



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Ανάπτυξη μοντέλου χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα σε υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου σε στήλη απορρόφησης με πληρωτικό υλικό»

Του Φοιτητή

Ζυγουράκη Νικόλαου

Επιβλέπων

Καρέλλας Σωτήριος, Αναπληρωτής Καθηγητής
Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π.



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΤΜΟΚΙΝΗΤΗΡΩΝ ΚΑΙ ΛΕΒΗΤΩΝ

**Ανάπτυξη μοντέλου χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα
σε υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου σε στήλη απορρόφησης με
πληρωτικό υλικό**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Νικόλαος Θ. Ζυγούρακης

Επιβλέπων: Καρέλλας Σωτήριος

Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή το Σεπτέμβριο του 2016.

.....
Καρέλλας Σωτήριος

Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Κακαράς Εμμανουήλ

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Χουντάλας Δημήτριος

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2016

.....
Νικόλαος Θ. Ζυγουράκης

Διπλωματούχος Μηχανολόγος Μηχανικός Ε.Μ.Π.

Copyright © Νικόλαος Θ. Ζυγουράκης, 2016

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, η αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ατμοκινητήρων και Λεβήτων του τομέα Θερμότητας της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον αναπληρωτή καθηγητή Ε.Μ.Π. κ. Καρέλλα Σωτήριο για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, καθώς επίσης και για την καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια διεκπεραίωσής της.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον υποψήφιο διδάκτορα του Ε.Μ.Π. Γκριμέκη Δημήτριο, για την πολύτιμη καθοδήγηση και υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, καθώς και για την άριστη συνεργασία μας, η οποία συνέβαλλε σημαντικά στη ολοκλήρωσή της. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τη μεταπτυχιακή φοιτήτρια του Ε.Μ.Π Μάνου Κωνσταντίνα για την ουσιαστική συνδρομή της στην αντιμετώπιση προβλημάτων λειτουργικότητας του λογισμικού Aspen Plus® που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την οικογένειά μου για τη διαρκή κατανόηση και υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου τα τελευταία πέντε χρόνια.

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια η παγκόσμια συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα αυξάνεται ολοένα και περισσότερο, γεγονός που συμβάλλει σημαντικά στην όξυνση του φαινομένου της κλιματικής αλλαγής. Την ίδια στιγμή το μεγαλύτερο μέρος της ενεργειακής κατανάλωσης του πλανήτη καλύπτεται κυρίως από ορυκτά καύσιμα, οι ποσότητες των οποίων είναι περιορισμένες. Κατά συνέπεια έχει αναπτυχθεί έντονο ενδιαφέρον τόσο για την εξεύρεση τεχνολογιών μείωσης των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, όσο και για την παραγωγή καυσίμων, υποκατάστατων των ορυκτών. Η δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα συμβάλλει σημαντικά στην ανάπτυξη και των δυο φαινομένων. Η εμπορικότερη μέθοδος για δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα είναι η χημική απορρόφησή του με υδατικά διαλύματα αμινών, ανθρακικού καλίου, αμμωνίας κ.α.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη και η μοντελοποίηση της διεργασίας της χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα με υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου από αέριο σύνθεσης που εξέρχεται από αεριοποιητή, με στόχο την παραγωγή υποκατάστατου φυσικού αερίου. Για την προσομοίωση της διεργασίας αναπτύσσονται διαγράμματα ροής με χρήση του λογισμικού Aspen Plus®. Αρχικά, αναπτύσσεται θερμοδυναμικό μοντέλο ισορροπίας φάσεων του συστήματος $H_2O-K_2CO_3-CO_2$, το οποίο συγκρίνεται με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα, ώστε να προσδιορισθεί η σύσταση των δυο φάσεων που έρχονται σε επαφή, κάτι που είναι σημαντικό για την ορθή περιγραφή της διεργασίας της χημικής απορρόφησης. Στη συνέχεια πραγματοποιείται σύγκριση του θερμοδυναμικού μοντέλου, με το μοντέλο ισορροπίας φάσεων της πειραματικής μονάδας του Εργαστηρίου Ατμοκινητήρων και Λεβήτων του Ε.Μ.Π., ώστε να επιβεβαιωθεί η εγκυρότητα του αναπτυχθέντος μοντέλου, αλλά και των προγενέστερων πειραμάτων. Κατά την ανάπτυξη του αρχικού θερμοδυναμικού μοντέλου τροποποιούνται κατάλληλα ορισμένες παράμετροι των βιβλιοθηκών του λογισμικού και εξάγονται αποτελέσματα τόσο για τις προεπιλεγμένες, όσο και για τις τροποποιημένες τιμές και εξετάζονται οι διαφορές τους.

Στη συνέχεια, με τη βοήθεια της χρήσης του λογισμικού Aspen Plus® πραγματοποιούνται αναλύσεις ευαισθησίας, μεταβάλλοντας λειτουργικές παραμέτρους της διεργασίας, ώστε να διαπιστωθεί η επίδρασή τους. Κατά την προσομοίωση της διεργασίας αναπτύσσονται δυο μοντέλα, το μοντέλο ισορροπίας και το μοντέλο ρυθμού, όπου συμπεριλαμβάνονται φαινόμενα μεταφοράς μάζας και πραγματοποιείται σύγκριση μεταξύ τους. Αφού πραγματοποιηθούν οι αναλύσεις ευαισθησίας, στο αναπτυχθέν μοντέλο χημικής απορρόφησης εισάγονται δεδομένα πιλοτικής εγκατάστασης και τα εξαγόμενα αποτελέσματα συγκρίνονται με τα διαθέσιμα πραγματικά. Στόχος της σύγκρισης αυτής είναι η εξακρίβωση της ορθότητας του μοντέλου χημικής απορρόφησης που δημιουργήθηκε.

Abstract

Lately, the global concentration of carbon dioxide in the atmosphere is increasing rapidly. Climate change mainly due to the release of greenhouse gases such as carbon dioxide into the atmosphere is getting alarming dimensions. At the same time, the biggest percentage of the world's energy consumption relies on fossil fuels, although their resources are limited. Therefore, carbon capture and storage (CCS) is widely seen as a critical technology for both reducing atmospheric emissions of carbon dioxide from power plants and creating a substitute fuel. Of the different technologies for CO₂ capture, chemical absorption using different solvents (amines, potassium carbonate, chilled ammonia etc.) seems to be closest to commercialization.

The objective of the current diploma thesis, is to develop a model for investigating the chemical absorption of carbon dioxide in hot potassium carbonate solution. The carbon dioxide is removed from a syngas stream which exits a typical gasifier, in order to create substitute natural gas (SNG). For this purpose, process flow diagrams are developed using the software Aspen Plus ®. Firstly, a vapor-liquid equilibrium (VLE) model is being developed for the H₂O-K₂CO₃-CO₂ system and is compared with the available experimental data, in order to determine the composition of the two contact phases. The definition of the vapor-liquid equilibrium is crucial for the proper description of the chemical absorption process. Then, the thermodynamic model is compared with a VLE model which was produced at the Laboratory of Steam Boilers and Thermal Plants of the National Technical University of Athens, so that both the developed model and the experiments can be validated. During the progress of the thermodynamic modelling some of the default parameters were modified properly and the results were compared in order to define these parameters which represent better the experimental data.

Next, with the use of the Aspen Plus ® software sensitivity analysis is performed, changing functional input variables, in order to define their effect. At that time, an equilibrium and a rate-based model, which includes mass transfer calculations are developed and compared with each other. Finally, pilot plant data are used as inputs for the developed model and the results are compared with the available real. The objective of such comparison is to validate the initial model of chemical absorption which has been developed.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	vii
Περίληψη.....	ix
Abstract	xi
Ευρετήριο Εικόνων	xvii
Ευρετήριο Διαγραμμάτων	xix
Ευρετήριο Πινάκων	xxi
1 Εισαγωγή.....	1
1.1 Κίνητρα για δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα.....	1
1.2 Τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα.....	7
1.2.1 Δέσμευση μετά την καύση (post-combustion).....	7
1.2.2 Δέσμευση πριν την καύση (pre-combustion).....	8
1.2.3 Δέσμευση με συνθήκες καθαρού οξυγόνου (oxy-combustion).....	9
1.3 Διεργασίες διαχωρισμού CO ₂	11
1.3.1 Προσρόφηση	11
1.3.2 Κρυογονικός διαχωρισμός.....	12
1.3.3 Μεμβράνες.....	12
1.3.4 Μικρόβια-Βακτήρια	12
1.3.5 Φυσική και Χημική απορρόφηση.....	12
1.4 Απορρόφηση-Γενικά	13
1.4.1 Φυσική Απορρόφηση	13
1.4.2 Χημική Απορρόφηση	13
1.5 Διαλύτες για της διεργασία της χημικής απορρόφησης	15
1.5.1 Κριτήρια επιλογής διαλύτη.....	15
1.5.2 Βασικές κατηγορίες διαλυτών	16
1.6 Σκοπός της εργασίας	17
2 Μοντελοποίηση.....	19
2.1 Θερμοδυναμική μοντελοποίηση.....	19
2.1.1 Το μοντέλο Electrolyte NRTL.....	20

2.1.2	Η καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong-Soave.....	24
2.2	Χημεία του συστήματος.....	25
2.2.1	Χημική ισορροπία.....	25
2.2.2	Θεωρία χημικής κινητικής.....	26
2.2.3	Σύστημα $H_2O-K_2CO_3-CO_2$	29
2.2.4	Νόμος Raoult και Henry.....	33
2.3	Μεταφορά μάζας.....	34
2.3.1	Βασικές αρχές μεταφοράς μάζας.....	34
2.3.2	Μοριακή μεταφορά μάζας-Διάχυση.....	34
2.3.3	Μεταφορά μάζας με συναγωγή.....	39
2.3.4	Μεταφορά μάζας μεταξύ φάσεων.....	40
2.3.5	Μεταφορά μάζας μεταξύ φάσεων με χημική αντίδραση.....	44
2.4	Στήλες απορρόφησης και πληρωτικό υλικό.....	45
2.4.1	Γενικά.....	45
2.4.2	Πληρωτικό υλικό.....	45
2.4.3	Κατακράτηση υγρού (Liquid Holdup).....	48
2.4.4	Πτώση πίεσης.....	49
2.5	Ανασκόπηση μοντέλων.....	51
3	Μοντελοποίηση ισορροπίας φάσεων και χημικής απορρόφησης.....	53
3.1	Ισορροπία φάσεων και χημική ισορροπία.....	53
3.1.1	Συστατικά του συστήματος.....	53
3.1.2	Ιδιότητες του συστήματος.....	54
3.1.3	Διάγραμμα ροής.....	55
3.1.4	Αντιδράσεις συστήματος.....	56
3.1.5	Σταθερά Henry.....	58
3.1.6	Παράμετροι αλληλεπίδρασης του μοντέλου Electrolyte NRTL.....	58
3.1.7	Υπολογισμός ισορροπίας φάσεων.....	60
3.2	Κινητικές αντιδράσεων.....	61
3.3	Βασικές παραδοχές και είσοδοι στη διεργασία.....	63

3.4	Μοντέλο ισορροπίας (Equilibrium Model)	67
3.5	Μοντέλο ρυθμού (Rate-Based Model)	69
4	Αποτελέσματα και σχολιασμός	73
4.1	Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων (VLE)	73
4.1.1	Σύγκριση με πειραματικά δεδομένα των Tosh et al.	73
4.1.2	Σύγκριση με πειραματικά δεδομένα Εργαστηρίου Ε.Μ.Π.	80
4.2	Επίδραση παραμέτρων στη χημική απορρόφηση CO ₂	92
4.2.1	Μεταβολή αριθμού βαθμίδων	92
4.2.2	Μεταβολή του λόγου ανθράκωσης εισόδου.....	94
4.2.3	Μεταβολή ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα	97
4.2.4	Μεταβολή πίεσης λειτουργίας.....	99
4.2.5	Μεταβολή θερμοκρασίας εισόδου του υγρού διαλύτη.....	102
4.2.6	Θερμοκρασιακό προφίλ και προφίλ σύστασης καθ' ύψος της στήλης.....	103
4.2.7	Σύγκριση μοντέλου ρυθμού με πιλοτικές εγκαταστάσεις	106
5	Συμπεράσματα και μελλοντική εργασία.....	111
5.1	Συμπεράσματα.....	111
5.2	Προτάσεις για μελλοντική εργασία	113
	Βιβλιογραφία.....	115
	Παράρτημα	119

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1-1: Επίδραση των αερίων του θερμοκηπίου στο συνολικό φαινόμενο [2].....	2
Εικόνα 1-2: Παραγωγή υποκατάστατου φυσικού αερίου SNG [8].....	5
Εικόνα 1-3: Διαδικασία δέσμευσης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα [13]	6
Εικόνα 1-4: Σχηματική απεικόνιση σταθμού, με σύστημα δέσμευσης CO ₂ , σε σταθμό που τροφοδοτείται με άνθρακα [13].....	8
Εικόνα 1-5: Σχηματική απεικόνιση σταθμού, με σύστημα δέσμευσης CO ₂ , σε σταθμό που τροφοδοτείται με φυσικό αέριο [13]	8
Εικόνα 1-6: Δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα πριν την καύση [13].....	9
Εικόνα 1-7: Σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με δέσμευση CO ₂ σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου [13].....	11
Εικόνα 1-8: Τυπικός κύκλος χημικής απορρόφησης [25]	14
Εικόνα 2-1: Εκτέλεση φυσικών και χημικών αντιδράσεων μεταξύ αέριας-υγρής φάσης [24].....	31
Εικόνα 2-2: Φυσικές και χημικές αντιδράσεις του συστήματος H ₂ O-K ₂ CO ₃ -CO ₂ [36]	31
Εικόνα 2-3: Καμπύλη ισορροπίας νερού-συστατικού A [42]	33
Εικόνα 2-4: Μεταφορά μάζας μεταξύ αέριας-υγρής φάσης και επιφάνειας διεπαφής [42].....	41
Εικόνα 2-5: Τυπική καμπύλη ισορροπίας [42].....	42
Εικόνα 2-6: Καμπύλη ισορροπίας και ολικοί συντελεστές [42]	43
Εικόνα 2-7: Στήλη με πληρωτικό υλικό [47]	46
Εικόνα 2-8: Βασικά είδη πληρωτικού υλικού [50]	48
Εικόνα 3-1: Συστατικά του συστήματος	54
Εικόνα 3-2: Ιδιότητες συστήματος.....	55
Εικόνα 3-3: Διάγραμμα ροής ισορροπίας φάσεων.....	55
Εικόνα 3-4: Αντιδράσεις ισορροπίας στο Aspen Plus.....	57
Εικόνα 3-5: Εισαγωγή παραμέτρων για τον προσδιορισμό των σταθερών ισορροπίας.....	57
Εικόνα 3-6: Τροποποίηση παραμέτρων αλληλεπίδρασης από τη βιβλιοθήκη του Aspen Plus	59
Εικόνα 3-7: Ρύθμιση υπολογισμού ισορροπίας φάσεων για το ρεύμα εισόδου.....	60
Εικόνα 3-8: Εισαγωγή των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη διεργασία	62
Εικόνα 3-9: Εισαγωγή παραμέτρων κινητικών αντιδράσεων	63
Εικόνα 3-10: Πεδίο ορισμού των προς αναζήτηση μεγεθών σε ανάλυση ευαισθησίας.....	64

Εικόνα 3-11:Πεδίο ορισμού των τιμών των μεταβαλλόμενων μεγεθών σε ανάλυση ευαισθησίας	64
Εικόνα 3-12: Ορισμός των μεγεθών-προδιαγραφών του συστήματος.....	65
Εικόνα 3-13: Καθορισμός της επιθυμητής τιμής.....	66
Εικόνα 3-14: Ορισμός της επιθυμητής τιμής εξόδου	66
Εικόνα 3-15: Εισαγωγή υγρής κατακράτησης κάθε βαθμίδας.....	68
Εικόνα 3-16: Εντολή Pack Sizing	69
Εικόνα 3-17: Ορισμός μοντέλων ροής και διακριτοποίησης	70
Εικόνα 3-18: Ορισμός συσχετίσεων μεταφοράς μάζας και ενέργειας	71
Εικόνα 4-1: Διάγραμμα πειραματικής εγκατάστασης του Εργαστηρίου Ατμοκινητήρων & Λεβήτων	80
Εικόνα 4-2: Διάγραμμα ροής πιλοτικής εγκατάστασης	107

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1-1: Μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας συγκριτικά με τις μέσες θερμοκρασίες των ετών 1951-1980 [1].....	1
Διάγραμμα 1-2: Μεταβολή της συγκέντρωσης CO ₂ στην ατμόσφαιρα [1]	2
Διάγραμμα 1-3: Μεταβολή της συγκέντρωσης CO ₂ στο πέραςμα των χρόνων [1].....	3
Διάγραμμα 1-4: Εξέλιξη πρωτογενών πηγών ενέργειας [4].....	4
Διάγραμμα 1-5: Ποσοστιαία ενεργειακή συνεισφορά των πηγών ενέργειας [4]	4
Διάγραμμα 2-1: Γενική συσχέτιση πτώσης πίεσης [42].....	50
Διάγραμμα 4-1: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα H ₂ O-K ₂ CO ₃ -CO ₂ (20 wt.% K ₂ CO ₃) στους 70, 90, 110 και 130 °C.....	74
Διάγραμμα 4-2: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα H ₂ O-K ₂ CO ₃ -CO ₂ (30 wt.% K ₂ CO ₃) στους 70, 90, 110 και 130 °C.....	74
Διάγραμμα 4-3: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα H ₂ O-K ₂ CO ₃ -CO ₂ (40 wt.% K ₂ CO ₃) στους 70, 90, 110 και 130 °C.....	75
Διάγραμμα 4-4: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα H ₂ O-K ₂ CO ₃ -CO ₂ (20 wt.% K ₂ CO ₃) στους 70, 90, 110 και 130 °C.....	76
Διάγραμμα 4-5: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα H ₂ O-K ₂ CO ₃ -CO ₂ (30 wt.% K ₂ CO ₃) στους 70, 90, 110 και 130 °C.....	76
Διάγραμμα 4-6 Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα H ₂ O-K ₂ CO ₃ -CO ₂ (40 wt.% K ₂ CO ₃) στους 70, 90, 110 και 130 °C.....	77
Διάγραμμα 4-7: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων εργαστηρίου-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα H ₂ O-K ₂ CO ₃ -CO ₂ (20 wt.% K ₂ CO ₃) στους 80, 100 και 120 °C.....	83
Διάγραμμα 4-8: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων εργαστηρίου-αποτελέσματος με τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα H ₂ O-K ₂ CO ₃ -CO ₂ (20 wt.% K ₂ CO ₃) στους 80, 100 και 120 °C.....	83

Διάγραμμα 4-9: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων εργαστηρίου-αποτελεσμάτων με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα $H_2O-K_2CO_3-CO_2$ (27 wt.% K_2CO_3) στους 80, 100 και 120 °C.....	84
Διάγραμμα 4-10: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων εργαστηρίου-αποτελεσμάτων με τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα $H_2O-K_2CO_3-CO_2$ (27 wt.% K_2CO_3) στους 80, 100 και 120 °C	84
Διάγραμμα 4-11: Μεταβολή του λόγου αναρροής με τον αριθμό βαθμίδων	92
Διάγραμμα 4-12: Μεταβολή L/G με το λόγο ανθράκωσης εισόδου	95
Διάγραμμα 4-13: Μεταβολή L/G με το λόγο ανθράκωσης εισόδου	96
Διάγραμμα 4-14: Μεταβολή L/G με το ποσοστό δέσμευσης CO_2	97
Διάγραμμα 4-15: Μεταβολή λόγου αναρροής με την πίεση λειτουργίας	99
Διάγραμμα 4-16: Μεταβολή λόγου ανθράκωσης εξόδου με την πίεση λειτουργίας	101
Διάγραμμα 4-17: Μεταβολή του λόγου αναρροής με τη θερμοκρασία λειτουργίας.....	102
Διάγραμμα 4-18: Θερμοκρασιακό προφίλ καθ' ύψος της στήλης.....	103
Διάγραμμα 4-19: Προφίλ σύστασης CO_2 στην αέρια φάση.....	104

Ευρετήριο Πινάκων

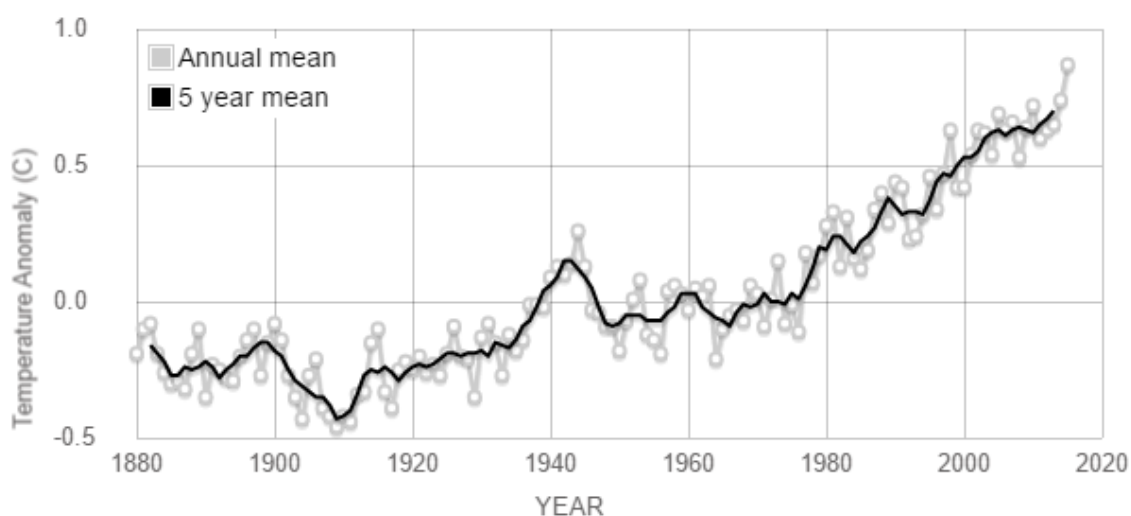
Πίνακας 2-1: Μοντέλα χημικής απορρόφησης CO ₂	51
Πίνακας 3-1: Παράμετροι των σταθερών ισορροπίας αντιδράσεων.....	56
Πίνακας 3-2: Παράμετροι για τον υπολογισμό της σταθεράς Henry.....	58
Πίνακας 3-3: Τροποποιημένες παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-ζεύγους ιόντων.....	59
Πίνακας 3-4: Παράμετροι κινητικών αντιδράσεων.....	62
Πίνακας 4-1: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με υπολογιστικό μοντέλο.....	78
Πίνακας 4-2: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με υπολογιστικό μοντέλο.....	78
Πίνακας 4-3: Ιδιότητες υδατικού διαλύματος ανθρακικού καλίου.....	82
Πίνακας 4-4: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων εργαστηρίου με το υπολογιστικό μοντέλο (τροποποιημένες παράμετροι).....	86
Πίνακας 4-5: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων εργαστηρίου με το υπολογιστικό μοντέλο.....	86
Πίνακας 4-6: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων εργαστηρίου με το υπολογιστικό μοντέλο.....	87
Πίνακας 4-7: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων εργαστηρίου με το υπολογιστικό μοντέλο.....	88
Πίνακας 4-8: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων εργαστηρίου με το υπολογιστικό μοντέλο.....	89
Πίνακας 4-9: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων εργαστηρίου με το υπολογιστικό μοντέλο.....	90
Πίνακας 4-10: Αποτελέσματα μεταβολής αριθμού βαθμίδων.....	93
Πίνακας 4-11: Διαφορά (%) του λόγου αναρροής μεταξύ μοντέλου ισορροπίας-ρυθμού.....	94
Πίνακας 4-12: Αποτελέσματα μεταβολής λόγου ανθράκωσης.....	96
Πίνακας 4-13: Αποτελέσματα μεταβολής ποσοστού δέσμευσης CO ₂	98
Πίνακας 4-14: Αποτελέσματα μεταβολής πίεσης λειτουργίας.....	100
Πίνακας 4-15: Αποτελέσματα θερμοκρασιακού προφίλ.....	104
Πίνακας 4-16: Αποτελέσματα σύστασης CO ₂	105
Πίνακας 4-17: Τυπική σύσταση αερίου σύνθεσης.....	106
Πίνακας 4-18: Σύγκριση μοντέλου-πilotικής εγκατάστασης (Στάδιο 1).....	108
Πίνακας 4-19: Σύγκριση μοντέλου-πilotικής εγκατάστασης (Στάδιο 2).....	108
Πίνακας Π-1: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελεσμάτων με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης.....	119
Πίνακας Π-2: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελεσμάτων με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης.....	120

Πίνακας Π-3: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης	121
Πίνακας Π-4: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης	122
Πίνακας Π-5: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης	123
Πίνακας Π-6: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης	124
Πίνακας Π-7: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης	125
Πίνακας Π-8: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης	126
Πίνακας Π-9: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης	126
Πίνακας Π-10: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης	127
Πίνακας Π-11: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης	127
Πίνακας Π-12: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης	129

1 Εισαγωγή

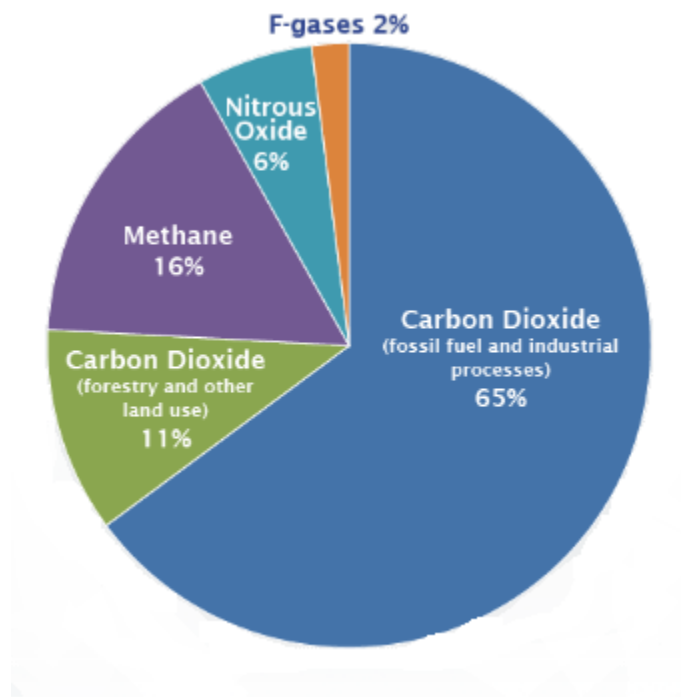
1.1 Κίνητρα για δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα

Τα τελευταία χρόνια, η μέση θερμοκρασία γύρω από την επιφάνεια της Γης έχει γνωρίσει σημαντική αύξηση, γεγονός που οφείλεται κυρίως στον ανθρωπίνο παράγοντα. Το διάγραμμα 1-1, παρουσιάζει τη μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας συγκριτικά με τις μέσες θερμοκρασίες των ετών 1951-1980, από το 1880 έως σήμερα.

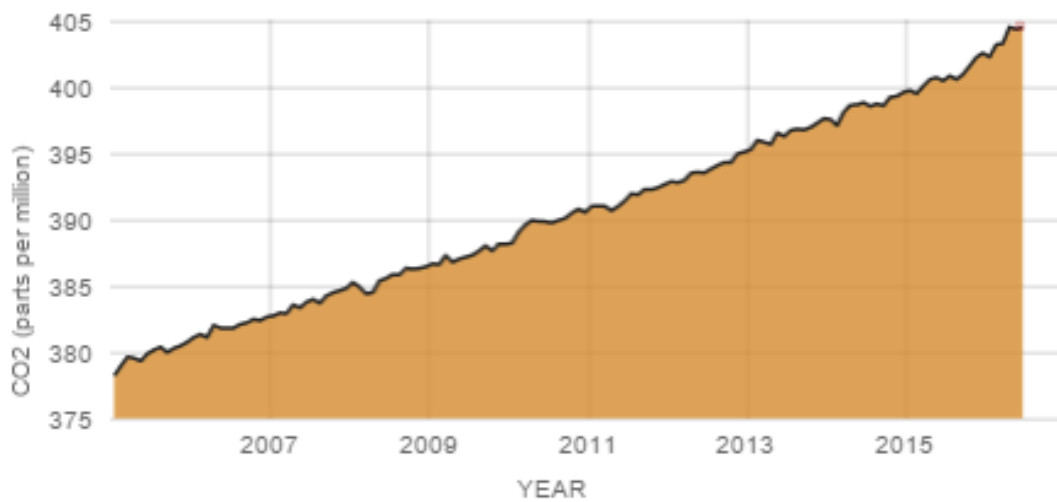


Διάγραμμα 1-1: Μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας συγκριτικά με τις μέσες θερμοκρασίες των ετών 1951-1980 [1]

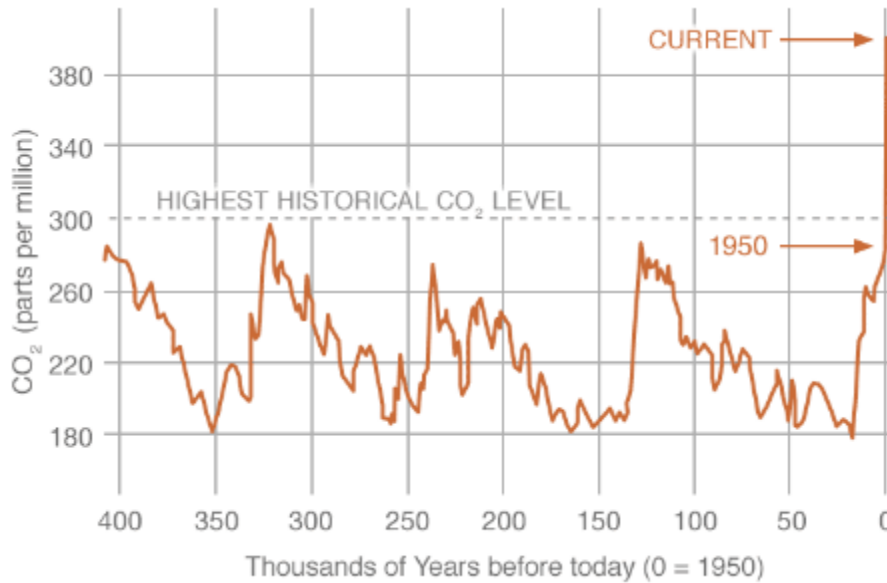
Συγκεκριμένα, η συνεχώς αυξανόμενη καύση ορυκτών καυσίμων (άνθρακας, πετρέλαιο, φυσικό αέριο), οδηγεί στην ολοένα και μεγαλύτερη απελευθέρωση αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα. Τα αέρια αυτά επιτρέπουν στην ηλιακή ακτινοβολία να διαπερνά την ατμόσφαιρα και να θερμαίνει την επιφάνεια της Γης, ενώ στη συνέχεια, η θερμότητα αυτή ανακλάται και επιστρέφει στο διάστημα. Ωστόσο, τα αέρια του θερμοκηπίου απορροφούν σημαντικό μέρος της ανακλώμενης αυτής θερμότητας με αποτέλεσμα να αυξάνουν ακόμα περισσότερο τη θερμοκρασία της επιφάνειας της Γης. Το αέριο του θερμοκηπίου, που συνδέεται περισσότερο με την κλιματική αλλαγή είναι το διοξείδιο του άνθρακα, η συγκέντρωση του οποίου αυξήθηκε κατά ένα τρίτο από τον άνθρωπο μετά τη βιομηχανική επανάσταση, γεγονός το οποίο αποτελεί τη μεγαλύτερη κινητήρια δύναμη της όξυνσης του φαινομένου [1]. Η Εικόνα 1-1, δείχνει την επίδραση κάθε αερίου του θερμοκηπίου στο συνολικό φαινόμενο [2]. Το Διάγραμμα 1-2, παρουσιάζει τη μεταβολή της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα από το 2007 μέχρι σήμερα, ενώ το Διάγραμμα 1-3, παρουσιάζει την αντίστοιχη μεταβολή στο πέρασμα των χρόνων.



Εικόνα 1-1: Επίδραση των αερίων του θερμοκηπίου στο συνολικό φαινόμενο [2]



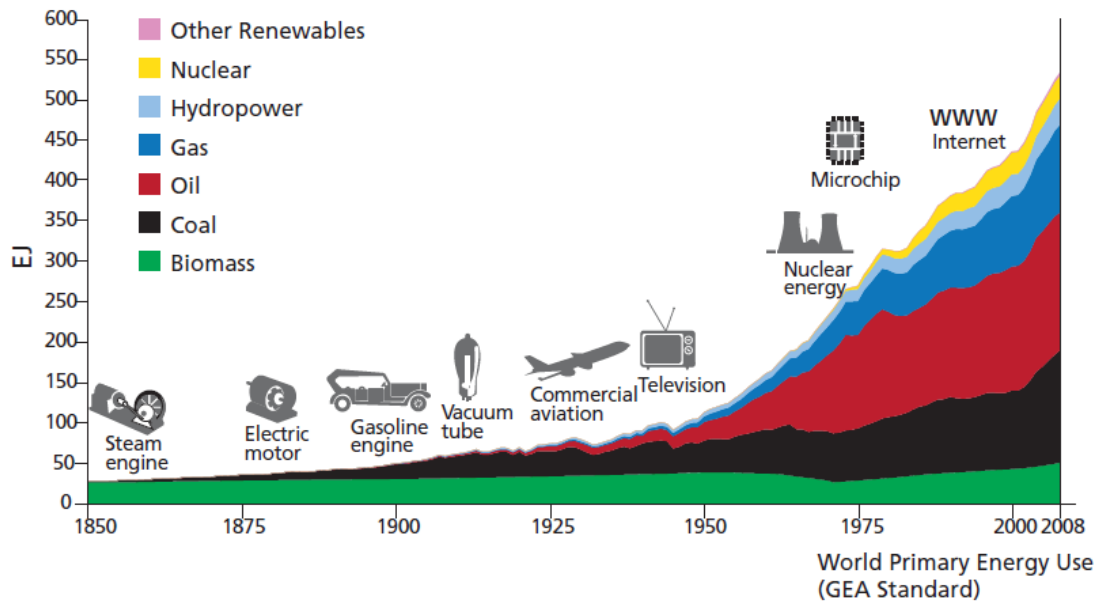
Διάγραμμα 1-2: Μεταβολή της συγκέντρωσης CO₂ στην ατμόσφαιρα [1]



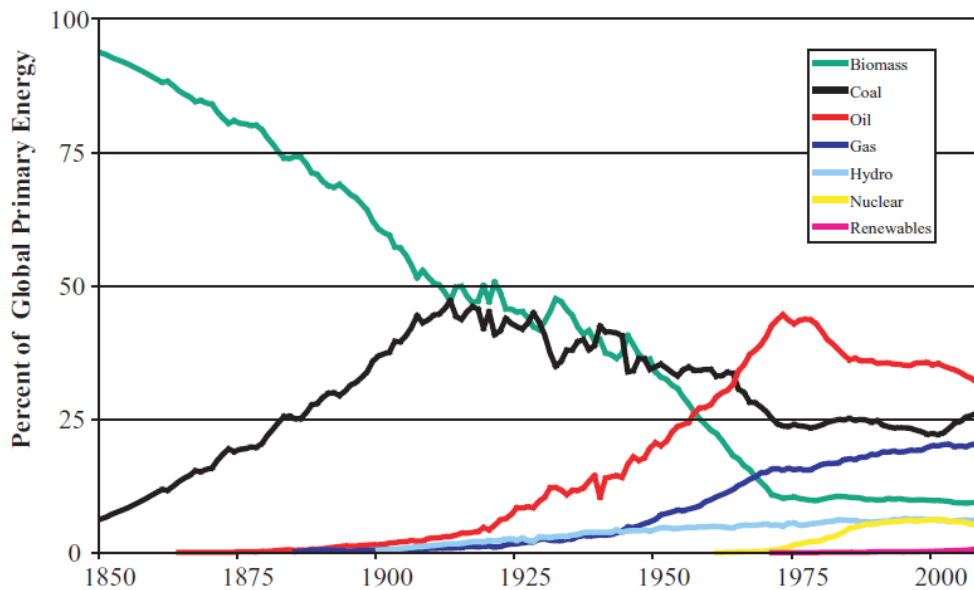
Διάγραμμα 1-3: Μεταβολή της συγκέντρωσης CO₂ στο πέρασμα των χρόνων [1]

Τόσο ο φυσικός, όσο και ο ανθρώπινος παράγοντας συντελούν στην εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου και συγκεκριμένα του διοξειδίου του άνθρακα. Οι εκπομπές από φυσικές πηγές, όπως ηφαίστεια, πυρκαγιές δασών και αποσύνθεση βιομάζας είναι αρκετά υψηλές, ωστόσο η τιμή τους παραμένει σταθερή στο πέρασμα των χρόνων. Κατά συνέπεια, ο φυσικός κύκλος που διαθέτει η Γη, μέσω του οποίου η ατμόσφαιρα ανταλλάσσει διοξείδιο του άνθρακα με τους ωκεανούς και τη βλάστηση δε δέχεται κάποια διαταραχή. Αντίθετα, οι ανθρωπογενείς πηγές παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα αυξάνονται διαρκώς και οδηγούν στην καθαρή αύξηση της ποσότητάς του και κατ' επέκταση στη συμβολή της αύξησης της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη [3].

Την ίδια στιγμή, η κατανάλωση ενέργειας στις βιομηχανοποιημένες κοινωνίες αυξάνεται διαρκώς, ενώ η εξάρτησή της από τα ορυκτά καύσιμα είναι ιδιαίτερα μεγάλη. Συγκεκριμένα, το 87 % της παγκόσμια καταναλισκόμενης ενέργειας καλύπτεται από ορυκτά καύσιμα [4]. Καθώς όμως, οι πηγές των ορυκτών καυσίμων είναι περιορισμένες, ενώ την ίδια στιγμή είναι υπαίτια για τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, κρίνεται αναγκαίο να ευρεθούν νέες βιώσιμες πηγές ενέργειας, ικανές να αντικαταστήσουν τα ορυκτά καύσιμα [5]. Δυστυχώς, οι περισσότερες από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αντιμετωπίζουν προβλήματα, όπως η δυσκολία παραγωγής μεγάλης ποσότητας ηλεκτρικού ρεύματος, η εξάρτησή τους από τα καιρικά φαινόμενα, ενώ την ίδια στιγμή προκύπτουν αρκετές δυσκολίες κατά την εγκατάστασή τους. Το Διάγραμμα 1-4, παρουσιάζει την εξέλιξη των πρωτογενών πηγών ενέργειας, ενώ το Διάγραμμα 1-5, απεικονίζει το ποσοστό επί του συνόλου, κάθε πηγής ενέργειας με την πάροδο των χρόνων [4].



Διάγραμμα 1-4: Εξέλιξη πρωτογενών πηγών ενέργειας [4]



Διάγραμμα 1-5: Ποσοστιαία ενεργειακή συνεισφορά των πηγών ενέργειας [4]

Με γνώμονα τα παραπάνω, πολλές χώρες ανά τον κόσμο επικεντρώνονται στη διαμόρφωση πολιτικών για τον περιορισμό της κλιματικής αλλαγής, αλλά και της απεξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα. Στα πλαίσια αυτά, οι τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα ελκύουν ολοένα και περισσότερο ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες, καθώς μπορούν να συνεισφέρουν τόσο σε ενεργειακό, όσο και σε περιβαλλοντικό επίπεδο.

Σε ενεργειακό επίπεδο, είναι γνωστό πως οι πηγές πετρελαίου και φυσικού αερίου είναι περιορισμένες και επαρκούν για 40-60 χρόνια. Αντίθετα, τα αποθέματα άνθρακα είναι αρκετά για παραπάνω από 150 χρόνια, ενώ η βιομάζα¹ αποτελεί ανανεώσιμο καύσιμο και μπορεί να αποτελέσει χρήσιμη εναλλακτική [6]. Κατά συνέπεια, μια λύση είτε για τον περιορισμό της χρήσης ορυκτών καυσίμων γενικότερα, είτε για την εξοικονόμηση πηγών ενέργειας, είναι η παραγωγή υποκατάστατου φυσικού αερίου (SNG, Substitute Natural Gas), το οποίο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο [7]. Η παραγωγή του SNG επιτυγχάνεται έπειτα από συγκεκριμένα στάδια. Αρχικά, μέσω αεριοποίησης², το στερεό καύσιμο (άνθρακας, βιομάζα) μετατρέπεται σε αέριο, το οποίο ονομάζεται αέριο σύνθεσης. Στη συνέχεια, το αέριο αυτό σύνθεσης υπόκειται σε ορισμένα στάδια καθαρισμού στα οποία συμπεριλαμβάνεται και η δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή σύσταση CO και H₂ και να μειωθούν οι ενώσεις που είναι καταστροφικές για τους καταλύτες της μεθανοποίησης, όπως οι θειούχες ενώσεις. Έπειτα, εισέρχεται στο μεθανοποιητή, όπου με τη βοήθεια μιας σειράς χημικών αντιδράσεων συντίθεται το αέριο με την επιθυμητή σύσταση σε μεθάνιο, ενώ τέλος πραγματοποιείται εκ νέου καθαρισμός-αναβάθμιση του αερίου καυσίμου [8]. Η Εικόνα 1-2, παρουσιάζει συνοπτικά τη διαδικασία παραγωγής υποκατάστατου φυσικού αερίου.



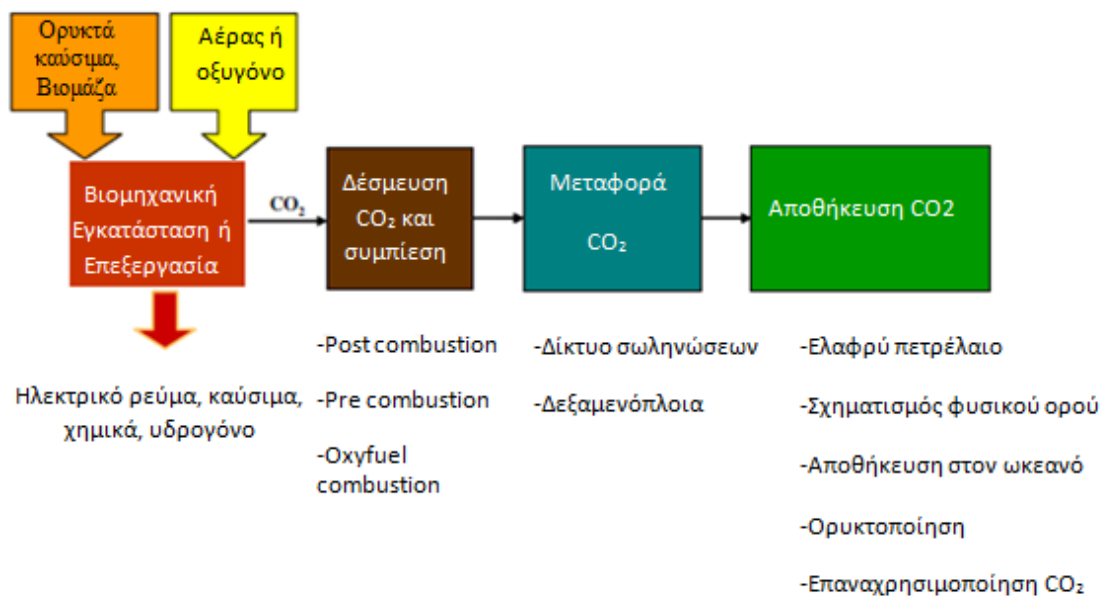
Εικόνα 1-2: Παραγωγή υποκατάστατου φυσικού αερίου SNG [8]

Σε περιβαλλοντικό επίπεδο, οι τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα, έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον για τρεις κυρίως λόγους. Κατ' αρχάς, η ανάγκη για μεγάλες μειώσεις εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα, προκειμένου να αποφευχθούν σοβαρές κλιματικές αλλαγές, χαίρει πλέον ευρείας αναγνώρισης [9, 10]. Κατά δεύτερον, οι επιστήμονες έχουν καταλήξει στο πόρισμα πως μεγάλες μειώσεις αέριων ρύπων δεν μπορούν να επιτευχθούν γρήγορα ή εύκολα, χρησιμοποιώντας

¹ Με τον όρο βιομάζα, αποκαλείται οποιοδήποτε υλικό που παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς (όπως είναι το ξύλο και άλλα προϊόντα του δάσους, υπολείμματα καλλιεργειών, κτηνοτροφικά απόβλητα, απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων κ.λπ.) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας. Το καύσιμο βιομάζας είναι γνωστό στην Ελλάδα κι ως πέλετ.

² Αεριοποίηση είναι η διαδικασία κατά την οποία πραγματοποιείται ένα πλήθος αντιδράσεων, όπου το στερεό καύσιμο (άνθρακας, βιομάζα) αντιδρά με νερό ή/και οξυγόνο προς τη δημιουργία αερίου σύνθεσης (Syngas).

λιγότερη ενέργεια, ή υποκαθιστώντας τη χρήση ορυκτών καυσίμων με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Αποτελεί πραγματικότητα ότι τα ορυκτά καύσιμα κατέχουν τον κυρίαρχο ρόλο στον τομέα της ενέργειας και η αλλαγή μιας τέτοιας εικόνας, απαιτεί χρόνο. Στο πλαίσιο αυτό, οι τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα, παρέχουν έναν αποδοτικό τρόπο για απομάκρυνση μεγάλων ποσοτήτων διοξειδίου από την ατμόσφαιρα, μέχρι να εμφανιστούν νέες και βιώσιμες τεχνολογίες [11]. Τέλος τεχνοοικονομικές μελέτες παρουσίασαν πως η εισαγωγή τεχνολογιών για τη μείωση των αερίων του θερμοκηπίου θα οδηγήσει στη γενικότερη μείωση του κόστους της αντιμετώπισης της κλιματικής αλλαγής. Μάλιστα, οι έρευνες αυτές αναφέρουν πως οι τεχνολογίες αυτές θα αποτελούν ιδιαίτερα σημαντικό κομμάτι ενός βέλτιστου σχεδίου για τον περιορισμό εκπομπών από το 2030 κι έπειτα [12, 13]. Η Εικόνα 1-3, παρουσιάζει συνοπτικά τη διαδικασία δέσμευσης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα.



Εικόνα 1-3: Διαδικασία δέσμευσης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα [13]

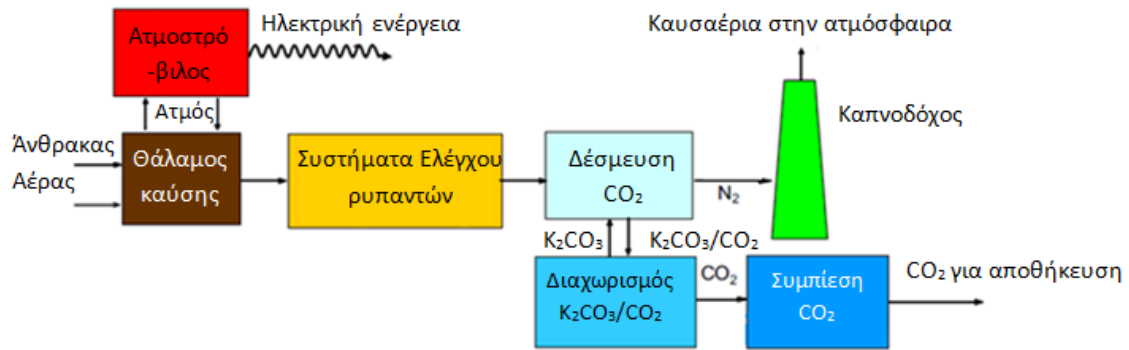
1.2 Τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα

Οι κυριότερες τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα, μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες. Η πρώτη, είναι αυτή της δέσμευσης διοξειδίου μετά την καύση (post-combustion), όπου πραγματοποιείται διαχωρισμός του CO₂ από τα εξερχόμενα καυσαέρια. Η δεύτερη κατηγορία, είναι η δέσμευση CO₂ προ της καύσης (pre-combustion), ενώ η τρίτη είναι η καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου (oxy-combustion).

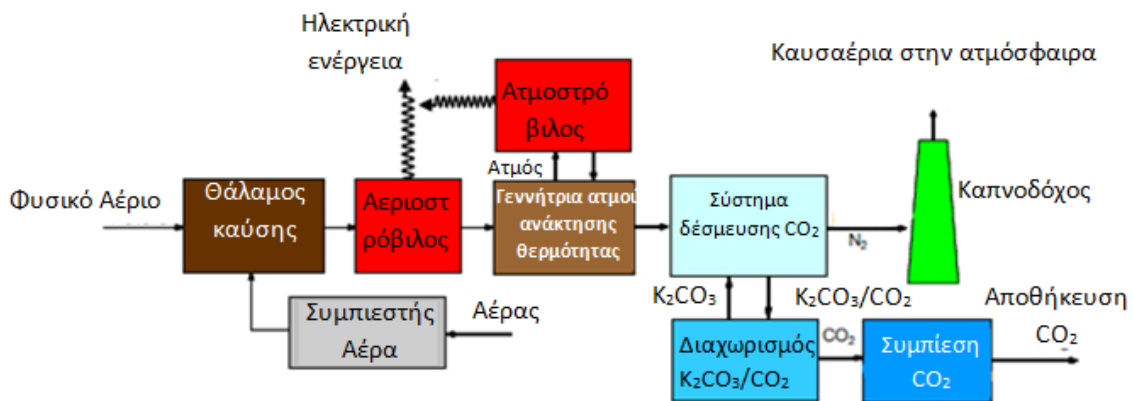
1.2.1 Δέσμευση μετά την καύση (post-combustion)

Τα συστήματα αυτά, δεσμεύουν το διοξείδιο από τα καυσαέρια που παράγονται μετά την καύση ορυκτών καυσίμων ή άλλων υλικών που εμπεριέχουν άνθρακα (βιομάζα). Στη σημερινή εποχή, το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας παγκοσμίως προέρχεται από σταθμούς που βασίζονται στην καύση [14]. Στους σύγχρονους σταθμούς, ο κονιοποιημένος (κατάλληλα επεξεργασμένος) άνθρακας αναμειγνύεται με αέρα και καίγεται σε λέβητα. Η παραγόμενη από την καύση θερμότητα, παράγει με τη σειρά της ατμό, ο οποίος κινεί μια τουρμπίνα-γεννήτρια για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Τα θερμά αέρια που εξέρχονται από το λέβητα αποτελούνται κυρίως από άζωτο και κάποιες μικρές ποσότητες ατμού και διοξειδίου του άνθρακα που διαμορφώνονται από το υδρογόνο και τον άνθρακα, που εμπεριέχονται στο καύσιμο. Επιπλέον παράγωγα της καύσης μπορεί να είναι το διοξείδιο του θείου, οξείδια του αζώτου και ιπτάμενη τέφρα. Τα αέρια αυτά, πρέπει να απομακρυνθούν προκειμένου να ικανοποιούνται καθορισμένα επίπεδα εκπομπών. Σε πολλές μάλιστα περιπτώσεις, η απομάκρυνση άλλων ρυπογόνων αερίων (ιδιαίτερα του διοξειδίου του θείου), είναι απαραίτητη, έτσι ώστε να προκύπτει ένα αρκετά καθαρό ρεύμα αερίου από το οποίο στη συνέχεια θα δεσμευτεί διοξείδιο του άνθρακα. Στην περίπτωση δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με τον τρόπο αυτό, τα καυσαέρια έχουν χαμηλή πίεση (περίπου 1 bar), ενώ η μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα κυμαίνεται από 3-20% της συνολικής πίεσης. Η αποδοτικότερη μέθοδος για δέσμευση διοξειδίου μετά την καύση σε τέτοιους σταθμούς είναι η χημική απορρόφηση με διαλύτες όπως οι αμίνες και το ανθρακικό κάλλιο. Σε μια στήλη, η οποία ονομάζεται στήλη απορρόφησης (Absorber), το καυσαέριο καθαρίζεται από το ανάλογο υγρό διάλυμα, το οποίο συνήθως απορροφά το διοξείδιο του άνθρακα σε ποσοστό 85-90 % [13]. Η διεργασία της χημικής απορρόφησης αποτελεί αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας και παρουσιάζεται αναλυτικότερα παρακάτω. Άλλες διεργασίες διαχωρισμού του διοξειδίου από το αέριο ρεύμα είναι η προσρόφηση, ο κρυογονικός διαχωρισμός, οι μεμβράνες και τα μικρόβια-βακτήρια, οι οποίες αναλύονται παρακάτω. Η ίδια ακριβώς τεχνολογία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση, εφαρμόζεται και σε σταθμούς όπου το καύσιμο που καίγεται είναι φυσικό αέριο. Μάλιστα, σε τέτοια περίπτωση, καθώς το φυσικό αέριο περιέχει μικρότερες ποσότητες από ανεπιθύμητες ουσίες, δεν είναι αναγκαία η χρήση διατάξεων για δέσμευση άλλων αερίων πριν τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα, ενώ επίσης είναι πιο εύκολο να επιτευχθεί καθαρότερο αέριο ρεύμα [15]. Η Εικόνα 1-4, παρουσιάζει συνοπτικά, τη λειτουργία ενός σταθμού καύσης

κονιοποιημένου άνθρακα με σύστημα δέσμευσης διοξειδίου, ενώ η Εικόνα 1-5 την αντίστοιχη λειτουργία ενός σταθμού που τροφοδοτείται με φυσικό αέριο.



Εικόνα 1-4: Σχηματική απεικόνιση σταθμού, με σύστημα δέσμευσης CO₂, σε σταθμό που τροφοδοτείται με άνθρακα [13]

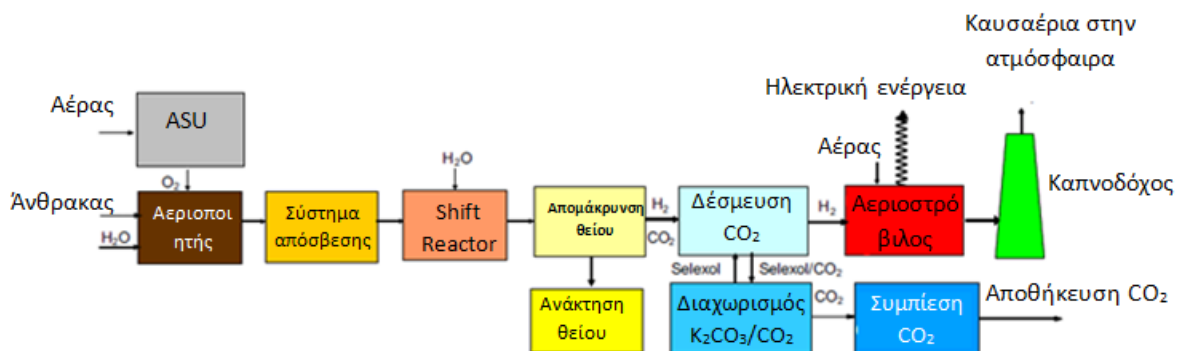


Εικόνα 1-5: Σχηματική απεικόνιση σταθμού, με σύστημα δέσμευσης CO₂, σε σταθμό που τροφοδοτείται με φυσικό αέριο [13]

1.2.2 Δέσμευση πριν την καύση (pre-combustion)

Για την απομάκρυνση διοξειδίου του άνθρακα πριν την καύση, θα πρέπει πρώτα το αρχικό στερεό καύσιμο να μετατραπεί θερμοχημικά σε αέριο καύσιμο μίγμα, ώστε να μπορεί να επιτευχθεί δέσμευσή του. Για σταθμούς άνθρακα ή βιομάζας, αυτό επιτυγχάνεται μέσω αντίδρασης του καυσίμου με ατμό ή/και οξυγόνο σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, μια διαδικασία η οποία ονομάζεται αεριοποίηση. Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης (αέριο καύσιμο) αποτελείται κυρίως από μονοξείδιο του άνθρακα

(CO) και υδρογόνο (H_2) και δύναται να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε σταθμούς συνδυασμένου κύκλου³ (IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle). Στη συνέχεια, αφού πρώτα απομακρυνθούν ανεπιθύμητα συστατικά από το αέριο σύνθεσης, ένας ειδικός αντιδραστήρας μετατρέπει το μονοξείδιο του άνθρακα σε διοξείδιο, μέσω αντιδράσεων με ατμό, η οποία ονομάζεται "water gas shift reaction". Το αποτέλεσμα είναι ένα μίγμα διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου. Τότε με χρήση διαλύτη (αμίνες, ανθρακικό κάλιο), όπως και στην περίπτωση δέσμωσης μετά την καύση, το διοξείδιο του άνθρακα απομακρύνεται και το παραγόμενο αέριο που αποτελείται πλέον κυρίως από υδρογόνο χρησιμοποιείται σε αεριοστρόβιλο για την παραγωγή ηλεκτρικής, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1-6. Το διοξείδιο του άνθρακα διαχωρίζεται σε υψηλές μερικές πιέσεις (15-40 % από τα συνολικά 15-40 bar). Η βασική διεργασία διαχωρισμού CO_2 είναι η φυσική απορρόφηση. Υπό ορισμένες συνθήκες δύναται να χρησιμοποιηθεί και χημική απορρόφηση. Αντίστοιχα με την τεχνολογία δέσμωσης μετά την καύση, έτσι και η τεχνολογία αυτή δύναται να εφαρμοστεί και σε σταθμούς οι οποίοι χρησιμοποιούν φυσικό αέριο [13].



Εικόνα 1-6: Δέσμωση διοξειδίου του άνθρακα πριν την καύση [13]

1.2.3 Δέσμωση με συνθήκες καθαρού οξυγόνου (oxy-combustion)

Η συγκεκριμένη τεχνολογία δέσμωσης, αναπτύσσεται κυρίως ως εναλλακτική της περίπτωσης της δέσμωσης CO_2 μετά την καύση, για συμβατικούς σταθμούς που χρησιμοποιούν ως καύσιμο τον άνθρακα. Όπως υποδηλώνει και ο τίτλος της μεθόδου αυτής, η καύση του καυσίμου πραγματοποιείται με καθαρό οξυγόνο και όχι με αέρα. Το γεγονός αυτό περιορίζει σε πολύ μεγάλο βαθμό την ποσότητα του αζώτου στα τελικά καυσαέρια και κατ' επέκταση τα οξείδια του αζώτου (NO_x), τα οποία αποτελούν βασικό ρυπαντή της ατμόσφαιρας. Μετά την καύση, απομακρύνεται η ιπτάμενη τέφρα και το καυσαέριο αποτελείται κυρίως από υδρατμούς και διοξείδιο του άνθρακα. Με απλή ψύξη και

³ Σταθμοί συνδυασμένου κύκλου είναι εκείνοι οι οποίοι εκμεταλλεύονται τη θερμότητα των καυσαερίων για παραγωγή ενέργειας, πριν αυτά εξέλθουν στην ατμόσφαιρα.

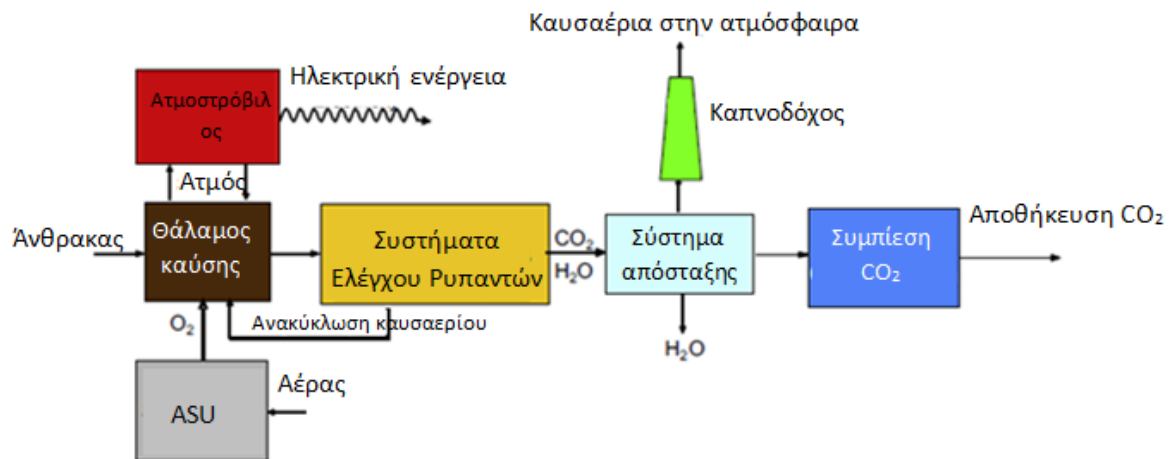
συμπύεση, οι υδρατμοί δύναται να απομακρυνθούν, έτσι ώστε το αέριο ρεύμα να αποτελείται σχεδόν ολοκληρωτικά από διοξείδιο του άνθρακα και να μπορεί να σταλεί κατευθείαν για αποθήκευση.

Βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι το αρκετά μικρότερο κόστος από την κατασκευή ενός συστήματος δέσμευσης μετά την καύση. Ωστόσο, η τεχνολογία αυτή απαιτεί μια μονάδα διαχωρισμού αέρα (ASU, Air Separation Unit), προκειμένου να επιτυγχάνεται καθαρό οξυγόνο (95-99 %) για την καύση του καυσίμου. Όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό, η εγκατάσταση μιας τέτοιας μονάδας αυξάνει το κόστος της συνολικής εγκατάστασης. Ως προς τις ενεργειακές δαπάνες, ο διαχωρισμός αυτός αποτελεί βασικό μειονέκτημα. Για την επίτευξη 95 % καθαρού οξυγόνου μόνο το διοξείδιο του αζώτου είναι ανάγκη να απομακρυνθεί και οι ενεργειακές απαιτήσεις κυμαίνονται γύρω στα 0.2kWh/kg O₂, παρ' ότι ορισμένες νέες τεχνολογίες μειώνουν τις απαιτήσεις αυτές στα 0,16 kWh/ kg O₂ [16].

Η μέθοδος αυτή, μελετάται κυρίως σε εγκαταστάσεις εργαστηρίου και πιλοτικές εγκαταστάσεις. Ενώ θεωρητικά, τα συστήματα αυτά μπορούν να δεσμεύσουν όλη της ποσότητα του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα, οι επιπλέον συσκευές για απομάκρυνση ανεπιθύμητων αερίων μειώνουν σημαντικά την αποδοτικότητά τους, η οποία είναι συνήθως γύρω στο 90 % [13].

Γενικότερα, η δέσμευση διοξειδίου με καθαρό οξυγόνο, μπορεί να εφαρμοστεί σε εγκαταστάσεις απλού και συνδυασμένου κύκλου, που τροφοδοτούνται με φυσικό αέριο. Ωστόσο, στις εφαρμογές αυτές θα απαιτούνταν μεγάλες και ακριβές τροποποιήσεις σε πολλά μέρη του εξοπλισμού του σταθμού. Έτσι, η ανάπτυξη της τεχνολογίας αυτής επικεντρώνεται κυρίως σε σταθμούς όπου τροφοδοτούνται με άνθρακα. Η Εικόνα 1-7, παρουσιάζει ένα τυπικό σύστημα δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου [15].

Όπως μπορεί να γίνει κατανοητό, η τεχνολογία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση καθώς και αυτή της καύσης με καθαρό οξυγόνο απαντώνται σε περιπτώσεις, όπου είναι επιθυμητός ο καθαρισμός των καυσαερίων ενός σταθμού πριν αυτά εξέλθουν στην ατμόσφαιρα. Αντίθετα, η τεχνολογία δέσμευσης διοξειδίου πριν την καύση, απαντάται σε περιπτώσεις όπου είναι επιθυμητή η παραγωγή υποκατάστατου φυσικού αερίου SNG.



Εικόνα 1-7: Σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με δέσμευση CO₂ σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου [13]

1.3 Διεργασίες διαχωρισμού CO₂

Κάθε μια από τις παραπάνω τεχνολογίες επιτυγχάνει το διαχωρισμό του διοξειδίου από το αέριο ρεύμα με συγκεκριμένο τρόπο. Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί αρκετές διεργασίες με τις οποίες δύναται να επιτευχθεί ο διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα, οι κυριότερες από τις οποίες αναφέρονται παρακάτω

1.3.1 Προσρόφηση

Σε αυτή τη διεργασία διαχωρισμού, το διοξείδιο απομακρύνεται από το αέριο ρεύμα μέσω προσκόλλησής του σε κάποιο στερεό, το οποίο έχει μεγάλη επιφάνεια. Ορισμένα από τα προσροφητικά στερεά είναι οι φυσικοί ή συνθετικοί ζεόλιθοι, ο ενεργός άνθρακας, τα οξειδία του αλουμινίου, τα οξειδία μετάλλων και τα πολυμερή [17]. Η διεργασία της προσρόφησης χωρίζεται σε δύο κύρια στάδια. Στο πρώτο στάδιο, το διοξείδιο του άνθρακα διαχωρίζεται από το αέριο ρεύμα καθώς προσκολλάται στο στερεό, ενώ στο δεύτερο το οποίο ονομάζεται στάδιο αναγέννησης, το διοξείδιο του άνθρακα απομακρύνεται από το στερεό. Η απομάκρυνση αυτή, μπορεί να γίνει με μεταβολή της πίεσης εκρόφησης, με μεταβολή της θερμοκρασίας εκρόφησης, ή με επιβολή ηλεκτρικού ρεύματος, το οποίο διαπερνά τα προσροφητικά στερεά [18].

1.3.2 Κρυογονικός διαχωρισμός

Στη συγκεκριμένη διεργασία το διοξείδιο απομακρύνεται από άλλα συστατικά, μέσω συμπίεσης, ψύξης, συμπύκνωσης και απόσταξης, προκειμένου να παραχθεί διοξείδιο του άνθρακα σε υγρή μορφή. Ωστόσο, όπως κάθε διεργασία ψύξης έτσι και η παρούσα δέχεται μεγάλη ενεργειακή επιβάρυνση και δεν καθιστά αποδοτική μέθοδο για ρεύματα με μικρή συγκέντρωση σε CO₂. Επιπρόσθετα, πριν από την ψύξη/συμπύκνωση, είναι αναγκαίο να απομακρυνθεί η περιεχόμενη στο αέριο υγρασία. Γενικότερα, ο κρυογονικός διαχωρισμός βρίσκει εφαρμογή σε περιπτώσεις δέσμευσης μετά την καύση ή σε καύση με συνθήκες καθαρού οξυγόνου, όπου η μερική πίεση του CO₂, είναι υψηλή [19].

1.3.3 Μεμβράνες

Ο εκλεκτικός διαχωρισμός στην περίπτωση αυτή βασίζεται στο ρυθμό διάχυσης κάθε συστατικού, καθώς διέρχεται από μια λεπτή μεμβράνη. Η μεμβράνη αυτή επιτρέπει σε ένα συστατικό του αερίου ρεύματος να περάσει ταχύτερα από τα υπόλοιπα. Η διεργασία αυτή απαντάται κυρίως σε εφαρμογές, όπου το διοξείδιο του άνθρακα απομακρύνεται από ρεύμα φυσικού αερίου που είναι σε υψηλές πιέσεις και έχει υψηλή μερική πίεση. Βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι η απουσία κινούμενων μερών και το γεγονός ότι δεν απαιτείται αναγέννηση, άρα και επιπλέον ενεργειακή δαπάνη. Ωστόσο υπάρχουν μεγάλα περιθώρια βελτίωσης στην εκλεκτικότητα, τη διαπερατότητα και την αντοχή της μεμβράνης σε περιπτώσεις δέσμευσης διοξειδίου σε υψηλές θερμοκρασίες [19, 20].

Τα τελευταία χρόνια μελετάται ο συνδυασμός της μεθόδου διαχωρισμού με μεμβράνες μαζί με άλλες διεργασίες, όπως η χημική απορρόφηση. Στην περίπτωση αυτή, οι μεμβράνες αποτελούν το μέσο διεπαφής του αερίου ρεύματος και του υγρού διαλύτη. Βασική προϋπόθεση στην περίπτωση αυτή είναι στα τμήματα εκατέρωθεν της μεμβράνης οι πιέσεις να είναι ίσες [21].

1.3.4 Μικρόβια-Βακτήρια

Βασική ιδέα είναι η καλλιέργεια μικροβίων/βακτηρίων μέσω φωτοσύνθεσης για τη δημιουργία βιομάζας. Απαραίτητο συστατικό της φωτοσύνθεσης είναι το CO₂ το οποίο δεσμεύεται. Το CO₂ που δεσμεύεται απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα μετά την καύση της βιομάζας [22].

1.3.5 Φυσική και Χημική απορρόφηση

Η χημική απορρόφηση αποτελεί τη διεργασία που εφαρμόζεται στην παρούσα εργασία γι' αυτό και αναλύεται διεξοδικά σε επόμενο εδάφιο μαζί με τη φυσική απορρόφηση.

1.4 Απορρόφηση-Γενικά

Απορρόφηση (Absorption), καλείται η διεργασία εκείνη κατά την οποία μια ή περισσότερες συνιστώσες ενός αερίου ρεύματος, διαλύονται σε υγρό. Η αντίστροφη διαδικασία, κατά την οποία η διαλυόμενη συνιστώσα απομακρύνεται από τον υγρό διαλύτη, ονομάζεται εκρόφηση (Regeneration, Stripping). Η απορρόφηση διακρίνεται σε δυο υποκατηγορίες, τη φυσική και τη χημική απορρόφηση [8].

Τα αέρια που μπορούν να δεσμεύσουν οι μονάδες απορρόφησης είναι κυρίως τα όξινα αέρια όπως το διοξείδιο του άνθρακα, το υδρόθειο και το διοξείδιο του θείου (CO_2 , H_2S , SO_2), τα οξείδια του αζώτου (NO_x), καθώς επίσης και η αμμωνία (NH_3). Με απορρόφηση διαχωρίζονται επίσης και ορισμένα οργανικά αέρια όπως οργανικές ενώσεις του θείου (μερκαπτάνες) που αφορούν κυρίως μονάδες φυσικής απορρόφησης [23].

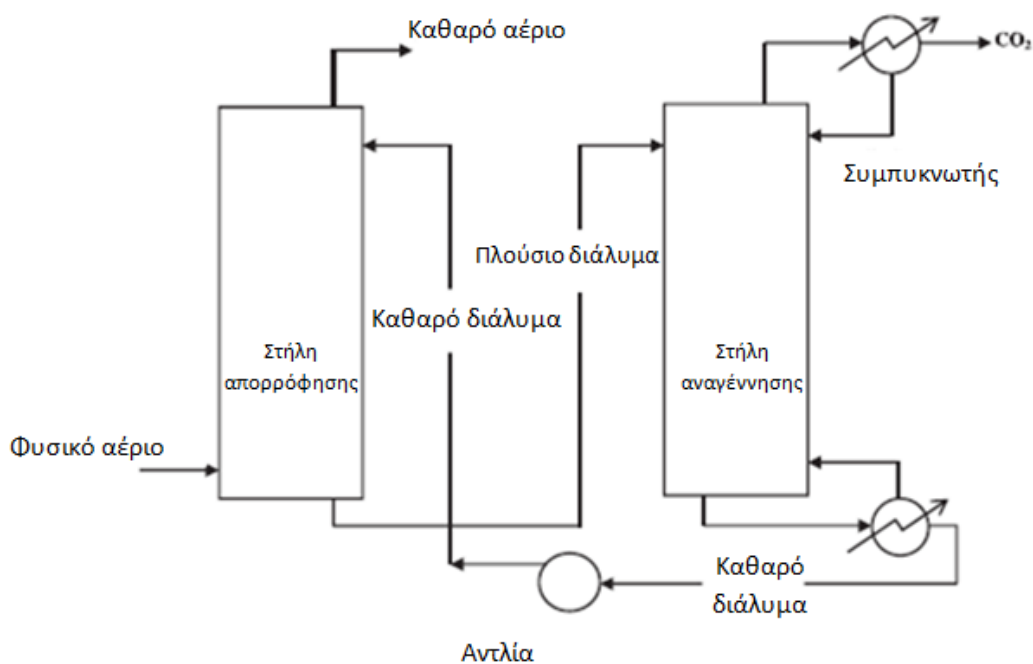
1.4.1 Φυσική Απορρόφηση

Η διεργασία της φυσικής απορρόφησης απαιτεί σχετικά υψηλές τιμές συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα, σε υψηλές πιέσεις, αλλά έχει ιδιαίτερα χαμηλές απαιτήσεις θερμότητας για την αναγέννηση του διαλύτη. Η απορρόφηση εξαρτάται από τις καμπύλες ισορροπίας του μίγματος αερίων και από το νόμο του Henry, με βάση τον οποίο η συγκέντρωση ενός διαλυμένου αερίου στο διαλύτη, σε δεδομένη θερμοκρασία, είναι ανάλογη της μερικής πίεσης ισορροπίας του συστήματος [24]. Απαντάται κυρίως σε εμπορικές εφαρμογές, όπου απομακρύνεται διοξείδιο του άνθρακα και υδρόθειο από ρεύμα φυσικού αερίου, αλλά και σε περιπτώσεις διαχωρισμού διοξειδίου του άνθρακα από αέριο σύνθεσης για παραγωγή αμμωνίας, υδρογόνου, ή μεθανόλης. Σημαντικές εμπορικές διεργασίες φυσικής απορρόφησης είναι οι Selexol και Rectisol. Κατά τη φυσική απορρόφηση, το αέριο ρεύμα έρχεται σε επαφή με το υγρό διάλυμα στη στήλη απορρόφησης, όπου και απορροφάται το διοξείδιο του άνθρακα. Το πλούσιο πλέον σε CO_2 υγρό ρεύμα εξέρχεται από τον απορροφητή και εν συνέχεια εισέρχεται σε τυπικούς διαχωριστές-τύμπανα διαφόρων πιέσεων. Η αποσυμπίεση, απελευθερώνει το διοξείδιο του άνθρακα από το διάλυμα το οποίο επιστρέφει και πάλι στον απορροφητή για να επαναληφθεί ο κύκλος. Η φυσική απορρόφηση λειτουργεί σε θερμοκρασίες περίπου από -40 έως 20 °C και για τον λόγο αυτό απαιτείται κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για ψύξη. Τέλος, η διεργασία αυτή προτιμάται κυρίως σε περιπτώσεις δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα πριν από την καύση [18].

1.4.2 Χημική Απορρόφηση

Η τεχνολογία της χημικής απορρόφησης υπάρχει εδώ και περίπου 60 χρόνια και αναπτύχθηκε αρχικά για την απομάκρυνση συστατικών από αέρια ρεύματα. Στη διεργασία αυτή, σε αντίθεση με τη φυσική απορρόφηση πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις μεταξύ των όξινων αερίων και του υγρού διαλύματος. Ο απαραίτητος εξοπλισμός για τη χημική απορρόφηση είναι οι στήλες απορρόφησης και εκρόφησης (αναγέννησης) και ανάλογα με το διαλύτη που χρησιμοποιείται είναι πιθανό να απαιτείται

και εναλλάκτης θερμότητας. Επιπλέον απαιτείται αναβραστήρας για τη στήλη εκρόφησης, δοχεία διαστολής, αντλίες, συμπυκνωτής για το ρεύμα του όξινου αερίου και συμπιεστής πριν την δεξαμενή αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα. Το αέριο ρεύμα εισέρχεται από τον πυθμένα του απορροφητή και την ίδια στιγμή το υγρό διάλυμα εισέρχεται από την κορυφή του. Το αέριο και το υγρό ρεύμα βρίσκονται σε αντιρροή και καθώς έρχονται σε επαφή το διοξείδιο του άνθρακα διαλύεται και απορροφάται από το διάλυμα. Το πλούσιο πλέον σε CO₂ υγρό διάλυμα, εξέρχεται από τον πυθμένα του απορροφητή και περνά από τον εναλλάκτη θερμότητας στον οποίο και προθερμαίνεται από το υγρό διάλυμα που εξέρχεται από τη στήλη αναγέννησης. Το προθερμασμένο υγρό εισέρχεται από την κορυφή του αναγεννητή, όπου το διοξείδιο εκροφάται από τον ατμό που εισέρχεται από το κάτω μέρος της στήλης αναγέννησης. Το καθαρό διάλυμα, εξέρχεται από τον πυθμένα της στήλης και χρησιμοποιείται για προθέρμανση του πλούσιου διαλύματος, όπως αναφέρεται παραπάνω. Αντίστοιχα πριν το καθαρό διάλυμα εισέλθει και πάλι στο απορροφητή για να επαναλάβει τον κύκλο, υπόκειται σε ψύξη [18]. Η Εικόνα 1-8 παρουσιάζει έναν τυπικό κύκλο χημικής απορρόφησης.



Εικόνα 1-8: Τυπικός κύκλος χημικής απορρόφησης [25]

1.5 Διαλύτες για της διεργασία της χημικής απορρόφησης

Όπως αναφέρεται παραπάνω, κατά τη διεργασία της χημικής απορρόφησης, το διοξείδιο του άνθρακα απορροφάται από ένα υγρό διάλυμα. Ο διαλύτης είναι κατά βάση το νερό, ενώ η διαλυμένη ουσία ποικίλλει ανάλογα με τις εκάστοτε συνθήκες και απαιτήσεις.

1.5.1 Κριτήρια επιλογής διαλύτη

Βασικοί παράγοντες, οι οποίοι θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή ενός διαλύτη είναι η παρακάτω:

1. Ρυθμός απορρόφησης. Ένας υψηλός ρυθμός απορρόφησης (κινητική αντιδράσεων), μειώνει της απαιτήσεις ύψους της στήλης και κατ' επέκταση το αρχικό κόστος επένδυσης, ενώ επίσης συμβάλλει στην ανάγκη κυκλοφορίας μικρότερης ποσότητας υγρού διαλύματος, κάτι που οδηγεί στη μείωση του λειτουργικού κόστους.
2. Ικανότητα απορρόφησης. Ως ικανότητα απορρόφησης, ορίζεται ο αριθμός των γραμμομορίων CO₂ που απορροφώνται ανά γραμμομόριο διαλυμένης ουσίας σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας σε καθορισμένη θερμοδυναμική κατάσταση. Η ικανότητα απορρόφησης, μπορεί αλλιώς να εκφραστεί ως διαλυτότητα του CO₂ στον εκάστοτε διαλύτη. Η υψηλή ικανότητα απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από το διαλύτη, οδηγεί στο να χρησιμοποιούνται επίσης μικρές ποσότητες διαλύτη και κατά συνέπεια μειώνεται το κόστος επένδυσης αλλά και το λειτουργικό κόστος της μονάδας δέσμευσης.
3. Χαμηλό κόστος αναγέννησης του διαλύτη, το οποίο επιτυγχάνεται όταν η θερμότητα που εκλύεται κατά την αντίδραση του διαλύτη με το διοξείδιο του άνθρακα είναι χαμηλή.
4. Διάβρωση εξοπλισμού. Πολλά διαλύματα προκαλούν διάβρωση στον εξοπλισμό, με αποτέλεσμα να οδηγούν στην ταχύτερη φθορά του.
5. Σταθερότητα του διαλύτη. Ο διαλύτης θα πρέπει να παρουσιάζει αντίσταση στην υποβάθμισή του (Degradation), καθώς ένας υψηλός ρυθμός υποβάθμισης οδηγεί σε αύξηση του λειτουργικού κόστους. Κύριοι μηχανισμοί υποβάθμισης είναι η θερμική υποβάθμιση, η υποβάθμιση οξειδωσης και η υποβάθμιση λόγω της σύνθεσης θερμοσταθερών αλάτων.
6. Πτητικότητα διαλύτη. Η τάση ατμών⁴ του διαλύτη θα πρέπει να είναι χαμηλή, ώστε να αποφεύγεται η διαφυγή του με το εξερχόμενο αέριο ρεύμα. Η χαμηλή πτητικότητα βελτιώνει τόσο το λειτουργικό κόστος, ενώ έχει θετική επίδραση και σε περιβαλλοντικό επίπεδο.

⁴ Τάση ατμών ενός υγρού (ή στερεού), σώματος σε μία ορισμένη θερμοκρασία, ονομάζεται η πίεση των ατμών του σώματος όταν ατμοί και υγρό (ή ατμοί και στερεό) βρίσκονται σε ισορροπία στη θερμοκρασία αυτή. Η τάση ατμών φανερώνει για μια ορισμένη θερμοκρασία, την ευκολία ή δυσκολία με την οποία εξατμίζεται ένα υγρό ή εξαχνώνεται ένα στερεό. Έτσι μία "μεγάλη τάση ατμών" φανερώνει την ευκολία της εξατμησης ή εξαχνωσης μιας χημικής ουσίας και αντιστρόφως

7. Ιξώδες-Συνεκτικότητα. Πολλοί διαλύτες, προκαλούν αφρισμό στη στήλη, αποκτούν υψηλό ιξώδες, δημιουργούν ιζήματα και λειτουργικά προβλήματα στη στήλη απορρόφησης.

8. Τοξικότητα-Χαμηλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

9. Τιμή του διαλύτη. Η τιμή του διαλύτη θα πρέπει να είναι κατά το δυνατό χαμηλή.

Όλα τα παραπάνω κριτήρια συνδέονται με το κόστος επένδυσης και το λειτουργικό κόστος, καθώς επίσης και με περιβαλλοντικά κριτήρια [22, 26].

1.5.2 Βασικές κατηγορίες διαλυτών

Στα πλαίσια της χημικής απορρόφησης, πληθώρα διαλυτών μελετάται προκειμένου να διαπιστωθεί εάν έχουν τη δυνατότητα να απομακρύνουν διοξείδιο του άνθρακα από αέριο ρεύμα σε εμπορικές εφαρμογές. Οι μελέτες αυτές συμπεριλαμβάνουν διαλύματα αμινών, όπως η μονοαιθανολαμίνη (MEA), η διαιθανολαμίνη (DEA), η N-μεθυλοδιαιθανολαμίνη (MDEA) και ανθρακικού καλίου (K_2CO_3). Διακρίνονται σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες με τις τελευταίες να χαρακτηρίζονται από μικρότερη απαίτηση θερμότητας για την αναγέννηση του διαλύματος και τις πρώτες δύο να χαρακτηρίζονται από βελτιωμένη κινητική χημικής απορρόφησης των όξινων αερίων. Πολλές φορές, πραγματοποιείται συνδυασμός των αμινών, με στόχο τη βελτίωση της δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα ως προς την χωρητικότητα δέσμευσης, την ταχύτητα απορρόφησης και την ενεργειακή απαίτηση αναγέννησης. Σήμερα, ο διαλύτης που χρησιμοποιείται περισσότερο είναι η MEA, η οποία έχει καθιερωθεί πλέον σε βιομηχανικές εφαρμογές. Η χρήση ανθρακικού καλίου παρουσιάζει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα έναντι των διαλυμάτων αμινών, που το καθιστούν κατάλληλο για τη δέσμευση όξινων αερίων, όπως το διοξείδιο του άνθρακα [27].

1.5.2.1 Διαλύματα αμινών

Οι αμίνες αποτελούν την κυρίαρχη επιλογή για δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα, κυρίως λόγω του γρήγορου ρυθμού αντιδράσεων και της υψηλής διαλυτότητας του CO_2 . Ένα τυπικό, εμπορικό υδατικό διάλυμα αμίνης MEA είναι περιεκτικότητας μεταξύ 15-30 wt.% (κατά βάρος). Η MEA είναι ένας ιδιαίτερα αποδοτικός διαλύτης κυρίως για χαμηλές μερικές πιέσεις του διοξειδίου του άνθρακα. Τα βασικά μειονεκτήματα της MEA και των αμινών γενικότερα, είναι η υψηλή θερμότητα απορρόφησης σε συνδυασμό με το γεγονός ότι είναι πολύ πιθανό να υποστούν θερμική και οξειδωτική υποβάθμιση. Ένα επιπλέον μειονέκτημα είναι η συχνή διάβρωση που προκαλούν στον εξοπλισμό [27]. Οι υπάρχουσες εγκαταστάσεις στις οποίες πραγματοποιείται χημική απορρόφηση με διαλύτη τη MEA, είναι αναγκαίο να τοποθετηθεί αναστολέας διάβρωσης⁵, όμως ακόμα και με τη λήψη ενός τέτοιου μέτρου, η συγκέντρωσή της δεν ξεπερνά συνήθως το 30 wt.% [3]. Τέλος, τόσο τα ζητήματα υποβάθμισης της MEA, όσο και τα προβλήματα διάβρωσης οδηγούν στην αύξηση του λειτουργικού κόστους της εγκατάστασης [26].

⁵ Ο αναστολέας διάβρωσης είναι μια χημική ένωση, η οποία όταν προστίθεται σε ένα υγρό ή αέριο μειώνει το ρυθμό διάβρωσης του περιβάλλοντος υλικού, ειδικά των μεταλλικών.

1.5.2.2 Διάλυμα ανθρακικού καλίου

Υδατικά διαλύματα ανθρακικού καλίου χρησιμοποιούνται επίσης σε μονάδες απορρόφησης όξινων αερίων για τον καθαρισμό καυσαερίων, την αναβάθμιση αερίων σύνθεσης, την αναβάθμιση του φυσικού αερίου κ.α. Στις εμπορικές εφαρμογές του, η σύσταση του διαλύματος είναι από 20-40 % κατά βάρος. Βασικά πλεονεκτήματα της χρήσης ανθρακικού καλίου είναι η υψηλή διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα, καθώς και η χαμηλή θερμότητα απορρόφησης, που με τη σειρά της οδηγεί σε χαμηλότερο κόστος αναγέννησης (ενεργειακή δαπάνη), αφού η απορρόφηση δύναται να πραγματοποιηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον πλεονεκτήματα είναι το σχετικά χαμηλό κόστος του διαλύτη, η μικρή τοξικότητά του, καθώς και το γεγονός ότι δεν παρουσιάζει τάση θερμικής ή οξειδωτικής υποβάθμισης. Επιδρά σε ένα βαθμό στη διάβρωση του εξοπλισμού, όμως η επίδρασή τους είναι αρκετά μικρότερη από αυτή των αμινών. Μεγάλο μειονέκτημα των διαλυτών αυτών είναι ο αργός ρυθμός αντίδρασης με το διοξείδιο του άνθρακα. Το γεγονός αυτό περιορίζει το εύρος των εφαρμογών στις οποίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ιδιαίτερα σε αυτές όπου είναι επιθυμητή η απομάκρυνση του CO₂ σε μεγάλο ποσοστό, καθώς το ύψος της στήλης είναι αρκετά μεγαλύτερο από αυτό θα μπορούσε να κατασκευαστεί [25, 27].

1.5.2.3 Ιοντικά υγρά

Τα ιοντικά υγρά αποτελούν μια νέα τεχνολογία που μελετήθηκε αρχικά με απώτερο στόχο να αντικαταστήσει τις παραδοσιακές αμίνες. Βασικό μειονέκτημα των αμινών είναι τα έντονα φαινόμενα υποβάθμισης που παρουσιάζουν. Η υποβάθμιση γενικότερα μπορεί να οδηγήσει σε απώλειες διαλύτη μαζί με το αέριο ρεύμα, διάβρωση και πλημμύριση. Τα ιοντικά υγρά έχουν ιδιαίτερα μικρή τάση ατμών, χαμηλό κόστος αναγέννησης και ευρύ φάσμα θερμοκρασίας του υγρού ρεύματος. Οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες είναι ρυθμιζόμενες, καθώς υπάρχει μεγάλος αριθμός συνδυασμών ανιόντων και κατιόντων που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεσή τους. Βασικό μειονέκτημα αυτής της κατηγορίας διαλυτών είναι η ιδιαίτερα υψηλή συνεκτικότητά τους, το υψηλό κόστος, η χημική τους αστάθεια σε υδρατμούς και ακαθαρσίες/προσμίξεις των αερίων ρευμάτων, καθώς και η ικανότητα απορρόφησης τους ανά μονάδα μάζας [27].

1.6 Σκοπός της εργασίας

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιείται η ανάπτυξη ενός μοντέλου χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από αέριο σύνθεσης με χρήση υδατικού διαλύματος ανθρακικού καλίου. Η μελέτη αυτή αποσκοπεί στην κατά το δυνατό αντικατάσταση της συνήθους μεθόδου της φυσικής απορρόφησης στις εφαρμογές αυτές από χημική απορρόφηση, η οποία μπορεί να λειτουργήσει σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και κατά συνέπεια να μειώσει την απαίτηση θερμότητας κατά το στάδιο της αναγέννησης. Το λογισμικό που χρησιμοποιείται για την επίτευξη του στόχου αυτού είναι το Aspen Plus V7.2 ®. Το Aspen Plus ® είναι ευρέως αποδεκτό τόσο για προσομοίωση πραγματικών βιομηχανικών διεργασιών, όσο και για ακαδημαϊκό περιβάλλον. Για την

παραγωγή αποτελεσμάτων που αντιπροσωπεύουν πραγματικές διατάξεις και επαληθεύουν πειραματικά δεδομένα, απαιτείται χρήση κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου, συσχετίσεις για προσδιορισμό φυσικών και χημικών ιδιοτήτων, σχέσεις μεταφοράς μάζας, καθώς και οι κατάλληλες συσκευές απορρόφησης ανάλογα με τη διεργασία. Το Aspen Plus [®], διαθέτει μεγάλο εύρος θερμοδυναμικών μοντέλων και μοντέλων μεταφοράς μάζας, καθώς επίσης και βιβλιοθήκες φυσικών και χημικών παραμέτρων που είναι απαραίτητες για την ορθή λειτουργία τους. Μάλιστα, παρέχεται η δυνατότητα οι βιβλιοθήκες αυτές να τροποποιηθούν, ώστε να προσεγγίζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια πραγματικές συνθήκες λειτουργίας και πειραματικά δεδομένα.

Βασικοί στόχοι της παρούσας εργασίας είναι οι εξής:

1. Η προσέγγιση πειραματικών δεδομένων ισορροπίας φάσεων (Vapor-Liquid Equilibrium, VLE) και μελέτη της επίδρασης που επιφέρει η τροποποίηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των βιβλιοθηκών του λογισμικού.
2. Προσέγγιση πειραματικών δεδομένων ισορροπίας φάσεων, από πειραματική διάταξη του Εργαστηρίου Ατμοκινητήρων και Λεβήτων, τόσο για επιβεβαίωση της εγκυρότητας του μοντέλου ισορροπίας φάσεων, όσο και για την επαλήθευση των πειραματικών αποτελεσμάτων.
3. Ανάπτυξη μοντέλου χημικής απορρόφησης ισορροπίας, όσο και μοντέλου ρυθμού (εμπεριέχονται συσχετίσεις μεταφοράς μάζας) και διεξαγωγή αναλύσεων ευαισθησίας με στόχο τη διερεύνηση και κατανόηση της επίδρασης των εκάστοτε παραμέτρων στη λειτουργία της στήλης απορρόφησης.
4. Σύγκριση μεταξύ του μοντέλου ισορροπίας και του μοντέλου ρυθμού ως προς τον προσδιορισμό βασικών κατασκευαστικών και λειτουργικών χαρακτηριστικών της στήλης απορρόφησης.
5. Σύγκριση αποτελεσμάτων πιλοτικών ή βιομηχανικών εφαρμογών με τα αποτελέσματα του μοντέλου προς επιβεβαίωση της εγκυρότητας του μοντέλου και σχολιασμός τυχόν αποκλίσεων.

2 Μοντελοποίηση

Στο κεφάλαιο αυτό, περιγράφονται τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Συγκεκριμένα αναλύεται το θεωρητικό υπόβαθρο του θερμοδυναμικού μοντέλου, του μοντέλου κινητικής, καθώς επίσης και αυτό της μεταφοράς μάζας. Επιπλέον, παρουσιάζονται οι συσχετίσεις και σταθερές που χρησιμοποιήθηκαν από το λογισμικό Aspen Plus®, και τα βασικά μεγέθη των στηλών απορρόφησης και των πληρωτικών υλικών.

2.1 Θερμοδυναμική μοντελοποίηση

Όπως αναφέρεται παραπάνω, βασικός παράγοντας της αποδοτικότητας μιας διεργασίας χημικής απορρόφησης, είναι η διαλυτότητα του όξινου αερίου (CO_2) στο υδατικό διάλυμα. Ως διαλυτότητα, ορίζεται η σχέση μεταξύ της μερικής πίεσης του όξινου αερίου, σε σχέση με τη συγκέντρωσή του στο υδατικό διάλυμα. Η σχέση αυτή εκτός από διαλυτότητα εκφράζεται και ως ισορροπία φάσεων αερίου-υγρού. Η θερμοκρασία, η σύσταση του διαλύματος και η μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα στην ισορροπία καθορίζουν την διαλυτότητά του στο διάλυμα. Ο λόγος ανθράκωσης (Loading) εκφράζεται ως ο λόγος των moles όξινου αερίου ανά mole ανθρακικού καλίου.

$$\text{Loading} = \frac{\text{total moles } \text{CO}_2}{\text{total moles } \text{K}_2\text{CO}_3} \quad (1-1)$$

ενώ με τη μορφή ιόντων εκφράζεται ως:

$$\text{Loading} = \frac{\text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- - \frac{\text{K}^+}{2}}{\frac{\text{K}^+}{2}} \quad (1-2)$$

Κατά τη διεργασία της χημικής απορρόφησης όξινων αερίων, λαμβάνουν χώρα δύο είδη ισορροπίας, η χημική ισορροπία στην υγρή φάση μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων (μορίων και ιόντων) και η ισορροπία μεταξύ υγρής και αέριας φάσης (ισορροπία φάσεων). Ως χημική ισορροπία ορίζεται η κατάσταση κατά την οποία η σύσταση των αντιδρώντων και των προϊόντων μιας αμφίδρομης αντίδρασης παραμένει σταθερή. Στην κατάσταση αυτή, οι δυο αντίστροφες αντιδράσεις πραγματοποιούνται συνεχώς, ωστόσο φαίνεται πως το μίγμα δεν αντιδρά. Αντίστοιχα, ισορροπία φάσεων μεταξύ υγρού και αερίου, είναι η κατάσταση κατά την οποία ο ρυθμός εξάτμισης είναι ίσος με αυτόν της συμπύκνωσης. Γενικότερα, ο υπολογισμός ισορροπίας φάσεων ακολουθεί συγκεκριμένη μεθοδολογία υπολογισμού που βασίζεται στην παραδοχή πως όταν ένα διφασικό μίγμα έρχεται σε ισορροπία σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία, τότε η ολική ελεύθερη ενέργεια του Gibbs λαμβάνει τη μικρότερη τιμή της. Στην κατάσταση αυτή, οι τάσεις διαφυγής κάθε φάσης του μίγματος είναι ίσες.

2.1.1 Το μοντέλο Electrolyte NRTL

Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιείται το μοντέλο Electrolyte NRTL (ELECNRTL), το οποίο βασίζεται στη θεωρία Electrolyte Non-Random Two-Liquid (E-NRTL), που χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Austegen (1989) [24] για τη θερμοδυναμική μελέτη των MEA, DEA σε υδατικό διάλυμα με MDEA. Στη συνέχεια το μοντέλο αυτό χρησιμοποιήθηκε από τον Posey (1996) [28] για τη μελέτη διαλυμάτων MEA και DEA, καθώς και από τους Bishnoi και Rochelle (2002) [29, 30] για μίγματα πιπεραζίνης (PZ) και MDEA. Αργότερα, χρησιμοποιήθηκε για τη θερμοδυναμική μοντελοποίηση ανθρακικού καλίου και πιπεραζίνης από τον Cullinane (2005) [3].

Το μοντέλο E-NRTL, αναπτύχθηκε αρχικά από τους Chen et al. (1982) [31], ως συνέχεια της ήδη υπάρχουσας θεωρίας για τα αραιά ηλεκτρολυτικά συστήματα και στη συνέχεια επεκτάθηκε από τους Chen [32] και Mock [33]. Πρόκειται για ένα μοντέλο που υπολογίζει την ελεύθερη ενέργεια του Gibbs ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Συγκεκριμένα, προβλέπει τη συμπεριφορά και συγκεντρωμένων ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων και έχει αποκτήσει ευρεία εφαρμογή σε πληθώρα βιομηχανικών εφαρμογών για καθαρισμό αερίου ρεύματος.

Το μοντέλο αυτό, έχει ως βασική παραδοχή πως η περίσσεια ελεύθερη ενέργεια του Gibbs αποτελεί άθροισμα των δυο παρακάτω παραγόντων:

1. Δυνάμεων μικρής απόστασης (Short-range forces) μεταξύ όλων των ειδών, συμπεριλαμβανομένων των δυνάμεων μεταξύ ιόντος-μορίου, ιόντος-ιόντος και μορίου-μορίου [34].
2. Δυνάμεων μεγάλης απόστασης (Long-range forces), οι οποίες αποτελούνται κυρίως από τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων [34].

Επιπλέον το Electrolyte NRTL, βασίζεται σε δυο παραδοχές:

1. Υπόθεση άπωσης όμοιων ιόντων (Like-ion repulsion). Εξαιτίας των μεγάλων απωστικών δυνάμεων μεταξύ ιόντων ίδιου φορτίου, γίνεται η υπόθεση πως η τοπική συγκέντρωση των κατιόντων γύρω από ένα άλλο κατιόν και των ανιόντων γύρω από άλλο ανιόν είναι μηδενική [35].
2. Υπόθεση τοπικής ηλεκτρικής ουδετερότητας (Local electroneutrality assumption). Λαμβάνεται η παραδοχή πως η κατανομή των κατιόντων και των ανιόντων γύρω από ένα κεντρικό μόριο διαλύτη είναι τέτοια, ώστε το συνολικό τοπικό φορτίο να είναι μηδενικό [35].

Με βάση τις παραπάνω παραδοχές, η έκφραση για την περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs, όπως υπολογίζεται από το μοντέλο Electrolyte NRTL είναι η παρακάτω:

$$\frac{G_m^{*E}}{RT} = \frac{G_m^{*E,L,R}}{RT} + \frac{G_m^{*E,local}}{RT} \quad (1-3)$$

όπου

G_m^{*E} , η περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs

$G_m^{*E,L,R}$, η συνεισφορά των δυνάμεων μεγάλης απόστασης, οι οποίες είναι οι ηλεκτροστατικές επιδράσεις μεταξύ των ιόντων

$G_m^{*E,local}$, η συνεισφορά των δυνάμεων μικρής απόστασης, δηλαδή των τοπικών αλληλεπιδράσεων οι οποίες οφείλονται στις δυνάμεις τύπου Van der Waals

T , η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin

R , η παγκόσμια σταθερά των αερίων

Οι δυνάμεις μεγάλης απόστασης, αποτελούν ένα συνδυασμό της συνεισφοράς Pitzer-Debye-Huckel και της έκφρασης Born. Οι τοπικές αλληλεπιδράσεις, παρέχονται από το μοντέλο NRTL [34].

2.1.1.1 Συνεισφορά αλληλεπιδράσεων από μεγάλη απόσταση

Στο μοντέλο Electrolyte NRTL η μέθοδος των Pitzer-Debye-Huckel χρησιμοποιείται για τη μοντελοποίηση της συνεισφοράς των αλληλεπιδράσεων από μεγάλη απόσταση στην περίσσεια ελεύθερης ενέργειας του Gibbs. Η έκφραση της συνεισφοράς των δυνάμεων αυτών είναι:

$$\frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} = -\left(\sum_k x_k\right) \left(\frac{1000}{M_s}\right)^{0.5} \left(\frac{4A_\phi I_x}{\rho}\right) \ln(1 + \rho I_x^{0.5}) \quad (1-4)$$

όπου,

M_s , το μοριακό βάρος του διαλύτη σε kg/s

ρ , η παράμετρος μέγιστης προσέγγισης

I_x , η ιοντική ισχύς σε βάση μολαρικού κλάσματος

x_i , το μολαρικό κλάσμα στην υγρή φάση

A_ϕ , η παράμετρος Debye-Huckel

Η έκφραση της ιοντικής ισχύος είναι η εξής:

$$I_x = 0.5 \sum_i x_i z_i^2 \quad (1-5)$$

όπου

z_i , το φορτίο του συστατικού i

Η έκφραση της παραμέτρου Debye-Huckel είναι:

$$A_{\Phi} = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A d}{1000} \right)^{0.5} \left(\frac{e^2}{D_w k_B T} \right)^{1.5} \quad (1-6)$$

όπου

N_A , ο αριθμός Avogadro

d , η πυκνότητα του διαλύτη

e , το φορτίο του ηλεκτρονίου

D_w , η διηλεκτρική σταθερά για το νερό

T , η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin

k_B , η σταθερά του Boltzmann

Στην παρούσα περίπτωση υδατικών διαλυμάτων ανθρακικού καλίου, ως κατάσταση αναφοράς για τα ιόντα λαμβάνεται η άπειρη αραιώση σε μίγμα διαλυτών (mixed solvent). Ωστόσο, το Electrolyte-NRTL ορίζει ως κατάσταση αναφοράς για τα ιόντα την άπειρη αραιώση σε νερό. Για τη διόρθωση του φαινομένου αυτού, χρησιμοποιείται η έκφραση του Born.

2.1.1.2 Η έκφραση του Born

Η έκφραση του Born δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{G_m^{*E,Born}}{RT} = \left(\frac{e^2}{2k_B T} \right) \left(\frac{1}{D_m} - \frac{1}{D_w} \right) \frac{\sum_i x_i z_i^2}{r_i} 10^{-2} \quad (1-7)$$

όπου

r_i , η ακτίνα Born του συστατικού i

D_m , η διηλεκτρική σταθερά του μίγματος διαλυτών

Έτσι, η συνεισφορά των δυνάμεων μεγάλης απόστασης στην περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs, προκύπτει από το άθροισμα της συνεισφοράς Pitzer-Debye-Huckel και της έκφρασης του Born

$$\frac{G_m^{*E,L.R}}{RT} = \frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} + \frac{G_m^{*E,Born}}{RT} \quad (1-8)$$

2.1.1.3 Συνεισφορά τοπικών αλληλεπιδράσεων

Όπως αναφέρεται παραπάνω, το μοντέλο NRTL παρέχει τη συνεισφορά των τοπικών αλληλεπιδράσεων της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs και δίνονται από την παρακάτω σχέση [36]:

$$\begin{aligned} \frac{G_m^{*E,local}}{RT} = & \sum_m X_m \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_c X_c \sum_{a'} \left(\frac{X_{a'}}{X_{a''}} \right) \frac{\sum_j G_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} + \dots \\ & \dots + \sum_a X_a \sum_{c'} \left(\frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \right) \frac{\sum_j G_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \end{aligned} \quad (1-9)$$

όπου

$$G_{cm} = \frac{\sum_a X_a G_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad (1-10)$$

$$G_{am} = \frac{\sum_c X_c G_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (1-11)$$

$$a_{cm} = \frac{\sum_a X_a a_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad (1-12)$$

$$a_{am} = \frac{\sum_c X_c G_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (1-13)$$

όπου οι δείκτες c , a και m αναφέρονται σε κατιόντα, ανιόντα και μόρια αντίστοιχα.

Ακόμη ισχύουν:

$$X_j = x_j C_j \quad (C_j = Z_j \text{ για ιόντα και } C_j = 1 \text{ για μόρια}) \quad (1-14)$$

$$G_{jc,a'c} = \exp(-a_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}) \quad (1-15)$$

$$G_{jc,c'a} = \exp(-a_{jc,c'a} \tau_{jc,c'a}) \quad (1-16)$$

$$G_{ca,m} = \exp(-a_{ca,m} \tau_{ca,m}) \quad (1-17)$$

$$G_{im} = \exp(-a_{im} \tau_{im}) \quad (1-18)$$

$$\tau_{ma,ca} = \tau_{am} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} \quad (1-19)$$

$$\tau_{mc,ac} = \tau_{cm} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} \quad (1-20)$$

όπου

a , ο παράγοντας μη τυχαίας κατανομής

τ , η δυαδική παράμετρος ενεργειακής αλληλεπίδρασης

Οι ρυθμιζόμενες παράμετροι στο μοντέλο Electrolyte-NRTL είναι οι δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης. Αυτές οι παράμετροι είναι εμπειρικές και δε μπορούν να προσδιορισθούν πειραματικά. Για το λόγο αυτό, πρέπει να προσδιορισθούν με παλινδρόμηση από τα διαθέσιμα δεδομένα. Γενικότερα, οι παράμετροι αυτοί εξαρτώνται από τη θερμοκρασία με βάση την παρακάτω σχέση [34]:

$$\tau = a + \frac{b}{T} \quad (1-21)$$

2.1.2 Η καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong-Soave

Για τη μοντελοποίηση της αέριας φάσης στο μοντέλο χημικής απορρόφησης CO₂ χρησιμοποιείται η καταστατική εξίσωση των Redlich-Kwong-Soave (RKS). Η αρχική μορφή της καταστατικής αυτής εξίσωσης είχε διατυπωθεί από τους Redlich-Kwong (1949) [37] και εκφράζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{0.5} V_m (V_m + b)} \quad (1-22)$$

Η σχέση αυτή τροποποιήθηκε αργότερα από τον Soave (1972) [38]. Ο Soave αντικατέστησε τον θερμοκρασιακά εξαρτημένο όρο $a/T^{0.5}$ με τη σταθερά "α" η οποία ήταν συνάρτηση της θερμοκρασίας και του ακεντρικού παράγοντα. Στην παρούσα εργασία επιλέγεται η τροποποιημένη καταστατική εξίσωση των Redlich-Kwong-Soave, καθώς η χρήση της σχέσης των Redlich-Kwong περιορίζεται για πιέσεις κάτω των 10 bar. Η τελική μορφή της καταστατικής εξίσωσης Redlich-Kwong-Soave δίνεται από την παρακάτω σχέση.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T, \omega)}{V_m (V_m + b)} \quad (1-23)$$

όπου

$$\alpha = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (1-24)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (1-25)$$

$$k_{ij} = k_{ji} \quad (1-26)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{c1}}{P_{c1}} \quad (1-27)$$

$$a_i = a_i 0.42747 \frac{R^2 T_{c1}^2}{P_{c1}} \quad (1-28)$$

$$a_i = \left[1 + m_i (1 - T_{r_i}^{0.5}) \right]^2 \quad (1-29)$$

$$m_i = 0.48 + 1.57 \omega_i - 0.176 \omega_i^2 \quad (1-30)$$

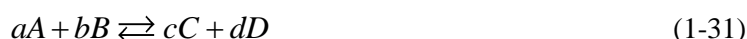
όπου ω ο ακεντρικός παράγοντας.

2.2 Χημεία του συστήματος

Κατά την απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα σε υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου, λαμβάνουν χώρα τόσο χημικές, όσο και φυσικές αντιδράσεις. Φυσικές αντιδράσεις, είναι αυτές κατά τις οποίες ένα μόριο μεταβαίνει από την υγρή στην αέρια φάση ή αντιστρόφως. Οι χημικές αντιδράσεις είναι εκείνες κατά τις οποίες με την αντίδραση δυο ή περισσότερων στοιχείων σχηματίζονται νέα προϊόντα και διακρίνονται σε αντιδράσεις ισορροπίας και αντιδράσεις κινητικής. Οι αντιδράσεις κινητικής, προσδιορίζουν το ρυθμό αντίδρασης του όξινου αερίου (CO₂) στο υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου. Η χημική ισορροπία κάθε αντίδρασης προσδιορίζει μέσω της σταθεράς ισορροπίας το βαθμό στον οποίο τα αντιδρώντα αντιδρούν μεταξύ τους και κατ' επέκταση, προσδιορίζει την τελική σύσταση των προϊόντων μετά από το πέρασ επαρκούς χρονικού διαστήματος.

2.2.1 Χημική ισορροπία

Κατά τη διάρκεια μιας αναστρέψιμης αντίδρασης, τόσο η ευθεία όσο και η αντίστροφη αντίδραση εκτελούνται διαρκώς. Χημική ισορροπία, είναι η κατάσταση κατά την οποία ο ρυθμός της ευθείας αντίδρασης είναι ίσος με το ρυθμό της αντίστροφης και οι συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων είναι σταθερές και σε ισορροπία. Δεδομένης μιας αντίδρασης



η σταθερά ισορροπίας K_{eq} προσδιορίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1-32)$$

όπου [A], [B], [C] και [D] είναι οι συγκεντρώσεις των προϊόντων και των αντιδρώντων αντίστοιχα, ενώ a , b , c και d είναι οι στοιχειομετρικές σταθερές της αντίδρασης [39].

Η σταθερά ισορροπία μπορεί επίσης να γραφεί και ως

$$K_j = \prod_i a_i^{v_{i,j}} \quad (1-33)$$

όπου

K_{eq} , η σταθερά ισορροπίας

$v_{i,j}$, ο στοιχειομετρικός συντελεστής της αντίδρασης του συστατικού i

a_i , η ενεργότητα του συστατικού i

Η παραπάνω σχέση δύναται να εκφραστεί και ως συνάρτηση της γραμμομοριακής σύστασης και του συντελεστή ενεργότητας ενός συστατικού, οπότε και εκφράζεται:

$$K = \prod_i (x_i \gamma_i)^{v_{i,j}} \quad (1-34)$$

2.2.2 Θεωρία χημικής κινητικής

Η χημική κινητική καθορίζει την ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται μια μεμονωμένη αντίδραση, αλλά και την ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται ένα σύνολο αντιδράσεων σε ένα πολύπλοκο μίγμα αντιδρώντων. Ως ρυθμός αντίδρασης, ορίζεται η ταχύτητα με την οποία τα αντιδρώντα μιας αντίδρασης καταναλώνονται και διαμορφώνουν τα προϊόντα της. Μηχανισμός της αντίδρασης, είναι τα διαδοχικά βήματα που εκτελούνται και συνεισφέρουν στην συνολική αντίδραση. Μάλιστα, η αντίδραση/βήμα η οποία εκτελείται με τον αργότερο ρυθμό, καλείται βήμα προσδιορισμού του ρυθμού αντίδρασης (Rate Determining Step).

A. Παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό αντίδρασης:

1. Η χημεία από τη φύση της αντίδρασης: Η ευκολία με την οποία οι δεσμοί των αντιδρώντων σπάνε και αντίστοιχα των προϊόντων διαμορφώνονται επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό μιας αντίδρασης. Αναλόγως με τη φύση των ατόμων, ο ρυθμός διάσπασης και διαμόρφωσης αντίστοιχα θα διαφέρει.
2. Η ικανότητα των αντιδρώντων να συναντώνται: Τα αντιδρώντα πρέπει να συγκρούονται προκειμένου να υπάρξει χημική αντίδραση. Για το λόγο αυτό, η πλειοψηφία των αντιδράσεων λαμβάνει χώρα σε υγρά διαλύματα ή στην αέρια φάση.
3. Το είδος της αντίδρασης: Οι χημικές αντιδράσεις διακρίνονται σε ομογενείς και ετερογενείς. Ομογενείς ονομάζονται οι αντιδράσεις στις οποίες όλα τα αντιδρώντα συνυπάρχουν στην ίδια φάση. Αντίθετα, ετερογενής αντίδραση είναι εκείνη κατά την οποία τα αντιδρώντα βρίσκονται σε

διαφορετικές φάσεις και είναι εφικτό να συγκρουστούν μόνο στη διεπιφάνεια μεταξύ των δυο φάσεων. Η διεπιφάνεια μεταξύ των φάσεων καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης.

4. Συγκέντρωση αντιδρώντων: Η συγκέντρωση των αντιδρώντων είναι ευθέως ανάλογη του ρυθμού αντίδρασης

5. Θερμοκρασία συστήματος: Αύξηση της θερμοκρασίας, οδηγεί στην αύξηση του ρυθμού των περισσότερων αντιδράσεων

6. Καταλύτες: Αποτελούν ουσίες, οι οποίες επιταχύνουν τους ρυθμούς των αντιδράσεων χωρίς να συμμετέχουν σε αυτές [40, 41].

B. Ρυθμός αντίδρασης και σταθερές

Εάν ο ρυθμός αντίδρασης ενός στοιχείου είναι γνωστός τότε και οι υπόλοιποι ρυθμοί είναι εφικτό να προσδιοριστούν χρησιμοποιώντας τις σταθερές της χημικής αντίδρασης. Συγκεκριμένα, αν υποθέσουμε την αντίδραση $A + 2B \rightarrow C + 3D$ και γνωρίζουμε πως ο ρυθμός διάσπασης του στοιχείου A είναι a mol/s τότε ο ρυθμός διάσπασης του στοιχείου B θα είναι $2a$ mol/s και αντίστοιχα του στοιχείου D $3a$ mol/s εκμεταλλευόμενοι τις σταθερές της αντίδρασης.

Όπως αναφέρεται παραπάνω, ο ρυθμός μιας αντίδρασης είναι άμεσα συνδεδεμένος με τη συγκέντρωση των αντιδρώντων. Κατά συνέπεια, ο ρυθμός μιας αντίδρασης δεν είναι σταθερός καθ' όλη τη διάρκεια της και όσο τα αντιδρώντα εξασθενούν, τόσο πιο αργή γίνεται η αντίδραση. Με βάση τα παραπάνω, ως στιγμιαίος ρυθμός ορίζεται ο ρυθμός μιας αντίδρασης σε συγκεκριμένη χρονική στιγμή [40].

Γ. Νόμος αντίδρασης

Ο ρυθμός αντίδρασης για μια αντίδραση της μορφής $aA + bB \rightleftharpoons cC$ εκφράζεται από την παρακάτω σχέση, η οποία ονομάζεται και ρυθμός αντίδρασης:

$$r = k[A]^a[B]^b \quad (1-35)$$

Η σχέση αυτή, αποτελεί μια έκφραση με βάση την οποία είναι εφικτό να υπολογιστεί ο ρυθμός μιας αντίδρασης για οποιοδήποτε συνδυασμό συγκεντρώσεων. Η σταθερά k , ονομάζεται κινητική σταθερά της αντίδρασης και εκφράζει την αναλογία του ρυθμού με τις συγκεντρώσεις και η τιμή της δύναται να προσδιοριστεί επίσης με πειραματικά δεδομένα. Η σταθερά αυτή επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, ενώ είναι ανεξάρτητη από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων [40].

Δ. Τάξη αντίδρασης

Οι εκθέτες στη σχέση του ρυθμού αντίδρασης (2-35) προσδιορίζουν την τάξη του αντιδρώντος. Το άθροισμα των εκθετών των αντιδρώντων που συμπεριλαμβάνονται στην έκφραση του νόμου ρυθμού αντίδρασης, προσδιορίζουν τη συνολική τάξη της αντίδρασης. Σε κάποιες περιπτώσεις, ενδέχεται οι εκθέτες ενός αντιδρώντος να είναι αρνητικοί ή κλάσμα. Η ύπαρξη αρνητικού εκθέτη, υποδηλώνει πως

όσο η συγκέντρωση του συγκεκριμένου στοιχείου αυξάνεται, τόσο μειώνεται ο ρυθμός της αντίδρασης. Επίσης, μηδενική τάξη αντίδρασης, χαρακτηρίζει μια αντίδραση ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση οποιουδήποτε αντιδρώντος. Στην περίπτωση αυτή ο ρυθμός αντίδρασης περιγράφεται από τη σχέση [40]:

$$r = k \quad (1-36)$$

Ε. Ολοκληρωμένοι νόμοι αντίδρασης-συγκεντρώσεις σε συνάρτηση με το χρόνο

Η σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος και του χρόνου, μπορεί να προέλθει από την ολοκλήρωση του νόμου αντίδρασης από το μηδέν μέχρι μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή.

Η ολοκληρωμένη έκφραση μιας αντίδρασης πρώτης τάξης μπορεί να γραφτεί ως

$$\ln \frac{[A_o]}{[A_t]} = kt$$

ή αλλιώς

$$[A_t] = [A_o] e^{-kt}.$$

Για να εκφράσουμε τη σχέση μεταξύ συγκέντρωσης και χρόνου μέσω μιας γραμμικής σχέσης μετατρέπουμε την παραπάνω σχέση και τελικά λαμβάνουμε

$$\ln [A_t] = -kt + \ln [A_o]$$

η οποία είναι της μορφής

$$y = mx + b.$$

Η ολοκληρωμένη αντίδραση δεύτερης τάξης εκφράζεται αρχικά ως

$$r = k[B]^2$$

και στη συνέχεια μπορεί να μετασχηματιστεί και να πάρει τη μορφή

$$\frac{1}{[B_t]} - \frac{1}{[B_o]} = kt,$$

η οποία με τη σειρά της γράφεται

$$\frac{1}{[B_t]} = \frac{1}{[B_o]} + kt$$

η οποία έχει γραμμική μορφή [40].

ΣΤ. Θεωρία σύγκρουσης και ενέργεια ενεργοποίησης

Η σύγκρουση μεταξύ δυο μορίων δε σημαίνει κατ' ανάγκη πως θα οδηγήσει σε χημική αντίδραση. Μια σύγκρουση είναι αποδοτική όταν πράγματι οδηγεί στη διαμόρφωση προϊόντων. Η ελάχιστη κινητική ενέργεια η οποία απαιτείται να ξεπεραστεί προκειμένου διασπαστούν τα αντιδρώντα και να προκύψουν προϊόντα, ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης (E_a). Μια ιδιαίτερα χρήσιμη σχέση στα πλαίσια της κινητικής των αντιδράσεων είναι η εξίσωση Arrhenius, η οποία συνδέει τη σταθερά αντίδρασης με την ενέργεια ενεργοποίησης και εκφράζεται από την παρακάτω σχέση:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1-37)$$

όπου

A , η σταθερά αναλογίας ή αλλιώς προεκθετικός παράγοντας

R , η παγκόσμια σταθερά των αερίων $8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

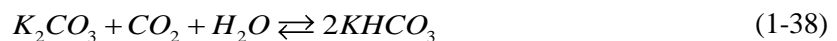
T , η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin

E_a , η ενέργεια ενεργοποίησης

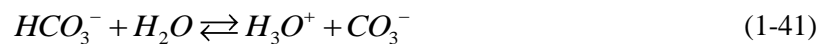
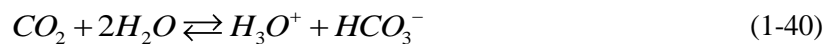
k , η κινητική σταθερά της αντίδρασης.

2.2.3 Σύστημα $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2$

Η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά τη διεργασία της χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα σε υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου είναι η εξής:



Η αντίδραση αυτή μπορεί να αναλυθεί στις παρακάτω αντιδράσεις ισορροπίας:



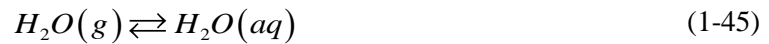
Η εξίσωση (2-38) περιγράφει τον ιονισμό του νερού στο υδροξόνιο (H_3O^+) και το υδροξύλιο (OH^-), η εξίσωση (2-39) περιγράφει την υδρόλυση και τον ιονισμό του διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα στο υδροξόνιο και το HCO_3^- , ενώ η εξίσωση (2-40) περιγράφει τη διάλυση του HCO_3^- σε CO_3^{2-} . Μαζί με τις παραπάνω αντιδράσεις, συνυπάρχουν και δυο αντιδράσεις ακόμα οι οποίες εκφράζουν τη διάλυση του ανθρακικού καλίου και του KHCO_3 στο υδατικό διάλυμα, αφού αυτά δεν εμφανίζονται με τη συγκεκριμένη μορφή αλλά ως ιόντα K^+ , CO_3^{2-} και HCO_3^- .



Για $pH > 8$, που είναι και το εύρος των συνήθων εφαρμογών, ο ρυθμός της αντίδρασης καθορίζεται από την αντίδραση:



Επειδή οι στήλες απορρόφησης με διαλύτες ανθρακικού καλίου λειτουργούν γενικά σε $pH > 8$, η εξίσωση (2-44) καθορίζει τον ρυθμό στον χημικό μηχανισμό της δέσμησης. Η συγκεκριμένη παραδοχή έχει υιοθετηθεί και στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία. Ακόμη οι φυσικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην παρούσα διεργασία είναι:



Οι σταθερές ισορροπίας του παρόντος συστήματος, με τη βοήθεια των εξισώσεων (2-33), (2-34) γίνονται:

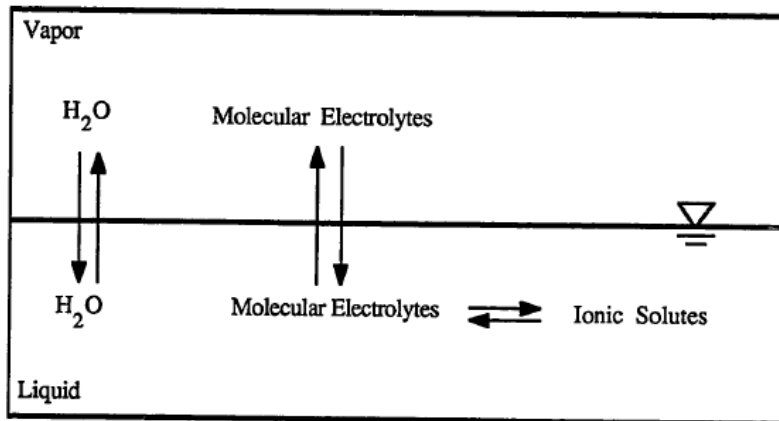
$$K_1 = \frac{x_{H_3O^+} x_{OH^-}}{x_{H_2O}^2} \frac{\gamma_{H_3O^+} \gamma_{OH^-}}{\gamma_{H_2O}^2} \quad (1-47)$$

$$K_2 = \frac{x_{H_3O^+} x_{HCO_3^-}}{x_{H_2O}^2 x_{CO_2}} \frac{\gamma_{H_3O^+} \gamma_{HCO_3^-}}{\gamma_{H_2O}^2 \gamma_{CO_2}} \quad (1-48)$$

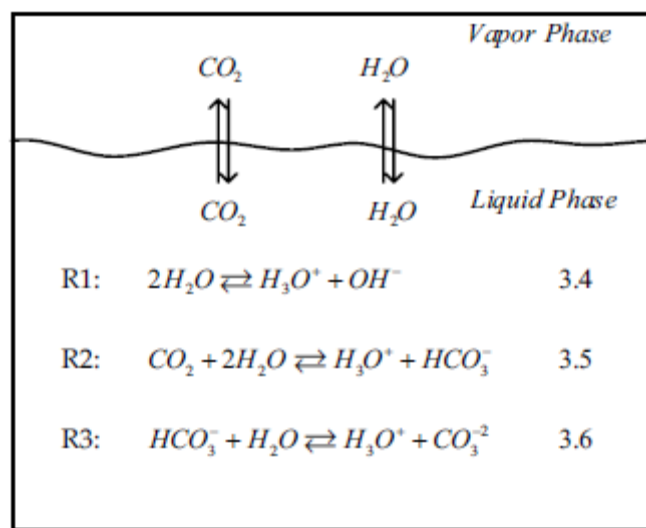
$$K_3 = \frac{x_{H_3O^+} x_{CO_3^{2-}}}{x_{H_2O} x_{HCO_3^-}} \frac{\gamma_{H_3O^+} \gamma_{CO_3^{2-}}}{\gamma_{H_2O} \gamma_{HCO_3^-}} \quad (1-49)$$

για τις εξισώσεις (2-38), (2-39) και (2-40) αντίστοιχα [39].

Η Εικόνα 2-1 παρουσιάζει τον τρόπο εκτέλεσης φυσικών και χημικών αντιδράσεων σε χημική απορρόφηση αερίου από υδατικό διάλυμα, ενώ η Εικόνα 2-2 παρουσιάζει συνοπτικά τις χημικές και φυσικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη συγκεκριμένη εφαρμογή:



Εικόνα 2-1: Εκτέλεση φυσικών και χημικών αντιδράσεων μεταξύ αέριας-υγρής φάσης [24]



Εικόνα 2-2: Φυσικές και χημικές αντιδράσεις του συστήματος $H_2O-K_2CO_3-CO_2$ [36]

Η οξύτητα και η βασικότητα ενός διαλύματος αποτελούν δυο έννοιες που χρησιμοποιούνται ευρέως στη μοντελοποίηση της χημικής κινητικής και της περιγραφής των κινητικών χημικών διαλυμάτων. Το pH είναι το κριτήριο της οξύτητας ενός διαλύματος. Όσο πιο μικρή είναι η τιμή του pH, τόσο πιο οξύ είναι ένα διάλυμα. Το pH ενός διαλύματος εξαρτάται από δυο παράγοντες: την ποσότητα του όξινου συστατικού στο διάλυμα και το είδος του συστατικού αυτού. Το pKa από την άλλη, αποτελεί το κριτήριο για την ποσότητα του όξινου συστατικού και χρησιμοποιείται για σύγκριση μεταξύ αυτών. Ουσιαστικά το pKa, αποτελεί τη σταθερά οξύτητας ενός διαλύματος. Όσο μικρότερη η τιμή της σταθεράς pKa, τόσο πιο δυνατό είναι το όξινο συστατικό [25].

Η έκφραση που χρησιμοποιείται συνήθως για την περιγραφή της κινητικής ενός αντιδρώντος συστήματος είναι η παρακάτω και ονομάζεται εκθετικός νόμος (Power Law Expression). Στην παρούσα διπλωματική εργασία υιοθετείται ο νόμος αυτός για την περιγραφή της χημικής κινητικής στο Aspen Plus.

$$r = k \left(\frac{T}{T_o} \right)^n \exp \left[\left(\frac{-E}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \right] \prod (\theta_i)^{a_i} \quad (1-50)$$

όπου

r , ο ρυθμός αντίδρασης

k , ο προεκθετικός παράγοντας

T , η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin

E , η ενέργεια ενεργοποίησης

R , η παγκόσμια σταθερά των αερίων $8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

T_o , η θερμοκρασία αναφοράς σε βαθμούς Kelvin

n , ο εκθέτης της θερμοκρασίας

θ_i , μονάδα έκφρασης σύστασης κατά Mole

a_i , ο εκθέτης της συγκέντρωσης

Η παράσταση $k \left(\frac{T}{T_o} \right)^n \exp \left[\left(\frac{-E}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \right]$ μπορεί να ευρεθεί στη βιβλιογραφία ως σταθερά αντίδρασης, κινητικός παράγοντας, ή έκφραση Arrhenius. Μάλιστα σε πολλές περιπτώσεις η σχέση αυτή εκφράζεται σε λογαριθμική μορφή.

Όπως αναφέρεται παραπάνω η αντίδραση/βήμα που καθορίζει το ρυθμό αντίδρασης στο σύστημα (Rate Controlling Step) $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2$ είναι η (2-44). Ο ρυθμός αντίδρασης για τη σχέση αυτή μπορεί να εκφραστεί από μια σχέση ρυθμού αντίδρασης δεύτερης τάξης ως:

$$r = k_{OH^-} [\text{CO}_2][\text{OH}^-] \quad (1.51)$$

όπου

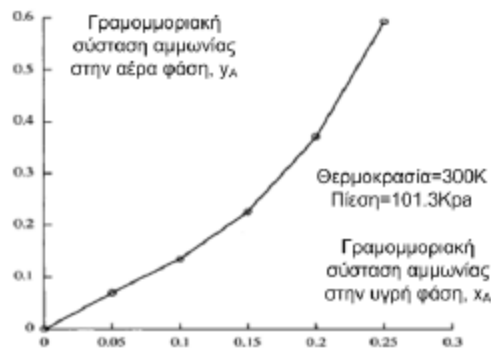
k_{OH^-} , η κινητική σταθερά αντίδρασης ($\text{m}^3/\text{kmol s}$) και

$[\text{CO}_2]$, $[\text{OH}^-]$ οι συγκεντρώσεις του διοξειδίου του άνθρακα και του υδροξυλίου αντίστοιχα.

Σημειώνεται πως η τιμή της κινητικής σταθεράς έχει μετρηθεί από πληθώρα ερευνητών και η τιμή κυμαίνεται από $2 \cdot 10^3$ μέχρι $3 \cdot 10^5$, για θερμοκρασίας στο εύρος 293-373K.

2.2.4 Νόμος Raoult και Henry

Ας υποθέσουμε ότι πραγματοποιείται απορρόφηση συνιστώσας A από μίγμα αέρα-συνιστώσας A με τη βοήθεια νερού. Σε δοχείο όπου υπάρχει νερό εισάγεται το μίγμα. Παρατηρείται πως η συνιστώσα A διαλύεται στο νερό και έτσι μειώνεται η περιεκτικότητα της αέριας φάσης σε A. Έπειτα από ορισμένο χρονικό διάστημα, το σύστημα θα ισορροπήσει και η γραμμομοριακή σύσταση της συνιστώσας A θα είναι x_A στην υγρή και y_A στην αέρια φάση. Αν στο σύστημα αυτό εισαχθεί πρόσθετη ποσότητα συνιστώσας A τότε και πάλι έπειτα από ορισμένο χρόνο το σύστημα θα ισορροπήσει σε νέες γραμμομοριακές συστάσεις x_A' και y_A' . Επαναλαμβάνοντας την παραπάνω διαδικασία προσδιορίζονται τα ζεύγη x_A , y_A για τα οποία επέρχεται ισορροπία στο σύστημα [42]. Το σύνολο των ζευγών αυτών διαμορφώνουν την καμπύλη ισορροπίας, όπως φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα.



Εικόνα 2-3: Καμπύλη ισορροπίας νερού-συστατικού A [42]

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

$$p_A = y_A P = x_A P_A \quad (1-52)$$

όπου P η πίεση του συστήματος, P_A η πίεση κορεσμού της ουσίας A για δεδομένη θερμοκρασία του συστήματος.

Για μη ιδανική συμπεριφορά της υγρής φάσης, ο νόμος του Raoult γίνεται:

$$p_A = y_A P = x_A \gamma_A P_A \quad (1-53)$$

όπου γ_A ο συντελεστής ενεργότητας της ουσίας A.

Για την περιγραφή της ισορροπίας σε αραιά διαλύματα ισχύει επίσης και ο νόμος του Henry:

$$p_A = y_A P = H x_A \quad (1-54)$$

όπου p_A η μερική πίεση ισορροπίας του συστατικού A και H η σταθερά του Henry [42].

2.3 Μεταφορά μάζας

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται οι βασικές αρχές μεταφοράς μάζας σε γενικό επίπεδο, καθώς επίσης και τα φαινόμενα μεταφοράς που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία της χημικής απορρόφησης. Έχει αποδειχθεί, πως η παραδοχή της ισορροπίας των φάσεων κατά τη διάρκεια της χημικής απορρόφησης, είναι μια υπόθεση η οποία απέχει από την πραγματικότητα. Για το λόγο αυτό κρίνεται αναγκαία η μελέτη και περιγραφή των φαινομένων μεταφοράς που πραγματοποιούνται τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση. Ένα πετυχημένο μοντέλο μεταφοράς σε συνδυασμό με το θερμοδυναμικό μοντέλο και τη χημική κινητική των αντιδράσεων, οδηγούν σε μια πετυχημένη και ρεαλιστική περιγραφή της διεργασίας της χημικής απορρόφησης.

2.3.1 Βασικές αρχές μεταφοράς μάζας

Όταν ένα σύστημα, περιέχει δυο ή περισσότερα συστατικά των οποίων οι συγκεντρώσεις διαφέρουν στα διάφορα σημεία, υπάρχει η φυσική τάση να μεταφέρεται μάζα από τα σημεία υψηλότερης συγκέντρωσης σε άλλα χαμηλότερης, έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι διαφορές συγκέντρωσης του συστήματος και να επέλθει ισορροπία. Αυτή η φυσική τάση ονομάζεται μεταφορά μάζας.

Η μεταφορά μάζας διαδραματίζει σημαντικό ρόλο σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες, όπως η απόσταξη, η απορρόφηση αερίων, η προσρόφηση, ο διαχωρισμός αερίων κ.α. Η ωθούσα δύναμη μεταφοράς μάζας στις διεργασίες αυτές είναι η κλίση της συγκέντρωσης σε αναλογία με την ωθούσα δύναμη μεταφοράς θερμότητας, η οποία είναι η κλίση της θερμοκρασίας.

Μάζα μπορεί να μεταφέρεται από ακανόνιστη μεταφορά μορίων σε ακίνητα ρευστά ή και σε μια επιφάνεια την οποία διαπερνά κινούμενο ρευστό. Οι δυο αυτοί διαφορετικοί τρόποι μεταφοράς μάζας ονομάζονται μοριακή μεταφορά μάζας (διάχυση) και μεταφορά μάζας με συναγωγή και είναι ανάλογοι με τη μεταφορά θερμότητας με αγωγή και συναγωγή, αντίστοιχα. Οι μηχανισμοί αυτοί μεταφοράς μάζας μπορεί να υπάρχουν ταυτόχρονα σε ένα σύστημα, ωστόσο όταν αυτό συμβαίνει στις περισσότερες περιπτώσεις ο ένας από τους δυο μηχανισμούς κυριαρχεί ποσοτικά κάτι που διευκολύνει τους αριθμητικούς υπολογισμούς [42].

2.3.2 Μοριακή μεταφορά μάζας-Διάχυση

Σε συστήματα αέριων μιγμάτων όπου συνυπάρχουν δυο ή περισσότερα είδη μορίων των οποίων οι συγκεντρώσεις διαφέρουν, όπως αναφέρεται και παραπάνω υπάρχει η φυσική τάση να ελαχιστοποιηθούν αυτές οι διαφορές συγκέντρωσης. Αυτή η μεταφορά μάζας, ανεξάρτητη από φαινόμενα συναγωγής, ονομάζεται μοριακή διάχυση. Μια λογική εξήγηση του φαινομένου αυτού αποτελεί το γεγονός ότι σε ένα μίγμα αερίων για θερμοκρασίες πάνω από το μηδέν, τα μόρια κάθε συστατικού κινούνται συνεχώς και ακανόνιστα. Στα αραιά διαλύματα, κάθε μόριο του διαλυμένου αερίου δρα ανεξάρτητα από τα υπόλοιπα διαλυμένα μόρια, καθώς σπάνια έρχονται σε επαφή. Την ίδια στιγμή, συγκρούσεις μεταξύ διαλυμένων μορίων και μορίων διαλύματος πραγματοποιούνται συνεχώς.

Το αποτέλεσμα των συγκρούσεων αυτών είναι η κίνηση των διαλυμένων μορίων άλλοτε σε περιοχές υψηλής συγκέντρωσης και άλλοτε σε περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης [42].

Αν θεωρήσουμε μια υποθετική τομή κάθετη στην κλίση της συγκέντρωσης σε ένα αέριο μίγμα σταθερής θερμοκρασίας, όγκου και πίεσης που περιέχει μόρια διαλύματος και διαλυμένης ουσίας, με βάση το νόμο του Avogadro οι όγκοι πάνω και κάτω από την τομή θα έχουν ίδιο αριθμό μορίων. Ενώ δεν είναι εφικτό να προβλέψουμε την κίνηση που θα ακολουθήσει κάθε μόριο, ένας συγκεκριμένος αριθμός μορίων θα διασχίσει τον όγκο πάνω από την τομή, ο οποίος θα είναι ο ίδιος με αυτόν που θα διαπεράσει τον όγκο κάτω από την τομή. Έτσι, λόγω της κλίσης της συγκέντρωσης σε έναν από τους δυο όγκους αναφοράς υπάρχει μεγαλύτερος αριθμός μορίων της διαλυμένης ουσίας και κατ' επέκταση πραγματοποιείται μεταφορά μάζας από την περιοχή υψηλότερης συγκέντρωσης σε αυτή χαμηλότερης [42, 43].

2.3.2.1 Εξισώσεις Maxwell-Stefan

Αν θεωρήσουμε ιδανικό μίγμα δυο αερίων σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση και πάρουμε την εξίσωση ορμής μεταξύ των μορίων των δυο αερίων, λαμβάνουμε:

$$\nabla p_1 = -f_{12} y_1 y_2 (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \quad (1-55)$$

όπου f_{12} , εμπειρική παράμετρος ανάλογη με παράγοντα τριβής. Για λόγους απλότητας ορίζεται:

$D_{12} = p / f_{12}$. Έτσι, η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$\mathbf{d}_1 = \frac{\nabla p_1}{p} = \frac{y_1 y_2 (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)}{D_{12}} \quad (1-56)$$

όπου d_1 η ωθούσα δύναμη για τη διάχυση του συστατικού 1 σε ιδανικό μίγμα αερίων.

Η παραπάνω εξίσωση (2-55) αποτελεί την εξίσωση των Maxwell-Stefan για τη διάχυση του συστατικού 1 σε ιδανικό δυαδικό αέριο μίγμα. Η παράμετρος D_{12} είναι ο συντελεστής διάχυσης των Maxwell-Stefan (MS). Αντίστοιχα για το δεύτερο συστατικό λαμβάνεται:

$$\mathbf{d}_2 = \frac{\nabla p_2}{p} = \frac{y_1 y_2 (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)}{D_{21}} \quad (1-57)$$

Για σταθερή πίεση του συστήματος οι σχέσεις (2-44) και (2-45) γίνονται:

$$\nabla y_1 = -\frac{y_1 y_2 (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)}{D_{12}} \quad (1-58)$$

$$\nabla y_2 = -\frac{y_1 y_2 (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)}{D_{21}} \quad (1-59)$$

Για πολυσυστατικά μίγματα οι παραπάνω σχέσεις γενικεύονται:

$$\mathbf{d}_i = -\sum_{j=1}^n \frac{y_i y_j (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j)}{D_{ij}}, i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (1-60)$$

Η παραπάνω σχέση συναρτήσει μολαρικών ροών γράφεται:

$$\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^n \frac{y_i \mathbf{N}_j - y_j \mathbf{N}_i}{cD_{ij}}, i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (1-61)$$

ενώ συναρτήσει ροών διάχυσης:

$$\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^n \frac{y_i \mathbf{J}_j - y_j \mathbf{J}_i}{cD_{ij}}, i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (1-62)$$

όπου \mathbf{J}_i η μολαρική ροή διάχυσης που προκύπτει από την κλίση της συγκέντρωσης και

\mathbf{N}_i η συνολική μολαρική ροή

Η ωθούσα δύναμη μεταφοράς μάζας σε δυαδικό σύστημα εκφράζεται ως:

$$\mathbf{J}_1 = -cD_{12} \mathbf{d}_1 = -cD_{12} \nabla y_1 \quad (1-63)$$

Για μη-ιδανικά μίγματα η ωθούσα δύναμη εκφράζεται συναρτήσει της κλίσης του χημικού δυναμικού ως:

$$\mathbf{d}_i = \frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i \quad (1-64)$$

Οι δείκτες T, P υποδηλώνουν ότι η κλίση του χημικού δυναμικού προσδιορίζεται υπό συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας. Η σχέση (2-62), μπορεί επίσης να εκφραστεί συναρτήσει του συντελεστή ενεργότητας γ_i ως:

$$\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^{n-1} \Gamma_{ij} \nabla x_j = \Gamma \nabla x_i \quad (1-65)$$

όπου ο θερμοδυναμικός παράγοντας Γ δίνεται από τη σχέση:

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,\Sigma} \quad (1-66)$$

με δ_{ij} , συμβολίζεται το δέλτα του Kronecker που ορίζεται ως:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, i=j \\ 0, i \neq j \end{cases} \quad (1-67)$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις (2-60), (2-61) και (2-64) λαμβάνεται:

$$\Gamma \nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i \mathbf{J}_j - x_j \mathbf{J}_i}{c D_{ij}} = \sum_{j=1}^n \frac{x_i \mathbf{N}_j - x_j \mathbf{N}_i}{c D_{ij}}, i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (1-68)$$

Για πολυσυστατικό μίγμα ιδανικών αερίων η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$\nabla y_i = \sum_{j=1}^n \frac{y_i \mathbf{J}_j - y_j \mathbf{J}_i}{c D_{ij}} = \sum_{j=1}^n \frac{y_i \mathbf{N}_j - y_j \mathbf{N}_i}{c D_{ij}}, i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (1-69)$$

2.3.2.2 Νόμος του Fick

Ο νόμος του Fick, αποτελεί το βασικό νόμο διάχυσης, με βάση τον οποίο ο ρυθμός με τον οποίο ένα συστατικό διαχέεται σε ένα άλλο, είναι ευθέως ανάλογος με την κλίση της συγκέντρωσης του διαχεόμενου συστατικού. Ο Νόμος του Fick, εκφράζεται με την παρακάτω σχέση:

$$\mathbf{J}_1 = -c D_{12} \nabla x_1 \quad (1-70)$$

όπου

D_{12} , η σταθερά διάχυσης του Fick. Σε ένα δυαδικό μίγμα, οι σταθερές διάχυσης των Maxwell-Stefan και Fick, σχετίζονται με τον παρακάτω τρόπο:

$$D_{12F} = D_{12MS} \Gamma \quad (1-71)$$

ενώ, για ιδανικά συστήματα ο θερμοδυναμικός παράγοντας Γ ισούται με τη μονάδα οπότε προκύπτει:

$$D_{12} = D_{12} \quad (1-72)$$

2.3.2.3 Συντελεστής διάχυσης

Τόσο στις εξισώσεις Maxwell-Stefan, όσο και στο νόμο του Fick, υπάρχει ο όρος D_{12} , που αποτελεί το συντελεστή διάχυσης. Ο συντελεστής διάχυσης, ορίζεται ως:

$$D_{12} = \frac{L^2}{t} \quad (1-73)$$

με διαστάσεις ίδιες με αυτές των υπόλοιπων θεμελιωδών διαστάσεων μεταφοράς, της κινηματικής συνεκτικότητας ν και της θερμικής διαχυτότητας a . Ο συντελεστής διάχυσης, εκφράζεται συνήθως σε cm^2/s , ενώ οι μονάδες στο S.I είναι m^2/s και είναι της τάξης 10^{-4} και μικρότερο.

Ο συντελεστής διάχυσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την πίεση και τη σύσταση του συστήματος. Γενικότερα, οι συντελεστές διάχυσης είναι μεγαλύτεροι για αέρια (0.5×10^{-5} έως $1.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) απ' ότι για υγρά (10^{-10} έως $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$), ενώ αυτοί των υγρών είναι μεγαλύτεροι από αυτούς των στερεών (10^{-14} έως $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$).

Λόγω απουσίας πειραματικών δεδομένων, για τον προσδιορισμό του συντελεστή διάχυσης έχουν αναπτυχθεί διάφορες ημιεμπειρικές σχέσεις. Μια από τις πιο διαδεδομένες αυτές ημιεμπειρικές σχέσεις είναι αυτή των Wilke και Lee (1955) [44], η οποία είναι;

$$D_{AB} = \frac{\left[3.03 - \left(\frac{0.98}{M_{AB}^{1/2}} \right) \right] (10^{-3}) T^{3/2}}{PM_{AB}^{1/2} \sigma_{AB}^2 \Omega_d} \quad (1-74)$$

όπου,

D_{AB} , ο συντελεστής διάχυσης

M_A, M_B , τα μοριακά βάρη των A,B

T , η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin

P , η πίεση σε bar

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

Ω_d , το ολοκλήρωμα σύγκρουσης διάχυσης

και

$$M_{AB} = 2 \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{-1} \quad (1-75)$$

$$\Omega_d = \frac{a}{(T^*)^b} + \frac{c}{\exp(dT^*)} + \frac{e}{\exp(fT^*)} + \frac{g}{\exp(hT^*)} \quad (1-76)$$

με

$$T^* = \kappa T / \varepsilon_{AB} , \quad a = 1.06036 \quad b = 0.15610$$

$$c = 0.19300 \quad d = 0.47635 \quad e = 1.03587$$

$$f = 1.52996 \quad g = 1.76474 \quad h = 3.89411$$

Για δυαδικό σύστημα, οι παράμετροι Lennard-Jones με χρήση εμπειρικών σχέσεων γράφονται:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (1-77)$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B} \quad (1-78)$$

Οι παραπάνω σχέσεις πρέπει να τροποποιηθούν για πολικά-πολικά και πολικά-μη πολικά ζεύγη. Ελλείψει πειραματικών δεδομένων, οι παράμετροι για καθαρά συστατικά προσδιορίζονται από τις παρακάτω εμπειρικές σχέσεις:

$$\sigma = 1.18V_b^{1/3} \quad (1-79)$$

$$\frac{\varepsilon_A}{\kappa} = 1.15T_b \quad (1-80)$$

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

Για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης σε υγρά σε άπειρη αραιώση οι Wilke-Chang (1955) [45] πρότειναν την παρακάτω σχέση:

$$\frac{D_{AB}^o \mu_B}{T} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\Phi_B M_B)^{1/2}}{V_{bA}^{0.6}} \quad (1-81)$$

όπου,

D_{AB} , ο συντελεστής διάχυσης του A σε άπειρη αραιώση στον διαλύτη B , cm^2/mol

M_B , το μοριακό βάρος του διαλύτη B

T , η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin

μ_B , το ιξώδες του διαλύτη B σε cP

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

Φ_B , παράγοντας συσχέτισης του διαλύτη B

2.3.3 Μεταφορά μάζας με συναγωγή

Η μεταφορά μάζας με συναγωγή, πραγματοποιείται μεταξύ μιας επιφάνειας (όριο) και ενός κινούμενου ρευστού ή μεταξύ δυο μερικώς αναμίξιμων κινούμενων ρευστών. Ο τρόπος αυτός μεταφοράς μάζας, εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες μεταφοράς, όσο και στα δυναμικά χαρακτηριστικά του κινούμενου ρευστού. Ακόμη και όταν ένα ρευστό ρέει πάνω από στερεά επιφάνεια, όπου επικρατεί κυρίως τυρβώδη ροή, υπάρχει μια περιοχή κοντά στη στερεά επιφάνεια όπου η ροή είναι στρωτή και τα σωματίδια του ρευστού που έρχονται σε επαφή με την οριακή στερεά επιφάνεια, είναι ακίνητα. Η συνθήκη αυτή, ονομάζεται συνθήκη μη-ολίσθησης. Στην περιοχή αυτή, υπεύθυνη για τη μεταφορά μάζας είναι εξ' ολοκλήρου η μοριακή διάχυση. Η αντίσταση στη μεταφορά μάζας με συναγωγή είναι αποτέλεσμα αυτής της περιοχής/στρώματος. Ωστόσο στις περισσότερες περιπτώσεις, το στρώμα αυτό είναι εξαιρετικά λεπτό και το πάχος του δύσκολα μετρήσιμο και κατά συνέπεια, οι υπολογισμοί μεταφοράς μάζας δεν είναι ορθό να βασιστούν στη μοριακή διάχυση.

Καθώς η απόσταση από τη στερεά επιφάνεια αυξάνεται, τα χαρακτηριστικά της ροής αλλάζουν και τείνουν ολοένα και περισσότερο στην τυρβώδη ροή, μέχρι το σημείο από όπου κι έπειτα επικρατούν πλήρως τυρβώδεις συνθήκες. Στην πλήρως τυρβώδη περιοχή, τα σωματίδια του ρευστού κινούνται

ακανόνιστα. Συγκεκριμένα, μεγάλες ποσότητες του ρευστού που ονομάζονται δίνες (Eddies) κινούνται ταχύτητα από σημείο σε σημείο. Οι δίνες και γενικότερα οι τυρβώδεις συνθήκες ευνοούν τις διαδικασίες μεταφοράς μάζας, καθώς οι κινήσεις του ρευστού στην τυρβώδη ροή είναι κατά πολύ ταχύτερες από αυτές στην στρωτή ροή. Κατά τη μελέτη, λοιπόν, φαινομένων μεταφοράς μάζας σε τυρβώδεις συνθήκες δεν είναι εφικτή η μοντελοποίηση με το νόμο του Fick. Αντίθετα, η μεταφορά μάζας μοντελοποιείται με χρήση σταθερών, οι οποίες απλοποιούν κατά πολύ, ένα αρκετά περίπλοκο πρόβλημα [42].

Όπως γίνεται αντιληπτό, η κατανόηση και η περιγραφή μεταφοράς μάζας με συναγωγή είναι κατά πολύ πιο δύσκολη από αυτή της μοριακής μεταφοράς μάζας. Ένας τρόπος περιγραφής του φαινομένου αυτού, είναι με την παρακάτω σχέση:

$$N_A = \Psi_A F \ln \left[\frac{\Psi_A - c_{A2}/c}{\Psi_A - c_{A1}/c} \right] \quad (1-82)$$

όπου

c_A/c , το μοριακό κλάσμα, x_A για υγρά και y_A αέρια

Ψ_A , σταθερά που προκύπτει από μη διαχυτικά στοιχεία.

N_A , ο ρυθμός μεταφοράς μάζας

F , σταθερά μεταφοράς μάζας με συναγωγή

2.3.4 Μεταφορά μάζας μεταξύ φάσεων

Θεωρία των δυο αντιστάσεων

Κατά τη διάρκεια της χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα, το διαλυτό αέριο διαχέεται από την αέρια στην υγρή φάση. Για να επιτευχθεί αυτό, θα πρέπει να υπάρχει κλίση συγκέντρωσης προς την κατεύθυνση μεταφοράς μάζας και στις δυο φάσεις, ή αλλιώς να υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα του όξινου αερίου στην αέρια φάση από ότι στην υγρή. Στο κυρίως μέρος της αέριας φάσης, το μοριακό κλάσμα του αερίου είναι $y_{A,G}$ και ελαττώνεται στην τιμή $y_{A,i}$ στην επιφάνεια διεπαφής (επιφάνεια όπου η υγρή και η αέρια φάση έρχονται σε επαφή). Αντίθετα, το μοριακό κλάσμα της υγρής φάσης είναι $x_{A,i}$ στην επιφάνεια διεπαφής και ελαττώνεται σε $x_{A,L}$ στον κύριο όγκο της υγρής φάσης. Οι τιμές $y_{A,G}$ και $x_{A,L}$ προφανώς και δεν είναι σε ισορροπία, καθώς εάν ήταν δε θα λάμβανε ποτέ χώρα η μοριακή διάχυση του όξινου αερίου από την αέρια στην υγρή φάση. Επιπλέον, οι τιμές αυτές δεν είναι εφικτό να χρησιμοποιηθούν απευθείας με ένα συντελεστή μεταφοράς μάζας για να περιγράψουν το ρυθμό μεταφοράς, καθώς οι δυο αυτές συγκεντρώσεις συνδέονται με διαφορετικό

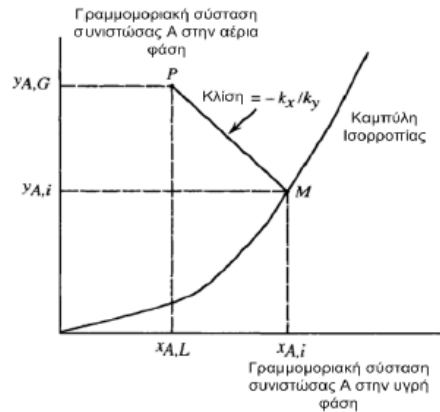
τρόπο με το χημικό δυναμικό⁶, που αποτελεί την ωθούσα δύναμη μεταφοράς μάζας [42]. Η Εικόνα 2-4, παρουσιάζει τη μεταφορά μάζας ενός συστατικού A από την αέρια στην υγρή φάση μέσω επιφανειας διεπαφής.



Εικόνα 2-4: Μεταφορά μάζας μεταξύ αέριας-υγρής φάσης και επιφανειας διεπαφής [42]

Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού, οι Lewis και Whitman (1924) [46], έλαβαν την παραδοχή πως οι μόνες αντιστάσεις για τη μοριακή διάχυση μεταξύ των φάσεων είναι αυτές μεταξύ των ρευστών και πως δεν υπάρχει αντίσταση στη μεταφορά μάζας στη διεπιφάνεια που χωρίζει τις δυο φάσεις. Κατά συνέπεια, οι συγκεντρώσεις $y_{A,i}$ και $x_{A,i}$ βρίσκονται σε ισορροπία και προσδιορίζονται από την αντίστοιχη καμπύλη, την καμπύλη ισορροπίας. Η Εικόνα 2-5, παρουσιάζει μια τυπική καμπύλη ισορροπίας. Η θεωρία αυτή ονομάστηκε "Θεωρία των δυο αντιστάσεων".

⁶ Χημικό δυναμικό ενός συστατικού i σε ένα διάλυμα ονομάζεται η μερική γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια του συστατικού αυτού στο διάλυμα. Το χημικό δυναμικό αποτελεί μέτρο χημικής σταθερότητας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη και ερμηνεία των αλλαγών φάσεων και των χημικών αντιδράσεων. Ουσίες με υψηλότερο δυναμικό θα αντιδράσουν ή θα μετατραπούν από τη μια φάση στην άλλη με σκοπό να μειώσουν τη συνολική ελεύθερη ενέργεια Gibbs του συστήματος.



Εικόνα 2-5: Τυπική καμπύλη ισοροπίας [42]

Το σημείο P της Εικόνας 2-5, αναπαριστά τις συγκεντρώσεις της υγρής και της αέριας φάσης στον κύριο όγκο κάθε μιας, ενώ το σημείο M αναπαριστά τις συγκεντρώσεις στο σημείο ισοροπίας. Για μεταφορά μάζας σε σταθερή κατάσταση, ο ρυθμός με τον οποίο το συστατικό A φθάνει στην διεπιφάνεια θα πρέπει να είναι ο ίδιος με αυτόν της διάχυσης του συστατικού στο υγρό, ώστε να μην υπάρξει συσσώρευση του συστατικού στο μέσο διεπαφής. Έτσι, μπορούμε να εκφράσουμε την παροχή του συστατικού A με σταθερές μεταφοράς μάζας για κάθε φάση. Στο σημείο αυτό, γίνονται οι παραδοχές πως το παρόν διάλυμα είναι αραιό και πως το συστατικό A διαχέεται σε μη διαχεόμενο συστατικό B. Έτσι, με τη βοήθεια των κατάλληλων σταθερών η ροή του συστατικού A δίνεται από τη σχέση:

$$N_A = k_y(y_{A,G} - y_{A,i}) = k_x(x_{A,i} - x_{A,L}) \quad (1-83)$$

όπου

N_A , ο ρυθμός μεταφοράς του συστατικού A

k_x, k_y , οι σταθερές της υγρής και της αέριας φάσης αντίστοιχα

Αναδιατάσσοντας τους όρους της παραπάνω σχέσης, λαμβάνεται:

$$\frac{y_{A,G} - y_{A,i}}{x_{A,L} - x_{A,i}} = -\frac{k_x}{k_y} \quad (1-84)$$

όπου εκφράζεται η κλίση της γραμμής PM. Αν οι σταθερές μεταφοράς μάζας είναι γνωστές, τότε οι συγκεντρώσεις στη διεπιφάνεια και κατ' επέκταση ο ρυθμός μεταφοράς του συστατικού δύναται να προσδιοριστούν είτε γραφικά αναπαριστώντας τη γραμμή PM στο διάγραμμα ισοροπίας, είτε αναλυτικά επιλύοντας την εξίσωση (2-83) μαζί με τη σχέση:

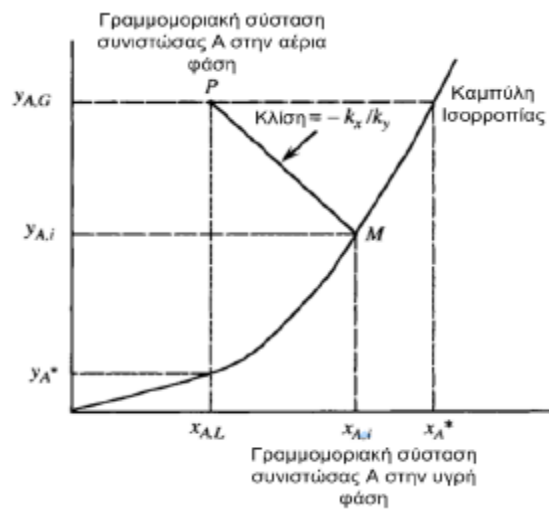
$$y_{A,i} = f(x_{A,i}) \quad (1-85)$$

που προκύπτει από την καμπύλη ισοροπίας.

Ωστόσο, στις πειραματικές προσπάθειες προσδιορισμού του ρυθμού μεταφοράς μάζας, μετρώνται συνήθως οι συγκεντρώσεις του συστατικού στο κύριο όγκο και όχι στη διεπιφάνεια. Αυτό συμβαίνει καθώς πραγματοποιούνται ιδιαίτερα μεγάλες μεταβολές συγκεντρώσεων σε πολύ μικρές αποστάσεις. Κατά συνέπεια, είναι αναγκαίο να προσδιοριστούν οι συντελεστές μεταφοράς μάζας σε ένα σημείο του κύριου όγκου κάθε φάσης. Οι συντελεστές αυτοί ονομάζονται ολικοί και ο ρυθμός μεταφοράς μάζας δίνεται από τη σχέση:

$$N_A = K_y (y_{A,G} - y_A^*) = K_x (x_A^* - x_{A,L}) \quad (1-86)$$

όπου οι συγκεντρώσεις y_A^*, x_A^* αποτελούν λογιστικές τιμές η εύρεση των οποίων παρουσιάζεται στην Εικόνα 2-6.



Εικόνα 2-6: Καμπύλη ισορροπίας και ολικοί συντελεστές [42]

Για χαμηλές συγκεντρώσεις η εξίσωση ισορροπίας είναι γραμμική όπου:

$$y_{A,i} = mx_{A,i} \quad (1-87)$$

$$y_A^* = mx_{A,L} \quad (1-88)$$

$$y_{A,G} = mx_A^* \quad (1-89)$$

όπου m , η σταθερά αναλογίας (γραμμομοριακή σύσταση συστατικού A στην αέρια φάση προς γραμμομοριακή σύσταση συστατικού A στην υγρή φάση σε κατάσταση ισορροπίας). Για χαμηλές συγκεντρώσεις και αραιά διαλύματα, ισχύει ο Νόμος του Henry:

$$m = \frac{H}{P} \quad (1-90)$$

όπου

P , η πίεση του συστήματος

H , η σταθερά Henry

Έτσι, με χρήση των παραπάνω σχέσεων και απλών γεωμετρικών συσχετίσεων (Εικόνα 2-6), προκύπτουν οι συσχετίσεις μεταξύ τοπικών και ολικών συντελεστών μεταφοράς μάζας:

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x} \quad (1-91)$$

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{mk_y} + \frac{m}{k_x} \quad (1-92)$$

2.3.5 Μεταφορά μάζας μεταξύ φάσεων με χημική αντίδραση

Κατά τη διεργασία απορρόφησης αερίου από υγρό όπου πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις οι ρυθμοί μεταφοράς μεταξύ των φάσεων αυξάνονται κατά πολύ. Έτσι, για να συμπεριληφθούν οι αντιδράσεις αυτές στις σχέσεις μεταφοράς μάζας, χρησιμοποιούνται ορισμένοι διορθωτικοί συντελεστές (E_i), οι οποίοι ονομάζονται παράγοντες ενίσχυσης. Με χρήση των παραγόντων αυτών ενίσχυσης οι τοπικοί συντελεστές μεταφοράς γράφονται:

$$k_i^L = E_i k_i^{L0} \quad (1-93)$$

Οι παράγοντες ενίσχυσης αποτελούν συνάρτηση των ιδιοτήτων μεταφοράς και των κινητικών παραμέτρων. Η πιο αργή από τις αντιδράσεις είναι εκείνη που καθορίζει τον παράγοντα ενίσχυσης, ο οποίος υπολογίζεται μόνο για την υγρή φάση όπου και λαμβάνουν χώρα οι χημικές αντιδράσεις. Για τον προσδιορισμό της αργής αντίδρασης και γενικά για τη διάκριση μιας γρήγορης από μια αργή αντίδραση χρησιμοποιείται η σχέση-κριτήριο του Hatta:

$$M_H = \frac{\sqrt{k c_B D_A^L}}{k_A^{L0}} \quad (1-94)$$

όπου

k , η ειδική ταχύτητα αντίδρασης

c_B , η συγκέντρωση του αντιδρώντος B στην υγρή φάση

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

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

Στην παρούσα εργασία για τον προσδιορισμό της ταχύτητας μιας αντίδρασης χρησιμοποιείται ο παράγοντας συνθήκης αντίδρασης (Reaction condition factor) που προκύπτει από την τιμή του παραπάνω αριθμού Hatta.

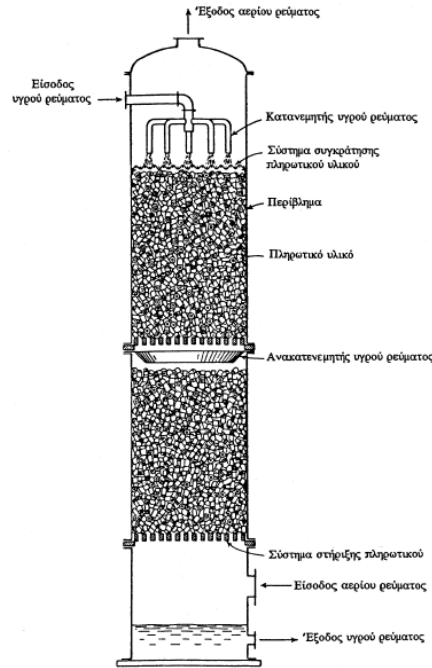
2.4 Στήλες απορρόφησης και πληρωτικό υλικό

2.4.1 Γενικά

Η χρήση εξοπλισμού στις διάφορες διεργασίες όπου συνυπάρχουν υγρό και αέριο ρεύμα, εξυπηρετούν φαινόμενα μεταφοράς μάζας και συγκεκριμένα παρέχει την απαραίτητη επιφάνεια, ώστε οι δυο φάσεις να έρθουν άμεσα σε επαφή και να λάβουν χώρα φαινόμενα διάχυσης. Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας, είναι άμεσα εξαρτημένος από την επιφάνεια στην οποία τα δυο ρεύματα έρχονται σε επαφή και από το φυσικό ρυθμό μεταφοράς του εκάστοτε ρευστού. Πληθώρα διεργασιών, όπως η απορρόφηση, η εκρόφηση, η απόσταξη κ.α., έχουν ως κοινό σημείο αναφοράς τον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται για να έρθουν σε επαφή τα δυο ρεύματα. Ο εξοπλισμός αυτός, κατηγοριοποιείται κυρίως αναλόγως με τον αν διανέμει το υγρό ή το αέριο ρεύμα. Η πλειοψηφία των συσκευών που αποτελούν τον συνήθη εξοπλισμό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε όλες τις προαναφερθείσες διεργασίες που περιλαμβάνουν υγρή και αέρια φάση. Το σύνολο αυτών το συσκευών όπου το υγρό διανέμεται σε μορφή λεπτού φιλμ ή σταγόνων συμπεριλαμβάνει πύργους υγρού τοιχώματος (Wetted wall towers), πύργους ψεκασμού (Spray towers) και πύργους με πληρωτικό υλικό (Packed towers). Η πιο διαδομένη διάταξη στις σύγχρονες εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές χημικής απορρόφησης από αέριο ρεύμα, είναι η χρήση στηλών με πληρωτικό υλικό [42]. Αυτή η τεχνολογία χρησιμοποιείται και στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

2.4.2 Πληρωτικό υλικό

Οι στήλες με πληρωτικό υλικό χρησιμοποιούνται ώστε να το αέριο και το υγρό ρεύμα να βρίσκονται συνεχώς σε επαφή, τόσο σε περιπτώσεις αντιρροής, όσο και σε περιπτώσεις ομορροής. Πρόκειται για κατακόρυφες στήλες, μέσα στις οποίες έχουν τοποθετηθεί αδρανή στερεά σωματίδια τα οποία αποτελούν το πληρωτικό υλικό. Το υγρό, διανέμεται από τον κορυφή και διέρχεται από το πληρωτικό υλικό δημιουργώντας μια επιφάνεια επαφής με το αέριο ρεύμα. Η επιφάνεια αυτή, πρέπει να είναι μεγάλη για τη διευκόλυνση των φαινομένων μεταφοράς, ενώ επίσης είναι αναγκαίο να ικανοποιούνται ορισμένα χαρακτηριστικά της ροής. Συγκεκριμένα, το κλάσμα κενού όγκου ε θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο, προκειμένου οι όγκοι υγρού και αερίου να επεξεργάζονται σε υψηλές ταχύτητες με χαμηλή πτώση πίεσης. Επιπλέον, το πληρωτικό υλικό θα πρέπει να είναι χημικά αδρανές ως προς τα ρευστά, ενώ την ίδια στιγμή θα πρέπει να είναι κατά το δυνατό εύκολο στη χρήση και την εγκατάστασή του. Η Εικόνα 2-7, παρουσιάζει μια τυπική διάταξη στήλης με πληρωτικό υλικό.



Εικόνα 2-7: Στήλη με πληρωτικό υλικό [47]

Τα πληρωτικά υλικά διακρίνονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες: τα τυχαίως τοποθετημένα μέσα στη στήλη (Random packing) και τα διατεταγμένα πληρωτικά υλικά (Structured packing).

Τα τυχαίως τοποθετημένα πληρωτικά υλικά είναι χωριστά στερεά κομμάτια, τα οποία ρίχνονται τυχαία στη στήλη κατά την εγκατάσταση. Συνήθως απαντώνται σε μικρές εφαρμογές, όπου τείνουν να εμφανίζονται φαινόμενα διάβρωσης και αφρισμού και όπου η αέρια φάση μπορεί να συμμετέχει στη μεταφορά μάζας μέχρι κάποιο συγκεκριμένο βαθμό [48]. Αντίθετα τα διατεταγμένα πληρωτικά υλικά, είναι υλικά συγκεκριμένης γεωμετρίας. Τα υλικά αυτά είναι συνήθως λεπτοί αυλακωτοί μεταλλικοί δίσκοι τα οποία τοποθετούνται με συγκεκριμένο τρόπο, ώστε το ρευστό να διέλθει από περίεργα μονοπάτια καθ' ύψος της στήλης και να δημιουργηθεί μεγάλη επιφάνεια διεπαφής μεταξύ των φάσεων [42, 49]. Τα διατεταγμένα πληρωτικά υλικά έχουν χαμηλότερη πτώση πίεσης, δύναται να επεξεργαστούν ώστε να έχουν μεγαλύτερη απόδοση, ωστόσο είναι αρκετά πιο ακριβά από τα τυχαίως τοποθετημένα [48].

Η επιλογή του υλικού του πληρωτικού υλικού, βασίζεται κυρίως στην αντοχή σε διάβρωση, καθώς και στους παράγοντες που αναφέρονται παρακάτω. Τα βασικά υλικά κατασκευής πληρωτικού υλικού είναι τα εξής:

Μεταλλικά: Τα πληρωτικά από χάλυβα αποτελούν συνήθως την πρώτη επιλογή για μη διαβρωτικές καταστάσεις. Σε σύγκριση με τα κεραμικά και τα πλαστικά, παρέχουν υψηλότερη χωρητικότητα και αποδοτικότητα, μεγαλύτερο εύρος γεωμετρίας, καλύτερη αντοχή σε θραύση και έχουν υψηλή αντοχή σε υψηλότερες πιέσεις και θερμοκρασίες. Τα πληρωτικά ανοξείδωτου χάλυβα είναι περίπου τρεις έως

πέντε φορές ακριβότερα. Γενικότερα, όλα τα είδη μεταλλικού πληρωτικού υλικού κατέχουν τα ίδια πλεονεκτήματα με τον απλό χάλυβα εκτός από το κόστος [49].

Κεραμικά: Τα κεραμικά πληρωτικά υλικά, έχουν χάσει την εμπορικότητά τους, από τη στιγμή που εισήλθαν στην αγορά τα χαμηλού κόστους πλαστικά υλικά. Σε σύγκριση με τα πλαστικά, τα κεραμικά υλικά σπάνε ευκολότερα, έχουν μικρότερη χωρητικότητα και έχουν μικρότερο εύρος ως προς τη γεωμετρική τους κατασκευή. Πλέον, βρίσκουν εφαρμογή κυρίως σε περιπτώσεις υψηλών θερμοκρασιών, όπου η υψηλή χημική αντίσταση και αδράνεια αποτελούν βασικό πλεονέκτημα. Γενικότερα, αποτελούν τη βέλτιστη επιλογή για αντοχή σε διάβρωση σε τέτοιες συνθήκες [49].

Πλαστικά: Βασικό πλεονέκτημα των πλαστικών πληρωτικών υλικών αποτελεί η ελαφριά τους κατασκευή. Συγκεκριμένα το πολυπροπυλένιο είναι φθηνότερο από άλλα πλαστικά και προτιμάται κυρίως σε εφαρμογές όπου η θερμοκρασία δεν ξεπερνά τους 120°C. Παρά το βασικό τους πλεονέκτημα, η επιλογή τους πρέπει να γίνεται έπειτα από σχολαστική μελέτη, καθώς με συγκεκριμένους οργανικούς διαλύτες, όπως και με αέρια σε υψηλότερες θερμοκρασίες, υποβαθμίζονται εύκολα. Το μειονέκτημα του υλικού αυτού είναι η χαμηλή ικανότητα διαβροχής [42, 49].

Τα κύρια είδη τυχαίως τοποθετημένων πληρωτικών υλικών είναι τα εξής:

Δακτύλιοι Raschig: Αποτελούν τον παλαιότερο, φθηνότερο και αρχικά ευρύτερα χρησιμοποιούμενο τύπο πληρωτικού υλικού. Το ύψος τους είναι συνήθως ίσο με τη διάμετρο. Οι δακτύλιοι αυτοί κόβονται από σωλήνες και στην περίπτωση των μεταλλικών δακτυλίων προέρχονται από μεταλλικές ταινίες [49].

Δακτύλιοι Lessing: Οι δακτύλιοι αυτοί ομοιάζουν με τους δακτυλίους Raschig με τη διαφορά ότι εισάγετε ένα ακόμη τμήμα στο μέσο του δακτυλίου προς αύξηση της επιφάνειας διεπαφής. Το τμήμα αυτό κάνει το πληρωτικό υλικό ανθεκτικότερο, ωστόσο χάνει σε αποδοτικότητα [49].

Σάγματα Berl: Αποτελούν το πιο τυπικό είδος σάγματος. Έχουν μικρότερου κλάσμα κενού από τους δακτυλίους Raschig και Lessing, ωστόσο το αεροδυναμικό τους σχήμα, οδηγεί σε χαμηλότερη πτώση πίεσης και υψηλότερη χωρητικότητα από τα προαναφερθέντα [49].

Pall rings: Η εταιρεία BASF, κατασκεύασε τους δακτυλίους Pall, έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία των δακτυλίων Raschig. Η επεξεργασία αυτή, οδήγησε στη μείωση της τριβής και στην καλύτερη διανομή του υγρού καθ' ύψος του πληρωτικού υλικού. Επίσης, οι δακτύλιοι αυτοί έχουν υψηλότερη χωρητικότητα και αποδοτικότητα και χαμηλότερη πτώση πίεσης, από όλους τους τύπους που αναφέρονται ως τώρα. Οι εμπορικότεροι δακτύλιοι Pall, είναι κυρίως μεταλλικοί και πλαστικοί και διανέμονται από την εταιρεία Norton, ενώ εμφανίζονται σπανιότερα σε κεραμική μορφή από την εταιρεία Jaeger [49].

Intalox Metal Tower Packing (IMTP): Το πληρωτικό αυτό, συνδυάζει το υψηλό κλάσμα κενού με την ιδιαίτερα καλή διανομή του υγρού και την αεροδυναμική γεωμετρία. Σε σύγκριση με τους δακτυλίους

Pall παρέχει καλύτερο σχήμα και καλύτερη κατανομή υγρού, καθώς επίσης και μηχανική αντοχή. Υπάρχει μόνο σε μορφή μεταλλικού υλικού και εμπορεύεται από την εταιρεία Norton και αποτελεί μια από τις καλύτερες εναλλακτικές [49].

Η Εικόνα 2-8, παρουσιάζει συνοπτικά τα βασικότερα πληρωτικά υλικά.



Εικόνα 2-8: Βασικά είδη πληρωτικού υλικού [50]

2.4.3 Κατακράτηση υγρού (Liquid Holdup)

Για τα περισσότερα τυχαίως τοποθετημένα πληρωτικά υλικά η πτώση πίεσης επηρεάζεται σημαντικά από την παροχή του υγρού και του αερίου ρεύματος. Σε συγκεκριμένη ταχύτητα αερίου, η πτώση πίεσής του αυξάνεται με την αύξηση της παροχής υγρού ρεύματος, κυρίως λόγω των μειωμένων κενών για το αέριο ρεύμα, λόγω της ύπαρξης του υγρού. Κάτω από μια συγκεκριμένη οριακή ταχύτητα του αερίου ρεύματος η κατακράτηση υγρού (ποσότητα υγρού που βρίσκονται στο πληρωμένο τμήμα) παραμένει σταθερή με μεταβαλλόμενη ταχύτητα αερίου, ωστόσο αυξάνεται με αύξηση του υγρού ρεύματος. Για συγκεκριμένη ταχύτητα υγρού, το ανώτατο όριο της ταχύτητας αερίου για σταθερή κατακράτηση υγρού, ορίζεται όσο σημείο φόρτισης (το σημείο απ' όπου αρχίζει να αυξάνεται η κατακράτηση υγρού). Κάτω από το σημείο αυτό, το αέριο αποτελεί συνεχές ρεύμα. Πάνω από το σημείο αυτό, το υγρό αρχίζει και συσσωρεύεται στο πληρωμένο τμήμα αντικαθιστώντας το αέριο και οδηγώντας σε μεγάλη αύξηση της πτώσης πίεσης. Για μια αυξημένη ταχύτητα αερίου η

υγρή επιφάνεια καλύπτει πλέον όλο το ύψος της στήλης και κατά συνέπεια η στήλη υπόκειται σε πλημμύριση. Στο σημείο πλημμύρισης η πτώση πίεσης αυξάνεται ραγδαίως με την αύξηση ταχύτητας του αερίου.

Το διάστημα ανάμεσα στο σημείο φόρτισης και το σημείο πλημμύρισης, ονομάζεται διάστημα φόρτισης, όπου η κατακράτηση υγρού αυξάνεται, η μεταφορά μάζας μειώνεται και η γενικότερη λειτουργία της στήλης καθίσταται αδύνατη. Παρά το γεγονός ότι οι περισσότερες στήλες μπορούν να λειτουργήσουν στο σημείο φόρτισης, σχεδιάζονται ώστε να λειτουργούν κάτω από το σημείο αυτό, σε ένα διάστημα που ονομάζεται προ-φόρτισης [42].

Η ειδική κατακράτηση υγρού (όγκος υγρού / όγκο πληρωμένου τμήματος) στην περιοχή προ-φόρτισης, προσδιορίστηκε από τους Billet και Schultes (1995) [51] και δίνεται από τη σχέση:

$$h_L = \left[12 \frac{Fr_L}{Re_L} \right]^{1/3} \left[\frac{a_h}{a} \right]^{2/3} \quad (1-95)$$

όπου

h_L , η ειδική κατακράτηση υγρού m^3 υγρού/ m^3 πληρωμένου τμήματος

Re_L , ο αριθμός Reynolds για την υγρή φάση

v_L , επιφανειακή ταχύτητα υγρού

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

Fr_L , ο αριθμός Froude για την υγρή φάση

g , επιτάχυνση βαρύτητας

a_h , υδραυλική ειδική επιφάνεια πληρωτικού υλικού

2.4.4 Πτώση πίεσης

Η πτώση πίεσης του αερίου ρεύματος προκαλείται από τις απώλειες τριβής του ρευστού, όταν αυτό διέρχεται από μια σειρά ανοιγμάτων και κατά συνέπεια είναι ανάλογο του τετραγώνου της παροχής αερίου ρεύματος. Στα τυχαίως τοποθετημένα πληρωτικά υλικά, τα κενά είναι σε τυχαίο ύψος και τυχαίου μεγέθους και η απώλεια πίεσης είναι αποτέλεσμα της αλλαγής κατεύθυνσης και συστολής-διαστολής του υγρού. Αντίθετα, στα διατεταγμένα πληρωτικά υλικά, τα κενά είναι συγκεκριμένα και οι απώλειες πίεσης βασίζονται αποκλειστικά στην αλλαγή κατεύθυνσης.

Οι περισσότερες στήλες σχεδιάζονται με τρόπο ώστε να αποφεύγεται η πλημμύριση και η στήλη να λειτουργεί στην περιοχή προ-φόρτισης, όπου η πτώση πίεσης δε θα ξεπερνά τα $1.2 kPa/m$ πληρωμένου τμήματος. Στην παρούσα διπλωματική εργασία δεν λαμβάνεται υπόψη πτώση πίεσης καθ' ύψος της στήλης, καθώς η πτώση αυτή είναι ιδιαίτερα μικρή.

Δεδομένα πλημμύρισης για στήλες με πληρωτικό υλικό αναπτύχθηκαν πετυχημένα για πρώτη φορά από τον Sherwood (1938) [52] και βασίστηκαν στην παράμετρο ροής $X = (L'/V')(\rho_G / \rho_L)^{0.5}$. Η επιφανειακή ταχύτητα πλημμύρισης ορίζεται ως

$$v_{GF}^2 a / g \varepsilon^2 = v_{GF}^2 F_P / g \quad (1-96)$$

Ο λόγος αναλογίας a / ε^2 αποτελεί συνάρτηση μόνο του πληρωτικού υλικού και είναι γνωστός ως παράγοντας πλήρωσης F_P . Η σχέση η οποία εκφράζει την πτώση πίεσης σε συνάρτηση με τον παράγοντα ροής, ονομάζεται "Γενική συσχέτιση πτώσης πίεσης" και αλγεβρική της σχέση ορίζεται ως:

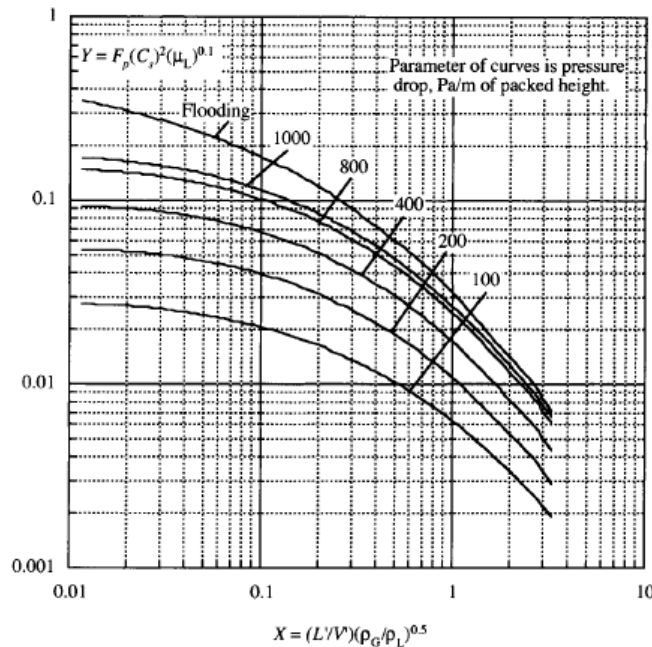
$$\ln Y_{flood} = -[3.5021 + 1.028 \ln X + 0.11093 (\ln X)^2] \quad (1-97)$$

όπου

$$Y = F_P C_{S,flood}^2 \mu_L^{0.1} \quad (1-98)$$

$$C_{S,flood} = v_{GF} \left[\frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G} \right]^{1/2} \quad (1-99)$$

Το διάγραμμα της γενικής συσχέτισης της πτώσης πίεσης δίνεται στο Διάγραμμα 2-1:



Διάγραμμα 2-1: Γενική συσχέτιση πτώσης πίεσης [42]

2.5 Ανασκόπηση μοντέλων

Σχετικά με τη χημική απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα από υδατικά διαλύματα ανθρακικού καλίου, έχουν αναπτυχθεί πολλά μοντέλα, τόσο ως προς τη θερμοδυναμική, όσο και ως προς τη συνολική διεργασία. Μερικά από αυτά παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2-1: Μοντέλα χημικής απορρόφησης CO₂

Πηγή	Περιγραφή
Cullinane (2005) [3]	Μοντέλο ισορροπίας για θερμοδυναμική ανάλυση του συστήματος H ₂ O-PZ-K ₂ CO ₃ σε FORTRAN με χρήση του μοντέλου Electrolyte NRTL. Το μοντέλο προέβλεπε την ισορροπία φάσεων (VLE) του συστήματος H ₂ O-PZ-K ₂ CO ₃ -CO ₂ .
Hilliard (2008) [53]	Θερμοδυναμικό μοντέλο σε Aspen Plus με χρήση του Electrolyte NRTL για την αναπαράσταση απορρόφησης CO ₂ από μίγμα H ₂ O-PZ-K ₂ CO ₃ από καυσαέρια θερμικών σταθμών.
Lee et al. (2001) [54]	Μαθηματικό μοντέλο για μεμβράνη επαφής με διάλυμα H ₂ O-K ₂ CO ₃ για τη βέλτιστη παροχή υγρού και την επίδραση παραμέτρων.
Oexmann et al. (2008) [55]	Μοντέλο ισορροπίας για πιλοτική εγκατάσταση εκρόφησης διαλύματος H ₂ O-PZ- K ₂ CO ₃ με Electrolyte NRTL σε Aspen Plus.
Oyenekan and Rochelle (2009) [56]	Μοντέλο ρυθμού για πιλοτική εγκατάσταση εκρόφησης διαλύματος H ₂ O-PZ- K ₂ CO ₃ με Electrolyte NRTL σε Aspen Custom Modeler.
Mumford et. al (2011) [57]	Μοντέλο ρυθμού για βιομηχανική στήλη απορρόφησης με πληρωτικό υλικό με διάλυμα H ₂ O-K ₂ CO ₃ με Electrolyte NRTL σε Aspen Plus.
Smith et al. (2012) [58]	Μοντέλο ρυθμού για στήλη πιλοτικής εγκατάστασης με διάλυμα H ₂ O-K ₂ CO ₃ -BA με Electrolyte NRTL σε Aspen Plus.
Borhani et al. (2015b) [59]	Μοντέλο ρυθμού σε βιομηχανική στήλη με δίσκους για διάλυμα H ₂ O-K ₂ CO ₃ -MEA με Electrolyte NRTL σε Aspen Plus.

3 Μοντελοποίηση ισορροπίας φάσεων και χημικής απορρόφησης

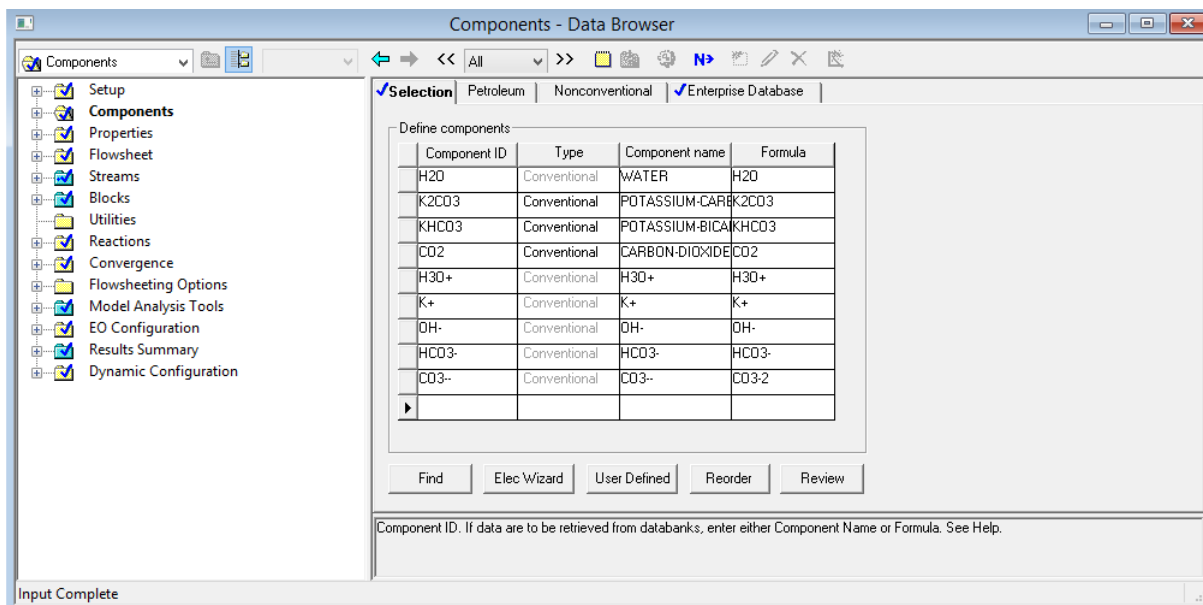
Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η προσομοίωση της διεργασίας της χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου πραγματοποιείται με τη χρήση του λογισμικού Aspen Plus V7.2 ®. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο μοντελοποιείται η ισορροπία μεταξύ των φάσεων και η χημική ισορροπία του συστήματος, οι κινητικές των αντιδράσεων και η διεργασία της χημικής απορρόφησης, στο περιβάλλον του λογισμικού αυτού.

3.1 Ισορροπία φάσεων και χημική ισορροπία

Ο ακριβής προσδιορισμός της σύστασης των δυο φάσεων που έρχονται σε επαφή, είναι καθοριστικός για την ορθή περιγραφή της διεργασίας της χημικής απορρόφησης. Αυτό οφείλεται στο ότι κατά τη μοντελοποίηση της διεργασίας είτε με μοντέλο ισορροπίας (Equilibrium model), είτε με μοντέλο ρυθμού (Rate-Based model) πραγματοποιείται υπόθεση ισορροπίας. Συγκεκριμένα, κατά τη μοντελοποίηση σε συνθήκες ισορροπίας, γίνεται η υπόθεση ισορροπίας μεταξύ των φάσεων σε κάθε βαθμίδα, ενώ με τη χρήση ενός μοντέλου ρυθμού γίνεται η υπόθεση ισορροπίας στην επιφάνεια διεπαφής των δυο φάσεων. Κατά συνέπεια, τα αποτελέσματα για την ισορροπία των φάσεων που προκύπτουν από υπολογισμούς στο λογισμικό Aspen Plus ®, πρέπει να επαληθευθούν από διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα.

3.1.1 Συστατικά του συστήματος

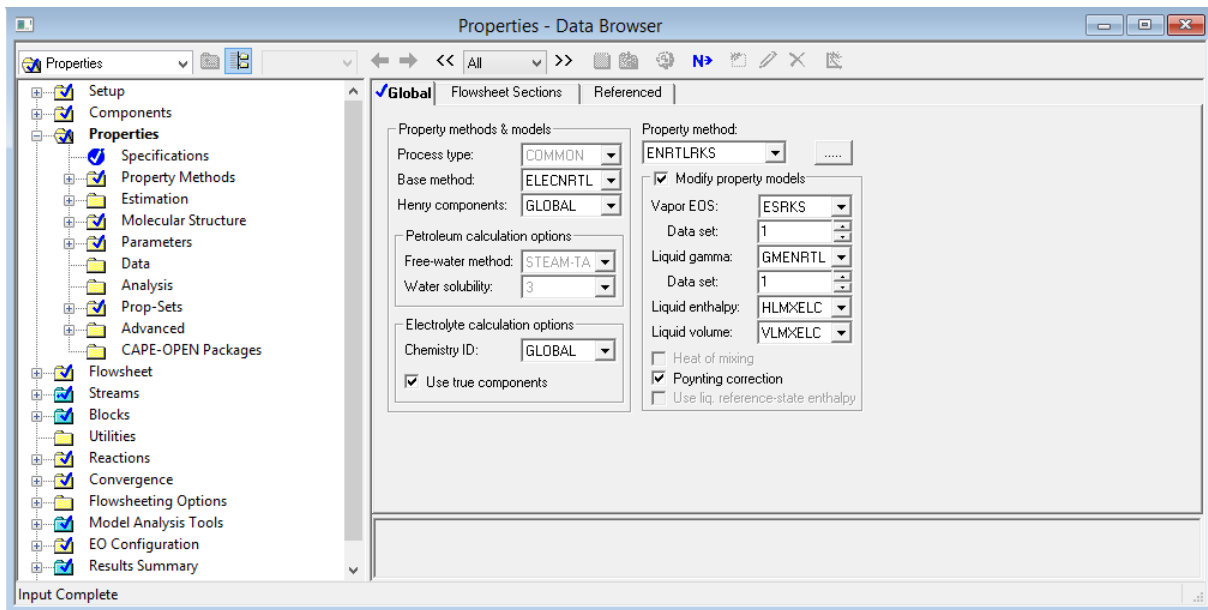
Στη χημική απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα από ανθρακικό κάλιο τα συστατικά του συστήματος είναι το νερό (H_2O), το ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3), το διττανθρακικό κάλιο ($KHCO_3$) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Ωστόσο, κατά τη διάρκεια των χημικών αντιδράσεων σχηματίζονται ιόντα και τα παραπάνω συστατικά θα πρέπει να εκφραστούν στη μορφή αυτή. Έτσι, αρχικά επιλέγονται οι βασικές ενώσεις, μέσω της φόρμας **Components-Specifications** και στη συνέχεια με τη βοήθεια της εντολής **Elec Wizard** που αποτελεί επιλογή κατά τη διάρκεια επιλογής των συστατικών του συστήματος εισάγονται τα ιόντα αυτού [60]. Η κατάσταση αναφοράς για τον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας για τα ιόντα, ορίζεται στη φόρμα **Setup-Simulation Options-Reactions** και στην παρούσα εργασία ορίζεται ως **Unsymmetric**. Στη συνέχεια επιλέγονται τα συστατικά που συμμετέχουν στο ηλεκτρολυτικό σύστημα και προκύπτουν οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτό. Τέλος, επιλέγεται η καταστατική εξίσωση με βάση την οποία προσδιορίζονται οι ιδιότητες του συστήματος και τελικά προκύπτουν τα συστατικά του συστήματος τόσο σε μορφή μορίων, όσο και σε μορφή ιόντων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3-1.



Εικόνα 3-1: Συστατικά του συστήματος

3.1.2 Ιδιότητες του συστήματος

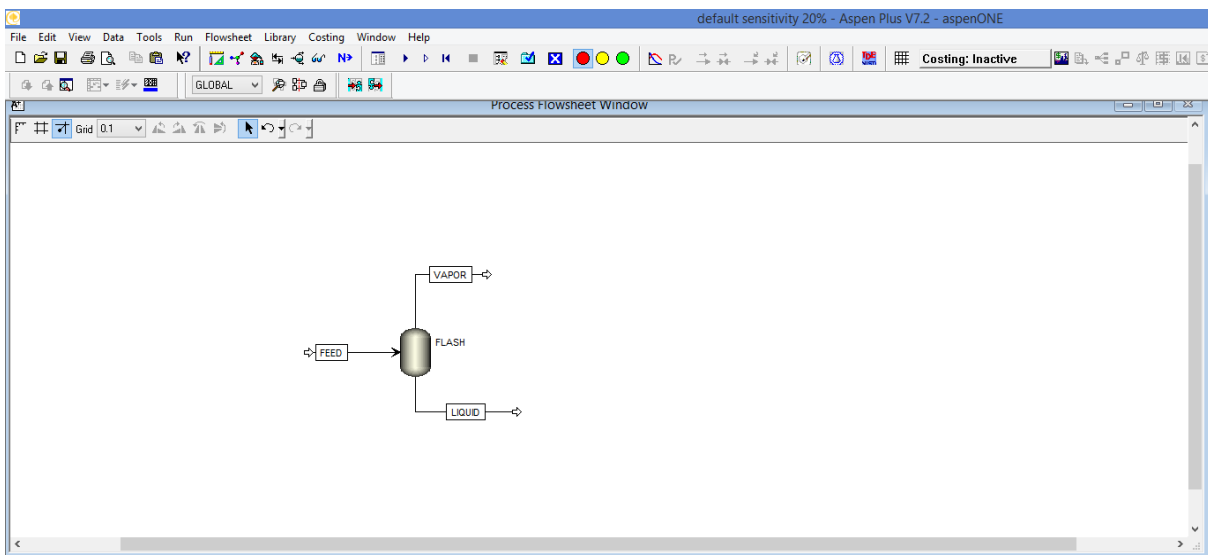
Στη συνέχεια επιλέγεται η κατάλληλη μέθοδος επίλυσης (Property method) και οι ιδιότητες του συστήματος, μέσω της φόρμας **Properties-Specifications**. Το παρόν σύστημα είναι ηλεκτρολυτικό και όπως αναφέρεται η μέθοδος επίλυσης που χρησιμοποιείται είναι η ELECNRTL, η οποία διαθέτει ευελιξία υπολογισμού συντελεστών ενεργότητας (Activity Coefficients) για διαλύματα υψηλής αλλά και χαμηλής συγκέντρωσης [61]. Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιεί δυαδικές παραμέτρους (Binary interaction parameters) και παραμέτρους ζευγών (Electrolyte pair parameters) για τη μοντελοποίηση ηλεκτρολυτικών συστημάτων και μιγμάτων ηλεκτρολυτικών διαλυτών. Επιπλέον, η μέθοδος ELECNRTL χρησιμοποιεί ως μοντέλο τοπικής σύστασης για την υγρή φάση το ELECNRTL, ενώ ως καταστατική εξίσωση που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της αέριας φάσης, επιλέγεται η εξίσωση Redlich-Kwong-Soave (RKS). Η επιλογή αυτής της καταστατικής εξίσωσης αντί της προεπιλεγμένης Redlich-Kwong, βασίζεται στο ότι η χρήση της εξίσωσης Redlich-Kwong είναι αποδεκτή για συστήματα πιέσεων περίπου στα 10 bar όπως αναφέρεται και στην ενότητα 2.1.2, ενώ στο προς μελέτη σύστημα θα εφαρμοστούν και μεγαλύτερες πιέσεις (έως και 20 bar). Οι επιλογές αυτές αποτέλεσαν αναφορά και σε προγενέστερες μελέτες σχετικά με την μοντελοποίηση της χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα με υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου. Οι παραπάνω επιλογές παρουσιάζονται στην Εικόνα 3-2.



Εικόνα 3-2: Ιδιότητες συστήματος

3.1.3 Διάγραμμα ροής

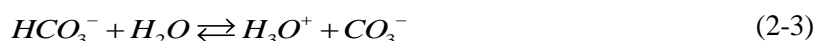
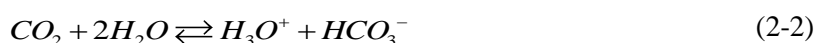
Για την προσομοίωση της διεργασίας του διαχωρισμού των δυο φάσεων, χρησιμοποιείται δοχείο-διαχωριστής (Flash), όπου το ρεύμα εισόδου αποτελείται από ένα μίγμα νερού, ανθρακικού καλίου και διοξειδίου του άνθρακα και τα ρεύματα εξόδου διαχωρίζονται σε υγρό και αέριο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3-3.



Εικόνα 3-3: Διάγραμμα ροής ισορροπίας φάσεων

3.1.4 Αντιδράσεις συστήματος

Το θερμοδυναμικό σύστημα $H_2O-K_2CO_3-CO_2$ αποτελεί ένα τριαδικό μίγμα, αλλά και ένα αντιδρών ηλεκτρολυτικό σύστημα. Κατά συνέπεια είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν οι αντιδράσεις ισορροπίας που πραγματοποιούνται, καθώς επίσης και οι σταθερές που τις χαρακτηρίζουν. Ο ορισμός και η επεξεργασία των αντιδράσεων ισορροπίας του συστήματος, πραγματοποιείται από την καρτέλα **Reactions-Chemistry**, όπου υπάρχουν οι αντιδράσεις του συστήματος που προέκυψαν με βάση τα αρχικά δεδομένα και όπου μπορούν να προστεθούν ή να παραλειφθούν επιπλέον ή ήδη υπάρχουσες αντιδράσεις αντίστοιχα. Οι αντιδράσεις ισορροπίας που λαμβάνουν χώρα κατά την απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα από υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου είναι οι παρακάτω:



Κάθε μια από τις παραπάνω αντιδράσεις χαρακτηρίζεται από μια σταθερά ισορροπίας, η οποία συσχετίζει τις συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων, όπως αναφέρεται και στην ενότητα 2.1.2. Στο λογισμικό Aspen Plus[®] οι σταθερές ισορροπίας υπολογίζονται από την παρακάτω πολυωνυμική σχέση:

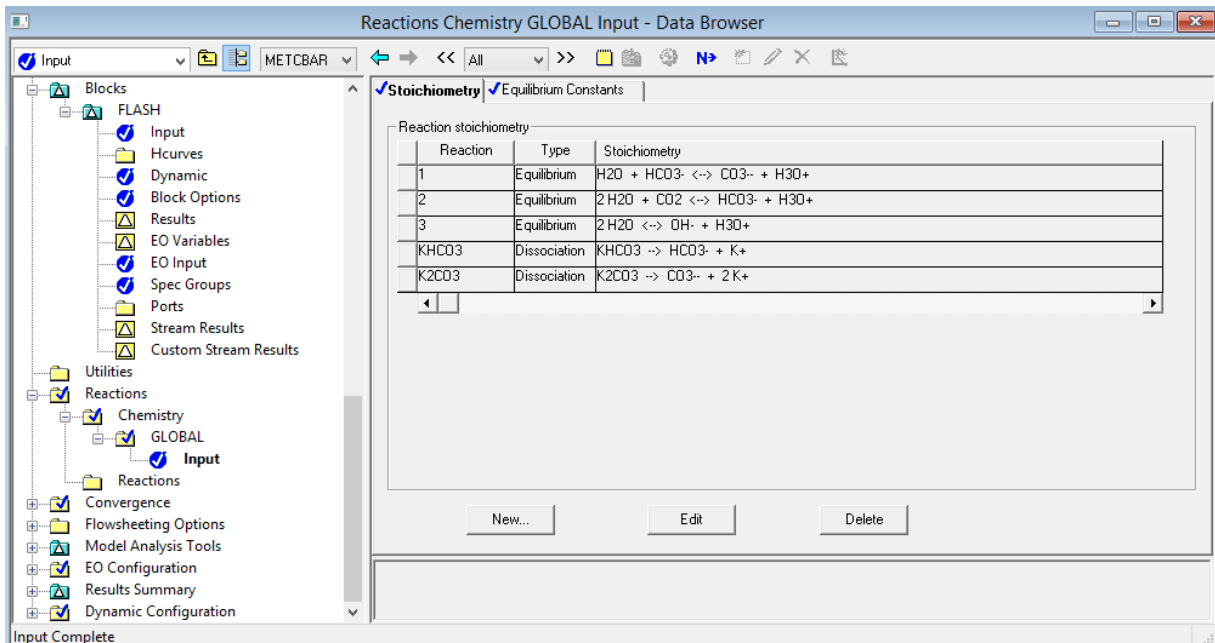
$$\ln(K_{eq}) = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT \quad (2-4)$$

όπου T η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin και K_{eq} η σταθερά ισορροπίας σε μονάδες μοριακού κλάσματος. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-1.

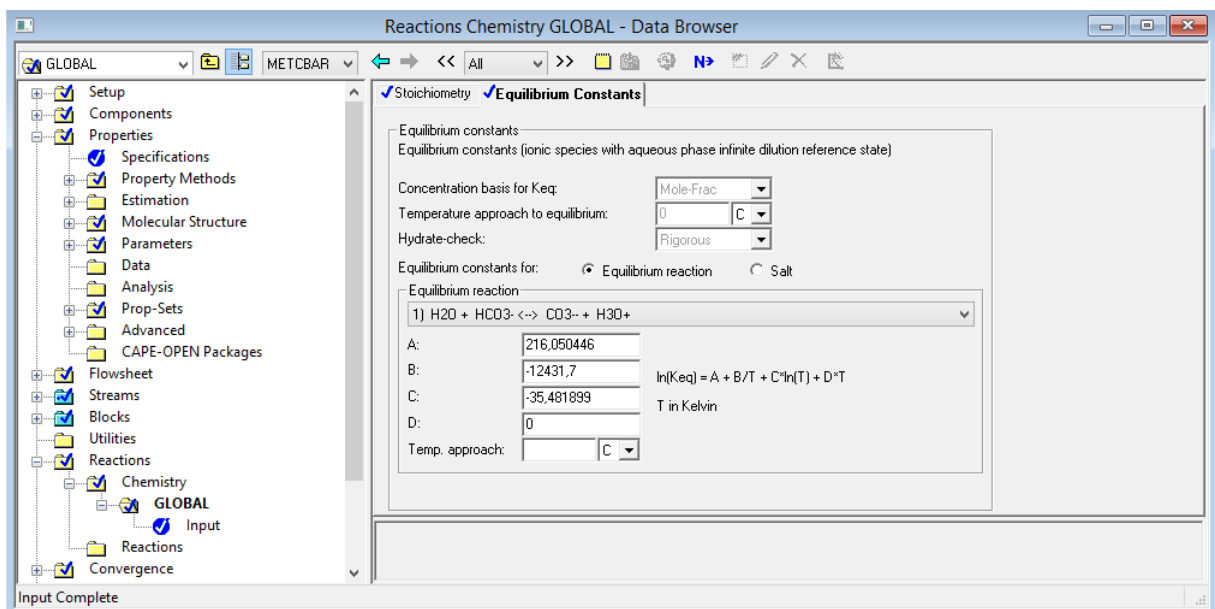
Πίνακας 3-1: Παράμετροι των σταθερών ισορροπίας αντιδράσεων

Αριθμός αντίδρασης	A	B	C	D
(3-1)	132.9	-13446	-22.48	0
(3-2)	231.4	-12092	-36.78	0
(3-3)	216	-12432	-35.48	0

Στην Εικόνα 3-4 απεικονίζονται οι αντιδράσεις ισορροπίας στο περιβάλλον του Aspen Plus®, ενώ στην Εικόνα 3-5 παρουσιάζεται η φόρμα όπου εισάγονται οι παράμετροι των σταθερών ισορροπίας για κάθε αντίδραση.



Εικόνα 3-4: Αντιδράσεις ισορροπίας στο Aspen Plus



Εικόνα 3-5: Εισαγωγή παραμέτρων για τον προσδιορισμό των σταθερών ισορροπίας

3.1.5 Σταθερά Henry

Τα συστατικά για τα οποία πρέπει να εφαρμοσθεί ο νόμος του Henry είναι τα μη συμπυκνώσιμα συστατικά του συστήματος, τα οποία επιλέγονται από τη φόρμα **Components-Henry Components** και στο συγκεκριμένο σύστημα είναι μόνο το CO₂. Για τη δημιουργία ενός ορθού θερμοδυναμικού μοντέλου, είναι απαραίτητη η χρήση μιας καλής τιμής για τη σταθερά Henry, η οποία προσδιορίζεται από την παρακάτω σχέση

$$\ln H_{CO_2/H_2O} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} + C_{ij} \ln T + D_{ij}T + \frac{E_{ij}}{T^2} \quad (2-5)$$

όπου

H_{CO_2/H_2O} σε bar

T σε °C

Στην παρούσα εργασία οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της σταθεράς Henry ήταν οι προεπιλεγμένες παράμετροι της βιβλιοθήκης του Aspen Plus. Οι παράμετροι για τον υπολογισμό της σταθεράς Henry παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-2.

Πίνακας 3-2: Παράμετροι για τον υπολογισμό της σταθεράς Henry

A	B	C	D	E
159.1997	-8477.711	-21.95743	0.0057807	0

3.1.6 Παράμετροι αλληλεπίδρασης του μοντέλου Electrolyte NRTL

Για την εξαγωγή ορθών αποτελεσμάτων για την ισορροπία φάσεων, είναι απαραίτητη η χρήση κατάλληλων παραμέτρων αλληλεπίδρασης του μοντέλου ELECNRTL. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιούνται αρχικά οι προεπιλεγμένες τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης της βιβλιοθήκης του Aspen Plus, ενώ στη συνέχεια λαμβάνονται οι τιμές των παραμέτρων που προέκυψαν έπειτα από διαδικασία παλινδρόμησης του Hilliard (2008) [53] με χρήση της επιλογής **Data Regression**. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν και στις δυο περιπτώσεις συγκρίνονται μεταξύ τους, αλλά και με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα.

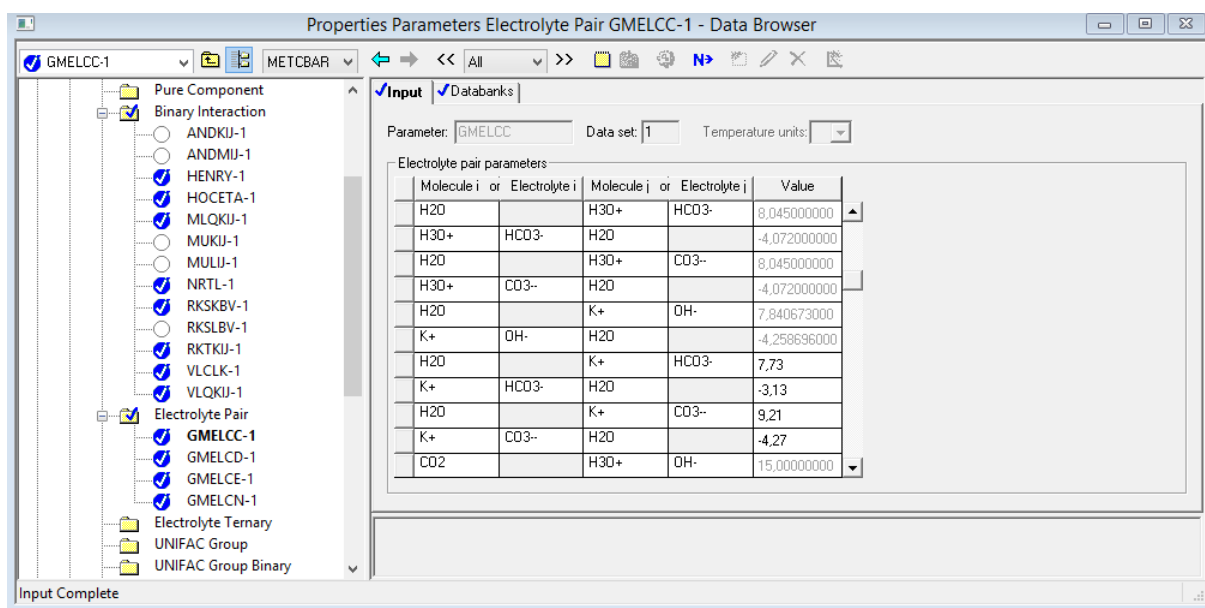
Η διαδικασία παλινδρόμησης του Hilliard (2002, 2005) βασίστηκε στα πειραματικά δεδομένα των Tosh et al. (1959) [62], τα οποία αποτελούν βάση για τις μελέτες που αφορούν την απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα από υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου. Οι πηγές από τις οποίες αντλήθηκαν οι τιμές μεγεθών αλληλεπίδρασης για τη διαδικασία παλινδρόμησης είναι από τους Aseyev (1999) [63], Aseyev και Zystev (1996) [64] και Punchkov and Kurochkina (1970) [65]. Οι

παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-ζεύγους ιόντων (Electrolyte Pair) οι οποίες τροποποιήθηκαν τελικά μετά την παλινδρόμηση, παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-3, ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι παραμένουν ως έχουν από τη βιβλιοθήκη του Aspen.

Πίνακας 3-3: Τροποποιημένες παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-ζεύγους ιόντων

	<i>GMELCC-1</i>	<i>GMELCD-1</i>	<i>GMELCE-1</i>
$H_2O-(K^+HCO_3^-)$	7.73	-	-
$(K^+HCO_3^-)-H_2O$	-3.13	-129	-2.79
$H_2O-(K^+CO_3^-)$	9.21	-	6.44
$(K^+CO_3^-)-H_2O$	-4.27	-96.3	-0.14

Στην Εικόνα 3-6 παρουσιάζεται η φόρμα στην οποία τροποποιούνται οι τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης της βιβλιοθήκης του Aspen Plus.



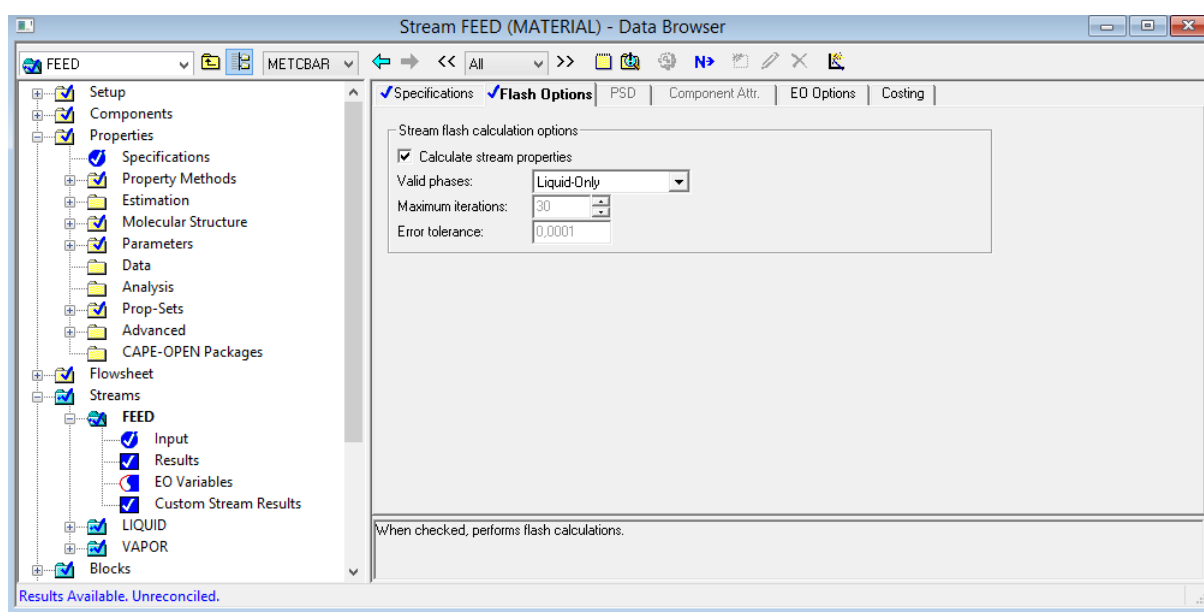
Εικόνα 3-6: Τροποποίηση παραμέτρων αλληλεπίδρασης από τη βιβλιοθήκη του Aspen Plus

Στην παρούσα εργασία, ο παράγοντας μη τυχαίας κατανομής (non-randomness factor) για όλες τις συσχετίσεις ορίζεται $\alpha = 0.2$ [32, 53].

Οι δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-μορίου (Binary Interaction) και στις δυο περιπτώσεις είναι οι τιμές που εμπεριέχονται στη βιβλιοθήκη του Aspen Plus.

3.1.7 Υπολογισμός ισορροπίας φάσεων

Τα πειραματικά δεδομένα αναφέρονται σε διάλυμα που βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του και κατά συνέπεια έπρεπε να μοντελοποιηθεί με αντίστοιχο τρόπο η διεργασία στο περιβάλλον του λογισμικού. Ωστόσο το Aspen Plus πραγματοποιεί από προεπιλογή υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων στο ρεύμα εισόδου, με αποτέλεσμα να λαμβάνονται λάθος αποτελέσματα στα ρεύματα εξόδου του δοχείου-Flash. Έτσι, προκειμένου να μην εκτελεστούν υπολογισμοί ισορροπίας φάσεων και αλλάξει η σύσταση του ρεύματος εισόδου, επιλέγεται το ρεύμα εισόδου να βρίσκεται μόνο σε υγρή φάση. Αυτό επιτυγχάνεται από τη φόρμα **Streams-Input-Flash Options**, επιλέγοντας ως υπάρχουσα φάση στο ρεύμα μόνο την υγρή, **Liquid-Only**, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 3-7.



Εικόνα 3-7: Ρύθμιση υπολογισμού ισορροπίας φάσεων για το ρεύμα εισόδου

Για τον υπολογισμό ισορροπίας φάσεων ορίζεται στο δοχείο διαχωρισμού σταθερή θερμοκρασία και κλάσμα ατμών φάσης (Vapor Fraction) ίσο με το μηδέν ώστε το υγρό που βγαίνει από το δοχείο να είναι σε σημείο φυσαλίδας. Με τον τρόπο αυτό, τόσο το υγρό εισόδου, όσο και το υγρό εξόδου έχουν ίδια σύσταση, ίση με την αντίστοιχη πειραματική. Στη συνέχεια λαμβάνονται τα αποτελέσματα της πίεσης του δοχείου και της σύστασης της ατμών φάσης, ώστε να προσδιοριστεί τελικά η μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα.

Με τη βοήθεια της επιλογής των αναλύσεων ευαισθησίας (**Sensitivity Analysis**) του Aspen Plus, είναι εφικτό να ληφθούν αποτελέσματα για διάφορες περιπτώσεις με μια εκτέλεση. Συγκεκριμένα, για κάθε προς μελέτη θερμοκρασία υπολογίζεται η μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα για διαφορετικούς λόγους ανθράκωσης. Τέλος, τα εξαγόμενα αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων συγκρίνονται με τα πειραματικά των Tosh et al. (1959) [62].

3.2 Κινητικές αντιδράσεων

Το προς μελέτη τριαδικό μίγμα ($H_2O-K_2CO_3-CO_2$), αποτελεί ένα αντιδρών σύστημα, στην υγρή φάση του οποίου πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις. Ορισμένες από τις αντιδράσεις αυτές λόγω των συνθηκών στις οποίες πραγματοποιείται η χημική απορρόφηση, δεν είναι αρκετά γρήγορες και κατά συνέπεια καθορίζουν τη διαδικασία δέσμευσης του CO_2 . Έτσι, είναι απαραίτητο οι αντιδράσεις αυτές να μοντελοποιηθούν με τη μορφή πεπερασμένων ρυθμών. Για το λόγο αυτό υπάρχει ένα ακόμη μοντέλο περιγραφής αντιδράσεων, στο οποίο ορίζονται οι αντιδράσεις που πρέπει να μοντελοποιηθούν με πεπερασμένο ρυθμό. Συγκεκριμένα, μέσω της φόρμας **Blocks-Absorber-Reactions-Specifications** δημιουργείται ένα νέο **Reaction ID**, η οποία ανήκει στην κατηγορία **Reactive Distillation**. Αφού δημιουργηθεί το νέο **Reaction ID** ορίζονται τόσο οι αντιδράσεις με πεπερασμένο ρυθμό (Kinetic), όσο και οι αντιδράσεις ισορροπίας (Equilibrium). Οι αντιδράσεις οι οποίες χαρακτηρίζονται από ρυθμό στο παρόν σύστημα είναι οι παρακάτω:



Κάθε αντίδραση κινητικής χαρακτηρίζεται από τους στοιχειομετρικούς συντελεστές και εκθέτες των ενώσεων στην έκφραση ρυθμού. Από τη φόρμα **Reactions-Reactions-R-1-Kinetic** ορίζονται οι τιμές του προεκθετικού παράγοντα k , της ενέργειας ενεργοποίησης E και του θερμοκρασιακού εκθέτη n . Όπως αναφέρεται παραπάνω, το Aspen Plus υπολογίζει τους ρυθμούς των αντιδράσεων σύμφωνα με τον εκθετικό νόμο (Power Law Kinetic Expression) όπως αναφέρεται και στην ενότητα 2.2.3, ο οποίος αν οριστεί χωρίς τη θερμοκρασία αναφοράς T_o και $n = 0$ εκφράζεται τελικά ως:

$$r = k \exp\left[\left(-\frac{E}{RT}\right)\right] \prod (\theta_i)^{a_i} \quad (2-8)$$

r , ρυθμός αντίδρασης

$$k, \text{ προεκθετικός παράγοντας } \left[\frac{\frac{kgmole}{sec m^3}}{\left(\frac{kgmole}{m^3}\right)^{\sum a_i}} \right]$$

T , θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin

a , εκθέτης του συστατικού στην έκφραση του ρυθμού αντίδρασης

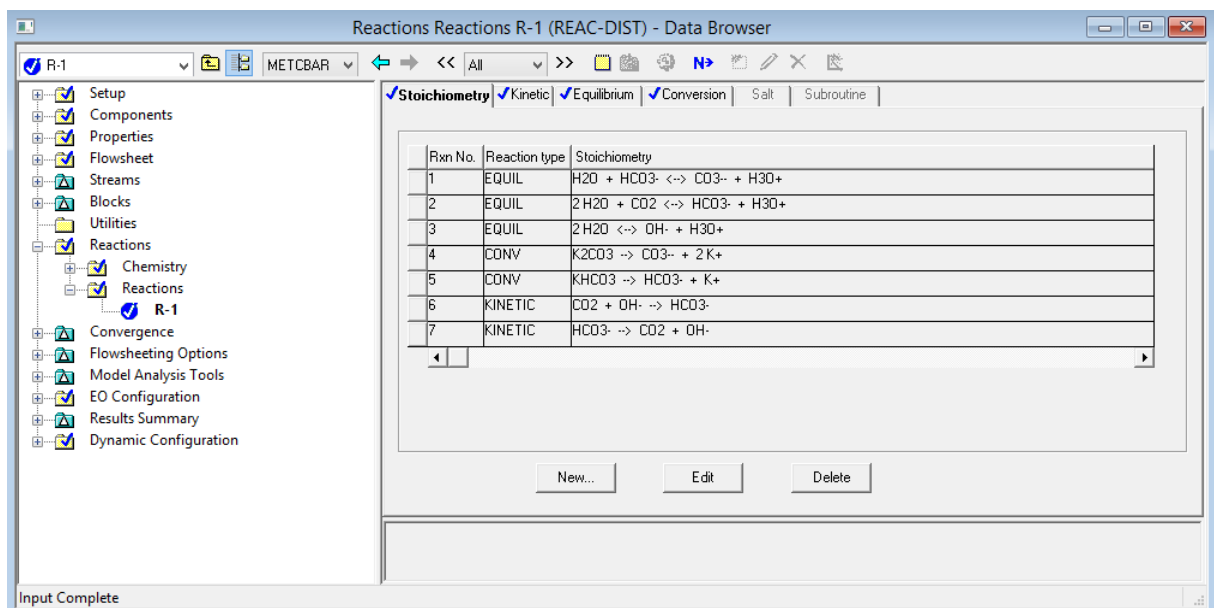
θ_i , η συγκέντρωση του συστατικού (kgmole/m^3)

Οι κινητικές παράμετροι λαμβάνονται από τους Pinsent et.al (1956) [66] και δίνονται στον Πίνακα 3-4.

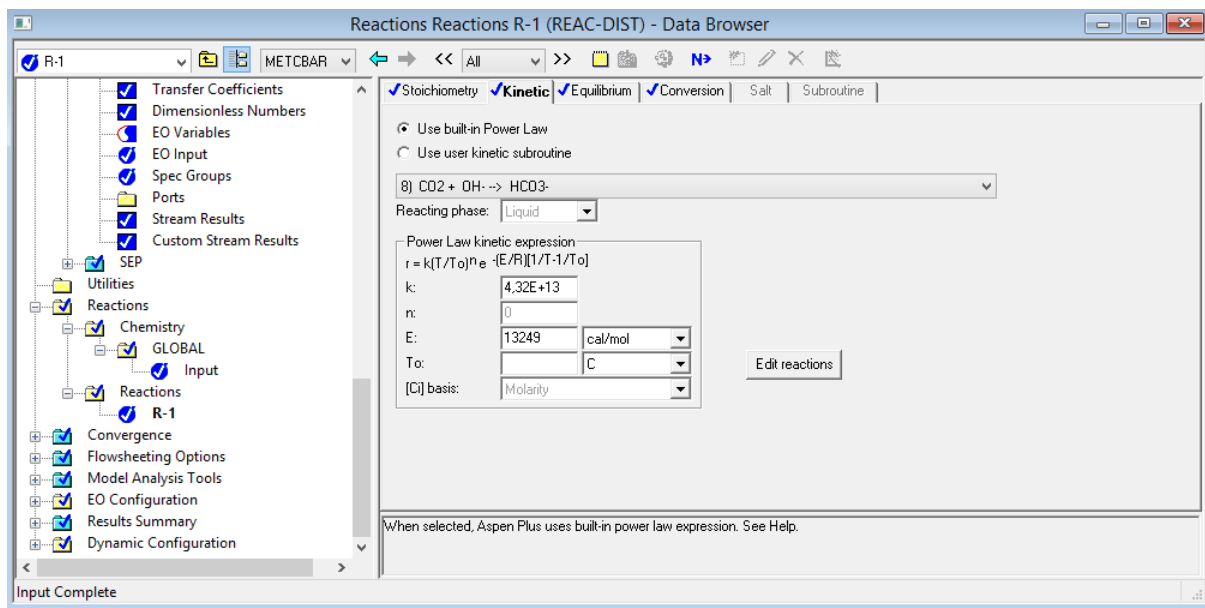
Πίνακας 3-4: Παράμετροι κινητικών αντιδράσεων

Αντίδραση	k	E (cal/mol)
(3-6)	4.32E+13	13249
(3-7)	2.38E+17	29451

Στην Εικόνα 3-8, παρουσιάζεται η φόρμα στην οποία εισάγονται οι αντιδράσεις με πεπερασμένο ρυθμό και οι αντιδράσεις ισορροπίας, ενώ στην Εικόνα 3-9 απεικονίζεται η καρτέλα επεξεργασίας των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων.



Εικόνα 3-8: Εισαγωγή των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη διεργασία



Εικόνα 3-9: Εισαγωγή παραμέτρων κινητικών αντιδράσεων

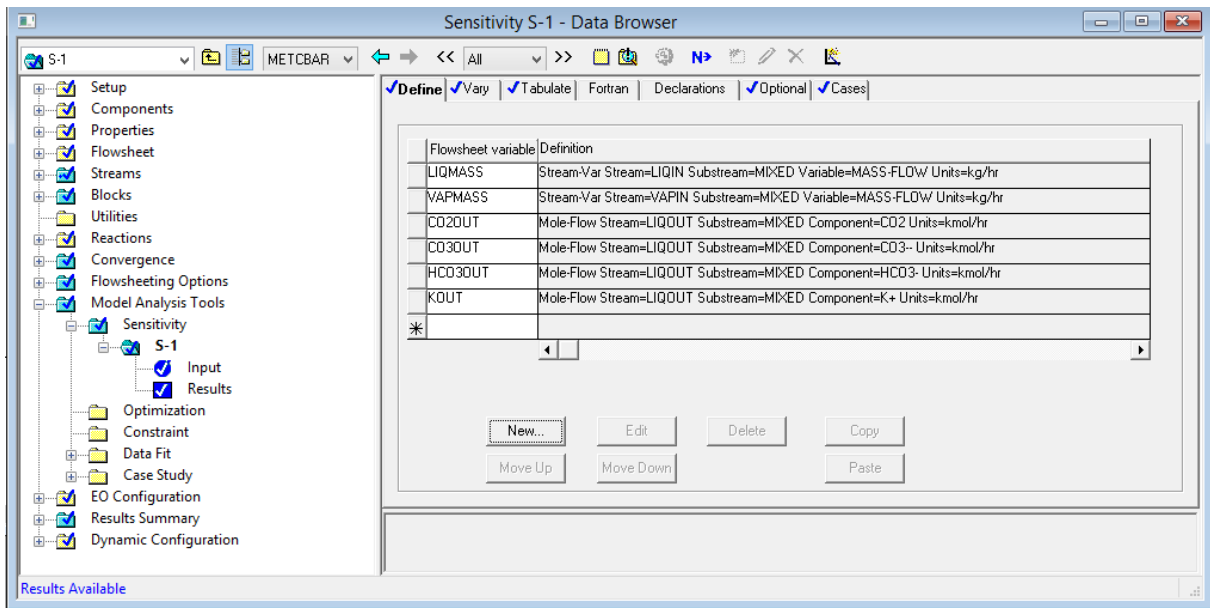
3.3 Βασικές παραδοχές και είσοδοι στη διεργασία

Οι βασικές παραδοχές και είσοδοι που λήφθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία για την προσομοίωση της διεργασίας της χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα στα πλαίσια παραγωγής υποκατάστατου φυσικού αερίου (SNG) είναι οι παρακάτω:

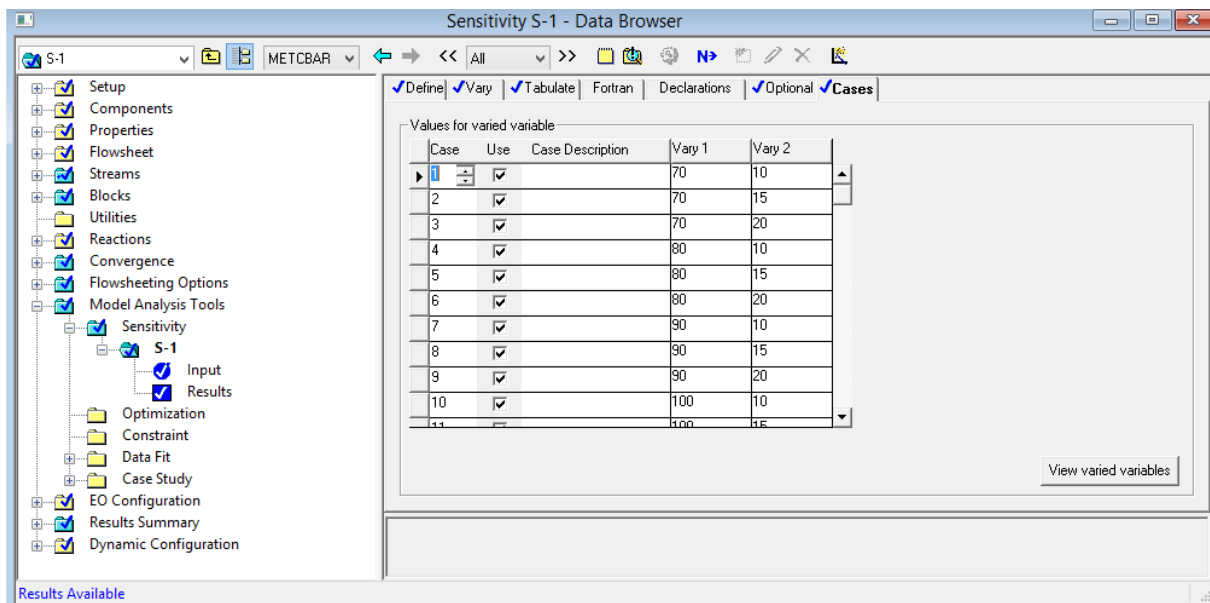
- Η σύνθεση του αερίου ρεύματος προέρχεται από τυπική σύσταση syngas έπειτα από αεριοποίηση στους 800 °C και 20 bar [67].
- Μια τυπική παροχή αερίου ρεύματος εισόδου είναι 3.5 kg/s
- Η αναλογία αερίου ρεύματος και υγρού διαλύτη είναι περίπου 1/5.
- Η σύσταση του υγρού διαλύτη είναι 30 wt.% σε ανθρακικό κάλιο, καθώς αποτελεί τυπική σύσταση στην πλειονότητα των εμπορικών εφαρμογών.
- Στο ρεύμα εισόδου τοποθετείται δοχείο-Flash, προκειμένου να απομακρυνθεί η ανεπιθύμητη υγρασία, τόσο για την αύξηση της μερικής πίεσης του CO₂, όσο και για την ασφαλέστερη λειτουργία της στήλης καθώς στην είσοδο του αερίου εισέρχεται μόνο αέριου ρεύμα και όχι μίγμα αερίου-υγρού.
- Στόχος είναι η αφαίρεση του διοξειδίου του άνθρακα κατά 95 %.

Οι υπόλοιπες παράμετροι (πίεσεις, θερμοκρασίες, σύσταση διαλύτη κ.λπ.) δεν είναι προκαθορισμένες, καθώς μελετάται η επίδραση τους στη διεργασία και κατά συνέπεια μεταβάλλονται κατά τη διάρκεια της μοντελοποίησης, μέσω αναλύσεων ευαισθησίας. Συγκεκριμένα, μέσω της φόρμας **Model Analysis Tools-Sensitivity**, ορίζονται τα μεγέθη των οποίων οι τιμές αναζητούνται, καθώς επίσης και τα

μεταβαλλόμενα μεγέθη και το αντίστοιχο εύρος των τιμών τους. Στις Εικόνες 3-10 και 3-11 παρουσιάζεται η φόρμα όπου πραγματοποιούνται οι αναλύσεις ευαισθησίας.



Εικόνα 3-10: Πεδίο ορισμού των προς αναζήτηση μεγεθών σε ανάλυση ευαισθησίας

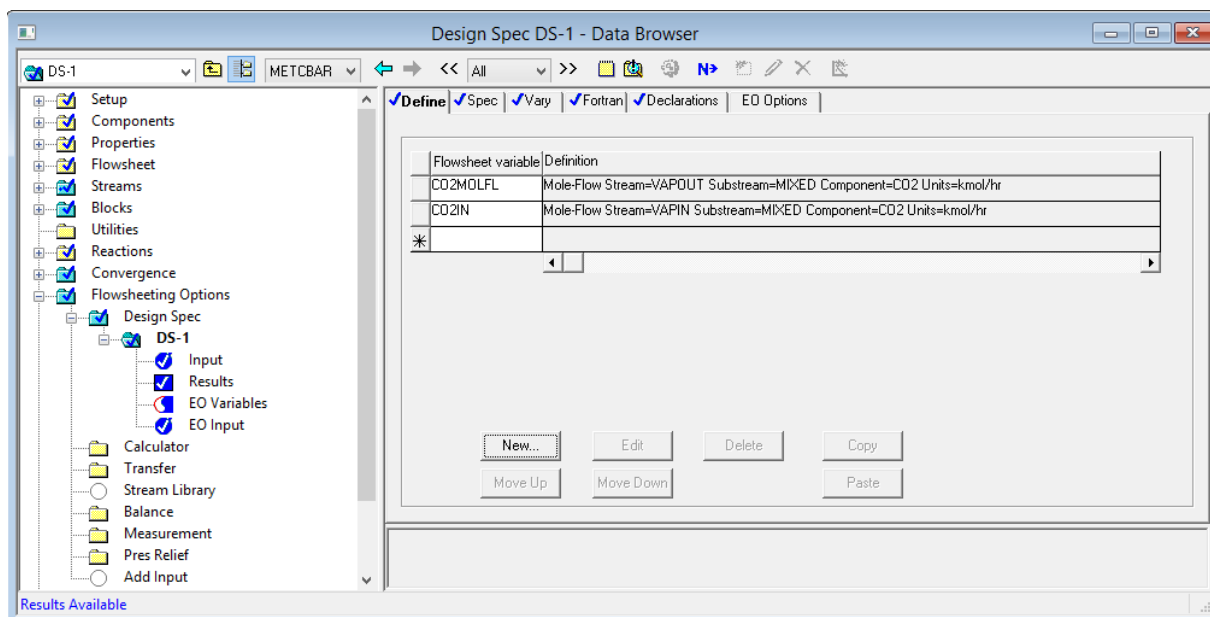


Εικόνα 3-11: Πεδίο ορισμού των τιμών των μεταβαλλόμενων μεγεθών σε ανάλυση ευαισθησίας

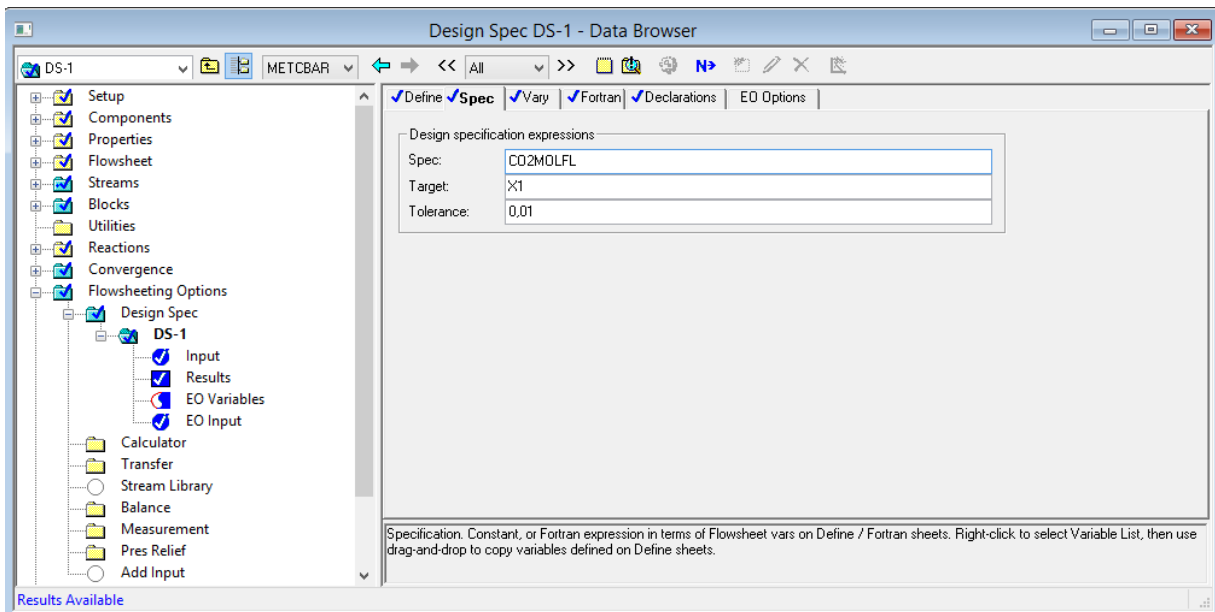
Ωστόσο, όπως αναφέρεται παραπάνω στόχος στην παρούσα εργασία είναι η απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα κατά 95%. Η σχέση που ορίζει τον υπολογισμό της δέσμευσης του CO₂ είναι η παρακάτω:

$$CO_{2,capture} (\%) = \frac{CO_{2,IN} - CO_{2,OUT}}{CO_{2,IN}} \quad (2-9)$$

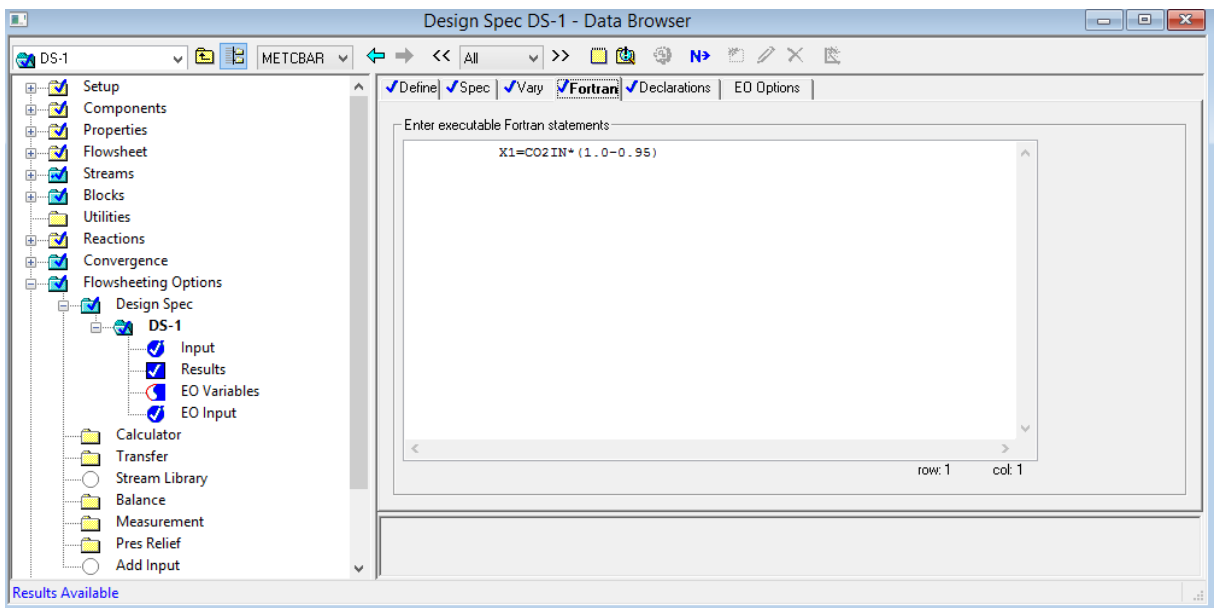
όπου στις ποσότητες CO_{2,IN} και CO_{2,OUT} αντιστοιχεί ο αριθμός των γραμμομορίων (moles) του διοξειδίου του άνθρακα στην είσοδο και στην έξοδο της στήλης απορρόφησης αντίστοιχα. Με τη βοήθεια της φόρμας **Flowsheeting Options-Design Spec** ορίζεται η επιθυμητή τελική τιμή ενός μεγέθους, καθώς επίσης και η τιμή που θα πρέπει να μεταβάλλεται. Παράλληλα, ορίζεται το εύρος της μεταβαλλόμενης τιμής καθώς επίσης και το όριο ανοχής-σφάλμα της επιθυμητής τελικής τιμής (Tolerance). Στην παρούσα διπλωματική εργασία με βάση την ποσότητα του CO₂ στην είσοδο, ορίζεται η επιθυμητή ποσότητα CO₂ στην έξοδο μεταβάλλοντας την παροχή του υγρού διαλύματος στην είσοδο, ώστε να επιτευχθεί τελικά απομάκρυνση διοξειδίου του άνθρακα κατά 95 %. Ωστόσο, η τιμή εισόδου του διοξειδίου του άνθρακα δύναται να μεταβληθεί, ενώ η συσχέτιση για τον προσδιορισμό της επιθυμητής απομάκρυνσης παραμένει ίδια. Έτσι, θα πρέπει καθώς μεταβάλλεται η τιμή εισόδου να προσαρμόζεται αντίστοιχα η σχέση που θα προσδιορίζει τελικά την ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα στην έξοδο. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της καρτέλας **Fortran** στη φόρμα **Flowsheeting Options-Design Spec**. Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζεται το περιβάλλον όπου προσδιορίζονται οι προδιαγραφές της διεργασίας.



Εικόνα 3-12: Ορισμός των μεγεθών-προδιαγραφών του συστήματος



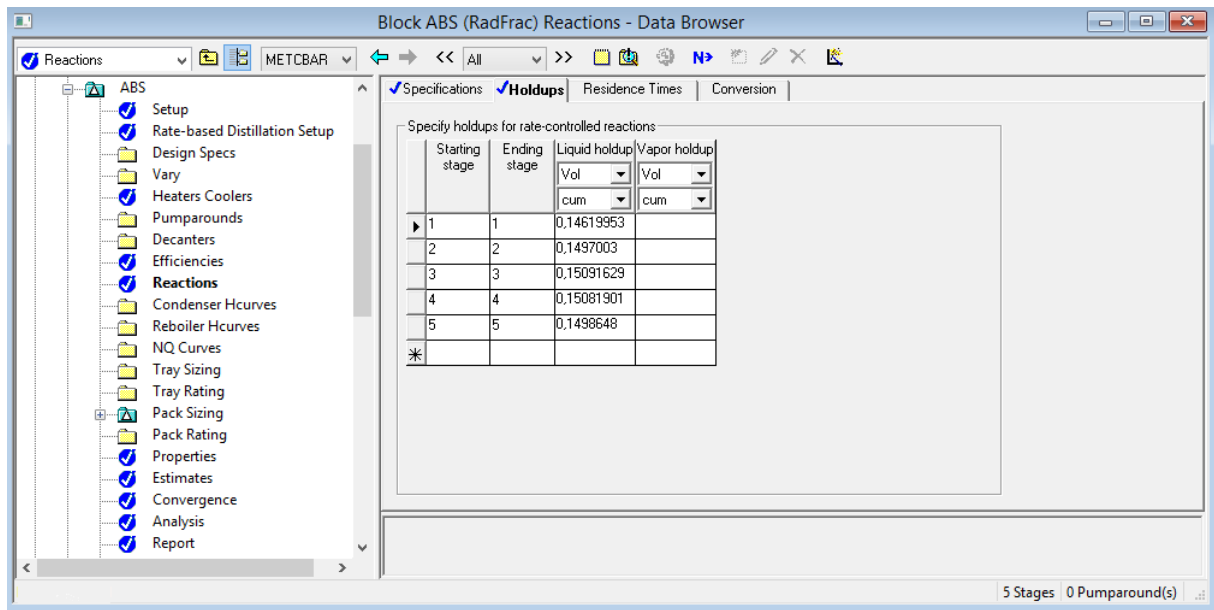
Εικόνα 3-13: Καθορισμός της επιθυμητής τιμής



Εικόνα 3-14: Ορισμός της επιθυμητής τιμής εξόδου

3.4 Μοντέλο ισορροπίας (Equilibrium Model)

Η προσομοίωση της διεργασίας της χημικής απορρόφησης στο λογισμικό Aspen Plus παρέχει το μοντέλο Radfrac το οποίο πραγματοποιεί αναλυτικούς υπολογισμούς της λειτουργίας της στήλης για απλά δυαδικά μίγματα, μέχρι και πολυσυστατικά μίγματα με μεγάλες αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά. Κατά την προσομοίωση της χημικής απορρόφησης με το μοντέλο ισορροπίας, η στήλη απορρόφησης μοντελοποιείται με μια σειρά βαθμίδων οι οποίες βρίσκονται σε ισορροπία. Συγκεκριμένα, το υγρό και το αέριο ρεύμα εισέρχονται σε ένα τμήμα (βαθμίδα) μιας στήλης με πληρωτικό υλικό, ανταλλάσσουν ενέργεια και μάζα και εξέρχονται σε ισορροπία μεταξύ τους. Επιπλέον, στην προσομοίωση με το μοντέλο ισορροπίας λαμβάνεται και η υπόθεση θερμοδυναμικής ισορροπίας μεταξύ των ρευμάτων [68]. Το μοντέλο ισορροπίας είναι πιο απλό υπολογιστικά και τα εξαγόμενα αποτελέσματα αποτελούν ουσιαστικά τα βέλτιστα για τη διεργασία της χημικής απορρόφησης. Για τις αντιδράσεις ισορροπίας, οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων χαρακτηρίζονται από τη σταθερά ισορροπίας. Στην περίπτωση ορισμού και αντιδράσεων ρυθμού (Kinetic) είναι απαραίτητο να ορίζεται η υγρή κατακράτηση (Liquid Holdup) σε κάθε βαθμίδα. Η υγρή κατακράτηση ορίζεται από τη φόρμα **Blocks-ABSORBER-Reactions**, όπου στην καρτέλα **Specifications** προσδιορίζονται, η βαθμίδα έναρξης και λήξης του υπολογισμού της υγρής κατακράτησης, αλλά και το σύνολο των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, ενώ στην καρτέλα **Holdups** ορίζονται οι τιμές υγρής κατακράτησης κάθε βαθμίδας. Οι μονάδες μέτρησης της υγρής κατακράτησης αποτελούν σημαντικό στοιχείο καθώς ορίζουν και τις μονάδες του προεκθετικού παράγοντα των αντιδράσεων. Στην παρούσα εργασία οι μονάδες μέτρησης της υγρής κατακράτησης είναι τα κυβικά μέτρα (m^3). Στην Εικόνα 3-15 παρουσιάζεται η καρτέλα εισαγωγής των τιμών κατακράτησης κάθε βαθμίδας.

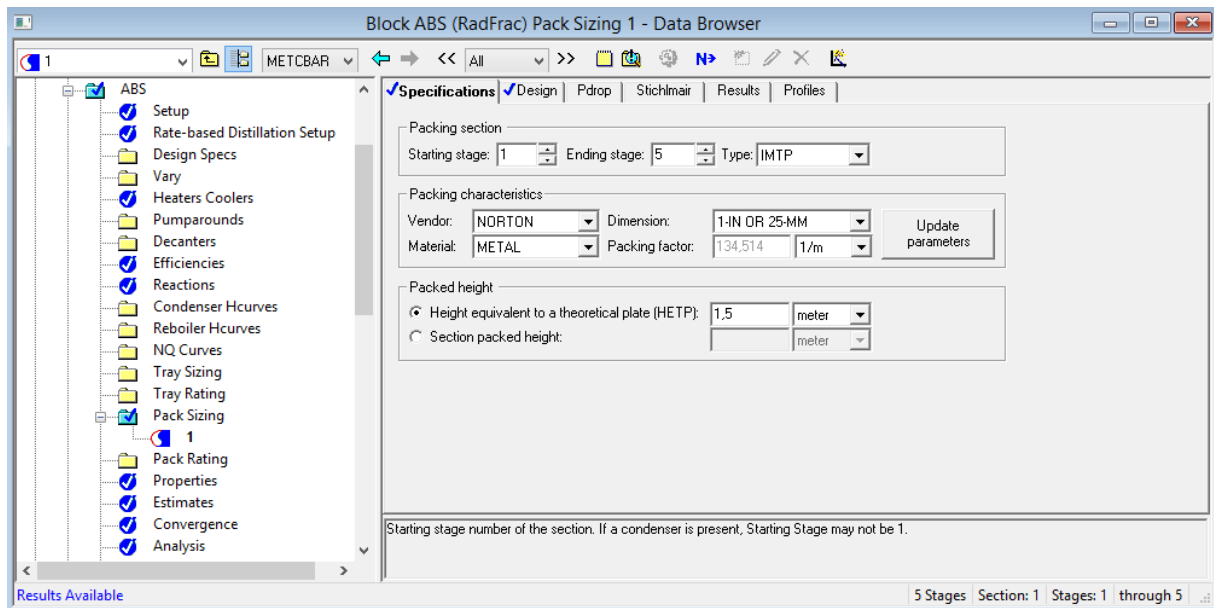


Εικόνα 3-15: Εισαγωγή υγρής κατακράτησης κάθε βαθμίδας

Για να οριστούν οι τιμές υγρής κατακράτησης κάθε βαθμίδας χρησιμοποιείται η επιλογή **Pack Sizing** μέσω της φόρμας **Blocks-ABSORBER-Pack Sizing**, όπου στην καρτέλα **Specifications** ορίζονται τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά της στήλης απορρόφησης (πληρωτικό υλικό, ύψος βαθμίδας) και στην καρτέλα **Design** ορίζεται η ποσοστιαία προσέγγιση στην πλημμύριση (Fractional approach to maximum capacity). Με τον ορισμό των τιμών-εισόδων αυτών το Aspen Plus υπολογίζει τα στοιχεία διαστασιολόγησης της στήλης, στα οποία συμπεριλαμβάνεται και η υγρή κατακράτηση. Έτσι, πρέπει ουσιαστικά να δοθεί μια αρχική προσεγγιστική τιμή στην υγρή κατακράτηση και μετά από τους υπολογισμούς του λογισμικού λαμβάνονται οι νέες τιμές οι οποίες και εισάγονται στη συνέχεια. Όταν τα αποτελέσματα υγρής κατακράτησης παραμένουν ίδια, τότε αυτή είναι και η ορθή τους τιμή για τις τρέχουσες συνθήκες. Στην Εικόνα 3-16 παρουσιάζεται η επιλογή Pack Sizing.

Σχετικά με τα κατασκευαστικά στοιχεία της στήλης απορρόφησης λήφθηκαν τα παρακάτω:

- Μεταλλικό πληρωτικό υλικό IMTP της εταιρείας Norton, διαμέτρου 25mm
- Κλασματική προσέγγιση στην πλημμύριση 0.7
- Μέθοδος υπολογισμού υγρής κατακράτησης: Stichlmair
- Πληρωμένο ύψος μιας βαθμίδας: HETP= 1.5m [49]



Εικόνα 3-16: Εντολή Pack Sizing

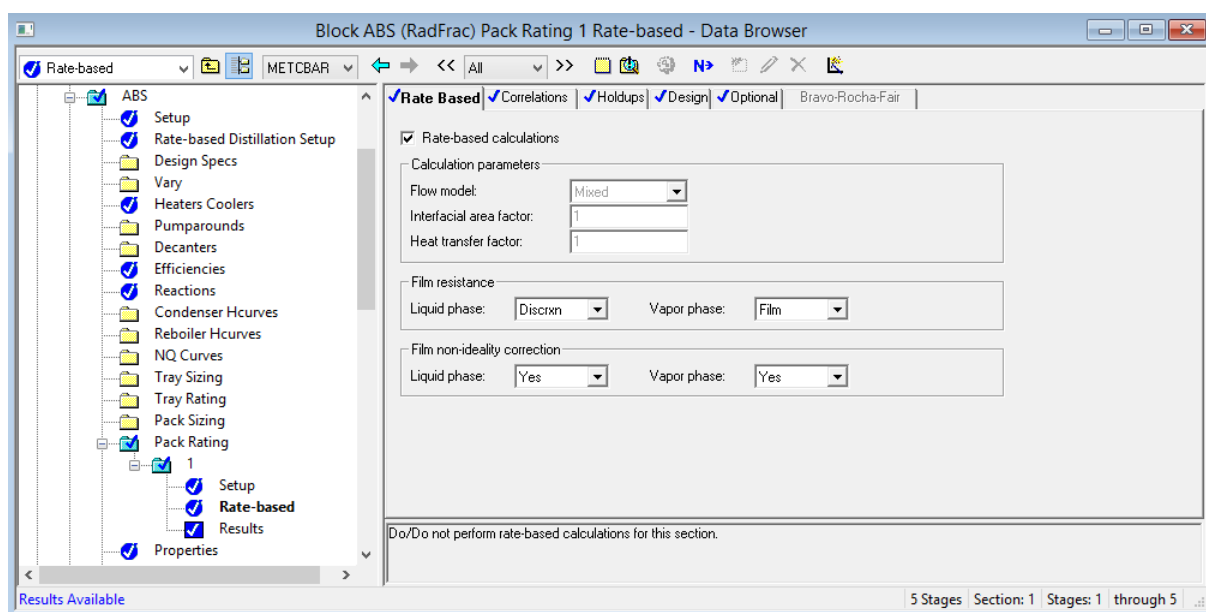
3.5 Μοντέλο ρυθμού (Rate-Based Model)

Το μοντέλο Radfrac του Aspen Plus παρέχει ως επιλογή την προσομοίωση της διεργασίας με ένα μοντέλο ρυθμού. Η προσομοίωση της διεργασίας με μοντέλο ρυθμού αποτελεί τον υπολογισμό των χαρακτηριστικών στηλών απορρόφησης λαμβάνοντας υπόψη φαινόμενα μεταφοράς μάζας και ενέργειας. Το στοιχείο που παρέχει τη δυνατότητα αυτή είναι το Aspen RateSep, το οποίο περιλαμβάνει υπολογισμούς:

- Ισοζυγίων μεταφοράς μάζας και ενέργειας για την υγρή και ατμώδη φάση
- Φαινομένων μεταφοράς μάζας και ενέργειας για τον προσδιορισμό των ρυθμών μεταφοράς στη διεπιφάνεια
- Ισοροπία φάσεων στη διεπιφάνεια
- Εκτίμηση συντελεστών μεταφοράς μάζας και ενέργειας
- Ενίσχυσης των φαινομένων μεταφοράς από χημική αντίδραση

Ο προσδιορισμός της υγρής κατακράτησης για κάθε βαθμίδα πραγματοποιείται όπως και στην περίπτωση του μοντέλου ισοροπίας. Ωστόσο, κατά την προσομοίωση με μοντέλο ρυθμού χρησιμοποιείται η επιλογή **Pack Rating** αντί της επιλογής **Pack Sizing**. Η καρτέλα **Specifications** της φόρμας **Blocks-ABSORBER-Pack Rating-Setup** αποτελεί αντίστοιχο περιβάλλον με αυτό της επιλογής **Pack Sizing** όπου προσδιορίζονται τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά της στήλης απορρόφησης. Στη συνέχεια από τη φόρμα **Blocks-ABSORBER-Pack Rating-Rate-based** ορίζονται τα βασικά στοιχεία του μοντέλου ρυθμού. Συγκεκριμένα στην καρτέλα **Rate Based** επιλέγεται το μοντέλο ροής και το μοντέλο διακριτοποίησης για την υγρή και αέρια φάση. Στην παρούσα

διπλωματική εργασία επιλέγεται το μοντέλο πλήρους ανάμειξης **Mixed Flow Model**, το οποίο αποτελεί προεπιλογή του Aspen RateSep και στο οποίο οι ιδιότητες για κάθε φάση λαμβάνονται ίδιες με αυτές των συνθηκών εξόδου από την κάθε βαθμίδα. Για τη διακριτοποίηση του αέριου ρεύματος χρησιμοποιείται η επιλογή **Film**. Με τη συγκεκριμένη επιλογή το Aspen Plus πραγματοποιεί υπολογισμούς μεταφοράς μάζας και ενέργειας, αλλά όχι υπολογισμούς ρυθμών αντίδρασης στο φιλμ του συγκεκριμένου ρεύματος. Για τη διακριτοποίηση της υγρής φάσης χρησιμοποιείται η επιλογή **Discrxn**, ενώ τόσο το υγρό όσο και το αέρι φιλμ ορίστηκαν ως μη ιδανικά. Οι παραπάνω επιλογές παρουσιάζονται στην Εικόνα 3-17.

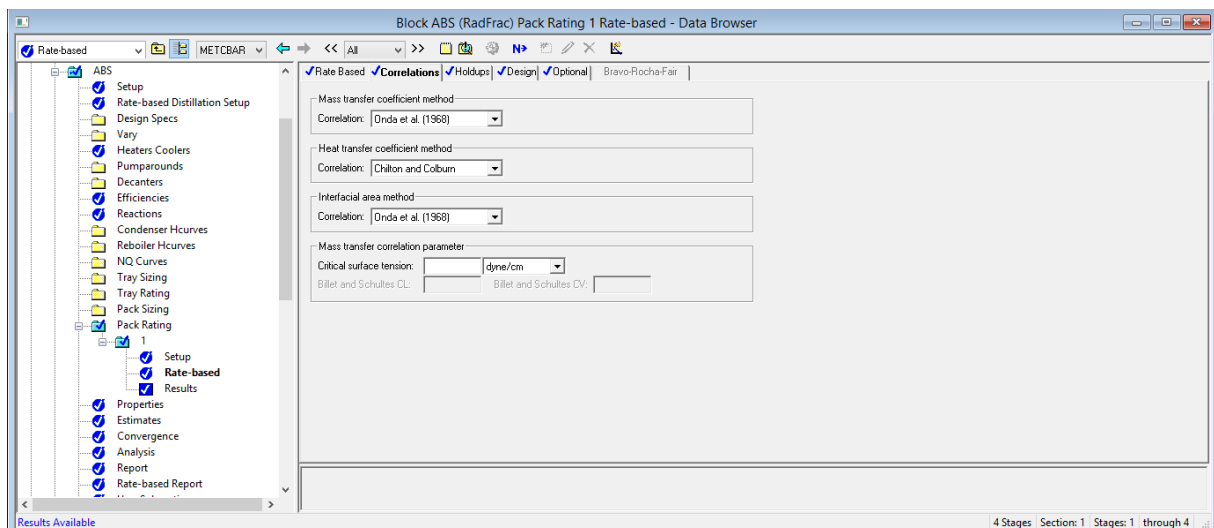


Εικόνα 3-17: Ορισμός μοντέλων ροής και διακριτοποίησης

Η μέθοδος αυτή είναι η πιο αναλυτική μέθοδος του Aspen Plus για τον υπολογισμό αντιδράσεων σε φιλμ. Με την επιλογή αυτή το Aspen Plus παρέχει τη δυνατότητα διακριτοποίησης του φιλμ σε ξεχωριστά τμήματα και υπολογίζει τις συγκεντρώσεις των συστατικών σε κάθε ένα από τα ξεχωριστά αυτά σημεία, έτσι ώστε να ληφθεί ένα ακριβές προφίλ συγκέντρωσης. Ο χρήστης μπορεί να θέσει τον αριθμό των σημείων διακριτοποίησης, όπως επίσης και το λόγο διακριτοποίησης δηλαδή το λόγο των παχών των δυο διαδοχικών περιοχών στο φιλμ. Επίσης επιτρέπει τον ορισμό περιοχών στο φιλμ που μπορούν να τοποθετηθούν επιπλέον σημεία διακριτοποίησης. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο όταν είναι επιθυμητό να τοποθετηθούν σημεία κοντά στη διεπιφάνεια. Η βελτιστοποίηση των σημείων διακριτοποίησης είναι ιδιαίτερα σημαντική στις διεργασίες απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα, καθώς στα φιλμ προκύπτουν πολύ γρήγορες αντιδράσεις. Τέλος, τα φιλμ πρέπει να είναι πιο λεπτά κοντά στην επιφάνεια διεπαφής.

Επιπλέον, το Aspen RateSep παρέχει τη δυνατότητα υπολογισμού υδροδυναμικών χαρακτηριστικών της στήλης, μέσω ποικίλων μοντέλων και συσχετίσεων. Για διαφορετικά πληρωτικά υλικά το Aspen Plus εμπεριέχει ενσωματωμένες συσχετίσεις για τον προσδιορισμό των σταθερών μεταφοράς μάζας και ενέργειας, της επιφάνειας διεπαφής και της υγρής κατακράτησης, και της πλημμύρισης. Τέλος, παρέχεται η δυνατότητα η διαστασιολόγηση της στήλης, καθώς ο χρήστης μπορεί να επιλέγει την ποσοστιαία προσέγγιση στην πλημμύριση στη βαθμίδα που είναι επιθυμητό και το λογισμικό υπολογίζει τη διάμετρο της στήλης.

Στην παρούσα εργασία για τον υπολογισμό των σταθερών μεταφοράς μάζας και της επιφάνειας διεπαφής χρησιμοποιούνται οι συσχετίσεις των Onda et al. (1968) [69], ενώ για τον προσδιορισμό των σταθερών μεταφοράς ενέργειας χρησιμοποιούνται οι συσχετίσεις των Chilton and Colburn [70]. Οι επιλογές αυτές παρουσιάζονται στην Εικόνα 3-18,



Εικόνα 3-18: Ορισμός συσχετίσεων μεταφοράς μάζας και ενέργειας

Τέλος, η μέθοδος υπολογισμού υγρής κατακράτησης, όπως και στο μοντέλο ισορροπίας είναι η Stichlmair, ενώ αντίστοιχα η κλασματική προσέγγιση στην πλημμύριση είναι 0.7.

4 Αποτελέσματα και σχολιασμός

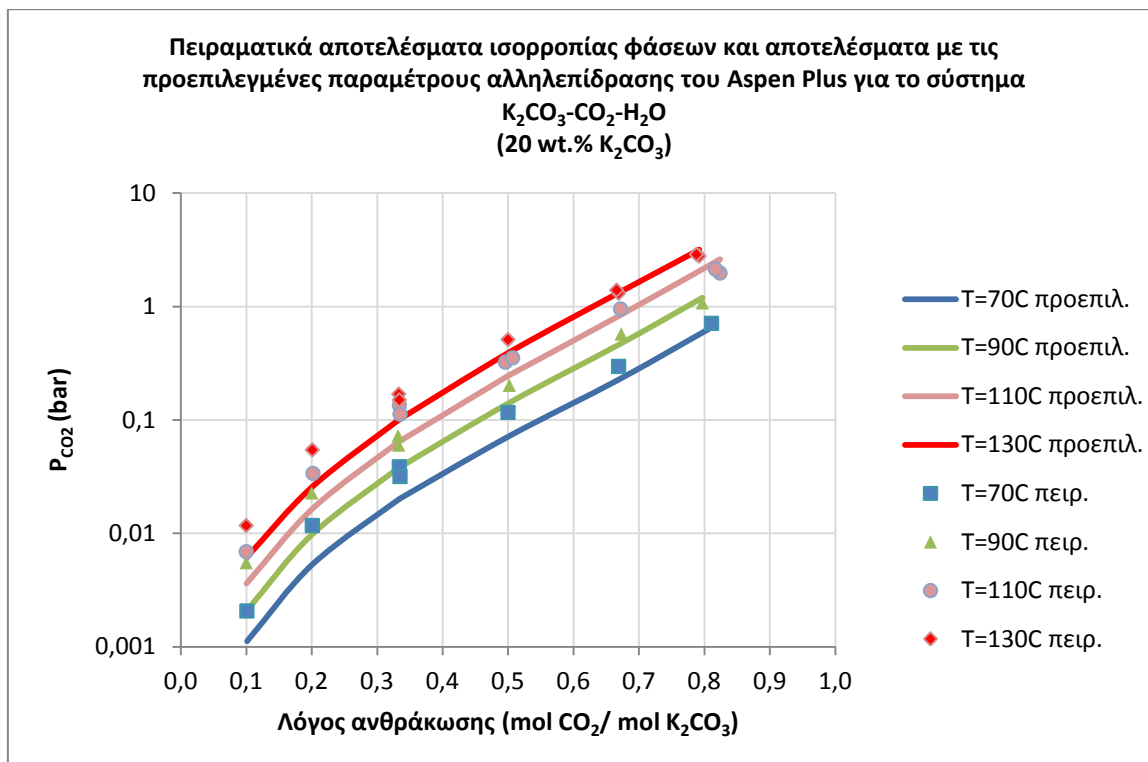
Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μοντελοποίηση της χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου στο περιβάλλον του λογισμικού Aspen Plus. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την ισορροπία των φάσεων, για τη διεργασία της απορρόφησης με μοντέλο ισορροπίας και μοντέλο ρυθμού, καθώς επίσης και η σύγκριση των παραπάνω αποτελεσμάτων με πραγματικές εφαρμογές.

4.1 Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων (VLE)

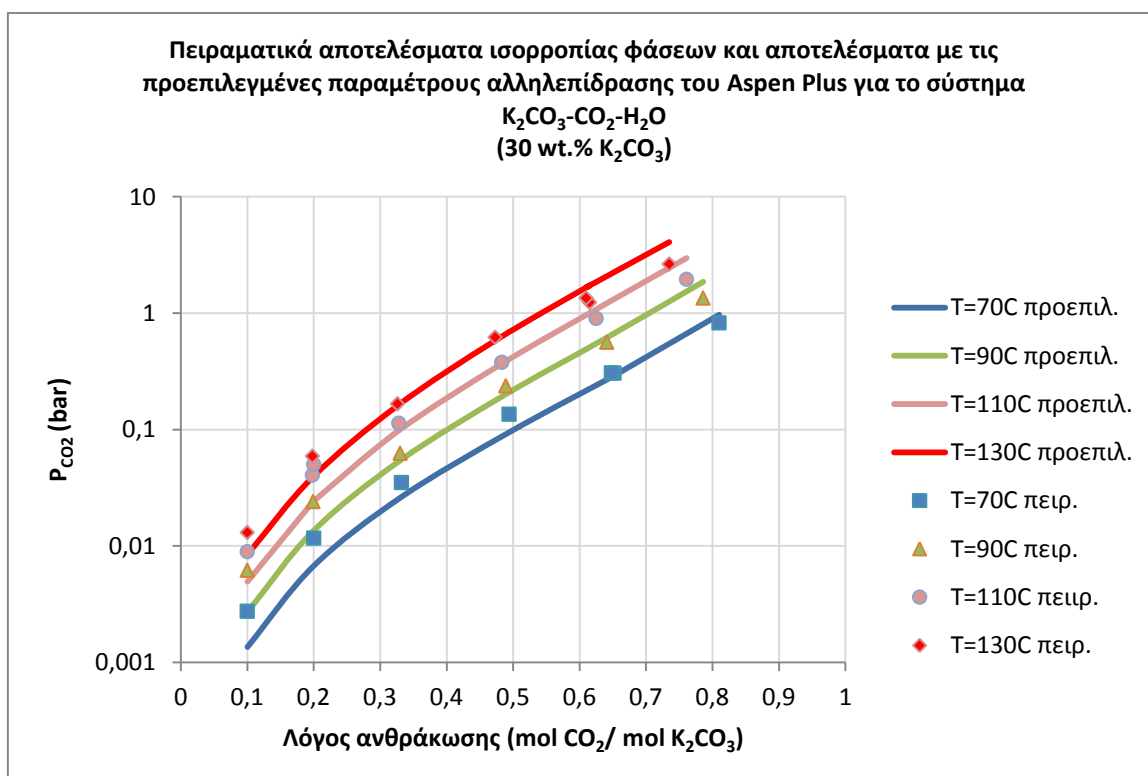
Αρχικά, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων συγκρινόμενα με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα, τόσο για την περίπτωση των προεπιλεγμένων παραμέτρων αλληλεπίδρασης του λογισμικού, όσο και για τις τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης που προέκυψαν από τη διαδικασία παλινδρόμησης του Hilliard, όπως αυτές αναφέρονται στο τρίτο κεφάλαιο. Τα αποτελέσματα αυτά πραγματοποιήθηκαν για διαλύματα με συγκεντρώσεις ανθρακικού καλίου 20, 30 και 40 wt.%, για διαφορετικούς λόγους ανθράκωσης, σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 70 έως 130 °C. Στη συνέχεια πραγματοποιείται έλεγχος των αποτελεσμάτων του Aspen Plus, μέσω σύγκρισης με αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων που διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Ατμοκινητήρων και Λεβήτων του Ε.Μ.Π.

4.1.1 Σύγκριση με πειραματικά δεδομένα των Tosh et al.

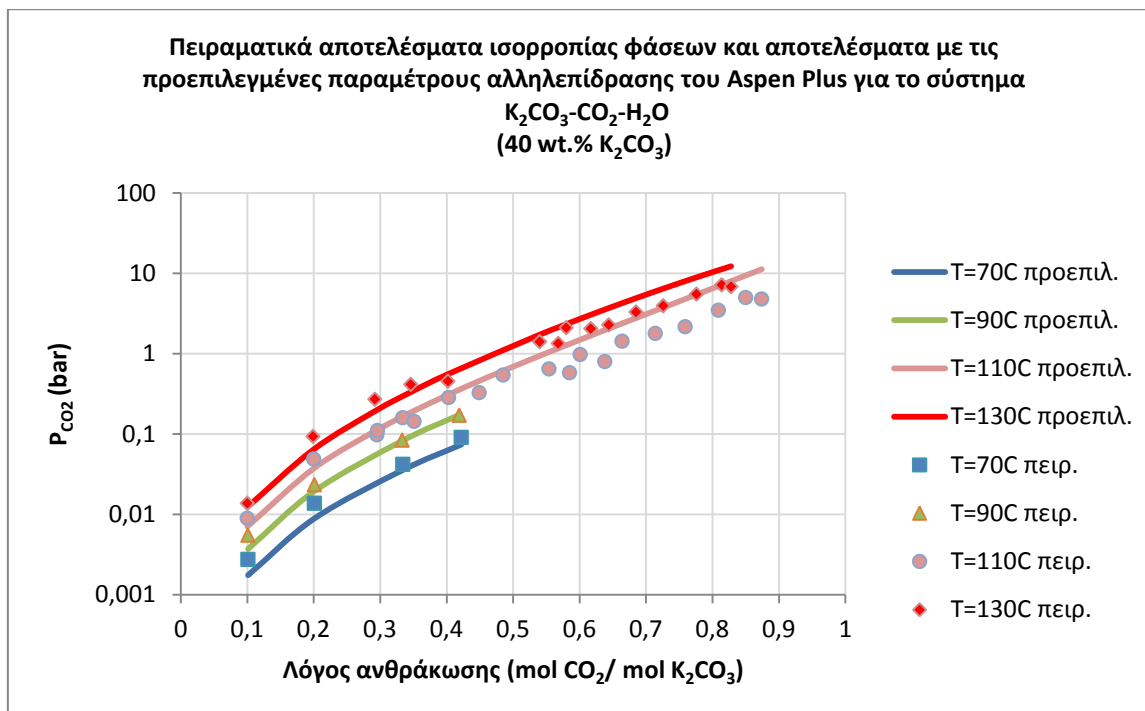
Τα πειραματικά δεδομένα των Tosh et al. παρείχαν την πίεση ισορροπίας για κάθε λόγο ανθράκωσης σε μια θερμοκρασία. Έτσι, γνωρίζοντας τη σύσταση του διαλύματος και το μοριακό βάρος νερού και ανθρακικού καλίου, προσδιορίζονται οι παροχές νερού, ανθρακικού καλίου και διοξειδίου του άνθρακα για κάθε περίπτωση. Τα αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων για τις προεπιλεγμένες τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης του Aspen Plus παρουσιάζονται στους παρακάτω Πίνακες και Διαγράμματα.



Διάγραμμα 4-1: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελεσμάτων με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα H_2O - K_2CO_3 - CO_2 (20 wt.% K_2CO_3) στους 70, 90, 110 και 130 °C



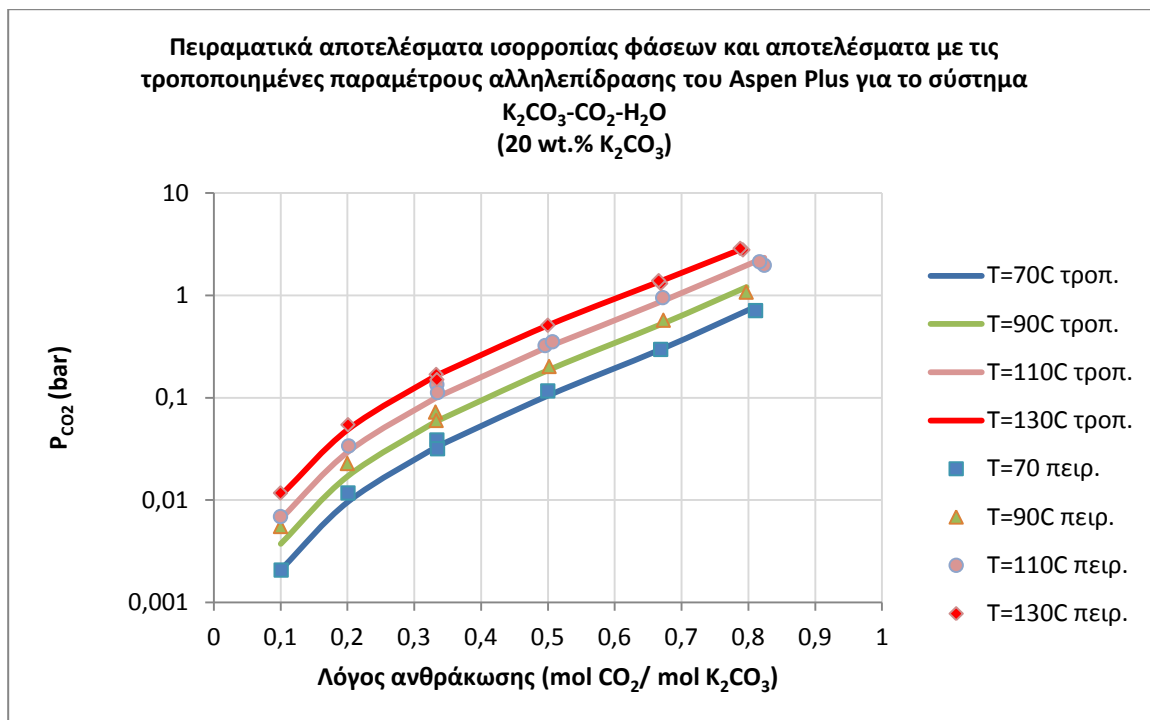
Διάγραμμα 4-2: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελεσμάτων με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα H_2O - K_2CO_3 - CO_2 (30 wt.% K_2CO_3) στους 70, 90, 110 και 130 °C



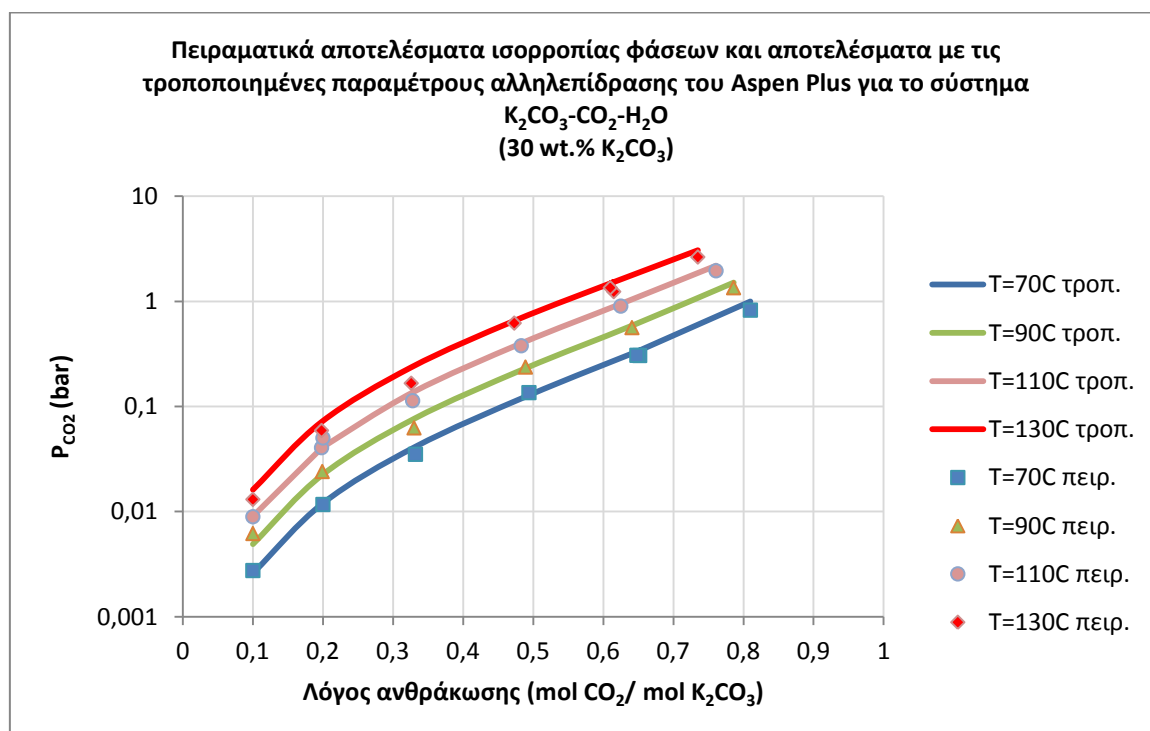
Διάγραμμα 4-3: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα H_2O - K_2CO_3 - CO_2 (40 wt.% K_2CO_3) στους 70, 90, 110 και 130 °C

Παρατηρείται πως το μοντέλο με τη χρήση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης της βιβλιοθήκης του Aspen Plus περιγράφει ικανοποιητικά ορισμένα πειραματικά δεδομένα, χωρίς όμως να παρουσιάζει ιδιαίτερη συνοχή. Οι τιμές που περιγράφονται ικανοποιητικά αποτελούν εξαίρεση, καθώς όπως φαίνεται και από τα παραπάνω διαγράμματα το μοντέλο αυτό ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες και λόγους ανθράκωσης δεν προσεγγίζει με επιτυχία τα πειραματικά δεδομένα.

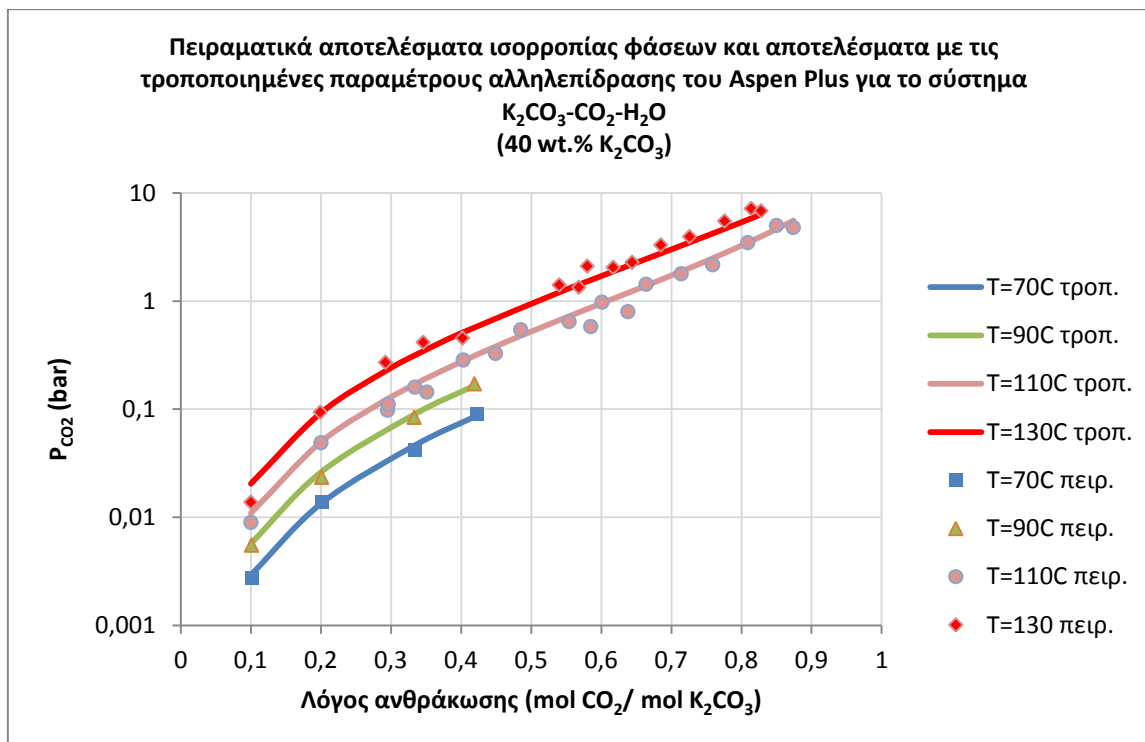
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τις τροποποιημένες τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης, όπως αυτές προέκυψαν από τη διαδικασία παλινδρόμησης του Hilliard.



Διάγραμμα 4-4: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα H_2O - K_2CO_3 - CO_2 (20 wt.% K_2CO_3) στους 70, 90, 110 και 130 °C



Διάγραμμα 4-5: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα H_2O - K_2CO_3 - CO_2 (30 wt.% K_2CO_3) στους 70, 90, 110 και 130 °C



Διάγραμμα 4-6 Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματα με τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα H_2O - K_2CO_3 - CO_2 (40 wt.% K_2CO_3) στους 70, 90, 110 και 130 °C

Αντίθετα, η χρήση ενός μοντέλου με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης βελτιώνει σημαντικά την περιγραφή των πειραματικών δεδομένων σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις. Κατά συνέπεια, για την προσομοίωση της διεργασίας χρησιμοποιήθηκαν οι τροποποιημένες παράμετροι αλληλεπίδρασης του μοντέλου Electrolyte- NRTL, όπως προέκυψαν από τη διαδικασία παλινδρόμησης του Hilliard με βάση τα πειραματικά δεδομένα των Tosh et. al.

Η περίπτωση κατά την οποία το μοντέλο με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης του λογισμικού περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα απ' ό,τι το μοντέλο με τις τροποποιημένες παραμέτρους βασίζεται είτε σε σφάλμα των πειραματικών μετρήσεων, είτε στην τάση του τροποποιημένου μοντέλου να βελτιώνει συνολικά την προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων χάνοντας έτσι ορισμένες μεμονωμένες τιμές.

Παρατηρείται πως ορισμένες πειραματικές τιμές αποκλίνουν αρκετά και για τα δυο μοντέλα. Τα πειραματικά αυτά δεδομένα είναι κυρίως στις υψηλότερες θερμοκρασίες (110, 130 °C), όπου δεν ενοείται γενικότερα η διεργασία της χημικής απορρόφησης.

Τα παραπάνω αποτελέσματα παρουσιάζονται στους παρακάτω Πίνακες, όπου απεικονίζονται και οι αποκλίσεις κάθε μοντέλου από τα πειραματικά δεδομένα. Το σύνολο των πινάκων με τα αποτελέσματα βρίσκεται στο Παράρτημα της παρούσας εργασίας.

Πίνακας 4-1: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με υπολογιστικό μοντέλο

K₂CO₃ 40 wt.% T=70 °C					
	Πειραματικά Tosh	Μοντέλο Aspen Plus (προεπιλ.)		Μοντέλο Aspen Plus (τροπ.)	
Λόγος ανθράκωσης	P_{CO₂,ΠΕΙΡΑΜΑ (bar)}	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ (bar)}	Απόκλιση (%)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ (bar)}	Απόκλιση (%)
0.101	0.0028	0.0018	36.19	0.003	-7.77
0.201	0.0138	0.0089	35.27	0.0135	1.9
0.334	0.0421	0.0356	15.33	0.0462	-9.79
0.422	0.091	0.0738	18.96	0.0866	4.82

Πίνακας 4-2: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με υπολογιστικό μοντέλο

K₂CO₃ 40 wt.% T=110 °C					
	Πειραματικά Tosh	Μοντέλο Aspen Plus (προεπιλ.)		Μοντέλο Aspen Plus (τροπ.)	
Λόγος ανθράκωσης	P_{CO₂,ΠΕΙΡΑΜΑ (bar)}	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ (bar)}	Απόκλιση (%)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ (bar)}	Απόκλιση (%)
0.1	0.009	0.0071	21.32	0.0109	-21.69
0.2	0.049	0.0374	23.6	0.0497	-1.51
0.295	0.0979	0.1129	-15.31	0.1247	-27.41
0.296	0.111	0.1141	-2.76	0.1258	-13.29
0.334	0.16	0.1663	-3.99	0.1704	-6.54
0.351	0.1441	0.1953	-35.55	0.1937	-34.42
0.403	0.2854	0.3115	-9.12	0.2801	1.88

0.449	0.3282	0.4591	-39.89	0.3795	-15.63
0.485	0.544	0.6144	-12.94	0.4763	12.45
0.554	0.6481	1.0505	-62.09	0.724	-11.71
0.585	0.5812	1.3281	-128.49	0.8702	-49.71
0.601	0.9791	1.497	-52.9	0.9564	2.31
0.638	0.7998	1.9704	-146.36	1.1902	-48.81
0.664	1.4341	2.387	-66.45	1.3891	3.14
0.714	1.7926	3.4483	-92.36	1.8796	-4.85
0.759	2.1718	4.8046	-121.22	2.4926	-14.77
0.809	3.4819	6.9601	-99.9	3.4716	0.3
0.85	5.0125	9.4454	-88.44	4.6436	7.36
0.874	4.8056	11.293	-134.99	5.5596	-15.69

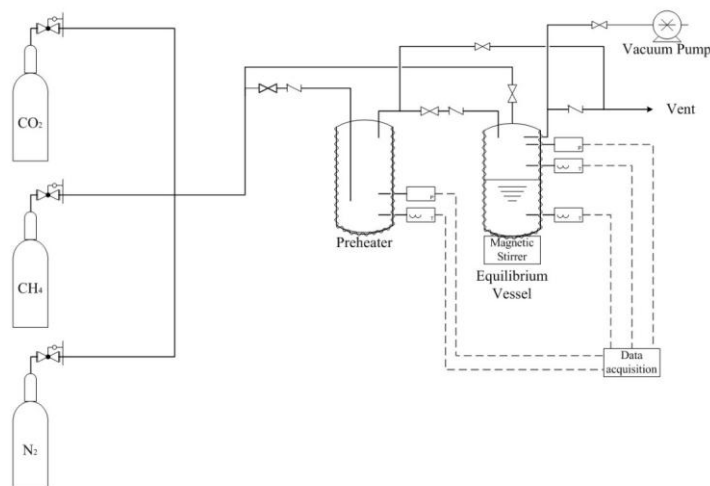
Μάλιστα, τα παραπάνω αποτελέσματα της παρούσας εργασίας είναι αντίστοιχα με εκείνα που παρήχθησαν σε προγενέστερες μελέτες, που αποτελούν σημείο αναφοράς για τη χημική απορρόφηση CO₂ από υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου, γεγονός που επιβεβαιώνει την εγκυρότητά τους [3, 34, 36]. Οι Πίνακες με τα αποτελέσματα της σύγκρισης πειραματικών αποτελεσμάτων και αποτελεσμάτων υπολογιστικού μοντέλου, για τις υπόλοιπες συστάσεις και θερμοκρασίες, παρουσιάζονται στο Παράρτημα της παρούσας εργασίας.

4.1.2 Σύγκριση με πειραματικά δεδομένα Εργαστηρίου Ε.Μ.Π.

Στην παρούσα ενότητα πραγματοποιείται σύγκριση μεταξύ πειραματικής διάταξης και υπολογιστικού μοντέλου για την ισορροπία φάσεων του μίγματος $H_2O-CO_2-K_2CO_3$

4.1.2.1 Πειραματική διάταξη και διαδικασία

Η πειραματική μονάδα στην οποία εκτελέστηκαν τα πειράματα βρίσκεται στο Εργαστήριο Ατμοκινητήρων και Λεβήτων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Ο πειραματικός εξοπλισμός αποτελείται από δυο δοχεία ανοξείδωτου χάλυβα, χωρητικότητας 1.5 λίτρα το καθένα [71]. Κάθε δοχείο καλύπτεται από θερμομανδύα ο οποίος μπορεί να προσαρμοστεί έως και σε θερμοκρασίες $300^{\circ}C$, μέσω ελεγκτών PID. Το πρώτο δοχείο, χρησιμοποιείται για την προετοιμασία του αερίου, καθώς πρέπει να προθερμανθεί έως την επιθυμητή θερμοκρασία πριν εισέλθει στο δεύτερο δοχείο, το δοχείο αντίδρασης-ισορροπίας. Ένας μαγνητικός αναδευτήρας χρησιμοποιείται για την ανακίνηση της υγρής φάσης στο δοχείο ισορροπίας, ενώ η θερμοκρασία μετριέται με τρία θερμοστοιχεία τύπου K. Ένα θερμοστοιχείο χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του δοχείου προθέρμανσης, ενώ δυο ακόμα μετρούν τη θερμοκρασία της υγρής και της αέριας φάσης του δοχείου ισορροπίας. Στο πάνω μέρος κάθε δοχείου τοποθετείται μόνωση, ώστε να αποτρέπεται μεγάλη απώλεια θερμότητας σε κάθε δοχείο. Η συνολική πίεση κάθε δοχείου προσδιορίζεται από αναλογηψηφιακό μετατροπέα πίεσης τύπου WIKA S-10 (0-6 bar) [72] και όλα τα δεδομένα καταγράφονται. Για την εκκένωση του δοχείου ισορροπίας χρησιμοποιείται αντλία κενού τύπου KNF Laborport N86.K18. Η παραπάνω πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 4-1: Διάγραμμα πειραματικής εγκατάστασης του Εργαστηρίου Ατμοκινητήρων & Λεβήτων

Ως προς την εκτέλεση του πειράματος, πραγματοποιήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

- Προετοιμασία του υδατικού διαλύματος με απιονισμένο νερό (400 ml διαλύματος, ατμοσφαιρικές συνθήκες).
- Μεταφορά του διαλύματος στο δοχείο ισορροπίας.
- Σφίξιμο φλαντζών και κλείσιμο των βαλβίδων εισαγωγής και εξαγωγής του δοχείου ισορροπίας.
- Άνοιγμα αντλίας κενού, εκκένωση δοχείου ισορροπίας μέχρι τα 400 mbar (απομάκρυνση οξυγόνου και αερίων προσμίξεων).
- Συμπύεση με καθαρό άζωτο για την αποφυγή συνθηκών βρασμού κατά τη χημική απορρόφηση.
- Ο μαγνητικός αναδευτήρας στρέφεται με 180 rpm.
- Καθαρισμός του προθερμαντή με καθαρό CO₂ ή CH₄ (απομάκρυνση αέρα και προσμίξεων).
- Ορισμός θερμοκρασίας δοχείου προθέρμανσης και ισορροπίας.
- Μεταφορά συγκεκριμένης ποσότητας CO₂ ή CH₄ στον προθερμαντή (διαμόρφωση αερίου).
- Μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα ή μεθανίου στο δοχείο ισορροπίας σε στάδια για να ισορροπεί το μίγμα σε διάφορες πιέσεις. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια καταστατικών εξισώσεων [71].

4.1.2.2 Ανάπτυξη υπολογιστικού μοντέλου και σύγκριση με πειραματικά δεδομένα

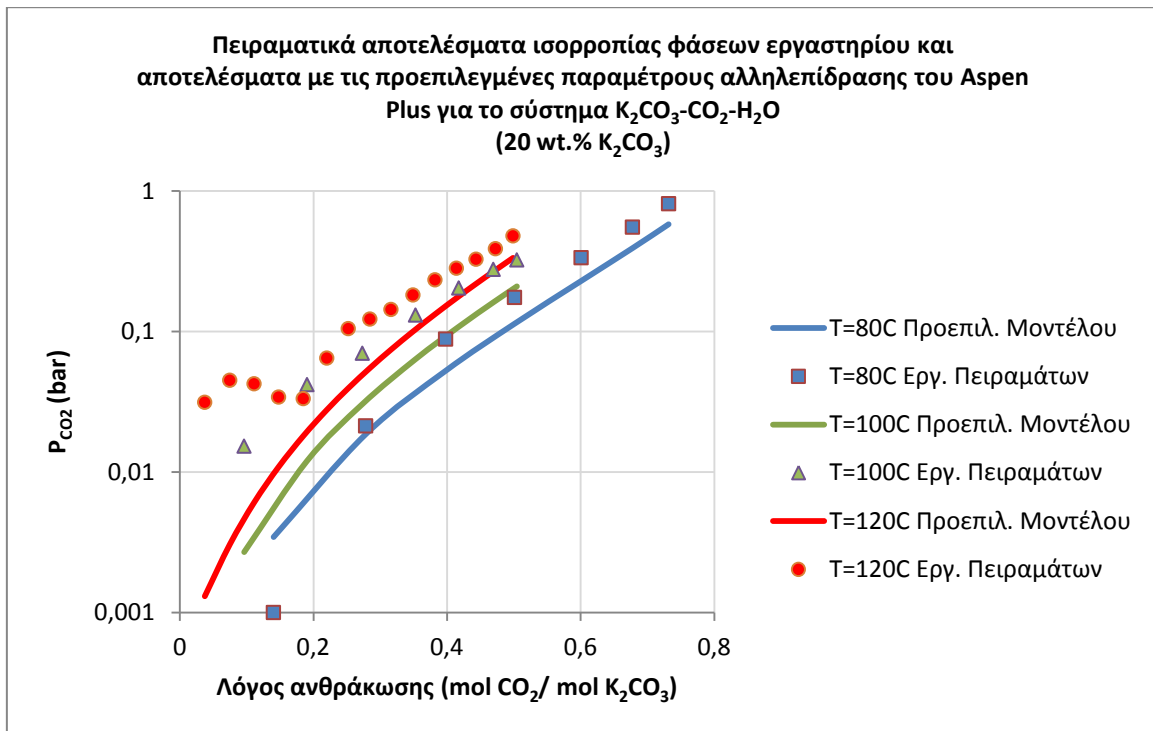
Τα πειραματικά δεδομένα του Εργαστηρίου Ατμοκινητήρων και Λεβήτων παρείχαν την πίεση ισορροπίας διοξειδίου του άνθρακα σε διάφορους λόγους ανθράκωσης για ένα εύρος θερμοκρασιών. Για την ανάπτυξη ενός μοντέλου ισορροπίας φάσεων πρέπει να είναι γνωστή η σύσταση του διαλύματος. Στις συγκεκριμένες μετρήσεις, είναι γνωστή η μάζα του ανθρακικού καλίου στην είσοδο, όπως επίσης και ο συνολικός όγκος του διαλύματος. Αναζητώντας την κατά μάζα σύσταση του διαλύματος (gr K₂CO₃/ 100 gr διαλύματος) και γνωρίζοντας τα παραπάνω, η παράμετρος η οποία απαιτείται είναι η πυκνότητα του υδατικού διαλύματος. Γνωρίζοντας τη μάζα του ανθρακικού καλίου καθώς και τη μοριακή του μάζα, δύναται να προσδιορισθεί ο αριθμός των γραμμομορίων του ανθρακικού καλίου. Την ίδια στιγμή έχοντας γνωστό τον όγκο του διαλύματος, είναι εφικτό να προσδιορισθεί το μολαρικό κλάσμα (molarity, moles K₂CO₃/ L solution). Με τη βοήθεια κατάλληλης βιβλιογραφίας, παρέχεται η πυκνότητα του διαλύματος H₂O-K₂CO₃ για διαφορετικά μολαρικά κλάσματα [73]. Έτσι, με γραμμική παρεμβολή προσδιορίζεται τελικά η πυκνότητα του διαλύματος και κατ' επέκταση η κατά μάζα σύστασή του. Τελικά, στα πειράματα του εργαστηρίου, χρησιμοποιούνται διαλύματα ανθρακικού καλίου 20 wt.% και 27 wt.% τα οποία μελετώνται στους 80, 100 και 120 °C, για ποικίλους λόγους ανθράκωσης.

Πίνακας 4-3: Ιδιότητες υδατικού διαλύματος ανθρακικού καλίου

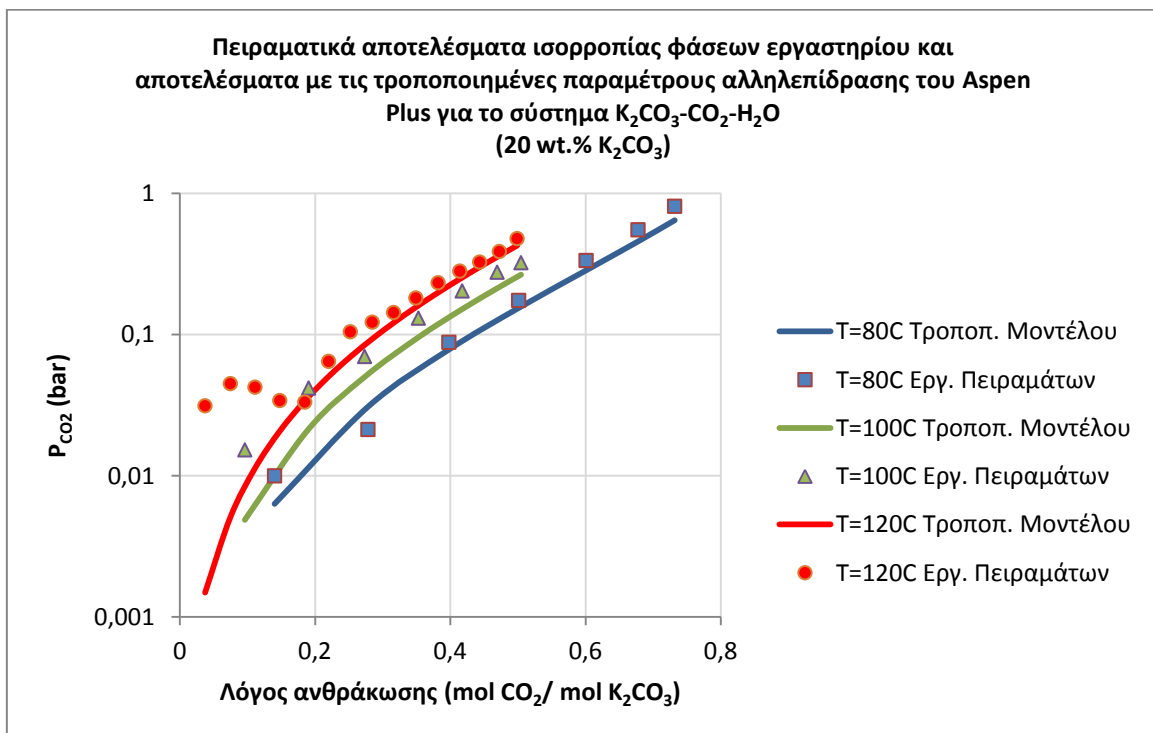
Μάζα %	m (mol/kg)	c (mol/L)	ρ (g/cm³)	Δ (°C)	η (mPa s)
18.0	1.588	1.523	1.1692	7.55	1.594
20.0	1.809	1.722	1.1898	8.82	1.707
24.0	2.285	2.139	1.2320	11.96	1.978
28.0	2.814	2.584	1.2755	16.01	2.331
32.0	3.405	3.057	1.3204	21.46	2.834

Στο περιβάλλον του λογισμικού Aspen Plus, εισάγονται οι αναλογίες νερού και ανθρακικού καλίου, καθώς και οι ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα για κάθε περίπτωση. Με τη βοήθεια των αναλύσεων ευαισθησίας, υπολογίζονται τελικά η σύσταση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμώδη φάση και η πίεση του δοχείου και κατ' επέκταση η μερική πίεση διοξειδίου του άνθρακα. Όπως και στην περίπτωση περιγραφής των πειραματικών δεδομένων των Toshi et.al, έτσι και σε αυτή την περίπτωση πραγματοποιούνται υπολογισμοί τόσο με τις προεπιλεγμένες, όσο και με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης του Electrolyte-NRTL.

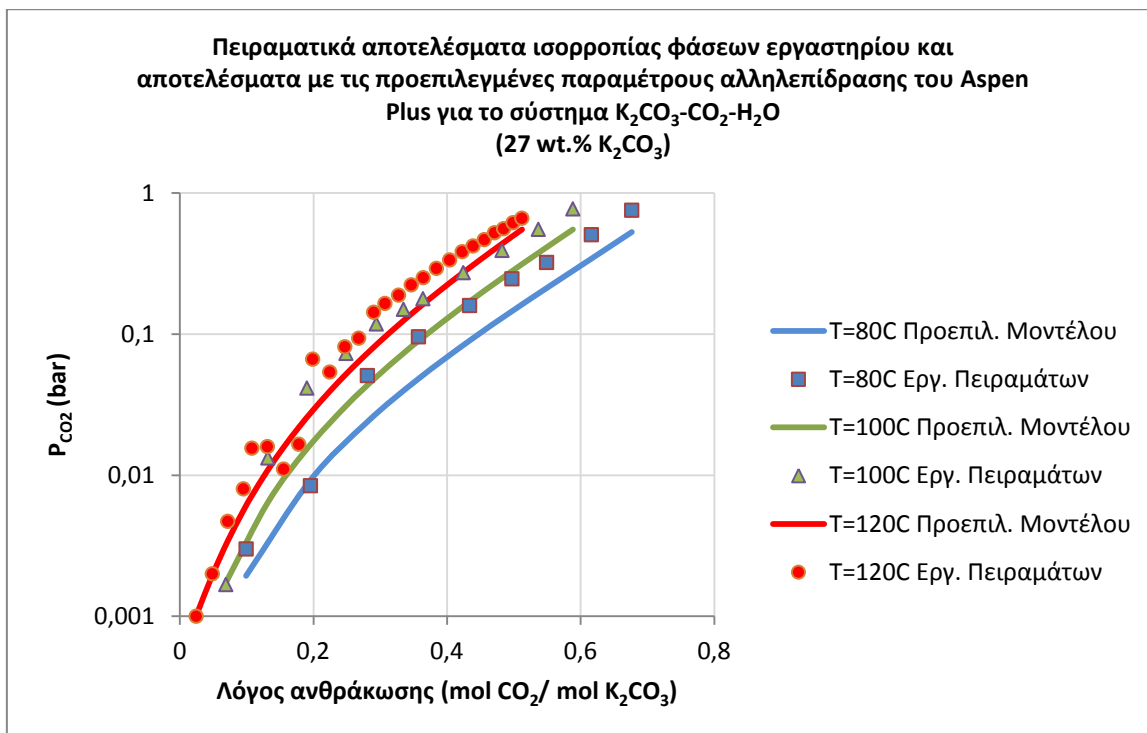
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους παρακάτω Πίνακες και Διαγράμματα:



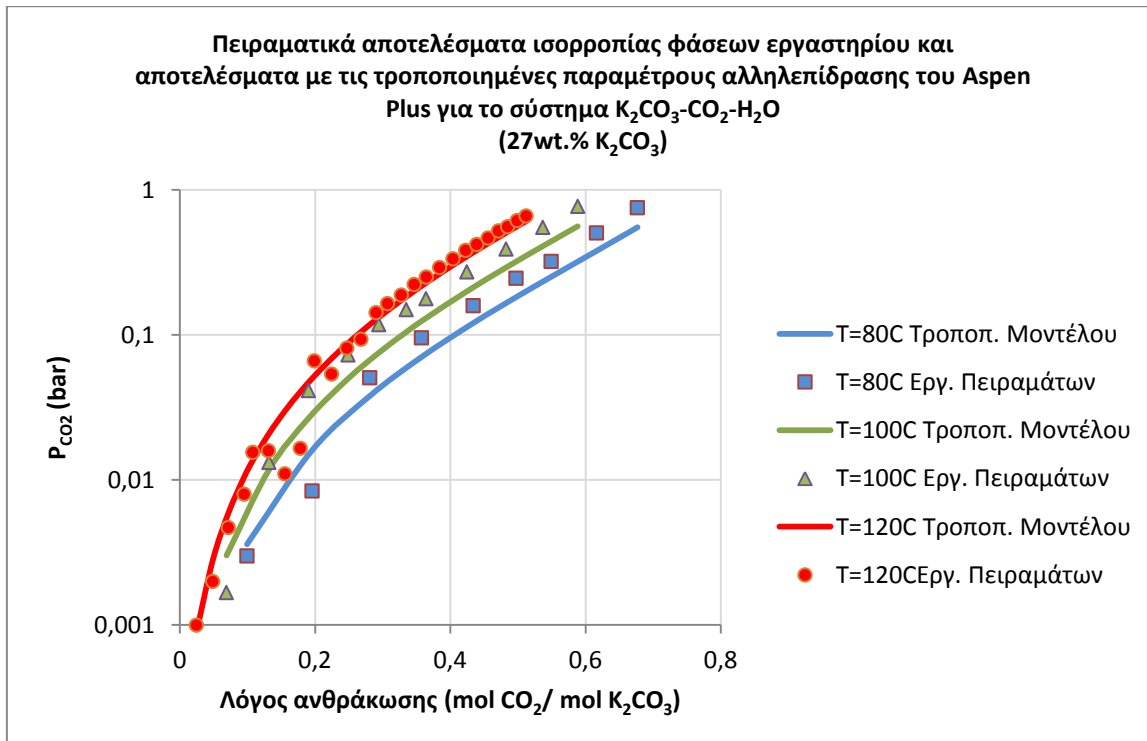
Διάγραμμα 4-7: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων εργαστηρίου-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα H_2O - K_2CO_3 - CO_2 (20 wt.% K_2CO_3) στους 80, 100 και 120 °C



Διάγραμμα 4-8: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων εργαστηρίου-αποτελέσματος με τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα H_2O - K_2CO_3 - CO_2 (20 wt.% K_2CO_3) στους 80, 100 και 120 °C



Διάγραμμα 4-9: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων εργαστηρίου-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα H_2O - K_2CO_3 - CO_2 (27 wt.% K_2CO_3) στους 80, 100 και 120 °C



Διάγραμμα 4-10: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων εργαστηρίου-αποτελέσματος με τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για το σύστημα H_2O - K_2CO_3 - CO_2 (27 wt.% K_2CO_3) στους 80, 100 και 120 °C

Όπως παρατηρείται και στα παραπάνω διαγράμματα, τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά από το μοντέλο που αναπτύχθηκε στο περιβάλλον του Aspen Plus και ιδιαίτερα εκείνο με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης, καθώς παρουσιάζεται σημαντική βελτίωση σε σχέση με το μοντέλο με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους της βιβλιοθήκης.

Ωστόσο ακόμη και στην περίπτωση μοντελοποίησης με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης παρουσιάζονται κάποιες αποκλίσεις, οι οποίες οφείλονται κυρίως στον τρόπο πραγματοποίησης των πειραμάτων. Αρχικά, το εισερχόμενο στο μίγμα διοξείδιο είναι 99 % καθαρό, γεγονός που συμβάλλει στη μείωση της ακρίβειας των πειραμάτων. Επίσης, τα όργανα μέτρησης πίεσης (WIKA S-10) και θερμοκρασίας (θερμοστοιχεία τύπου K) δεν ικανοποιούν την απαραίτητη ακρίβεια. Συγκεκριμένα, όπως παρατηρείται στην πρώτη περίπτωση διαλύματος 20 wt.% για ιδιαίτερα χαμηλούς λόγους ανθράκωσης (0.037-0.185) έχουν ληφθεί λανθασμένα αποτελέσματα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η ακρίβεια του μετρητικού οργάνου WIKA S-10 είναι ± 0.5 % του εύρους μέτρησης και σε χαμηλούς λόγους ανθράκωσης η αύξηση της πίεσης στο σύστημα είναι πολύ μικρή [72]. Επιπλέον ενδεχόμενη ανακρίβεια μπορεί να προκύψει από τη διαδικασία παρασκευής και ζύγισης του υδατικού διαλύματος. Τέλος, κατά τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων λήφθηκε σταθερή η τάση ατμών του νερού. Η παραδοχή αυτή δεν είναι αληθής και επηρεάζει τις μετρήσεις συνολικής πίεσης του συστήματος.

Παρακάτω παρατίθενται οι Πίνακες, όπου παρουσιάζονται οι αποκλίσεις των πειραματικών δεδομένων του εργαστηρίου από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με τις τροποποιημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης, ενώ ενδεικτικά για μια περίπτωση αναγράφονται και οι αποκλίσεις του μοντέλου με τις προεπιλεγμένες τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης, ώστε να παρουσιαστεί το μέγεθος της απόκλισης κάθε μοντέλου.

Πίνακας 4-4: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων εργαστηρίου με το υπολογιστικό μοντέλο (τροποποιημένες παράμετροι)

K₂CO₃ 20 wt.% T=80 °C			
	Μοντέλο Aspen Plus	Πειραματικά Εργαστηρίου	
Λόγος ανθράκωσης	P_{CO2,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	P_{CO2,ΠΕΙΡΑΜΑ} (bar)	Απόκλιση (%)
0.14	0.0063	0.01	36.74
0.278	0.0308	0.0213	-44.7
0.398	0.0784	0.0884	11.31
0.501	0.1548	0.175	11.59
0.601	0.2858	0.3356	14.84
0.678	0.458	0.554	17.33
0.732	0.6471	0.8131	20.42

Πίνακας 4-5: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων εργαστηρίου με το υπολογιστικό μοντέλο

K₂CO₃ 20 wt.% T=100 °C			
	Μοντέλο Aspen Plus	Πειραματικά Εργαστηρίου	
Λόγος ανθράκωσης	P_{CO2,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	P_{CO2,ΠΕΙΡΑΜΑ} (bar)	Απόκλιση (%)
0.096	0.0049	0.0153	68.13
0.19	0.0214	0.0419	48.83
0.273	0.0502	0.0701	28.46
0.353	0.0959	0.1311	26.8
0.418	0.1519	0.2043	25.64
0.469	0.2134	0.2772	23.01
0.505	0.2665	0.3237	17.67

Πίνακας 4-6: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων εργαστηρίου με το υπολογιστικό μοντέλο

K₂CO₃ 20 wt.% T=120 °C					
	Πειραματικά Εργαστηρίου	Μοντέλο Aspen Plus (τροπ.)		Μοντέλο Aspen Plus (προεπιλ.)	
Λόγος ανθράκωσης	P_{CO₂,ΠΕΙΡΑΜΑ} (bar)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	Απόκλιση (%)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	Απόκλιση (%)
0.037	0.0314	0.0015	95.26	0.0013	95.85
0.075	0.045	0.0051	88.66	0.003	93.23
0.111	0.0425	0.0113	73.33	0.0061	85.73
0.148	0.0342	0.0208	39.23	0.0109	68.17
0.185	0.0333	0.0339	-1.86	0.0181	45.84
0.22	0.0648	0.0506	21.93	0.0277	57.22
0.252	0.105	0.0697	33.65	0.0395	62.37
0.285	0.1228	0.0933	23.98	0.055	55.19
0.316	0.1437	0.1213	15.6	0.0744	48.24
0.349	0.1822	0.1565	14.13	0.1002	45.02
0.382	0.2335	0.1988	14.85	0.133	43.04
0.414	0.2824	0.248	12.2	0.1732	38.66
0.443	0.3273	0.3012	7.97	0.219	33.11
0.473	0.3888	0.363	6.65	0.2744	29.43
0.499	0.4799	0.4276	10.9	0.3348	30.23

Παρατηρείται, πως στη περίπτωση υδατικού διαλύματος 20 wt.% υπάρχει έντονη απόκλιση μεταξύ πειραμάτων και υπολογιστικού μοντέλου για ορισμένους λόγους ανθράκωσης. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ανακρίβεια των οργάνων μέτρησης πίεσης και εμφανίζεται στους χαμηλούς λόγους ανθράκωσης, όπου οι τιμές της είναι ιδιαίτερα χαμηλές. Επιπλέον, οι αποκλίσεις του υπολογιστικού μοντέλου από τα πειραματικά δεδομένα είναι μικρότερες στη χαμηλότερη θερμοκρασία, κάτι που οφείλεται στο ότι η χημική απορρόφηση γενικότερα ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Πίνακας 4-7: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων εργαστηρίου με το υπολογιστικό μοντέλο

K₂CO₃ 27 wt.% T=80 °C			
	Μοντέλο Aspen Plus	Πειραματικά Εργαστηρίου	
Λόγος ανθράκωσης	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	P_{CO₂,ΠΕΙΡΑΜΑ} (bar)	Απόκλιση (%)
0.099	0.0036	0.003	-20.1
0.196	0.016	0.0084	-90.42
0.281	0.038	0.0508	25.28
0.357	0.0705	0.0958	26.37
0.434	0.1209	0.1596	24.21
0.497	0.1825	0.2468	26.03
0.549	0.2523	0.3223	21.69
0.616	0.3807	0.5067	24.86
0.677	0.5535	0.7559	26.77

Πίνακας 4-8: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων εργαστηρίου με το υπολογιστικό μοντέλο

K_2CO_3 27 wt.% T=100 °C

Λόγος ανθράκωσης	Μοντέλο Aspen Plus	Πειραματικά Εργαστηρίου	Απόκλιση (%)
	$P_{CO_2,ΜΟΝΤΕΛΟ}$ (bar)	$P_{CO_2,ΠΕΙΡΑΜΑ}$ (bar)	
0.069	0.0036	0.003	-79.72
0.132	0.016	0.0118	11.09
0.19	0.038	0.0267	35.65
0.249	0.0705	0.05	31.54
0.294	0.1209	0.0754	36.2
0.325	0.1825	0.1048	30.08
0.364	0.2523	0.1307	26.7
0.424	0.3807	0.1999	26.73
0.482	0.5535	0.292	25.58
0.537	0.4098	0.4098	25.92
0.588	0.5616	0.5616	27.32

Πίνακας 4-9: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων εργαστηρίου με το υπολογιστικό μοντέλο

K₂CO₃ 27 wt.% T=120 °C			
	Μοντέλο Aspen Plus	Πειραματικά Εργαστηρίου	
Λόγος ανθράκωσης	P_{CO2,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	P_{CO2,ΠΕΙΡΑΜΑ} (bar)	Απόκλιση (%)
0.024	0.0009	0.001	10.8
0.049	0.0028	0.002	-40.24
0.072	0.0059	0.0047	-25.6
0.095	0.0105	0.008	-31.24
0.108	0.0136	0.0155	12.23
0.131	0.0206	0.0159	-29.44
0.155	0.0299	0.011	-170.54
0.178	0.0405	0.0166	-144.38
0.199	0.052	0.0664	21.72
0.224	0.0688	0.0539	-27.68
0.247	0.0863	0.0813	-6.07
0.268	0.1048	0.0936	-11.93
0.29	0.1276	0.143	10.76
0.307	0.1469	0.165	10.98
0.328	0.173	0.189	8.46
0.347	0.2003	0.2236	10.44
0.364	0.2287	0.2514	9.02
0.384	0.2634	0.2926	9.97

0.404	0.3024	0.3357	9.91
0.423	0.3434	0.3842	10.61
0.439	0.3825	0.4219	9.35
0.456	0.4266	0.4675	8.75
0.471	0.4707	0.5233	10.07
0.485	0.5126	0.5589	8.28
0.499	0.5596	0.6167	9.27
0.512	0.6072	0.6632	8.43

Στην περίπτωση του υδατικού διαλύματος 27 wt.% τα πειραματικά δεδομένα στους 120°C, περιγράφονται με μεγάλη ακρίβεια με χρήση του μοντέλου με χρήση των τροποποιημένων παραμέτρων αλληλεπίδρασης. Ωστόσο για συγκεκριμένους λόγους ανθράκωσης (0.155, 0.178) παρουσιάζονται ιδιαίτερα μεγάλες αποκλίσεις (170.54, 144.38 %). Οι τιμές αυτές οφείλονται σε σφάλμα κατά τη διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος καθώς το μοντέλο παρουσιάζει άκρως ικανοποιητικά τις υπόλοιπες τιμές.

Γενικότερα, οι αποκλίσεις του υπολογιστικού μοντέλου από τα πειράματα των Tosh et al. (1959) [62] είναι μικρότερες σε σύγκριση με αυτές από τα πειράματα του Εργαστηρίου Ατμοκινητήρων και Λεβήτων. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι οι παράμετροι αλληλεπίδρασης τροποποιήθηκαν από τον Hilliard (2005) [36] με τρόπο τέτοιο, ώστε να βελτιώσουν την προσέγγιση εκείνων των πειραματικών δεδομένων. Βέβαια, ακόμα και αυτή η τροποποίηση οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της περιγραφής και των πειραματικών δεδομένων του Εργαστηρίου Ατμοκινητήρων και Λεβήτων. Για να περιγραφούν τα δεδομένα του εργαστηρίου με ακόμη μεγαλύτερη ακρίβεια, θα πρέπει να πραγματοποιηθεί διαδικασία παλινδρόμησης (Data Regression) όπως αυτή του Hilliard [36], έχοντας όμως ως αναφορά τα συγκεκριμένα πειραματικά δεδομένα.

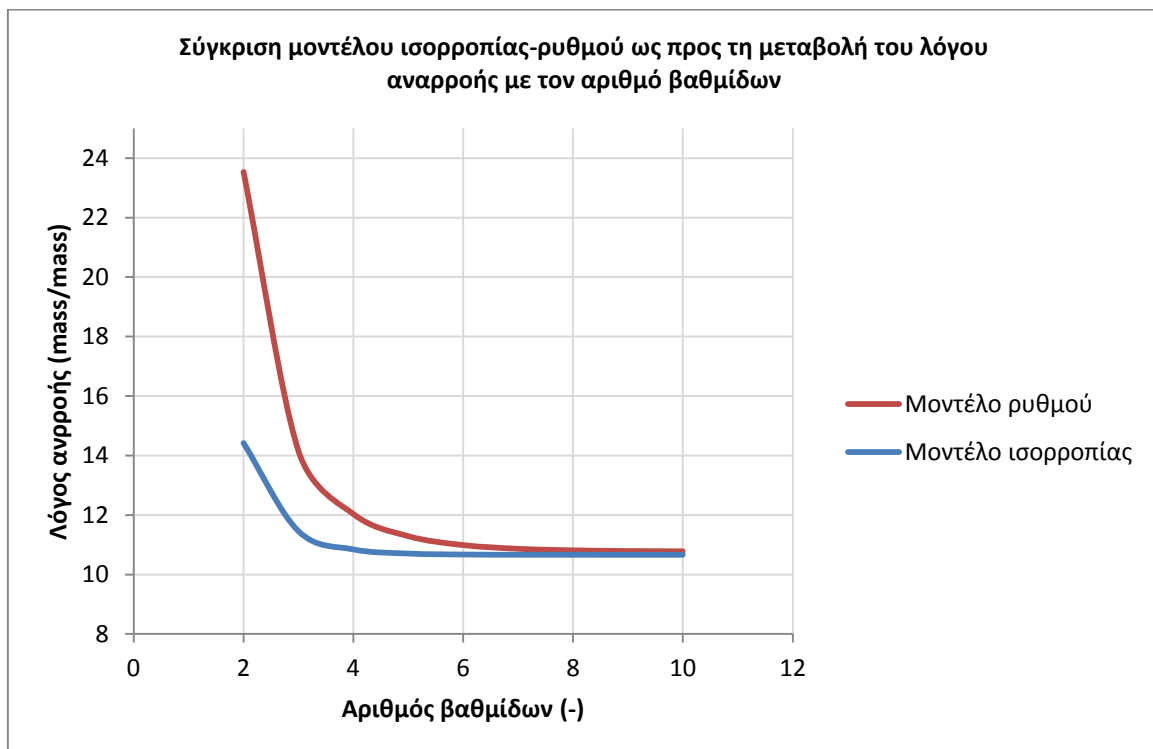
4.2 Επίδραση παραμέτρων στη χημική απορρόφηση CO₂

Για τη διεργασία της χημικής απορρόφησης, μελετήθηκε η επίδραση ορισμένων παραμέτρων στη συνολική διεργασία, με τη βοήθεια αναλύσεων ευαισθησίας. Συγκεκριμένα, τόσο για το μοντέλο ισορροπίας, όσο και για το μοντέλο ρυθμού οι αναλύσεις ευαισθησίας πραγματοποιήθηκαν μεταβάλλοντας: το λόγο ανθράκωσης εισόδου του διαλύτη στη στήλη απορρόφησης, τον αριθμό βαθμίδων της στήλης απορρόφησης, το ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα, καθώς επίσης και την πίεση της στήλης. Επιπλέον, προσδιορίζονται τα προφίλ θερμοκρασίας και σύστασης CO₂ καθ' ύψος της στήλης, ενώ τα εξαγόμενα αποτελέσματα για κάθε μοντέλο συγκρίνονται μεταξύ τους. Τέλος, πραγματοποιείται επαλήθευση της εγκυρότητας του υπολογιστικού προγράμματος, μέσω προσομοίωσης διεργασίας υπαρχουσών πιλοτικών εγκαταστάσεων.

4.2.1 Μεταβολή αριθμού βαθμίδων

Στο παρακάτω Διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που λαμβάνονται για τη μεταβολή του λόγου αναρροής της (L/G) ανάλογα με τον αριθμό βαθμίδων της στήλης απορρόφησης. Για τη στήλη απορρόφησης επιπλέον ισχύουν:

- Λόγος ανθράκωσης εισόδου: Lean Loading=0.3
- Πίεση λειτουργίας: P=20 bar
- Θερμοκρασία στήλης: T=100 °C
- Ποσοστό δέσμευσης CO₂: 95 %



Διάγραμμα 4-11: Μεταβολή του λόγου αναρροής με τον αριθμό βαθμίδων

Παρακάτω παρατίθενται αναλυτικά τα στοιχεία του παραπάνω διαγράμματος στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 4-10: Αποτελέσματα μεταβολής αριθμού βαθμίδων

Λόγος ανθράκωσης εισόδου=0.3, Δέσμευση 95 %, P=20 bar, T=100 °C

Αριθμός Βαθμίδων	Μοντέλο Ισορροπίας			Μοντέλο ρυθμού		
	Λόγος αναρροής (L/G)	Διαφορά (%)	Λόγος ανθράκωσης εξόδου	Λόγος αναρροής (L/G)	Διαφορά (%)	Λόγος ανθράκωσης εξόδου
2	14.417	-	0.669	23.54	-	0.526
3	11.454	20.551	0.765	14.151	39.886	0.677
4	10.841	5.347	0.791	12.03	14.983	0.743
5	10.702	1.288	0.797	11.285	6.199	0.772
6	10.67	0.301	0.799	10.985	2.651	0.785
7	10.662	0.069	0.799	10.861	1.13	0.791
8	10.661	0.016	0.799	10.809	0.485	0.793
9	10.66	0.005	0.799	10.786	0.209	0.794
10	10.66	0	0.799	10.777	0.086	0.794

Παρατηρείται πως η αύξηση των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της απαιτούμενης παροχής διαλύτη, καθώς με την αύξηση του ύψους της δίνεται περισσότερος χρόνος στις δυο φάσεις να αλληλεπιδράσουν και κατά συνέπεια επιτυγχάνεται καλύτερος διαχωρισμός. Συγκεκριμένα δίνεται μεγαλύτερος χρόνος τόσο για τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας όσο και για τις αντιδράσεις ισορροπίας του συστήματος. Επιπλέον, παρατηρείται πως από την πέμπτη βαθμίδα κι έπειτα η ποσοστιαία μεταβολή του λόγου αναρροής είναι ιδιαίτερα μικρή και κατά συνέπεια περαιτέρω αύξηση του αριθμού βαθμίδων δε θα είχε ιδιαίτερη επίδραση.

Όπως φαίνεται και στα παραπάνω διαγράμματα με την αύξηση του αριθμού βαθμίδων, άρα και του ύψους της στήλης, η διαφορά μεταξύ του λόγου αναρροής ολοένα και μειώνεται. Συγκεκριμένα για το μοντέλο ισορροπίας η επί τοις εκατό μείωση του λόγου αναρροής από δυο σε τρεις βαθμίδες είναι 20.55 %, ενώ από 9 σε 10 βαθμίδες μηδενίζεται. Για το μοντέλο ρυθμού οι διαφορές αυτές είναι

39.89% και 0.09 % αντίστοιχα. Ωστόσο δεν είναι πάντα εφικτό να λαμβάνεται ο μέγιστος αριθμός βαθμίδων κυρίως για τεχνοοικονομικούς λόγους.

Πίνακας 4-11: Διαφορά (%) του λόγου αναρροής μεταξύ μοντέλου ισορροπίας-ρυθμού

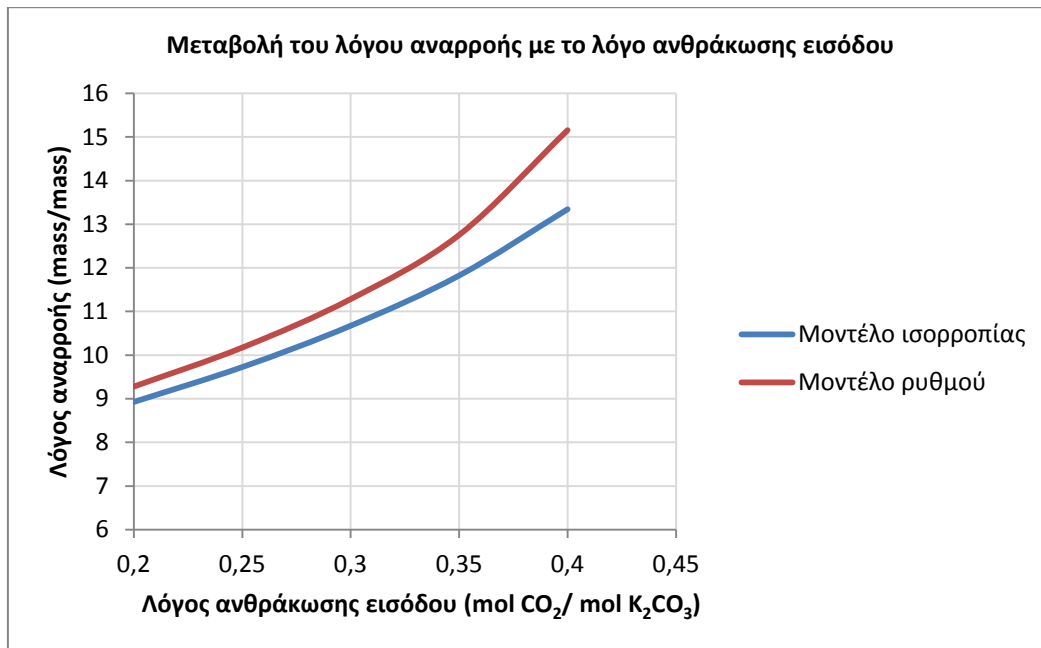
Αριθμός βαθμίδων	Απόκλιση λόγου αναρροής (%)
2	63.28
3	23.55
4	10.97
5	5.45
6	2.96
7	1.87
8	1.39
9	1.18
10	1.1

Παρατηρείται πως η απόκλιση μεταξύ των δυο μοντέλων είναι μεγάλη για τις πρώτες βαθμίδες, ενώ στη συνέχεια η διαφορά αυτή μικραίνει. Καθώς το ύψος της στήλης απορρόφησης μεγαλώνει δίνεται ολοένα και περισσότερος χρόνος για την πραγματοποίηση των φαινομένων μεταφοράς μάζας. Έτσι, για μεγάλο αριθμό βαθμίδων όπου έχει πραγματοποιηθεί εξ' ολοκλήρου η μεταφορά μάζας μεταξύ των φάσεων, το μοντέλο ρυθμού πλησιάζει τις τιμές του μοντέλου ισορροπίας.

4.2.2 Μεταβολή του λόγου ανθράκωσης εισόδου

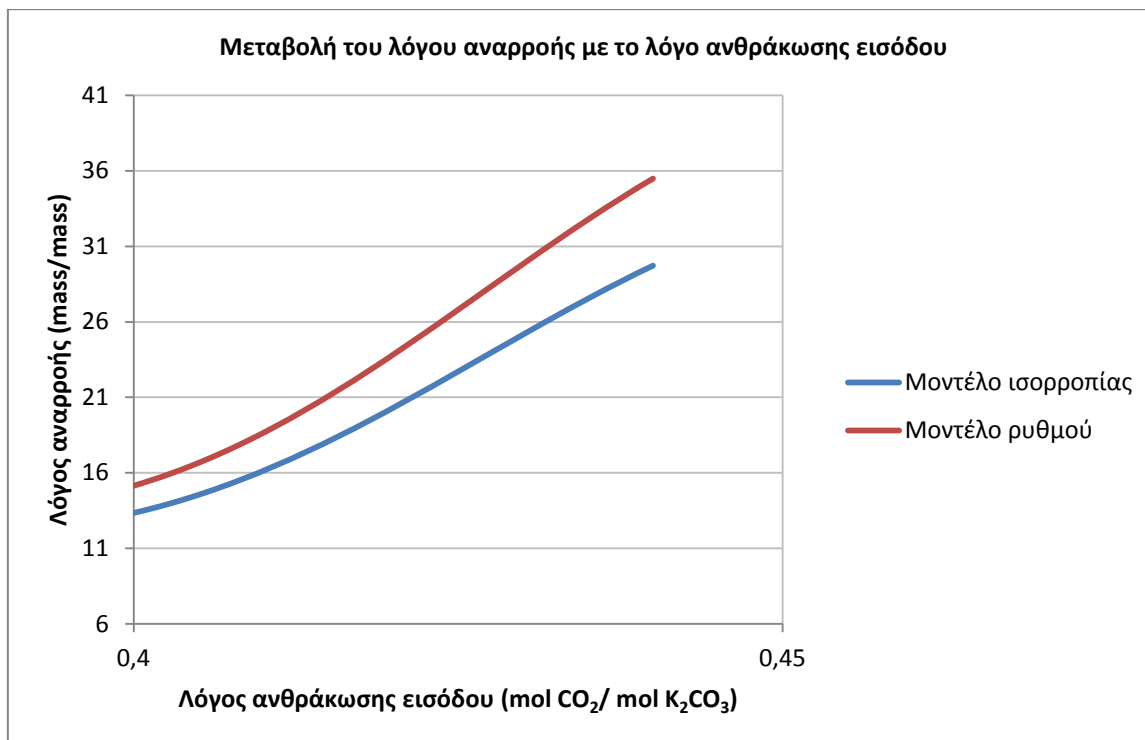
Στη συνέχεια παρουσιάζεται η μεταβολή του λόγου αναρροής σε σχέση με το λόγο ανθράκωσης εισόδου. Οι υπόλοιπες παράμετροι της στήλης είναι οι εξής:

- Αριθμός βαθμίδων: N=5
- Πίεση λειτουργίας: P=20 bar
- Θερμοκρασία στήλης: T=100 °C
- Ποσοστό δέσμευσης CO₂: 95 %



Διάγραμμα 4-12: Μεταβολή L/G με το λόγο ανθράκωσης εισόδου

Όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα, η παροχή υγρού διαλύματος αυξάνεται ολοένα και περισσότερο με την αύξηση του λόγου ανθράκωσης στην είσοδο της στήλης. Άρα, όσο πιο ανθρακωμένο είναι το διάλυμα, τόσο πιο δύσκολα δεσμεύεται το διοξείδιο του άνθρακα και κατ' επέκταση αυξάνεται ο λόγος αναρροής της στήλης. Συγκεκριμένα, όσο πιο ανθρακωμένο είναι ένα διάλυμα τόσο πιο πολύ KHCO_3 υπάρχει εξαρχής στο σύστημα. Έτσι, με βάση τη σχέση (2-38) η αντίδραση δυσκολεύεται να μετακινηθεί προς το δεξί μέλος και κατά συνέπεια δυσκολεύεται η απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον, καθώς εισάγεται από το υγρό διάλυμα επιπρόσθετη ποσότητα CO_2 μειώνονται οι διαφορές συγκέντρωσης μεταξύ υγρής και αέριας φάσης και κατ' επέκταση η μεταφορά μάζας με μοριακή διάχυση. Τέλος, με την αύξηση της ποσότητας CO_2 στο υδατικό διάλυμα μειώνεται το pH του διαλύματος, άρα το σύστημα είναι πιο όξινο και σύμφωνα με τη σχέση (2-51) μειώνεται ο ρυθμός αντίδρασης. Μάλιστα, όπως παρατηρείται και στο διάγραμμα από έναν λόγο ανθράκωσης κι έπειτα, ο λόγος αναρροής αυξάνεται ιδιαίτερα απότομα προκειμένου να επιτύχει το επιθυμητό ποσοστό δέσμευσης, όπως παρουσιάζεται και στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 4-13: Μεταβολή L/G με το λόγο ανθράκωσης εισόδου

Πίνακας 4-12: Αποτελέσματα μεταβολής λόγου ανθράκωσης

N=5, Δέσμευση 95 %, P=20 bar, T=100 °C

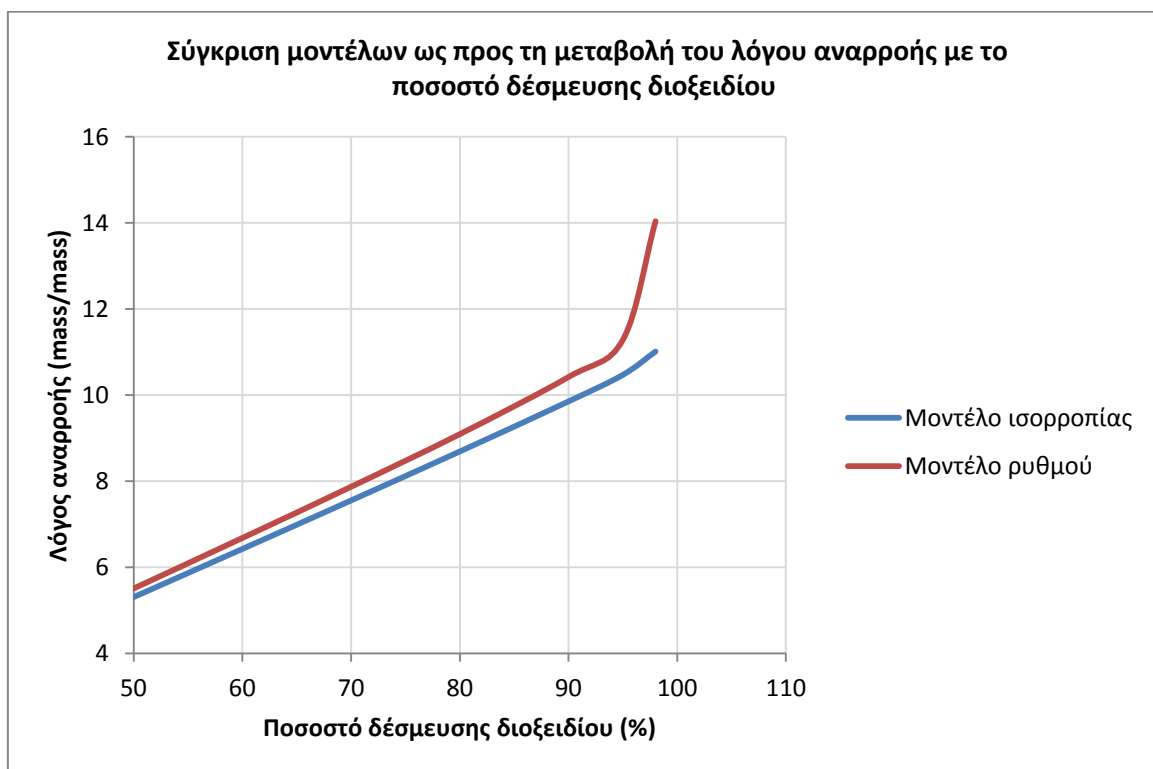
Μοντέλο ισορροπίας				Μοντέλο ρυθμού		
Λόγος ανθράκωσης εισόδου	Λόγος αναρροής (L/G)	Λόγος ανθράκωσης εξόδου	Λόγος αναρροής (L/G)	Λόγος ανθράκωσης εξόδου	Απόκλιση λόγου αναρροής (%)	Απόκλιση λόγου ανθράκωσης εξόδου (%)
0.2	8.93	0.791	9.278	0.769	3.91	-2.82
0.25	9.73	0.795	10.173	0.771	4.56	-3
0.3	10.678	0.799	11.285	0.772	5.69	-3.37
0.35	11.828	0.803	12.755	0.77	7.84	-4.1
0.4	13.348	0.803	15.158	0.755	13.56	-6
0.44	29.733	0.622	35.495	0.592	19.38	-4.75

Όπως φαίνεται και από τον παραπάνω πίνακα, η απόκλιση του λόγου ανθράκωσης μεταξύ των δυο μοντέλων μεγαλώνει συνεχώς όσο αυξάνεται ο λόγος ανθράκωσης εισόδου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, ένας μεγάλος λόγος ανθράκωσης επιδρά ιδιαίτερα αρνητικά στη διεργασία και το μοντέλο ισορροπίας υποδιαστασιολογεί το λόγο αναρροής.

4.2.3 Μεταβολή ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα

Στη συνέχεια, εξετάζεται η επίδραση του επιθυμητού ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα στο λόγο αναρροής της στήλης. Για τη στήλη ισχύουν ακόμη:

- Αριθμός βαθμίδων: $N=5$
- Πίεση λειτουργίας: $P=20$ bar
- Θερμοκρασία στήλης: $T=100$ °C
- Λόγος ανθράκωσης εισόδου: Lean Loading=0.3



Διάγραμμα 4-14: Μεταβολή L/G με το ποσοστό δέσμευσης CO₂

Όπως ήταν αναμενόμενο, η ποσότητα υγρού διαλύματος αυξάνεται με την αύξηση της επιθυμητής δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα. Μάλιστα, παρατηρείται πως η μεταβολή αυτή είναι σχεδόν γραμμική, ενώ για ποσοστά 98% και άνω απαιτούνται μη αντιπροσωπευτικοί λόγοι αναρροής, σύμφωνα με το μοντέλο ρυθμού. Όπως φαίνεται τόσο από το Διάγραμμα 4-14, όσο και από τον

Πίνακα 4-13 η διαφορά μεταξύ των δυο μοντέλων είναι ιδιαίτερα μικρή για δέσμευση CO₂ σε ποσοστό 50 %, ενώ αυξάνεται διαρκώς με την αύξηση του απαιτούμενου ποσοστού δέσμευσης. Το γεγονός αυτό παρουσιάζει την ανάγκη δημιουργίας ενός μοντέλου ρυθμού για την ορθότερη προσομοίωση της διεργασίας, καθώς οι περισσότερες εφαρμογές χημικής απορρόφησης, στοχεύουν σε δέσμευση CO₂, από 80 % και άνω [34].

Πίνακας 4-13: Αποτελέσματα μεταβολής ποσοστού δέσμευσης CO₂

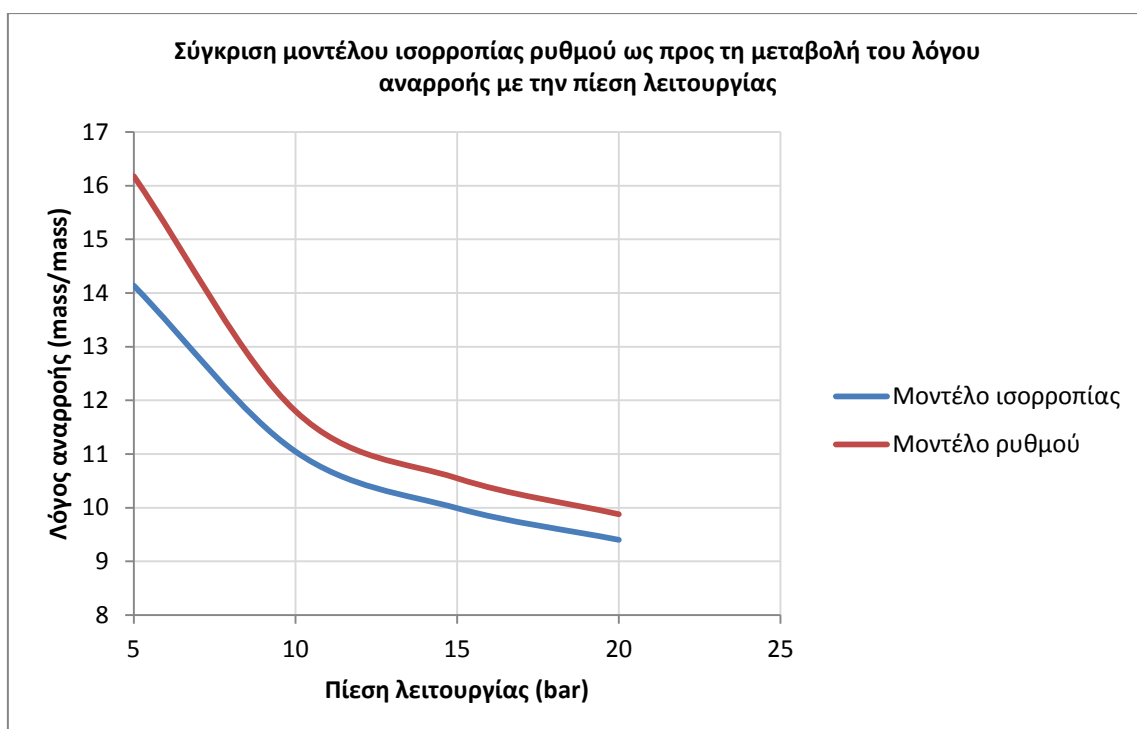
N=5, P=20 bar, T=100 °C, Λόγος ανθράκωσης εισόδου=0.3

Ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου (%)	Μοντέλο ισορροπίας		Μοντέλο ρυθμού
	Λόγος αναρροής (L/G)	Λόγος αναρροής (L/G)	Απόκλιση L/G (%)
50	5.309	5.506	3.7
60	6.427	6.679	3.91
70	7.553	7.869	4.17
80	8.69	9.092	4.62
90	9.852	10.42	5.75
95	10.469	11.285	7.77
98	11.01	14.039	27.44

4.2.4 Μεταβολή πίεσης λειτουργίας

Ακολουθως εξετάζεται η επίδραση της πίεσης λειτουργίας στη διεργασία της χημικής απορρόφησης, καθώς επίσης και η μεταβολή του λόγου αναρρόφησης εξόδου με τη μεταβολή της πίεσης. Οι υπόλοιπες λειτουργικές παράμετροι είναι οι εξής:

- Αριθμός βαθμίδων: $N=5$
- Ποσοστό δέσμευσης: 95 %
- Θερμοκρασία στήλης: $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Λόγος αναρρόφησης εισόδου: $\text{Lean Loading}=0.3$



Διάγραμμα 4-15: Μεταβολή λόγου αναρρόφησης με την πίεση λειτουργίας

Καθώς αυξάνεται η πίεση λειτουργίας της στήλης, αυξάνεται και η κινούσα δύναμη της απορρόφησης και κατά συνέπεια συμπεραίνεται πως οι αυξημένες πιέσεις λειτουργίας ευνοούν τη διεργασία της χημικής απορρόφησης. Η παροχή CO_2 υπολογίζεται και χαρακτηρίζεται από τη συνολική σταθερά μεταφοράς μάζας (K_G) για την αέρια φάση και συγκεκριμένα από την παρακάτω σχέση.

$$N_{\text{CO}_2} = K_G (P_{\text{CO}_2,b} - P_{\text{CO}_2}^*) \quad (3-1)$$

όπου,

N_{CO_2} , η μοριακή παροχή μάζας CO_2

K_G , συνολική σταθερά μεταφοράς μάζας

$P_{CO_2,b}$, η μερική πίεση του CO₂ στην αέρια φάση

$P_{CO_2}^*$, η μερική πίεση ισορροπίας του CO₂

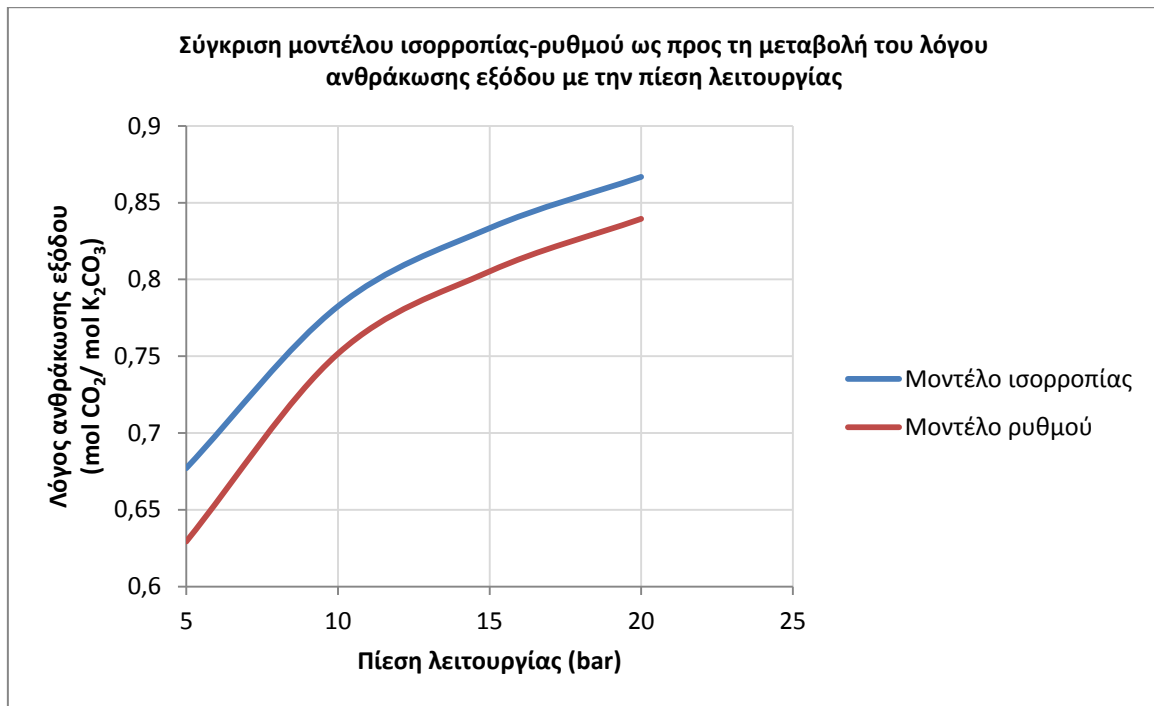
Καθώς ο ρυθμός απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα είναι μικρός συγκριτικά με τη συνολική συγκέντρωση του CO₂ στο υγρό, η πίεση ισορροπίας μπορεί να θεωρηθεί σταθερή [74].

Επιπλέον, παρατηρείται πως η διαφορά μεταξύ των λόγων αναρροής για 5 και 10 bar είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με εκείνη για 15 και 20 bar. Συγκεκριμένα, για το μοντέλο ρυθμού η αύξηση της πίεσης από 5 σε 10 bar οδηγεί σε μείωση του λόγου αναρροής κατά 27.07 %, ενώ η αύξηση πίεσης από 15 σε 20 bar προκαλεί 6.36 % μείωση του λόγου αναρροής. Κατά συνέπεια, δεν ενδείκνυται να χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου σε χαμηλές πιέσεις, ενώ όταν αυτό συμβαίνει τότε το διάλυμα εμπεριέχει και επιταχυντή (promoter). Τέλος, με βάση και το παραπάνω διάγραμμα, στην εξέταση των υπόλοιπων παραμέτρων, η πίεση λήφθηκε σταθερή στα 20 bar καθώς εξυπηρετεί τη συνολικά τη διεργασία, ενώ η τιμή αυτή απαντάται σε πολλές εφαρμογές.

Πίνακας 4-14: Αποτελέσματα μεταβολής πίεσης λειτουργίας

N=5, Tα=100 °C, Λόγος ανθράκωσης εισόδου=0.3, Ποσοστό δέσμευσης CO₂=95 %

Πίεση λειτουργίας (bar)	Λόγος αναρροής (L/G)	Λόγος αναρροής (L/G)	Απόκλιση λόγου αναρροής (%)
5	14.134	16.178	14.462
10	11.046	11.799	6.817
15	9.991	10.548	5.575
20	9.402	9.877	5.052



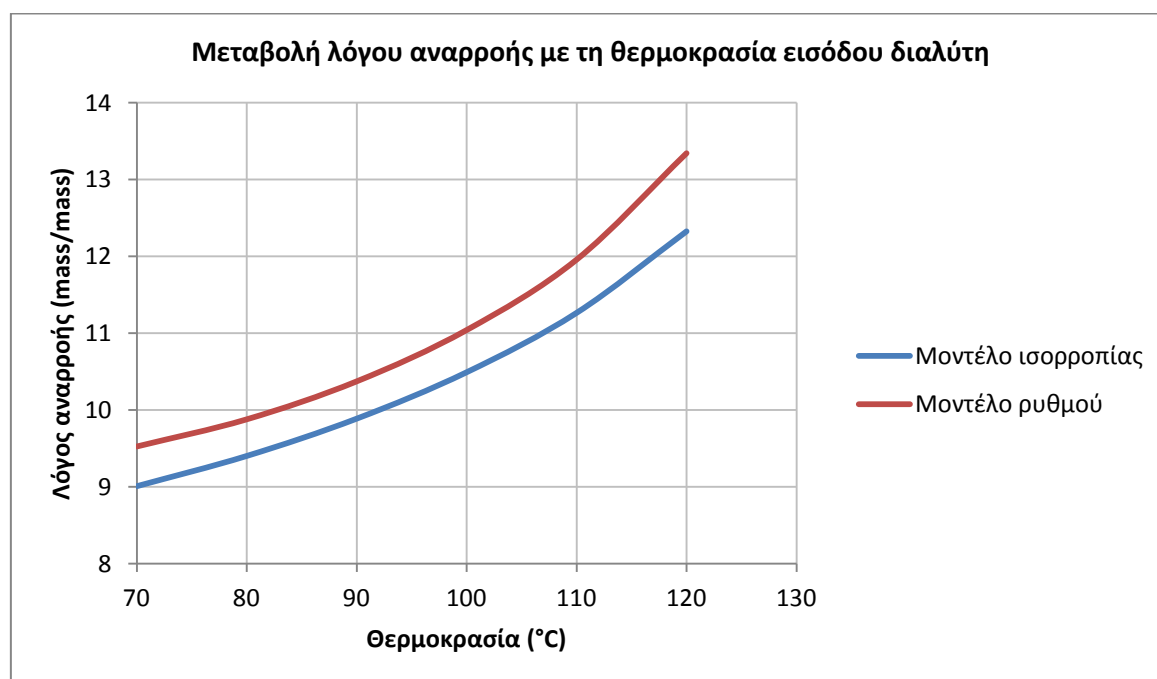
Διάγραμμα 4-16: Μεταβολή λόγου ανθράκωσης εξόδου με την πίεση λειτουργίας

Όπως φαίνεται, το διάλυμα είναι πιο ανθρακωμένο στην έξοδο του, δηλαδή απορροφά αποτελεσματικότερα για υψηλές πιέσεις. Ωστόσο, ένα πολύ ανθρακωμένο διάλυμα απαιτεί καλό καθαρισμό στη στήλη αναγέννησης προκειμένου να επαναλάβει επόμενο κύκλο με τη ίδια αποτελεσματικότητα. Έτσι, η επιλογή του σημείου λειτουργίας της στήλης απορρόφησης σχετίζεται και με ζητήματα κόστους αναγέννησης του διαλύτη.

4.2.5 Μεταβολή θερμοκρασίας εισόδου του υγρού διαλύτη

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας εισόδου του διαλύτη στη συνολική διεργασία. Οι υπόλοιπες λειτουργικές παράμετροι είναι οι εξής:

- Αριθμός βαθμίδων: $N=5$
- Ποσοστό δέσμευσης: 95 %
- Πίεση λειτουργίας στήλης: $P=20$ bar
- Λόγος ανθράκωσης εισόδου: $\text{Lean Loading}=0.3$

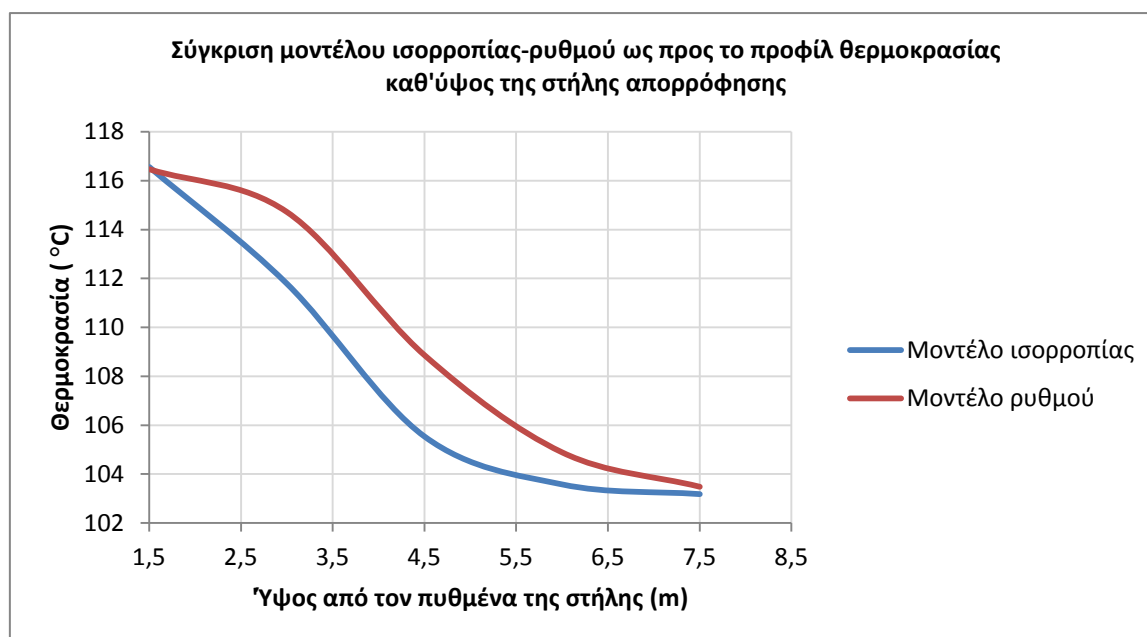


Διάγραμμα 4-17: Μεταβολή του λόγου αναρροής με τη θερμοκρασία λειτουργίας

Παρατηρείται πως οι χαμηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν γενικότερα τη διεργασία της χημικής απορρόφησης. Ωστόσο η μεταβολή της θερμοκρασίας φαίνεται να επηρεάζει σε μικρότερο βαθμό το λόγο αναρροής συγκριτικά με τη μεταβολή της πίεσης. Συγκεκριμένα, η μείωση της θερμοκρασίας από 120 σε 100 °C, οδηγεί σε μείωση του λόγου αναρροής κατά 17.26 %, ενώ η μετάβαση από τους 100 στους 70 °C, προκαλεί μείωση 13.74 %. Ωστόσο, οι υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση των ενεργειακών δαπανών, καθώς δεν απαιτείται εναλλάκτης θερμότητας για τη θέρμανση του υγρού ρεύματος που εισέρχεται στη στήλη αναγέννησης. Έτσι, καθώς η επίδραση της θερμοκρασίας δεν παρουσιάζει τόσο μεγάλες διαφορές όσο η πίεσης, ενώ την ίδια στιγμή οι περισσότερες εφαρμογές λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, για την επίδραση των υπόλοιπων παραμέτρων η θερμοκρασία λαμβάνεται σταθερή και ίση με 100 °C.

4.2.6 Θερμοκρασιακό προφίλ και προφίλ σύστασης καθ' ύψος της στήλης

Θερμοκρασιακό Προφίλ



Διάγραμμα 4-18: Θερμοκρασιακό προφίλ καθ' ύψος της στήλης

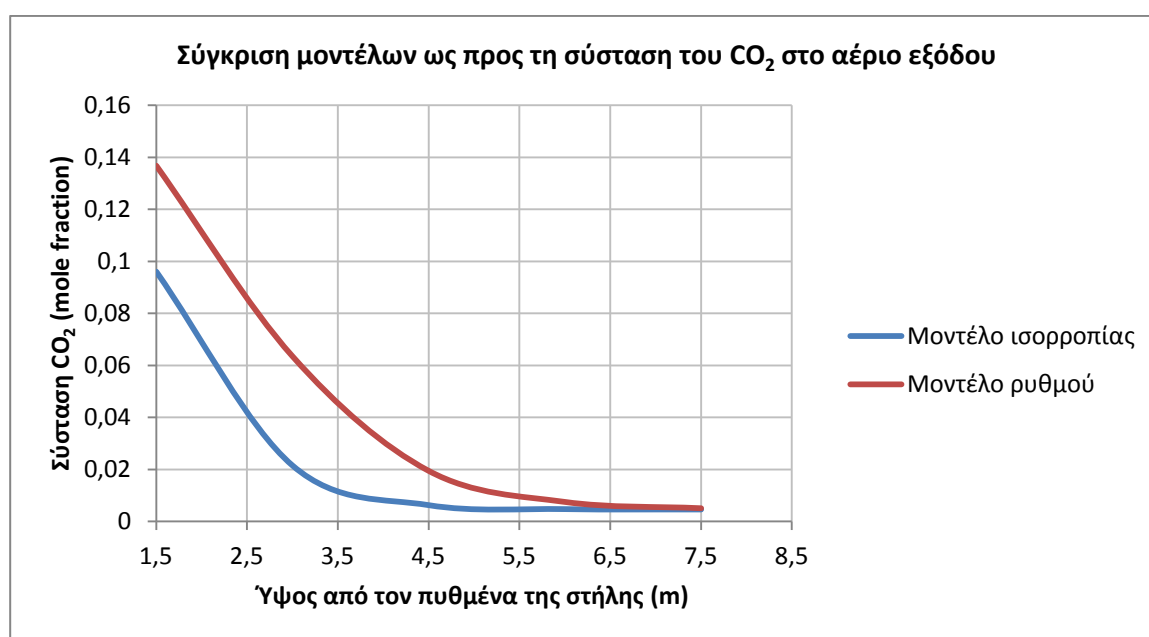
Γενικά, οι χαμηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν τη διεργασία της χημικής απορρόφησης όπως φαίνεται και παραπάνω. Έτσι, το μοντέλο ισορροπίας προβλέπει χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτό του ρυθμού, καθώς αποτελεί την πιο αισιόδοξη πρόβλεψη για τη διεργασία. Παρατηρείται, επίσης, πως το μοντέλο ρυθμού παρουσιάζει μεγαλύτερες προεξοχές σε σύγκριση με το μοντέλο ισορροπίας, καθ' ύψος της στήλης. Οι προεξοχές αυτές, αποτελούν υποδηλώνουν τις ορθότερες προβλέψεις ενός μοντέλου ρυθμού από το αντίστοιχο ισορροπίας.

Η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα στη στήλη απορρόφησης ξεκινά στο κάτω μέρος της στήλης με την είσοδο του αερίου, όπου είναι και έντονη. Έτσι, η αντίδραση (2-38) κινείται προς το δεξί μέλος, η οποία είναι εξώθερμη αντίδραση και κατά συνέπεια παράγεται θερμότητα. Αντίστοιχα, στην έξοδο της στήλης όπου η δέσμευση έχει ολοκληρωθεί, η θερμοκρασία εξόδου του αερίου ταυτίζεται με τη θερμοκρασία εισόδου του υδατικού διαλύματος.

Πίνακας 4-15: Αποτελέσματα θερμοκρασιακού προφίλ

Θερμοκρασιακό προφίλ			
Ύψος από πυθμένα (m)	Θερμοκρασία (°C) (Μοντέλο ισορροπίας)	Θερμοκρασία (°C) (Μοντέλο ρυθμού)	Απόκλιση (%)
1.5	116.6	116.5	-0.07
3	111.8	114.7	2.63
4.5	105.5	108.9	3.15
6	103.6	104.9	1.27
7.5	103.2	103.5	0.29

Προφίλ σύστασης



Διάγραμμα 4-19: Προφίλ σύστασης CO₂ στην αέρια φάση

Σε αντιστοιχία και με το προφίλ θερμοκρασίας, έτσι και στο παρόν διάγραμμα παρατηρείται πως η απορρόφηση CO₂ είναι έντονη με την είσοδο του αερίου. Η διαφορά μεταξύ των μοντέλων παρατηρείται στην περιοχή αυτή, όπου είναι έντονη η χημική απορρόφηση. Όταν το σύστημα επέλθει σε ισορροπία οι διαφορές μεταξύ των μοντέλων περιορίζονται σημαντικά. Κατά συνέπεια, το μοντέλο ρυθμού είναι απαραίτητο για τις περιοχές εκείνες όπου λαμβάνουν χώρα έντονα τα φαινόμενα μεταφοράς.

Πίνακας 4-16: Αποτελέσματα σύστασης CO₂

Προφίλ σύστασης διοξειδίου του άνθρακα

Ύψος από πυθμένα (m)	Γραμμομοριακή σύσταση (Μοντέλο ισορροπίας)	Γραμμομοριακή σύσταση	Απόκλιση (%)
1.5	0.096	0.1367	42.47
3	0.0215	0.0635	195.73
4.5	0.0062	0.0195	211.85
6	0.0047	0.0075	59.39
7.5	0.0046	0.0051	11.18

4.2.7 Σύγκριση μοντέλου ρυθμού με πιλοτικές εγκαταστάσεις

Στη συγκεκριμένη ενότητα, λαμβάνονται ως είσοδοι, δεδομένα πραγματικών, πιλοτικών εγκαταστάσεων και τα εξαγόμενα από το Aspen Plus αποτελέσματα, συγκρίνονται με τα αντίστοιχα πραγματικά. Με τον τρόπο αυτό, εξετάζεται επίσης και η ορθότητα των παραπάνω αποτελεσμάτων.

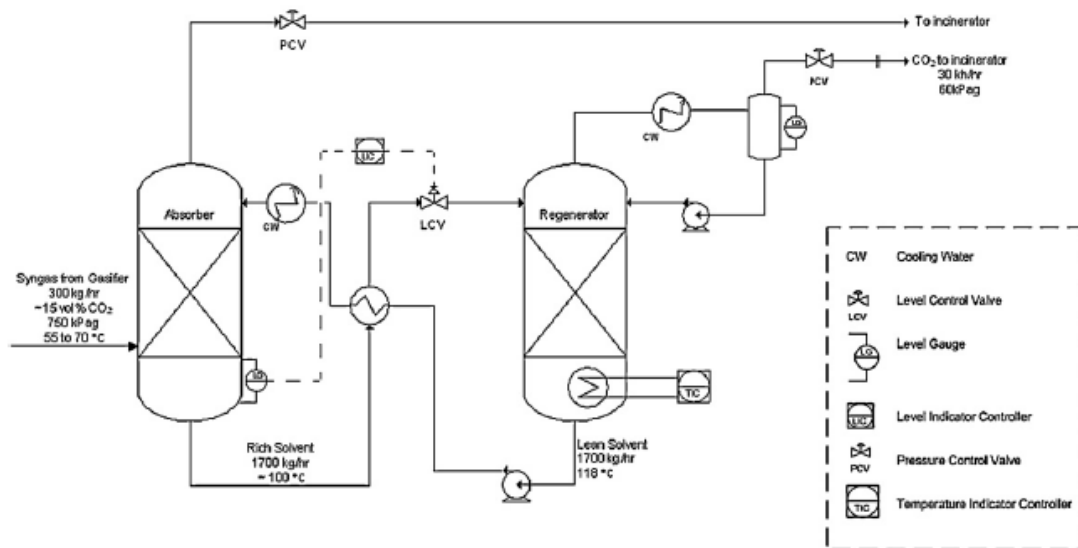
Στην παρούσα πιλοτική εγκατάσταση στόχος ήταν η δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα από υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου 30 wt.% [58]. Οι δοκιμές διεξήχθησαν σε δυο διαφορετικά στάδια κάθε ένα από τα οποία διήρκεσε έξι ημέρες. Οι συγκρίσεις στην παρούσα εργασία πραγματοποιούνται για την ημέρα κάθε σταδίου όπου οι δοκιμές κύλησαν ομαλότερα, ώστε τα αποτελέσματα να έχουν τα λιγότερα δυνατά σφάλματα.

Η σύσταση του αερίου σύνθεσης από το οποίο δεσμεύεται διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4-17: Τυπική σύσταση αερίου σύνθεσης

Σύσταση αερίου σύνθεσης (mol %)	
H₂	11
N₂	47
CH₄	2
CO	12
CO₂	12
H₂O	13
NH₃	2000 ppm
H₂S	5000 ppm
Υδρογονάνθρακες	Αμελητέες ποσότητες

Η πιλοτική εγκατάσταση σχεδιάστηκε αρχικά για να δεσμεύει 30-50 kg/h διοξειδίου του άνθρακα από 300 kg/h αερίου σύνθεσης. Η απαίτηση αυτή αντιστοιχούσε σε παροχή υγρού διαλύτη περίπου 1800 kg/h. Η στήλη απορρόφησης έχει διάμετρο 200 mm, πληρωμένο ύψος 3.3 m, ενώ ήταν σχεδιασμένη να λειτουργεί σε πιέσεις 7-8 bar και θερμοκρασίες μέχρι και 100 °C. Στη στήλη ρίχνεται τυχαίως τοποθετημένο πληρωτικό υλικό SMR (Super Mini Rings) διαμέτρου 16 mm, μιας και είχε διαπιστωθεί πως αποδίδει καλύτερα από άλλα τυχαίως τοποθετημένα πληρωτικά υλικά.



Εικόνα 4-2: Διάγραμμα ροής πιλοτικής εγκατάστασης

Για τις δυο περιπτώσεις που εξετάζονται (βέλτιστη μέρα κάθε σταδίου) η σύσταση του διαλύματος ανθρακικού καλίου είναι 22 wt.% και 22.1wt. %, ενώ ο λόγος ανθράκωσης στην είσοδο είναι 33% και 30% αντίστοιχα. Κατά τη διάρκεια των δοκιμών αυτών αναπτύχθηκε ένα υπολογιστικό μοντέλο προκειμένου να συγκριθεί με τα εξαγόμενα αποτελέσματα. Ως είσοδοι του υπολογιστικού μοντέλου λαμβάνονται η θερμοκρασία εισόδου, η παροχή και η σύσταση του αερίου σύνθεσης, η πίεση λειτουργίας, η παροχή, η θερμοκρασία και ο λόγος ανθράκωσης εισόδου του υγρού διαλύτη, καθώς επίσης και οι διαστάσεις και ιδιότητες του πληρωτικού υλικού. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα τόσο του υπολογιστικού μοντέλου της παρούσας εργασίας, όσο και αυτού των δημιουργών και συγκρίνονται οι διαφορές.

Πίνακας 4-18: Σύγκριση μοντέλου-πilotικής εγκατάστασης (Στάδιο 1)

Αποτελέσματα pilotικής εγκατάστασης και υπολογιστικών μοντέλων για το 1ο στάδιο πειραμάτων					
Παράμετρος	Δεδομένα εγκατάστασης	Μοντέλο Smith et al.	Μοντέλο	Απόκλιση μοντέλου Smith et al(%)	Απόκλιση μοντέλου (%)
Παροχή αερίου εξόδου (kg/h)	268	279	288.37	4.1	7.6
Παροχή εξόδου διαλύτη (kg/h)	1675	1795	1786.63	7.16	6.66
Θερμοκρασία εξόδου (°C)	82	86	89.48	4.88	9.12
Θερμοκρασία εξόδου διαλύτη (°C)	77	79	84.92	2.6	10.28

Πίνακας 4-19: Σύγκριση μοντέλου-πilotικής εγκατάστασης (Στάδιο 2)

Αποτελέσματα pilotικής εγκατάστασης και υπολογιστικών μοντέλων για το 2ο στάδιο πειραμάτων					
Παράμετρος	Δεδομένα εγκατάστασης	Μοντέλο Smith et al.	Μοντέλο	Απόκλιση μοντέλου Smith et al (%)	Απόκλιση μοντέλου (%)
Παροχή αερίου εξόδου (kg/h)	251	287	248.31	14.34	-1.07
Παροχή εξόδου διαλύτη (kg/h)	1673	1714	1753.75	2.45	4.83
Θερμοκρασία εξόδου (°C)	87	91	96.65	4.6	11.09
Θερμοκρασία εξόδου διαλύτη (°C)	83	84	91.53	1.2	10.27

Γενικά τα αποτελέσματα του υπολογιστικού μοντέλου, παρουσιάζουν μικρές αποκλίσεις από το αντίστοιχο που αναπτύχθηκε από τους Smith et al. (2012) και κατά συνέπεια προβλέπει την απόδοση της παρούσας πιλοτικής εγκατάστασης σε αρκετά καλό βαθμό. Οι αποκλίσεις μεταξύ πειραματικών δεδομένων και υπολογιστικών αποτελεσμάτων, οφείλονται σε ένα βαθμό στο ότι το παρόν μοντέλο διαμορφώθηκε για μόνιμες συνθήκες και κατά συνέπεια δε λογίζονται τα επίπεδα ελέγχου του υγρού ρεύματος, γεγονός που επιδρά στην παροχή του πλούσιου διαλύτη. Επιπλέον, οι θερμοκρασίες εισόδου στη στήλη απορρόφησης είναι λίγο μεγαλύτερες καθώς το Aspen Plus δεν πραγματοποιεί ευθέως υπολογισμούς για τις απώλειες θερμότητας.

Ένας λόγος στον οποίο οφείλονται οι διαφορές αυτές αποτελεί το γεγονός ότι στο υπολογιστικό μοντέλο της πιλοτικής εγκατάστασης λαμβάνεται υπόψη πτώση πίεσης καθ' ύψος της στήλης, σε αντίθεση με το παρόν μοντέλο όπου λαμβάνεται μηδενική πτώση πίεσης . Επιπλέον το πληρωτικό υλικό που επιλέγεται δεν υπάρχει ως προεπιλογή στο Aspen Plus και επιδιώκεται η κατά το δυνατό προσέγγισή του. Ακόμη, η σύσταση του αερίου σύνθεσης, αποτελεί σύσταση ενός τυπικού αερίου που εξέρχεται από αεριοποιητή και όχι τη συγκεκριμένη σύσταση της παρούσας πιλοτικής εγκατάστασης, γεγονός που επιδρά αρνητικά στις αποκλίσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων.

5 Συμπεράσματα και μελλοντική εργασία

5.1 Συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μοντελοποίηση της διεργασίας της χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα με υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου, σε στήλη με πληρωτικό υλικό. Η προσομοίωση πραγματοποιείται με χρήση του λογισμικού Aspen Plus, όπου αρχικά μελετάται η ισορροπία μεταξύ των φάσεων στο σύστημα $H_2O-K_2CO_3-CO_2$ και στη συνέχεια εξετάζεται η επίδραση λειτουργικών παραμέτρων στη συνολική διεργασία.

Αρχικά, πραγματοποιείται αναζήτηση στη διεθνή βιβλιογραφία για την εύρεση των κατάλληλων παραμέτρων που πρέπει να χρησιμοποιηθούν στο λογισμικό, ώστε να επιτυγχάνεται σωστός υπολογισμός των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, της ισορροπίας φάσεων και αντιδράσεων, καθώς και των κινητικών των αντιδράσεων που χαρακτηρίζονται από πεπερασμένο ρυθμό. Επιπλέον, τα εξαγόμενα αποτελέσματα του θερμοδυναμικού μοντέλου (ισορροπία φάσεων) είναι απαραίτητο να συγκριθούν με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Με χρήση των κατάλληλων παραμέτρων η απόκλιση των εξαγόμενων αποτελεσμάτων από τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα των Tosh et al. είναι περίπου 8-10 %.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται σύγκριση μεταξύ του θερμοδυναμικού μοντέλου και του μοντέλου ισορροπίας του Εργαστηρίου Ατμοκινητήρων και Λεβήτων του Ε.Μ.Π.. Το αποτέλεσμα δείχνει πως το αναπτυχθέν μοντέλο περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Μάλιστα, με την κατάλληλη τροποποίηση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης τα πειραματικά δεδομένα προσεγγίζονται με ακόμη μεγαλύτερη ακρίβεια, καθώς η απόκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων είναι περίπου 18 %. Το γεγονός ότι τα πειραματικά δεδομένα των Tosh et al. περιγράφονται με μεγαλύτερη ακρίβεια σε σχέση με αυτά του Εργαστηρίου Ατμοκινητήρων και Λεβήτων του Ε.Μ.Π, οφείλονται στο ότι οι παράμετροι οι οποίες τροποποιήθηκαν, τροποποιήθηκαν έχοντας ως δεδομένα αναφοράς αυτά των Tosh et al.

Αφού πραγματοποιηθεί ο έλεγχος του θερμοδυναμικού μοντέλου, στη συνέχεια πραγματοποιείται η προσομοίωση της διεργασίας της χημικής απορρόφησης και εξετάζεται η επίδραση διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων σε αυτή. Συγκεκριμένα, με τη βοήθεια αναλύσεων ευαισθησίας οι παράμετροι οι οποίοι μεταβάλλονται είναι: ο αριθμός των βαθμίδων της στήλης, ο λόγος ανθράκωσης του διαλύματος εισόδου, το ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα, η πίεση λειτουργίας της στήλης και η θερμοκρασία εισόδου του διαλύτη. Μέσω του μοντέλου χημικής απορρόφησης προσδιορίζεται το θερμοκρασιακό προφίλ, καθώς και το προφίλ της σύστασης του CO_2 καθ' ύψος της στήλης.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από της αναλύσεις ευαισθησίας δείχνουν ότι:

- η αύξηση του αριθμού βαθμίδων, άρα και του ύψους της στήλης συμβάλλουν θετικά στη μείωση του λόγου αναρροής της στήλης και κατά συνέπεια στη χρήση μικρότερης ποσότητας υδατικού διαλύματος

- ο λόγος ανθράκωσης του ρεύματος εισόδου επηρεάζει σημαντικά τις ενεργειακές καταναλώσεις μιας μονάδας δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα, καθώς μεγάλη αύξηση αυτού οδηγεί σε απαίτηση πολύ μεγαλύτερης ποσότητας υδατικού διαλύματος κάτι που αυξάνει το λειτουργικό κόστος, ενώ παράλληλα απαιτείται περισσότερη ενέργεια για την αναγέννηση του διαλύματος.

- η αύξηση του ποσοστού δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα αυξάνει σχεδόν γραμμικά την απαιτούμενη αναρροή, ενώ παρουσιάζεται αύξηση της κλίσης για δέσμευση CO₂ σε ποσοστό 90 % και άνω. Παράλληλα για δέσμευση CO₂ από 85 % και άνω οι διαφορά μεταξύ μοντέλου ισορροπίας και ρυθμού μεγαλώνει, γεγονός που παρουσιάζει την αναγκαιότητα δημιουργίας ενός μοντέλου ρυθμού.

- η αύξηση της πίεσης συνεισφέρει στην καλύτερη λειτουργία της στήλης, καθώς αυξημένες πιέσεις οδηγούν σε μεγαλύτερη μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμώδη φάση και ευνοούν τη διάλυσή του στο υγρό ρεύμα και κατά συνέπεια επιτυγχάνεται ευκολότερος διαχωρισμός. Συγκεκριμένα η αύξηση της πίεσης από 5 σε 10 bar οδηγεί σε μείωση του λόγου αναρροής κατά 27.07%, ενώ η αύξηση πίεσης από 15 σε 20 bar προκαλεί 6.36 % μείωση του λόγου αναρροής.

- οι χαμηλές θερμοκρασίες ευνοούν γενικότερα τη διεργασία της χημικής απορρόφησης, ωστόσο η επίδρασή της είναι μικρότερη από εκείνη της πίεσης. Ειδικότερα, η μείωση της θερμοκρασίας από 120 σε 100 °C, οδηγεί σε μείωση του λόγου αναρροής κατά 17.26 %, ενώ η μετάβαση από τους 100 στους 70 °C, προκαλεί μείωση 13.74 %.

- το θερμοκρασιακό προφίλ της στήλης, καθώς και το προφίλ σύστασης διοξειδίου του άνθρακα παρουσιάζουν αντίστοιχη συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα στη στήλη απορρόφησης ξεκινά στο κάτω μέρος της στήλης με την είσοδο του αερίου όπου η απορρόφηση CO₂ είναι. Κατά συνέπεια, η διαφορά μεταξύ των μοντέλων και η ανάγκη δημιουργίας μοντέλου ρυθμού παρατηρείται στην περιοχή αυτή, όπου είναι έντονη η χημική απορρόφηση

Κατά την προσομοίωση της διεργασίας αναπτύσσονται δυο μοντέλα, το μοντέλο ισορροπίας και το μοντέλο ρυθμού, όπου συμπεριλαμβάνονται στους υπολογισμούς και φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Όπως παρατηρείται από τα εξαγόμενα αποτελέσματα, το μοντέλο ρυθμού προβλέπει μεγαλύτερους λόγους αναρροής από τους αντίστοιχους του μοντέλου ισορροπίας, για τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας. Αυτό συμβαίνει, καθώς στο μοντέλο ισορροπίας πραγματοποιείται ως υπόθεση η συνολική ισορροπία μεταξύ των φάσεων, ενώ στο μοντέλο ρυθμού η υπόθεση της ισορροπίας γίνεται μόνο στην επιφάνεια διεπαφής. Το μοντέλο ισορροπίας υποδιαστασιολογεί το λόγο αναρροής της στήλης κατά τη

διεργασία, καθώς δε λαμβάνονται υπ' όψη φαινόμενα μεταφοράς, σε αντίθεση με το μοντέλο ρυθμού το οποίο προβλέπει και ακριβέστερα αποτελέσματα.

Τέλος, τα αποτελέσματα του μοντέλου της χημικής απορρόφησης συγκρίνονται με τα αντίστοιχα πραγματικής πιλοτικής εγκατάστασης. Η σύγκριση αυτή, έχει ως σκοπό της επιβεβαίωση της ορθότητας των αρχικών αποτελεσμάτων, καθώς επίσης και το σχολιασμό τυχόν αποκλίσεων. το υπολογιστικό μοντέλο χημικής απορρόφησης περιγράφει ικανοποιητικά τα δεδομένα πιλοτικής εγκατάστασης, έχοντας ωστόσο ορισμένες αποκλίσεις που οφείλονται κυρίως στο ότι ορισμένα αρχικά δεδομένα, όπως η σύσταση του αερίου εισόδου και ο λόγος ανθράκωσης του υγρού εισόδου δε δίνονται με απόλυτη ακρίβεια.

5.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Στη συνέχεια παρατίθενται ορισμένες προτάσεις για μελλοντική εργασία:

1) Μοντελοποίηση της διεργασίας της χημικής απορρόφησης CO₂ με υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου και προωθητή (promoter) πιπεραζίνη. Στη συνέχεια, η σύγκριση μεταξύ του μοντέλου αυτού με το μοντέλο με υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου χωρίς προωθητή, προσδιορίζει την επίδραση που επιφέρει η χρήση του προωθητή στη συνολική διεργασία.

2) Διαδικασία παλινδρόμησης (Data Regression) με βάση μονάδα του Ε.Μ.Π.. Στόχος είναι η κατάλληλη τροποποίηση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης για το βέλτιστο προσδιορισμό των πειραματικών δεδομένων της εργαστηριακής μονάδας. Έτσι, με χρήση υπολογιστικού μοντέλου με βάση την πειραματική διάταξη θα προσδιορίζονται οι λανθασμένες πειραματικές τιμές και θα αναζητηθούν τρόποι για τη βελτίωση διενέργειας αντίστοιχων πειραμάτων.

3) Οικονομική αξιολόγηση της στήλης απορρόφησης με βάση τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της. Συγκεκριμένα σύμφωνα με το λόγο αναρρόης, το ύψος και τη διάμετρο της στήλης θα δύναται να προσδιοριστεί ενδεικτικό κόστος αυτής. Έτσι σε συνδυασμό με τη διαδικασία παλινδρόμησης, θα είναι γνωστές οι απαιτήσεις μιας συγκεκριμένης στήλης απορρόφησης.

4) Μοντελοποίηση της στήλης αναγέννησης και στη συνέχεια ολόκληρου κύκλου. Με τον τρόπο αυτό προσομοιώνεται ολόκληρος ο κύκλος δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα και προσδιορίζονται με μεγαλύτερη ακρίβεια οι οικονομικές και ενεργειακές απαιτήσεις, καθώς και το λειτουργικό κόστος αλλά και κόστος επένδυσης.

5) Θερμοδυναμική μελέτη των οριακών συνθηκών δημιουργίας στερεών ιζημάτων στη στήλη απορρόφησης. Στόχος είναι η κατά το δυνατό μείωση των επικαθίσεων αυτών για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης στηλών απορρόφησης.

6) Ανάπτυξη CFD μοντέλου και ενσωμάτωση εξελιγμένων υπολογιστικών μεθόδων. Με εξελιγμένα υπολογιστικά εργαλεία, περιγράφονται με μεγαλύτερη ακρίβεια τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και ενέργειας και κατ' επέκταση η συνολική διεργασία της χημικής απορρόφησης.

Βιβλιογραφία

1. *Global Climate Change*, <http://climate.nasa.gov/vital-signs>.
2. *Global Greenhouse Gas Emissions Data*, <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data>.
3. Cullinane, J.T., *Thermodynamics and kinetics of aqueous piperazine with potassium carbonate for carbon dioxide absorption*. 2005.
4. Johansson, T.B., et al., *Global energy assessment: toward a sustainable future*. 2012: Cambridge University Press.
5. Juraščík, M., A. Sues, and K.J. Ptasiński, *Exergy analysis of synthetic natural gas production method from biomass*. *Energy*, 2010. **35**(2): p. 880-888.
6. *BP Statistical Review of World Energy*. 2015.
7. Κακαράς, Ε. and Σ. Καρέλλας, *Αντιρρυπαντική Τεχνολογία Θερμικών Σταθμών*. 2013, Αθήνα.
8. Kopyscinski, J., T.J. Schildhauer, and S.M.A. Biollaz, *Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009*. *Fuel*, 2010. **89**(8): p. 1763-1783.
9. Council, N.R., *America's climate choices: limiting the magnitude of future climate change*. 2010, Washington: National Academies Press.
10. Solomon, S., *Climate change 2007-the physical science basis: Working group I contribution to the fourth assessment report of the IPCC*. Vol. 4. 2007: Cambridge University Press.
11. Edmonds, J. *The potential role of CCS in climate stabilization*. in *Proc. 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. 2008.
12. Metz B, D.O., Bosch PR, Dave R, Meyers LA, editors, *Climate change 2007: mitigation. Contribution of working group III to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. Vol. 4. 2007: Cambridge University Press.
13. Rubin, E.S., et al., *The outlook for improved carbon capture technology*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012. **38**(5): p. 630-671.
14. Kanniche, M., et al., *Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture*. *Applied Thermal Engineering*, 2010. **30**(1): p. 53-62.
15. Rao, A.B. and E.S. Rubin, *A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control*. *Environmental science & technology*, 2002. **36**(20): p. 4467-4475.
16. Darde, A., et al., *Air separation and flue gas compression and purification units for oxy-coal combustion systems*. *Energy Procedia*, 2009. **1**(1): p. 527-534.
17. Zhao, Z., et al., *Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2007. **1**(3): p. 355-359.
18. Chen, E., *Carbon dioxide absorption into piperazine promoted potassium carbonate using structured packing*. 2007: ProQuest.
19. *Three basic methods to separate gases CO₂ Capture Project*.
20. Kenarsari, S.D., et al., *Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture*. *Rsc Advances*, 2013. **3**(45): p. 22739-22773.

21. Ducroux, R. and P. Jean-Baptiste, *Technologies, methods and modeling for CO₂ capture*. Proceedings of the GHGT-7, Vancouver, 2004: p. 5-9.
22. Wang, M., et al., *Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review*. Chemical Engineering Research and Design, 2011. **89**(9): p. 1609-1624.
23. Astaria, G., D.W. Savage, and A. Bisio, *Gas treating with chemical solvents*. 1983.
24. Austgen Jr, D., *A model of vapor-liquid equilibria for acid gas-alkanolamine-water systems*. 1989, Texas Univ., Austin, TX (USA).
25. Borhani, T.N.G., et al., *CO₂ capture with potassium carbonate solutions: A state-of-the-art review*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015. **41**: p. 142-162.
26. Gabrielsen, J., *CO₂ Capture from Coal Fired Power Plants*, in *Chemical Engineering*. 2007, Technical University of Denmark.
27. DEVRIES, N.P., *CO₂ absorption into concentrated carbonate solutions with promoters at elevated temperatures*. 2014, University of Illinois at Urbana-Champaign.
28. Posey, M.L., *Thermodynamic model for acid gas loaded aqueous alkanolamine solutions*. 1996, University of Texas at Austin Austin, TX.
29. Bishnoi, S. and G.T. Rochelle, *Absorption of carbon dioxide in aqueous piperazine/methyldiethanolamine*. AIChE Journal, 2002. **48**(12): p. 2788-2799.
30. Bishnoi, S. and G.T. Rochelle, *Thermodynamics of piperazine/methyldiethanolamine/water/carbon dioxide*. Industrial & engineering chemistry research, 2002. **41**(3): p. 604-612.
31. Chen, C.C., et al., *Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems*. AIChE Journal, 1982. **28**(4): p. 588-596.
32. Chen, C.C. and L.B. Evans, *A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems*. AIChE Journal, 1986. **32**(3): p. 444-454.
33. Mock, B., L. Evans, and C.C. Chen, *Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems*. AIChE Journal, 1986. **32**(10): p. 1655-1664.
34. Kothandaraman, A., *Carbon dioxide capture by chemical absorption: a solvent comparison study*. 2010, Massachusetts Institute of Technology.
35. AspenTech, *Aspen Physical Property System, Physical Property Models*.
36. Hilliard, M., *Thermodynamics of Aqueous Piperazine/Potassium Carbonate/Carbon Dioxide Characterized by the Electrolyte NRTL Model within Aspen Plus*. The University of Texas at Austin, Austin, 2005.
37. Redlich, O. and J.N. Kwong, *On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions*. Chemical reviews, 1949. **44**(1): p. 233-244.
38. Soave, G., *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*. Chemical Engineering Science, 1972. **27**(6): p. 1197-1203.
39. Al-Ramdhan, H.A., *A rate-based model for the design and simulation of a carbon dioxide absorber using the hot potassium carbonate process*. 2007.
40. *Chemical Kinetics, Handbook*.
41. Khan, S. *The equilibrium constant K*, <https://www.khanacademy.org/science/chemistry/chemical-equilibrium/equilibrium-constant/a/the-equilibrium-constant-k>.

42. Benitez, J., *Principles and modern applications of mass transfer operations*. 2011: John Wiley & Sons.
43. Χουντάλας, Δ.Θ., *Φαινόμενα Μεταφοράς και Εφαρμογές Αυτών*. 1993: Αθήνα.
44. Wilke, C. and C. Lee, *Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors*. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1955. **47**(6): p. 1253-1257.
45. Wilke, C. and P. Chang, *Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors*. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1955. **47**(6): p. 1253-1257.
46. Lewis, W. and W. Whitman, *Principles of gas absorption*. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1924. **16**(12): p. 1215-1220.
47. Στέγγου-Σαγιά, Α., *Συσκευές και εγκαταστάσεις θερμικών διεργασιών*. 2010, Αθήνα: Εκδόσεις Συμείων.
48. *Absorption & Stripping*. The University of Utah.
49. Kister, H.Z., *Distillation design*. Vol. 223. 1992: McGraw-Hill New York.
50. Maćkowiak, J., *Model for the prediction of liquid phase mass transfer of random packed columns for gas-liquid systems*. *Chemical Engineering Research and Design*, 2011. **89**(8): p. 1308-1320.
51. Billet, R. and M. Schultes, *Fluid dynamics and mass transfer in the total capacity range of packed columns up to the flood point*. *Chemical engineering & technology*, 1995. **18**(6): p. 371-379.
52. Sherwood, T., G. Shipley, and F. Holloway, *Flooding velocities in packed columns*. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1938. **30**(7): p. 765-769.
53. Hilliard, M.D., *A predictive thermodynamic model for an aqueous blend of potassium carbonate, piperazine, and monoethanolamine for carbon dioxide capture from flue gas*. 2008.
54. Lee, Y., et al., *Analysis of CO₂ removal by hollow fiber membrane contactors*. *Journal of Membrane Science*, 2001. **194**(1): p. 57-67.
55. Oexmann, J., C. Hensel, and A. Kather, *Post-combustion CO₂-capture from coal-fired power plants: Preliminary evaluation of an integrated chemical absorption process with piperazine-promoted potassium carbonate*. *International journal of greenhouse gas control*, 2008. **2**(4): p. 539-552.
56. Oyenekan, B.A. and G.T. Rochelle, *Rate modeling of CO₂ stripping from potassium carbonate promoted by piperazine*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2009. **3**(2): p. 121-132.
57. Mumford, K.A., et al., *Post-combustion capture of CO₂: results from the solvent absorption capture plant at Hazelwood power station using potassium carbonate solvent*. *Energy & fuels*, 2011. **26**(1): p. 138-146.
58. Smith, K.H., et al., *Pre-combustion capture of CO₂—Results from solvent absorption pilot plant trials using 30wt% potassium carbonate and boric acid promoted potassium carbonate solvent*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2012. **10**: p. 64-73.
59. Borhani, T.N.G., et al., *Rate-based simulation and comparison of various promoters for CO₂ capture in industrial DEA-promoted potassium carbonate absorption unit*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015. **22**: p. 306-316.
60. AspenTech, *Aspen Plus, Getting Started Modeling Processes with Electrolytes*. 2000.
61. AspenTech, *Aspen Physical Property System, Physical Property Methods*.
62. Tosh, J.S., et al., *Equilibrium study of the system potassium carbonate, potassium bicarbonate, carbon dioxide, and water*. 1959, Bureau of Mines, Pittsburgh, Pa.(USA).

63. Aseyev, G., *Electrolytes: equilibria in solutions and phase equilibria*. Calculation of Multicomponent Systems and Experimental Data on the Activities of Water, Vapor Pressures, and Osmotic Coefficients, Begell House, New York, 1999.
64. Aseyev, G.G. and I.D. Zaitsev, *Volumetric Properties of Electrolyte Solutions: Estimation Methods and Experimental Data*. 1996: Begell House Publishers.
65. Puchkov, L. and V. Kurochkina, *Saturated Vapor Pressure Over Aqueous Solutions of Potassium Carbonate*. Zhur. Priklad. Khim, 1970. **43**(1): p. 181-183.
66. Pinsent, B., L. Pearson, and F. Roughton, *The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions*. Transactions of the Faraday Society, 1956. **52**: p. 1512-1520.
67. Koytsoumpa, E.-I., et al., *Modelling and assessment of acid gas removal processes in coal-derived SNG production*. Applied Thermal Engineering, 2015. **74**: p. 128-135.
68. Seader, J. and E. Henley, *Separation process principles*, John Wiley&Sons. Inc., New York, 2002.
69. Onda, K., H. Takeuchi, and Y. Okumoto, *Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1968. **1**(1): p. 56-62.
70. Chilton, T.H. and A.P. Colburn, *Mass transfer (absorption) coefficients prediction from data on heat transfer and fluid friction*. Industrial & engineering chemistry, 1934. **26**(11): p. 1183-1187.
71. Γιαννουλίδης, Σ., *Πειραματική διερεύνηση της διαλυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα με υδατικά διαλύματα ανθρακικού καλίου και αμινοξέα*, in *Μηχανολόγων Μηχανικών*. 2015, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Αθήνα.
72. WIKA, *Electronic pressure measurement, High-quality pressure transmitter for general industrial applications Model S-10*. 2016.
73. *Concentrative Properties of Aqueous Solutions: Density, Refractive Index, Freezing Point Depression and Viscosity*.
74. Cullinane, J.T. and G.T. Rochelle, *Kinetics of carbon dioxide absorption into aqueous potassium carbonate and piperazine*. Industrial & engineering chemistry research, 2006. **45**(8): p. 2531-2545.

Παράρτημα

Στο παράρτημα της παρούσας εργασίας παρατίθενται όλοι πίνακες με τη σύγκριση των αποτελεσμάτων ισορροπίας του μοντέλου και των πειραματικών δεδομένων των Tosh et al.

Πίνακας Π-1: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης

K₂CO₃ 20 wt.% T=70 °C					
	Πειραματικά Tosh	Μοντέλο Aspen Plus (προεπιλ.)		Μοντέλο Aspen Plus (τροπ.)	
Λόγος ανθράκωσης	P_{CO₂,ΠΕΙΡΑΜΑ} (bar)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	Απόκλιση (%)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	Απόκλιση (%)
0.101	0.0021	0.0011	45.8035	0.0021	-2.1817
0.201	0.0117	0.0053	54.545	0.0097	17.6551
0.334	0.0386	0.0201	47.8612	0.0333	13.7378
0.335	0.0317	0.0203	35.9843	0.0336	-5.8203
0.5	0.1165	0.0711	38.9731	0.1047	10.1819
0.669	0.2965	0.2265	23.6092	0.2966	-0.0452
0.811	0.7102	0.6534	7.9903	0.775	-9.127

Πίνακας Π-2: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης

K₂CO₃ 20 wt.% T=90 °C					
	Πειραματικά Tosh	Μοντέλο Aspen Plus (προεπιλ.)		Μοντέλο Aspen Plus (τροπ.)	
Λόγος ανθράκωσης	P_{CO₂,ΠΕΙΡΑΜΑ} (bar)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	Απόκλιση (%)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	Απόκλιση (%)
0.1	0.0055	0.0021	62.6053	0.0037	32.1212
0.2	0.0228	0.0097	57.2019	0.0171	24.8739
0.332	0.0724	0.0375	48.1894	0.0585	19.2236
0.333	0.06	0.0378	36.9196	0.0589	1.7606
0.502	0.202	0.142	29.7061	0.188	6.9297
0.673	0.5723	0.4744	17.1071	0.5343	6.6282
0.797	1.0756	1.1967	-11.2622	1.2041	-11.9441

Πίνακας Π-3: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης

K₂CO₃ 20 wt.% T=110 °C					
	Πειραματικά Tosh	Μοντέλο Aspen Plus (προεπιλ.)		Μοντέλο Aspen Plus (τροπ.)	
Λόγος ανθράκωσης	P_{CO₂,ΠΕΙΡΑΜΑ} (bar)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	Απόκλιση (%)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	Απόκλιση (%)
0.1	0.0069	0.0036	47.62	0.0065	5.34
0.202	0.0338	0.0167	50.54	0.03	11.21
0.334	0.1344	0.0648	51.82	0.1012	24.75
0.335	0.1124	0.0654	41.84	0.1019	9.29
0.496	0.3234	0.2376	26.54	0.3061	5.35
0.507	0.3523	0.2577	26.86	0.3276	7.01
0.672	0.9515	0.8424	11.46	0.8843	7.06
0.817	2.1305	2.4721	-16.03	2.2308	-4.71
0.824	1.9719	2.6116	-32.44	2.3419	-18.76

Πίνακας Π-4: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης

K₂CO₃ 20 wt.% T=130 °C					
	Πειραματικά Tosh	Μοντέλο Aspen Plus (προεπιλ.)		Μοντέλο Aspen Plus (τροπ.)	
Λόγος ανθράκωσης	P_{CO₂,ΠΕΙΡΑΜΑ} (bar)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	Απόκλιση (%)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	Απόκλιση (%)
0.1	0.0117	0.0061	47.85	0.0111	5.26
0.201	0.0545	0.0258	52.56	0.0493	9.57
0.333	0.1689	0.1003	40.62	0.165	2.3
0.334	0.1503	0.1012	32.66	0.1663	-10.64
0.5	0.5109	0.3897	23.73	0.5097	0.24
0.666	1.3927	1.2944	7.06	1.3546	2.74
0.669	1.31	1.3223	-0.94	1.3785	-5.23
0.788	2.882	3.0736	-6.65	2.7953	3.01
0.792	2.7855	3.1624	-13.53	2.8648	-2.85

Πίνακας Π-5: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης

K₂CO₃ 30 wt.% T=70 °C					
	Πειραματικά Tosh	Μοντέλο Aspen Plus (προεπιλ.)		Μοντέλο Aspen Plus (τροπ.)	
Λόγος ανθράκωσης	P_{CO₂,ΠΕΙΡΑΜΑ} (bar)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	Απόκλιση (%)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	Απόκλιση (%)
0.1	0.0028	0.0014	50.93	0.0026	5.75
0.2	0.0117	0.0068	42.38	0.012	-2.72
0.332	0.0352	0.0264	25	0.0415	-17.95
0.494	0.1358	0.0946	30.38	0.1279	5.85
0.648	0.3075	0.2814	8.49	0.332	-7.98
0.652	0.3061	0.2895	5.43	0.3404	-11.2
0.81	0.8274	0.9667	-16.84	0.9957	-20.34

Πίνακας Π-6: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης

K₂CO₃ 30 wt.% T=90 °C					
	Πειραματικά Tosh	Μοντέλο Aspen Plus (προεπιλ.)		Μοντέλο Aspen Plus (τροπ.)	
Λόγος ανθράκωσης	P_{CO₂,ΠΕΙΡΑΜΑ} (bar)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	Απόκλιση (%)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	Απόκλιση (%)
0.1	0.0062	0.0027	56.29	0.0049	20.75
0.199	0.0241	0.0135	44.24	0.0224	7.19
0.33	0.0627	0.0544	13.32	0.0766	-22.04
0.489	0.2379	0.2012	15.4	0.2313	2.76
0.641	0.564	0.6165	-9.31	0.5894	-4.5
0.786	1.3514	1.8565	-37.38	1.5115	-11.85

Πίνακας Π-7: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης

K₂CO₃ 30 wt.% T=110 °C					
	Πειραματικά Tosh	Μοντέλο Aspen Plus (προεπιλ.)		Μοντέλο Aspen Plus (τροπ.)	
Λόγος ανθράκωσης	P_{CO₂,ΠΕΙΡΑΜΑ} (bar)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	Απόκλιση (%)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	Απόκλιση (%)
0.1	0.009	0.0049	44.98	0.009	-0.64
0.198	0.0407	0.0238	41.58	0.0403	1.03
0.2	0.0503	0.0244	51.55	0.0412	18.15
0.328	0.1138	0.0984	13.54	0.1364	-19.87
0.483	0.3792	0.3687	2.77	0.4	-5.49
0.625	0.9032	1.0808	-19.66	0.9494	-5.11
0.761	1.9581	2.9782	-52.09	2.1967	-12.18

Πίνακας Π-8: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης

K₂CO₃ 30 wt.% T=130 °C					
	Πειραματικά Tosh	Μοντέλο Aspen Plus (προεπιλ.)		Μοντέλο Aspen Plus (τροπ.)	
Λόγος ανθράκωσης	P_{CO₂,ΠΕΙΡΑΜΑ (bar)}	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ (bar)}	Απόκλιση (%)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ (bar)}	Απόκλιση (%)
0.1	0.0131	0.0085	35.33	0.0162	-23.63
0.198	0.0593	0.039	34.2	0.0714	-20.35
0.326	0.1669	0.161	3.53	0.2361	-41.49
0.473	0.6226	0.5832	6.32	0.6529	-4.87
0.61	1.3514	1.6689	-23.5	1.5253	-22.9
0.615	1.2411	1.7316	-39.53	1.4817	-9.64
0.735	2.6476	4.0913	-54.53	3.0598	-15.57

Πίνακας Π-9: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης

K₂CO₃ 40 wt.% T=70 °C					
	Πειραματικά Tosh	Μοντέλο Aspen Plus (προεπιλ.)		Μοντέλο Aspen Plus (τροπ.)	
Λόγος ανθράκωσης	P_{CO₂,ΠΕΙΡΑΜΑ (bar)}	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ (bar)}	Απόκλιση (%)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ (bar)}	Απόκλιση (%)
0.101	0.0028	0.0018	36.19	0.003	-7.77
0.201	0.0138	0.0089	35.27	0.0135	1.9
0.334	0.0421	0.0356	15.33	0.0462	-9.79
0.422	0.091	0.0738	18.96	0.0866	4.82

Πίνακας Π-10: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης

K₂CO₃ 40 wt.% T=90 °C					
	Πειραματικά Tosh	Μοντέλο Aspen Plus (προεπιλ.)		Μοντέλο Aspen Plus (τροπ.)	
Λόγος ανθράκωσης	P_{CO₂,ΠΕΙΡΑΜΑ (bar)}	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ (bar)}	Απόκλιση (%)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ (bar)}	Απόκλιση (%)
0.101	0.0055	0.0037	32.84	0.0057	-3.36
0.201	0.0234	0.0195	16.97	0.0261	-11.43
0.333	0.0841	0.0821	2.39	0.0893	-6.13
0.419	0.1717	0.1733	-0.92	0.1651	3.81

Πίνακας Π-11: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης

K₂CO₃ 40 wt.% T=110 °C					
	Πειραματικά Tosh	Μοντέλο Aspen Plus (προεπιλ.)		Μοντέλο Aspen Plus (τροπ.)	
Λόγος ανθράκωσης	P_{CO₂,ΠΕΙΡΑΜΑ (bar)}	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ (bar)}	Απόκλιση (%)	P_{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ (bar)}	Απόκλιση (%)
0.1	0.009	0.0071	21.32	0.0109	-21.69
0.2	0.049	0.0374	23.6	0.0497	-1.51
0.295	0.0979	0.1129	-15.31	0.1247	-27.41
0.296	0.111	0.1141	-2.76	0.1258	-13.29
0.334	0.16	0.1663	-3.99	0.1704	-6.54
0.351	0.1441	0.1953	-35.55	0.1937	-34.42

0.403	0.2854	0.3115	-9.12	0.2801	1.88
0.449	0.3282	0.4591	-39.89	0.3795	-15.63
0.485	0.544	0.6144	-12.94	0.4763	12.45
0.554	0.6481	1.0505	-62.09	0.724	-11.71
0.585	0.5812	1.3281	-128.49	0.8702	-49.71
0.601	0.9791	1.497	-52.9	0.9564	2.31
0.638	0.7998	1.9704	-146.36	1.1902	-48.81
0.664	1.4341	2.387	-66.45	1.3891	3.14
0.714	1.7926	3.4483	-92.36	1.8796	-4.85
0.759	2.1718	4.8046	-121.22	2.4926	-14.77
0.809	3.4819	6.9601	-99.9	3.4716	0.3
0.85	5.0125	9.4454	-88.44	4.6436	7.36
0.874	4.8056	11.293	-134.99	5.5596	-15.69

Πίνακας Π-12: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων-αποτελέσματος με προεπιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης

K₂CO₃ 40 wt.% T=130 °C

Λόγος ανθράκωσης	Πειραματικά Tosh	Μοντέλο Aspen Plus (προεπιλ.)	Απόκλιση (%)	Μοντέλο Aspen Plus (τροπ.)	Απόκλιση (%)
	P _{CO₂,ΠΕΙΡΑΜΑ} (bar)	P _{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)		P _{CO₂,ΜΟΝΤΕΛΟ} (bar)	
0.1	0.0138	0.0124	10.15	0.0205	-48.7
0.199	0.0938	0.0639	31.83	0.0916	2.31
0.292	0.2717	0.1935	28.78	0.2257	16.9
0.346	0.4158	0.3338	19.71	0.3453	16.94
0.402	0.4557	0.5595	-22.77	0.5128	-12.52
0.54	1.4134	1.7335	-22.64	1.2103	14.37
0.568	1.3445	2.1418	-59.3	1.4242	-5.93
0.58	2.1098	2.3418	-11	1.5261	27.67
0.617	2.0546	3.0663	-49.24	1.8852	8.25
0.644	2.2891	3.7147	-62.28	2.1973	4.01
0.685	3.3095	4.9331	-49.06	2.7723	16.23
0.726	3.9576	6.4906	-64	3.502	11.51
0.776	5.5227	8.9523	-62.1	4.6756	15.34
0.814	7.1981	11.31	-57.12	5.8473	18.77
0.828	6.8534	12.2968	-79.43	6.3554	7.27