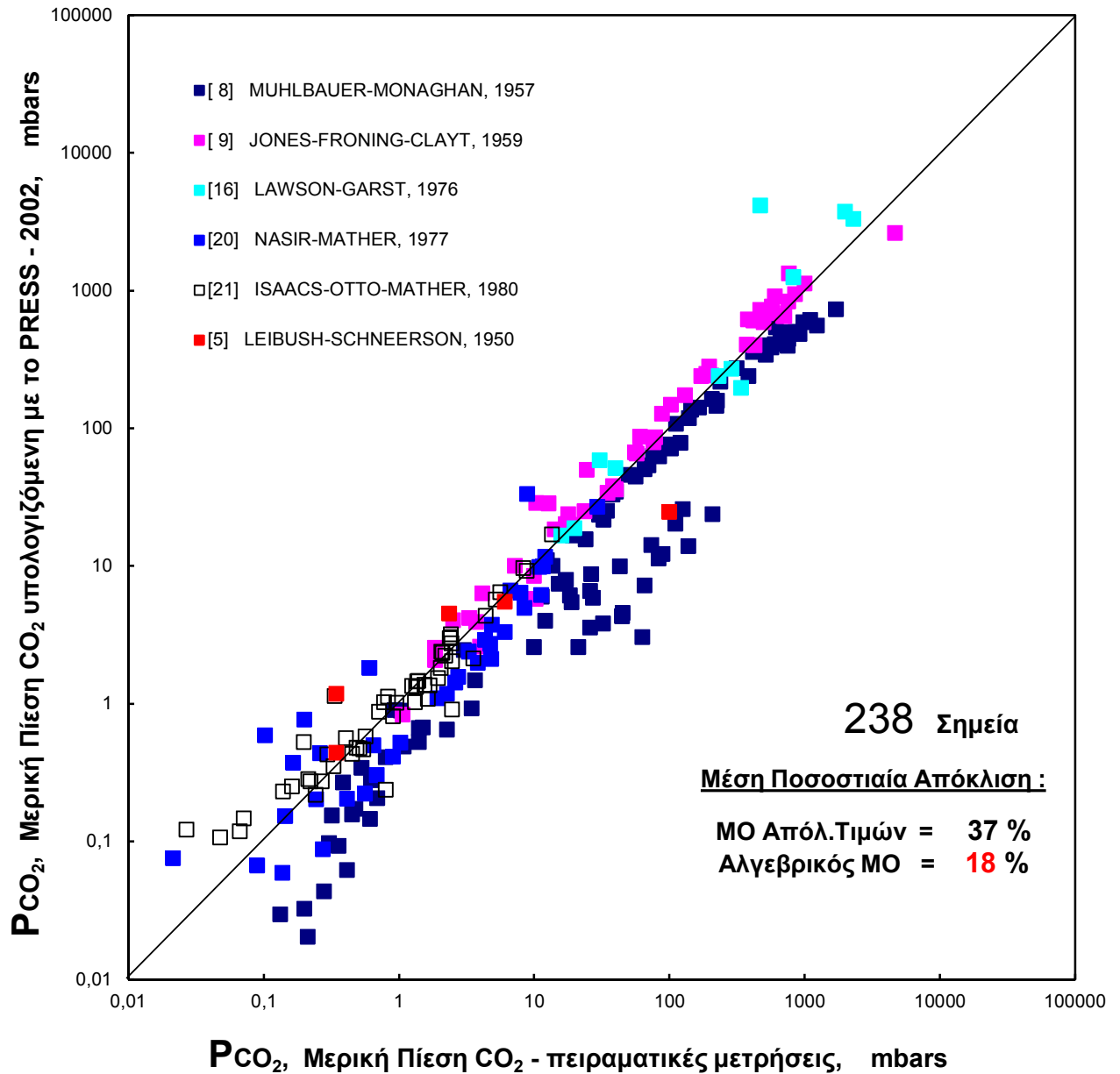


Εικόνα 99.

Συγκριτική παρουσίαση των αποκλίσεων, μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο, τιμών μερικής πίεσης CO_2 , στο σύστημα $H_2S - CO_2$ - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, διαφορετικών βιβλιογραφικών πηγών ([..]: Πίνακας 10).

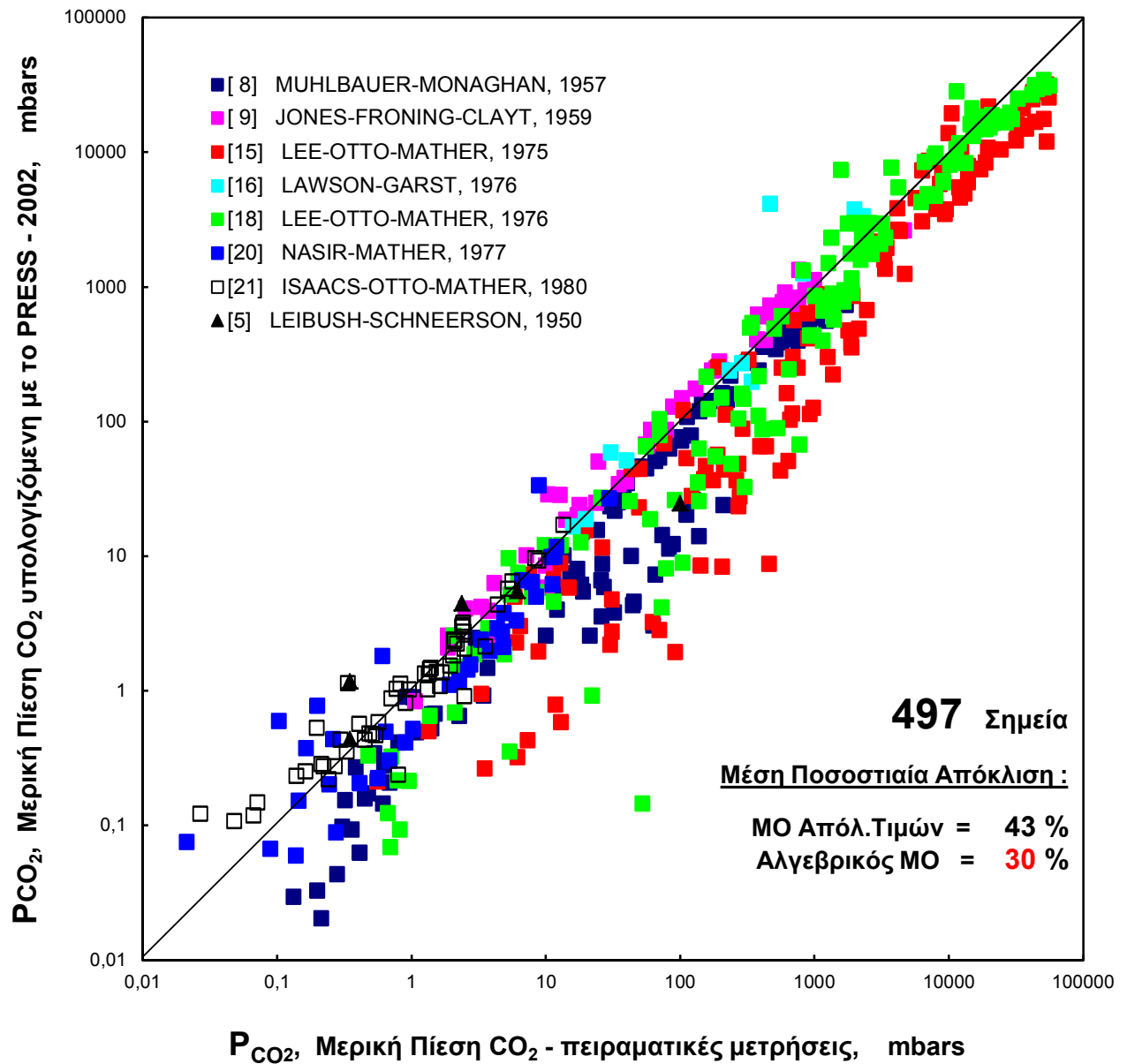
**Εικόνα 100.**

Συγκριτική παρουσίαση των αποκλίσεων, μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο, τιμών μερικής πίεσης CO₂, στο σύστημα H₂S - CO₂ - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, διαφορετικών βιβλιογραφικών πηγών ([..]: Πίνακας 10).



Εικόνα 101.

Συγκριτική παρουσίαση των αποκλίσεων, μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο, τιμών μερικής πίεσης CO₂, στο σύστημα H₂S - CO₂ - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, διαφορετικών βιβλιογραφικών πηγών ([..]: Πίνακας 10).



Εικόνα 102.

Συγκριτική παρουσίαση των αποκλίσεων, μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο, τιμών μερικής πίεσης CO₂, στο σύστημα H₂S - CO₂ - υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, διαφορετικών βιβλιογραφικών πηγών, [...]: Πίνακας 10.

II.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Δημιουργήθηκε εμπειρικό μοντέλο πρόρρησης των μερικών πιέσεων των H_2S και CO_2 στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA. Οι μερικές πιέσεις των όξινων αερίων υπολογίζονται συναρτήσει της θερμοκρασίας του συστήματος, της περιεκτικότητας του διαλύματος σε MEA και των φορτώσεων της αμίνης σε H_2S ή/και CO_2 σε όλο το διάστημα μεταβολής των παραμέτρων του συστήματος. Το νέο μοντέλο είναι εύκολα προγραμματιζόμενο (για χρήση από Η/Υ), απαιτεί μειωμένο χρόνο υπολογισμού, ενώ παρουσιάζει μεγάλη ακρίβεια πρόρρησης.

Ο έλεγχος της ακρίβειας πρόρρησης του νέου μοντέλου ισορροπίας, στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA, έγινε συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του μοντέλου με όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας. Ελέγχθηκαν συνολικά 2030 πειραματικές μετρήσεις από 26 βιβλιογραφικές πηγές που αντιστοιχούν σε 2570 περιπτώσεις σύγκρισης (547 μετρήσεις στο σύστημα H_2S -υδατικό διάλυμα MEA, 923 μετρήσεις στο σύστημα CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA και 560 μετρήσεις στο σύστημα H_2S - CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA – εκ των οποίων 560 τιμές μερικής πίεσης H_2S και 540 τιμές μερικής πίεσης CO_2). Οι μερικές πιέσεις των H_2S ή/και CO_2 υπολογίστηκαν με το νέο μοντέλο πρόρρησης στις αντίστοιχες συνθήκες των πειραματικών μετρήσεων (θερμοκρασίας, περιεκτικότητας του υδατικού διαλύματος σε MEA και φόρτωσης της MEA με H_2S ή/και CO_2) για όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις.

Επιπλέον, συγκρίθηκαν οι αποκλίσεις του μοντέλου πρόρρησης από τις πειραματικές μετρήσεις (συνολική μέση απόκλιση) με τις αποκλίσεις των μοντέλων της βιβλιογραφίας από τις πειραματικές μετρήσεις, όπως ακριβώς αναφέρονται στις αντίστοιχες βιβλιογραφικές αναφορές.

Τέλος, η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του νέου μοντέλου ολοκληρώνεται με την χρήση του στην προσομοίωση της λειτουργίας βιομηχανικών εγκαταστάσεων και την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης, όπως αναφέρεται στο επόμενο κεφάλαιο.

Η ακρίβεια πρόρρησης του νέου μοντέλου συγκρινόμενη με τις πειραματικές μετρήσεις, τα αποτελέσματα των άλλων μοντέλων της βιβλιογραφίας και τα αποτελέσματα της χρήσης του στην προσομοίωση βιομηχανικών εφαρμογών, κρίνεται ως πάρα πολύ καλή.

Η μέση ποσοστιαία απόκλιση σε απόλυτες τιμές των υπολογιζόμενων με το νέο μοντέλο μερικών πιέσεων των όξινων συστατικών (στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 -υδατικό διάλυμα MEA) από τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις είναι 37,6 % (για ένα σύνολο 2317 περιπτώσεων όπως αναλύθηκε προηγουμένως). Η απόκλιση αυτή θεωρείται πολύ καλή συγκρινόμενη με τις αποκλίσεις των μοντέλων της βιβλιογραφίας όπως έχει αναλυθεί διεξοδικά στην παράγραφο III.1.3.

Παρά το μεγάλο εύρος του διαστήματος μεταβολής των τιμών των μερικών πιέσεων (11 τάξεις μεγέθους !!!) και του αριθμού των ανεξάρτητων μεταβλητών του μοντέλου (4), η αυξημένη τιμή της μέσης ποσοστιαίας απόκλισης οφείλεται κυρίως στις μεγάλες αποκλίσεις που παρουσιάζουν σημαντικές ομάδες πειραματικών μετρήσεων μεταξύ τους όπως ακριβώς αναλύθηκε στην παράγραφο II.1.3.

Ως εκ τούτου, περισσότερο χαρακτηριστική για την αξιολόγηση του νέου μοντέλου ισορροπίας είναι η μέση αλγεβρική ποσοστιαία απόκλιση που είναι 13,6 %.

Η τιμή αυτή δείχνει ελαφρά υστέρηση των τιμών των μερικών πιέσεων των όξινων αερίων H_2S ή/και CO_2 που υπολογίζονται με χρήση του νέου μοντέλου ισορροπίας σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις στις ίδιες ακριβώς συνθήκες.

Φαίνεται ότι το νέο μοντέλο πρόρρησης των μερικών πιέσεων είναι σε απόλυτη συμφωνία με τις πειραματικές μετρήσεις στην περίπτωση του H_2S στο σύστημα $H_2S - MEA - H_2O$, με μέση αλγεβρική ποσοστιαία απόκλιση ίση με - 1 %. Στην περίπτωση του συστήματος $CO_2 - MEA - H_2O$ και του H_2S στο σύστημα $H_2S - CO_2 - MEA - H_2O$ το νέο μοντέλο παρουσιάζει ελαφρά υστέρηση των προβλεπόμενων τιμών, σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις, της τάξης του 12 με 13 %.

Στην περίπτωση του CO_2 στο σύστημα $H_2S - CO_2 - MEA - H_2O$ το νέο μοντέλο παρουσιάζει μεγαλύτερη υστέρηση στις προβλεπόμενες τιμές, σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις, που πλησιάζει το 30 % σε μέση αλγεβρική ποσοστιαία απόκλιση και φαίνεται ότι θα πρέπει να αναλυθεί περισσότερο με στόχο να βελτιωθεί στο μέλλον.

Σελίδα Κενή.

Κεφάλαιο III.

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΩΝ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΑΕΡΙΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΑΜΙΝΩΝ (ΜΕΑ)

Σελίδα Κενή.

III.1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Οι μέθοδοι (και οι αλγόριθμοι) που αναπτύχθηκαν έως σήμερα για τον υπολογισμό των διεργασιών διαχωρισμού “αποστακτικού τύπου”^(*) είναι πολυάριθμες και ποικίλες. Δεδομένης της πολυπλοκότητας του μαθηματικού μοντέλου κάθε διεργασίας διαχωρισμού (σύστημα μεγάλου αριθμού εξισώσεων, πολλών εκ των οποίων μη γραμμικών, με αντίστοιχα μεγαλύτερο αριθμό μεταβλητών) οι διάφορες μέθοδοι υπολογισμού που προτάθηκαν κατά καιρούς στην βιβλιογραφία είχαν στόχο αφ’ ενός την εξασφάλιση της σύγκλισης του μοντέλου προς την λύση του συστήματος των εξισώσεων, αφ’ εταίρου την επιτάχυνση της διαδικασίας επίλυσης. Ως γνωστόν, κατά την διαδικασία επίλυσης ενός συστήματος μη γραμμικών εξισώσεων με επαναληπτικές μεθόδους, η σύγκλιση ή απόκλιση της διαδικασίας εξαρτάται άμεσα, αφ’ ενός από την επιλογή των μεταβλητών σχεδιασμού, των ανεξάρτητων μεταβλητών και των αρχικών τιμών, αφ’ εταίρου από την ακριβή διαμόρφωση και την σειρά με την οποία κάθε εξίσωση ή ομάδα εξισώσεων του συστήματος θα λύνεται.

Με την πάροδο του χρόνου, την εμφάνιση, την ραγδαία ανάπτυξη και την συνεχή βελτίωση των ηλεκτρονικών υπολογιστικών συστημάτων οι μέθοδοι υπολογισμού των διεργασιών διαχωρισμού πέρασαν από την αρχική διαγραμματική, προσεγγιστική και συνοπτική μορφή τους στην σημερινή αναλυτική μορφή ακριβείας με αποτελεσματικούς αλγόριθμους σύγκλισης. Όσο οι δυνατότητες των ηλεκτρονικών υπολογιστών αυξάνουν (σε χωρητικότητα, ταχύτητα επεξεργασίας, παράλληλη επεξεργασία κλπ.) τόσο οι αλγόριθμοι επίλυσης βελτιώνονται. Αντικαθίστώνται τμήματά τους που βασίζονται σε γρήγορες έξυπνες αλλά προσεγγιστικές τεχνικές (με περιορισμένη περιοχή εφαρμογής προκειμένου να περιορίζεται ο όγκος των υπολογισμών) με γενικές συστηματικές μεθόδους που προϋποθέτουν μεγάλο όγκο υπολογισμών, αλλά εξασφαλίζουν ακρίβεια και σύγκλιση σε ευρύτερες περιοχές εφαρμογής. Επιπλέον, ο πραγματικός χρόνος υπολογισμού μειώνεται, σε

αντίθεση με την αύξηση του όγκου των υπολογισμών, τόσο πολύ, ώστε να μην αποτελεί πλέον σημαντικό κριτήριο για τις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογών. Μόνον σε περιπτώσεις εφαρμογών Προχωρημένης Αυτόματης Ρύθμισης, Αριστοποίησης μεγάλων παραγωγικών σχημάτων ή Αριστοποιητικής Αυτόματης Ρύθμισης ο χρόνος υπολογισμού και επομένως η ταχύτητα των αλγόριθμων προσομοίωσης αποτελεί σημαντικό κριτήριο στην επιλογή τους παράλληλα με την ικανότητα εξασφάλισης σύγκλισης ει δυνατόν χωρίς περιορισμούς εφαρμογής.

(*) Με τον όρο “αποστακτικού τύπου” εννοούνται όλες οι διεργασίες διαχωρισμού που βασίζονται στην ισορροπία φάσεων όπως απόσταξη, κλασματική απόσταξη, απορρόφηση, αναγέννηση, εκχύλιση, απόσταξη, αζεοτροπική απόσταξη κλπ.

Όλες οι μέθοδοι υπολογισμού των διεργασιών διαχωρισμού πολυσύνθετων μιγμάτων “αποστακτικού τύπου” έχουν σαν αντικείμενο, ανάλογα και με τα δεδομένα του προβλήματος, τον προσδιορισμό των βασικών παραμέτρων σχεδιασμού και λειτουργίας των διεργασιών όπως απαιτούμενος αριθμός θεωρητικών δίσκων στη στήλη, δίσκων στην στήλη παροχή υγρής και αέριας ροής στο εσωτερικό της στήλης, παροχή, σύσταση και θερμοκρασία προϊόντων κλπ. Μεγέθη απολύτως απαραίτητα για την διαστασιολόγηση του εξοπλισμού του προσδιορισμού των απαιτούμενων θερμικών φορτίων κλπ. Ανάλογα με τα δεδομένα του προβλήματος (ποιες μεταβλητές προσδιορίζονται αρχικά και ποιες ζητούνται από την επίλυση του προβλήματος), τις σχέσεις που αποτελούν το μαθηματικό μοντέλο (μόνον σχέσεις ισορροπίας και ισοζύγια μάζας ή επιπλέον και ισοζύγια ενέργειας) και τον τρόπο επίλυσης αυτών των σχέσεων, οι κυριότερες μέθοδοι υπολογισμού ομαδοποιούνται ως εξής [459], [491], [461], [462], [463] :

A. ΑΠΛΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Απλοποιημένες είναι οι μέθοδοι που βασίζοντας σε διάφορες υποθέσεις απλοποίησης του μαθηματικού μοντέλου όπως : η υπόθεση σταθερών ροών υγρής και αέριας φάσης στο εσωτερικό της αποστακτικής στήλης κατά μήκος των δύο τμημάτων (εξάντλησης και εμπλουτισμού), η υπόθεση σταθερών τιμών σχετικής πτητικότητας των συστατικών κατά μήκος της στήλης κλπ. Οι υπολογισμοί στα πλαίσια αυτών των μεθόδων βασίζονται μόνο σε σχέσεις ισορροπίας και ισοζύγια μάζας. Αυτές οι μέθοδοι διακρίνονται σε :

A1. Γρήγορες Προσεγγιστικές Μέθοδοι

Οδηγούν σε προσεγγιστική αλλά γρήγορη επίλυση. Χρησιμοποιούν και διαγράμματα συσχέτισης. Εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις που τα υπάρχοντα στοιχεία δεν είναι αξιόπιστα και επομένως δεν δικαιολογείται χρήση αναλυτικών μεθόδων ακριβείας. Επιπλέον μπορούν χρησιμοποιηθούν για υπολογισμούς με το χέρι! Χαρακτηριστικές είναι οι μέθοδοι των Brown και Martin [453], Gilliland [451], Hengstebeck [454],[455], και Erbar και Maddox [452]. Επίσης, των Chibaeff [456], Scheidel και Montros [457] και Smith και Brinkley [458].

A2. Αναλυτικές Απλοποιημένες Μέθοδοι

Προσεγγιστικές μέθοδοι που επιλύουν με αναλυτικό τρόπο απλοποιημένα μαθηματικά μοντέλα που περιλαμβάνουν μόνον σχέσεις ισορροπίας και ισοζύγια μάζας. Βασίζονται δηλαδή στην υπόθεση των σταθερών εσωτερικών ροών από δίσκο σε δίσκο υγρής και αέριας φάσης L και V σε κάθε τμήμα της στήλης. Η υπόθεση αυτή αληθεύει μόνον στην περίπτωση που η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης δεν μεταβάλλεται με την θερμοκρασία και την φύση των συστατικών, ενώ η θερμότητα ανάμιξης είναι αμελητέα. Επίσης βασίζονται σε διάφορες άλλες προσεγγίσεις όπως σταθερές τιμές σχετικής πτητικότητας κατά μήκος της στήλης κλπ. Τέτοιες μέθοδοι είναι η απλοποιημένη μορφή της μεθόδου Lewis και Matheson [464], (βασιζόμενη στην υπόθεση των σταθερών ποσοτήτων ροής υγρής και αέριας φάσης L και V σε κάθε τμήμα της στήλης), οι μέθοδοι των Docksey [469] και των Akers και Wade [468] (βασιζόμενες στην υπόθεση των σταθερών σχετικών πτητικότητων), οι μέθοδοι των

Donnell και Turbin [466] και του Edmister [467] (βασιζόμενες στους συντελεστές απορρόφησης και αναγέννησης) καθώς επίσης και η μέθοδος του Robu [465] (μέθοδος εξάτμισης σε ισορροπία).

B. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ

Οι μέθοδοι υπολογισμού με ακρίβεια δεν θεωρούν καμία υπόθεση απλοποίησης. Επιλύουν μαθηματικά μοντέλα διεργασιών που περιλαμβάνουν και τις τρεις κατηγορίες σχέσεων που μπορούν να περιγράψουν την λειτουργία των αποστακτικών διεργασιών : σχέσεις ισορροπίας, ισοζύγια μάζας, ισοζύγια ενέργειας. Αυτές οι μέθοδοι χωρίζονται σε δυο χαρακτηριστικές κατηγορίες :

B1. Με Διαδοχική Επίλυση Δίσκο προς Δίσκο

Αναλυτικές μέθοδοι ακριβείας βασιζόμενες στην διαδοχική επίλυση για κάθε δίσκο ξεχωριστά των τριών τύπων των σχέσεων του μαθηματικού μοντέλου. Χαρακτηριστικές είναι οι μέθοδοι Lewis και Matheson [464], Thiele και Geddes [470], Hummel [471], Greenstadt, Bard και Morse [472], Lyster, Sullivan, Billingsley και Holland [473], Boston και Sullivan [476] και Holland [474], [475], [461].

B2. Με Σύγχρονη Επίλυση με Χρήση Πινάκων

Αναλυτικές μέθοδοι ακριβείας βασιζόμενες στην επίλυση των τριών τύπων των σχέσεων του μαθηματικού μοντέλου συγχρόνως σε όλη την στήλη, αλλά διαδοχικά για κάθε τύπο σχέσης, χρησιμοποιώντας τον λογισμό των πινάκων. Χαρακτηριστικές είναι οι μέθοδοι των Rose, Sweeny και Schrodtt [477], Amundson και Pontinen [478], Wang και Henke [479] και Naphtali και Sandholm [480].

Τα προβλήματα υπολογισμού των αποστακτικών διεργασιών είναι τριών τύπων :

- **Προβλήματα σχεδιασμού** των εγκαταστάσεων με την επίλυση των οποίων επιδιώκεται ο καθορισμός της γεωμετρίας των εγκαταστάσεων (στήλη, εναλλάκτες κλπ.) και ο προσδιορισμός των κατάλληλων συνθηκών λειτουργίας για δεδομένο διαχωρισμό των κύριων συστατικών (ή των συστατικών κλειδιών).
- **Προβλήματα ελέγχου λειτουργίας** υπάρχουσών εγκαταστάσεων από την επίλυση των οποίων ζητείται ο προσδιορισμός της απόδοσης (βαθμός διαχωρισμού) που μπορεί να επιτευχθεί για δεδομένη γεωμετρία (συνολικός αριθμός θεωρητικών δίσκων, θέση εισόδου τροφοδοσίας) και δεδομένες (ή ζητούμενες) συνθήκες λειτουργίας (πίεση λειτουργίας, λόγος αναρροής κλπ.).
- **Προβλήματα αριστοποίησης** του σχεδιασμού νέων εγκαταστάσεων ή της λειτουργίας υπάρχουσών εγκαταστάσεων που αποτελεί υποπερίπτωση των δυο προηγούμενων τύπων.

Καθ' όσον ο τρόπος υπολογισμού των ανωτέρω τύπων προβλημάτων διαφέρει, οι αναλυτικές μέθοδοι ακριβείας χωρίζονται, θεωρώντας τον χαρακτηριστικό τύπο προβλήματος που επιλύουν στις ακόλουθες δυο κατηγορίες :

- **Μέθοδοι σχεδιασμού** (Lewis και Matheson [464], Waterman και Frazier [481], Grennstadt Bard και Morse [472], Selton και McIntire [482] κλπ.).
- **Μέθοδοι ελέγχου λειτουργίας** που λέγονται και μέθοδοι των διαδοχικών προσεγγίσεων (Thiele και Geddes [470], Lyster, Sullivan, Billigsley και Holland [473], Amundson και Pontimen [478], Wang και Henke [479], Naphtali και Sandholm [480], Rose, Sweeny και Schrodtt [477].

Οι μέθοδοι της πρώτης κατηγορίας (σχεδιασμού) προϋποθέτουν τον καθορισμό των βαθμών διαχωρισμού των συστατικών κλειδιών και του λόγου αναρροής R. Με τον υπολογισμό δίσκο προς δίσκο, ξεκινώντας από τα δυο άκρα της στήλης (κορυφή και βάση) προς την θέση της τροφοδοσίας, προκύπτει ο απαιτούμενος αριθμός θεωρητικών δίσκων n και m στα δυο τμήματα της στήλης (εξάντλησης και εμπλουτισμού $N = n + m$). Ο ι μέθοδοι αυτές έχουν το προτέρημα να επιτυγχάνουν συγχρόνως και τον προσδιορισμό της βέλτιστης θέσης εισόδου της τροφοδοσίας, με γραμμική παρεμβολή μεταξύ των δυο ανωτέρω λύσεων (πορεία επίλυσης με εκκίνηση και από τα δυο άκρα) που πολλές φορές οδηγεί σε κλασματικό αριθμό θεωρητικών δίσκων.

Οι μέθοδοι της δεύτερης κατηγορίας προϋποθέτουν τον καθορισμό του αριθμού των θεωρητικών δίσκων και της θέσης εισόδου της τροφοδοσίας (n και m ή N και n ή N και m) και του λόγου αναρροής R. Από την επίλυση, προκύπτει ο βαθμός διαχωρισμού. Χρησιμοποιούν ακέραιες τιμές θεωρητικών δίσκων και παρακάμπτουν το πρόβλημα υλοποίησης των κλασματικών αριθμών δίσκων. Παρ' όλο που οι μέθοδοι της διαδοχικής προσέγγισης δεν υπολογίζουν τον αριθμό των θεωρητικών δίσκων και την θέση της τροφοδοσίας, αφού τα προϋποθέτουν δεδομένα, χρησιμοποιούνται συχνά στον σχεδιασμό των εγκαταστάσεων. Στις περιπτώσεις αυτές, οι υπολογισμοί επαναλαμβάνονται δοκιμάζοντας διάφορα σετ τιμών των παραμέτρων n, m και R έως ότου επιτευχθεί ο επιθυμητός διαχωρισμός.

Εξ' αιτίας της δυσκολίας επίτευξης σύγκλισης συγχρόνως με τον προσδιορισμό της βέλτιστης θέσης εισόδου της τροφοδοσίας οι μέθοδοι της πρώτης κατηγορίας (σχεδιασμού) έχασαν το ενδιαφέρον τους. Συγχρόνως, με την ανάπτυξη των δυνατοτήτων των ηλεκτρονικών υπολογιστών (και επομένως ο ολοένα αυξανόμενος όγκος υπολογισμών λόγω της συνεχούς βελτίωσης των μεθόδων της δεύτερης κατηγορίας δεν αποτελεί πρόβλημα – ακόμη και στην περίπτωση της χρήσης των μεθόδων ελέγχου λειτουργίας στα προβλήματα σχεδιασμού, άρα με επαναλαμβανόμενους υπολογισμούς), οι μέθοδοι της δεύτερης κατηγορίας και ιδιαίτερα όσες χρησιμοποιούν λογισμό πινάκων απέκτησαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Αυτό το ενδιαφέρον αποδεικνύεται από τις πολυάριθμες τροποποιήσεις, βελτιώσεις και επεκτάσεις της μεθόδου Thiele και Geddes με σκοπό την επιτάχυνση της σύγκλισης και της εξοικονόμησης χρόνου υπολογισμών [483], [473], [484], [474], [485], [475], [461], [486], [487]. Επίσης, από την ανάπτυξη νέων μεθόδων [479], [480] και την βελτίωση αυτών [488], [489], [490].

Ο Holland συστηματοποιώντας και συνδυάζοντας τα συμπεράσματα από την υπερεικοσαετή προσωπική του εμπειρία (στην ανάπτυξη και βελτίωση των μεθόδων υπολογισμού) με την συσσωρευμένη γνώση στο αντικείμενο (όπως ακριβώς αναπτύχθηκε προηγουμένως) παρουσίασε στο βιβλίο του “ Fundamentals of Multicomponent Distillation “ [461] τρεις γενικές μεθόδους για την επίλυση οποιουδήποτε προβλήματος “αποστακτικού τύπου“(*) :

- **θ-μέθοδος σύγκλισης** για την επίλυση προβλημάτων κλασικών αποστακτικών στηλών με την προϋπόθεση ότι η συμπεριφορά των συστατικών δεν διαφέρει πολύ από την ιδανική. Σε αυτές τις περιπτώσεις η θ μέθοδος είναι η γρηγορότερη μέθοδος σύγκλισης.
- **2N-Newton-Raphson μέθοδος** για την επίλυση στηλών απορρόφησης και γενικότερα στηλών που δεν έχουν οπωσδήποτε και συμπυκνωτήρα και αναβραστήρα, με προϋπόθεση η συμπεριφορά των συστατικών να μην διαφέρει πολύ από την ιδανική. Η μέθοδος παρουσιάζεται με παραλλαγές (επιμέρους αλγόριθμοι μαθηματικής ή αριθμητικής επίλυσης των εξισώσεων Newton-Raphson).
- **“Almost-Band” αλγόριθμος** για την επίλυση προβλημάτων με συστατικά των οποίων η συμπεριφορά διαφέρει αρκετά από την ιδανική.

III.2 ΠΑΡΟΥΣΑ ΣΥΝΔΡΟΜΗ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αναπτύχθηκε ένα νέο σύστημα μοντέλων και αλγορίθμων που επιτρέπουν την προσομοίωση με μεγάλη ακρίβεια των διεργασιών καθαρισμού αερίων που βασίζονται στη χρήση υδατικών διαλυμάτων αμινών.

Επίσης αναπτύχθηκε σύστημα νέων απλοποιημένων αλγορίθμων που επιτρέπουν την γρήγορη εκτίμηση-επίλυση των διεργασιών καθαρισμού αερίων για χρήση σε εφαρμογές πραγματικού χρόνου.

Μεταξύ άλλων, αναπτύχθηκε ένας νέος αλγόριθμος υπολογισμών ακριβείας, επίπεδο προς επίπεδο, των αποστακτικών στηλών με έμφαση στην στήλη αναγέννησης ("5N-θ-μέθοδος" σύγκλισης για την αντιμετώπιση των - αμφίδρομων χημικών αντιδράσεων).

Όπως αναφέρθηκε διεξοδικά στο κεφάλαιο 1, σε μια εγκατάσταση καθαρισμού αερίων με αμίνες (εικόνα 2) το εισερχόμενο αέριο έρχεται σε επαφή με το πτωχό διάλυμα της αμίνης στη στήλη απορρόφησης absorber) όπου τα περιεχόμενα όξινα συστατικά (H_2S , CO_2 , COS , κλπ) αντιδρούν με την αμίνη του διαλύματος σχηματίζοντας σύμπλοκα σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας (25 -40 °C) και υψηλής πίεσης. Το πλούσιο διάλυμα αναγεννάται στη στήλη διαχωρισμού (stripper) σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (110-120 °C) και μικρότερες πιέσεις όπου τα σύμπλοκα διασπώνται ελευθερώνοντας H_2S και CO_2 .

Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη στήλη αναγέννησης του διαλύματος της αμίνης, όπου οι συνθήκες λειτουργίας (όπως η ροή υγρής και αέριας φάσης, η περιεκτικότητα του διαλύματος, η θερμοκρασία και η απόδοση των δίσκων) αλλάζουν σημαντικά στο εσωτερικό της στήλης

Επίσης και η γεωμετρία της στήλης αναγέννησης παρουσιάζει σημαντικές ιδιαιτερότητες σε σχέση με την συνήθη γεωμετρία των αποστακτικών στηλών :

- 1) Η στήλη αναγέννησης έχει μόνον ζώνη εξάντλησης. Η τροφοδοσία του διαλύματος της πλούσιας αμίνης γίνεται στην κορυφή της στήλης αναγέννησης όπου εισέρχεται και η αναρροή.
- 2) Η στήλη αναγέννησης έχει και τμήμα έκπλυσης των αερίων (πριν εξέλθουν από την κορυφή της στήλης). Αυτό υλοποιείται στην πράξη εμπειρικά, με την προσθήκη 2 έως 6 πραγματικών δίσκων πάνω από το σημείο εισόδου της τροφοδοσίας και την μετατόπιση της αναρροής πάνω από τους δίσκους έκπλυσης. Αν και δεν απαιτούνται θεωρητικά (δεν προκύπτουν από τους υπολογισμούς αφού δεν προσφέρουν στην ισορροπία) η συμμετοχή τους στα ισοζύγια μάζας και ενέργειας προσφέρει στην ακριβή επίλυση της στήλης.

- 3) Ροή τροφοδοσίας νερού συμπλήρωσης (make up) στο δοχείο αναρροής της στήλης αναγέννησης.
- 4) Ολικός Αναβραστήρας (Reclaimer) παράλληλα με τον αναβραστήρα της στήλης αναγέννησης. Λειτουργεί ασυνεχώς και χρησιμεύει για την περιοδική αναγέννηση των σταθερών συμπλοκών της αμύνης (ΜΕΑ).

Όπως ήδη αναφέρθηκε, πολλές από τις βιομηχανικές εγκαταστάσεις καθαρισμού αερίων με αμίνες που λειτουργούν σήμερα, έχουν σχεδιαστεί εμπειρικά. Οι αυστηρές προδιαγραφές στην περιεκτικότητα σε όξινα συστατικά των αερίων που εγκαταλείπουν την κορυφή της στήλης απορρόφησης (λιγότερο από 1 ppm H₂S και 0-10 ppm CO₂ για ορισμένες χημικές διεργασίες) καθώς και οι μεταβαλλόμενες συνθήκες λειτουργίας κατά μήκος της στήλης αναγέννησης του υδατικού διαλύματος των αμινών, οδηγούν πολλές φορές στον υπερβολικό σχεδιασμό (με αδικαιολόγητα αυξημένο κόστος). Αντίθετα, ένας ανεπαρκής σχεδιασμός, εκτός από τις λειτουργικές δυσκολίες που επιφέρει, οδηγεί και σε σοβαρά προβλήματα διάβρωσης των τεχνολογικών εγκαταστάσεων και αύξηση της ενεργειακής κατανάλωσης της διεργασίας.

III. 2. 1_ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΣΤΗΛΗΣ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ

Το σύστημα των εξισώσεων με τις οποίες μπορεί να περιγραφεί σε σταθερές συνθήκες η διεργασία στη στήλη αναγέννησης για όλα τα (i=1 ,2,...,c) και για στήλη με N δίσκους θεωρητικής ισορροπίας είναι :

$$\begin{array}{l}
 \text{Σχέσεις} \\
 \text{Ισορροπίας} \\
 (c+2) N
 \end{array}
 \left\{ \begin{array}{l}
 y_{ji} = K_{ji} x_{ji} \quad \text{για } j = 1, 2, \dots, N \text{ και } i = 1, 2, \dots, c \quad (1) \\
 \sum_{(i=1,c)} y_{ji} = 1 \quad \text{“} \quad \text{“} \quad \text{“} \quad \text{“} \quad (2) \\
 \sum_{(i=1,c)} x_{ji} = 1 \quad \text{“} \quad \text{“} \quad \text{“} \quad \text{“} \quad (3)
 \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l}
 \text{ισοζύγια} \\
 \text{μάζας (cN)}
 \end{array}
 \left\{ \begin{array}{l}
 V_{j+1} y_{j+1,i} = L_j x_{ji} + D \quad \text{για } j = 1, 2, \dots, f-2 \text{ και } i=1,2,\dots,c \quad (4) \\
 V_f y_{fi} + V_F y_{Fi} = L_{f-1} x_{f-1,i} + D y_{li} \quad \text{“ } j = f-1 \quad \text{“} \quad \text{“} \quad (5) \\
 V_{j+1} y_{j+1,i} = L_j x_{ji} - B x_{Ni} \quad \text{“ } j = f, f+1, \dots, N-1 \quad \text{“} \quad \text{“} \quad (6) \\
 F x_{Fi} = D y_{li} + B x_{Ni} \quad \text{ολικό ισοζύγιο μάζας,} \quad \text{“} \quad (7)
 \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l}
 \text{ισοζύγια} \\
 \text{ενέργειας (N)}
 \end{array}
 \left\{ \begin{array}{l}
 V_{j+1} H_{j+1} = L_j h_j + D H_1 + Q_c \quad \text{για } j = 1, 2, \dots, f-2 \quad (8) \\
 V_f H_f + V_F H_F = L_{f-1} h_{f-1} + D H_1 + Q_c \quad \text{“ } j = f-1 \quad (9) \\
 V_{j+1} H_{j+1} = L_j h_j - B h_N + Q_B \quad \text{“ } j = f, f+1, \dots, N-1 \quad (10) \\
 F H_F = B h_N + D H_1 + Q_c - Q_B \quad \text{ολικό ισοζύγιο ενέργειας} \quad (11)
 \end{array} \right.$$

Άρα, ο συνολικός αριθμός των εξισώσεων με τις οποίες μπορεί να περιγραφεί η διεργασία αναγέννησης για N θεωρητικούς δίσκους ισορροπίας και c συστατικά είναι $(2c+3)N$. Η σχηματική παράσταση των ισοζυγίων μάζας και ενθαλπίας φαίνονται στην εικόνα 103. Στην εικόνα 104, φαίνεται η συμπεριφορά του γενικού μοντέλου της τροφοδοσίας.

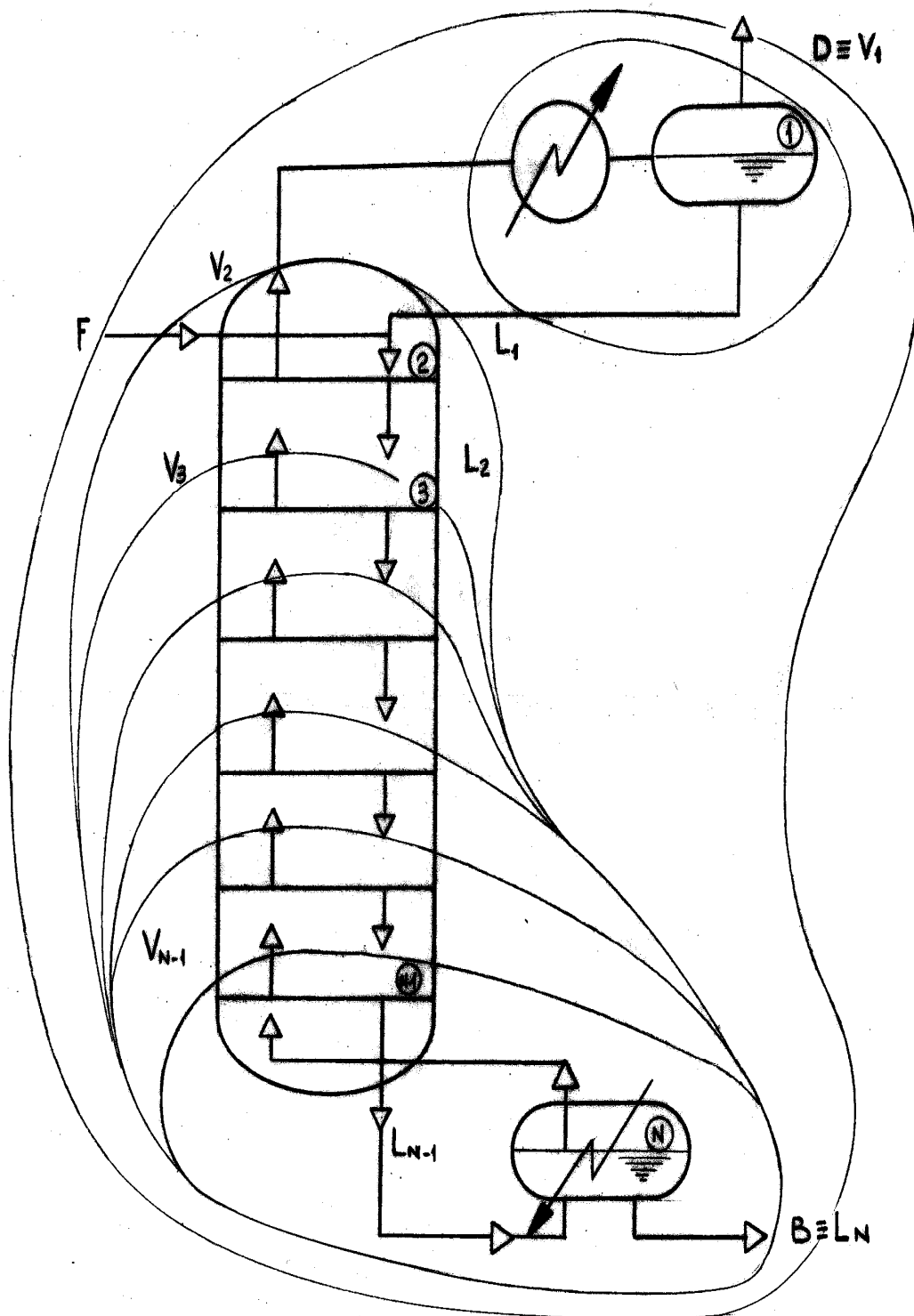
Η διεργασία στη στήλη αναγέννησης του διαλύματος, χαρακτηρίζεται από τις εξής μεταβλητές :

● ολικός αριθμός θεωρητικών επιπέδων	1
● θέση εισόδου της τροφοδοσίας	1
● είδος συμπυκνωτήρα	1
● ποσότητα τροφοδοσίας	1
● περιεκτικότητα τροφοδοσίας	c
● θερμική κατάσταση τροφοδοσίας	1
● γραμμομοριακά κλάσματα συστατικών σε αέρια και υγρή ροή	$2cN$
● ολική ανά επίπεδο ροή αέριας και υγρής φάσης	$2N$
● θερμοκρασίες ανά επίπεδο	N
● ποσότητα θερμότητας εναλλαγής σε αναβραστήρα και συμπυκνωτήρα	2
● πίεση στήλης	1

Στην προκειμένη περίπτωση ο αριθμός μεταβλητών της διεργασίας είναι $(2c+3)N+c+8$ ενώ ο αριθμός εξισώσεων $(2c+3)N$ και επομένως η διεργασία στη στήλη αναγέννησης έχει $(c+8)$ βαθμούς ελευθερίας.

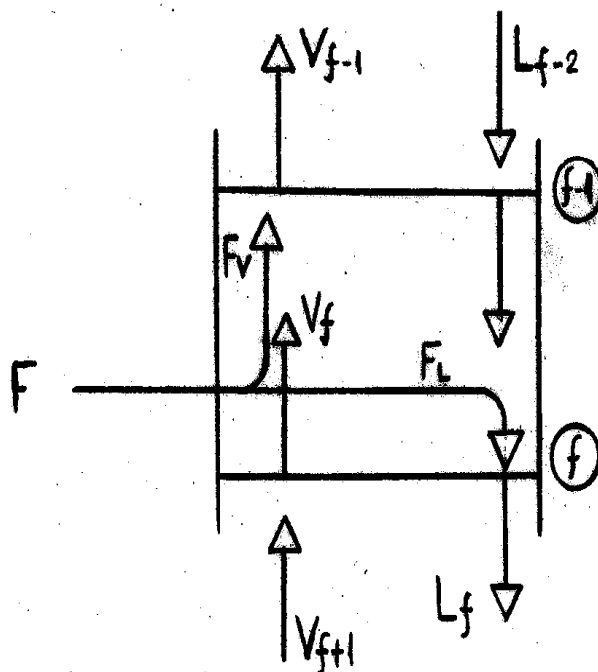
Για στήλη της οποίας η γεωμετρία έχει προσδιοριστεί (αριθμός θεωρητικών βαθμίδων, θέση εισόδου της τροφοδοσίας και είδος συμπυκνωτήρα), καθώς επίσης και η τροφοδοσία (ποσότητα, περιεκτικότητα και θερμική κατάσταση), δηλαδή $(c+5)$ μεταβλητές, απαιτείται ο προσδιορισμός τριών μεταβλητών λειτουργίας, ώστε η διεργασία να είναι συγκεκριμένη. Μία κατάλληλη τριάδα μεταβλητών είναι : Πίεση στήλης (ή σε κάποιο δεδομένο σημείο της στήλης), παροχή προϊόντος κορυφής D και ποσότητα αναρροής L_1 .

Για το ανωτέρω σετ των $(c+8)$ προσδιοριζόμενων μεταβλητών (δεδομένων) είναι επιθυμητή και προκύπτει από την επίλυση του συστήματος των $(2c+3)N$ εξισώσεων του μαθηματικού μοντέλου, η ποιότητα των προϊόντων κορυφής και βάσης, δηλαδή η δυνατότητα διαχωρισμού της στήλης. Βεβαίως, από την επίλυση του συστήματος προκύπτουν οι τιμές όλων των $(2c+3)N$ εξαρτημένων μεταβλητών της διεργασίας (κατανομές πίεσης, αερίων και υγρών ροών -μερικών και ολικών, θερμοκρασίας, πυκνότητας διαλύματος κλπ. καθώς επίσης θερμικών φορτίων συμπυκνωτήρα-αναβραστήρα κλπ).



Εικόνα 103.

Σχηματική παράσταση των ισοζυγίων μάζας και ενθαλπίας στη στήλη αναγέννησης του υδατικού διαλύματος ΜΕΑ



Εικόνα 104.

Σχηματική παράσταση της συμπεριφοράς του γενικού μοντέλου της τροφοδοσίας.

III. 2. 2_ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΣΤΗΛΗΣ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ

Η χρησιμοποιούμενη “ θ μέθοδος σύγκλισης” είναι μία από τις γρηγορότερες μεθόδους για την επίλυση αποστακτικών προβλημάτων. Η μέθοδος έχει επεκταθεί και η νέα “5N- θ μέθοδος” σύγκλισης έχει δημιουργηθεί [7], [11] για την αντιμετώπιση των αμφίδρομων χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά την απορρόφηση ή διαχωρισμό των H_2S και CO_2 από το υδατικό διάλυμα αιθανολαμίνης, χωρίς η επέκταση αυτή να επηρεάζει ουσιαστικά τον απαιτούμενο χρόνο υπολογισμού.

III.2.2.1 Η Νέα 5N-Θ μέθοδος σύγκλισης

Την επεκταμένη θ μέθοδο σύγκλισης αποτελούν οι εξής επιμέρους μέθοδοι (η σύνθεση των οποίων έχει αποδειχθεί ως η πλέον γρήγορη και αποτελεσματική ως προς τη σύγκλιση) :

- **Επέκταση της μεθόδου Thiele-Geddes για την εκλογή των ανεξαρτήτων μεταβλητών για την επίλυση με τη μέθοδο δοκιμής και σφάλματος του συστήματος των εξισώσεων της διεργασίας.**
- **Η μέθοδος της υβριδικής σταθεράς ισορροπίας για την προσομοίωση του φαινομένου της απορρόφησης με χημική αντίδραση που συμβαίνει στη διεργασία με φυσικό ανάλογο.**
- **Η μέθοδος της τριδιαγωνίου μήτρας για τον προσδιορισμό των εσωτερικών κατανομών των συστατικών.**
- **Η μέθοδος του εσωτερικού και εξωτερικού βρόγχου επίλυσης (inside – out algorithm) για τον ενδιάμεσο προσδιορισμό με τη μέθοδο δοκιμής και σφάλματος των τιμών των 3N επιπλέον μεταβλητών της μεθόδου (R_j , Q_j και C_j).**
- **Η θ μέθοδος ικανοποίησης του ολικού ισοζυγίου μάζας και εύρεσης των νέων περιεκτικότητων στη στήλη.**
- **Η Kb μέθοδος προσδιορισμού των θερμοκρασιών ή η μέθοδος εξάτμισης σε ισορροπία .**
- **Η μέθοδος σταθερών περιεκτικότητας για την επίλυση των ισοζυγίων ενθαλπίας, με σκοπό την εύρεση της κατανομής των ολικών ροών στη στήλη.**
- **Διάφοροι επιμέρους αλγόριθμοι και τεχνικές για την βελτίωση της σύγκλισης, προσανατολισμένοι κυρίως στην περίπτωση των στηλών αναγέννησης υδατικών διαλυμάτων αμινών (χημική αντίδραση, ιδιαίτερη γεωμετρία κλπ)**

Στην επίλυση συστήματος μη γραμμικών εξισώσεων με επαναληπτικές μεθόδους, η σύγκλιση ή η απόκλιση μίας πορείας επίλυσης (αλγόριθμου) εξαρτάται αφ' ενός από την εκλογή των αρχικών τιμών των ανεξαρτήτων μεταβλητών και αφ' ετέρου από τον ακριβή τρόπο σύνθεσης των εξισώσεων και τη σειρά με την οποία επιλύονται.

α) Επέκταση της Μεθόδου Thiele-Geddes

Εκλογή των κατανομών της θερμοκρασίας T_j και του λόγου των ολικών ροών υγρής και αέριας φάσης V_j/L_j σαν ανεξάρτητες μεταβλητές ($2N$) των οποίων οι τιμές αποτελούν αρχική υπόθεση για την επαναληπτική μέθοδο ανάλυσης της διεργασίας.

Επέκταση της μεθόδου Thiele-Geddes, σε συνδυασμό με την μέθοδο του εσωτερικού και εξωτερικού βρόγχου επίλυσης, με την εκλογή των $3N$ επιπλέον μεταβλητών του προβλήματος R_j , Q_j και C_j ως ανεξαρτήτων μεταβλητών.

β) Μέθοδος της Υβριδικής Σταθεράς Ισορροπίας

Σε ισορροπία η τάση διαφυγής του συστατικού i στην υγρή και αέρια φάση ταυτίζεται για δεδομένη θερμοκρασία και πίεση :

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad \text{για } i = 1, 2, \dots, c \quad (12)$$

για ιδανική συμπεριφορά του συστατικού (i) στην υγρή και στην αέρια φάση, η (12) μπορεί να γραφεί :

$$P_i^\circ x_i = P y_i \quad (13)$$

ενώ για μη ιδανική συμπεριφορά και στις δύο φάσεις :

$$P_i^\circ \gamma_i x_i = P y_i \phi_i \quad (14)$$

Σε φυσική ισορροπία η σταθερά ισορροπίας δίνεται από τον τύπο :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^\circ}{P} \left[\frac{\gamma_i}{\phi_i} \right] \quad (15)$$

όπου $[\gamma_i / \phi_i] \neq 1 / 1$ για μη ιδανική συμπεριφορά. Ακόμη :

$$P_i^\circ [\gamma_i] = P p_i / x_i \quad (16)$$

Στην περίπτωση της απορρόφησης των όξινων αερίων η χημική αντίδραση προκαλεί έντονη μη ιδανική συμπεριφορά στην υγρή φάση ($\gamma_i \neq 1$).

Χρησιμοποιώντας κατάλληλο μοντέλο πρόβλεψης της μερικής πίεσης (Pp) των όξινων αερίων, στην αέρια φάση, της μορφής:

$$Pp_i = f_{li} (R, Q, C, T) \quad (17)$$

όπως αυτό ακριβώς που προτείνεται στο κεφάλαιο III, η σταθερά ολικής ισορροπίας στην απορρόφηση των όξινων αερίων μπορεί να ορισθεί σαν :

$$K_i = f_{2i} (P_{pi}, P, x_i, \varphi_i) \quad (18)$$

Η χρήση του μοντέλου (17) εισάγει τον ορισμό των 3N νέων μεταβλητών οι οποίες μαζί με τις T_j και V_j / L_j της μεθόδου Thiele-Geddes αποτελούν τις 5N ανεξάρτητες μεταβλητές (της 5N- ∂ μεθόδου) των οποίων οι τιμές χρειάζεται να εκτιμηθούν αρχικά (υπόθεση) ώστε να μπορεί να εφαρμοστεί η επαναληπτική μέθοδος επίλυσης.

Στον αριθμό των εξισώσεων της διεργασίας προστίθενται κατ' αναλογία 3N νέες εξισώσεις της μορφής :

$$R_j = f_3 (x_{ji}), \quad Q_j = f_4 (x_{ji}), \quad C_j = f_5 (x_{ji}), \quad \text{για } i=1, 2, \dots, c \quad (18a)$$

και επομένως οι βαθμοί ελευθερίας της διεργασίας παραμένουν $(c+8)$.

γ) Μέθοδος της Τριδιαγωνίου Μήτρας :

Τα ισοζύγια μάζας ανά συστατικό των σχέσεων (4) , (5) ή (6) του μαθηματικού μοντέλου μετασχηματίζονται ισοδύναμα σε σχέσεις μεταξύ των γραμμομοριακών ροών ανά συστατικό επειδή :

$$V_j y_{ji} = v_{ji} \quad \text{και} \quad L_j x_{ji} = l_{ji} \quad (19)$$

Οι αντίστοιχες σχέσεις (4),(5) και (6) των ισοζυγίων μάζας ανά συστατικό και μάλιστα σχηματισμένες γύρω από κάθε επίπεδο j γίνονται :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ισοζύγια} \\ \text{μάζας} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} v_{2i} - l_{1i} - d_i = 0 \\ v_{j+1,i} - l_{j-1,i} - v_{ji} - l_{ji} = 0 \\ v_{fi} + l_{f+2,i} - v_{f+1,i} - l_{f+1,i} = - v_{Fi} \\ v_{f+1,i} + l_{f+1,i} - v_{fi} - l_{fi} = - l_{Fi} \\ v_{j+1,i} + l_{j-1,i} - v_{ji} - l_{ji} = 0 \\ l_{N-1,i} - v_{Ni} - b_i = 0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{για } j = 2, 3, \dots, f-2 \\ \text{για } j = f+1, f+2, \dots, N-1 \end{array} \quad \begin{array}{l} (20) \\ (21) \\ (22) \\ (23) \\ (24) \\ (25) \end{array}$$

Οι εξισώσεις (1) λόγω των (19) γίνονται :

$$\frac{v_{ji}}{V_j} = K_{ji} \frac{l_{ji}}{L_j} \quad (26)$$

$$\text{Και ονομάζοντας : } S_{ji} = \frac{K_{ji}V_j}{L_j} \quad (27)$$

Οι (20),(21),(22),(23),(24),(25) μπορούν να γραφούν όπως :

$$\text{Ισοζύγια μάζας} \left\{ \begin{array}{l} \circ \\ \circ \\ \circ \\ l_{j-1,i} - (1 + S_{ji}) l_{ji} + S_{j+1,i} l_{j+1,i} = 0 \\ \circ \\ \circ \\ \circ \end{array} \right. \quad (28)$$

Το σύστημα των εξισώσεων (28) μπορεί να γραφεί με την μορφή εξίσωσης μητρώων :

$$S_i l_i = - f_i \quad (29)$$

Όπου :

$$S_i = \left| \begin{array}{cccccccc} -(1+S_{1i}) & S_{2i} & 0 & 0 & \circ & \circ & \circ & 0 \\ 1 & -(1+S_{2i}) & S_{3i} & 0 & & & & \circ \\ 0 & 1 & -(1+S_{3i}) & S_{4i} & & & & \circ \\ \circ & & & & & & & \circ \\ \circ & & & & & & & \circ \\ \circ & & & & & & & \circ \\ 0 & 0 & 0 & \circ & \circ & \circ & 0 & 1 & -(1+S_{Ni}) \end{array} \right| \quad (30)$$

$$l_i = \left| l_{1i}, l_{2i}, \circ \circ \circ, l_{N-1,i}, b_i \right|^T \quad (31)$$

$$f_i = \left| 0, 0, \circ \circ \circ, v_{fi}, l_{fi}, 0, \circ \circ \circ, 0 \right|^T \quad (32)$$

Επειδή ο πίνακας S_i της εξίσωσης (29) είναι τριδιαγωνίου μορφής μπορεί να επιλυθεί ως προς τις τιμές των γραμμομοριακών ροών υγρής φάσης l_{ji} ανά συστατικό i με χρήση της μεθόδου Thomas.

δ) Μέθοδος Εσωτερικού-Εξωτερικού Βρόγχου Επίλυσης

Προκειμένου να διασφαλίζεται η σύγκλιση και να επιτυγχάνεται η διαδικασία επίλυσης της στήλης αναγέννησης, εφαρμόζεται μέθοδος εσωτερικού βρόγχου επίλυσης με την μέθοδο δοκιμής και σφάλματος για τις 3N επιπλέον ανεξάρτητες μεταβλητές της μεθόδου 5N- θ . Για κάθε βήμα του εξωτερικού βρόγχου επίλυσης δίνονται αρχικές τιμές στις μεταβλητές R_j , Q_j ή C_j και υπολογίζονται οι νέες τιμές τους με επαναληπτική μέθοδο έως ότου οι υπολογιζόμενες τιμές δεν διαφέρουν από τις αρχικές.

ε) ∂ - Μέθοδος Σύγκλισης

Οι διορθωμένες τιμές (με την θ μέθοδο) των ροών ανά συστατικό των προϊόντων χρησιμοποιούνται σαν συντελεστές βαρύτητας στη διόρθωση των υπολογισμένων γραμμομοριακών κλασμάτων των συστατικών ανά επίπεδο. Οι τιμές αυτές υπολογίζονται ώστε να ικανοποιούν συγχρόνως τα ολικά ισοζύγια ανά συστατικό και την δεδομένη παροχή του προϊόντος της κορυφής (D) :

$$F_{X_{Fi}} = (d_i)_{Co} + (b_i)_{Co} \quad (33)$$

$$\sum_{i=1}^c (d_i)_{Co} = D \quad (34)$$

$$\text{και} \quad \left(\frac{b_i}{d_i} \right)_{Co} = \partial \left(\frac{b_i}{d_i} \right)_{Ca} \quad (35)$$

ενώ από (33) και (35) έχουμε :

$$(d_i)_{Co} = \frac{F_{X_{Fi}}}{1 + \partial (b_i/d_i)_{Ca}} \quad (36)$$

Η επιθυμητή τιμή του ∂ ($\partial > 0$) είναι αυτή που κάνει τη $g(\partial) = 0$ όπου :

$$g(\partial) = \sum_{i=1}^c (d_i)_{Co} - D \quad (37)$$

Τα γραμμομοριακά κλάσματα διορθώνονται με τις σχέσεις :

$$x_{ji} = \frac{(l_{ji}/d_i)_{ca}(d_i)_{co}}{c \sum_{i=1} (l_{ji}/d_i)_{ca}(d_i)_{co}} \quad (38)$$

$$y_{ji} = \frac{(v_{ji}/d_i)_{ca}(d_i)_{co}}{c \sum_{i=1} (v_{ji}/d_i)_{ca}(d_i)_{co}} \quad (39)$$

στ) K_b μέθοδος :

Για κάθε επίπεδο j η σταθερά K_{ji} του συστατικού αναφοράς υπολογίζεται από τη σχέση :

$$K_{jb} \left|_{T_{j,n+1}} = \frac{1}{c \sum_{i=1} \frac{K_{ji}}{K_{jb}} \left|_{T_{jn}} \cdot x_{ji}} \quad (40)$$

Στη συνέχεια η θερμοκρασία $T_{j,n+1}$ (δηλαδή στη δοκιμή $n+1$) προκύπτει από σχέση της μορφής :

$$T_{j,n+1} = f \left(K_{jb} \left|_{T_{j,n+1}}, R, Q, C, P, x_b \right. \right) \quad (41)$$

ζ) Μέθοδος των σταθερών περιεκτικότητων :

$$\Omega \text{ς γνωστό} : V_j H_j = V_j \sum_{i=1}^c \hat{H}_{ji} y_{ji} = \sum_{i=1}^c \hat{H}_{ji} v_{ji} \quad (42)$$

$$L_j h_j = L_j \sum_{i=1}^c \hat{h}_{ji} x_{ji} = \sum_{i=1}^c \hat{h}_{ji} l_{ji} \quad (43)$$

Από τις (42) και (43) οι σχέσεις ισοζυγίων ενθαλπίας όπως η (8) γίνονται :

$$\sum_{i=1}^c [\hat{H}_{j+1,i} v_{j+1,i} - \hat{h}_{ji} l_{ji} - \hat{H}_{1i} d_{1i}] - Q_c = 0 \quad (44)$$

και από την (20) :

$$\sum_{i=1}^c [(\hat{H}_{j+1,i} - \hat{h}_{ji}) l_{ji} + (\hat{H}_{j+1,i} - \hat{H}_{1i}) d_{1i}] - Q_c = 0 \quad (45)$$

και

$$L_j \sum_{i=1}^c (\hat{H}_{j+1,i} - \hat{h}_{ji}) x_{ji} + D \sum_{i=1}^c (\hat{H}_{j+1,i} - \hat{H}_{1i}) x_{di} - Q_c = 0 \quad (46)$$

οπότε :

$$L_j = \frac{Q_c - D \sum_{j=1}^c (\hat{H}_{j+1,i} - \hat{H}_{1i}) x_{di}}{\sum_{j=1}^c (\hat{H}_{j+1,i} - \hat{h}_{ji}) x_{ji}} \quad (47)$$

για $j = 2, 3, \dots, N-1$

και $V_{j+1} = L_j + D \quad (48)$

η) Επιμέρους Ρυθμίσεις και Τεχνικές

● Θερμική κατάσταση τροφοδοσίας

Για τις πέντε δυνατές (θεωρητικά) περιπτώσεις θερμικής κατάστασης της τροφοδοσίας:

α)	υγρό υπόψυκτο	T_F
β)	υγρό στο σημείο βρασμού	-
γ_1)	μίγμα υγρού-αερίου δεδομένης θερμοκρασίας	T_F
γ_2)	μίγμα υγρού-αερίου δεδομένης αναλογίας	VAP
δ)	αέριο στο σημείο υγροποίησης	-
ε)	αέριο υπέρθερμο	T_F

αρκεί να προσδιοριστεί, εκτός της ποσότητας και της σύστασης, το είδος της τροφοδοσίας (περιπτώσεις α, β κλπ), η θερμοκρασία T_F για τις περιπτώσεις α, γ_1 και ε, το ποσοστό VAP των ατμών επί της ολικής ποσότητας της τροφοδοσίας για την περίπτωση γ_2 ενώ για τις περιπτώσεις β και δ εννοείται VAP = 0 και 1 αντίστοιχα. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις υπολογίζεται η ενθαλπία της τροφοδοσίας αφού υπολογιστεί η θερμοκρασία για τις περιπτώσεις, β, γ_2 και δ.

Εάν η ενθαλπία αποτελεί δεδομένο (για κάθε περίπτωση της τροφοδοσίας) δεν απαιτείται υπολογισμός της θερμοκρασίας.

● Προσδιορισμός θέσης εισόδου της τροφοδοσίας

Ανάλογα με το επίπεδο εισόδου της τροφοδοσίας η στήλη παρουσιάζει :

- μόνο ζώνη εξάντλησης
- ζώνη εξάντλησης και ζώνη εμπλουτισμού

● Εκλογή των (c+8) μεταβλητών περιγραφής της διεργασίας

Οποιαδήποτε από τις $(2c+3)N+c+8$ μεταβλητές (ή τις $(2c+5)N+c+8$ της επεκταμένης $5N-2$ μεθόδου) μπορεί να περιληφθεί στις (c+8) μεταβλητές των οποίων οι τιμές πρέπει να προσδιορίζονται, ώστε η διεργασία να είναι συγκεκριμένη (βαθμοί ελευθερίας). Οπωσδήποτε προτιμούνται αυτοί οι συνδυασμοί μεταβλητών που οδηγούν σε γρήγορη και σίγουρη σύγκλιση.

Σε όλους τους συνδυασμούς των (c+8) μεταβλητών οι (c +6) αποτελούνται από τις:

- αριθμός θεωρητικών βαθμίδων 1
- θέση τροφοδοσίας 1
- είδος:συμπυκνωτήρα 1
- ποσότητα τροφοδοσίας 1
- περιεκτικότητα c
- θερμική κατάσταση 1
- πίεση στήλης 1

Οι υπόλοιπες δύο μεταβλητές μπορεί να είναι ένα από τα ζευγάρια :

D, T_s ($D = \sum_{(i=1,k)} d_i$, όπου $k = 1$ ή 2 ή...ή c)	(5 περιπτώσεις)
D, L_1 ($D = \sum_{(i=1,k)} d_i$, όπου $k = 1$ ή 2 ή...ή c)	(5 περιπτώσεις)
L_1, T_s	(1 περίπτωση)
R_R, T_s (όπου $R_R = L_1/D$ ή $R_R = L_1/(d_3+d_4)$)	(2 περιπτώσεις)
Q_c, Q_R	(1 περίπτωση)

δηλαδή μπορεί κανείς να διαλέξει ανάμεσα από 14 δυνατότητες, ανάλογα με τα δεδομένα που διαθέτει, χωρίς να απαιτούνται προκαταρκτικοί υπολογισμοί για τον μετασχηματισμό των δεδομένων.

● Ειδικές περιπτώσεις γεωμετρίας (επιπλέον)

- τροφοδοσία νερού στο δοχείο αναρροής (ναι-όχι)
- ολικός αναβραστήρας (reclamer) (ναι-όχι)

(+2, +1 μεταβλητές) :

- ποσότητα H₂O στο δοχείο αναρροής 1
- θερμοκρασία H₂O 1
- φορτίο ολικού αναβραστήρα 1

Εισάγονται επιπλέον μεταβλητές και αντίστοιχος αριθμός εξισώσεων στο μαθηματικό μοντέλο της διεργασίας.

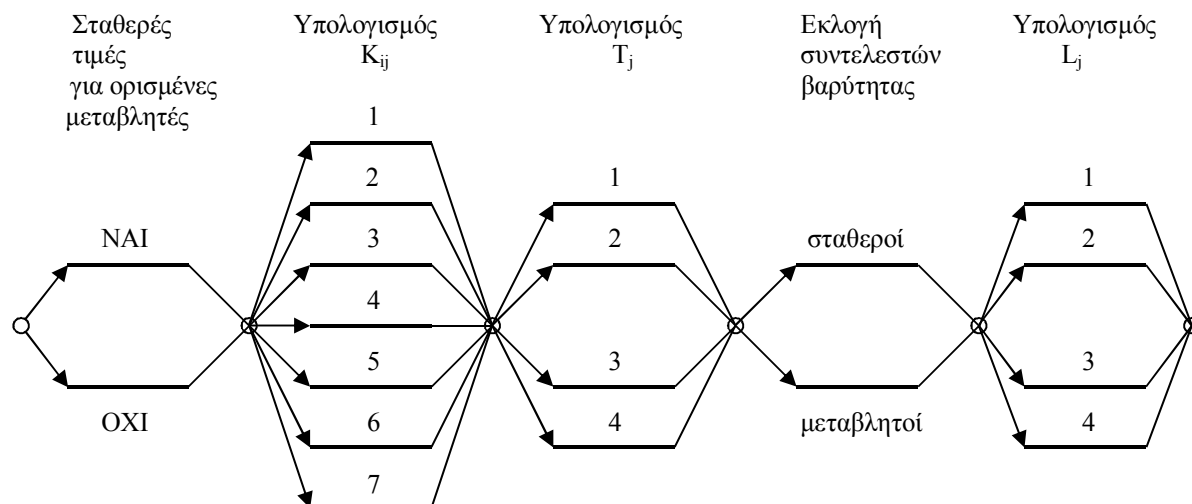
● Σύνθεση αλγόριθμου σύγκλισης

Έχουν δοκιμαστεί παράλληλες και εναλλακτικές μέθοδοι στη σύνθεση του αλγόριθμου σύγκλισης. Μάλιστα έχουν δοκιμαστεί διαφορετικές κατατάξεις και αλλαγές στην αλληλουχία αυτών των μεθόδων (εικόνα 105) ενισχυμένες με τη διαφορετική εκλογή των αρχικών τιμών των μεταβλητών, των συντελεστών βαρύτητας με τους οποίους παίρνουν μέρος οι τιμές της ίδιας μεταβλητής (που αναφέρονται στην υποτιθέμενη τιμή για τη (n) δοκιμή και στην υπολογισμένη τιμή από την (n) δοκιμή) στον υπολογισμό της τιμής της μεταβλητής που θα αποτελέσει υπόθεση για την (n+1) δοκιμή, κλπ.

Οι εναλλακτικές μέθοδοι των οποίων ο αριθμός φαίνεται παραστατικά στην εικόνα 105 , αναφέρονται στις εξής υπολογιστικές ενότητες :

- Διατήρηση ανά αριθμό βημάτων σταθερών τιμών για ορισμένες μεταβλητές
- Προσδιορισμός αλληλουχίας στις πράξεις για τον υπολογισμό των σταθερών ισορροπίας K_{ij}
- Εκλογή μεθόδου για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας T_j
- Εκλογή κατάλληλης σχέσης στον υπολογισμό των L_j
- Επιλογή σταθερών και μεταβλητών συντελεστών βαρύτητας στον υπολογισμό των $(L_j, T_j)_{(n+1)}$

Εκλογή αλγόριθμου σύγκλισης



(448 δυνατοί συνδυασμοί)

Εικόνα 105.

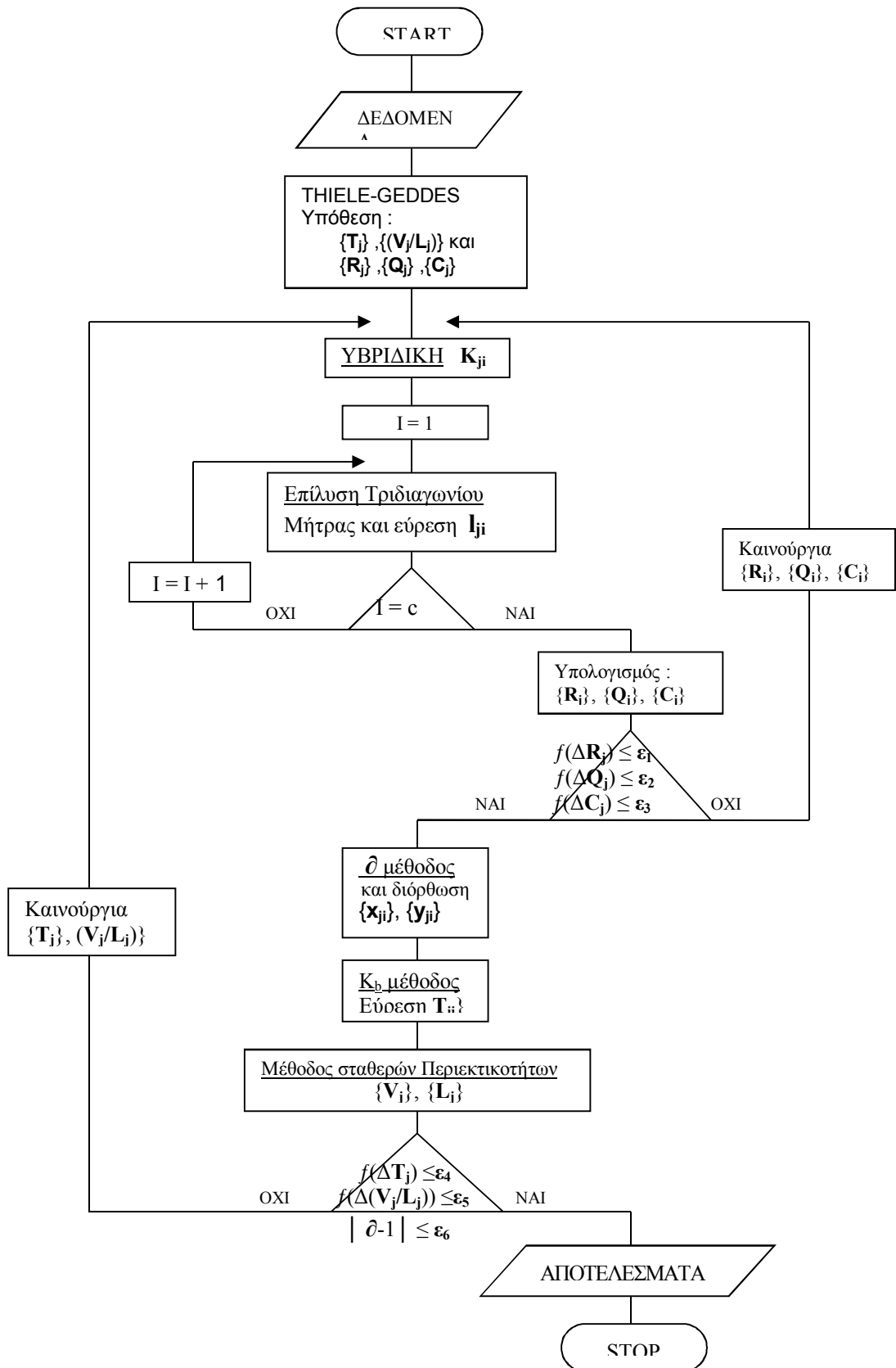
Σχηματική παράσταση εκλογής αλγόριθμου σύγκλισης από τους 448 δυνατούς συνδυασμούς.

III.2.2.2 Διαδικασία Υπολογισμού

Σύμφωνα με την νέα 5N- ∂ - μέθοδο σύγκλισης, η διαδικασία προσομοίωσης της στήλης αναγέννησης, σε όρους χρήσης κατάλληλου προγράμματος Η.Υ. είναι :

1. Εισάγονται τα δεδομένα N, N_F, N_c, L₁, D, κλπ.
2. Δίνονται αρχικές τιμές στις μεταβλητές { T_j } και { V_j / L_j }
3. Δίνονται αρχικές τιμές στις μεταβλητές { R_j }, { Q_j } και { C_j }.
4. Με βάση τις τελευταίες τιμές των μεταβλητών { T_{jn} }, { V_{jn} / L_{jn} }, { R_{jn} }, { Q_{jn} } και { C_{jn} } υπολογίζονται οι μερικές ροές I_{ji} ανά συστατικό.
5. Υπολογίζονται οι νέες τιμές των { R_j }, { Q_j } και { C_j }.
6. Εάν τα κριτήρια $f(\Delta R_j) \leq \varepsilon_1$, $f(\Delta Q_j) \leq \varepsilon_2$ και $f(\Delta C_j) \leq \varepsilon_3$ ικανοποιούνται, η διαδικασία υπολογισμού συνεχίζεται με το σημείο 7. Αλλιώς ο υπολογισμός επαναλαμβάνεται από το σημείο 4.
7. Υπολογίζεται το ∂ που κάνει το $g(\partial) = 0$.
8. Υπολογίζεται καινούργια κατανομή περιεκτικότητας ανά συστατικό με χρήση του ∂ .
9. Υπολογίζεται καινούργια κατανομή θερμοκρασιών { T_j }.
10. Υπολογίζεται καινούργια κατανομή ροών { V_j } και { L_j } και σχηματίζεται ο λόγος { V_j / L_j }.
11. Εάν τα κριτήρια $f(\Delta T_j) \leq \varepsilon_4$ και $f(\Delta(V_j / L_j)) \leq \varepsilon_5$ και $f(\partial) \leq \varepsilon_6$ ικανοποιούνται, η διαδικασία υπολογισμού τελειώνει. Αλλιώς ο υπολογισμός επαναλαμβάνεται από το σημείο 4.
12. Τυπώνονται τα αποτελέσματα, π.χ. d_i, b_i, T_j, L_j, Q_c, Q_R, κλπ.

Το λογικό διάγραμμα για χρήση Η.Υ. για την προσομοίωση της στήλης αναγέννησης με χρήση της νέας 5N- ∂ - μεθόδου φαίνεται στην εικόνα 106.

**Εικόνα 106.**

Λογικό διάγραμμα προσομοίωσης της στήλης αναγέννησης με χρήση της νέας 5N- δ - μεθόδου

III. 2. 3_ ΤΟ ΠΑΚΕΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ DESORB

Με βάση το μοντέλο και τους αλγόριθμους προσομοίωσης της στήλης αναγέννησης (των παραγράφων III.2.1 και III.2.2) αναπτύχθηκε το πακέτο προγραμμάτων DESORB. Το πακέτο DESORB παρέχει την δυνατότητα στον χρήστη να προσομοιώσει την λειτουργία σε σταθερές συνθήκες των στηλών αναγέννησης του υδατικού διαλύματος MEA των εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων από H_2S και CO_2 .

Η χρησιμοποιούμενη "θ μέθοδος σύγκλισης" (η νέα 5N-θ- μέθοδος που αναπτύχθηκε για την αντιμετώπιση των αμφίδρομων χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά την απορρόφηση ή διαχωρισμό των H_2S και CO_2 από το υδατικό διάλυμα αιθανολαμίνης) είναι μία από τις γρηγορότερες μεθόδους για την επίλυση αποστακτικών προβλημάτων.

Στη γενική του μορφή το πακέτο DESORB είναι γραμμένο σε γλώσσα FORTRAN IV απλής και διπλής ακριβείας. Δεν απαιτεί τη χρήση μαθηματικής βιβλιοθήκης έχοντας ενσωματωμένες τις απαραίτητες μαθηματικές ρουτίνες. Επίσης, περιέχει την βιβλιοθήκη προγραμμάτων PRESS-2002 που παρέχουν τη δυνατότητα υπολογισμού της μερικής πίεσης του H_2S ή/και CO_2 στο σύστημα H_2S ή/και CO_2 - υδατικό διάλυμα MEA (παράγραφος III.1.5).

Το DESORB παρέχει στο χρήστη τη δυνατότητα να εκλέξει ο ίδιος τον επιθυμητό αλγόριθμο σύγκλισης (μεταξύ εναλλακτικών μεθόδων), τον κατάλληλο συνδυασμό δεδομένων (σύμφωνα με τους βαθμούς ελευθερίας της διεργασίας), τη μορφολογία της διεργασίας (με την αυτόματη προσαρμογή του μοντέλου σε οποιαδήποτε περίπτωση διεργασίας - απλοποιημένης και μη). Ειδικότερα, παρέχει τη δυνατότητα εκλογής επιμέρους ρυθμίσεων και τεχνικών όπως προσδιορισμό της θερμικής κατάστασης της τροφοδοσίας, προσδιορισμό της θέσης εισόδου της τροφοδοσίας, εκλογή των 2 από τις c+8 μεταβλητές σχεδιασμού (βαθμοί ελευθερίας), μεταξύ των συνολικά 16 διαφορετικών προβλεπόμενων συνδυασμών (παράγραφος III.2.2.1.η) ειδικές περιπτώσεις γεωμετρίας (τροφοδοσία νερού στο δοχείο αναρροής, ολικός αναβραστήρας – reclaimer κλπ) και σύνθεση του αλγόριθμου σύγκλισης μεταξύ των 448 δυνατών συνδυασμών (παράγραφος III.2.2.1.η). Επίσης, το πακέτο DESORB παρέχει διαγνωστικά μηνύματα λαθών σε περιπτώσεις όπως : οι υπολογιζόμενες από το πρόγραμμα αρχικές τιμές κατανομών παίρνουν αρνητικές τιμές, η είσοδος της τροφοδοσίας προσδιορίζεται σε λάθος θεωρητικό επίπεδο, οι ρουτίνες SECANT και RTRAUB (επίλυσης εξισώσεων) οδηγούν σε αριθμητική αοριστία κλπ, ή υπερβαίνουν τον προσδιορισμένο αριθμό βημάτων.

Ο βασικός αλγόριθμος επίλυσης ανήκει στην κατηγορία των μεθόδων ελέγχου λειτουργίας υπαρχουσών εγκαταστάσεων των οποίων ζητείται ο προσδιορισμός της απόδοσης (βαθμός διαχωρισμού) που μπορεί να επιτευχθεί για δεδομένη γεωμετρία (συνολικός αριθμός θεωρητικών δίσκων, θέση εισόδου τροφοδοσίας) και δεδομένες (ή ζητούμενες) συνθήκες λειτουργίας (πίεση λειτουργίας, λόγος αναρροής κλπ.).

Για δεδομένη τροφοδοσία (παροχή, σύσταση, θερμοκρασία και πίεση), γεωμετρία (αριθμός θεωρητικών δίσκων, θέση εισόδου τροφοδοσίας, τύπος συμπυκνωτήρα και αναβραστήρα) και πίεση λειτουργίας, το πρόγραμμα προσδιορίζει τον βαθμό ανα-

γέννησης του διαλύματος, τις ποσότητες και την σύσταση των προϊόντων κορυφής (όξινα αέρια) και πυθμένα (πτωχού διαλύματος που εγκαταλείπει την στήλη αναγέννησης από τον αναβραστήρα). Επίσης, το πρόγραμμα παρέχει την κατανομή των διαφόρων λειτουργικών, φυσικών και θερμοδυναμικών παραμέτρων και ιδιοτήτων σε όλη την στήλη (π.χ. θερμοκρασίες, πιέσεις, συγκεντρώσεις, σταθερές ισορροπίας κλπ ανά δίσκο).

III. 2. 4_ ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΝΕΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Ο έλεγχος της ακρίβειας της νέας μεθόδου προσομοίωσης (αναλυτικό μοντέλο και νέος αλγόριθμος προσομοίωσης) της διεργασίας αναγέννησης του υδατικού διαλύματος ΜΕΑ και παράλληλα του πακέτου προγραμμάτων DESORB, έγινε συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της μεθόδου με όλα τα διαθέσιμα παραδείγματα της βιβλιογραφίας και της βιομηχανίας. Τα διαθέσιμα παραδείγματα διακρίνονται σε 3 γενικές κατηγορίες :

- Λυμένα παραδείγματα της βιβλιογραφίας.
- Περιπτώσεις προσομοίωσης με χρήση των γνωστών προσομοιωτών της αγοράς όπως τα γενικά πακέτα DESING-II [602], PRO-II [601], HYSIM [603], ASPEN PLUS [604], BELSIM [605] ή τα εξειδικευμένα πακέτα όπως το T-SWEET [].
- Στοιχεία από πακέτα βασικού σχεδιασμού ή από μετρήσεις σε εγκαταστάσεις εν λειτουργία (test run).

Στον πίνακα 15 φαίνεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων του πακέτου DESORB με τα αποτελέσματα προσομοιωτών του εμπορίου (DESING-II και P 1086). Επίσης, στον πίνακα 16 φαίνεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων του πακέτου DESORB με τα στοιχεία σχεδιασμού βιομηχανικής μονάδας [14] καθαρισμού αερίων υδρογονανθράκων από H_2S και CO_2 , κατασκευής δεκαετίας του 80.

Όπως φαίνεται στους πίνακες 15 και 16 τα αποτελέσματα του πακέτου DESORB, είναι συγκρίσιμα με αυτά του νεώτερου προσομοιωτή του εμπορίου (DESING-II) ενώ και τα δύο διαφέρουν εξίσου σε ορισμένες περιπτώσεις από τα αποτελέσματα του παλαιότερου προσομοιωτή (P-1086) και από τα στοιχεία σχεδιασμού της βιομηχανικής μονάδας (στον σχεδιασμό της οποίας χρησιμοποιήθηκε ο προσομοιωτής P1086). Αυτό εξηγείται αν ληφθεί υπ' όψη ότι κατά την περίοδο κατασκευής της μονάδας δεν ήταν ακόμα ευρέως διαθέσιμα στην αγορά τα σημερινά πακέτα προσομοίωσης (ήταν ακόμα υπό ανάπτυξη στα πανεπιστημιακά και ερευνητικά εργαστήρια) και οι μελετητικές εταιρείες χρησιμοποιούσαν κυρίως προσεγγιστικές και εμπειρικές μεθόδους προσομοίωσης (σε δικούς τους προσομοιωτές αναπτυγμένους "in house" πχ. P-1086).

Πίνακας 15. Σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων του DESORB και δύο προσομοιωτών με βιομηχανικές εφαρμογές

Αριθμός Θεωρητικών Βαθμίδων *	:	12		
Διάλυμα Αμίνης (% wt MEA)	:	20		
Πίεση Λειτουργίας (bar_a)				
Δοχείο Αναρροής *	:	2.04		
Κορυφή Στήλης *	:	2.19		
Αναβραστήρας *	:	2.37		
Τροφοδοσία Πλούσιου Διαλύματος (kmoles/h)				
H ₂ O *	:	12732.7		
MEA *	:	938.7		
H ₂ S *	:	271.5		
CO *	:	43.7		
			DESORB Design-II	P1086
Προϊόν Κορυφής (kmoles/h)				
CO ₂	:	24.3	23.6	17.5
H ₂ S	:	240	242	236.9
H ₂ O	:	16.8	18.2	16.4
MEA	:	0.0002	0.0003	0
Αναρροή (kmoles/h)				
CO ₂	:	0.07	0.1	0.008
H ₂ S	:	2.3	2.8	0.001
H ₂ O *	:	1183.4	1185.3	1183.2
MEA	:	0.5	0.47	0
Προϊόν Βάσης (kmoles/h)				
CO ₂	:	19.4	20.1	26.3
H ₂ S	:	31.5	29.5	34.5
H ₂ O	:	12715.9	12714.5	12716.3
MEA	:	938.7	938.7	938.7
Θερμοκρασία (oC)				
Δοχείο Αναρροής *	:	50	50	50
Κορυφή Στήλης	:	117	117	117
Αναβραστήρας	:	128	129	125.4
Βαθμός Αναγέννησης (%)	:	83.8	84.3	80.7
Φόρτωση Αμίνης Πτωχού Διαλύματος				
(kmoles H ₂ S/kmole MEA)	:	0.034	0.031	0.037
(kmoles CO ₂ /kmole MEA)	:	0.021	0.021	0.028
Θερμικά Φορτία (kcal/h)				
Συμπυκνωτήρα (x 10 ^o)	:	13.2	12.9	12.9
Αναβραστήρα (x 10 ^o)	:	28.8	27.7	26

* Δεδομένα προσομοίωσης

Πίνακας 16. Σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων του DESORB (δύο περιπτώσεις προσομοίωσης) και των στοιχείων σχεδιασμού Βιομηχανικής Εγκατάστασης (Πύργος Αναγέννησης N-3502 [14])

Αριθμός Θεωρητικών Βαθμίδων *	:	12		
Διάλυμα Αμίνης (% wt MEA)	:	20		
Πίεση Λειτουργίας (bar_a)				
Δοχείο Αναρροής *	:	1.8		
Κορυφή Στήλης *	:	2.19		
Αναβραστήρας *	:	2.39		
Τροφοδοσία Πλούσιου Διαλύματος (kmoles/h)				
H ₂ O *	:	12124.5		
MEA *	:	891.8		
H ₂ S *	:	269.2		
CO ₂ *	:	33.4		
			DESORB	DESORB
				N-3502
Προϊόν Κορυφής (kmoles/h)				
CO ₂	:	16.2	18.8	15.6
H ₂ S	:	224.2	236.3	224.6
H ₂ O	:	17.5	18.6	15.6
MEA	:	0.0002	0.0002	0
Αναρροή (kmoles/h)				
CO ₂	:	0.02	0.05	0.008
H ₂ S	:	0.9	2.1	0.001
H ₂ O	:	502.4	1183.6 *	1183.2
MEA	:	0.2	0.5	0
Προϊόν Βάσης (kmoles/h)				
CO ₂	:	12.2	14.6	17.8
H ₂ S	:	45	32.9	44.6
H ₂ O	:	12107	12105.9	12108.9
MEA	:	891.8	891.8	891.8
Θερμοκρασία (°C)				
Δοχείο Αναρροής *	:	50	50	50
Κορυφή Στήλης	:	111	117	117
Αναβραστήρας	:	128	128	125.4
Βαθμός Αναγέννησης (%)	:	79.4 *	84.3	79.4
Φόρτωση Αμίνης Πτωχού Διαλύματος (kmoles H ₂ S/kmole MEA)	:	0.05	0.037	0.05
(kmoles CO ₂ /kmole MEA)	:	0.014	0.016	0.020
Θερμικά Φορτία (kcal/h)				
Συμπυκνωτήρα (x 10 ⁶)	:	5.7	13.2	12.9
Αναβραστήρα (x 10 ⁶)	:	20.4	28.2	26

* Δεδομένα προσομοίωσης

Περαιτέρω σύγκριση των αποτελεσμάτων του πακέτου DESORB, με τα αποτελέσματα του DESING-II γίνεται στην παράγραφο III.2.6 όπου εξηγούνται οι παρατηρούμενες διαφορές.

Άλλες περιπτώσεις σύγκρισης των αποτελεσμάτων των πακέτων DESORB με παραδείγματα της βιβλιογραφίας έχουν δημοσιευτεί κατά καιρούς [7] [11] [12] και αποδεικνύουν την αποτελεσματικότητα του πακέτου DESORB στην προσομοίωση της διεργασίας αναγέννησης του υδατικού διαλύματος ΜΕΑ στον καθαρισμό αερίων υδρογονανθράκων από H₂S ή /και CO₂.

III. 2. 5_ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΣΥΓΚΛΙΣΗΣ

Σύμφωνα με την διαδικασία υπολογισμού της παραγράφου III.2.2.2 χρησιμοποιούνται συγχρόνως τρία κριτήρια ελέγχου της σύγκλισης του εξωτερικού βρόγχου της διαδικασίας επίλυσης :

$$\sum_{j=1}^N [L_{j(n)} - L_{j(n-1)}]^2 \leq \varepsilon_4 \quad (49)$$

$$\sum_{j=1}^N [T_{j(n)} - T_{j(n-1)}]^2 \leq \varepsilon_5 \quad (50)$$

$$| \partial - 1 | \leq \varepsilon_6 \quad (51)$$

Στον πίνακα 17 και στα διαγράμματα των εικόνων 107 έως και 118 φαίνεται παραστατικά η πορεία της σύγκλισης κατά την επίλυση της στήλης αναγέννησης του παραδείγματος του πίνακα 15 σε διαφορετικές επιλογές σύνθεσης του αλγόριθμου προσομοίωσης (παράγραφος III.2.2).

Όπως διαπιστώνεται από τα στοιχεία αυτά (καθώς επίσης και από όλες τις περιπτώσεις επίλυσης της στήλης αναγέννησης με το πρόγραμμα DESORB και που δεν είναι εφικτό να περιληφθούν στην παρούσα εργασία) το κριτήριο της σχέσης (50)

Πίνακας 17. Πορεία Σύγκλισης της προσομοίωσης της στήλης αναγέννησης με 6 θεωρητικούς δίσκους ισοροπίας (του παραδείγματος του Πίνακα 18 με $N = 6$ και $KD = 3$).

Αύξων Αριθμός Δοκιμής (*)	Έλεγχος Σύγκλισης ως προς την Συνολική Ροή Υγρής Φάσης	Έλεγχος Σύγκλισης ως προς την Θερμοκρασία	Έλεγχος Σύγκλισης ως προς τον Συντελεστή ?	Αριθμός Βημάτων Εσωτερικού Βρόγχου Επίλυσης	
(*) Εξωτερικού Βρόγχου Επίλυσης	$\sum_{(j=1...N)} [L_{j(n)} - L_{j(n-1)}]^2$	$\sum_{(j=1...N)} [T_{j(n)} - T_{j(n-1)}]^2$? ?-1?	Για κάθε Βήμα Εξωτερικού Βρόγχου	Σύνολο
1	1428495.3963	77.8715	.4974215	8	8
2	138412.9376	8.7820	.9367054	6	14
3	11978.5400	.1481	.9551967	3	17
4	5312.0010	.0090	.9562285	3	20
5	4416.5340	.0124	.9500813	2	22
6	6335.8050	.0163	.9716716	3	25
7	3414.7580	.0156	.9530969	3	28
8	5955.2550	.0006	.9533733	3	31
9	5741.9450	.0000	.9551331	3	34
10	5369.7990	.0000	.9563894	3	37
11	5077.0680	.0000	.9577919	3	40
12	4762.7790	.0000	.9591180	3	43
13	4472.9950	.0000	.9604147	3	46
14	4200.2370	.0000	.9616613	3	49
15	3945.1130	.0000	.9628863	3	52
16	3701.4090	.0000	.9640527	3	55
17	3476.9150	.0000	.9652073	3	58
18	3260.8180	.0000	.9662938	3	61
19	3063.4130	.0000	.9673602	3	64
20	2877.5280	.0000	.9683821	3	67
21	2701.0930	.0000	.9693712	3	70
22	2534.3390	.0000	.9703377	3	73
23	2380.7300	.0000	.9712873	2	75
24	2231.5580	.0000	.9721909	2	77
25	2094.8050	.0000	.9730692	2	79
26	1964.8070	.0000	.9739138	2	81
27	1842.5570	.0000	.9747363	2	83
28	1729.5540	.0000	.9755248	2	85
29	1622.7860	.0000	.9763082	2	87
30	1522.3690	.0000	.9770585	2	89
31	1426.8760	.0000	.9777774	2	91
32	1340.2170	.0000	.9784749	2	93
33	1257.3550	.0000	.9791502	2	95
34	1179.9250	.0000	.9798208	2	97
35	1105.4930	.0000	.9804745	2	99
36	1035.9130	.0000	.9810731	2	101
37	972.6432	.0000	.9816551	2	103
38	914.6165	.0000	.9822672	2	105
39	855.5516	.0000	.9828088	2	107
40	973.8182	.0175	.9640198	2	109

41	2527.2590	.0180	.9834001	3	112
42	794.0226	.0093	.9714229	2	114
43	1686.4810	.0085	.9846358	2	116
44	694.3806	.0081	.9726546	2	118
45	1503.3220	.0083	.9860180	2	120
46	573.2637	.0067	.9752753	2	122
47	1236.5940	.0067	.9872195	2	124
48	478.8210	.0056	.9773825	2	126
49	1035.4230	.0056	.9883627	2	128
50	397.8519	.0046	.9793944	1	129
51	861.3057	.0046	.9893696	2	131
52	332.0125	.0039	.9811697	1	132
53	871.4747	.0057	.9699760	2	134
54	1512.8290	.0192	.9911643	2	136
55	209.4325	.0023	.9868739	1	137
56	474.1198	.0048	.9764982	2	139
57	960.6161	.0116	.9926752	2	141
58	144.8744	.0016	.9889620	1	142
59	335.5623	.0034	.9802358	2	144
60	813.7000	.0013	.9745166	2	146
61	981.6580	.0147	.9941449	2	148
62	90.4156	.0009	.9922007	1	149
63	175.9376	.0020	.9854748	1	150
64	445.0916	.0008	.9810700	2	152
65	638.9056	.0002	.9796878	2	154
66	714.2214	.0000	.9793437	2	156
67	721.0425	.0000	.9799450	2	158
68	659.9774	.0000	.9814135	2	160
69	559.7629	.0001	.9832759	2	162
70	449.9188	.0001	.9853482	2	164
71	341.4004	.0001	.9875368	1	165
72	245.7808	.0001	.9896716	1	166
73	167.9563	.0001	.9917089	1	167
74	108.5776	.0001	.9935410	1	168
75	65.9247	.0001	.9951712	1	169
76	37.7058	.0001	.9965301	1	170
77	20.0992	.0000	.9976617	1	171
78	9.8804	.0000	.9985258	1	172
79	4.5973	.0000	.9992088	1	173
80	1.9591	.0000	.9997198	1	174
81	.9049	.0000	1.0000890	1	175
82	.5718	.0000	1.0003550	1	176
83	.5483	.0000	1.0005110	1	177
84	.5571	.0000	1.0005490	1	178
85	.5335	.0000	1.0005300	1	179
86	.4530	.0000	1.0004920	1	180
87	.3624	.0000	1.0004390	1	181
88	.2672	.0000	1.0003490	1	182
89	.1790	.0000	1.0002800	1	183
90	.1254	.0000	1.0002230	1	184
91	.0668	.0000	1.0001310	1	185
92	.0288	.0000	1.0000670	1	186
93	.0137	.0000	1.0000290	1	187
94	.0141	.0000	.9999656	1	188
95	.0217	.0000	.9999292	1	189
96	.0309	.0000	.9998968	1	190

97	.0384	.0000	.9999031	1	191
98	.0256	.0000	.9999382	1	192
99	.0163	.0000	.9999476	1	193
100	.0114	.0000	.9999433	1	194
101	.0106	.0000	.9999341	1	195
102	.0138	.0000	.9999162	1	196
103	.0209	.0000	.9998952	1	197
104	.0289	.0000	.9999142	1	198
105	.0129	.0000	.9999498	1	199
106	.0075	.0000	.9999635	1	200
107	.0040	.0000	.9999722	1	201
108	.0035	.0000	.9999700	1	202
109	.0045	.0000	.9999647	1	203
110	.0029	.0000	.9999663	1	204

Πίνακας 18. Ρυθμίσεις και αποτελέσματα του αλγόριθμου προσομοίωσης, του προγράμματος DESORB, του παραδείγματος του πίνακα 15.

Μεταβλητές Σχεδιασμού		Επιλογή Τύπου 'D'	Αριθμός Θεωρητικών Δίσκων	Συντελεστές Βαρύτητας Υπολογισμών		Συνολικός Αριθμός Δοκιμών	
Ts (°C)	D (kmole/h)	K _D	N	L _j	T _j	Ελεύθερη Σύγκλιση	Βεβαιασμένη Σύγκλιση
50	D = 281.1	1	όλοι	όλοι	όλοι	απόκλιση	
50	d _{H₂S} = 240	2	10	2	0	> 1000	52 (*)
50	d _{CO₂} = 24.3	3	10 6	7	0	183 110	
50	d _{H₂S+CO₂} = 264.3	4	όλοι	όλοι	όλοι	απόκλιση	
50	d _{H₂O} = 16.8	5	10 13 14	1	0	720 456 281	

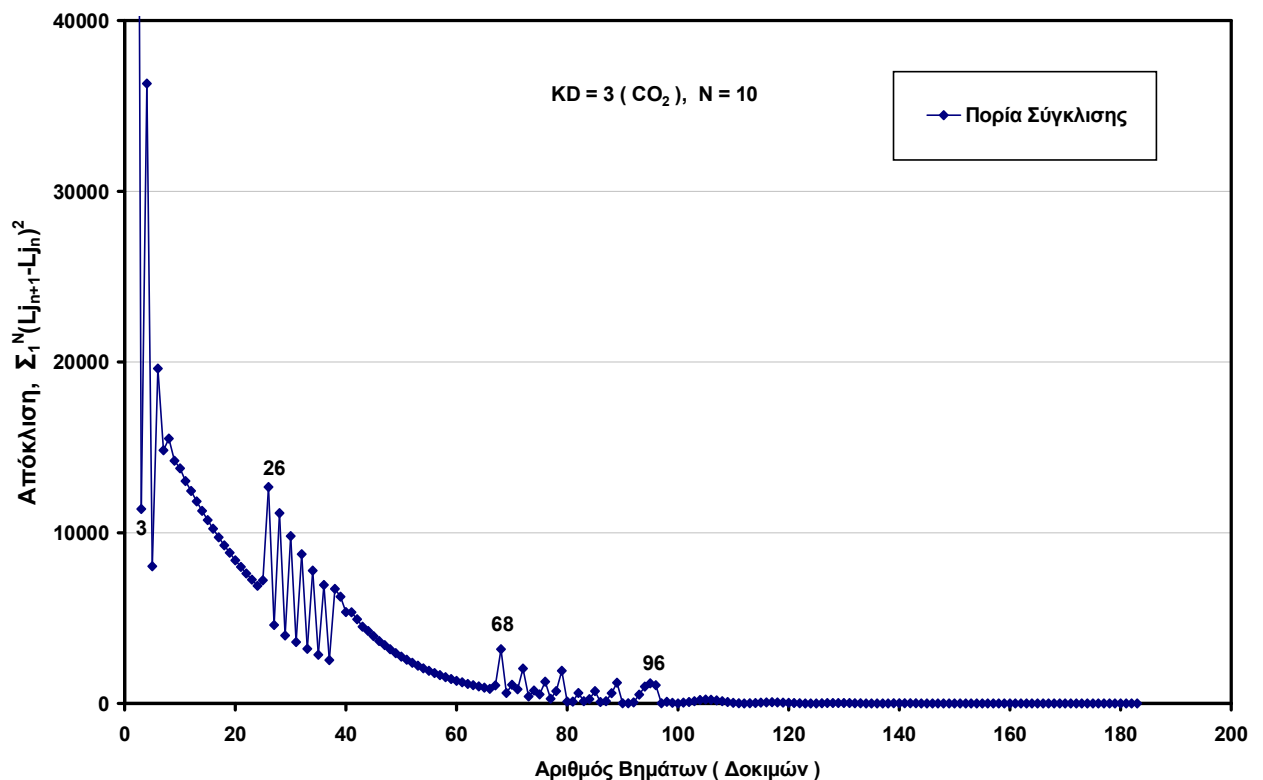
(*) 30 Ελεύθερη Σύγκλιση + 22 Βεβαιασμένη Σύγκλιση

(έλεγχος της σύγκλισης ως προς τις τιμές των θερμοκρασιών σε κάθε σημείο της στήλης αναγέννησης) ικανοποιείται πολύ πιο γρήγορα από τα κριτήρια των σχέσεων (49) και (51). Οι θερμοκρασίες δηλαδή φτάνουν πολύ γρήγορα στις τελικές τιμές (στην λύση) σε αντίθεση με τις άλλες μεταβλητές του προβλήματος και ιδίως τις $\{L_j\}$ ή $\{V_j/L_j\}$. Αυτό βοηθάει στον κατάλληλο χειρισμό των θερμοκρασιών και άλλων μεταβλητών του προβλήματος στην περίπτωση της βεβιασμένης σύγκλισης.

Αξίζει να παρατηρηθεί η μεγάλη ευαισθησία του αλγόριθμου σύγκλισης στην επιλογή των δύο μεταβλητών (από τις c+8 μεταβλητές σχεδιασμού της παραγράφου III, 2, 2.1.η, περίπτωση 3^η) από τις 14 συνολικά εναλλακτικές περιπτώσεις ζευγών μεταβλητών που προβλέπονται στην σύνθεση του αλγόριθμου σύγκλισης.

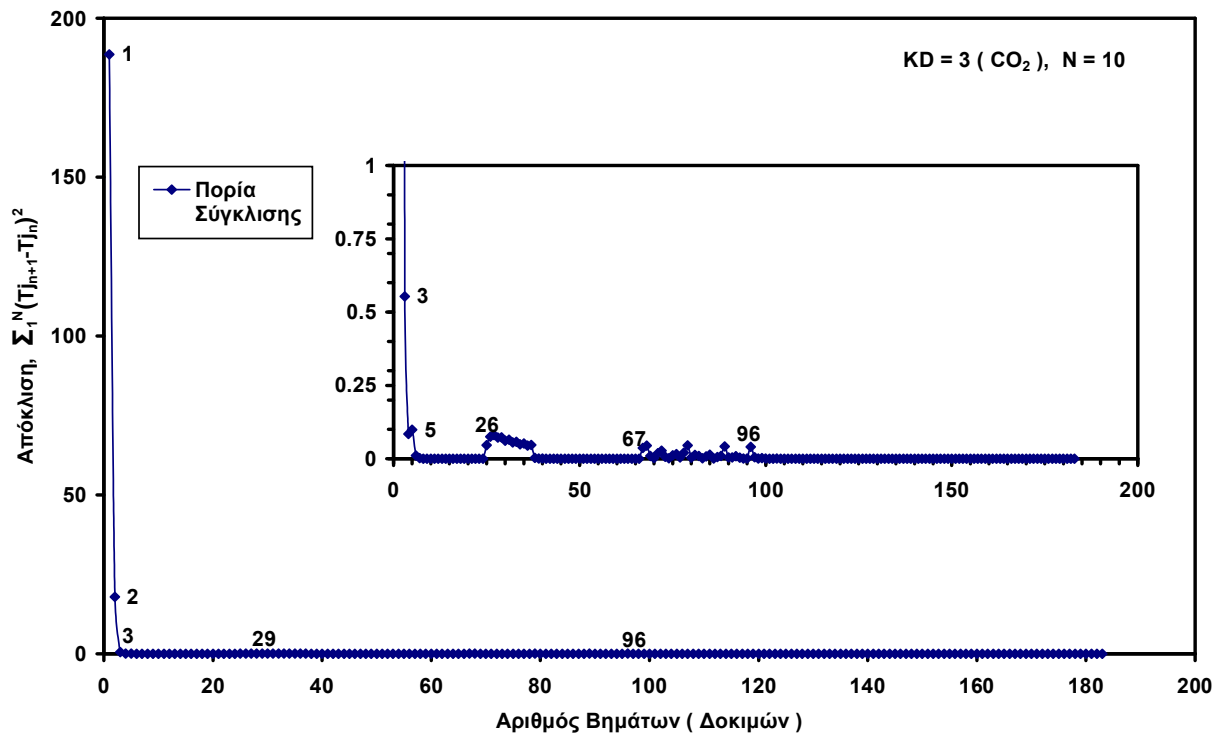
Στην περίπτωση που επιλέγονται η θερμοκρασία στο δοχείο αναρροής (T_s) και το προϊόν κορυφής (D ή d_{H_2S} ή d_{CO_2} ή $d_{H_2S+CO_2}$ ή d_{H_2O}) η συμπεριφορά του αλγόριθμου για το ίδιο ακριβώς πρόβλημα και την ίδια βεβαίως λύση συνοψίζεται στον πίνακα 18.

Επίσης η σύγκλιση ή η απόκλιση της διαδικασίας επίλυσης εξαρτάται ισχυρά από την κατάλληλη επιλογή συντελεστών βαρύτητας (πίνακας 18).

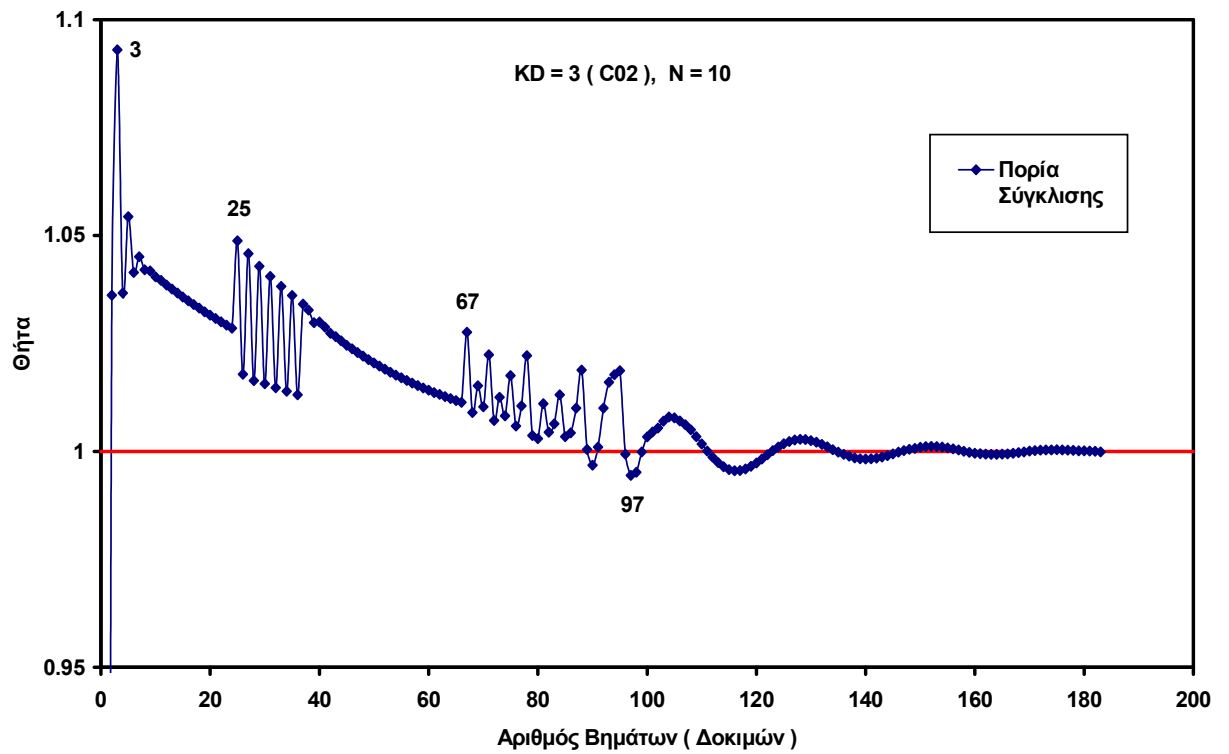


Εικόνα 107.

Παραστατική απεικόνιση της πορείας της σύγκλισης με την βοήθεια του κριτηρίου της σχέσης (49), περίπτωση $K_D=3$, $N=10$ του πίνακα 18.

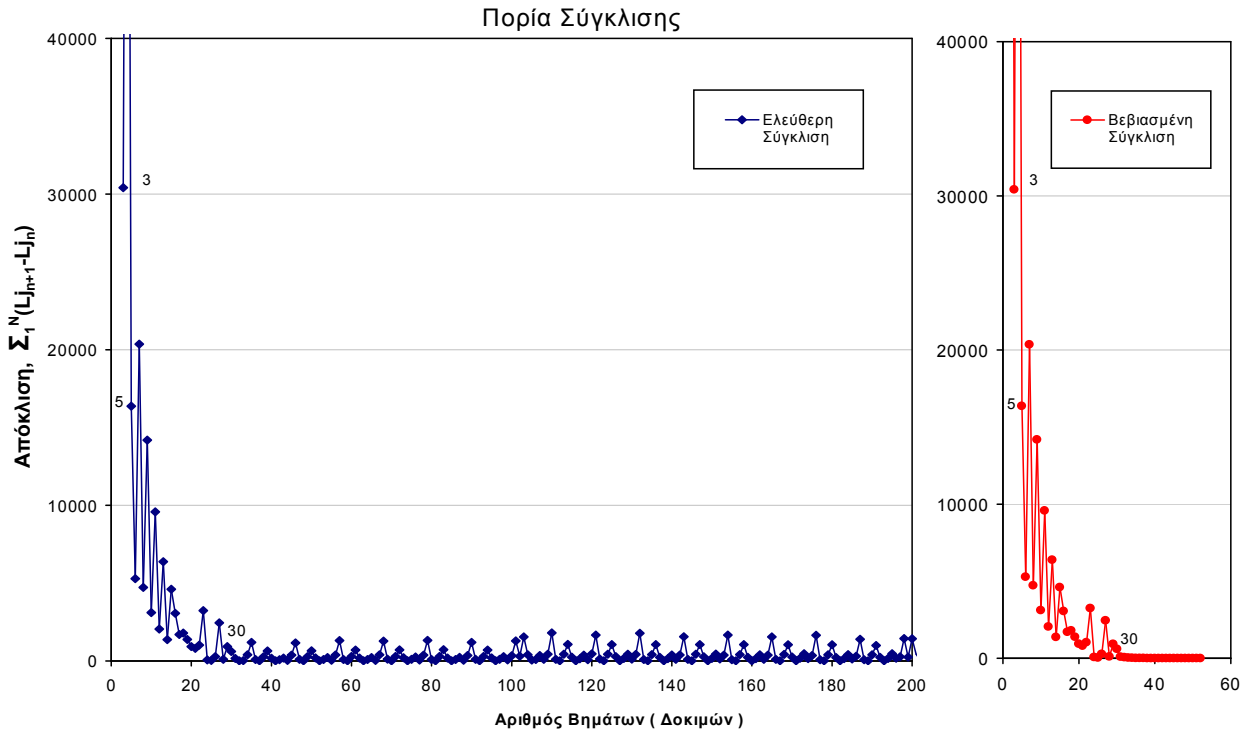


Εικόνα 108. Παραστατική απεικόνιση με την βοήθεια του κριτηρίου της σχέσης (50).



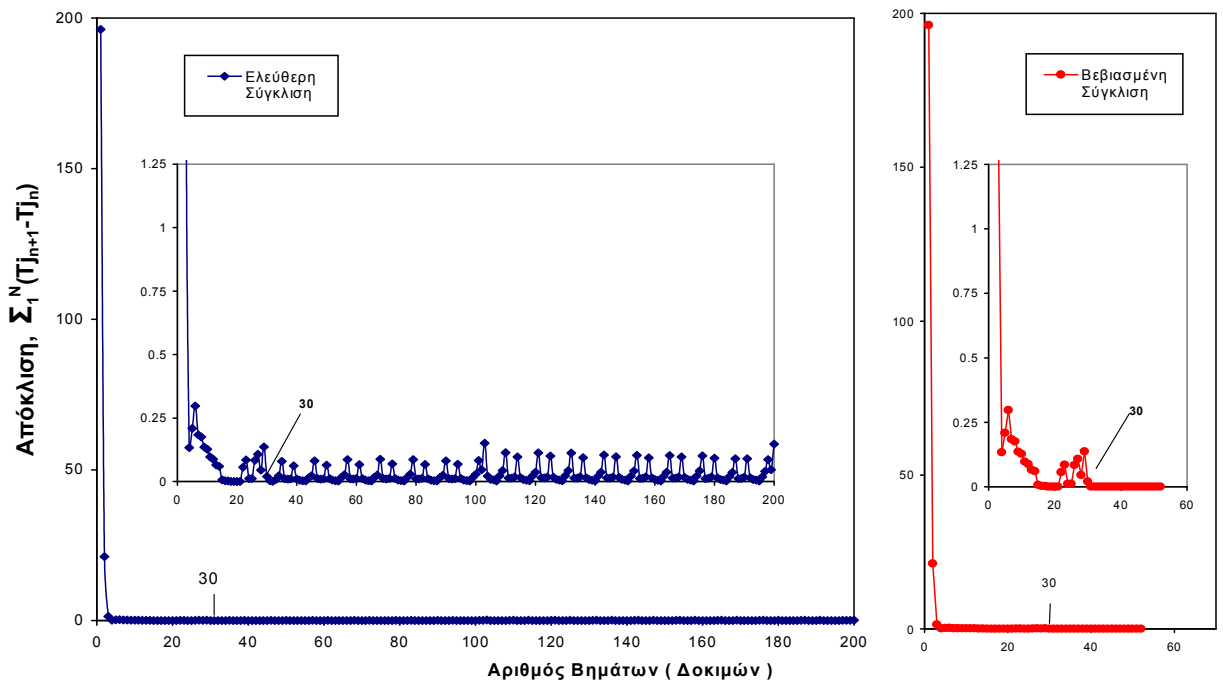
Εικόνα 109.

Παραστατική απεικόνιση της πορείας της σύγκλισης με την βοήθεια του κριτηρίου της (51).



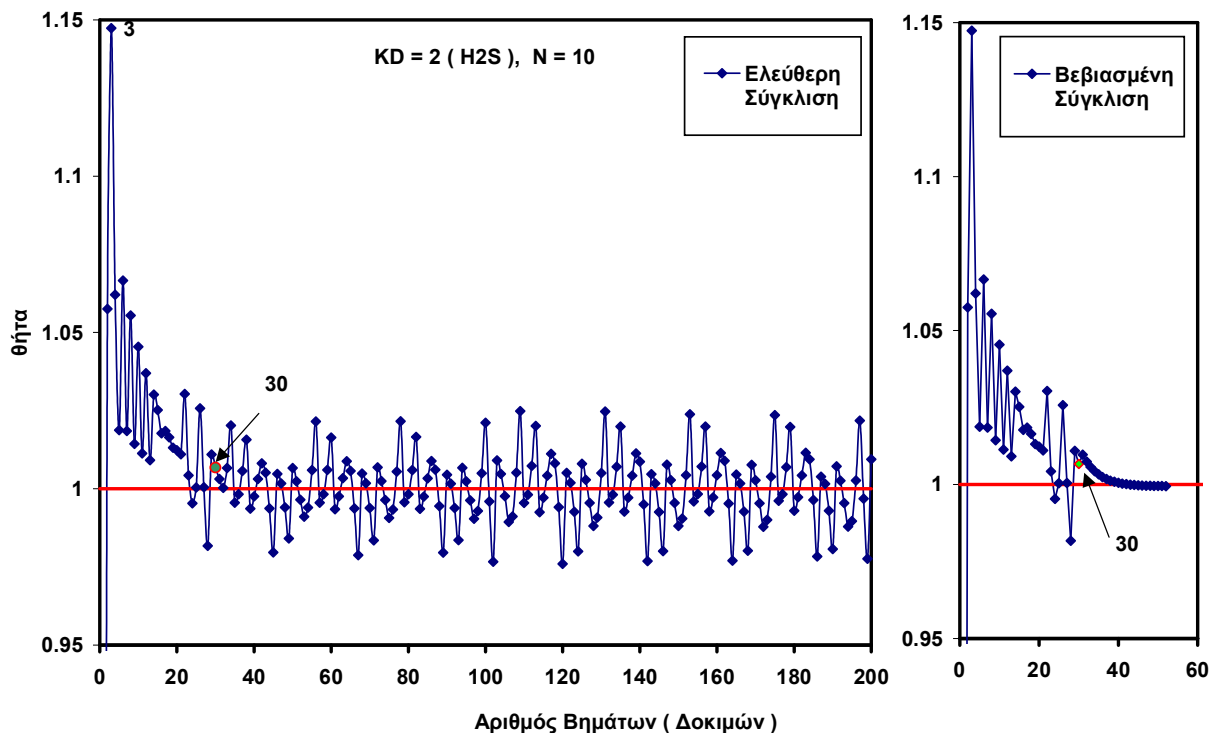
Εικόνα 110.

Παραστατική απεικόνιση της πορείας της σύγκλισης με την βοήθεια του κριτηρίου της σχέσης (49), περίπτωση $K_D=2$, $N=10$ του πίνακα 18 (ελεύθερη και βεβιασμένη σύγκλιση).



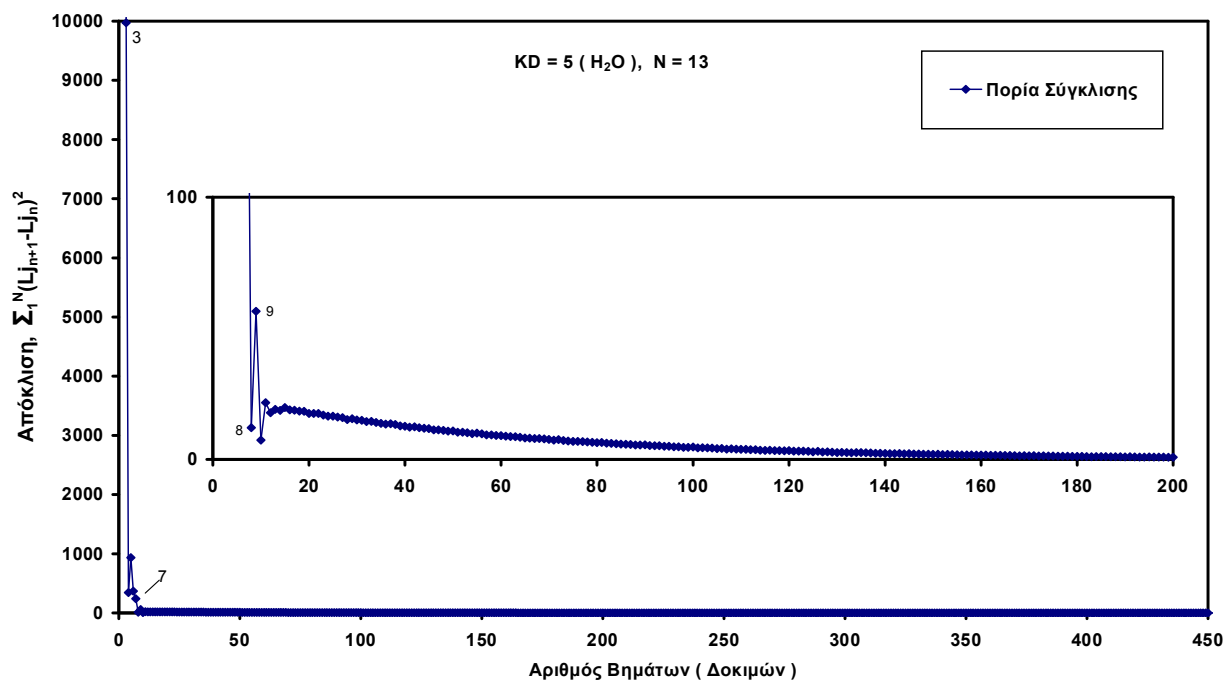
Εικόνα 111.

Παραστατική απεικόνιση της πορείας της σύγκλισης με την βοήθεια του κριτηρίου της σχέσης (50), περίπτωση $K_D=2$, $N=10$ του πίνακα 18 (ελεύθερη και βεβιασμένη σύγκλιση).



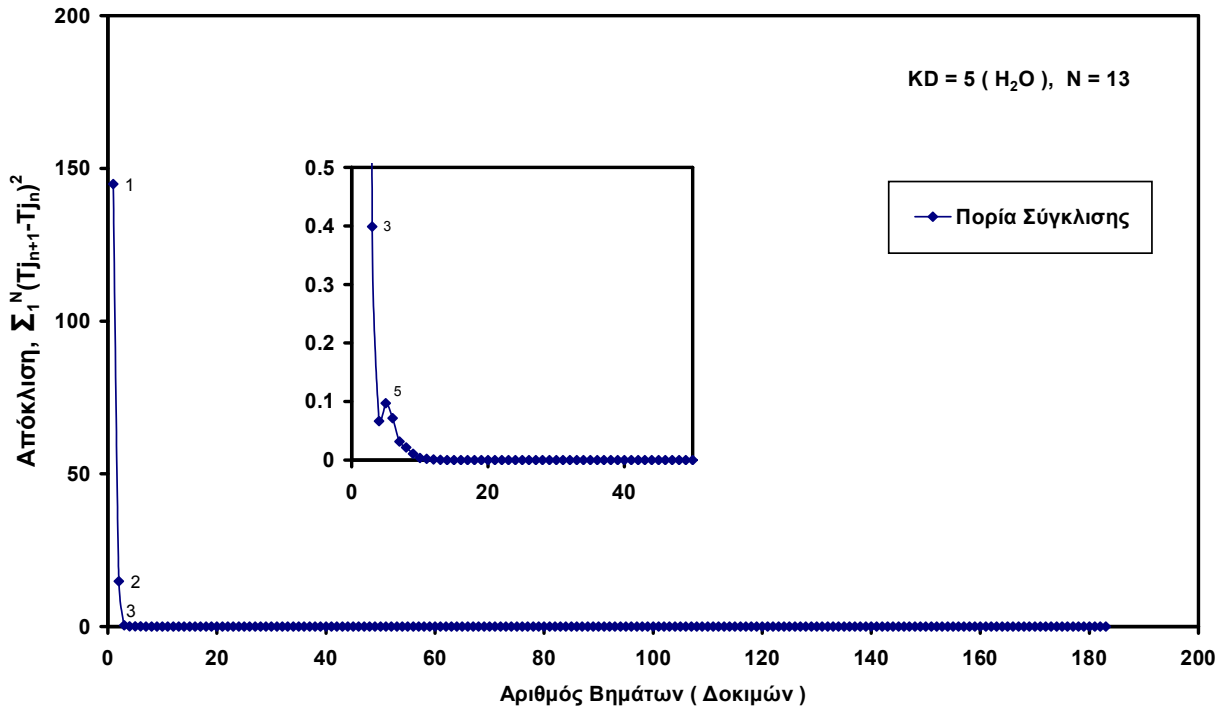
Εικόνα 112.

Παραστατική απεικόνιση της πορείας της σύγκλισης με την βοήθεια του κριτηρίου της σχέσης (51), περίπτωση $K_D=2$, $N=10$ του πίνακα 18 (ελεύθερη και βεβιασμένη σύγκλιση).



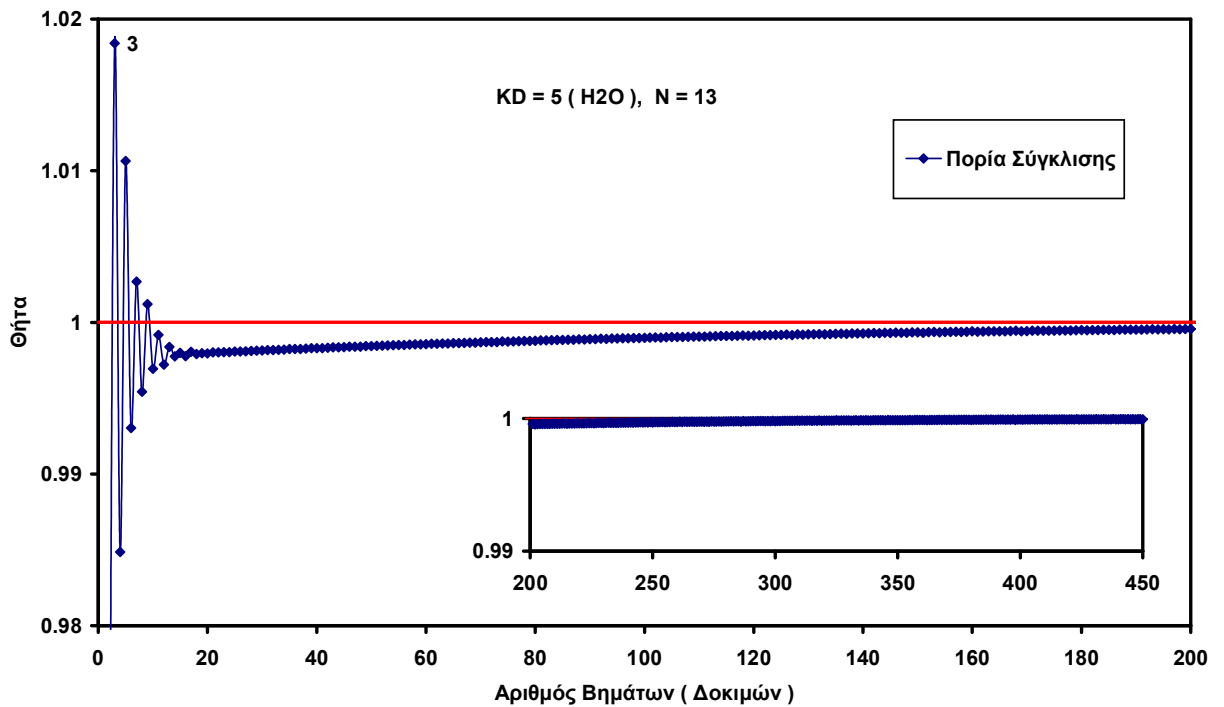
Εικόνα 113.

Παραστατική απεικόνιση της πορείας της σύγκλισης με την βοήθεια του κριτηρίου της σχέσης (49), περίπτωση $K_D=5$, $N=13$ του πίνακα 18.



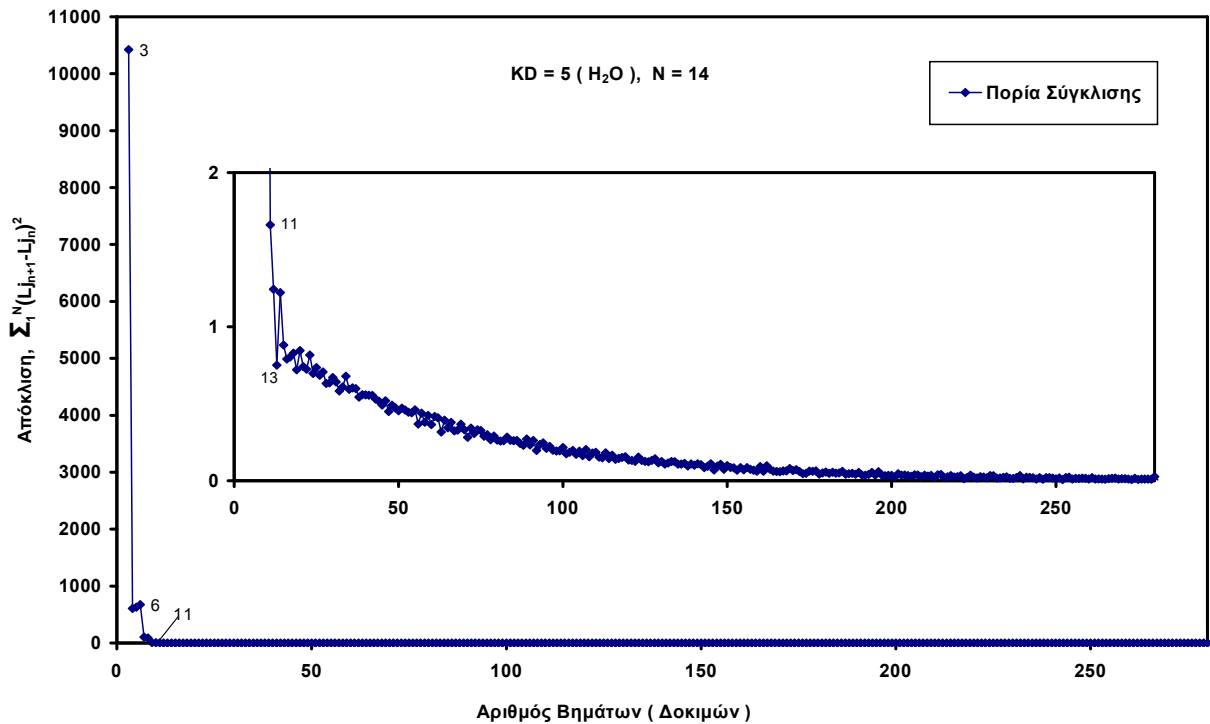
Εικόνα 114.

Παραστατική απεικόνιση της πορείας της σύγκλισης με την βοήθεια του κριτηρίου της σχέσης (50), περίπτωση $K_D=5$, $N=13$ του πίνακα 18.



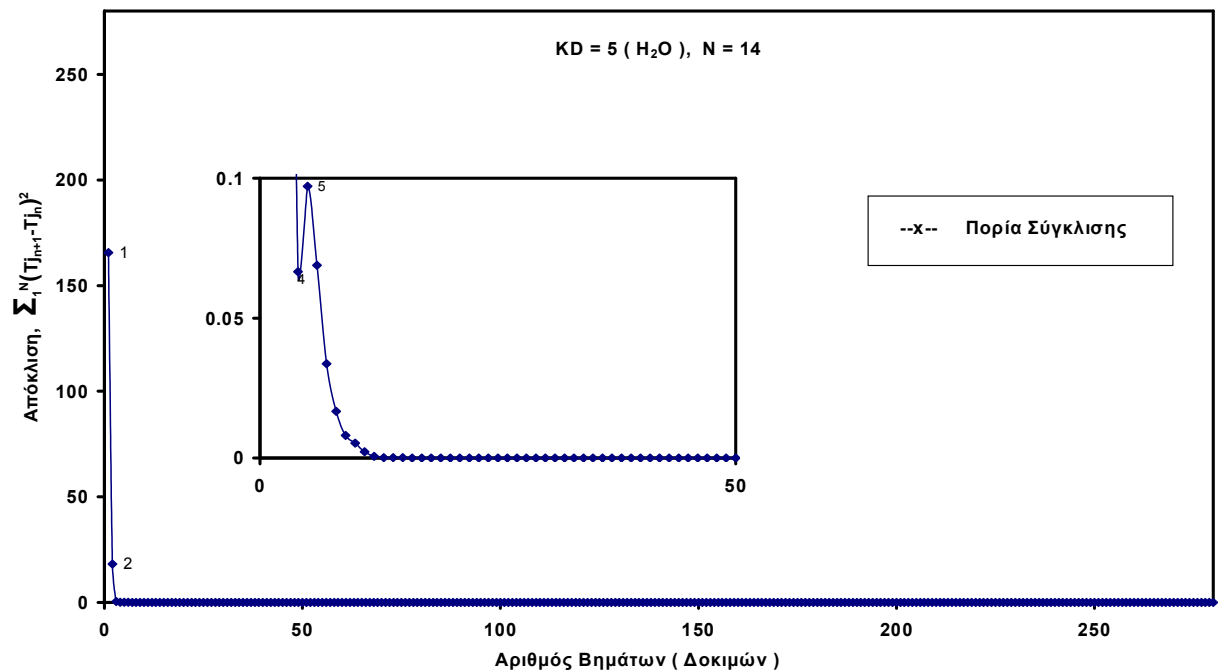
Εικόνα 115.

Παραστατική απεικόνιση της πορείας της σύγκλισης με την βοήθεια του κριτηρίου της (51).



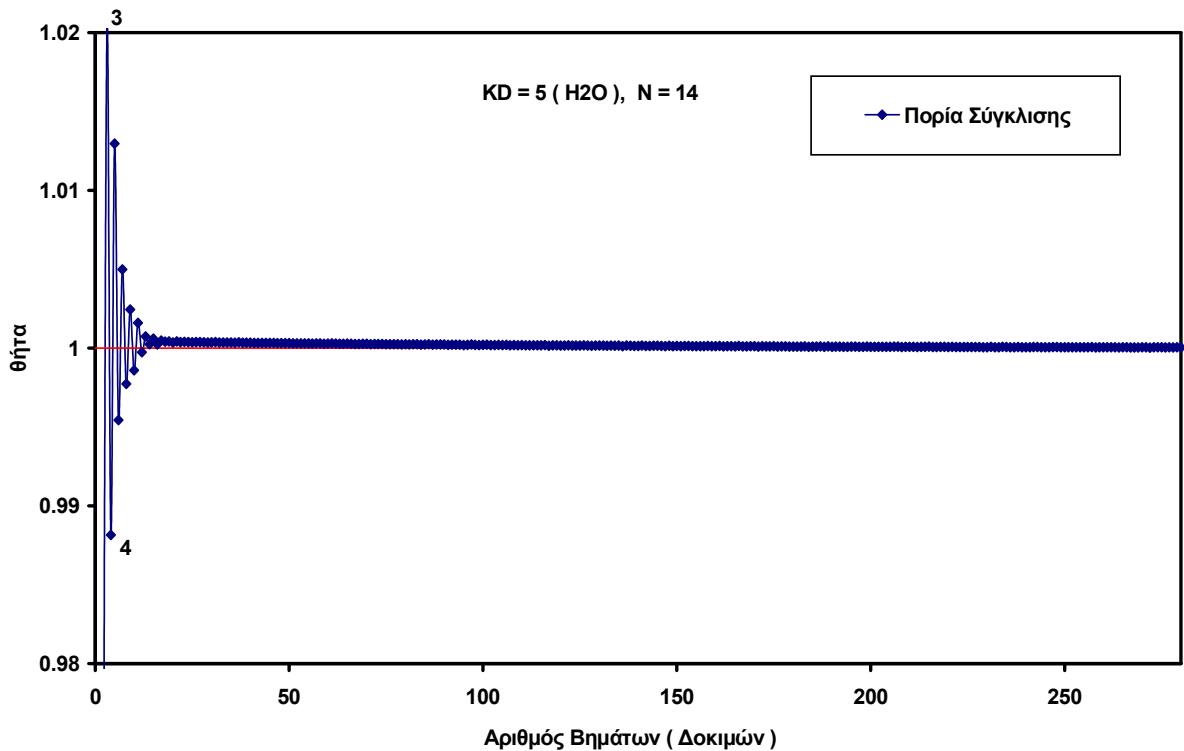
Εικόνα 116.

Παραστατική απεικόνιση της πορείας της σύγκλισης με την βοήθεια του κριτηρίου της σχέσης (49), περίπτωση $K_D=5$, $N=14$ του πίνακα 18.



Εικόνα 117.

Παραστατική απεικόνιση της πορείας της σύγκλισης με την βοήθεια του κριτηρίου της σχέσης (50), περίπτωση $K_D=5$, $N=14$ του πίνακα 18.



Εικόνα 118.

Παραστατική απεικόνιση της πορείας της σύγκλισης με την βοήθεια του κριτηρίου της σχέσης (51), περίπτωση $K_D=5$, $N=14$ του πίνακα 18.

III. 2. 6_ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΠΑΚΕΤΟΥ DESORB ΣΤΗΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ

Στον πίνακα 19 φαίνεται η κατανομή των παραμέτρων λειτουργίας στο εσωτερικό της στήλης αναγέννησης του υδατικού διαλύματος ΜΕΑ (από τον συμπυκνωτήρα έως τον αναβραστήρα).

Στους πίνακες 20 και 21 φαίνεται η κατανομή ανά δίσκο των τιμών των γραμμομοριακών κλασμάτων ανά συστατικό σε υγρή και αέρια φάση, των σταθερών ισορροπίας και των παραμέτρων λειτουργίας της στήλης αναγέννησης του παραδείγματος του πίνακα 19.

Η μεταβολή των τιμών των παραμέτρων λειτουργίας, του ανωτέρω παραδείγματος, στο εσωτερικό της στήλης αναγέννησης, δίσκο προς δίσκο, από τον συμπυκνωτήρα έως τον αναβραστήρα, φαίνονται χαρακτηριστικά στα διαγράμματα των εικόνων 119 έως και 125. Ειδικότερα στα διαγράμματα των εικόνων 123 και 125

Πίνακας 19. Κατανομή Παραμέτρων Λειτουργίας Στήλης Αναγέννησης Υδατικού διαλύματος ΜΕΑ, 20 % κβ ΜΕΑ, υπολογιζόμενη με το πρόγραμμα DESORB. Τροφοδοσία Πλούσιου Διαλύματος : 13986.6 kmole/h (12737.7 kmole/h H₂O, 938.7 kmole/h ΜΕΑ, 271.5 kmole/h H₂S, 43.7 kmole/h CO₂)

Αύξων Αριθμός Θεωρητικού Δίσκου	Υγρή Ροή (kmole/h)	Αέρια Ροή (kmole/h)	Πίεση (bar_a)	Περιεκτικότητα Διαλύματος (%κβΜΕΑ)	Φόρτωση σε H ₂ S (*)	Φόρτωση σε CO ₂ (**)	Θερμοκρασία (°C)	
1	1179	282.6	2.15	0.14	---	---	50	Συμπυκνωτήρας
2	1361	1461	2.31	1.74	---	---	118.5	Τμήμα Έκπλυσης
3	16470	1643	2.33	17.46	0.233	0.043	121.7	Τροφοδοσία
4	16620	2766	2.34	17.26	0.155	0.036	124.8	Ζώνη Εξάντλησης
5	16683	2916	2.36	17.18	0.117	0.032	126.1	
6	16717	2979	2.38	17.13	0.095	0.031	126.8	
7	16741	3013	2.40	17.10	0.081	0.029	127.3	
8	16761	3037	2.42	17.08	0.070	0.028	127.7	
9	16778	3057	2.44	17.06	0.062	0.027	128.0	
10	16795	3074	2.45	17.04	0.054	0.025	128.3	
11	16810	3091	2.47	17.07	0.046	0.023	128.7	
12	13704	3106	2.49	20.01	0.033	0.019	129.4	Αναβραστήρας

(*) kmole H₂S / kmole MEA
(**) kmole CO₂ / kmole MEA

γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων του πακέτου DESORB με τα αποτελέσματα του προσομοιωτή DESIGN-II. Όπως φαίνεται, αν και υπάρχει σύμπτωση σχεδόν στα αποτελέσματα των δύο πακέτων στις περισσότερες περιπτώσεις, σε δύο περιπτώσεις παρατηρείται σοβαρή απόκλιση :

- a) Στην περιοχή του τμήματος έκπλυσης των αερίων, πριν αυτά εξέλθουν από την κορυφή της στήλης αναγέννησης, παρεμβάλλονται συνήθως εμπειρικά 2 έως 6 πρακτικοί δίσκοι μεταξύ αναρροής και τροφοδοσίας. Οι δίσκοι παρεμβάλλονται για λόγους έκπλυσης των αερίων και κατακράτησης της αμίνης που τυχόν έχει συμπαρασυρθεί μηχανικά λόγω του αυξημένου αφρισμού που παρουσιάζει το διάλυμα της αμίνης (παράγραφος I.4.2 και III.2, σημείο 2). Στο τμήμα αυτό της

Πίνακας 20. Κατανομή ανά Θεωρητικό Δίσκο των τιμών των Γραμμομοριακών Κλασμάτων Υγρής και Αέριας Φάσης, ανά Συστατικό, της στήλης Αναγέννησης του παραδείγματος του Πίνακα 19, υπολογιζόμενων με το πρόγραμμα DESORB.

Θεωρητικός Δίσκος	X H ₂ O	X ΜΕΑ	X H ₂ S	X CO ₂	Y H ₂ O	Y ΜΕΑ	Y H ₂ S	Y CO ₂
1	0.9970	0.0004	0.0020	0.0001	0.0568	0.0000	0.8520	0.0913
2	0.9950	0.0052	0.0002	0.0000	0.8160	0.0003	0.1660	0.0177
3	0.9260	0.0578	0.0135	0.0025	0.8330	0.0043	0.1470	0.0157
4	0.9320	0.0574	0.0089	0.0020	0.9180	0.0048	0.0691	0.0082
5	0.9340	0.0572	0.0067	0.0019	0.9490	0.0050	0.0401	0.0055
6	0.9360	0.0571	0.0054	0.0018	0.9640	0.0051	0.0270	0.0043
7	0.9370	0.0570	0.0046	0.0017	0.9710	0.0052	0.0198	0.0037
8	0.9370	0.0570	0.0040	0.0016	0.9760	0.0052	0.0152	0.0033
9	0.9380	0.0569	0.0035	0.0015	0.9800	0.0052	0.0118	0.0029
10	0.9390	0.0569	0.0031	0.0014	0.9830	0.0053	0.0091	0.0025
11	0.9390	0.0570	0.0026	0.0013	0.9860	0.0053	0.0066	0.0020
12	0.9280	0.0685	0.0023	0.0013	0.9880	0.0065	0.0042	0.0013

Πίνακας 21. Κατανομή ανά Θεωρητικό Δίσκο των τιμών των Σταθερών Ισορροπίας, ανά Συστατικό, της στήλης Αναγέννησης του παραδείγματος του Πίνακα 19, υπολογιζόμενων με το πρόγραμμα DESORB.

Θεωρητικός Δίσκος	K H ₂ O	K ΜΕΑ	K H ₂ S*	K CO ₂ *
1	0.057	0.002	417.000	1320.000
2	0.820	0.065	806.000	2660.000
3	0.900	0.074	10.900	6.380
4	0.985	0.084	7.770	4.010
5	1.020	0.088	6.010	2.960
6	1.030	0.090	4.990	2.480
7	1.040	0.091	4.310	2.250
8	1.040	0.092	3.800	2.060
9	1.040	0.092	3.380	1.880
10	1.050	0.093	2.980	1.710
11	1.050	0.093	2.540	1.510
12	1.060	0.095	1.860	1.010

(*) Παράγραφος III.2.2.1.β

στήλης δεν συμβαίνουν χημικές αντιδράσεις καθώς η υγρή ροή αποτελείται κυρίως από νερό. Αντιστοιχείται όμως, στο μοντέλο της παρούσας εργασίας, με έναν θεωρητικό δίσκο (ο δεύτερος θεωρητικός δίσκος) ώστε να επιλύονται τα ισοζύγια μάζας, η φυσική ισορροπία και το ισοζύγιο ενέργειας, για την ακριβέστερη προσομοίωση της διεργασίας. Ο προσομοιωτής DESIGN-II φαίνεται να υπολογίζει χημική ισορροπία ενώ στην πραγματικότητα, και σύμφωνα με τα παραπάνω, συμβαίνει μόνον φυσική ισορροπία και έντονη ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ υγρού (αναρροή) και αερίων (από τον τρίτο θεωρητικό δίσκο) που εισέρχονται στον δίσκο και έχουν μεγάλη διαφορά θερμοκρασίας (περίπου 70 ° C).

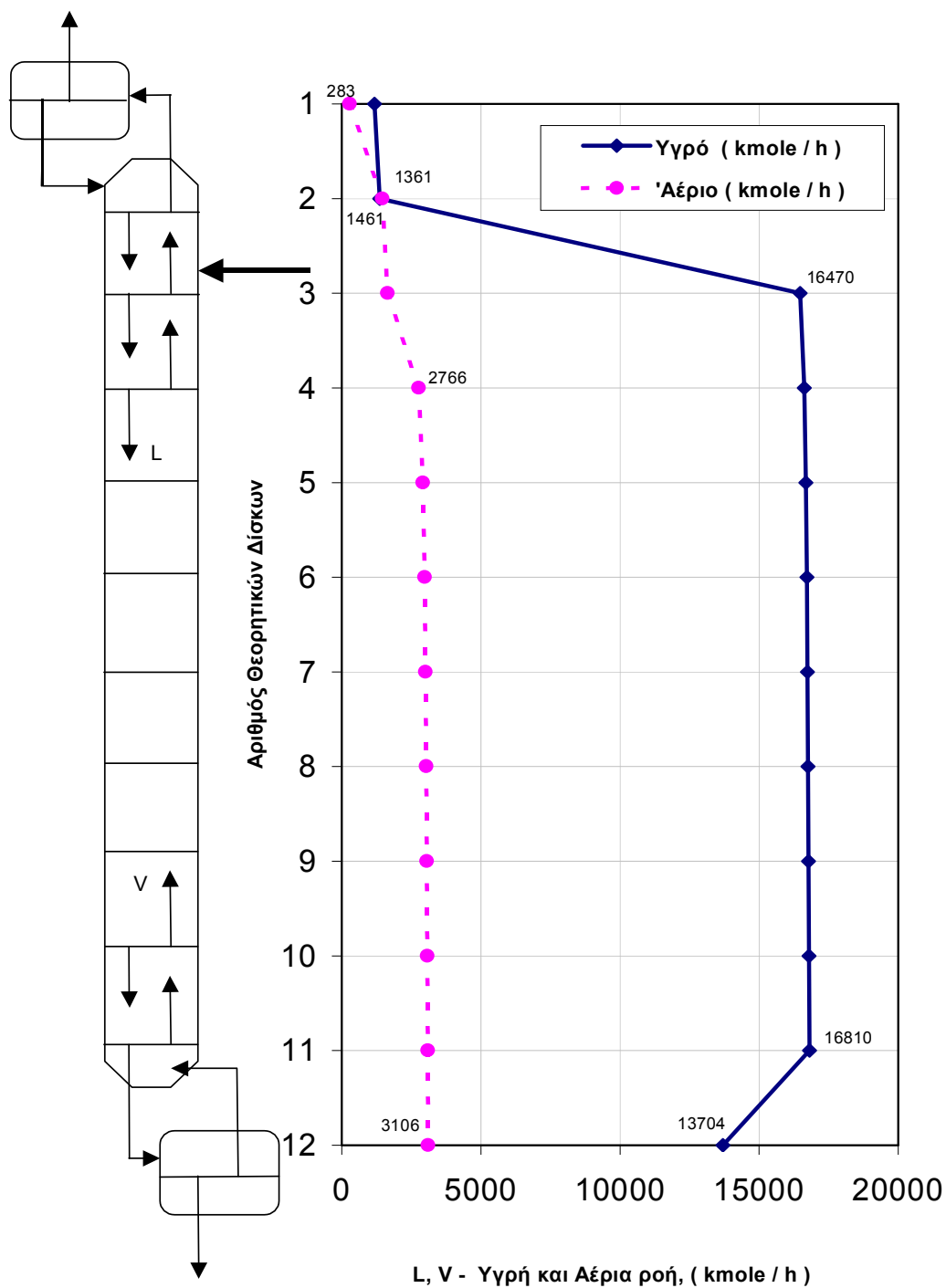
Αντίθετα στο πακέτο DESORB για τον υπολογισμό της σταθεράς ισορροπίας K_{H_2S} και K_{CO_2} των H_2S και CO_2 στον συμπυκνωτήρα και στο τμήμα έκπλυσης των αερίων στην κορυφή της στήλης αναγέννησης (1ος και 2ος θεωρητικός δίσκος) χρησιμοποιείται η σταθερά Henry με αποτέλεσμα οι τιμές των σταθερών ισορροπίας να αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας (όπως ακριβώς στο διάγραμμα της εικόνας 125). Επίσης, λόγω της μεγάλης διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ πρώτου και δεύτερου θεωρητικού δίσκου (70 ° C περίπου) και της δράσης απογύμνωσης που υφίσταται το υγρό του δεύτερου θεωρητικού δίσκου από τους θερμότερους ατμούς που ανέρχονται από τον τρίτο θεωρητικό δίσκο, η διαλυτότητα των H_2S και CO_2 μειώνεται δραστικά από τον πρώτο στον δεύτερο θεωρητικό δίσκο και αντίστοιχα τα γραμμομοριακά κλάσματα των H_2S και CO_2 στην υγρή φάση ελαττώνονται (όπως στο διάγραμμα της εικόνας 123).

- b) η τιμή της σταθεράς ισορροπίας του CO_2 που υπολογίζεται από το DESIGN-II στις συνθήκες του αναβραστήρα της στήλης αναγέννησης δεν δικαιολογείται.

Στο διάγραμμα της εικόνας 126 φαίνεται η μεταβολή του αριθμού των θεωρητικών βαθμίδων της στήλης αναγέννησης με την μεταβολή του λόγου αναρροής, για σταθερή απόδοση της εγκατάστασης (συνολικός βαθμός απόδοσης 85 % για $H_2S + CO_2$). Επίσης, φαίνεται η μεταβολή του βαθμού απόδοσης της στήλης σε καθένα συστατικό ξεχωριστά, με την μεταβολή του λόγου αναρροής, ενώ ο συνολικός βαθμός απόδοσης παραμένει σταθερός (85 %).

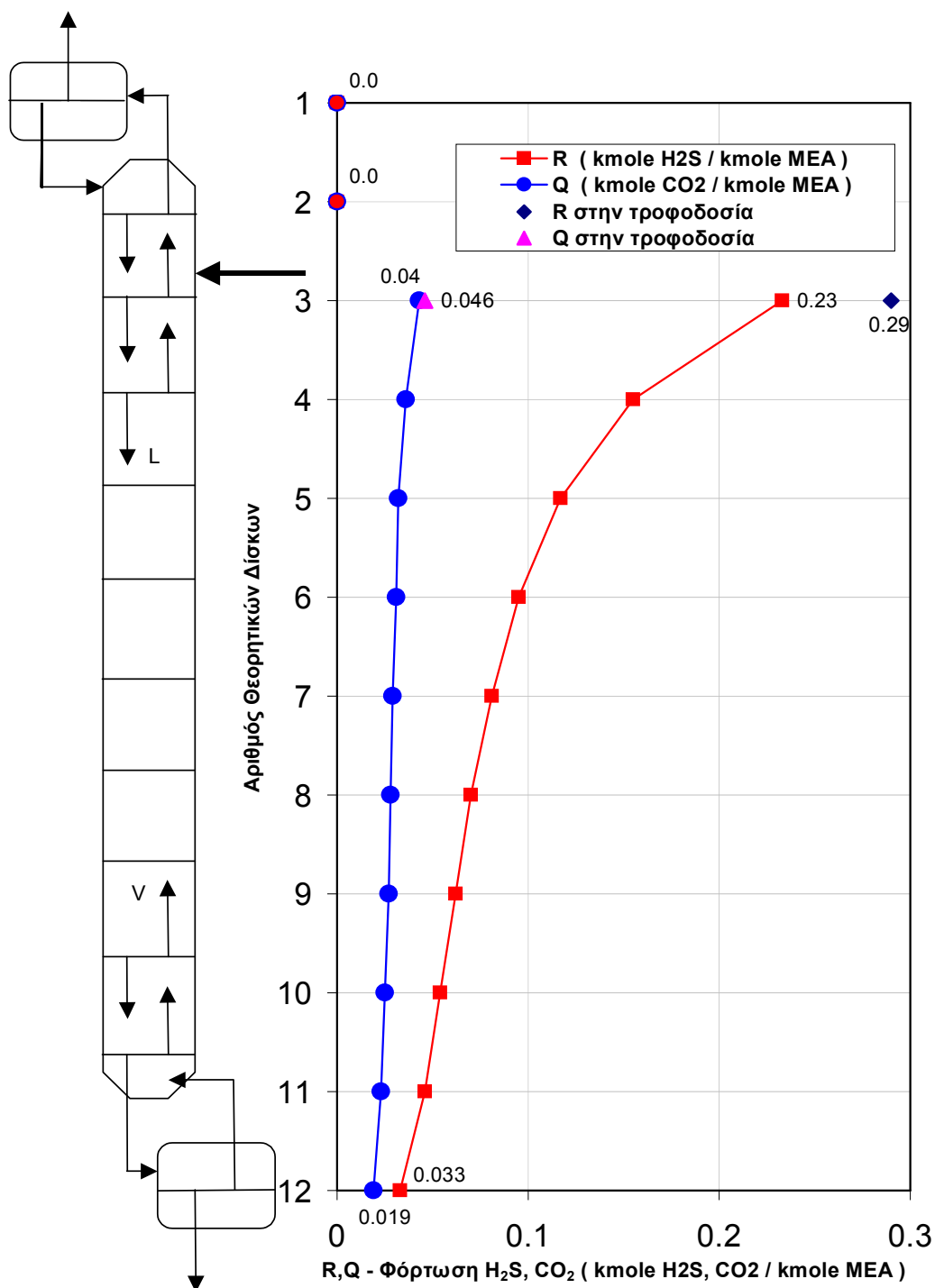
Όπως αποδεικνύεται από το διάγραμμα της εικόνας 126, η αύξηση του λόγου αναρροής ευνοεί την απομάκρυνση του CO_2 από το υδατικό διάλυμα της αμίνης, ενώ αντίθετα η αύξηση του αριθμού των θεωρητικών δίσκων ευνοεί την αύξηση της απόδοσης στο H_2S .

Στο διάγραμμα της εικόνας 127 φαίνεται η μετατόπιση της καμπύλης σταθερής απόδοσης $N-R_R$ με την μεταβολή της απόδοσης (συνολικά σε $H_2S + CO_2$) της στήλης αναγέννησης.



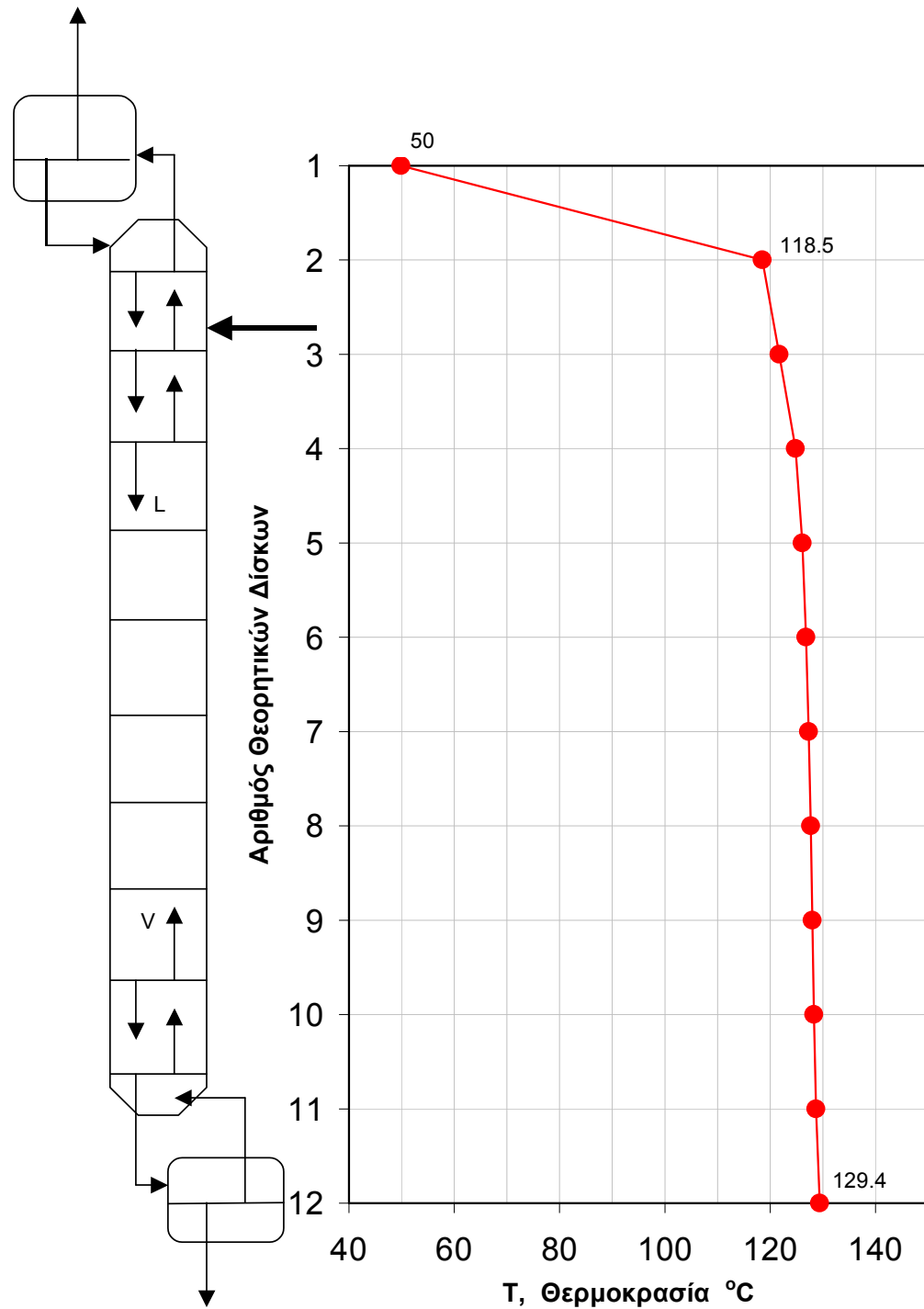
Εικόνα 119.

Μεταβολή της συνολικής ροής υγρής και αέριας φάσης, στο εσωτερικό της στήλης αναγέννησης του παραδείγματος του πίνακα 19.



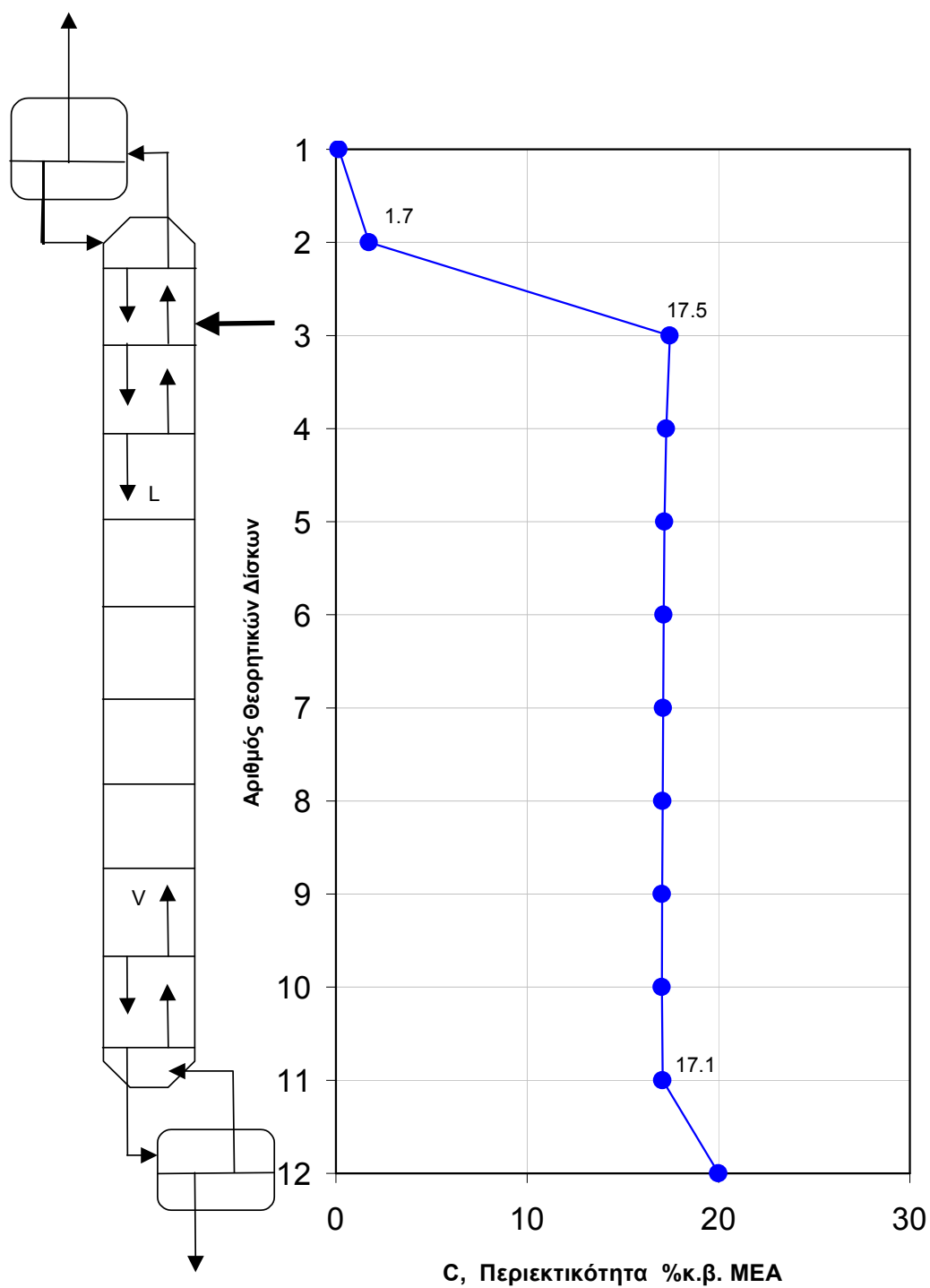
Εικόνα 120.

Μεταβολή της φόρτωσης σε H₂S και CO₂, του υδατικού διαλύματος MEA στο εσωτερικό της στήλης αναγέννησης του παραδείγματος του πίνακα 19.



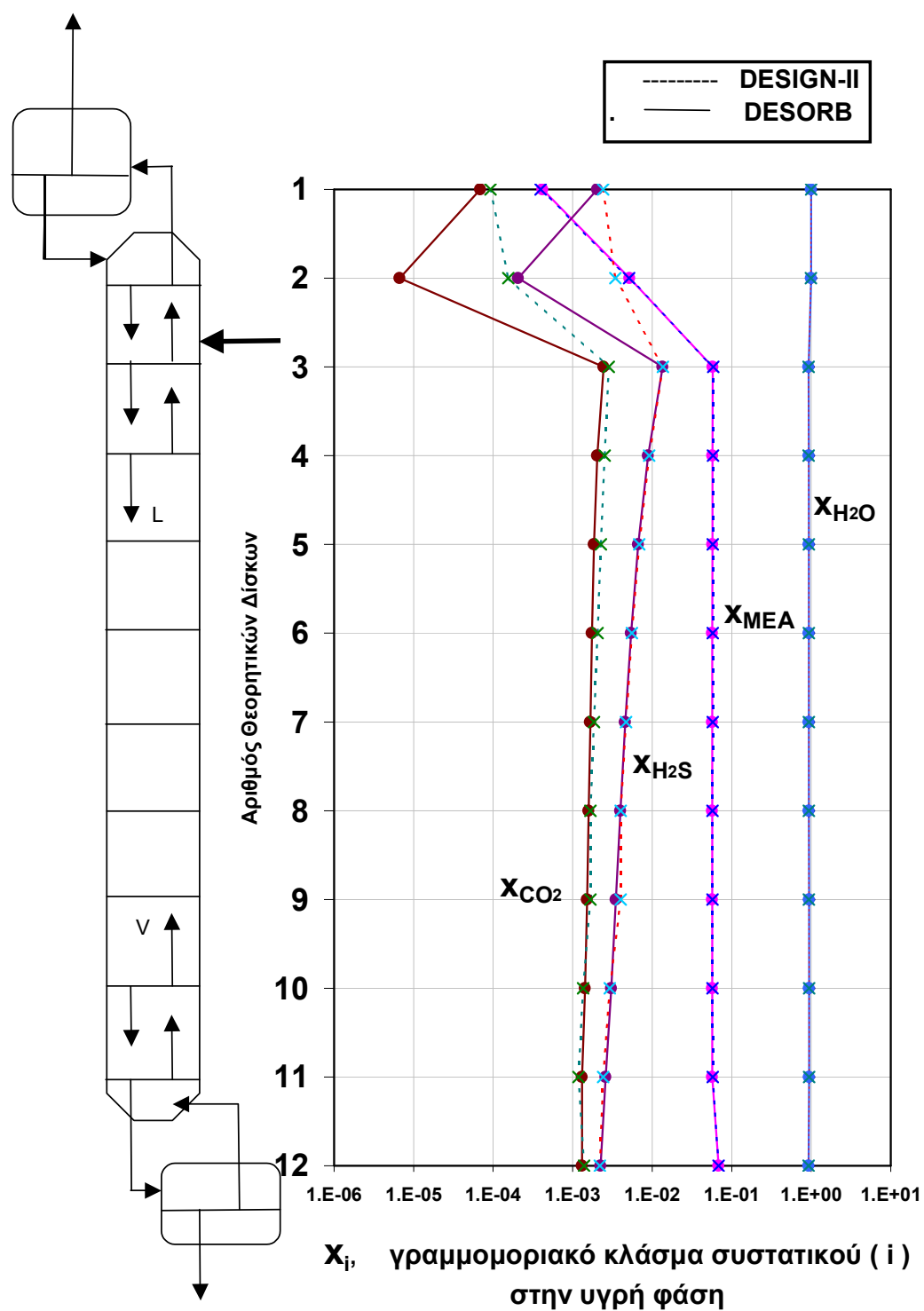
Εικόνα 121.

Μεταβολή της θερμοκρασίας, στο εσωτερικό της στήλης στήλης αναγέννησης του παραδείγματος του πίνακα 19.



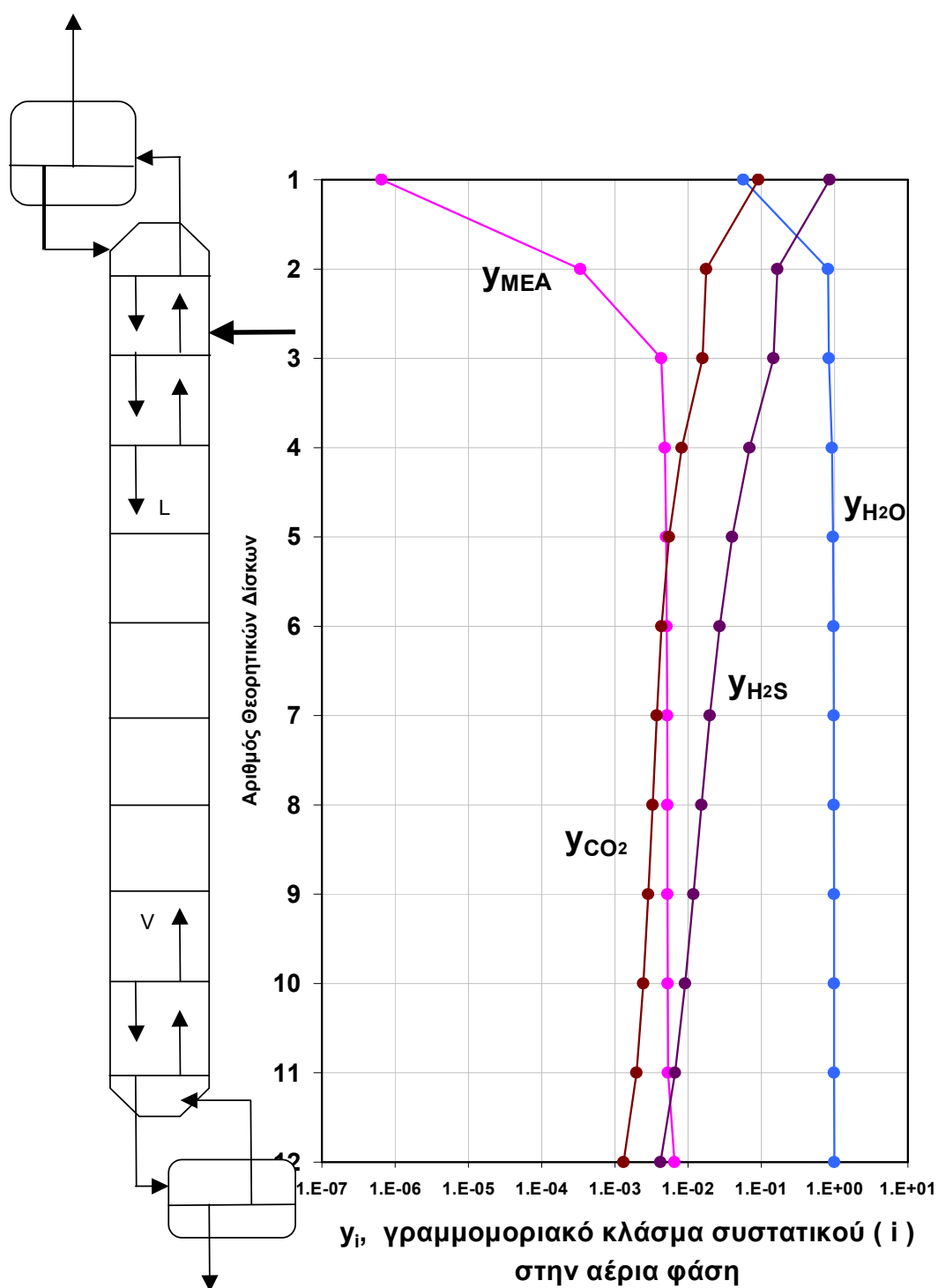
Εικόνα 122.

Μεταβολή της περιεκτικότητας της αμίνης στο διάλυμα, στο εσωτερικό της στήλης αναγέννησης του παραδείγματος του πίνακα 19.



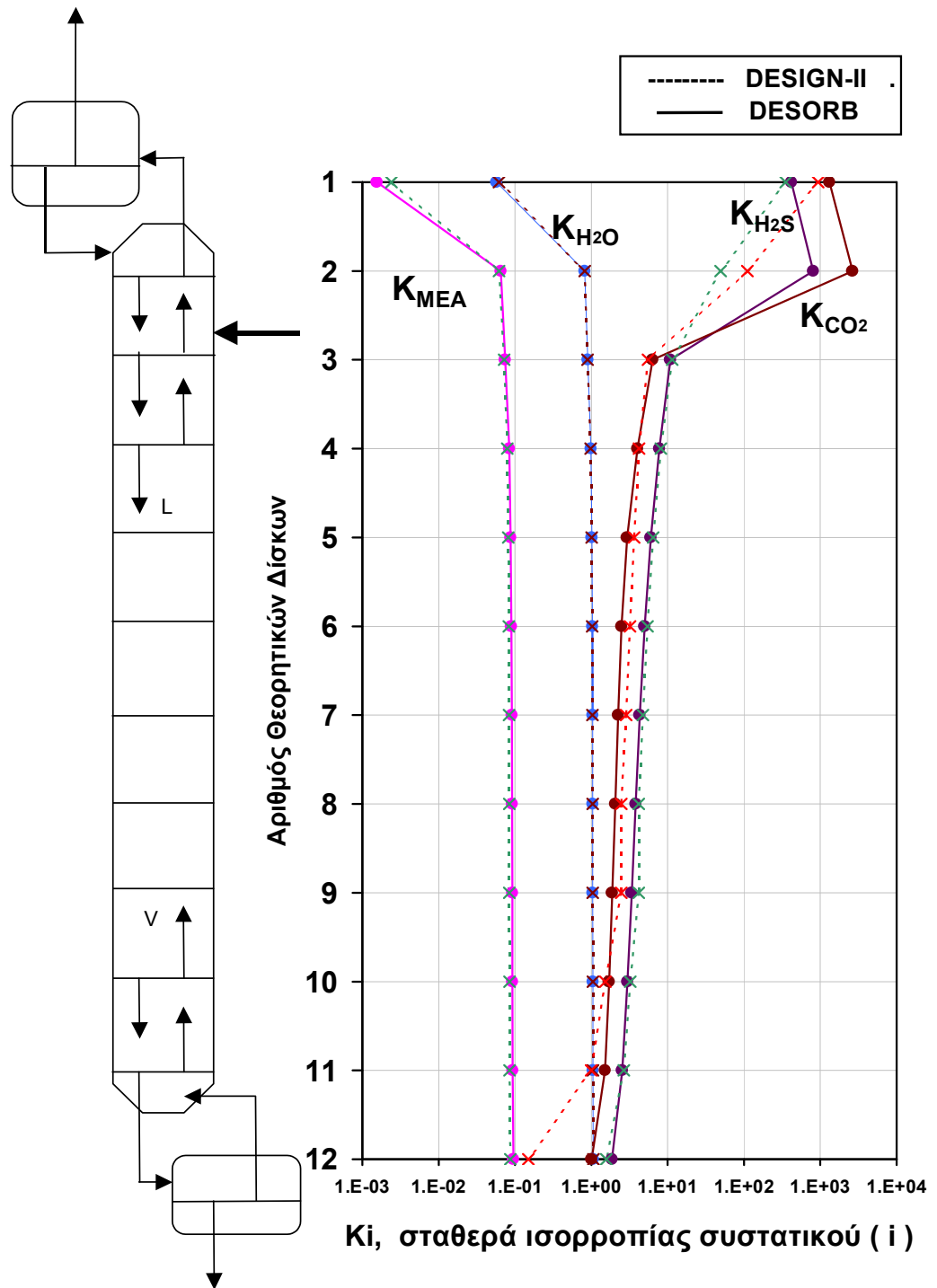
Εικόνα 123.

Μεταβολή των τιμών των γραμμομοριακών κλασμάτων στην υγρή φάση, ανά συστατικό, στην στήλη αναγέννησης του παραδείγματος του πίνακα 19.



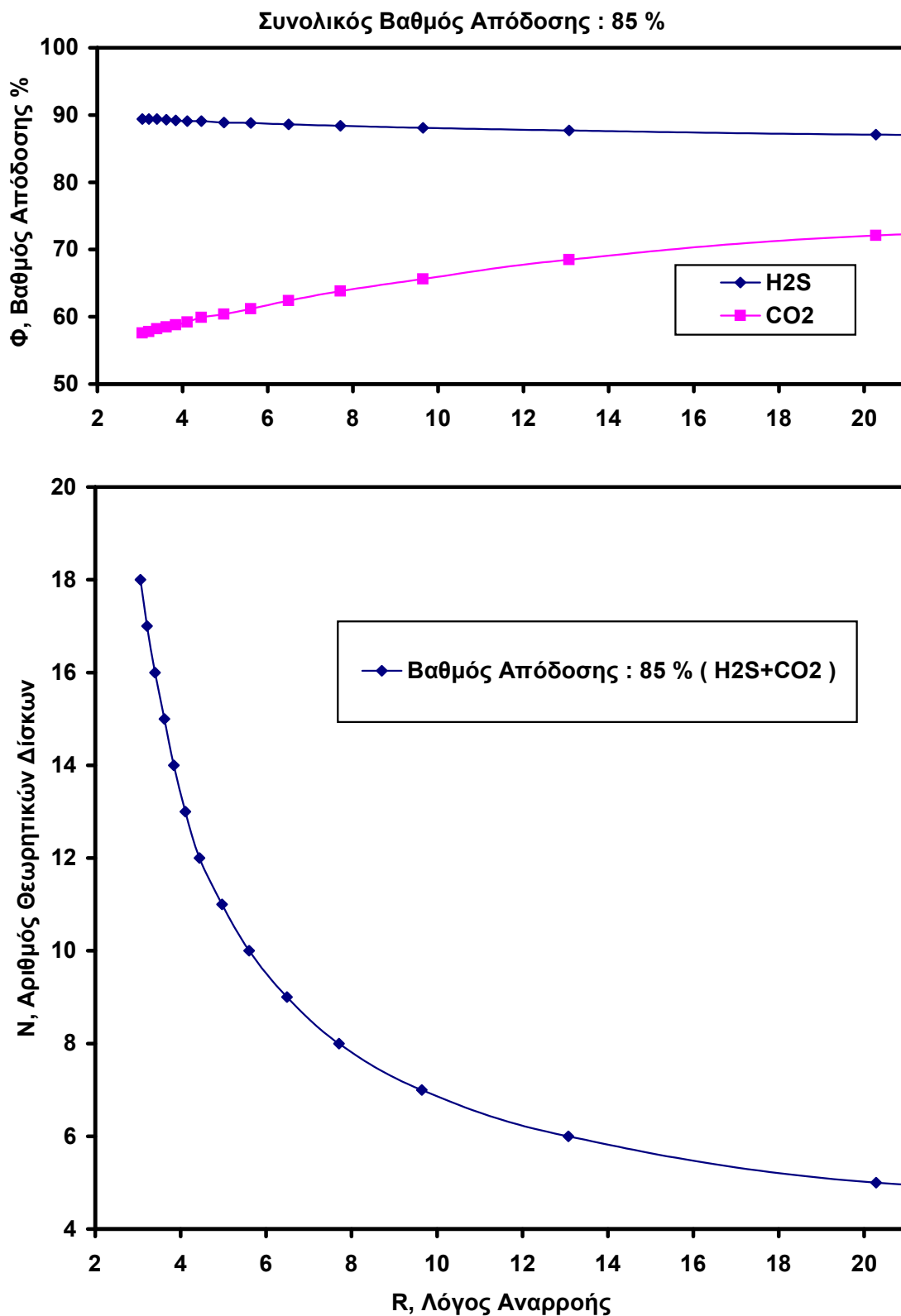
Εικόνα 124.

Μεταβολή των τιμών των γραμμομοριακών κλασμάτων στην αέρια φάση, ανά συστατικό, στην στήλη αναγέννησης του παραδείγματος του πίνακα 19.



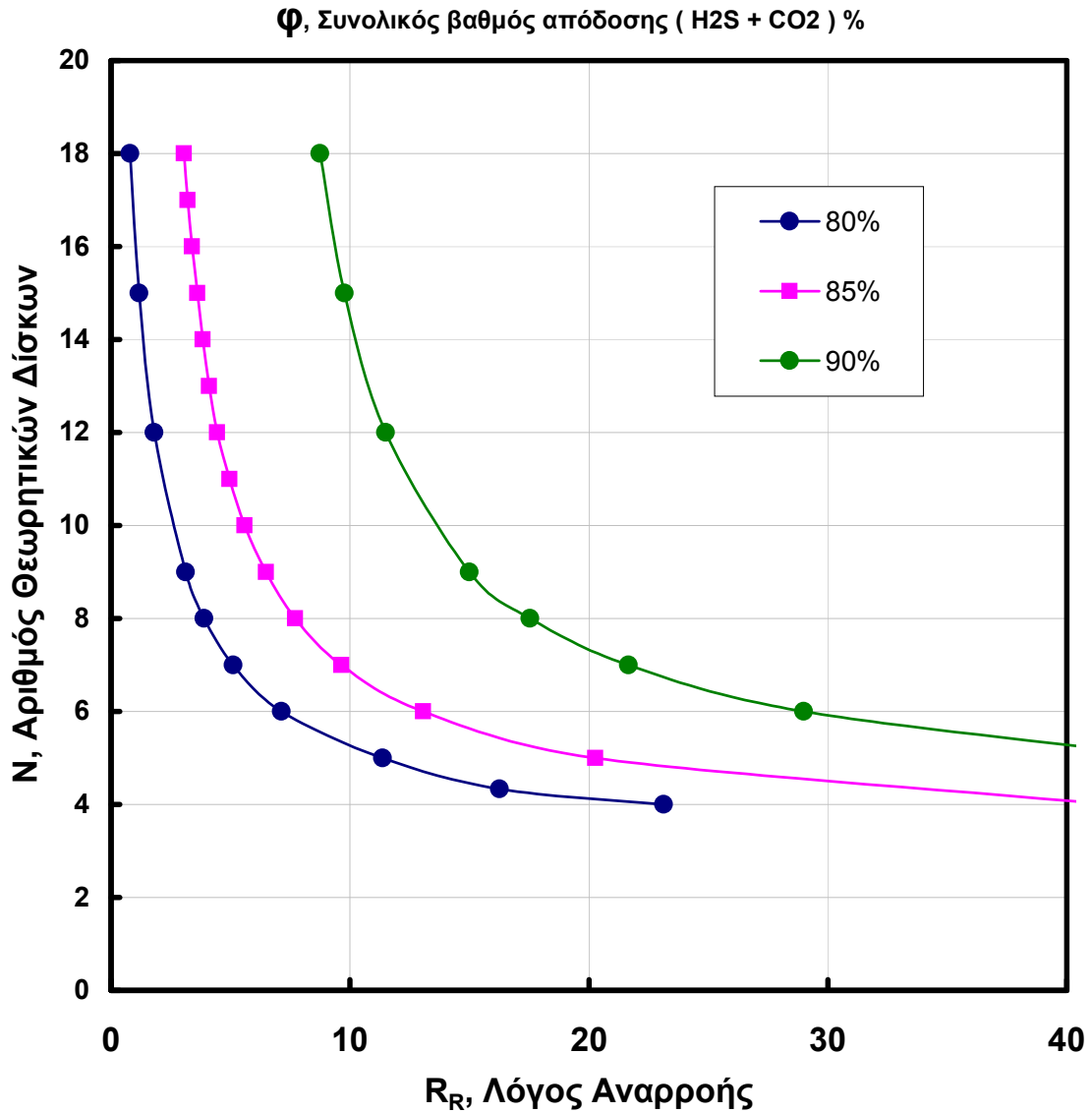
Εικόνα 125.

Μεταβολή των τιμών των σταθερών ισορροπίας, ανά συστατικό, στην στήλη αναγέννησης του παραδείγματος του πίνακα 19.



Εικόνα 126.

Μεταβολή του αριθμού των θεωρητικών βαθμίδων και του βαθμού απόδοσης της στήλης σε καθένα συστατικό ξεχωριστά (H₂S, CO₂), με την μεταβολή του λόγου αναρροής για σταθερό συνολικό βαθμό απόδοσης 85 % (για H₂S + CO₂).



Εικόνα 127.

Μετατόπιση της καμπύλης σταθερής απόδοσης $N-R_R$ με την μεταβολή της συνολικής απόδοσης (σε $H_2S + CO_2$) της στήλης αναγέννησης.

III.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αναπτύχθηκε ένα νέο σύστημα μοντέλων και αλγορίθμων που επιτρέπουν την προσομοίωση με μεγάλη ακρίβεια των διεργασιών καθαρισμού αερίων που βασίζονται στη χρήση υδατικών διαλυμάτων αμινών.

Μεταξύ άλλων, αναπτύχθηκε ένας νέος αλγόριθμος υπολογισμών ακριβείας, επίπεδο προς επίπεδο, της στήλης αναγέννησης (“5N- θ -μέθοδος” σύγκλισης για την αντιμετώπιση των αμφίδρομων χημικών αντιδράσεων).

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη στήλη αναγέννησης του διαλύματος της αμίνης, διότι οι συνθήκες λειτουργίας (όπως η ροή υγρής και αέριας φάσης, η περιεκτικότητα του διαλύματος, η θερμοκρασία και η απόδοση των δίσκων) αλλάζουν σημαντικά στο εσωτερικό της στήλης. Επίσης και η γεωμετρία της στήλης αναγέννησης παρουσιάζει σημαντικές ιδιαιτερότητες σε σχέση με την συνήθη γεωμετρία των αποστακτικών στηλών διότι α) έχει μόνον ζώνη εξάντλησης, β) έχει και τμήμα έκπλυσης των αερίων (πριν εξέλθουν από την κορυφή της στήλης), γ) κατά περίπτωση, μπορεί να έχει δεύτερη τροφοδοσία (νερό συμπλήρωσης - water make up) στο δοχείο αναρροής και δ) συνήθως έχει ολικό Αναβραστήρα (Reclaimer) παράλληλα με τον αναβραστήρα της στήλης αναγέννησης.

Η “ θ μέθοδος σύγκλισης” έχει επεκταθεί και η νέα “5N- θ μέθοδος” σύγκλισης έχει δημιουργηθεί για την αντιμετώπιση των αμφίδρομων χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά τον διαχωρισμό των H_2S και CO_2 από το υδατικό διάλυμα αιθανολαμίνης, χωρίς η επέκταση αυτή να επηρεάζει ουσιαστικά τον απαιτούμενο χρόνο υπολογισμού.

Την επέκταση της θ μεθόδου σύγκλισης συνιστούν α) η επέκταση της μεθόδου Thiele-Geddes για την εκλογή των ανεξαρτήτων μεταβλητών του προβλήματος, β) η μέθοδος της υβριδικής σταθεράς ισορροπίας για την προσομοίωση του φαινομένου της απορρόφησης με χημική αντίδραση, γ) η μέθοδος του εσωτερικού και εξωτερικού βρόγχου επίλυσης (inside – out algorithm) για τον ενδιάμεσο προσδιορισμό των τιμών των 3N επιπλέον μεταβλητών της μεθόδου και δ) διάφοροι επιμέρους αλγόριθμοι και τεχνικές για την βελτίωση της σύγκλισης, προσανατολισμένοι κυρίως στην περίπτωση των στηλών αναγέννησης υδατικών διαλυμάτων αμινών (χημική αντίδραση, ιδιαίτερη γεωμετρία κλπ)

Με βάση το μοντέλο και τους αλγόριθμους προσομοίωσης της στήλης αναγέννησης αναπτύχθηκε το πακέτο προγραμμάτων DESORB που παρέχει την δυνατότητα στον χρήστη να προσομοιώσει την λειτουργία σε σταθερές συνθήκες των στηλών αναγέννησης του υδατικού διαλύματος ΜΕΑ των εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων από H_2S και CO_2 . Για δεδομένη τροφοδοσία (παροχή, σύσταση, θερμοκρασία και πίεση), γεωμετρία (αριθμός θεωρητικών δίσκων, θέση εισόδου τροφοδοσίας, τύπος συμπυκνωτήρα και αναβραστήρα) και πίεση λειτουργίας, το πρόγραμμα προσδιορίζει τον βαθμό αναγέννησης του διαλύματος, τις ποσότητες και την σύσταση των προϊόντων κορυφής (όξινα αέρια) και πυθμένα (πτωχού διαλύματος που εγκαταλείπει την στήλη αναγέννησης από τον αναβραστήρα). Επίσης, το πρόγραμμα παρέχει την κατανομή των διαφόρων λειτουργικών, φυσικών και θερμοδυναμικών παραμέτρων και ιδιοτήτων σε όλη την στήλη (π.χ. θερμοκρασίες, πιέσεις, συγκεντρώσεις, σταθερές ισορροπίας κλπ ανά δίσκο).

Ο έλεγχος της ακρίβειας της νέας μεθόδου προσομοίωσης (αναλυτικό μοντέλο και νέος αλγόριθμος προσομοίωσης) της διεργασίας αναγέννησης του υδατικού διαλύματος ΜΕΑ και παράλληλα του πακέτου προγραμμάτων DESORB, έγινε συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της μεθόδου με όλα τα διαθέσιμα παραδείγματα της βιβλιογραφίας και της βιομηχανίας (λυμένα παραδείγματα της βιβλιογραφίας, περιπτώσεις προσομοίωσης με χρήση των γνωστών προσομοιωτών, στοιχεία από πακέτα βασικού σχεδιασμού ή από μετρήσεις σε εγκαταστάσεις εν λειτουργία - test run).

Όπως αποδείχθηκε, τα αποτελέσματα του πακέτου DESORB, είναι συγκρίσιμα με αυτά των προσομοιωτών του εμπορίου ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις διαφέρουν από τα στοιχεία σχεδιασμού βιομηχανικής μονάδας. Οι παρατηρούμενες διαφορές εξηγήθηκαν σε όφελος του πακέτου DESORB.

Η μελέτη της διαδικασίας σύγκλισης, κατά την επίλυση της στήλης αναγέννησης με τις μεθόδους που αναπτύχθηκαν στην παρούσα εργασία, έδειξε μεγάλη ευαισθησία του αλγόριθμου σύγκλισης στην περίπτωση που επιλέγεται (σύμφωνα με τους βαθμούς ελευθερίας) μεταξύ των μεταβλητών σχεδιασμού το προϊόν κορυφής (D ή d_{H_2S} ή d_{CO_2} ή $d_{H_2S+CO_2}$ ή d_{H_2O}). Επίσης, η σύγκλιση ή η απόκλιση της διαδικασίας επίλυσης εξαρτάται ισχυρά από την κατάλληλη επιλογή συντελεστών βαρύτητας.

Με χρήση του πακέτου DESORB έγινε λειτουργική ανάλυση της διεργασίας αναγέννησης η οποία μεταξύ άλλων έδειξε ότι **η αύξηση του λόγου αναρροής ευνοεί την απομάκρυνση του CO_2 από το υδατικό διάλυμα της αμίνης, ενώ αντίθετα η αύξηση του αριθμού των θεωρητικών δίσκων ευνοεί την αύξηση της απόδοσης στο H_2S .**

Σελίδα Κενή.

Κεφάλαιο IV.

ΑΡΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ

ΤΩΝ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΑΕΡΙΩΝ ΜΕ ΑΜΙΝΕΣ

Σελίδα Κενή.

IV.1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

IV. 1. 1_ ΣΤΑΔΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΕΠΙΛΥΣΗΣ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΑΡΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ

Η μεθοδολογία εύρεσης της άριστης λύσης προϋποθέτει την διαδοχή τριών χαρακτηριστικών σταδίων :

- το σχηματισμό του μαθηματικού μοντέλου της διεργασίας,
- την δημιουργία της αντικειμενικής συνάρτησης και
- την αναζήτηση του άριστου.

Τα δύο πρώτα στάδια αποτελούν τον σχηματισμό του προβλήματος της αριστοποίησης.

Στην πρακτική της αριστοποίησης ενδείκνυται ένας συμβιβασμός μεταξύ της συνθετότητας και πιστότητας του μοντέλου και της ευκολίας επίλυσής του. Αυτό διότι λαμβάνεται υπόψη η πολυπλοκότητα των υπολογισμών αφού μάλιστα η επίλυση του μοντέλου κατά την αριστοποίηση επαναλαμβάνεται πάρα πολλές φορές.

Αντικειμενική Συνάρτηση

Ο προσδιορισμός του κριτηρίου της αριστοποίησης και ο μετασχηματισμός του σε μορφή μαθηματικής συνάρτησης (αντικειμενική συνάρτηση) αποτελεί ουσιαστικό βήμα στη διαμόρφωση και επίλυση του προβλήματος της αριστοποίησης.

Στη χημική μηχανική κριτήρια αριστοποίησης είναι τα οικονομικά κριτήρια. Ακόμα τα λεγόμενα πρακτικά κριτήρια δεν είναι παρά απλοποιημένες μορφές των οικονομικών κριτηρίων.

Στην πράξη, η άριστη λύση δεν εξαρτάται από τους σταθερούς όρους ούτε από τους σταθερούς συντελεστές που πολλαπλασιάζουν την αντικειμενική συνάρτηση. Με την απαλοιφή των σταθερών όρων από τα αθροίσματα καθώς επίσης με την διαίρεση της συνάρτησης με τους σταθερούς συντελεστές απλοποιείται η αντικειμενική συνάρτηση σε τέτοιο βαθμό που δεν έχει πια τις διαστάσεις των αυθεντικών οικονομικών δεικτών. Η ακρίβεια εύρεσης της άριστης λύσης παραμένει η ίδια. Ακόμα, η αντικειμενική συνάρτηση δεν εξαρτάται απόλυτα από τις μεταβλητές της διεργασίας στην περιοχή γύρω από την άριστη λύση και ενδείκνυται η απλοποίηση της συνάρτησης ως προς τους όρους που δεν επηρεάζουν πολύ στην εύρεση του άριστου.

Τεχνικά Κριτήρια Αριστοποίησης

Η πρακτική της αναζήτησης του άριστου προϋποθέτει την επεξεργασία συναρτήσεων που προκύπτουν από την απλοποίηση των αυθεντικών οικονομικών κριτηρίων. Αυτά τα απλοποιημένα και πρακτικά κριτήρια ονομάζονται τεχνικά κριτήρια αριστοποίησης.

Κατά την δημιουργία των τεχνικών κριτηρίων πρέπει να τηρούνται ορισμένοι κανόνες ώστε το ζητούμενο άριστο να μη διαφέρει από το οικονομικά άριστο:

- Το τεχνικό κριτήριο δεν πρέπει να αλλοιώνει την οικονομική σημασία του αρχικού κριτηρίου (μπορεί όμως η μεγιστοποίηση του κέρδους να μετατρέπεται σε ελαχιστοποίηση των εξόδων).
- Η απλοποίηση του οικονομικού δείκτη βασίζεται κυρίως στην απαλοιφή όρων σταθερών ως προς τις μεταβλητές της διεργασίας.
- Το τεχνικό κριτήριο πρέπει να εξαρτάται σαφώς (explicit), κατά το δυνατόν, από τις μεταβλητές της διεργασίας.
- Δεν απαιτείται μεγάλη ακρίβεια στις ποσοτικές σχέσεις που περιέχονται στην αντικειμενική συνάρτηση, διότι αυτή στην περιοχή του άριστου δεν εξαρτάται πολύ ισχυρά από τις μεταβλητές της διεργασίας.

Εύρεση της Άριστης Λύσης

Επίλυση ενός προβλήματος αριστοποίησης που ορίζεται από την αντικειμενική συνάρτηση και το σύστημα των εξισώσεων και των ανισώσεων αποτελεί η εύρεση του συστήματος των τιμών x_1, x_2, \dots, x_n των μεταβλητών x_i που οδηγεί στην καλύτερη τιμή f^* της αντικειμενικής συνάρτησης f και που ικανοποιεί συγχρόνως το σύστημα των περιορισμών :

$$\left. \begin{array}{ll} \text{Opt } f (x_1, x_2, \dots, x_n), & x \in E^n \\ h_j (x) = 0, & j = 1, 2, \dots, k \\ g_j (x) \leq 0, & j = k+1, k+2, \dots, m \end{array} \right\} \quad (1)$$

Καλύτερη τιμή (άριστη) της αντικειμενικής συνάρτησης μπορεί να είναι η μέγιστη ή η ελάχιστη τιμή της συνάρτησης αλλά με την προϋπόθεση ότι οι τιμές των μεταβλητών x ικανοποιούν το μαθηματικό μοντέλο της διεργασίας.

IV. 1. 2_ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΡΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ

Οι μαθηματικές μέθοδοι αριστοποίησης οδηγούν στον προσδιορισμό της μέγιστης ή της ελάχιστης τιμής της αντικειμενικής συνάρτησης μέσα σε συγκεκριμένη περιοχή και χωρίζονται σε δύο κατηγορίες :

- **Έμμεσες μέθοδοι** ή αναλυτικές ή κλασικές. Δεν προϋποθέτουν τον υπολογισμό της αντικειμενικής συνάρτησης για τον προσδιορισμό της άριστης λύσης.
- **Άμεσες μέθοδοι.** Το άριστο επιτυγχάνεται με επαναλαμβανόμενες δοκιμές που προϋποθέτουν τον υπολογισμό της αντικειμενικής συνάρτησης.

Αναλυτικές Κλασικές Μέθοδοι (Έμμεσες)

Αποτελούν τις παλαιότερες μεθόδους αριστοποίησης βασιζόμενες στις θεμελιώδεις εργασίες διαφορικού λογισμού των Newton, Leibniz, Fermat, Lagrange, Euler κλπ. Προϋποθέτουν την αναλυτική μορφή των παραγώγων της αντικειμενικής συνάρτησης που συμπεριλαμβάνει και τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των περιορισμών του προβλήματος.

Δύο είναι οι κυριότερες μέθοδοι αντιμετώπισης των περιορισμών : Η μέθοδος της απ' ευθείας αντικατάστασης και, Η μέθοδος των πολλαπλασιαστών Lagrange [502], [503], [507].

Άμεσες Μέθοδοι

Στα περισσότερα προβλήματα αριστοποίησης στη Χημική Μηχανική η πολυπλοκότητα του μαθηματικού μοντέλου της διεργασίας κάνει ογκώδη και τελικά αδύνατη (από υπολογιστική άποψη) τη χρήση των αναλυτικών μεθόδων. Οι άμεσες μέθοδοι αντίθετα χρησιμοποιούνται συνήθως στα προβλήματα άριστου σχεδιασμού και αριστοποιητικής αυτόματης ρύθμισης.

Ο εντοπισμός του άριστου σημείου επιτυγχάνεται (με τη χρήση των άμεσων μεθόδων) με βάση πληροφορίες που αφορούν τις τιμές της αντικειμενικής συνάρτησης για μια σειρά από συνδυασμούς τιμών των ανεξαρτήτων μεταβλητών της διεργασίας.

Διακρίνονται τρεις γενικές κατηγορίες άμεσων μεθόδων: .

- **Μέθοδοι της "πλήρους εξερεύνησης" .**
- **Μέθοδοι απαλοιφής**
- **Μέθοδοι "ανόδου-καθόδου"**

Μέθοδος Συστηματικής Εξερεύνησης

Η καλύτερη μέθοδος για τον εντοπισμό του άριστου είναι ο υπολογισμός της τιμής της αντικειμενικής συνάρτησης f για έναν ικανό αριθμό σημείων K με συντεταγμένες $x^{(k)}$, $k = 1, 2, \dots, K$. Κατόπιν ανάλυσης των τιμών της συνάρτησης προκύπτει σαν άριστο το σημείο με συντεταγμένες x^* για το οποίο η συνάρτηση παρουσιάζει μέγιστο ή ελάχιστο [502], [506].

Μέθοδοι Απαλοιφής

Εάν η αντικειμενική συνάρτηση δεν παρουσιάζει σημείο καμπής στο διάστημα ορισμού της, τότε με σύγκριση μεταξύ δύο τιμών της μπορεί να απαλειφθεί μία περιοχή του διαστήματος μεταβολής των ανεξαρτήτων μεταβλητών με την βεβαιότητα ότι δεν περιέχει το άριστο σημείο. Αποτέλεσμα της επαναλαμβανόμενης απαλοιφής είναι ο συνεχής περιορισμός του διαστήματος εξερεύνησης. Διακρίνονται :

- **Μέθοδοι μονοδιάστατης απαλοιφής .**
- **Μέθοδοι πολυδιάστατης απαλοιφής**

Οι μέθοδοι μονοδιάστατης απαλοιφής χρησιμοποιούνται επιπλέον και στους αλγόριθμους της μεθόδου "ανόδου-καθόδου". Χαρακτηριστικές μέθοδοι απαλοιφής : Bolzano, Fibonacci κλπ [507], [502].

Μέθοδοι " Ανόδου-Καθόδου "

Παρομοιάζεται η επιφάνεια απόκρισης συνάρτησης δύο μεταβλητών με την επιφάνεια της γης. Επομένως εντόπιση μέγιστου π.χ. αντιστοιχεί σε άνοδο στην κορυφή υψώματος. Σε κάθε βήμα αναμένεται επίτευξη καλύτερης τιμής της συνάρτησης και συλλογή χρήσιμων πληροφοριών για την επιλογή της κατάλληλης κατεύθυνσης και του καταλλήλου βήματος για την επόμενη δοκιμή. Οι μέθοδοι Ανόδου-Καθόδου χρησιμοποιούν τις μεθόδους παρεμβολής των Davies, Swann και Camprey [521], [502] και του Powell [509], για τον προσδιορισμό των νέων συντεταγμένων (της καλύτερης τιμής) της συνάρτησης. Διακρίνονται σε δύο γενικές κατηγορίες μεθόδων :

- **Μέθοδοι που απαιτούν τον υπολογισμό των παραγώγων της αντικειμενικής συνάρτησης**
- **Μέθοδοι χωρίς υπολογισμό παραγώγων της αντικειμενικής συνάρτησης**

Μέθοδοι με Υπολογισμό Παραγώγων

Απαιτούν τον υπολογισμό των παραγώγων της αντικειμενικής συνάρτησης όπως οι μέθοδοι βαθμίδας (gradient) [508], η μέθοδος Newton των παραγώγων δευτέρου βαθμού [502], [510], οι μέθοδοι των συζευγμένων βαθμίδων των Fletcher και Reeves [511] και των Shah, Buechler και Kempthorne (μέθοδος Partan) [512]. Επίσης, οι μέθοδοι quasi-Newton των Davidon, Fletcher και Powell και του Broyden [513], [514], [515], [516].

Μεθοδοι Χωρίς Υπολογισμό Παραγώγων

Δεν απαιτούν τον υπολογισμό των παραγώγων της αντικειμενικής συνάρτησης, όπως οι αλγόριθμοι της κυκλικής αριστοποίησης του Dumitru [518], "Pattern search" των Hooke και Jeeves [517], [519], στροφής των διευθύνσεων διερεύνησης του Rosenbrock [520] και των Davies, Swann και Camprey [521] και ο αλγόριθμος Powell [509]. Επίσης, οι αλγόριθμοι που βασίζονται στην χρήση των εξερευνητικών υπερπολυέδρων όπως η μέθοδος SIMPLEX των Nelder και Mead [522], [523] και ο αλγόριθμος COMPLEX του Box [524], [529] τροποποιημένος από τους Atwood και Foster [525], Keefer (αλγόριθμος SIMPAT) [526] και Umeda και Ichikawa [527], [528].

Ειδικά ο αλγόριθμος COMPLEX του Box έχει προσαρμοστεί ώστε να επιλύει προβλήματα μεγιστοποίησης ή ελαχιστοποίησης της αντικειμενικής συνάρτησης $f(x)$ στο διάστημα E^n ικανοποιώντας συγχρόνως τους περιορισμούς :

$$x_{\min,i} \leq x_i \leq x_{\max,i} \quad i=1,\dots,n \quad (2)$$

$$g_{\min,j} \leq g_j(\mathbf{x}) \leq g_{\max,j} \quad j=1,\dots,m \quad (3)$$

όπου $g_{\min,j}$, $g_{\max,j}$ είναι αριθμητικές σταθερές.

Στα προβλήματα βελτιστοποίησης στην Χημική Μηχανική, όπου εμφανίζονται συχνά συστήματα περιορισμών της μορφής των διπλών ανισοτήτων, ο αλγόριθμος COMPLEX του Box έχει ευρεία εφαρμογή. Επιπλέον, παρουσιάζει αυξημένες πιθανότητες εύρεσης ολικού ακρότατου (σε περιπτώσεις προβλημάτων με πολλαπλά τοπικά ακρότατα) χάρη στη μέθοδο της τυχαίας επιλογής των αρχικών σημείων εξερεύνησης που χρησιμοποιεί.

IV.2 ΠΑΡΟΥΣΑ ΣΥΝΔΡΟΜΗ

Στα πλαίσια της προσπάθειας βελτιστοποίησης των διεργασιών και των εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων με αμίνες έγιναν οι ακόλουθες εργασίες :

- Επιλογή κατάλληλων μεθόδων διαστασιολόγησης του εξοπλισμού (πύργοι, εναλλάκτες, δοχεία, αντλίες κλπ.) και απλοποίηση των μεθόδων αυτών (χρονική συντόμευση της διαδικασίας επίλυσης για σκοπούς αριστοποίησης).
- Ανάπτυξη μεθόδου απ' ευθείας υπολογισμού διαμέτρου πύργων, κατ' επέκταση της μεθόδου Glitch [531].
- Επεξεργασία στοιχείων της βιβλιογραφίας και της αγοράς για την ανάπτυξη συστήματος μοντέλων υπολογισμού κόστους προμήθειας και εγκατάστασης για όλους τους τύπους εξοπλισμού της διεργασίας (υπολογισμός κόστους επένδυσης).
- Ανάπτυξη διαδικασίας υπολογισμού κόστους για όλες τις βοηθητικές παροχές της διεργασίας (υπολογισμός κόστους λειτουργίας).
- Ανάπτυξη της αντικειμενικής συνάρτησης και αλγόριθμου αριστοποίησης της στήλης αναγέννησης του διαλύματος, με εφαρμογή των μεθόδων μονοδιάστατης απαλοϊφής και διεξοδικής διερεύνησης.
- Ανάπτυξη της αντικειμενικής συνάρτησης και αλγορίθμου πολυδιάστατης αριστοποίησης με περιορισμούς, με τροποποίηση της μεθόδου COMPLEX του Box και επέκτασή της για εφαρμογή στην περίπτωση μικτού τύπου μεταβλητών (mixt integer). Δεν περιλαμβάνεται στην παρούσα εργασία.
- Βελτιστοποίηση του σχήματος και της λειτουργίας των εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων με υδατικό διάλυμα ΜΕΑ, με χρήση των ανωτέρω.

Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην στήλη αναγέννησης όπου οι συνθήκες λειτουργίας αλλάζουν σημαντικά μεταξύ κορυφής και βάσης. Το 99% των λειτουργικών εξόδων καταναλώνονται εδώ ενώ πολύ μεγάλη συμμετοχή στα λειτουργικά έξοδα έχει η κατανάλωση ατμού (περίπου 95% των συνολικών εξόδων λειτουργίας στην στήλη αναγέννησης).

IV. 2. 1_ ΔΙΑΣΤΑΣΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

Για τον υπολογισμό των διαστάσεων του εξοπλισμού χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι σχεδιασμού αντίστοιχου εξοπλισμού που χρησιμοποιούνται από αναγνωρισμένες τεχνικές εταιρίες (ΑΣΠΡΟΦΟΣ ΑΕ, FOSTER WHEELER [532], EXXON [533]) εγκαταστάσεων. Οι διαδικασίες και τα μοντέλα υπολογισμού έχουν τροποποιηθεί ή απλοποιηθεί καταλλήλως για τους σκοπούς της αριστοποίησης των εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων.

IV.2.1.1 Αανάπτυξη μεθόδου υπολογισμού διαμέτρου αποστακτικών πύργων

Σύμφωνα με την μέθοδο της εταιρείας Glitch [531] που κατασκευάζει και προμηθεύει δίσκους και εσωτερικά πύργων, ο υπολογισμός της διαμέτρου των αποστακτικών πύργων, με δίσκους με βαλβίδες, γίνεται με την ακόλουθη επαναληπτική μέθοδο προσαρμοσμένη στις μονάδες του διεθνούς συστήματος :

- 1) Υπολογίζεται ο όγκος της ροής των αερίων, στο εσωτερικό του πύργου, διορθωμένος σε σχέση με τις πυκνότητες των δύο φάσεων σε αντιρροή :

$$V_c = V (\rho_v / (\rho_l - \rho_v))^{0,5} \quad (4)$$

Όπου V_c ο διορθωμένος όγκος των αερίων,
 V η παροχή των αερίων στο εσωτερικό της στήλης,
 ρ_v η πυκνότητα της αέριας φάσης,
 ρ_l η πυκνότητα της υγρής φάσης.

- 2) Γίνεται υπόθεση της τιμής της διαμέτρου D_s (αρχική τιμή).
- 3) Υπολογίζεται το μήκος της διαδρομής του υγρού στον δίσκο :

$$Ll = 0,75 \cdot D_s / Np \quad (5)$$

Όπου $L\ell$ το μήκος της διαδρομής και
 Np ο αριθμός των διαδρομών [531]

- 4) Υπολογίζεται το ελάχιστο απαιτούμενο ενεργό εμβαδόν της εγκάρσιας τομής της στήλης :

$$Aa = \frac{3,28 \cdot Vc + 0,074 \cdot L \cdot L\ell}{FF \cdot FS \cdot CAF} \quad (6)$$

Όπου Aa το ελάχιστο απαιτούμενο ενεργό εμβαδόν,
 L η μέγιστη ροή της υγρής φάσης,
 FF ο συντελεστής πλημμύρισης [531]
 FS ο συντελεστής συστήματος [531]
 CAF ο συντελεστής χωρητικότητας [531]

- 5) Υπολογίζεται η ταχύτητα του υγρού στους αγωγούς καθόδου με την σχέση :

$$Ad = L / Ud \quad (7)$$

Όπου Ud η ταχύτητα του υγρού στους αγωγούς καθόδου διορθωμένη ανάλογα με το σύστημα και τον σχεδιασμό [534], [535], [531].

- 6) Υπολογίζεται το συνολικό εμβαδόν της εγκάρσιας διατομής της στήλης απόσταξης και εν συνεχεία η διάμετρος :

$$At = Aa + 2Ad, \text{ και} \quad (8)$$

$$Dc = (4 At / \pi)^{0,5} \quad (9)$$

Όπου At το εμβαδόν της εγκάρσιας διατομής της στήλης,
 Ad το εμβαδόν διατομής του αγωγού καθόδου,
 Dc η υπολογισμένη τιμή της διαμέτρου της στήλης.

- 7) Εάν η υπολογιζόμενη τιμή της διαμέτρου Dc διαφέρει σημαντικά από την τιμή Dc που έχει υποτεθεί στο σημείο (2) οι υπολογισμοί επαναλαμβάνονται από το σημείο (2) λαμβάνοντας ως νέα υποθετική τιμή Ds για την διάμετρο της στήλης την τελευταία υπολογισμένη τιμή Dc .

Μέθοδος απ' ευθείας επίλυσης

Εάν στην εξίσωση (8) αντικαταστήσουμε το ενεργό εμβαδόν A_a με τις εξισώσεις (6) και (5) και το εμβαδόν της διατομής του αγωγού καθόδου A_d με την εξίσωση (7), ομαδοποιήσουμε τους όρους και αντικαταστήσουμε στην εξίσωση (9), έχουμε :

$$D_1 = FF \cdot FS \cdot CAF \quad (10)$$

$$D_2 = 0,05575 \cdot L / Np / D_1 \quad (11)$$

$$D_3 = 0,0333 \cdot L / Ud / FF + 3,28 \cdot V_c / D_1 \quad (12)$$

και

$$D_c = 0,00175 (D_2 + (D_2^2 + \pi D_3))^{1/2} \quad (13)$$

Με την επίλυση των εξισώσεων (10) έως (13) προκύπτει ευθέως η διάμετρος του πύργου D_c χωρίς να χρειάζεται η επαναληπτική επίλυση των εξισώσεων (4) (9) με την μέθοδο της δοκιμής και σφάλματος.

IV. 2. 2_ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΟΣΤΟΥΣ ΕΠΕΝΔΥΣΗΣ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Για τους σκοπούς του υπολογισμού του κόστους επένδυσης, στα πλαίσια της διαδικασίας της αριστοποίησης έγινε συλλογή στοιχείων κόστους από την βιβλιογραφία [505], [536], [504] και από την αγορά. Χρησιμοποιήθηκαν στοιχεία κόστους από την βιβλιογραφία και συνδυάστηκαν με πραγματικά στοιχεία από την κατασκευή σύγχρονων βιομηχανικών εγκαταστάσεων στην χώρα μας. Επίσης, συνδυάστηκαν στοιχεία προσφορών προμηθευτών και μεθόδων υπολογισμού κόστους σε σχέση με το βάρος του εξοπλισμού. Όλα τα στοιχεία προσαρμόστηκαν χρονικά και γεωγραφικά ώστε να αφορούν την ίδια χρονική και γεωγραφική βάση.

Προσδιορίστηκαν χαρακτηριστικά μοντέλα κόστους ανά κατηγορία μηχανολογικού εξοπλισμού, αποτελούμενα από υπολογιστικές σχέσεις (που συσχετίζουν τις χαρακτηριστικές διαστάσεις του εξοπλισμού με το βασικό κόστος, σε δεδομένη χρονική βάση) και συντελεστές αναπροσαρμογής της χρονικής βάσης, των υλικών κατασκευής, των συνθηκών λειτουργίας, του κατασκευαστικού τύπου και του μεγέθους του εξοπλισμού.

ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΟΜΗΘΕΙΑΣ ΑΠΟΣΤΑΚΤΙΚΩΝ ΠΥΡΓΩΝ ΜΕ ΔΙΣΚΟΥΣ

Το κόστος προμήθειας των αποστακτικών πύργων με δίσκους με βαλβίδες από ανοξείδωτο χάλυβα υπολογίζεται σε συνάρτηση της διαμέτρου, των πραγματικών δίσκων και των υλικών κατασκευής , για τις συνήθεις συνθήκες λειτουργίας των εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων, με την ακόλουθη σχέση (*):

$$FOB_T = F (\Phi (-1,05 + 4,62 D) + 1,2 D^{1,8}) (N + I) \quad (14)$$

Όπου FOB_T το κόστος αγοράς αποστακτικών πύργων με δίσκους σε \$ ή €

D η διάμετρος του πύργου σε m

N ο αριθμός των πραγματικών δίσκων

I ο αριθμός των ισοδύναμων δίσκων (καπάκι + βάση)

F συντελεστής χρονικής αναπροσαρμογής (CE Index [537])

Φ συντελεστής επένδυσης ($\frac{1}{3}$ SS και $\frac{2}{3}$ CS) :

και

$\Phi = 1$	τοίχωμα από απλό χάλυβα
2	τοίχωμα με επένδυση 304 SS
2,25	τοίχωμα με επένδυση 347 SS
2,4	τοίχωμα με επένδυση 316 SS
4	τοίχωμα από 304 SS
4,8	τοίχωμα από 347 SS
5,2	τοίχωμα από 316 SS

(*) Σε περίπτωση πολύ υψηλών πιέσεων στον πύργο απορρόφησης χρειάζεται η χρήση συντελεστού προσαρμογής της πίεσης λειτουργίας.

ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΟΜΗΘΕΙΑΣ ΑΕΡΟΨΥΚΤΩΝ ΕΝΑΛΛΑΚΤΩΝ

Το κόστος προμήθειας των αερόψυκτων εναλλακτών υπολογίζεται σε συνάρτηση της επιφάνειας εναλλαγής, καθώς επίσης των υλικών κατασκευής, των συνθηκών λειτουργίας (πίεσης) και των κατασκευαστικών στοιχείων, με την ακόλουθη σχέση :

$$FOB_A = F (42 + 0,8 A) \sigma_{\pi} \sigma_{\alpha} \sigma_{\nu} \varphi_{\alpha} \quad (15)$$

Όπου FOB_A το κόστος αγοράς αερόψυκτων εναλλακτών σε \$ ή €
 A η επιφάνεια εναλλαγής (επιφάνεια γυμνών αυλών) σε m^2
 F συντελεστής χρονικής αναπροσαρμογής (CE Index [537])
 σ_{ν} συντελεστής προσαρμογής υλικού [505]
 σ_{α} συντελεστής προσαρμογής μήκους αυλών [505]
 σ_{π} συντελεστής προσαρμογής πίεσης λειτουργίας [505]
 φ_{α} προσαρμογή κόστους στον αριθμό των σειρών των αυλών :

και

$\varphi_{\alpha} = 1$	για 12 σειρές αυλών
1,06	για 8 σειρές αυλών
1,1	για 6 σειρές αυλών
1,17	για 5 σειρές αυλών
1,27	για 4 σειρές αυλών
1,46	για 3 σειρές αυλών

ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΟΜΗΘΕΙΑΣ ΕΝΑΛΛΑΚΤΩΝ ΑΥΛΩΝ-ΚΕΛΥΦΟΥΣ

Το κόστος προμήθειας των εναλλακτών αυλών-κελύφους υπολογίζεται σε συνάρτηση της επιφάνειας εναλλαγής, καθώς επίσης των υλικών κατασκευής, των συνθηκών λειτουργίας (πίεσης) και των κατασκευαστικών στοιχείων, με την ακόλουθη σχέση :

$$FOB_E = 3,6 \cdot F \cdot A^{0,63} \cdot (\sigma_{\sigma} + \sigma_{\alpha} + \sigma_{\kappa}) \cdot \varphi_{\nu\alpha} \cdot \varphi_{\nu\kappa} \quad (16)$$

Όπου FOB_E το κόστος αγοράς εναλλακτών αυλών-κελύφους σε \$ ή €
 A η επιφάνεια εναλλαγής (επιφάνεια γυμνών αυλών) σε m^2
 F συντελεστής χρονικής αναπροσαρμογής (CE Index [537])
 σ_{σ} συντελεστής σχεδιαστικού τύπου [504]
 σ_{α} συντελεστής προσαρμογής πίεσης λειτουργίας αυλών [504]
 σ_{κ} συντελεστής προσαρμογής πίεσης λειτουργίας κελύφους [504]
 $\varphi_{\nu\alpha}$ συντελεστής προσαρμογής υλικού αυλών [504]
 $\varphi_{\nu\kappa}$ συντελεστής προσαρμογής υλικού κελύφους [504]

ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΟΜΗΘΕΙΑΣ ΑΝΑΒΡΑΣΤΗΡΩΝ ΤΥΠΟΥ ‘KETTLE’

Το κόστος προμήθειας των αναβραστήρων τύπου KETTLE υπολογίζεται σε συνάρτηση της επιφάνειας εναλλαγής, καθώς επίσης των υλικών κατασκευής, των συνθηκών λειτουργίας (πίεσης) και των κατασκευαστικών στοιχείων, με την ακόλουθη σχέση :

$$FOB_R = F \cdot (20 + 0,32 \cdot A) \cdot \sigma_{\pi} \cdot \sigma_{\sigma} \cdot \varphi_{υκ} \cdot \varphi_{υα} \cdot \varphi_{\mu} \quad (17)$$

Όπου FOB_R το κόστος αγοράς αναβραστήρων τύπου KETTLE σε \$ ή €
 A η επιφάνεια εναλλαγής (επιφάνεια γυμνών αυλών) σε m^2
 F συντελεστής χρονικής αναπροσαρμογής (CE Index [537])
 σ_{σ} συντελεστής σχεδιαστικού τύπου [536]
 σ_{π} συντελεστής προσαρμογής πίεσης λειτουργίας αυλών [536]
 $\varphi_{υα}$ συντελεστής προσαρμογής υλικού αυλών [536]
 $\varphi_{υκ}$ συντελεστής προσαρμογής υλικού κελύφους [536]
 φ_{μ} συντελεστής προσαρμογής μεγέθους [536]

ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΟΜΗΘΕΙΑΣ ΔΟΧΕΙΟΥ ΑΝΑΡΡΟΗΣ (Διαμέτρου 2m)

Το κόστος προμήθειας των δοχείων αναρροής (σταθερής διαμέτρου) υπολογίζεται σε συνάρτηση της παροχής της αναρροής, καθώς επίσης των υλικών κατασκευής και των συνθηκών λειτουργίας (πίεσης), με την ακόλουθη σχέση :

$$FOB_D = F \cdot (67 + 0,013 \cdot A) \cdot \sigma_{\pi} \cdot \sigma_{\nu} \quad (18)$$

Όπου FOB_D το κόστος αγοράς των δοχείων αναρροής σε \$ ή €
 L η ποσότητα αναρροής σε $kmole / h$
 F συντελεστής χρονικής αναπροσαρμογής (CE Index [537])
 σ_{ν} συντελεστής προσαρμογής υλικού [504]
 σ_{π} συντελεστής προσαρμογής πίεσης λειτουργίας [504]

ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΟΜΗΘΕΙΑΣ ΦΥΓΟΚΕΝΤΡΙΚΩΝ ΑΝΤΛΙΩΝ

Το κόστος προμήθειας των φυγοκεντρικών αντλιών υπολογίζεται σε συνάρτηση της παροχής και της πίεσης σχεδιασμού της αντλίας, καθώς επίσης των υλικών κατασκευής, με την ακόλουθη σχέση :

$$FOB_P = 0,16 \cdot F \cdot (L \cdot P + 0,05 \cdot L \cdot N)^{1/2} \cdot \sigma_\pi \cdot \sigma_v \quad (19)$$

- Όπου FOB_P το κόστος αγοράς των φυγοκεντρικών αντλιών σε \$ ή €
 L η ποσότητα αναρροής σε kmole / h
 P η πίεση λειτουργίας της διεργασίας σε bar
 N ο αριθμός των πραγματικών δίσκων
 F συντελεστής χρονικής αναπροσαρμογής (CE Index [537])
 σ_v συντελεστής προσαρμογής υλικού [504]
 σ_π συντελεστής προσαρμογής πίεσης σχεδιασμού [504]

IV. 2. 3_ ΤΟ ΠΑΚΕΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ OPTIM

Με την βοήθεια του πακέτου OPTIM που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας επιτυγχάνεται ο υπολογισμός του κόστους επένδυσης και λειτουργίας και η αριστοποίηση οποιασδήποτε διεργασίας καθαρισμού αερίων με υδατικό διάλυμα ΜΕΑ. Στο πακέτο OPTIM περιέχονται αλγόριθμοι αριστοποίησης, ρουτίνες που υπολογίζουν τις διαστάσεις των συσκευών και το κόστος επένδυσης και λειτουργίας της εγκατάστασης, ενώ οι παράμετροι της αντικειμενικής συνάρτησης που προκύπτουν από το πακέτο DESIGN που είναι ενσωματωμένο με το OPTIM στο πακέτο PIGASOS (Κεφάλαιο VI).

Στη γενική του μορφή το πακέτο OPTIM είναι γραμμένο σε γλώσσα FORTRAN IV απλής και διπλής ακριβείας. Δεν απαιτεί τη χρήση μαθηματικής βιβλιοθήκης έχοντας ενσωματωμένες τις απαραίτητες μαθηματικές ρουτίνες.

Το πακέτο OPTIM περιλαμβάνει τις ρουτίνες :

- **FOB** για τον υπολογισμό της κατάλληλης αντικειμενικής συνάρτησης του προβλήματος αριστοποίησης (π.χ. της στήλης αναρρόφησης, της στήλης αναγέννησης ή ολόκληρης της εγκατάστασης),
- **DIMENS** για τον υπολογισμό των διαστάσεων του εξοπλισμού σε κάθε βήμα της διαδικασίας αριστοποίησης,
- **COST** για τον υπολογισμό του κόστους επένδυσης και λειτουργίας της εγκατάστασης, σε κάθε βήμα της διαδικασίας αριστοποίησης,
- **UNID** που περιλαμβάνει τον αλγόριθμο μονοδιάστατης απαλοϊφής και διεξοδικής διερεύνησης.
- **COMPLEX** που περιλαμβάνει την τροποποίηση του αλγόριθμου COMPLEX του Box [524], [527], [528], [529] για πολυδιάστατη αριστοποίηση με περιορισμούς στην περίπτωση μικτού τύπου μεταβλητών,

ενώ καλεί το πακέτο DESIGN για τον υπολογισμό των συνθηκών λειτουργίας της εγκατάστασης σε κάθε βήμα της διαδικασίας αριστοποίησης.

Το OPTIM παρέχει την δυνατότητα στον χρήστη (μέσω φιλικής προς τον χρήστη διεπιφάνειας απ' ευθείας εισόδου -" on line "-δεδομένων) να προσδιορίσει τα όρια και τους περιορισμούς του προβλήματος της αριστοποίησης, τα δεδομένα του προβλήματος αριστοποίησης (συντελεστής αναπροσαρμογής κόστους του περιοδικού Chemical Engineering, συντελεστής Lang, συντελεστής υπολογισμού κόστους συντήρησης και επισκευών) και στοιχεία κόστους (κόστος βοηθητικών παροχών, είδος υλικών για κάθε είδος εξοπλισμού κλπ.) καθώς και άλλα στοιχεία κοστολόγησης και αριστοποίησης όπως χρόνος ζωής του εξοπλισμού (ή εναλλακτικά ζητούμενος χρόνος απόσβεσης), συντελεστές απόδοσης κινητήρων και συσκευών, συντελεστές μετάδοσης θερμότητας, συντελεστές συνθηκών λειτουργίας ή κατασκευαστικού τύπου κλπ.

Για δεδομένη τροφοδοσία, προδιαγραφές προϊόντων και περιορισμούς το πρόγραμμα επιλύει το πρόβλημα της αριστοποίησης. Υπολογίζει και εκτυπώνει κόστος αγοράς και λειτουργίας για κάθε τμήμα εξοπλισμού καθώς επίσης συνολικό κόστος επένδυσης και λειτουργίας και την τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης για κάθε βήμα της διαδικασίας αριστοποίησης.

Επίσης, υπολογίζει και εκτυπώνει τις βασικές παραμέτρους γεωμετρίας ή λειτουργίας της εγκατάστασης στο σημείο του άριστου (σημείο ελαχίστου συνολικού κόστους επένδυσης και λειτουργίας ανοιγμένο σε ημερήσιο κόστος).

IV. 2. 4_ ΑΡΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΑΕΡΙΩΝ ΜΕ ΜΕΑ

Όπως προαναφέρθηκε, ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην στήλη αναγέννησης όπου οι συνθήκες λειτουργίας αλλάζουν σημαντικά μεταξύ κορυφής και βάσης. Το 99% των λειτουργικών εξόδων καταναλώνονται εδώ ενώ πολύ μεγάλη συμμετοχή στα λειτουργικά έξοδα έχει η κατανάλωση ατμού (περίπου 95% των συνολικών εξόδων λειτουργίας στην στήλη αναγέννησης).

Με χρήση του προγράμματος OPTIM έγινε υπολογισμός του κόστους επένδυσης και λειτουργίας της στήλης αναγέννησης και της τιμής της αντικειμενικής συνάρτησης αριστοποίησης της στήλης για όλες τις εναλλακτικές περιπτώσεις αριθμού θεωρητικών δίσκων, από 6 έως 20, για συνολική απόδοση της διεργασίας 85 % σε $H_2S + CO_2$. Τα αναλυτικά αποτελέσματα κόστους (κόστος αγοράς συσκευών, κόστος εγκατάστασης και συντήρησης, κόστος βοηθητικών παροχών) το συνολικό κόστος επένδυσης και λειτουργίας καθώς και η αντικειμενική συνάρτηση περιλαμβάνονται στον πίνακα 22. Οι υπολογισμοί έγιναν με κόστος ατμού 3,3 \$/t, κόστος ηλεκτρικής ενέργειας 0,05 \$/kwh, και συντελεστή χρονικής αναπροσαρμογής 400. Για τον υπολογισμό του κόστους αγοράς της στήλης αναγέννησης θεωρήθηκαν τοιχώματα από χάλυβα με εσωτερική επένδυση από ανοξείδωτο χάλυβα 304 SS. Στον υπολογισμό του κόστους προμήθειας του αερόψυκτου εναλλάκτη θεωρήθηκαν σωληνώσεις από ανοξείδωτο χάλυβα 304 SS. Στον αναβραστήρα θεωρήθηκαν τοιχώματα από απλό χάλυβα και σωληνώσεις από ανοξείδωτο χάλυβα 304 SS. Επίσης το δοχείο αναρροής θεωρήθηκε από χάλυβα με επένδυση από ανοξείδωτο χάλυβα 304 SS.

Στα διαγράμματα των εικόνων 128 και 129 φαίνεται παραστατικά η μεταβολή του κόστους αγοράς και λειτουργίας κάθε τμήματος εξοπλισμού ξεχωριστά καθώς επίσης και του συνολικού κόστους επένδυσης και λειτουργίας και της αντικειμενικής συνάρτησης για συνήθεις τιμές βοηθητικών παροχών και υλικών (όπως χρησιμοποιήθηκαν και στον υπολογισμό των στοιχείων του πίνακα 22).

Παρατηρείται ότι ενώ το κόστος της στήλης αναγέννησης αυξάνεται με την αύξηση των θεωρητικών βαθμίδων, όλα τα άλλα κόστη αγοράς του εξοπλισμού και λειτουργίας των εγκαταστάσεων μειώνονται με την αύξηση του αριθμού των θεωρητικών δίσκων (και την σύγχρονη μείωση του λόγου αναρροής και άρα της ποσότητας της αναρροής). Το αποτέλεσμα είναι η τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης να μειώνεται μονότονα με την μείωση του αριθμού των θεωρητικών δίσκων, χωρίς να παρουσιάζει ελάχιστο, τουλάχιστον στο διάστημα 6 έως 20 θεωρητικών δίσκων.

Στα διαγράμματα των εικόνων 130 και 131 παρατηρείται εμφάνιση ελαχίστου στην περιοχή του 15^{ου} θεωρητικού δίσκου λόγω της θεωρούμενης αύξησης κατά 250 % του κόστους αγοράς της στήλης αναγέννησης.

Πίνακας 22. Αναλυτικό Κόστος Προμήθειας, Εγκαταστημένο και Λειτουργίας της στήλης αναγέννησης του παραδείγματος του πίνακα 15, ανοιγμένο σε ημερήσιο κόστος, και Τιμή της Αντικειμενικής Συνάρτησης για όλες τις περιπτώσεις λειτουργίας μεταξύ 6 και 20 θεωρητικών δίσκων

Αύξων Αριθμός	Κόστος Ημερήσιας Απόσβεσης και Επισκευών (\$ / d)						Ημερήσιο Κόστος Λειτουργίας (\$ / d)			
	Στήλη Αναγέννησης	Αερόψυκτος Συμπυκνωτήρας	Αναβραστήρας	Αντλία	Δοχείο Αναρροής	Εγκαταστημένο Κόστος	Επισκευές	Ηλεκτρική Ενέργεια Αερόψυκτου	Ηλεκτρική Ενέργεια Αντλίας	Ατμός Χαμηλής Πίεσης
1	88	296	356	2	18	3349	1644	69	483	8819
2	97	224	292	2	16	2776	1363	51	382	7202
3	102	183	255	2	15	2450	1203	41	320	6272
4	109	156	231	2	14	2251	1105	34	280	5671
5	120	137	215	2	14	2149	1055	30	257	5273
6	128	124	203	2	14	2071	1017	27	238	4982
7	136	114	194	1	13	2021	992	24	223	4761
8	148	106	188	1	13	2006	985	22	214	4589
9	156	99	182	1	13	1990	977	21	206	4456
10	165	94	178	1	13	1983	973	19	199	4342
11	177	89	174	1	13	1997	980	18	195	4247
12	186	85	171	1	13	2003	983	17	190	4167
13	194	81	168	1	13	2013	988	16	186	4098
14	206	78	166	1	12	2040	1001	15	183	4037
15	215	75	163	1	12	2056	1009	15	180	3984

Στο διάγραμμα της εικόνας 132 φαίνονται οι τιμές της αντικειμενικής συνάρτησης και το σημείο εμφάνισης του άριστου για διαφορετικές περιπτώσεις κόστους βοηθητικών παροχών και υλικών.

Όπως φαίνεται η μεγάλη κατανάλωση ατμού στον αναβραστήρα της στήλης αναγέννησης οδηγεί κυρίως την οικονομικότερη λειτουργία, αλλά και το κόστος επένδυσης, σε υψηλότερο αριθμό θεωρητικών δίσκων και αντίστοιχα μικρότερη διάμετρο στήλης και μικρότερες επιφάνειες εναλλαγής θερμότητας σε αερόψυκτο και αναβραστήρα (γύρω στους 20 θεωρητικούς δίσκους και αντίστοιχα μικρό λόγο αναρροής, γύρω στο 2,8).

Πίνακας 22. (Συνέχεια)

Αύξων Αριθμός	Τιμή Αντικειμενικής Συνάρτησης (\$ / d)			Παράμετροι Λειτουργίας		
	Κόστος Επένδυσης	Κόστος Λειτουργίας	Αντικειμενική Συνάρτηση	Αριθμός Θεωρητικών Δίσκων	Λόγος Αναρροής	Συνολικός Αριθμός Δοκιμών
1	5753	9372	15125	6	13.1	1100
2	4770	7635	12405	7	9.7	1006
3	4209	6632	10841	8	7.8	918
4	3868	5985	9854	9	6.5	609
5	3692	5560	9251	10	5.7	606
6	3559	5246	8805	11	5.0	603
7	3473	5008	8481	12	4.6	555
8	3446	4826	8272	13	4.2	456
9	3420	4682	8102	14	3.9	281
10	3407	4560	7967	15	3.6	496
11	3432	4460	7892	16	3.4	550
12	3441	4374	7815	17	3.2	579
13	3458	4300	7758	18	3.1	593
14	3505	4236	7741	19	2.9	635
15	3533	4178	7711	20	2.8	631

Κόστος Ατμού Χ. Π. : 3.3 \$/t
Κόστος Ηλεκτρικής Ενέργειας : 0.05 \$/kWh
Διάρκεια Απόσβεσης : 15 y

Υλικά

Στήλη Αναγέννησης : Τοιχώματα CS, Επένδυση 304 SS, Δίσκοι Βαλβίδων 304 SS
Αερόψηκτος Συμπυκνωτήρας : Σωληνώσεις 304 SS
Αναβραστήρας : Τοιχώματα CS, Σωληνώσεις 304 SS
Δοχείο Αναρροής : Τοιχώματα CS, Επένδυση 304 SS
Αντλία : Εσωτερικά 304 SS

Τρεις είναι οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την άριστη λύση και να την μετατοπίσουν προς χαμηλότερο αριθμό θεωρητικών δίσκων :

- 1) Μείωση του κόστους των βοηθητικών παροχών (κυρίως του ατμού),
- 2) Ποιοτική υποβάθμιση ή αναβάθμιση κάποιων υλικών κατασκευής τοπικά, δηλαδή σε κάποιο τμήμα της εγκατάστασης και
- 3) Μείωση του ζητούμενου χρόνου απόσβεσης της επένδυσης.

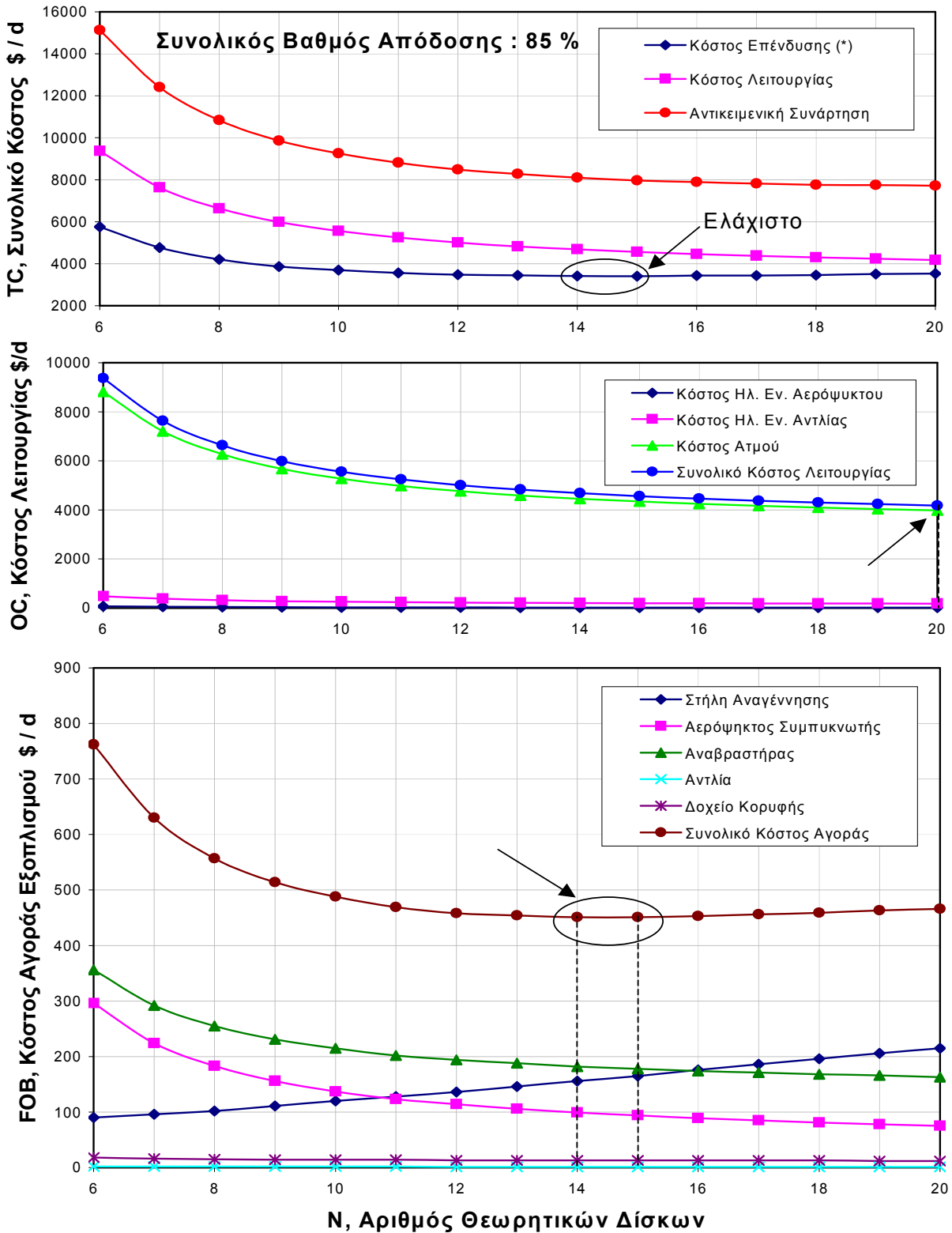
Αναλυτικότερα :

- Η άριστη λύση μετατοπίζεται προς χαμηλότερο αριθμό θεωρητικών δίσκων στην περίπτωση ελάττωσης του κόστους των βοηθητικών παροχών (περιπτώσεις Α και Δ του διαγράμματος της εικόνας 132).
- Στην περίπτωση υποβάθμισης της ποιότητας των υλικών και επομένως του κόστους αγοράς, στον αερόψυκτο εναλλάκτη ή στον αναβραστήρα, η άριστη λύση θα μπορούσε να μετατοπιστεί προς χαμηλότερο αριθμό θεωρητικών δίσκων.

Στην μετατόπιση του ελαχίστου προς χαμηλότερο αριθμό θεωρητικών δίσκων οδηγεί αντίθετα ενδεχόμενη βελτίωση της ποιότητας των υλικών κατασκευής στην στήλη αναγέννησης (περιπτώσεις Γ και Ε του διαγράμματος της εικόνας 132).

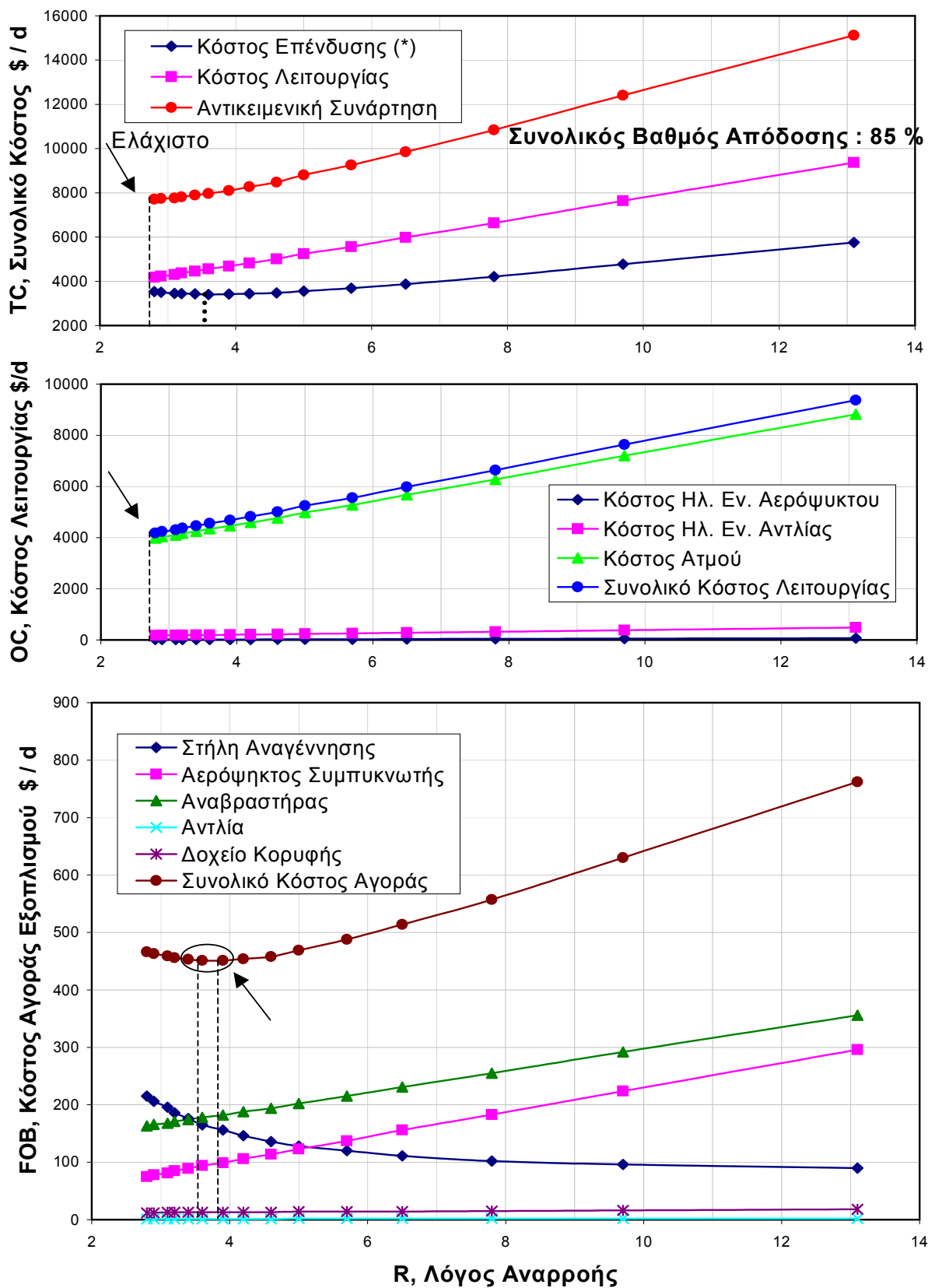
- Στην περίπτωση μείωσης του ζητούμενου χρόνου απόσβεσης της επένδυσης (συνηθίζεται στην περίπτωση σχεδιασμού των παραγωγικών κυρίως μονάδων της βιομηχανίας) η άριστη λύση μετατοπίζεται προς χαμηλότερο αριθμό θεωρητικών δίσκων (περιπτώσεις Β₁ και Β₂ του διαγράμματος της εικόνας 132).

Τελικά, στην επιλογή των παραμέτρων σχεδιασμού και λειτουργίας μιας εγκατάστασης αναγέννησης υδατικού διαλύματος ΜΕΑ (στην περίπτωση που θα την εξέταζε κανείς ξεχωριστά από την υπόλοιπη εγκατάσταση) μπορεί να λάβει υπόψη του δύο παράγοντες επιπλέον του υπολογιζόμενου άριστου σημείου : 1) η αντικειμενική συνάρτηση είναι πεπλατυσμένη στην περιοχή του άριστου και 2) σε σταθερή συνολική απόδοση $H_2S + CO_2$ της αναγέννησης με την αύξηση του αριθμού των θεωρητικών δίσκων η απόδοση σε H_2S αυξάνεται εις βάρος της απόδοσης σε CO_2 .



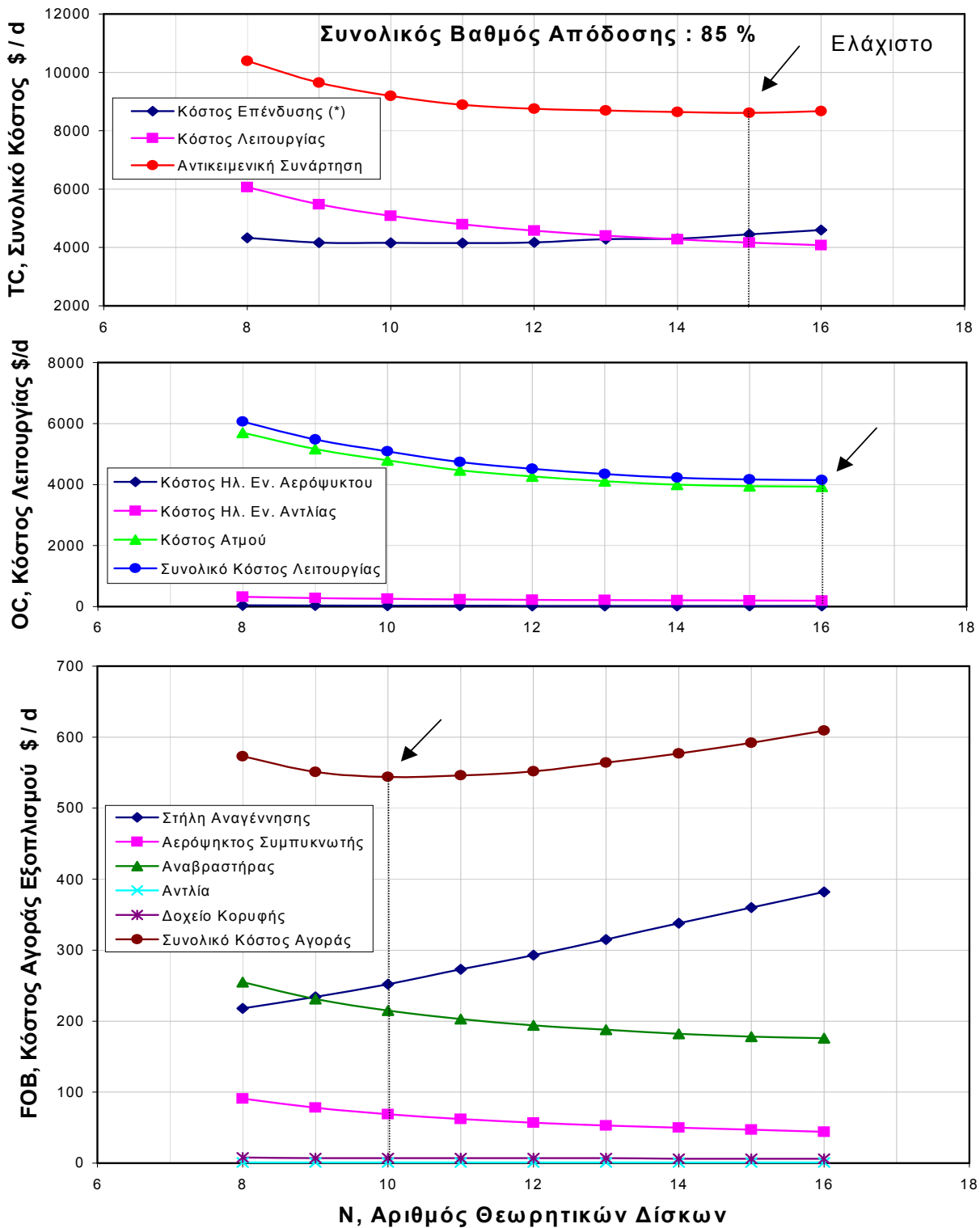
Εικόνα 128.

Μεταβολή του κόστους προμήθειας, επένδυσης και λειτουργίας και τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης της στήλης αναγέννησης του παραδείγματος του πίνακα 15, ανοιγμένο σε ημερήσιο κόστος, με την μεταβολή του αριθμού των θεωρητικών δίσκων (για σταθερό βαθμό απόδοσης = 85 %), για συνήθεις τιμές βοηθητικών παροχών και υλικών (όπως του πίνακα 22).



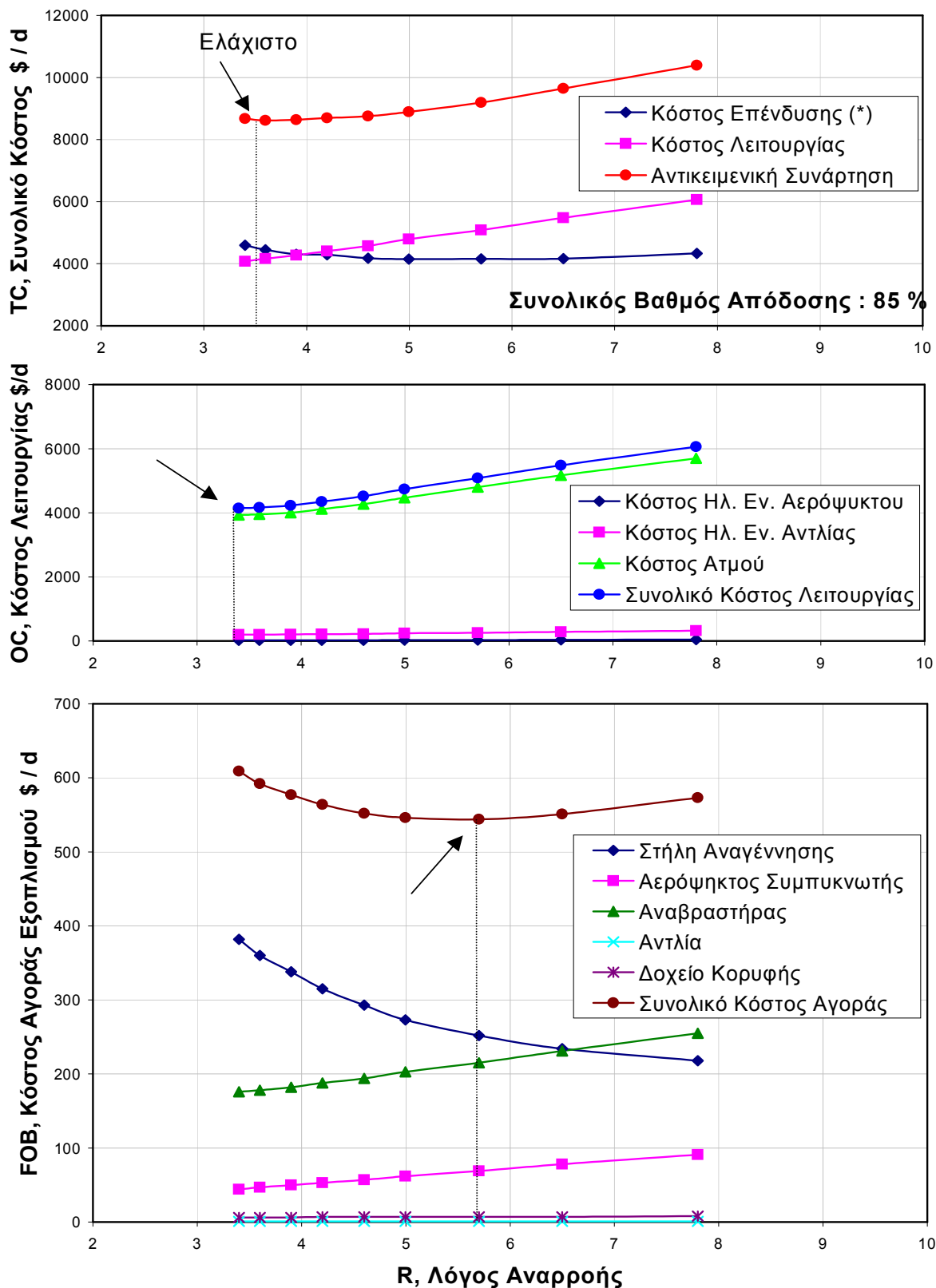
Εικόνα 129.

Μεταβολή των στοιχείων της εικόνας 128 με την μεταβολή του λόγου αναρροής.



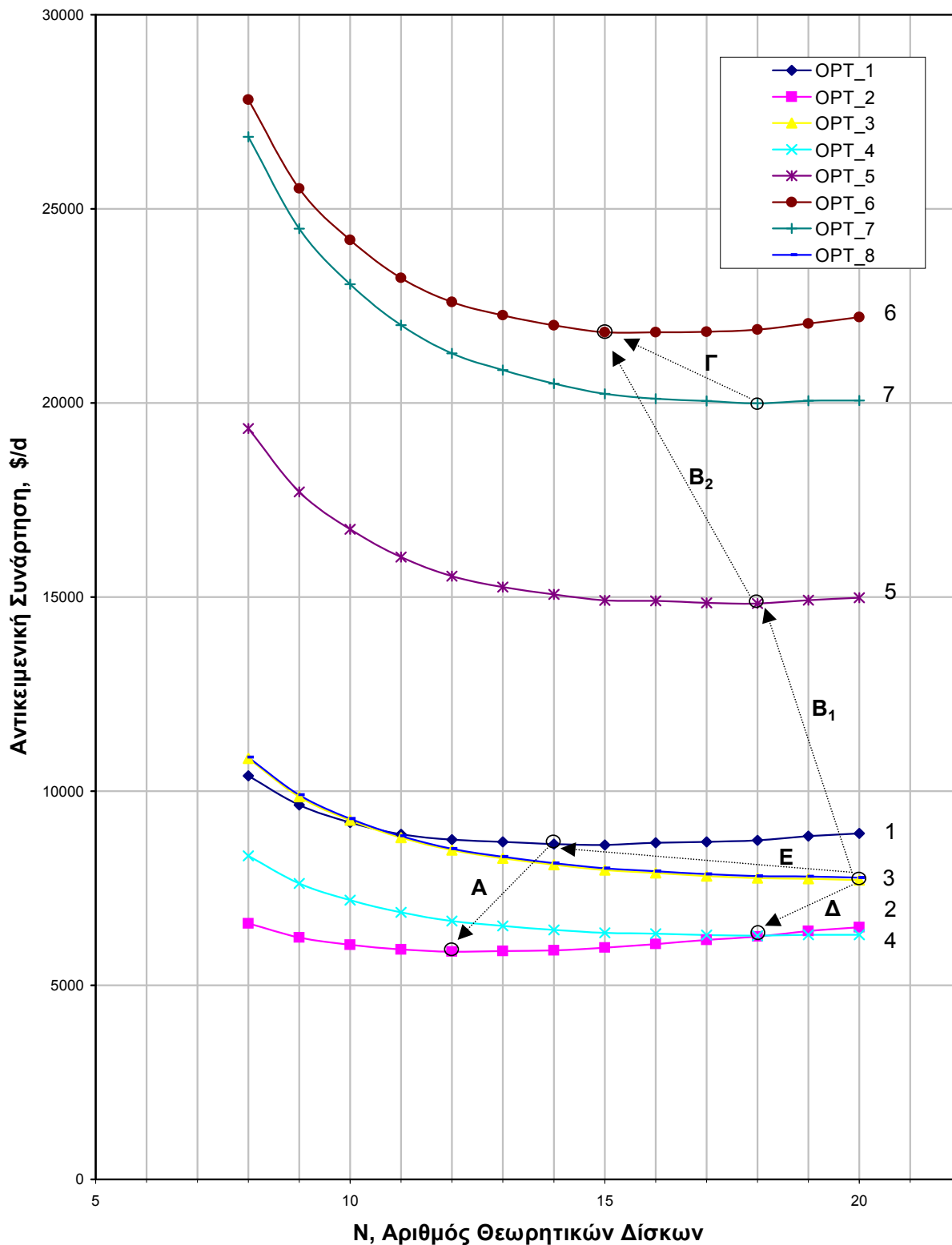
Εικόνα 130.

Μεταβολή του κόστους προμήθειας, επένδυσης και λειτουργίας και τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης της στήλης αναγέννησης του παραδείγματος του πίνακα 15, ανοιγμένο σε ημερήσιο κόστος, με την μεταβολή του αριθμού των θεωρητικών δίσκων (για σταθερό βαθμό απόδοσης = 85 %), για κόστος προμήθειας στήλης αναγέννησης 2,5 φορές μεγαλύτερο.



Εικόνα 131.

Μεταβολή των στοιχείων της εικόνας 130 με την μεταβολή του λόγου αναρροής.



Εικόνα 132.

Μεταβολή της τιμής της αντικειμενικής συνάρτησης με την μεταβολή του αριθμού των θεωρητικών δίσκων (για σταθερό συνολικό βαθμό απόδοσης της στήλης αναγέννησης = 85 %) για διαφορετικές περιπτώσεις κόστους βοηθητικών παροχών και υλικών. Επεξήγηση εικόνας :

Εικόνα 132. (Συνέχεια)

<u>Επεξήγηση Εικόνας</u>	OPT_1	OPT_2	OPT_3	OPT_4	OPT_5	OPT_6	OPT_7
Διάρκεια Απόσβεσης : (γ)	15	15	15	15	5	3	3
Κόστος Ατμού Χ. Π. : (\$/t)	3	1	3.3	2	3.3	3.3	3.3
Κόστος Ηλ/κής Εν. : (\$/kWh)	0.05	0.05	0.05	0.03	0.05	0.05	0.05
<u>Συντελεστές Κόστους</u>							
Στήλη Αναγέννησης :	5.2	5.2	2	2.4	2.1	2.1	1.4
Αερόψηκτος Συμπυκνωτήρας :	1	1	2	2	2	2	2
Αναβραστήρας :	1 / 2.1	1 / 2.1	1 / 2.1	1 / 2.1	1 / 2.1	1 / 2.1	1 / 2.1
Δοχείο Αναρροής :	1	1	2	2	2	2	2
Αντλία :	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

IV.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της προσπάθειας βελτιστοποίησης των διεργασιών και των εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων με αμίνες έγινε κατ' αρχήν επιλογή κατάλληλων μεθόδων διαστασιολόγησης του εξοπλισμού και αναπτύχθηκε νέα μέθοδος απ' ευθείας υπολογισμού διαμέτρου πύργων.

Επίσης, με κατάλληλη επεξεργασία στοιχείων της βιβλιογραφίας και της αγοράς αναπτύχθηκε σύστημα μοντέλων υπολογισμού κόστους προμήθειας και εγκατάστασης για όλους τους τύπους εξοπλισμού της διεργασίας (υπολογισμός κόστους επένδυσης) και κόστους λειτουργίας (υπολογισμός κόστους για όλες τις βοηθητικές παροχές της διεργασίας).

Κατασκευάστηκε η αντικειμενική συνάρτηση και αλγόριθμος αριστοποίησης της στήλης αναγέννησης του διαλύματος, με εφαρμογή των μεθόδων μονοδιάστατης απαλοιφής και διεξοδικής διερεύνησης.

Κατασκευάστηκε η αντικειμενική συνάρτηση και αλγόριθμος πολυδιάστατης αριστοποίησης με περιορισμούς, με τροποποίηση της μεθόδου COMPLEX του Box και επέκτασή της για εφαρμογή στην περίπτωση μικτού τύπου μεταβλητών (mixt integer). Δεν περιλαμβάνεται στην παρούσα εργασία.

Τέλος, με χρήση των ανωτέρω, έγινε προσπάθεια βελτιστοποίησης του σχήματος και της λειτουργίας των εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων με υδατικό διάλυμα ΜΕΑ.

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην στήλη αναγέννησης όπου οι συνθήκες λειτουργίας αλλάζουν σημαντικά μεταξύ κορυφής και βάσης. Το 99% των λειτουργικών εξόδων καταναλώνονται εδώ ενώ πολύ μεγάλη συμμετοχή στα λειτουργικά έξοδα έχει η κατανάλωση ατμού (περίπου 95% των συνολικών εξόδων λειτουργίας στην στήλη αναγέννησης).

Χρησιμοποιήθηκε το πακέτο OPTIM που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Με το OPTIM επιτυγχάνεται ο υπολογισμός του κόστους επένδυσης και λειτουργίας και η αριστοποίηση οποιασδήποτε διεργασίας καθαρισμού αερίων με υδατικό διάλυμα ΜΕΑ. Στο πακέτο OPTIM περιέχονται αλγόριθμοι αριστοποίησης, ρουτίνες που υπολογίζουν τις διαστάσεις των συσκευών και το κόστος επένδυσης και λειτουργίας της εγκατάστασης, ενώ οι παράμετροι της αντικειμενικής συνάρτησης που προκύπτουν από το πακέτο DESIGN που είναι ενσωματωμένο με το OPTIM στο πακέτο PIGASOS (Κεφάλαιο VI).

Το OPTIM παρέχει την δυνατότητα στον χρήστη (μέσω φιλικής προς τον χρήστη διεπιφάνειας απ' ευθείας εισόδου -" on line "-δεδομένων) να προσδιορίσει τα όρια και τους περιορισμούς του προβλήματος της αριστοποίησης, τα δεδομένα του προβλήματος αριστοποίησης (συντελεστής αναπροσαρμογής κόστους του περιοδικού Chemical Engineering, συντελεστής Lang, συντελεστής υπολογισμού κόστους συντήρησης και επισκευών) και στοιχεία κόστους (κόστος βοηθητικών παροχών, είδος υλικών για κάθε είδος εξοπλισμού κλπ.) καθώς και άλλα στοιχεία κοστολόγησης και αριστοποίησης όπως χρόνος ζωής του εξοπλισμού (ή εναλλακτικά ζητούμενος χρόνος απόσβεσης), συντελεστές απόδοσης κινητήρων και συσκευών, συντελεστές μετάδοσης θερμότητας, συντελεστές συνθηκών λειτουργίας ή κατασκευαστικού τύπου κλπ.

Για δεδομένη τροφοδοσία, προδιαγραφές προϊόντων και περιορισμούς το πρόγραμμα επιλύει το πρόβλημα της αριστοποίησης. Υπολογίζει και εκτυπώνει κόστος αγοράς και λειτουργίας για κάθε τμήμα εξοπλισμού καθώς επίσης συνολικό κόστος επένδυσης και λειτουργίας και την τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης για κάθε βήμα της διαδικασίας αριστοποίησης.

Επίσης, υπολογίζει και εκτυπώνει τις βασικές παραμέτρους γεωμετρίας ή λειτουργίας της εγκατάστασης στο σημείο του άριστου (σημείο ελαχίστου συνολικού κόστους επένδυσης και λειτουργίας ανοιγμένο σε ημερήσιο κόστος).

Παρατηρείται ότι ενώ το κόστος της στήλης αναγέννησης αυξάνεται με την αύξηση των θεωρητικών βαθμίδων, όλα τα άλλα κόστη αγοράς του εξοπλισμού και λειτουργίας των εγκαταστάσεων μειώνονται με την αύξηση του αριθμού των θεωρητικών δίσκων (και την σύγχρονη μείωση του λόγου αναρροής και άρα της ποσότητας της αναρροής). Το αποτέλεσμα είναι η τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης να μειώνεται μονότονα με την μείωση του αριθμού των θεωρητικών δίσκων, χωρίς να παρουσιάζει ελάχιστο, τουλάχιστον στο διάστημα 6 έως 20 θεωρητικών δίσκων.

Όπως φαίνεται η μεγάλη κατανάλωση ατμού στον αναβραστήρα της στήλης αναγέννησης οδηγεί κυρίως την οικονομικότερη λειτουργία, αλλά και το κόστος επένδυσης, σε υψηλότερο αριθμό θεωρητικών δίσκων και αντίστοιχα μικρότερη διάμετρο στήλης και μικρότερες επιφάνειες εναλλαγής θερμότητας σε αερόψυκτο και αναβραστήρα (γύρω στους 20 θεωρητικούς δίσκους και αντίστοιχα μικρό λόγο αναρροής, γύρω στο 2,8).

Τρεις είναι οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την άριστη λύση και να την μετατοπίσουν προς χαμηλότερο αριθμό θεωρητικών δίσκων :1) Μείωση του κόστους των βοηθητικών παροχών (κυρίως του ατμού), 2) Ποιοτική υποβάθμιση ή αναβάθμιση κάποιων υλικών κατασκευής τοπικά, δηλαδή σε κάποιο τμήμα της εγκατάστασης και 3) Μείωση του ζητούμενου χρόνου απόσβεσης της επένδυσης.

Τελικά, στην επιλογή των παραμέτρων σχεδιασμού και λειτουργίας μιας εγκατάστασης αναγέννησης υδατικού διαλύματος ΜΕΑ (στην περίπτωση που θα την εξέταζε κανείς ξεχωριστά από την υπόλοιπη εγκατάσταση) μπορεί να λάβει υπόψη του δύο παράγοντες επιπλέον του υπολογιζόμενου άριστου σημείου : 1) η αντικειμενική συνάρτηση είναι πεπλατυσμένη στην περιοχή του άριστου και 2) σε σταθερή συνολική απόδοση $H_2S + CO_2$ της αναγέννησης με την αύξηση του αριθμού των θεωρητικών δίσκων η απόδοση σε H_2S αυξάνεται εις βάρος της απόδοσης σε CO_2 .

Σελίδα Κενή.

Κεφάλαιο V.

PIGASOS - ΕΝΑ ΓΕΝΙΚΟ ΠΑΚΕΤΟ
ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΑΙ ΑΡΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ
ΜΕ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ
ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΑΕΡΙΩΝ
ΑΠΟ H₂S ΚΑΙ CO₂

Σελίδα Κενή.

V.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ :

Το πακέτο **PIGASOS** -" **PURIFICATION INTEGRATED GAS ACID SIMULATION AND OPTIMIZATION SYSTEM**" -είναι ένα ολοκληρωμένο σύστημα προγραμμάτων που παρέχουν τη δυνατότητα προσομοίωσης της λειτουργίας σε σταθερές συνθήκες, οποιασδήποτε εγκατάστασης καθαρισμού όξινων αερίων που βασίζεται στην μέθοδο GIBBOTOL (απορρόφηση των H₂S ή/και CO₂ σε υδατικό διάλυμα αμινών, με τη βοήθεια αμφίδρομης χημικής αντίδρασης) .Είναι ένα δυναμικό και ευέλικτο εργαλείο που επιτρέπει, στην πλήρη μορφή του, υπολογισμούς ακρίβειας για εγκαταστάσεις καθαρισμού από τα όξινα αέρια H₂S, CO₂ ή μίγμα H₂S και CO₂, με στήλες απορρόφησης και αναγέννησης, με ή χωρίς πλευρικές ενδιάμεσες ροές (split flow) και για οποιοδήποτε υδατικό διάλυμα αιθανολαμίνης (MEA, DEA, MDEA - αναμένεται να προστεθούν DIPA, DGA, TEA) .

V.2. ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ :

Το **PIGASOS** παρέχει στο χρήστη τη δυνατότητα να εκλέξει ο ίδιος :

- τον επιθυμητό αλγόριθμο σύγκλισης μεταξύ εναλλακτικών μεθόδων,
- τον κατάλληλο συνδυασμό δεδομένων (σύμφωνα με τους βαθμούς ελευθερίας της διεργασίας) από το σύνολο των μεγεθών που χαρακτηρίζουν τη διεργασία.,
- τη μορφολογία της διεργασίας (με την αυτόματη προσαρμογή του μοντέλου σε οποιαδήποτε περίπτωση διαδικασίας - απλοποιημένης και μη).

V.3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ :

Το πακέτο **PIGASOS** είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για τη λύση τριών κατηγοριών προβλημάτων :

- Προσδιορισμός συνθηκών λειτουργίας εγκαταστάσεων με δεδομένη γεωμετρία
- Αριστοποίηση της λειτουργίας ή του σχεδιασμού εγκαταστάσεων καθαρισμού αερίων.
- Σχεδιασμός νέων εγκαταστάσεων για δεδομένες προδιαγραφές προϊόντων.

Από την κατασκευή του το πρόγραμμα απαντάει σε προβλήματα της πρώτης κατηγορίας, επειδή ο αλγόριθμος επίλυσης του μοντέλου της διεργασίας είναι του τύπου "ελέγχου λειτουργίας" υπαρχόντων εγκαταστάσεων (με γνωστή γεωμετρία). Επί πλέον μπορεί να ενεργοποιεί την ρουτίνα αριστοποίησης και να χρησιμοποιηθεί για την επίλυση προβλημάτων βέλτιστης λειτουργίας ή βέλτιστου σχεδιασμού. Το PIGASOS μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στον σχεδιασμό κατάλληλης εγκατάστασης για δεδομένο καθαρισμό δοκιμάζοντας όμως εναλλακτικούς συνδυασμούς αριθμών επιπέδων και λόγων αναρροής ή απορροφητικού μέσου μέχρι την σύμπτωση των αποτελεσμάτων του προγράμματος για τις επιθυμητές προδιαγραφές.

V.4. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ -ΤΟΠΟΛΟΓΙΑ :

Στην εικόνα 133 φαίνεται η μορφολογία της εγκατάστασης καθαρισμού των αερίων (κλασική μορφή χωρίς ενδιάμεσες ροές) που προσομοιώνεται με το PIGASOS και περιλαμβάνει :

- **8 συσκευές :**

- 2 στήλες (απορρόφησης και αναγέννησης)
- 4 εναλλάκτες θερμότητας
- 1 ολικό αναβραστήρα (reclamer)
- 1 δοχείο αναρροής

- **8 κύριες ροές:**

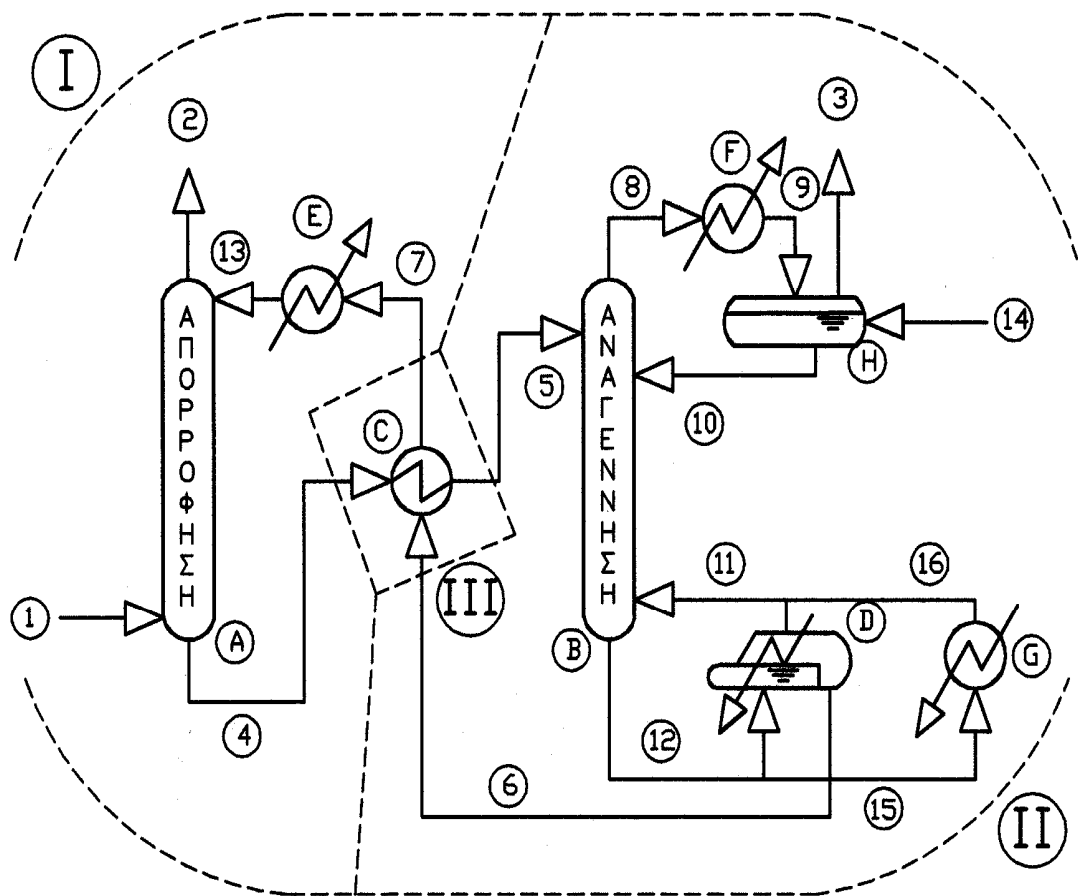
- 2 εισόδου στη διεργασία
- 2 εξόδου από τη διεργασία
- 4 εσωτερικές ροές

- **8 δευτερεύουσες ροές :**

- 3 στην κορυφή της στήλης αναγέννησης
- 4 στη βάση της στήλης αναγέννησης
- 1 στην κορυφή της στήλης απορρόφησης

- **μέχρι 10 σημαντικό συστατικά :**

- 2 όξινα αέρια (H_2S και CO_2)
- 2 διάλυμα H_2O και MEA (ή DEA, ή MDEA)
- 1 - 6 υδρογονάνθρακες και άλλα αέρια (CH_4 , H_2 , ...)



Εικόνα 133.

Μορφολογία της εγκατάστασης καθαρισμού αερίων που προσομοιώνεται με το PIGASOS και συνθετικά μέρη του προγράμματος.

Οι συσκευές και οι ροές της διεργασίας έχουν χωριστεί και ενσωματωθεί σε τρία κύρια συστήματα:

I) Σύστημα απορρόφησης (πακέτο ABSORB). Περιλαμβάνει :

- τη στήλη (A)
- τον εναλλάκτη (E)
- την εσωτερική ροή (13)
- τις ροές εισόδου-εξόδου (1,7,2,4)

II) Σύστημα αναγέννησης (πακέτο DESORB). Περιλαμβάνει :

- τη στήλη (B)
- τον συμπυκνωτήρα (Z) .την αναβραστήρα (O)
- τον ολικό αναβραστήρα - reclaimer (Q) .το δοχείο αναρροής (H)
- τις εσωτερικές ροές (8,9,10,11,12,15,16) .τις ροές εισόδου-εξόδου (5,14,3,6)

III) Σύστημα ανάκτησης ενέργειας. Περιλαμβάνει :

- τον εναλλάκτη (C)
- τις ροές εισόδου-εξόδου (4,6,5,7)

V.5. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ -ΓΛΩΣΣΑ :

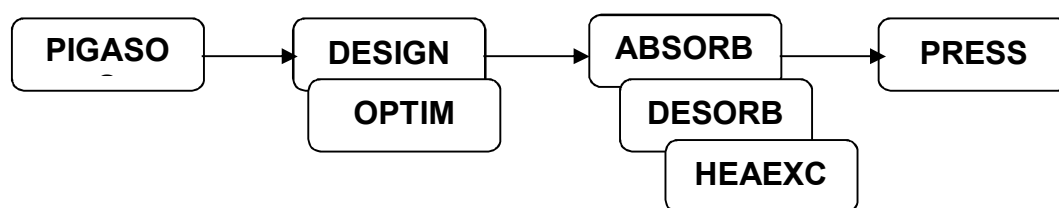
Το πακέτο PIGASOS, εκτός της πλήρους μορφής του περιλαμβάνει επι μέρους εξειδικευμένα πακέτα που βασίζονται στα εξής μαθηματικά μοντέλα της διεργασίας :

- απλοποιημένο (γρήγορο) για στήλη απορρόφησης
- αναλυτικό ακριβείας για στήλη απορρόφησης, σύγκλιση με Newton-Raphson
- αναλυτικό ακριβείας για στήλη αναγέννησης, σύγκλιση με τη νέα 5N-θ μέθοδο
- αναλυτικό ακριβείας για στήλη αναγέννησης, σύγκλιση με Newton-Raphson

Είναι γραμμένο σε γλώσσα FORTRAN IV απλής και διπλής ακριβείας. Δεν απαιτεί τη χρήση μαθηματικής βιβλιοθήκης έχοντας ενσωματωμένες τις απαραίτητες μαθηματικές ρουτίνες και χρειάζεται ελάχιστη έκταση μνήμης, ιδίως για τις εξειδικευμένες μορφές απλής ακρίβειας.

V.6. ΟΡΓΑΝΩΣΗ :

Στο γενικό πακέτο PIGASOS περιλαμβάνονται όλα τα επι μέρους πακέτα που έχουν ήδη παρουσιαστεί αναλυτικά (εικόνα 134) όπως : Το πακέτο DESIGN (που περιλαμβάνει τα ABSORB, DESORB και HEAEXC) για την προσομοίωση της λειτουργίας σε σταθερές συνθήκες των τμημάτων Απορρόφησης, Αναγέννησης και Εναλλαγής Θερμότητας. Το πακέτο PRESS-2003 για τον υπολογισμό των μερικών πιέσεων των H₂S ή/και CO₂ στο υδατικό διάλυμα αμινών σε οποιοσδήποτε συνθήκες θερμοκρασίας, περιεκτικότητας του διαλύματος σε αμίνη και φόρτωση σε όξινα συστατικά. Το πακέτο OPTIM για την αριστοποίηση των διεργασιών καθαρισμού αερίων.



Εικόνα 134.

Λειτουργική οργάνωση και σύνθεση του πακέτου PIGASOS

Το πακέτο PIGASOS αποτελείται από 70 επί μέρους ρουτίνες προγραμμάτων με συνολικό μέγεθος περίπου 10.000 εντολών.

Στο Παράρτημα της παρούσας εργασίας περιλαμβάνονται συνημμένα τα φύλλα δεδομένων και αποτελεσμάτων των προγραμμάτων DESORB και OPTIM.

Σελίδα Κενή.

Κεφάλαιο VI.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Σελίδα Κενή.

VI.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας παρουσιάζονται αναλυτικά στις παραγράφους I.5, II.1.4, II.3, III.3 και IV.3

Συνοψίζοντας τα ανωτέρω, συμπεραίνεται ότι αναπτύχθηκε ένα νέο ολοκληρωμένο σύστημα μοντέλων και αλγόριθμων με τα οποία :

- Υπολογίζονται με ικανοποιητική ακρίβεια οι μερικές πιέσεις των H_2S και CO_2 στο σύστημα H_2S ή / και CO_2 υδατικό διάλυμα MEA σε όλο το διάστημα μεταβολής των παραμέτρων του συστήματος (θερμοκρασία, περιεκτικότητα του διαλύματος σε αμίνη και φόρτωση της αμινής σε κάθε όξινο συστατικό).
- Προσομοιώνεται με μεθόδους ακριβείας η λειτουργία της στήλης αναγέννησης του υδατικού διαλύματος MEA.
- Υπολογίζεται το κόστος επένδυσης και λειτουργίας της στήλης αναγέννησης , η τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης και επιλύεται το πρόβλημα της αριστοποίησης της στήλης αναγέννησης.

Με βάση τα ανωτέρω αναπτύχθηκε ο προσομοιωτής διεργασιών PIGASOS, ένα ολοκληρωμένο σύστημα προγραμμάτων που παρέχει την δυνατότητα προσομοίωσης με ακρίβεια της λειτουργίας σε σταθερές συνθήκες οποιασδήποτε εγκατάστασης καθαρισμού αερίων που βασίζεται στη μέθοδο GIRBOTOL.

Η ακρίβεια των ανωτέρω μοντέλων και μεθόδων και κατ' επέκταση του πακέτου PIGASOS συγκρινόμενα συστηματικά με όλες τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις, τις βιβλιογραφικές αναφορές, τα βιομηχανικά στοιχεία και τα αποτελέσματα των προσομοιωτών της αγοράς, αποδείχθηκε πολύ καλή.

Επιπλέον, διερευνήθηκε λειτουργικά και μελετήθηκε η βελτιστοποίηση των στηλών αναγέννησης των υδατικών διαλυμάτων MEA. Τα σχετικά συμπεράσματα αναφέρονται στις παραγράφους III.2 και IV.2.

VI.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ

- Ανάπτυξη αξιόπιστων πειραματικών διαδικασιών για τον προσδιορισμό με μεγαλύτερη ακρίβεια της συμπεριφοράς των όξινων συστατικών H_2S και CO_2 στο σύστημα H_2S ή / και CO_2 υδατικό διάλυμα αμινών καθ' όσον παρατηρείται (πίνακας 11, εικόνες 46, 57,59 και 60) η μεγάλη απόκλιση σε πολλές πειραματικές μετρήσεις που επαναλαμβάνονται στις ίδιες συνθήκες.
- Συμπλήρωση με πειραματικές μετρήσεις, στις περιοχές βιομηχανικού ενδιαφέροντος του διαστήματος, μεταβολής των παραμέτρων ισορροπίας του συστήματος $H_2S - CO_2 - MEA - H_2O$, όπου παρουσιάζεται έλλειψη μετρήσεων (εικόνες 10, 11, 12 και 13).
- Διερεύνηση της επίδρασης του λόγου H_2S / CO_2 , στις συνθήκες λειτουργίας των εγκαταστάσεων καθαρισμού και στον προσδιορισμό της περιοχής της άριστης λύσης διότι παρατηρήθηκε μεγάλη αλληλεπίδραση μεταξύ τους, όταν τα δύο όξινα συστατικά H_2S και CO_2 συνυπάρχουν στο σύστημα $H_2S - CO_2 -$ υδατικό διάλυμα αμινών,
- Διερεύνηση της σύνθεσης της διεργασίας GIRBOTOL με άλλες τεχνολογίες καθαρισμού αερίων προκειμένου να επιτευχθεί, με τον καλύτερο τρόπο η εκμετάλλευση της συνέργιας των ιδιοτήτων των διαφορετικών τεχνολογιών.
- Δοκιμή νέων αμινών και μιγμάτων αμινών για την οικονομικότερη λειτουργία της διεργασίας GIRBOTOL.

ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙ (Κεφαλαίου IV)

Οι συμβολισμοί των υπολοίπων κεφαλαίων αναφέρονται στο σημείο που χρησιμοποιούνται.

Λατινικά

b_i	:	μερική ροή (γραμμομοριακή) ανά συστατικό i στο προϊόν βάσης
B	:	ολική ροή (γραμμομοριακή) του προϊόντος της βάσης
C	:	αριθμός συστατικών
C_j	:	% κβ περιεκτικότητα αιθανολαμίνη του υδατικού διαλύματος α
d_i	:	μερική ανά συστατικό ροή (γραμμομοριακή) στο προϊόν της κορυφής
D	:	ολική ροή (γραμμομοριακή) στο προϊόν της κορυφής
F_i^L	:	τάση διαφυγής του συστατικού i στο υγρό μείγμα
F_i^V	:	τάση διαφυγής του συστατικού i στο αέριο μείγμα
F_i	:	μονοδιάστατη μήτρα οριζόμενη στη σχέση (32)
F	:	ολική ροή (γραμμομοριακή) τροφοδοσίας
$g(\theta)$:	συνάρτηση του θ οριζόμενη στη σχέση (37)
\hat{h}_{ji}	:	μερική γραμμομοριακή ενθαλπία ανάμιξης ανά συστατικό στην υγρή φάση
\hat{H}_{ji}	:	μερική γραμμομοριακή ενθαλπία ανάμιξης ανά συστατικό στην αέρια φάση
h_j	:	ολική ενθαλπία ενός γραμμομορίου μίγματος στην υγρή φάση
H_j	:	ολική ενθαλπία ενός γραμμομορίου μίγματος στην αέρια φάση
K_{ji}	:	υβριδική σταθερά ισορροπίας
l_{ji}	:	μερική ροή (γραμμομοριακή) ανά συστατικό στην υγρή φάση
l_i	:	μονοδιάστατη μήτρα οριζόμενη στη σχέση (31)
L_j	:	ολική ροή (γραμμομοριακή) υγρή φάσης
L_1	:	παροχή αναρροής στην κορυφή της στήλης (γραμμομοριακή)
N	:	αριθμός ολικών θεωρητικών επιπέδων
P_i	:	τάση ατμών του καθαρού συστατικού i
P_{pi}	:	μερική πίεση του συστατικού i
P	:	ολική πίεση
Q_c	:	θερμικό φορτίο συμπυκνωτήρα
Q_r	:	θερμικό φορτίο αναβραστήρα
Q_j	:	φόρτιση του διαλύματος της αιθανολαμίνης με CO_2 : moles CO_2 /mole EA
R_j	:	φόρτιση του διαλύματος της αιθανολαμίνης με H_2S : moles H_2S /mole EA
R_R	:	λόγος αναρροής

S_{ji}	:	συντελεστής εξάντλησης οριζόμενος από τη σχέση (26)
S_i	:	τετραγωνική μήτρα οριζόμενη από τη σχέση (30)
T_j	:	θερμοκρασία ανά επίπεδο j
T_s	:	θερμοκρασία στο δοχείο αναρροής
V_j	:	ολική ροή (γραμμομοριακή) αέρια φάσης
x_{ji}	:	γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στην υγρή φάση
y_{ji}	:	γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στην αέρια φάση

Ελληνικά

φ_i	:	συντελεστής διαφυγής του συστατικού i
γ_i	:	συντελεστής ενεργότητας του συστατικού i
∂	:	συντελεστής προσδιοριζόμενος στην σχέση (35)
ε_k	:	θετικοί αριθμοί χρησιμοποιούμενοι σαν όρια σύγκλισης

Δείκτες

ca	:	υπολογισμένη τιμή
co	:	διορθωμένη τιμή
b	:	συστατικό βάσης
i	:	δείκτης συστατικού
j	:	δείκτης θεωρητικού επιπέδου
f	:	δείκτης επιπέδου τροφοδοσίας
F	:	δείκτης μεγέθους τροφοδοσίας

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Fitzgerald K. J. & Richardson J. A., 1966, *Hydroc. Processing*, (7), 125
2. Filipescu M. N. & Huma I., 1979, *Ed. Acad. Rom., Bucuresti, Geochimia Gazelor Naturale*
3. * * * U-2900, HAR, City gas plant, Operating manual
4. Λάπτας Σ. Ν., 1990, Αθήνα, Δημ. ΕΚΑ, ΤΕΕ, ΠΣΔΗΜ, ΠΣΧΜ
5. Λάπτας Σ. Ν., 1991, ΚΑΠΕ, Αθήνα, "Εκπομπές Ρύπων από την παραγωγή και χρήση ενέργειας από συμβατικές πηγές, Σημειώσεις Σεμιναρίου"
6. Lattas S. N. & Markatos N. C. G., 1989, *I. Chem. E. Symp. Ser.*, 114, 187
7. Lattas S. N. & Markatos N. C. G., 1989, *I. Chem. E. Symp. Ser.*, 114, 311
8. * * * Greek State Refinery, Process Package, 1970, *Hydroc. Research Inc.*
9. * * * Process Packages and Operating Manuals for HAR Refinery, Process Units, 1984-1993, Asprofos Engineering SA, Athens
10. Λάπτας Σ. Ν., 1985, ΕΜΠ, Αθήνα "REGRESS, Multiple Polynomial Regrassion Analysis, Εγχειρίδιο Υπολογιστικού Πακέτου"
11. Lattas S. N., 1997, *ECCE-1/ICheaP-3*, Florance
12. Lattas S. N., 1995, *Chem. And Chem. Eng. Conf.*, Bucharest
13. Λάπτας Σ. Ν., 1986, ΕΜΠ, Αθήνα "PRESS II, Εγχειρίδιο Υπολογιστικού Πακέτου"
14. * * * U-3500, HAR, H₂S Amine Washing, Process Technical Spesific., 1986, Asprofos Engineering SA, Athens
15. Κουτρουλής Κ. & Ναλμπάντης Δ., 1987, Β' Συν. Ελ. Ορυκτού Πλούτου Αθήνα, 446
16. Stratula C. & Lattas S., 1986, *Revista De Chimie*, 37, (12), 1080
25. Strauss W., 1966, Pergamon Press, Oxford, "Industrial gas cleaning"
26. * * * Π.Α. 98/87, 1987, ΦΕΚ 139
27. * * * Π.Δ. 1180/81, 1981, ΦΕΚ 293
28. * * * EPA 340/1-82-005α, 1986, USEPA, "Standards of Performance for New Stationary Sources"
29. * * * EEC Directive 799/80 EWG, 1980
30. * * * World Health Organization, Genf, 1979, 8, "Enviromental Health Criteria"
31. Meini H. & Munch J., 1985, *CCMS*, 147, "Compilation of Ambient Air Quality Standards and Objectives Applied in NATO States"
32. * * * Υδρόθειο-Ενας επικίνδυνος εχθρός, 1983, ΔΕΠ (ΕΚΥ) ΑΕ
34. Sasson A., 1983, UNESCO, Paris, "Les Biotechnologies-Delfis-et Promesses"
35. Stratula C., Cheta I., Talianu I. & Lattas S., 1986, *Revista De Chimie*, 37, (7), 596
37. Valentine P. J., 1974, *Oil & Gas Journal*, Nov 18, 60

38. Parausanu V., Corobea M. & Musca G., 1980, Ed. St. si Enc. Bucuresti, 1, 529, "Economia Hidrocarbunilor"
51. Bratzler K. & Doerges A., 1974, Hydroc. Processing, (4), 78
52. Benson & Parrish, 1974, Hydroc. Processing
53. Benson E. H. & Field H. J., 1960, Petroleum Refiner, (4), 127
55. Maddox R. N. & Burns M. D., 1968, Oil & Gas Journal, Jan. 22, 91
56. Hochgesand G., 1970, Ind. & Chem. Engin., 62, (7), 37
59. Dunn C. L. et. al., 1964, Hydroc. Processing Petrol. Ref., 43, (3), 150
60. Dunn C. L. et. al., 1965, Hydroc. Processing, 44, (4), 137
63. * * * U. S. Patent 4. 289.738, 1982, Hydroc. Processing, (4), 100
64. * * * Gas Processing Handbook, 1982, Hydroc. Processing, (4), 90-102
65. Piccioti M., 1978, Hydroc. Processing, 5, 201,
66. Barbu I., Milinovici I. A. & Teodorescu N., 1958, Ed. Tehnica, Bucuresti, "Coscul Metalurgic"
67. Kohl A. L. & Nielsen R. B., 1997, Gulf Pub. Co., Huston, "Gas Purification"
68. Stratula C., 1984, Ed. St. si Enc. Bucuresti, "Purificarea Gazelor"
69. Kohl A. L. & Riesenfeld F. C., 1979, Gulf Pub. Co., Huston, "Gas Purification"
70. Strelzoff S., 1975, Chem. Engineering,, Sept. 15, 115
71. Ellwood P., 1964, Chem. Engineering,, June 1, 128
77. Holder H. L., 1966, Oil & Gas Journal, 64, 18, 83
78. Huval M. & Van De Venne H., 1981, Oil & Gas Journal, Aug. 1, 91
79. Bucklin W. R. & Schendel L. R., 1984, Energy Progress, 4, 3, (9), 137
80. Buckingham P. A., 1964, Hydroc. Processing, 43, (4), 113
83. Manning P. W., 1979, Oil & Gas Journal,, Oct. 1, 122
84. Byeseda, Deetz & Manning, 1985, Oil & Gas Journal
86. Mackinger H., Rossati F. & Schmidt G., 1982, Hydroc. Processing, (3), 169
87. Gazzi L. & Rescalli C., 1984, Oil & Gas Journal, July 16, 76
88. Plummer A. M. , 1987, Hydroc. Processing, (4), 38
89. Judd K. D., 1978, Hydroc. Processing, (4), 122
90. Goldstein A.M., Edelman A.M., Beisner W.D. & Ruziska P.A., 1984, Oil & Gas Journal, July 16, 70
92. Criebel M., 1984, Energy Progress, 4, (3), 143
93. Sigmund P. W., Butwell K. F. & Wussler A. J., 1981, Hydroc. Processing, (5), 118
94. Rosenzweig M. D., 1981, Chem. Engineering,, November 30, 62
95. Cooley E. T. & Dethloff L.W., 1985, CEP, (10), 45
97. Mortko A. R., 1984, Hydroc. Processing, (6), 78
98. Wilson M. B. & Newell D. R. , 1984, CEP, (10), 40
100. Ouwerkerk, 1978, (4), Hydroc. Processing,
101. Butwell F.K., Kubek J. D. & Sigmund W. P., 1982, Hydroc. Processing, (3), 108
103. Blanc, Elgue, Lallemand, 1981, (10), Hydroc. Processing,
104. Maddox R. N. & Morgan J.D., 1986, Hydroc. Processing, (8), 59
106. Tannehill C., Embry L. & Isaacs E. E.
108. Snepvangers M. J.J., 1983, PT/Procestechniek, 38, (1), 9-12
109. Suciu G., 1984, Ed. Tehnica, Bucuresti, "Progrese in Prelucrarea Hidrocarbunilor"
108. Wolfer, 1982, Hydroc. Processing
113. Ryan J. M. & Schaffert F. W., 1984, CEP,, (10), 53
114. * * * Gas Processing Handbook, 1990, Hydroc. Processing

115. Buenger W. C. & Kushner S. D., 1988, 67th Annual Convent., Mar. 14-16
116. Buenger W. C., Bedell & Kirby H. L., 1988, 38th Gas Con. Conf., March
117. Samuels A., 1990, Oil & Gas Journal, Feb. 1, 44
119. Jarrett F. W., 1983, Hydroc. Processing, (4), 67
120. * * * Gas Processing Handbook, 1982, Hydroc. Processing, 4,, 95-110,
121. Chander H., Ghosh K.P., Juvekar A.V., Baveja K.K., & Dhingra C.S., 1989, AIChE Journal, 35(9), 1547,
123. Hasebe N., 1970, Chem. Econ. & Eng. Rev., Japan, March 2, 27
124. Kozumi & Idzutsu, 1977, Mc Master Symposium
125. * * * Gas Conditioning Fact Book, The DOW Chem. Comp.
126. Crittenden B., 1988, Chem. Engineer, (9), 21
127. Holmes A. S., Ryan J. M., Price B. C. & Styring R.E., 1982, Hydroc. Processing, (5), 131
130. Bartoo R. K. , 1984, CEP, (10), 35
131. McKee L.R., Changela K. M. & Reading J.G., 1991, Hydroc. Processing, (4), 63
132. * * * Gas Processing Handbook, 1992, Hydroc. Processing, 4,
133. * * * Gas Processing Handbook, 1984, Hydroc. Processing, 4, 87
134. Pauley C. R., Simiskey L. P. & Haigh S., 1984, Gas Cond. Confer., 1 of 28
135. Bowman F. D., 1991, Gas Proc. Assoc. Met
137. Jackson J. M., 1974, Fert. Sci. Techn. Ser., 2, 183
138. Meissner E.R., 1984, Gas Cond. Conference, 1 of 24
139. Kosseim A. J., McCullough J. G. & Butwell K. F., 1984, CEP, (10), 64
140. Kosseim A., J. Mc Culloug J. G. & Coarsey C. L., 1984, Oil & Gas Journal, March 19,
141. Sample J. L., 1985, Hydroc. Processing, (5), 72
142. Bucklin W.R. , 1982, Oil & Gas Journal, Nov. 8, 204
143. Meissner E.R. & Wagner U., 1983, Oil & Gas Journal, Feb. 7, 55
144. Park Y. K. & Edgar F. T., 1984, Energy Progress, 4 , 3, (9), 174
145. Say R.G., Heinzelmann J.F., Iyengar N.J., Savage W.D., Bisio A. & Sartori G., 1984, CEP, (10), 72
146. Hernandez J. R. & Huurdeman L. T., 1989, Chemical Engineering, (2), 154
147. Mohr H. V. & Ranke G., 1984, CEP, (10), 27
148. Russel F. G., 1983, Hydroc. Processing, (8), 55
149. Russell G. F., 1984, CEP, (10), 48
150. Boustany K., Narayan R., Patton J. C. & Stookey J. D., 1983, Gas Proc. Assoc. Met, March 14-16, 150
151. Atwood K., Arnold M.R. & Kindrick R.C., 1957, Ind. & Eng. Chemistry, 49, (9), 1439
153. Kent L. R. & Eisenberg B., 1976, Hydrocarbon Proc., (2), 87
171. Boustany K., Narayan R. & Patton J. C., 1982, Gas Proc. Assoc. Met, 4, Sept. 23, 171
172. Lane O. V., 1983, Hydroc. Processing, (8)
173. Shayer G. K., Poffenbarger L.G. & Grotewold R.D., 1991, Hydroc. Processing, (6), 77
175. Tomlinson R. T. & Finn J. A., 1990, Jan. 15, 35
176. Chen-Hwa C., 1990, Hydroc. Processing, (1), 69
179. Feron, Jaoyesen & Klaassen, 1992, TNO-Report
180. Klaassen & Temmink, TNO-Brossure
181. Price B. C., 1984, Oil & Gas Journal, December 24, 48,
- 179 * * * AP-42, 1976, USEPA, 4th Ed., 9.2-1, Natual Gas Processing
203. Bottoms R. R., 1930, U.S. Patent 1783901

204. Wang M-L. & Wei S., 1984, *J. of Chin. Ins. Chem. En.*, 15, 111
205. Estep J. W., McBride, JR. G. T. & West J. R., 373,
210. Polasek C.J., Bullin A.J. & Donnelly T. S., 1982, *Energy Proc. /Canada*, May-June, 45
220. Lagas A. J., 1982, "Sulphur", 159, March/April, 35-39
301. Riegger E., Tartar H. V. & Lingafelter E. C., 1944, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 2024
302. Leibush A. G. & Shneerson A. L., 1950, *Zhur. Priklad. Khim.*, 23, 145
304. Afanasev I. M., Piskarev I. I., Garnova T. G. & Golovatenko S. A. C127, 1974, *Him. Prom.*, 10, 751
305. Jones H. J., Fronning R. H. & Claytor E. E., 1939, *J. of Ch. & Eng. Data*, 4, (1), 85
306. Lawson D. J. & Garst W. A., 1976, *J. of Ch. & Eng. Data*, 21, (1), 20
307. Lee II J., Otto F. D. & Mather A. E., 1974, *Can. J. of Chem. Eng.*, 52, (12), 803
308. Lee II J., Otto F. D. & Mather A. E., 1976, *J. of Ch. & Eng. Data*, 21, (2), 207
309. Muhlbauer G. H. & Monaghan R. P., 1957, *Oil & Gas Journal*, Apr. 1, 139
310. Nasir P. & Mather E. A., 1977, *Can. J. of Chem. Eng.*, 55, (12), 715
311. Isaacs E.E., Otto F. D. & Mather A. E., 1980, *J. of Ch. & Eng. Data*, 25, (2), 118
312. Mason J. W. & Dodge B. F., 1936, *Trans. AIChE*, 32, 27
313. Atadan E. M., 1954, Ph. D.-Univ. Tennessee
314. Leites I. L., Siskova O. P. & Sinelis A. F., 1972, *Him. Prom.*, 4, 263
315. Lyudkovskaya M. A. & Leibush A. G., 1949, *Zhur. Priklad. Khim.*, 22, (2), 558
316. Murzin V. I. & Leites I. L., 1971, *Zhur. Fiz. Khim.*, 45, 2642
317. Reed R. M. & Wood W. R., 1941, *Trans. AIChE*, 37, 363
318. Lee II J., Otto F. D. & Mather A. E., 1975, *J. of Ch. & Eng. Data*, 20, (2), 161
319. Lee II J., Otto F. D. & Mather A. E., 1976, *Can. J. of Chem. Eng.*, 54, (2), 214
321. Chen C.C. & Ng. A., 1980, *Hydroc. Processing*, (4), 122
322. Bocard J. P., 1970, C&I Girdler, Inc., Louisville, priv. Com.
323. Lee II. J., Otto F. D. & Mather A. E., 1976, 26, (5), 541
324. Sartori G. & Savage D. W., 1983, *Ind. Eng. Chem. Fun.*, 22, 239
325. Bhairi A., 1984, Ph.D.-Oklahoma St. Univ., Stillwater, "Experimental Equilibrium Between Acid Gases and Ethanolamine solutions"
326. Shen K-P. & Li M-H., 1992, *J. Chem. Eng. Data*, 37, (1), 96
327. Li M. H. & Shen K. P., 1993, *J. Chem. Eng. Data*, 38, (1), 105
328. Dawodu O. F. & Meisen A., 1994, *J. Chem. Eng. Data*, 39, (3), 548
329. Jou F-Y., Mather A. E. & Otto F. D., 1995, *Can. J. Chem. Eng.*, 73, (2), 140
370. Deshmukh R. D. & Mather E. A., 1981, *Chem. Eng. Sc.*, 36, 355
376. Kent L. R. & Eisenberg B., 1975, *Gas Cond. Confer.*, 25, 1 of 30
378. Αντωνίου Ε., Μαρκάτος Ν. Χ. & Λάπτας Σ. Ν., 2001, 3ο Εθν. Συν. Χημ. Μηχ., Αθήνα
379. Λάπτας Σ. Ν., 1995, Αθήνα, "Καθαρισμός Αερίων με χρήση υδατικών διαλυμάτων αμινών, Σημειώσεις"
404. Vaz R. N., 1980, Ph. D.-Oklahoma St. Univ., "Design of Ethanolamine Sweetening Processes Using a Reaction Equilibrium Model"
405. Chakravarty T., 1985, Ph. D.-Clarkson Univ., "Solubility Calculations for Acid Gases in Amine Blends"
407. Van Krevelen D., W. Hofstijzer P. J. & Huntjens F. Y., 1949, *Rec. Trav. Chim.*, 68, 191
408. Klyamer S., D. Kolesnicova T. L. & Rodin Yu. A., 1973, *Gazov. Prom.*, 18, 44
409. Blauwhoff P. M. M. & Swaaij W. P. M., 1982, *ACS Symp. Ser.*, 196, 377
411. Guggenheim E. A., 1935, *Phil. Mag.*, 19, 588

412. Maddox R. N., Diers J., Bhairi A. M., Thomas-Cooper P. A. & Elizondo E. M., 1987, *Plant/Oper. Progress*, 6, 2, (4), 112
413. Austgen D. M., Rochelle G. T., Peng X. & Chen C-C., 1989, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28,, 1060
414. Austgen D. M., Rochelle G. T. & Chen C.-C., 1991, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, (3), 543
415. Renon H. & Prausnitz J. M., 1968, *AIChE Journal*, 14, (1), 135
416. Chen C-C. & Evans L. B., 1986, *AIChE Journal*, 32, (3), 444
417. Scaufaire, Richards & Chen, 1992, *AIChE Journal*
418. Clegg S. L. & Pitzer K. S., 1992, *J. Phys. Chem.*, 96, (8), 3513
419. Li Y-g. & Mather A. E., 1994, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, (8), 2006
420. Dingman, Jakson, Moore & Branson, 1983, 62nd Ann. G. Proc. Ass. Conv.
421. Bromley L. A., 1973, *AIChE Journal* , 19, (2), 313
422. Meissner H. P., Kusik C. L. & Tester J. W., 1972, *AIChE Journal*, 18, (3), 661
423. Guggenheim E. A. & Stokes R. H., 1958, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1646
424. Debye P. E. & Huckel, 1923, *Phys. Z.*, 24, 185
425. Bosch H., 1989, "Solvents and reactors for acid gas treating"
427. Roberts B. E. & Mather A. E., 1988, *Chem. Eng. Comm.*, 72,, 201
428. Teng T. T. & Mather A. E., 1989, *Can. J. Chem. Eng.*, 67, (10), 846
429. Weiland R. H., Chakravarty T. & Mather A. E., 1993, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1419
431. Haji-Sulaiman M. Z. & Aroua M. K., 1996, *Chem. Eng. Commun.*, 140, 157
432. Carrol J. J. & Mather A. E., 1996, *Chem. Eng. Comm.*, 144, 95,
433. Hu W. & Chakma A., 1990, *Chem. Eng. Comm.*, 94, 53
434. Jou F-Y., Otto F. D. & Mather A. E., 1985, *Can. J. Chem. Eng.*, 63, (2), 122
435. Tontiwachwuthikul P., Meisen A. & Lim C-J., 1991, *J. Chem. Eng. Data*, 36,, 130
436. Kritiphat W. & Tontiwachwuthikul P., 1996, *Chem. Eng. Comm.*, 144,, 73
437. Lal D., Otto F. D. & Mather A. E., 1985, *Can. J. Chem. Eng.*, 63, (8), 681
438. Bouanani S., Peytavy J. L. & Bugarel R., 1986, *ENTROPIE*, 128,, 3
451. Gilliland E. R., 1940, *Ind. Eng. Chem.*, 32, 1220
452. Erbar R. & Maddox R.N., 1960, *AIChE Natl. Mtg. Tulsa*, 9
453. Brown G. G. & Martin Z. H., 1939, *Trans. AIChE* , 38, (5)
454. Hengstebeck J. R. , 1946, *Trans. AIChE* , 42, 309
455. Hengstebeck J. R. , 1961, *Reinh. Publ. Co.*, "Distillation Principles and Design Procedures"
456. Chibaeff Rev., 1947, *Rev. Inst. Franc. Petrole*, 1, 25
457. Scheibel E. G. & Mmontross, 1948, *Ind. Eng. Chem.*, 40
458. Smith B. D & Brinkley W. K., 1960, *AIChE Journal*, 6, 446
459. Waterman W. W. & Frazier J. R., 1965, *Hydroc. Proc Petrol. Refiner*, 44, 155
460. Ostle B., 1954, *Iowa St. Col. Press*, "Statistics in Research"
461. Holland C. D., 1981, "Fundamentals of Multicomponent Distillation"
462. Stratula C., Marinoiu V. & Sorescu G., 1976, "Metode si programe de calcul al proceselor de distilare, fractionare si absorbtie"
463. Stratula C., 1986, "Fractionarea, principii si metode de calcul"
464. Lewis W. & Matheson G. L., 1932, *Ind. Eng. Chem.*, 24, 494
465. Robu, 1963, "Distillare-Fractionare"
466. Donnell J. W. & Turbin k K., 1951, *Chem. Eng*, 58, (7), 112
467. Edmister W. C. , 1957, *AIChE Journal* ,(3), 165
468. Akers W. W. & Wade D. E., 1954, *Petrol Ref.*, 36, 199

469. Docksey P. J. ,1937,Inst. Petroleum Technol.,23,316
470. Thiele E. W. & Geddes L. R.,1933,Ind. Eng. Chem.
471. Hummell H. H.,1944,Trans. AIChE,40,445
472. Greenstadt J., Bard Y. & Morse B.,1958,Ind. Eng. Chem.,50,1645
473. Lyster W., N. Sullivan S. L,jr, Billingsley D. S. & Holland C. R.,1959,Petrol Ref.,38,(2),221
474. Holland C. D.,1965, "Multicomponent Distillation"
475. Holland C. D.,1975, "Fundamentals and Modeling of Separation Processes"
476. Boston J. F. & Sullivan S. L.,1972,Canad. Journal Chem. Eng.,50,(10),663
477. Rose A., Sweeny R. F. & Schrodt V. N.,1958,Ind. Eng. Chem.,50,,737
478. Amundson N. R. & Pontinen A. J. ,1959,Ind. Eng. Chem.,50,,730
479. Wang C. J. & Henke E. ,1968,Hydroc. Proc. Petrol. Ref,47,(2),155
480. Naphtali L. M. & Sandholm D. P.,1971,AIChE Journal ,(1),148
482. Shelton R. O. & McIntire R. L.,1965,Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.,55,(12),69
483. Hanson D. N., Duffin J. N. & Somerville G. F.,1959,Reinh. Publ. Co., "Computation Multistage Separation Processes"
484. Newman J. S.,1962,Hydroc. Proc Petrol.,42,(4),141
485. Holland C. D.,1963,Prentice hall Inc., "Unsteady State Processes with Applications in Multicomponent Distillation"
486. Haas J. R., Izarraraz A. & Holland C. D.,1963,Hydroc. Proc.,1,,189
487. Billingsley D. S. ,1966,AIChE Journal,16,(3),441
488. Ricker N. L. & Grens E. D.,1981,AIChE Journal,20,(2),238
489. Sepala R. E. & Luus R. J. ,1970,Francline Inst.,293,,325
490. Stupin W. J. & Lockhart F. J.,1974,AIChE Annu. Meet
491. Waterman W. W., Frazier J. P. & Brown G. M.,1968,Hydroc. Proc.,47,155
501. Woinaroschy A. & Ssmigelschi O.,1983,Ed. Did. Si Ped., Bucuresti, "Ingineria Sistemelor si Optimizarea Processelor Chimice"
502. Smigelschi O. & Woinaroschy A.,1978,Ed. Techn., Bucuresti, "Optimizarea Processelor in hidustria Chimice
503. Woinaroschy A., Mihai Mihaela & Isopescu Raluca.,1990,Ed. Techn., Bucuresti, "Optimizarea Chimice-Exemple si Aplicatii
504. Λιποβατζ-Κρεμεζή Δ.,1982,ΕΜΠ, Αθήνα, "Εκτίμηση Κόστους"
505. Peters M. S. & Timmerhaus K. D. ,1980,Mc Graw-H.,New York Ed. II, "Plant Design and Economics for Chemical Engineers"
506. Rao S. S.,1984,Willey East. Lim., "Optimization-Theory and Applications
507. Beveridge G. S. G & Schechter R.S. ,1970,Mc Graw-H., "Optimization-Theory and Practice
508. Φακίνου Δ. & Οικονόμου Α.,2003,Εθ. Καπ. Παν. Αθ., "Εισαγωγή στην Επιχειρησιακή Έρευνα
509. Powell M. J. D.,1964,Computer J.,7,155
510. Greenstadt J.,1967,Math. Computation,21,,360
511. Fletcher R. & Reeves, C. M.,1964,Computer J.,7,149
512. Shah B. V., Buehler, R. J. Kempthorne O.,1964,J. SIAM,12,74
513. Fletcher R. & Powell M. J. D.,1963,Computer J.,6,163
514. Broyden C. G.,1967,Math. Computation,21,,368
515. Himmelblau D. Mm.,1972,Mc Graw-H., "Applied Nonlinear Programming"
516. Stewart G. W.,1967,Journal A.C.M,14,72
517. Hooke R., Jeeves T. A.,1962,Journal A.C.M,8,212
518. Dumitru V. ,1975,Ed. Academiei R. S. R. Bucuresti, "Programare neliniara"

519. Crowe C., 1971, Prentice Hall, "Chemical Plant Simulation"
520. Rossenbrock H. H., 1960, Computer J., 3,, 174
521. Swann W. H. , 1964
522. Nelder J. A., Mead R., 1964, Computer J., 7, 308,
523. Spendley W., Hext G. R., Himsworth F. R., 1962, Technometrics, 4, 441
524. Box M. J. , 1965, Computer J., 8, 42
525. Atwood G. R. & Foster W. W., 1973, I.E.C. Proc. Des. Develop, 12, 485
526. Keefer D. L., 1973, I.E.C. Proc. Des. Develop, 12,, 92
527. Umeda T. & Itchikawa A., 1971, I.E.C. Proc. Des. Develop, 10, 229
528. Umeda T., 1969, I.E.C. Proc. Des. Develop, 8, 308
529. Box M. J., 1966, Computer J., 9, 67
531. * * * Glitch Inc., 1981, "Ballast Tray Design Manual", Bulletin nr. 4900, 3rd Ed., 17
532. * * * Foster Wheeler, 1984, "Process Standards"
533. * * * EXXON R. & E. Co, 1999, "Basic and International Practices"
534. Frank O., 1971, Chem. Eng., Marc
535. * * * Koch, 1960, "Flexitray Design Manual", Bulletin nr. 960
536. Chilton C. H., 1960, McGraw Hill Co, "Cost Engineering in the Process Industries"
601. * * * PRO - II, User's Guide and Reference Manual, SIMSCI PROCESSSIMULATION OF MEA AND DEA TREATING WITH PROCESS
602. * * * DESIGN - II, Ver. 8.5, User's Guide, Reference Manual and Samples, Win Sim
603. * * * HYSIM User's Guide, 1994, HYPROTECH, March, HYSIM User's Guide, Bersion C2.50
604. * * * ASPEN PLUS Simulator User's Guide, ASPEN Techology
605. * * * BELSIM Simulator User's Guide, BELSIM
606. *** **TSWEET** Simulator User's Guide

Σελίδα Κενή.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

PIGASOS

φύλλα δεδομένων και αποτελεσμάτων

DESORB - INPUT FILE

* AGAPSS - 5.21 / 18-04-93 ACID GAS PURIFICATION SIMULATION SYSTEM
 (C) SPYROS N. LATTAS 1985/86/87/88/90/93-ATHENS, GREECE

REGENERATOR DESIGN SECTION - INPUT FILE

OPTION	DESCRIPTION
1	EXISTING FILE MODIFICATION
2	RUN EXISTING FILE (BATCH)
3	RUN NEW FILE (INTERACTIVE)
10	EXIT

ENTER THE OPTION NUMBER >>

Enter the name of the existing file >>

OPTION	MAIN MENU
1	General Data
2	Feed Description
3	Product Specification
4	Column Configuration
5	Operating Parameters
6	Algorithm Selection
7	Convergence Criteria
8	Output Specification
9	Exit
10	RUN

Enter an option number >>

REGENERATOR DESIGN Acid Gas Purification Simulation System INPUT FILE

1. GENERAL DATA

```

DESIGN CASE DESCRIPTION ( 2 lines text ) : ..... >>
1
2    * 1 *    ASPROFOS    INST. 3502    *(ZON.RECTIF) ***      25-9-198

Number of Components ..... >>    4
FLOW SHEET STREAM NUMBERS    :

      3    Rich Amine to Regenerator ..... >>      1
      4    Acid Gas from O/H Condenser ..... >>      2
      5    Lean Amine from Regenerator ..... >>      3
      6    Water Make-Up to O/H Drum ..... >>      4

      7    Column Top Vapors to Condenser .... >>      5
      8    Reflux Liquid from O/H Drum ..... >>      6
      9    Bottom Liquid to Reboiler ..... >>      7
     10    Reboiler Vapors to Column Bottom .. >>      8

19    Continue to Next Menu      ( Saving )
20    Return to Main Menu
    
```

Enter an option number >>

REGENERATOR DESIGN Acid Gas Purification Simulation System INPUT FILE

2. FEED STREAM DESCRIPTION

Nr	Components (Kmol/h)	Rich Amine < 1 >	Water Make-Up < 4 >
1	H2O >>	12732.50	.00
2	MEA >>	938.72	
3	H2S >>	271.52	
4	CO2 >>	43.74	
	TOTAL >>	13986.48	.00
5	Temperature (°C) >>	90.0	.0
6	Pressure (bar_a) >>	6.4	.0
9	Continue to Next Menu		
10	Return to Main Menu		

Enter an option number >>

REGENERATOR DESIGN Acid Gas Purification Simulation System INPUT FILE

3. PRODUCT SPECIFICATION

Nr	Components (Kmol/h)	Acid Gas < 2 >
1	H2O >>	17.04
2	MEA >>	.00
3	H2S >>	241.48
4	CO2 >>	25.76
	TOTAL >>	284.28
5	Temperature (°C) >>	50.0
6	Pressure (bar_a) >>	2.1
9	Continue to Next Menu	
10	Return to Main Menu	

Enter an option number >>

REGENERATOR DESIGN Acid Gas Purification Simulation System INPUT FILE

4. DESIGN DATA (Page 1)

COLUMN CONFIGURATION

1	Total Number of Theoretical Trays >>	12
2	Feed Plater Location >>	1
	Condenser Type >>	Partial
4	Reclaimer (YES or NO) >>	YES
5	Water Make-Up (YES or NO) >>	YES
9	Continue to Next Menu	
10	Return to Main Menu	

Enter an option number >>

REGENERATOR DESIGN Acid Gas Purification Simulation System INPUT FILE

5. DESIGN DATA (Page 2)

OPERATING PARAMETERS

1	Feed Temperature (°C)	>>	90.0
2	Reflux Drum Temperature (°C)	>>	50.0
3	Column Top Temperature (°C)	>>	117.0
4	Column Bottom Temperature (°C)	>>	128.0
5	Water Make-Up Temperature (°C)	>>	.0
6	Reflux Drum Pressure (bar_a)	>>	2.147
7	Column Top Pressure (bar_a)	>>	2.307
8	Pressure Drop / Th.Tray (bar_a)	>>	.018
9	Total Reflux Rate (kmol/h)	>>	1241.3
10	Reflux Ratio	>>	4.371
11	Reflux Ratio Specification (1 or 2) ..	>>	1.
12	Reclaimer Duty (kcal/h)	>>	4567890.
19	Continue to Next Menu		
20	Return to Main Menu		

Enter an option number >>

REGENERATOR DESIGN Acid Gas Purification Simulation System INPUT FILE

6. ALGORITHM SELECTION

	Convergence on liquid/vapor phase	>>	1
2	Design Data Combination Selection	>>	1
3	Top Product Specification Method	>>	3
	Temperature Determination Method	>>	1
	Equilibrium Constant Calc. Method	>>	1
6	Free or Forced Convergence Selection ...	>>	2
9	Continue to Next Menu		
10	Return to Main Menu		

Enter an option number >>

REGENERATOR DESIGN Acid Gas Purification Simulation System INPUT FILE

7. CONVERGENCE CRITERIA

- | | | | |
|----|---|----|-----------|
| 1 | The "THETA" Method Tolerance | >> | .00000080 |
| 2 | Total Molar Flow Convergence Tolerance .. | >> | .00004000 |
| 3 | Temperature Convergence Tolerance | >> | .00000030 |
| 4 | Compositions Convergence Tolerance | >> | .00000600 |
| 5 | F(x)-Secant Solution Tolerance | >> | .00100000 |
| 6 | Free Convergence Iterations Number | >> | 20 |
| 7 | Forced Convergence Iterations Number | >> | 100 |
| 8 | Compos. Convergence Iterations Number ... | >> | 8 |
| 9 | Continue to Next Menu | | |
| 10 | Return to Main Menu | | |

Enter an option number >>

REGENERATOR DESIGN Acid Gas Purification Simulation System INPUT FILE

8. OUTPUT SPECIFICATION

- | | | | |
|----|---|----|---|
| | Long Output (for DEBUGING) | >> | 1 |
| | Complete Output including Convergence
Evolution (for Presentation) | >> | 2 |
| | Long Output (for DEBUGING) | >> | 3 |
| | Short Output (for Presentation) | >> | 4 |
| | Short Output (only Final Results) | >> | 5 |
| | All Variables per trial (for DEBUGING) .. | >> | 6 |
| | Optimization Output | >> | 7 |
| 1 | Selected Output Number | >> | 2 |
| 10 | Return to Main Menu | | |

Enter an option number >>

* AGAPSS - 6.1 / 11-07-99 ACID GAS PURIFICATION SIMULATION SYSTEM
(C) SPYROS N. LATTAS 1999-ATHENS, GREECE

REGENERATOR DESIGN SECTION - OUTPUT FILE

OPTION	DESCRIPTION
1	OUTPUT FILE VIEW
2	Return with SAVE output
3	Return without save
10	EXIT

ENTER THE OPTION NUMBER >>

- 1 Return with SAVE
- 2 Return without save

Enter an option number ... >>

DESORB - OUTPUT FILE

REGENERATOR DESIGN SECTION

INPUT DATA

* AGAPSS - 5.21 / 18-04-93 ACID GAS PURIFICATION SIMULATION SYSTEM
(C) SPYROS N. LATTAS 1985/86/87/88/90/93-ATHENS, GREECE

```

* 1 *   ASPROFOS   INST. 3502  *(ZON.RECTIF) ***   .25-9-1989

1.   FLOW SHEET STREAM NUMBERS
    Rich Amine to Regenerator ..... >>      1
    Acid Gas from O/H Condenser ..... >>      2
    Lean Amine from Regenerator ..... >>      3
    Water Make-Up to O/H Drum ..... >>      4
    Column Top Vapors to Condenser ..... >>      5
    Reflux Liquid from O/H Drum ..... >>      6
    Bottom Liquid to Reboiler ..... >>      7
    Reboiler Vapors to Column Bottom ..... >>      8

*      2.   FEED STREAM DESCRIPTION
    Rich Amine H2O   (Kmol/h) ..... >> 12732.50
           MEA   (Kmol/h) ..... >>  938.72
           H2S   (Kmol/h) ..... >>  271.52
           CO2   (Kmol/h) ..... >>   43.74
           Temperature ( ψC ) ..... >>   90.0
           Pressure ( bar_a ) ..... >>    6.3
    Water Make-Up H2O (Kmol/h) ..... >>    .00
           Temperature ( ψC ) ..... >>   40.0
           Pressure ( bar_a ) ..... >>    4.0

3.   PRODUCT SPECIFICATION
    Acid Gas  H2O   (Kmol/h) ..... >>   15.73
           MEA   (Kmol/h) ..... >>    .00
           H2S   (Kmol/h) ..... >>  235.87
           CO2   (Kmol/h) ..... >>   25.00
           Temperature ( ψC ) ..... >>   50.0
           Pressure ( bar_a ) ..... >>    2.1

*      4.   COLUMN CONFIGURATION
    Total Number of Theoretical Trays ..... >>      10
    Feed Plater Location ..... >>      3
    Reclaimer ( YES or NO ) ..... >>      NO
    Water Make-Up ( YES or NO ) ..... >>      NO

5.   OPERATING PARAMETERS
    Column Top Temperature ( ψC ) ..... >>   117.0
    Column Bottom Temperature ( ψC ) ..... >>   128.0
    Column Top Pressure ( bar_a ) ..... >>   2.307
    Pressure Drop / Th.Tray ( bar_a ) ..... >>    .018
    Total Reflux Rate ( kmol/h ) ..... >>  1241.3
    Reflux Ratio ..... >>   4.370
    Reflux Ratio Specification (1 or 2) .... >>    1
    Reclaimer Duty ( kcal/h ) ..... >>  50000.

6.   ALGORITHM SELECTION
    Design Data Combination Selection ..... >>    1
    Top Product Specification Method ..... >>    2
    Free or Forced Convergence Selection ... >>    2

*      7.   CONVERGENCE CRITERIA
    The "THETA" Method Tolerance ..... >> .00000080
    Total Molar Flow Convergence Tolerance . >> .00004000
    Temperature Convergence Tolerance ..... >> .00000030
    Compositions Convergence Tolerance ..... >> .00003000
    F(x)-Secant Solution Tolerance ..... >> .00000010
    Free Convergence Iterations Number ..... >>   99
    Forced Convergence Iterations Number ... >>   30
    Compos. Convergence Iterations Number .. >>   10

8.   OUTPUT SPECIFICATION -Selected Output ..... >>    2

```

REGENERATOR DESIGN SECTION	RESULTS
* PIGASOS - 8.5 / 2003 ACID GAS PURIFICATION SIMULATION SYSTEM (C) SPYROS N. LATTAS	1985/86/87/88/90/93-ATHENS, GREECE

----> REGENERATOR DESIGN SECTION (15:17: 0 - 8/ 6/2003)

*** STEADY STATE SIMULATION OF REGENERATION COLUMN OPERATION

CASE :
---- * 1 * ASPROFOS INST. 3502 *(ZON.RECTIF) *** 25-9-1989
*

CONVERGENCE CHARACTERISTICS :

NTL = 2 (CONVERGENCE SPECIFICATIONS)
NLT = 0
KD = 2
KVAR = 1
IKB = 1
IAKA = 1
NGR = 2
NGQ = 2
KDYN = 2

FEED TEMP. T = 90.0 FEED COND. : 1
FLO = .000 T0 = 40.0 (KMOLS/H, ψC)
*

TRIALS	S [DL (J)]	S [DT (J)]	TETA	TRIALS
-----	-----	-----	-----	-----
1	*****	196.2046	.4890897	10 10
2	*****	21.2343	1.0575390	9 19
3	30409.2900	1.3634	1.1473750	4 23
4	92293.3000	.1334	1.0620770	5 28
5	16365.5600	.2087	1.0187460	3 31
6	5285.9130	.2971	1.0665950	2 33
7	20354.0500	.1838	1.0184830	3 36
8	4724.8100	.1756	1.0554300	2 38
9	14187.5500	.1356	1.0143720	3 41

10	3110.9410	.1269	1.0454070	2 43
11	9578.5770	.0965	1.0113460	3 46
12	2049.0430	.0879	1.0369740	2 48
13	6377.1790	.0653	1.0091700	3 51
14	1373.3090	.0598	1.0301590	2 53
15	4604.1070	.0066	1.0252050	2 55
16	3055.0610	.0027	1.0177170	2 57
*				
17	1701.4490	.0023	1.0184790	2 59
18	1793.9740	.0003	1.0164700	2 61
19	1382.0470	.0002	1.0131740	2 63
20	930.8170	.0002	1.0123250	2 65
21	808.2502	.0000	1.0110800	2 67
22	1025.0610	.0558	1.0303570	1 68
23	3241.1000	.0849	1.0042930	2 70
24	70.2127	.0113	.9953470	1 71
25	39.8049	.0109	1.0004240	1 72
26	277.3614	.0833	1.0257560	1 73
27	2455.0450	.1075	1.0004650	2 75
28	102.0828	.0450	.9817196	1 76
29	921.2816	.1364	1.0109520	2 78
30	609.3608	.0197	1.0067050	2 80
FORCED CONVERGENCE				

31	95.2794	.0000	1.0096860	1 81
32	61.9267	.0000	1.0074520	1 82
*				
33	40.3200	.0000	1.0057150	1 83
34	25.5243	.0000	1.0043540	1 84
35	16.0762	.0000	1.0032880	1 85
36	10.1348	.0000	1.0024510	1 86
37	6.2406	.0000	1.0017940	1 87
38	3.8168	.0000	1.0012790	1 88
39	2.3526	.0000	1.0008790	1 89
40	1.4762	.0000	1.0005660	1 90
41	.9127	.0000	1.0003180	1 91
42	.5317	.0000	1.0001240	1 92
43	.3517	.0000	.9999756	1 93
44	.2092	.0000	.9998549	1 94
45	.1237	.0000	.9997619	1 95
46	.0766	.0000	.9996901	1 96
47	.0488	.0000	.9996337	1 97
48	.0300	.0000	.9995887	1 98
*				
49	.0181	.0000	.9995522	1 99
50	.0110	.0000	.9995274	1 **
51	.0054	.0000	.9995062	1 **
52	.0042	.0000	.9994908	1 **

TETA = .9994908E+00
 * SL = .4197314E-02

ITERATIONS = 52 1 102

*

DISTRIBUTION OF LIQUID AND VAPOR PHASE MOLE FRACTIONS :

	X H2O	X MEA	X H2S	X CO2	Y H2O	Y MEA	Y H2S	Y CO2
1	.997E+00	.421E-03	.204E-02	.686E-04	.569E-01	.658E-06	.852E+00	.908E-01
2	.995E+00	.521E-02	.215E-03	.691E-05	.808E+00	.336E-03	.173E+00	.183E-01
3	.926E+00	.581E-01	.138E-01	.250E-02	.826E+00	.427E-02	.153E+00	.163E-01
4	.931E+00	.577E-01	.910E-02	.207E-02	.915E+00	.483E-02	.719E-01	.842E-02
5	.934E+00	.575E-01	.675E-02	.186E-02	.949E+00	.505E-02	.408E-01	.552E-02
6	.935E+00	.574E-01	.538E-02	.174E-02	.964E+00	.515E-02	.265E-01	.425E-02
7	.937E+00	.573E-01	.446E-02	.163E-02	.973E+00	.521E-02	.185E-01	.352E-02
8	.937E+00	.573E-01	.374E-02	.152E-02	.979E+00	.525E-02	.131E-01	.289E-02
9	.938E+00	.576E-01	.310E-02	.138E-02	.983E+00	.532E-02	.901E-02	.224E-02
10	.928E+00	.685E-01	.260E-02	.136E-02	.987E+00	.647E-02	.542E-02	.147E-02

*

DISTRIBUTION OF EQUILIBRIUM COSTANTS :

	K H2O	K MEA	K H2S	K CO2
1	.570E-01	.156E-02	.417E+03	.132E+04
2	.813E+00	.646E-01	.804E+03	.265E+04
3	.893E+00	.735E-01	.111E+02	.650E+01
4	.982E+00	.837E-01	.790E+01	.407E+01
5	.102E+01	.878E-01	.605E+01	.297E+01
6	.103E+01	.897E-01	.493E+01	.245E+01
7	.104E+01	.909E-01	.414E+01	.216E+01
8	.104E+01	.917E-01	.351E+01	.191E+01
9	.105E+01	.925E-01	.291E+01	.163E+01
10	.106E+01	.945E-01	.208E+01	.108E+01

*

COLUMN OPERATING CONDITIONS : (*) : kmol H₂S/kmol MEA
(**) : kmol CO₂/kmol MEA

TRAYS	L (kmol/h)	V (kmol/h)	P (bar_a)	CON (wt %)	R (*)	Q (**)	T (ψC)
1	1097.5	276.7	2.147	.143	.000	.000	49.9
2	1266.2	1374.3	2.307	1.743	.000	.000	118.2
3	16364.6	1543.0	2.325	17.554	.238	.043	121.4
4	16520.7	2654.8	2.344	17.350	.158	.036	124.8
5	16586.9	2810.9	2.362	17.260	.117	.032	126.1
6	16623.5	2877.1	2.380	17.210	.094	.030	126.8
7	16649.5	2913.8	2.398	17.175	.078	.028	127.3
8	16671.2	2939.8	2.417	17.148	.065	.026	127.7
9	16636.3	2961.5	2.435	17.217	.054	.024	128.1
10	13709.7	2926.6	2.453	20.010	.038	.020	128.8

* L : Total Molar Liquide Flow Rate (kmol/h)
V : Total Molar Vapor Flow Rate (kmol/h)
P : Operating Pressure (bar_a)
CON : Amine Solution Concentration (wt %)
R : Amine Solution Loading (kmol H₂S / kmol MEA)
Q : Amine Solution Loading (kmol CO₂ / kmol MEA)
T : Operating Temperature per Tray (ψC)

*
STRIPPING EFFICIENCY.....H₂S = 86.9 %
CO₂ = 57.4 %
TOTAL = 82.8 %

.4205241E+01 * 1
.3966075E+01 * 0 : REFLUX RATIO

Condenser Duty QC = .1222887E+08 (kcal/h)
Reboiler Duty QR = .2769161E+08 (kcal/h)
Reclaimer Duty QRC = .5000000E+06 (kcal/h)

*

REGENERATOR DESIGN Acid Gas Purification Simulation System OUTPUT FILE

MATERIAL BALANCE

Nr	Components (kmol/h)	Rich Amine < 1>	Acid Gas < 2>	Lean Amine < 3>	Water M-Up < 4>
1	H2O	12732.50	15.74	12716.76	.00
2	MEA	938.72	.00	938.72	.00
3	H2S	271.52	235.87	35.65	.00
4	CO2	43.74	25.12	18.62	.00
TOTAL (kmol/h)		13986.48	276.73	13709.75	.00
Temperature (ψC)		90.	50.	129.	40.
Pressure (bar_a)		6.22	2.15	2.45	3.95

*

Nr	Components (kmol/h)	Column Top < 5>	Reflux < 6>	Col. Bottom < 7>	Rboiler Vap < 8>
1	H2O	1110.63	1095.32	12723.24	2887.47
2	MEA	.46	.46	939.20	18.94
3	H2S	238.02	2.24	35.67	15.87
4	CO2	25.19	.08	18.62	4.30
TOTAL (kmol/h)		1374.28	1097.55	16636.32	2926.58
Temperature (ψC)		118.	50.	128.	129.
Pressure (bar_a)		2.31	2.15	2.43	2.45

*

SUBROUTINES CALLING COUNTERS :

SECANT : 270
 KH2S : 0
 VAPEQ : 1098
 TRIDIAG : 308
 FTETA : 52
 RTRAUB : 0
 TKB : 0

ITERATIONS = 52 1 102

*** END OF SIMULATION ***

*** TIME 15:17: 0 ***

OUTPUT FILE : 275275275275

DATE 8/ 6/2003

OPTIM - INPUT FILE

* AGAPSS - 5.2 / 30-10-90 ACID GAS PURIFICATION SIMULATION SYSTEM
(C) SPYROS N. LATTAS 1985/86/87/88/90-ATHENS, GREECE

REGENERATOR OPTIMIZATION SECTION - INPUT FILE

OPTION	DESCRIPTION
1	INPUT FILE MODIFICATION
2	RUN (UNIDIR.ELIM.)
3	RUN (FROM MIN TO MAX)

ENTER THE OPTION NUMBER >> 1

OPTION	MAIN MENU
1	General Data
2	Regeneration Column
3	Air Cooler
4	Reboiler
5	Over Head Drum
6	Centrifugal Pump
10	RUN

Enter an option number >> 1

OPTIMISATION	Acid Gas Purification Simulation System	INPUT FILE
OPTION	GENERAL DATA	DATA
1	Upper Optimization Limit (Max.Numb.of Theor.Treys)	7
2	Lower Optimization Limit (Min.Numb.of Theor.Treys)	9
3	Output Specification	7
4	Chem.Eng.Fabricated Equip.Cost Index	391.00
5	Lang Factor	5.40
6	Maintenance and Repairs Cost factor	1.40
7	Electricity Cost.(\$/kWh)	.060
8	Heating Steam Cost.(\$/t)	5.90
9	Continue to Next Menu	
10	Return to Main Menu	

Enter an option number >> 1

Upper Optimization Limit (Max.Numb.of Theor.Treys)...>> 15

OPTIMISATION Acid Gas Purification Simulation System INPUT FILE

OPTION	REBOILER MENU	DATA
1	Overall Heat-Transfer coefficient, (kcal/h m ² oC)	710.
2	Operating Pressure - Correction Factor	1.00
3	Shell Material of Construction - Correction Factor	1.00
4	Tube Material of Construction - Correction Factor	2.10
5	Reboiler Type - Correction Factor	1.35
6	Escalation Factor	1.00
7	Service Life (Amortization) , (years)	15.
9	Continue to Next Menu	
10	Return to Main Menu	

Enter an option number >> 3

Shell Material of Construction - Correction Factor

1.	Carbon Steel (Solid)
2.	Clad with 304 SS
2.25	Clad with 347 SS
2.4	Clad with 316 SS
4.	304 SS (Solid)
4.8	347 SS (Solid)
5.2	316 SS (Solid)

Enter an option number >> 1

Tube Material of Construction - Correction Factor

1.	Tubes from CS
2.1	Tubes from SS 304
2.4	Tubes from SS 316
2.4	Tubes from SS 347

Enter an option number >> 2

Reboiler Type - Correction Factor

1.	Floating-Head
0.85	U-Tube
0.8	Fixed-Tube-Sheet
1.35	Kettle-Type Reboiler

Enter an option number >> 4

OPTIM - OUTPUT FILE

* FIGASOS - 8.5 / 2003 ACID GAS PURIFICATION SIMULATION SYSTEM
(C) SPYROS N. LATTAS 1985/86/87/88/90-ATHENS, GREECE

----> REGENERATOR OPTIMIZATION SECTION (18:26:10 - 27/ 6/2003)

*** STEADY STATE SIMULATION OF REGENERATION COLUMN OPERATION

COST ESTIMATION ANALYSIS * AS (\$/D) * FOR OPTIMISATION PURPOSES :

NR	INVESTMENT COST DEPRECIATION + REPAIRING (\$/DAY)						OPERATING COST (\$/DAY)			
	COLUMN	AIR.C	REB.	PUMP	OHD.	LANG	REPAIR	C.ENERG	P.ENERG	STEAM
1	102.	183.	255.	2.	15.	2450.	1203.	41.	320.	6272.
2	109.	156.	231.	2.	14.	2256.	1107.	35.	280.	5681.
3	120.	138.	215.	2.	14.	2150.	1056.	30.	257.	5277.
4	128.	124.	203.	2.	14.	2072.	1017.	27.	238.	4984.
5	136.	114.	194.	1.	13.	2021.	992.	24.	223.	4761.
6	148.	106.	188.	1.	13.	2006.	985.	22.	214.	4589.
7	156.	99.	182.	1.	13.	1990.	977.	21.	206.	4456.
8	165.	94.	178.	1.	13.	1983.	973.	19.	199.	4342.
9	177.	89.	174.	1.	13.	1997.	980.	18.	195.	4247.

OBJECTIVE FUNCTION (\$/DAY)

NR.	TOTAL		OBJ.FUNCT.	TRAYS	REFL.RATIO	ITER	
	INV.COST	OPER.COST					
1	4209.	6632.	10841.	8	7.8	918	18:26:19
2	3875.	5996.	9872.	9	6.5	813	18:26:28
3	3695.	5564.	9259.	10	5.7	720	18:26:37
4	3560.	5248.	8808.	11	5.0	659	18:26:46
5	3473.	5008.	8481.	12	4.6	555	18:26:55
6	3446.	4826.	8272.	13	4.2	456	18:27: 3
7	3420.	4682.	8102.	14	3.9	281	18:27: 8
8	3407.	4560.	7967.	15	3.6	496	18:27:18
9	3432.	4460.	7892.	16	3.4	550	18:27:30

* END OF RUN : 18:27:30

Σελίδα Κενή.

Σελίδα Κενή.