



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**« Μοντελοποίηση της διεργασίας απορρόφησης/εκρόφησης
CO₂ και H₂S σε υδατικά διαλύματα ανθρακικού καλίου με
πιπεραζίνη »**

Της Μεταπτυχιακής Φοιτήτριας

Μάνου Κωνσταντίνα

Επιβλέπων

Ε. Κακαράς, Καθηγητής, Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2016

Πίνακας Περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
1 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
1.1 Κίνητρα χρήσης υποκατάστατου φυσικού αερίου	8
1.2 Σημασία καθαρισμού και προετοιμασίας του αερίου σύνθεσης προς μεθανοποίηση	8
1.3 Χαρακτηριστικά συνθετικού αερίου προς καθαρισμό και επιλογή μεθόδου καθαρισμού.....	9
1.4 Σκοπός	10
2 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ CO ₂ ΚΑΙ H ₂ S	12
2.1 Τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα	12
2.1.1 Κατηγοριοποίηση ανάλογα με το σημείο εφαρμογής.....	12
2.1.2 Κατηγοριοποίηση ανάλογα με το είδος της διεργασίας	13
2.2 Χημική Απορρόφηση.....	14
2.2.1 Βασικές κατηγορίες διαλυτών.....	15
2.2.2 Κριτήρια επιλογής διαλύτη	17
2.3 Μηχανισμός δέσμευσης CO ₂ και H ₂ S από υδατικό διάλυμα K ₂ CO ₃	17
2.4 Διεργασία θερμού ανθρακικού καλίου (Benfield Process)	19
2.4.1 Απλοποιημένο διάγραμμα ροής	20
2.4.2 Τροποποιημένα διαγράμματα ροής για τη μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης και την αύξηση της καθαρότητας του αερίου προϊόντος	21
3 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ	27
3.1 Electrolyte NRTL Model.....	27
3.1.1 Θεωρητικό υπόβαθρο και εξισώσεις υπολογισμού του ELEC NRTL.....	27
3.1.2 Ρυθμιζόμενες μεταβλητές μοντέλου ELEC NRTL	32
3.2 Χημική ισορροπία ηλεκτρολυτών	33
3.3 Συστατικά Henry.....	33
3.4 Διαδικασία υπολογισμού ιδιοτήτων.....	34
4 ΚΕΦΑΛΑΙΟ : ΣΥΣΤΗΜΑ K ₂ CO ₃ -H ₂ O-CO ₂ -H ₂ S.....	38
4.1 Ορισμός ιδιοτήτων συστήματος	39
4.1.1 Ισορροπία υγρού-ατμού του συστήματος K ₂ CO ₃ -CO ₂ -H ₂ O.....	40
4.1.2 Ισορροπία υγρού-ατμού του συστήματος K ₂ CO ₃ -H ₂ O- CO ₂ -H ₂ S	45
4.2 Κινητική αντιδράσεων και διαστασιολόγηση πύργων	55
4.3 Βασικοί τύποι υπολογισμού.....	57
4.4 Διάγραμμα ροής και προδιαγραφές σχεδιασμού	59
4.5 Επιλογή συνθηκών λειτουργίας για την εκτέλεση αναλύσεων ευαισθησίας	62
4.5.1 Σύσταση διαλύτη.....	63
4.5.2 Πιέσεις στηλών και ρευμάτων εισόδου	64

4.5.3	Θερμοκρασία διαλύτη εισόδου	65
4.5.4	Θερμοκρασία αερίου εισόδου	65
4.6	Αποτελέσματα αναλύσεων ευαισθησίας	68
4.6.1	Αριθμός βαθμίδων στήλης απορρόφησης.....	68
4.6.2	Αριθμός βαθμίδων στήλης εκρόφησης.....	72
4.6.3	Πίεσης λειτουργίας του πύργου απορρόφησης	74
4.6.4	Πίεσης λειτουργίας του πύργου εκρόφησης	76
4.6.5	Λόγος ανθράκωσης διαλύτη εισόδου.....	79
4.6.6	Θερμοκρασία διαλύτη εισόδου	84
4.6.7	Υπολογισμός ρευμάτων εισόδου έτσι ώστε η διεργασία να αντιπροσωπεύει κλειστού βρόγχου χωρίς τη βοήθεια πρόσθετου εξοπλισμού (T-REGUL και SPLIT).....	86
5	ΚΕΦΑΛΑΙΟ : ΣΥΣΤΗΜΑ $K_2CO_3-H_2O-PZ-CO_2-H_2S$	90
5.1	Συστατικά Συστήματος.....	90
5.2	Αντιδράσεις και σταθερές ισορροπίας	91
5.3	Ιδιότητες συστήματος $H_2O-CO_2-K_2CO_3-PZ$	93
5.3.1	Θερμοδυναμικά και φυσικοχημικά δεδομένα καθαρών συστατικών	93
5.3.2	Δυναμικές παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-μορίου του NRTL.....	95
5.3.3	Παράμετροι αλληλεπίδρασης ζεύγους μορίου-ηλεκτρολύτη	95
5.3.4	Αξιολόγηση μοντέλου του συστήματος $H_2O-K_2CO_3-PZ-CO_2-H_2S$	96
5.4	Βασικοί τύποι υπολογισμού.....	101
5.5	Διάγραμμα ροής και Προδιαγραφές Σχεδιασμού	102
5.6	Επιλογή συνθηκών για την εκτέλεση των αναλύσεων ευαισθησίας.....	103
5.6.1	Επιλογή σύστασης διαλύτη.....	104
5.7	Αποτελέσματα αναλύσεων ευαισθησίας	105
5.7.1	Αριθμός βαθμίδων των στηλών απορρόφησης και εκρόφησης	106
5.7.2	Συγκέντρωση K^+ για κάθε σειρά διαλυμάτων 0.1, 0.2, 0.3 mPZ/mK ⁺	107
5.7.3	Πίεση λειτουργίας του πύργου απορρόφησης.....	113
5.7.4	Πίεση λειτουργίας του πύργου εκρόφησης.....	115
5.7.5	Λόγος ανθράκωσης διαλύτη εισόδου.....	118
5.7.6	Θερμοκρασία διαλύτη εισόδου	122
6	ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΛΟΥ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΚΑΛΙΟΥ ΚΑΙ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΟΥ ΜΕ ΠΙΠΕΡΑΖΙΝΗ	126
6.1	Επιλογή λόγου ανθράκωσης διαλύτη εισόδου.....	127
6.2	Πίεση στήλης απορρόφησης.....	127
6.3	Θερμοκρασία διαλύτη εισόδου	132
6.4	Χαρακτηριστικά ρευμάτων εξόδου για λειτουργία χωρίς εναλλάκτη.....	133
7	ΣΥΜΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	137

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 139

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ατμοκινητήρων και Λεβήτων ΕΜΠ για την απόκτηση του μεταπτυχιακού τίτλου σπουδών του ΔΜΠΣ Παραγωγή και Διαχείριση Ενέργειας κατά το ακαδημαϊκό έτος 2014 – 2016. Επιβλέπων του θέματος ήταν ο Καθηγητής Ε. Κακαράς και υπεύθυνος για την διεκπεραίωση ήταν ο Αναπληρωτής Καθηγητής Σωτήριος Καρέλλας, τον οποίο θέλω να ευχαριστήσω θερμά για την ανάθεση αλλά και για την στήριξη που προσέφερε.

Άμεση καθοδήγηση υπήρξε από τον υποψήφιο Διδάκτορα Δημήτριο Γκριμέκη, του οποίου η συμβολή ήταν ουσιαστική. Η βοήθεια του δεν ήταν μόνο πρακτική μέσω παροχής συμβουλών, γνώσεων και βιβλιογραφίας αλλά και ψυχική καθώς έδειξε κατανόηση και υποστήριξη κατά το διάστημα διεκπεραίωσης όπου ο χρόνος ήταν περιορισμένος. Δεν θα μπορούσα να μην αναφερθώ στο Νικόλαο Ζυγουράκη που έκανε τη διπλωματική του εργασία στο εργαστήριο την ίδια περίοδο, με τον οποίο συνεργάστηκα άριστα και περάσαμε πολλές όμορφες στιγμές. Θα ήθελα λοιπόν να ευχηθώ ολόψυχα ότι καλύτερο στον Δημήτρη, στον Νικόλα αλλά και σε όλη την ομάδα του εργαστηρίου.

Τέλος, δεν γίνεται να μην ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου, καθώς η παρουσία τους είναι ευεργετική.

Μάνου Κωνσταντίνα
Αθήνα, Σεπτέμβριος 2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκε ο καθαρισμός των όξινων αερίων CO₂ και H₂S που περιέχονται σε αέριο σύνθεσης προερχόμενο από αεριοποίηση με ατμό, το οποίο προορίζεται να μετατραπεί σε SNG (Substitute Natural Gas) μέσω μεθανοποίησης. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου αφού οι συνθήκες του αερίου και συγκεκριμένα η υψηλή πίεση (20 bar) αλλά και θερμοκρασία (800 °C), καθιστούσαν τη χρήση του αποδοτική. Το ενδιαφέρον στράφηκε στην επίτευξη των προδιαγραφών σύστασης αερίου που θέτονται από τη διεργασία της μεθανοποίησης με τη καλύτερη δυνατή ενεργειακή απόδοση. Συγκεκριμένα, ο λόγος H₂/CO του καθαρισμένου αερίου έπρεπε να ήταν ίσος τουλάχιστον με τρία και η περιεκτικότητα του σε H₂S να ήταν μικρότερη του 1 ppmv. Οι συνθήκες του αεριοποιητή ήταν τέτοιες ώστε ο λόγος H₂/CO του αερίου σύνθεσης να ικανοποιείται και δεν υπήρχε κίνδυνος αλλοίωσης του καθώς η διεργασία καθαρισμού φάνηκε να βελτιώνει ελαφρά την τιμή του.

Η μοντελοποίηση της διεργασίας πραγματοποιήθηκε στο λογισμικό Aspen Plus V8.6 όπου πρώτο βήμα αποτέλεσε η επιλογή του κατάλληλου μοντέλου επίλυσης καθώς και η αξιολόγηση του βάσει πειραματικών δεδομένων ισορροπίας υγρού-ατμού των προς καθαρισμό συστατικών CO₂ και H₂S. Έχοντας ηλεκτρολυτικό σύστημα, το μοντέλο που εφαρμόστηκε ήταν το ELECNRTL αφού προσφέρει ευελιξία για τον υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητας σε διαλύματα πολύ χαμηλής αλλά και υψηλής συγκέντρωσης. Για την εκτέλεση των υπολογισμών της ατμώδους φάσης χρησιμοποιήθηκε η καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong-Soave, καθώς συνίσταται για διεργασίες επεξεργασίας αερίων και είναι αποδεκτή σε συστήματα υψηλών πιέσεων. Κατά την αξιολόγηση της σύγκλισης των αποτελεσμάτων του ELECNRTL με τα πειραματικά δεδομένα φάνηκε ότι οι αποκλίσεις ήταν σημαντικές καθιστώντας αναγκαία την προσαρμογή των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ζεύγους μορίων-ιόντων. Η προσαρμογή των παραμέτρων του CO₂ βασίστηκε σε δεδομένα της βιβλιογραφίας ενώ του H₂S έγινε μέσω ανάλυσης παλινδρόμησης.

Ακολούθησε η μελέτη της ενεργειακής απόδοσης της διεργασίας και της απόδοσης καθαρισμού H₂S για 95 % CO₂ δέσμευση και σύσταση ανθρακικού καλίου ίση με 30 wt. % καθώς η συγκεκριμένη σύσταση συνίσταται στις περισσότερες εφαρμογές. Για το σκοπό αυτό το διάγραμμα ροής σχεδιάστηκε ως ανοικτού βρόγχου ώστε να επιτευχθεί καλύτερη σύγκλιση και μικρότεροι υπολογιστικοί χρόνοι. Στην συνέχεια ορίστηκαν οι επιθυμητές προδιαγραφές σχεδιασμού εκτελέστηκε πλήθος αναλύσεων ευαισθησίας για την μελέτη της επιρροής βασικών παραμέτρων του συστήματος (π.χ. λόγος ανθράκωσης διαλύτη εισόδου, πιέσεις λειτουργίας των στηλών, θερμοκρασία ψύξης του διαλύτη).

Επειδή ο διαλύτης ανθρακικού καλίου χαρακτηρίζεται από αργούς ρυθμούς δέσμευσης CO₂ θεωρήθηκε σκόπιμη η ενίσχυση της απόδοσης του μέσω προσθέτων. Στην συγκεκριμένη εργασία ως ενισχυτής χρησιμοποιήθηκε η πιπεραζίνη καθώς έχει φανεί στη βιβλιογραφία ότι η χρήση της ως πρόσθετο είναι ιδιαίτερα ελκυστική καθώς βελτιώνει το ρυθμό δέσμευσης CO₂ και αυξάνει τη χωρητικότητα του διαλύτη. Οι θερμοδυναμικές και φυσικοχημικές ιδιότητες των ιόντων της πιπεραζίνης πάρθηκαν από τη βιβλιογραφία καθώς οι βιβλιοθήκες του Aspen δεν περιείχαν στοιχεία. Για το σχηματισμό των τριαδικών μιγμάτων K₂CO₃-PZ-H₂O, θεωρήθηκε σκόπιμο η συγκέντρωση του K₂CO₃ να κυμανθεί στο εύρος 3.5 – 6.5 m K⁺ που αντιστοιχεί σε 19.5 – 31 wt. % K₂CO₃. Η προσθήκη πιπεραζίνης έγινε σε μοριακή αναλογία 0.1, 0.2 και 0.3 σε σχέση με το περιεχόμενο καλίου. Φάνηκε ότι η ενεργειακή απόδοση της μονάδας κατά τη χρήση των μιγμάτων βελτιώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης K₂CO₃, για το λόγο αυτό ως τελική συγκέντρωση K₂CO₃ επιλέχθηκε το 6.5 m K⁺. Τα τρία μίγματα που προέκυψαν, ήταν τα 6.5mK⁺/0.65 mPZ (**PZ.0.1**), 6.5mK⁺/1.3mPZ (**PZ.0.2**), 6.5mK⁺/1.95mPZ (**PZ.0.3**) και ακολούθησε η σύγκρισή τους με το απλό ανθρακικό κάλιο. Συμπερασματικά, η προσθήκη πιπεραζίνης ιδιόκτα σε αναλογία 0.3 φάνηκε να βελτιώνει την χωρητικότητα του διαλύτη και να μειώνει την ενεργειακή απαίτηση. Παρόλα αυτά ο καθαρισμός H₂S στα μίγματα K₂CO₃/PZ ήταν λιγότερο αποτελεσματικός σε σχέση με το απλό K₂CO₃, ενώ το όριο του 1 ppmv ήταν πολύ δύσκολο να επιτευχθεί ακόμα και με τη χρήση του K₂CO₃.

ABSTRACT

The specific master thesis is regarding acid gas removal (H_2S and CO_2) of synthesis gas, coming from coal steam gasification and is intended for SNG (Substitute Natural Gas) production via methanation. For the cleaning process the utilized solvent was aqueous potassium carbonate since the synthesis gas conditions, especially the high pressure (20 bar) and temperature (800 °C) where extremely favorable for its efficiency. Intention was the cleaned gas to fulfill the strict restrictions imposed by the methanation process with the lower feasible energy consumption. Specifically, the cleaned gas molar ratio H_2/CO should be at least three, while the H_2S content had to be lower than 1 ppmv which is required for the protection of the methanator catalysts. The selected gasification technology produced synthesis gas that fulfills the H_2/CO requirement and during the cleaning process it was observed that this ratio was slightly ameliorated.

Process modelling performed in Aspen Plus V8.6 where first step was the selection of the proper Property Method and the model assessment regarding vapor-to-liquid (VLE) experimental data of CO_2 και H_2S . Since solvent was a strong electrolyte, the selected model for the activity coefficient calculation was the ELECNRTL, cause is the most versatile electrolyte property method that can handle solutions with very low to very high concentrations. For the phase properties calculation the Redlich-Kwong-Soave equation was used as it is proposed for gas processing and its use is accepted for high pressure systems. During the convergence evaluation of ELECNRTL with the experimental data, the deviation was not negligible making it necessary to adjust the molecule-electrolyte interaction pair parameters. The modification of CO_2 parameters was based on bibliography data while H_2S parameters were fixed via regression.

Afterwards, process energy efficiency and H_2S cleaning were investigated for 95 % CO_2 capture with 30 % wt. K_2CO_3 solution, as this concentration is proposed for the majority of the applications. The process flowsheet was designed as open loop for its better convergence and the shorter computational time. Design specifications were defined for the flowsheet so as to represent a close loop that executes 95 % CO_2 capture and a variety of sensitivity analyses performed in order to determine the influence of basic system parameters (e.g. lean loading, operating pressures of absorber and stripper, cooling temperature of solvent).

Due to the fact that aqueous potassium carbonate solution is characterized by slow reaction rate for the CO_2 absorption, it was considered useful to enhance its performance by adding a promoter. The utilized promoter was piperazine since its addition in catalytic amounts has shown to exhibit fast rate of absorption and to increase the solvent capacity. The thermodynamic and physicochemical properties of piperazine ions were taken from bibliography because they were not included in the Aspen databanks. For the formation of the ternaries mixtures, the K_2CO_3 concentration varied in the range 3.5 – 6.5 m K^+ which corresponds to 19.5 – 31 wt. % K_2CO_3 . Piperazine (PZ) was added in molar ratio 0.1, 0.2 and 0.3 in relation to the potassium content. It was observed that the system energy efficiency was enhancing by the increase of the K_2CO_3 content, so 6.5 m K^+ was chosen as the final K_2CO_3 concentration. As a result the investigated mixtures with 6.5 m K^+ and the three different PZ ratios were the 6.5m K^+ /0.65 mPZ (**PZ.0.1**), 6.5m K^+ /1.3mPZ (**PZ.0.2**) and 6.5m K^+ /1.95mPZ (**PZ.0.3**), which were compared with the K_2CO_3 . In conclusion, the piperazine addition especially in the ratio of 0.3 increases the solvent capacity and improves the energy efficiency. However the H_2S cleaning by the blends $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{PZ}$ was not so satisfying as by using K_2CO_3 , while the limit of 1 ppmv was very difficult to be attained even with K_2CO_3 .

1 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

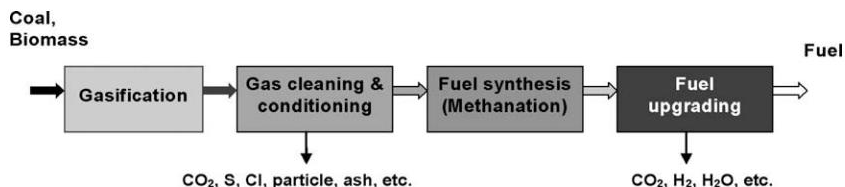
1.1 Κίνητρα χρήσης υποκατάστατου φυσικού αερίου

Μέχρι σήμερα, η παραγωγή καυσίμων και χημικών στις περισσότερες χώρες βασίζεται κυρίως στο πετρέλαιο και έως ένα ποσοστό στο φυσικό αέριο (NG: Natural Gas). Είναι γνωστό ότι τα αποθέματα πετρελαίου και φυσικού αερίου προβλέπεται να διαρκέσουν για ακόμη περίπου 40-60 χρόνια [1]. Σε αντίθεση, εκτιμάται ότι τα αποθέματα άνθρακα θα έχουν χρόνο ζωής μεγαλύτερο από 150 χρόνια ενώ η βιομάζα είναι μία ανανεώσιμη μορφή ενέργειας με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η συνεχή διαθεσιμότητά της. Ως αποτέλεσμα υπάρχει έντονο ενδιαφέρον για την αξιοποίηση του άνθρακα και της βιομάζας για την κάλυψη τμήματος των ενεργειακών απαιτήσεων. Συγκεκριμένα, τα κίνητρα ενίσχυσης της χρήσης τους ως εγχώριες πηγές ενέργειας είναι η μακρόχρονη διαθεσιμότητα τους, η προσπάθεια βελτίωσης της ασφάλειας παροχής ενέργειας και η δυνατότητα μείωσης των αερίων του θερμοκηπίου είτε από τη χρήση ανανεώσιμων πηγών είτε μέσω της τεχνολογίας δέσμευσης και αποθήκευσης του άνθρακα (CCS: Carbon Capture and Sequestration). Εκτός από την αξιοποίηση αυτών των πηγών προς παραγωγή ηλεκτρισμού και υγρών καυσίμων (π.χ. Fischer-Tropsch-diesel (FT-diesel) [2], διμεθυλαιθέρα (DME: Dimethyl ether) έχει μελετηθεί και η μετατροπή τους σε **υποκατάστατο φυσικού αερίου (SNG: Substitute Natural Gas)**.

Το SNG αποτελεί μία ευέλικτη μορφή ενέργειας που μπορεί να αντικαταστήσει τη φυσικό αέριο (>95 % μεθάνιο, υψηλή HHV). Το βασικά πλεονεκτήματα του SNG είναι η δυνατότητα χρήσης του στο ήδη υπάρχον δίκτυο διανομής αλλά και η εφαρμογή του σε καθιερωμένες και αποδοτικές τεχνολογίες όπως σε CNG αυτοκίνητα (Compressed Natural Gas), μονάδες συνδυασμένου κύκλου (CHP: Combined Heat and Power), σταθμούς παραγωγής αλλά και για θέρμανση. Η παραγωγή SNG από άνθρακα και βιομάζα πραγματοποιείται με θερμοχημικές διεργασίες μέσω αεριοποίησης δίνοντας αέριο σύνθεσης, το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε SNG μέσω μεθανοποίησης. Η χημική απόδοση της πρώτης ύλης μπορεί να φθάσει έως και 65 % όπως στη περίπτωση του ξύλου. Η χημική απόδοση ορίζεται ως ο λόγος της τελικής χημικής ενέργειας του SNG προς την αρχική χημική ενέργεια της πρώτης ύλης [3].

1.2 Σημασία καθαρισμού και προετοιμασίας του αερίου σύνθεσης προς μεθανοποίηση

Το πρώτο βήμα για την παραγωγή SNG (Substitute Natural Gas) από άνθρακα είναι το στάδιο της αεριοποίησης με ατμό ή/και οξυγόνο προς παραγωγή αερίου σύνθεσης (producer gas), το οποίο περιέχει κυρίως H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 και άλλους μεγαλύτερους υδρογονάνθρακες, καθώς και ακαθαρσίες όπως χλωριούχες και θειούχες ενώσεις. Η σύσταση του αερίου σύνθεσης εξαρτάται άρρηκτα από τη τεχνολογία αεριοποίησης, π.χ. είδος αντιδραστήρα, είδος αεριοποιητή (gasification agent) και συνθήκες λειτουργίας.



Είκ. 1.1: Διάγραμμα ροής διαδικασίας παραγωγής συνθετικού καυσίμου από άνθρακα, π.χ. βιομάζας σε SNG [4].

Η μετέπειτα μετατροπή του αερίου σύνθεσης σε SNG μέσω μεθανοποίησης, καθιστά αναγκαίο τον καθαρισμό και την προετοιμασία του αερίου σύνθεσης (gas cleaning and conditioning) ώστε να πληρεί τις προδιαγραφές σύστασης που θέτονται από τη διεργασία της μεθανοποίησης. Ο καθαρισμός του αερίου γίνεται για να αφαιρέσει τις ακαθαρσίες και τις επικίνδυνες ενώσεις που προκαλούν φθορά στους καταλύτες του μεθανοποιητή. Σε αντίθεση, η προετοιμασία του αερίου (gas conditioning), περιλαμβάνει όλες τις διεργασίες που αφορούν τη μετατροπή κάποιων συστατικών του αερίου, ώστε η τελική του

σύσταση να είναι κατάλληλη για τη μεθανοποίηση. Τα πιο σημαντικά στάδια προετοιμασίας του αερίου είναι η αντίδραση μετατροπής των υδρογονανθράκων (έξ. 1.1) και η WGS (Water Gas Shift) έξ. 1.2:



Στην συνέχεια, η σύνθεση του SNG είναι μία ετερογενώς καταλυόμενη διαδικασία. Η υδρογόνωση των οξειδίων του άνθρακα, γνωστή ως μεθανοποίηση, καθιστά αναγκαία την WGS αντίδραση έξ. 1.2 και περιλαμβάνει τις δύο ανεξάρτητες αντιδράσεις έξ. 1.3 και έξ. 1.4:



Αν η στοιχειομετρική αναλογία των αντιδρώντων H_2/CO είναι τουλάχιστον 3, τότε το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το H_2 προς παραγωγή μεθανίου και νερό έξ. 1.3. Παρόλα αυτά, το αέριο σύνθεσης από αεριοποιητές άνθρακα και βιομάζας, έχει συνήθως λόγο H_2/CO μεταξύ 0.3 και 2, το οποίο είναι πολύ χαμηλό για επαρκή μετατροπή του CO και μακρύτερη ζωή καταλύτη. Μέσω της WGS αντίδρασης, είναι δυνατό να προσαρμοστεί ο λόγος H_2/CO , μετατρέποντας το CO με H_2O σε CO_2 και πρόσθετο H_2 .

Το αέριο σύνθεσης πριν εισαχθεί στον μεθανοποιητή θα πρέπει να του αφαιρεθούν οι επικίνδυνες που δηλητηριάζουν τον καταλύτη. Γενικά οι βλαβερές προσμίξεις του αερίου σύνθεσης είναι [5]:

- Σωματίδια
- Ενώσεις θείου από τις οποίες το 90 % περίπου είναι στη μορφή H_2S . Κάποια ποσότητα είναι ως καρβονυλοσουλφίδιο (COS) ενώ υπάρχουν ίχνη οξειδίων του θείου (SO_x) και διθειάνθρακα (CS_2).
- Αλογονούχες ενώσεις που απαρτίζονται κυρίως από HCl
- Αλκαλικές ενώσεις και μέταλλα προερχόμενα από την απτητικοποίηση της τέφρας
- Αζωτούχες ενώσεις όπως αμμωνία (NH_3) και υδροκυάνιο (HCN)

1.3 Χαρακτηριστικά συνθετικού αερίου προς καθαρισμό και επιλογή μεθόδου καθαρισμού

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε ο καθαρισμός αερίου σύνθεσης προερχόμενο από αεριοποίηση άνθρακα με ατμό (allothermal gasification). Τα δεδομένα σύστασης, παροχών και συνθηκών του συνθετικού αερίου πάρθηκαν από την δουλειά των Kouytsoumpa et al. [6] οι οποίοι εκτέλεσαν τους υπολογισμούς αεριοποίησης άνθρακα με τη βοήθεια του λογισμικού Aspen Plus. Το συνθετικό αέριο αναφερόταν σε εργοστάσιο παραγωγής SNG από άνθρακα (coal to SNG) μικρής δυναμικότητας (50 MW_{th}) και η σύσταση του άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στον Πίν. 1.1. Οι προσμίξεις όπως πίσσα, HCl , NH_3 , οργανικό θείο συμπεριλήφθηκαν στην ανάλυση καθώς η απομάκρυνση τους κατά τη διεργασία καθαρισμού έχει μικρή επιρροή στην ενεργειακή απόδοση της μονάδας.

Πίν. 1.1: Ανάλυση άνθρακα προς αεριοποίηση (as received) [6].

Γενική ανάλυση (wt. %)		Στοιχειακή ανάλυση (wt. %)	
Πτητικά	42	C	53,6
Απανθράκωμα	35,5	H	3,9
Τέφρα	3,5	O	19,2
Υγρασία	19	N	0,6
Θερμ.δύναμη (HHV)	4750 (kcal/kg)	S	0,35

Κατά την αεριοποίηση με ατμό, θερμότητα παρέχεται στο υπό αντίδραση στερεό και στον παράγοντα αεριοποίησης μέσω εξωτερικής πηγής που συνήθως είναι ένας θάλαμος καύσης. Το αέριο σύνθεσης που

παράγεται έχει υψηλό περιεχόμενο H_2 το οποίο είναι και απαραίτητο για την μετέπειτα μεθανοποίηση. Η ποιότητα του αερίου σύνθεσης μεταβάλλεται αναλόγως του γεωμετρικού σχήματος του αεριοποιητή και τις συνθήκες λειτουργίας του (παράγοντας αεριοποίησης, λόγος στερεού καύσιμου προς παράγοντα αεριοποίησης, θερμοκρασία, πίεση). Το παραγόμενο συνθετικό αέριο είχε υψηλό λόγο H_2/CO , γεγονός ιδιαίτερα ευνοϊκό για την μετέπειτα μεθανοποίηση. Όπως φαίνεται στον Πίν. 1.2 ο μοριακός λόγος H_2/CO ήταν 3, ίσος δηλαδή με το κατώτερο επιτρεπόμενο όριο που θέτει η διεργασία της μεθανοποίησης. Μάλιστα φάνηκε ότι μετά το καθαρισμό ο λόγος αυτός βελτιώνεται ελαφρά καθώς η διαλυτότητα του CO σε υδατικά διαλύματα, αν και πολύ μικρή, είναι λίγο μεγαλύτερη από του H_2 . Έτσι, αποφεύγεται η προετοιμασία του καθαρισμένου αερίου σε αντιδραστήρα WGS, αφού η μοριακή αναλογία H_2/CO ήταν επαρκής για την εκτέλεση των αντιδράσεων μεθανοποίησης. Ο αεριοποιητής που χρησιμοποιήθηκε ήταν HPR (Heatpipe Reformer) και συνθήκες λειτουργίας του ήταν $800^\circ C$ και 20 bar παράγοντας αέριο σύνθεσης με παροχή 3.5 kg/s.

Πίν. 1.2: Σύσταση αερίου σύνθεσης προς καθαρισμό έπειτα από το στάδιο της αεριοποίησης ($800^\circ C$, 20 bar) [6].

Μοριακά κλάσματα συστατικών συνθετικού αερίου (%)						
H_2O	CO_2	H_2	N_2	CH_4	CO	H_2S
36,39	12,66	34,85	0,13	3,29	11,62	0,06

Στην παρούσα εργασία, ως μέθοδος καθαρισμού των όξινων αερίων επιλέχθηκε η Benfield που χρησιμοποιεί συνήθως υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου 20 – 30 wt. % K_2CO_3 γιατί σύμφωνα με τους Kohl et al. [7], η συγκεκριμένη μέθοδος ταιριάζει άριστα στις συνθήκες του αερίου σύνθεσης προερχόμενο από αεριοποίηση άνθρακα, λόγω της υψηλής επικρατούσας πίεσης (6.5 – 27.5 bar). Επίσης, συνήθως το αέριο έχει θερμοκρασία 90 – 130 °C γιατί χρησιμοποιούνται πύργοι ψύξης για την αποκονίωση του, με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η απευθείας εισαγωγή του στη στήλη απορρόφησης, χωρίς την ανάγκη περαιτέρω ψύξης.

Επειδή όμως η Benfield περιορίζεται από τη μικρή επιλεκτικότητα και τους αργούς ρυθμούς απορρόφησης, μελετήθηκε η απόδοση του συστήματος ύστερα από προσθήκη ενισχυτή. Από προηγούμενες μελέτες [8, 9] έχει φανεί ότι η προσθήκη αμίνης στο υδατικό διάλυμα K_2CO_3 ενισχύει το ρυθμό απορρόφησης CO_2 και επεκτείνει το εύρος εφαρμογής του σε περισσότερες διεργασίες όπως η δέσμευση CO_2 από φυσικό αέριο και απαέρια. Στην συγκεκριμένη εργασία ως ενισχυτής χρησιμοποιήθηκε η πιπεραζίνη και μελετήθηκε η επίδραση της στην απόδοση της διεργασίας.

1.4 Σκοπός

Βασικός σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της διεργασίας καθαρισμού των όξινων συστατικών CO_2 και H_2S ενός αερίου σύνθεσης (βλ. Πίν. 1.2) προερχόμενο από αεριοποίηση άνθρακα με ατμό. Η μοντελοποίηση της διεργασίας πραγματοποιήθηκε στο λογισμικό Aspen Plus V8.6 και ως διαλύτης επιλέχθηκε το υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου αφού οι συνθήκες του αερίου και συγκεκριμένα η υψηλή πίεση (20 bar) και θερμοκρασία ($800^\circ C$), καθιστούσαν τη χρήση του αποδοτική. Σκοπός του καθαρισμού ήταν η προσαρμογή της σύστασης του αερίου έτσι ώστε να είναι κατάλληλο για την μετέπειτα μεθανοποίηση του προς παραγωγή SNG. Ως αποτέλεσμα το καθαρισμένο αέριο έπρεπε να πληρεί τις προδιαγραφές που θέτονται από τη διεργασία της μεθανοποίησης και συγκεκριμένα ο λόγος H_2/CO να ήταν ίσος τουλάχιστον με 3 και η περιεκτικότητα του σε H_2S να ήταν μικρότερη του 1 ppmv. Οι συνθήκες του αεριοποιητή ήταν τέτοιες ώστε ο λόγος H_2/CO του αερίου σύνθεσης να ικανοποιείται και δεν υπήρχε κίνδυνος αλλοίωσης του καθώς η διεργασία καθαρισμού φάνηκε να βελτιώνει ελαφρά την τιμή του. Το ενδιαφέρον στράφηκε λοιπόν στην επίτευξη χαμηλών συγκεντρώσεων H_2S στο καθαρισμένο αέριο και στην βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης του συστήματος. Για το λόγο αυτό μελετήθηκε η ενίσχυση του διαλύματος ανθρακικού καλίου με έναν προωθητή, ο οποίος επιλέχθηκε να είναι η πιπεραζίνη καθώς έχει φανεί στη βιβλιογραφία ότι η προσθήκη

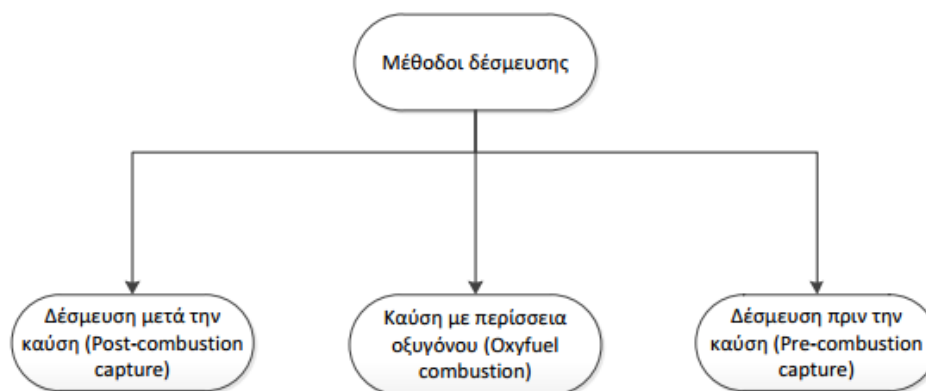
της σε καταλυτικές συγκεντρώσεις είναι ιδιαίτερα ελκυστική καθώς βελτιώνει το ρυθμό δέσμευσης CO₂ και αυξάνει τη χωρητικότητα του διαλύτη. Για την σύγκριση των διαλυτών απλού ανθρακικού καλίου και ενισχυμένου ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη ακολούθησε πλήθος παραμετρικών αναλύσεων ευαισθησίας.

2 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ CO₂ ΚΑΙ H₂S

2.1 Τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα

2.1.1 Κατηγοριοποίηση ανάλογα με το σημείο εφαρμογής

Οι κυριότερες τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα, μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες όπως φαίνεται στην Είκ. 2.1 είναι α) η δέσμευση CO₂ μετά την καύση, β) η καύση με περίσσεια οξυγόνου, γ) η δέσμευση πριν την καύση.



Είκ. 2.1: Μέθοδοι δέσμευσης CO₂ ανάλογα με την τεχνολογία καύσης

Δέσμευση μετά την καύση

Η δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση (post-combustion) είναι μια διεργασία αντίστοιχη της αποθείωσης και περιλαμβάνει την αφαίρεση του CO₂ από το καυσαέριο που παράγεται μετά την καύση του καυσίμου. Το οξειδωτικό που χρησιμοποιείται για την καύση είναι τυπικά αέρας με αποτέλεσμα το παραγόμενο από την καύση αέριο να έχει πολύ μεγάλη περιεκτικότητα σε άζωτο. Σε απαέριο από μονάδα καύσης γαιάνθρακα το CO₂ βρίσκεται σε μοριακή περιεκτικότητες 12-14 %. Οι διαθέσιμες τεχνολογίες που μπορούν να εφαρμοστούν για τη δέσμευση του διοξειδίου από το απαέριο που παράγεται είναι:

- Χημική Απορρόφηση
- Φυσική Απορρόφηση
- Διαχωρισμός με Μembrάνες
- Προσρόφηση σε Κλίνες
- Κρυογονικός Διαχωρισμός

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

Καύση με περίσσεια οξυγόνου

Το βασικό μειονέκτημα των τεχνολογιών δέσμευσης που εφαρμόζονται μετά την καύση είναι ο μεγάλος βαθμός διάλυσης των υπολοίπων αερίων σε άζωτο, διότι απαιτείται πολύ μεγάλο μέγεθος εξοπλισμού

για την εφαρμογή της διεργασίας. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί αν η καύση γίνεται με καθαρό οξυγόνο αντί με αέρα. Η καύση ορυκτού καυσίμου σε ατμόσφαιρα οξυγόνου οδηγεί σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες έως και 3500 °C. Η θερμοκρασία ρυθμίζεται σε ένα επίπεδο στο οποίο μπορεί να αντέξει το υλικό κατασκευής με ανακύκλωση ενός μέρους των καυσαερίων. Το καυσαέριο περιέχει κυρίως CO₂ και νερό. Μπορεί όμως και να περιέχει και άλλα προϊόντα της καύσης όπως NO_x και SO_x, αναλόγως πάντα και με το καύσιμο το οποίο χρησιμοποιείται. Ένα από τα πλεονεκτήματα της καύσης σε ατμόσφαιρα πλούσια σε οξυγόνο (Oxyfuel Combustion) είναι ότι ο σχηματισμός NO_x μειώνεται λόγω απουσίας αζώτου στο οξειδωτικό αέριο. Παρόλα αυτά αν υπάρχει μεγάλη ποσότητα αζώτου στο ίδιο καύσιμο, η συγκέντρωση NO_x θα είναι μεγάλη, καθώς δεν θα υπάρχει αέριο άζωτο για να το διαλύσει. Έτσι, τα οξείδια του αζώτου θα πρέπει να αφαιρεθούν πριν την ανακύκλωση του αερίου καύσης. Μετά την υγροποίηση του νερού το απαέριο περιέχει διοξείδιο του άνθρακα σε συγκεντρώσεις 80 – 98 %, ανάλογα με τον τύπο του καυσίμου. Στη συνέχεια, στέλνεται για συμπίεση, αφυδάτωση και αποθήκευση. Αν το αέριο περιέχει ακόμα όξινα αέρια, θα πρέπει να αφαιρεθούν έτσι ώστε να τηρούνται οι προδιαγραφές μεταφοράς του αερίου στον αγωγό. Η βασική ενεργειακή απαίτηση στη συγκεκριμένη μέθοδο προκύπτει εξαιτίας της διεργασίας κρυογονικού διαχωρισμού του οξυγόνου από τον αέρα για τη λήψη ρεύματος οξυγόνου καθαρότητας 95% [10].

Δέσμευση πριν την Καύση

Στη μέθοδο της δέσμευσης πριν την καύση (Pre-Combustion Capture), το περιεχόμενο του καυσίμου σε άνθρακα μειώνεται πριν γίνει η καύση έτσι ώστε να παραχθεί ένα ρεύμα από καθαρό διοξείδιο του άνθρακα. Η συγκεκριμένη διεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου, την παραγωγή ηλεκτρισμού ή και τα δύο ταυτόχρονα. Αν χρησιμοποιείται φυσικό αέριο ως καύσιμο, αυτό επιτυγχάνεται με αναμόρφωση με ατμό (*steam reforming*) ή αυτόθερμη αναμόρφωση (*autothermal reforming*). Αν χρησιμοποιείται γαιάνθρακας ως καύσιμο, παράγεται αέριο σύνθεσης μέσω αεριοποίησης. Σκοπός του βήματος αυτού είναι ουσιαστικά η παραγωγή CO και υδρατμών. Το δεύτερο βήμα είναι η υποβολή του αερίου σύνθεσης σε αντίδραση water gas shift για την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου. Το υδρογόνο και το διοξείδιο μπορούν να διαχωριστούν με προσρόφηση, με αλλαγή πίεσης (*pressure swing*) ή με φυσική απορρόφηση (*physical absorption*) και το καθαρό CO₂ στη συνέχεια συμπιέζεται και στέλνεται για αποθήκευση. Όταν εφαρμόζεται προσρόφηση με αλλαγή πίεσης είναι απαραίτητη και η εφαρμογή ενός ακόμα σταδίου για την παραγωγή καθαρού ρεύματος υδρογόνου και διοξειδίου. Το ρεύμα του υδρογόνου αποθηκεύεται για χρήση σε κάποια χημική διεργασία ή καίγεται για την παραγωγή ηλεκτρισμού [10].

2.1.2 Κατηγοριοποίηση ανάλογα με το είδος της διεργασίας

Το επόμενο βήμα για την παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου είναι ο καθαρισμός του από ανεπιθυμητες ενώσεις όπως είναι οι θειούχες και οι ενώσεις χλωρίου. Ο καθαρισμός από αυτές τις ενώσεις είναι απαραίτητος για το επόμενο βήμα της μεθανοποίησης δεδομένου ότι δηλητηριάζουν τον καταλύτη, μειώνοντας την απόδοσή του και τη διάρκεια ζωής του. Φυσικά, εκτός από την απομάκρυνση των επιβλαβών ενώσεων, το αέριο πρέπει να πληρεί ορισμένες προϋποθέσεις όσον αφορά την σύστασή του και για τον λόγο αυτό καθιστάται απαραίτητος ο καθαρισμός του από CO₂ [4]. Ωστόσο ο καθαρισμός του αερίου από το CO₂ δεν είναι απόλυτα αναγκαίος πριν το στάδιο της μεθανοποίησης και μπορεί να λάβει μέρος μετά το συγκεκριμένο στάδιο [11]. Ανάλογα με την αρχή της μεθόδου, οι τεχνολογίες καθαρισμού CO₂ χωρίζονται ως:

- **Προσρόφηση (adsorption):** Πρόκειται για μία φυσική διαδικασία κατά την οποία η αφαίρεση του CO₂ πραγματοποιείται με την προσκόλλησή του σε κάποια στερεά επιφάνεια. Η στερεά επιφάνεια αναγεννιέται με πρόσδοση θερμότητας είτε με μείωση της πίεσης. Στερεά μέσα κατάλληλα για προσρόφηση είναι ο ενεργός άνθρακας, το οξείδιο του αλουμινίου, τα οξείδια των μετάλλων και οι ζεόλιθοι [12].
- **Απορρόφηση (absorption):** Η τεχνολογία της απορρόφησης αναλύεται στα επόμενα εδάφια εκτενέστερα μιας και πρόκειται για το κύριο αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής.

- **Κρυογενικός διαχωρισμός** (cryogenics separation): Το CO_2 απομακρύνεται με συμπύκνωση. Είναι γνωστό πως σε ατμοσφαιρική πίεση, το CO_2 συμπυκνώνεται στους -56.6 °C. Αυτή η φυσική διεργασία χρησιμοποιείται σε ρεύματα αερίων πλούσια σε CO_2 [12].
- **Μικρόβια/Βακτήρια:** Η βασική ιδέα είναι η καλλιέργεια μικροβίων/βακτηρίων μέσω φωτοσύνθεσης για τη δημιουργία βιομάζας. Απαραίτητο συστατικό της φωτοσύνθεσης είναι το CO_2 το οποίο δεσμεύεται. Το CO_2 που δεσμεύτηκε απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα μετά την καύση της βιομάζας.
- **Μεμβράνες** (membranes): Οι μεμβράνες χρησιμοποιούνται είτε ως υποβοήθηση στην απορρόφηση είτε ως κύριο μέσο διαχωρισμού[12].

Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται στην απορρόφηση, λειτουργούν ως στοιχεία διαπεραφής μεταξύ του αερίου ρεύματος και του υγρού διαλύτη. Η ίδια η μεμβράνη μπορεί να προσδώσει πρόσθετη ή και καθόλου επιλεκτικότητα στην διεργασία αυτή. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι οι πιέσεις εκατέρωθεν της μεμβράνης να είναι ίσες, ενώ το πόσο επιλεκτική είναι η μεμβράνη εξαρτάται από την μερική πίεση του CO_2 [12].

Όταν η ίδια η μεμβράνη χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό του CO_2 , τότε η επιλεκτικότητα της διαδικασίας εξαρτάται από την ίδια τη μεμβράνη. Οι μεμβράνες αποτελούνται από λεπτά φιλμ πολυμερών από τα οποία διέρχονται τα προς διαχωρισμό συστατικά. Η διαπερατότητα των συστατικών αυτών εξαρτάται από το μέγεθος του μορίου καθώς επίσης και τον συντελεστή διάχυσης στο υλικό της μεμβράνης. Η κινούσα δύναμη του διαχωρισμού είναι η διαφορά της μερικής πίεσης των “προς διαχωρισμό” συστατικών εκατέρωθεν της μεμβράνης. Παρατηρείται ότι η επιλεκτικότητα αυτή για τον διαχωρισμό του CO_2 είναι πολύ χαμηλή και έτσι μόνο ένα μικρό ποσοστό διαχωρίζεται από το κυρίως ρεύμα. Ομοίως, η καθαρότητα του CO_2 που έχει διαχωριστεί είναι περιορισμένη. Για την αντιμετώπιση των προβλημάτων αυτών εξετάζονται οι περιπτώσεις διαχωρισμού με μεμβράνες με πολλές βαθμίδες, το οποίο αυξάνει το κόστος [12].

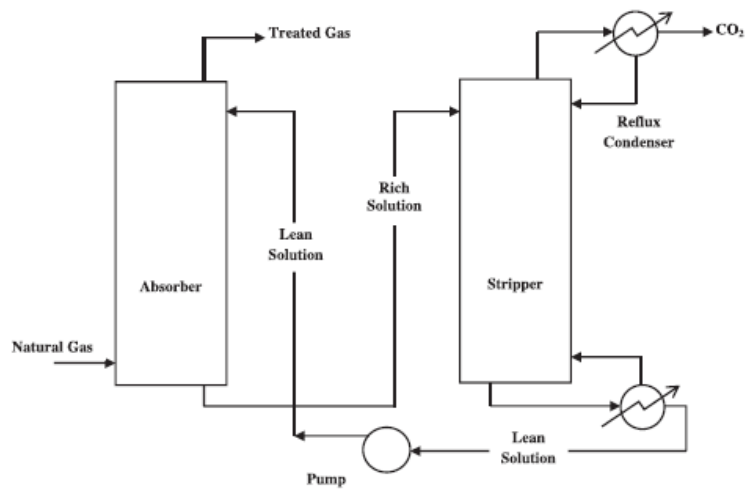
Οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η επιλογή τεχνολογίας καθαρισμού αερίου από CO_2 είναι [13]:

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

2.2 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 διοξείδιο 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 με την βοήθεια ατμού 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. Η Είκ. 2.2 παρουσιάζει έναν τυπικό κύκλο χημικής απορρόφησης.



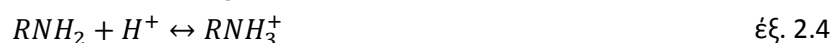
Είκ. 2.2: Απλή διεργασία χημικής απορρόφησης CO₂ [11]

2.2.1 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 (K₂CO₃). 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.

Διαλύματα αμινών

Οι αμίνες που χρησιμοποιούνται στη δέσμευση CO₂ έχουν τουλάχιστον μία ομάδα υδροξυλίου και μία αμινομάδα στη χημική δομή τους. Η ομάδα του υδροξυλίου αυξάνει τη διαλυτότητα τους στο νερό και μειώνει τη πτητικότητα της αμίνης. Η αμινομάδα προσφέρει τη βασικότητα στο διάλυμα, η οποία είναι απαραίτητη για την αντίδραση απορρόφησης. Οι αμίνες χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τη χημική της δομή α) τις πρωτοταγείς, β) τις δευτεροταγείς και γ) τις τριτοταγείς. Οι πρωτοταγείς αμίνες έχουν ένα άτομο αζώτου ενωμένο με δύο άτομα υδρογόνου. Οι δευτεροταγείς αμίνες έχουν μόνο ένα άτομο υδρογόνου συνδεδεμένο με το άτομο αζώτου ενώ οι τριτοταγείς αμίνες δεν έχουν κανένα άτομο υδρογόνου ενωμένο με το άζωτο. Οι χημικές δομές των πιο γνωστών αμινών MEA, DEA, TEA, DIPA, MDEA και DGA φαίνονται στο Είκ. 2.3. Κατά τη δέσμευση CO₂/H₂S παρουσία πρωτοταγών αμινών οι ακόλουθες αντιδράσεις λαμβάνουν μέρος:

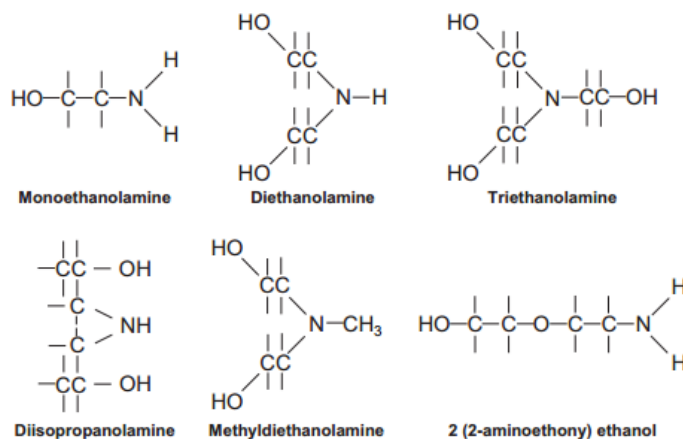


Ο Πίν. 2.1 δείχνει κάποια χαρακτηριστικά των πρωτοταγών, δευτεροταγών και τριτοταγών αμινών που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία αερίων. Αυτές οι ιδιότητες είναι σημαντικές για την επιλογή του κατάλληλου διαλύτη για την επεξεργασία του αερίου. Αρχικά, οι ενθαλπίες αντίδρασης και εξάτμισης, μειώνονται από τις πρωτοταγείς στις τριτοταγείς αμίνες. Αυτές οι ενθαλπίες συνδέονται άμεσα με την ενεργειακή απαίτηση αναγέννησης. Συνεπώς, η αναγέννηση των τριτοταγών αμινών απαιτεί λιγότερη κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με των πρωτοταγών αμινών. Ωστόσο ο ρυθμός αντίδρασης των πρωτογενών αμινών είναι υψηλότερος από των τριτοταγών με αποτέλεσμα οι τριτοταγείς να παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανακυκλοφορία διαλύτη.

Πίν. 2.1: Ποιοτικά χαρακτηριστικά αμινών για την απομάκρυνση του CO₂ [14].

Amines		
Πρωτοταγείς MEA	Secondary DEA	Τριτοταγείς TEA, MDEA
Υψηλό	← Ενθαλπία αντίδρασης	Χαμηλό
Υψηλό	← Ενθαλπία εξάτμισης	Χαμηλό
Υψηλό	← Ρυθμός αντίδρασης	Χαμηλό
Υψηλό	← Διαβρωσιμότητα	Χαμηλό
Χαμηλό	→ Λόγος ανθράκωσης	Υψηλό

Ακόμα αξίζει να αναφερθεί ότι μεγαλύτερη διαβρωτική ικανότητα παρουσιάζουν οι πρωτοταγείς αμίνες, επηρεάζοντας έτσι την επιλογή του κατάλληλου εξοπλισμού, καθώς και την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας απορρόφησης [15]. Επίσης, η υψηλή διαβρωτική ικανότητα των πρωτογενών αμινών και των προϊόντων αντίδρασής τους, αυξάνει το κόστος επένδυσης καθώς απαιτούνται υλικά ανθεκτικά στη διάβρωση.



Είκ. 2.3: Μοριακή δομή αμινών [14].

Ανθρακικά Άλατα

Η διεργασία καθαρισμού CO₂ με ανθρακικά άλατα χωρίζεται στις εξής κατηγορίες:

- 1 Την χρήση θερμού υδατικού διαλύματος ανθρακικού καλίου,
- 2 Την απορρόφηση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσία υδατικού διαλύματος ανθρακικού καλίου ή νατρίου με αναγέννηση υπό κενό και
- 3 Την απορρόφηση σε διαλύματα που περιέχουν ελεύθερα καυστικά (free caustics) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στη παρούσα εργασία, αναλύεται μόνο η χρήση θερμού διαλύματος και συγκεκριμένα υδατικού ανθρακικού καλίου καθώς η συγκεκριμένη τεχνολογία χρησιμοποιείται τόσο για την απομάκρυνση του

CO₂ αλλά και του H₂S σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Εκτενέστερη ανάλυση του μηχανισμού δέσμευσης CO₂ και H₂S από το ανθρακικό κάλιο ακολουθεί στην παράγραφο 2.3. **Error! Reference source not found.** Η χρήση διαλύματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν είναι κατάλληλη για την αφαίρεση του CO₂.

Ιοντικά υγρά

Τα ιοντικά υγρά (Ionic liquids) αποτελούν διαλύτες οι οποίοι προσελκύουν το ενδιαφέρον τον ερευνητών εξαιτίας των πολλών θετικών ιδιοτήτων τους όπως η πολύ χαμηλή τάση ατμών, η μικρή ευφλεκτότητα και σε πολλές περιπτώσεις η χαμηλή τοξικότητα. Πρόκειται για οργανικά άλατα τα οποία έχουν σημείο τήξης μικρότερο από 373K. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των διαλυτών αυτών είναι ρυθμιζόμενες εφόσον υπάρχει ένας μεγάλος συνδυασμός ανιόντων και κατιόντων που χρησιμοποιούνται για την σύνθεσή τους. Η έρευνα προς αυτή την κατεύθυνση βασίζεται στην επιθυμία εύρεσης διαλυτών ικανών να δεσμεύουν μεγάλες ποσότητες CO₂, όπως συμβαίνει με τους διαλύτες αμινών, και παράλληλα να εξασφαλίσουν την χαμηλή ενέργεια αναγέννησής τους. Για το λόγο αυτό τα ιοντικά υγρά μπορεί να υποκαταστήσουν τους διαλύτες αμινών στο μέλλον [16]. Κύρια μειονεκτήματά τους είναι η υψηλή συνεκτικότητά τους, το υψηλό κόστος τους και η χημική αστάθειά τους με υδρατμούς και διάφορες προσμίξεις των καυσαερίων [17].

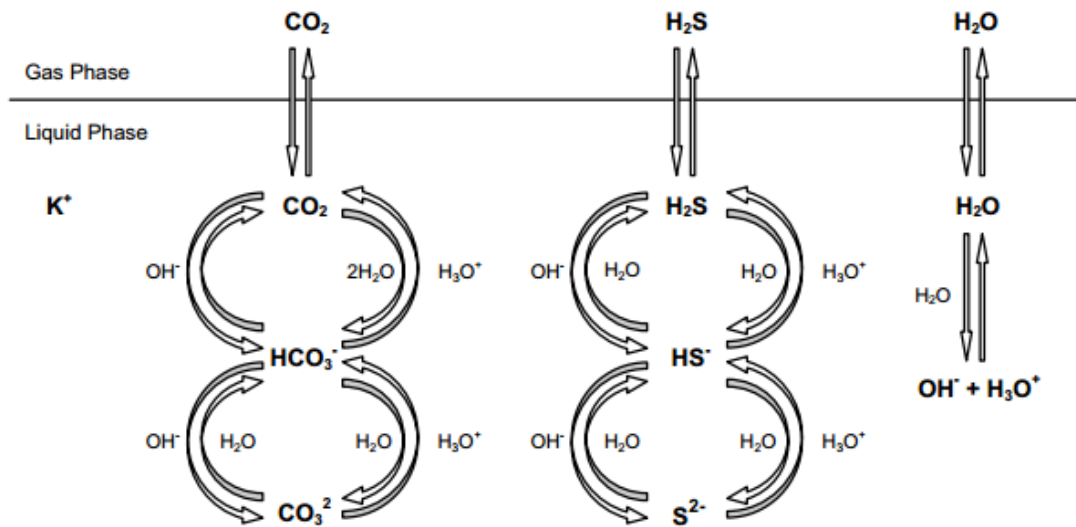
2.2.2 Κριτήρια επιλογής διαλύτη

Τα κριτήρια σύμφωνα με τα οποία πρέπει να επιλεγεί ο κατάλληλος διαλύτης για την απορρόφηση του CO₂ είναι τα εξής:

1. **Ταχύτητα αντίδρασης.** Όταν η ταχύτητα αντίδρασης είναι υψηλή, μειώνεται το ύψος του πύργου απορρόφησης καθώς επίσης και την διακίνηση μικρότερης ποσότητας υγρού διαλύματος [12].
2. **Θερμότητα αναγέννησης.** Επιθυμητή είναι η χαμηλή θερμότητα αναγέννησης καθώς υποδηλώνει έμμεσα την ενθαλπία αντίδρασης Σε θερμοηλεκτρικούς σταθμούς έχει αναφερθεί ότι ο συνολικός βαθμός απόδοσης αυξάνεται κατά 2% περίπου όταν η ενέργεια αναγέννησης του διαλύτη μειώνεται κατά $1 \frac{GJ}{tCO_2}$ [18].
3. **Απορροφητική ικανότητα.** Δηλώνει πόσα mol CO₂ μπορούν να δεσμευτούν σε κάθε mol διαλυμένης ουσίας. Η υψηλή απορροφητική ικανότητα μπορεί να μειώσει την παροχή μάζας του διαλύτη [12].
4. **Περιβαλλοντικές συνέπειες** [12].
5. **Κόστος διαλύτη** [12].
6. **Διαβρωτική ικανότητα.** Στην περίπτωση χαμηλής διαβρωτικής ικανότητας, ο εξοπλισμός μπορεί να είναι φτιαγμένος από απλό χάλυβα αντί για ανοξείδωτο, γεγονός που οδηγεί σε μείωση του αρχικού κόστους επένδυσης [17].
7. **Πτητικότητα.** Χαμηλή πτητική τάση συνεπάγεται λιγότερες απώλειες διαλύτη [19].
8. **Ιξώδες.** Μικρά ιξώδη είναι επιθυμητά καθώς περιορίζουν τον κίνδυνο πλημμύρισης. Η πλημμύριση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ο υγρός διαλύτης αντί να έχει καθοδική κίνηση, παρουσιάζει ανοδική κίνηση εξαιτίας των διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων και χαρακτηριστικών της στήλης. Σε πύργους απορρόφησης με πληρωτικό υλικό, η συσσώρευση διαλύτη στα ανώτερα στρώματα του πληρωτικού υλικού αποτελούν ένδειξη πλημμύρισης [19].
9. **Θερμοχημική σταθερότητα.** Η προδιαγραφή αυτή διασφαλίζει την μακρά λειτουργία του διαλύτη χωρίς την αντικατάστασή του. Η υποβάθμιση του διαλύτη κατά την λειτουργία της διεργασίας πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και αντικατάσταση του διαλύτη να γίνεται κάθε 6-18 μήνες [20].

2.3 Μηχανισμός δέσμευσης CO₂ και H₂S από υδατικό διάλυμα K₂CO₃

Η εικόνα απεικονίζει το σύνολο των αντιδράσεων απορρόφησης, εκρόφησης, ισορροπίας που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία του θερμού ανθρακικού καλίου.



Είκ. 2.4: Διάγραμμα ροής αντιδράσεων της διεργασίας θερμού υδατικού διαλύματος ανθρακικού καλίου [21]

Η διεργασία απορρόφησης του CO₂ και H₂S λαμβάνει χώρα μέσω πλήθους αντιδράσεων που παρουσιάζονται στον Πίν. 2.2.

Πίν. 2.2: Αντιδράσεις απορρόφησης όξινων αερίων μέσω θερμού υδατικού διαλύματος ανθρακικού καλίου [21].

Φυσική απορρόφηση	
$CO_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(aq)}$	έξ. 2.6
$H_{2S(g)} \leftrightarrow H_{2S(aq)}$	έξ. 2.7
Χημική απορρόφηση	
$CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow 2 HCO_3^-$	έξ. 2.8
$H_2S + CO_3^{2-} \leftrightarrow HCO_3^- + HS^-$	έξ. 2.9
Μηχανισμός 1	
$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$	έξ. 2.10
$CO_2 + OH^- \leftrightarrow HCO_3^-$	έξ. 2.11
$H_2S + OH^- \leftrightarrow HS^- + H_2O$	έξ. 2.12
$HS^- + OH^- \leftrightarrow S^{2-} + H_2O$	έξ. 2.13
Μηχανισμός 2	
$CO_2 + 2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$	έξ. 2.14
$H_2O + H_2S \leftrightarrow H_3O^+ + HS^-$	έξ. 2.15
$H_2O + HS^- \leftrightarrow H_3O^+ + S^{2-}$	έξ. 2.16
$H_3O^+ + CO_3^{2-} \leftrightarrow HCO_3^- + H_2O$	έξ. 2.17

Η απορρόφησης ξεκινά με τη διάχυση των δύο όξινων αερίων στην διεπιφάνεια υγρού-αερίου, ακολουθούμενη από τη φυσική απορρόφηση στο διάλυμα (αντιδράσεις έξ. 2.7 και έξ. 2.8). Στη συνέχεια το υγρό CO₂ και H₂S αντιδρούν με το K₂CO₃ δίνοντας διττανθρακικό κάλιο (KHCO₃) και δισουλφιδικό κάλιο (KHS). Δεδομένου ότι το K₂CO₃, KHCO₃, KHS είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες, μπορεί να θεωρηθεί ότι

δίστανται πλήρως στο νερό και μπορούν να αντιπροσωπευτούν από ανθρακικό ιόν (CO_3^{2-}), διττανθρακικό ιόν (HCO_3^-) και δισουλφιδικό ιόν (HS^-) (αντιδράσεις έξ. 2.8 και έξ. 2.9).

Υπάρχουν δύο πιθανοί μηχανισμοί βάσει των οποίων τα CO_2 και H_2S αντιδρούν με το διάλυμα ανθρακικού καλίου [22]. Κατά τον πρώτο μηχανισμό, το CO_3^{2-} μπορεί να αντιδράσει πρώτα με το νερό δίνοντας υδροξύλια (OH^-) τα οποία στη συνέχεια αντιδρούν με το CO_2 και το H_2S παράγοντας HCO_3^- και HS^- (έξ. 2.10 - έξ. 2.12). Το HS^- μπορεί να αντιδράσει με το OH^- για να δώσει σουλφιδικό ιόν (S^{2-}) (έξ. 2.13). Εναλλακτικά, στο δεύτερο μηχανισμό τα CO_2 και H_2S αντιδρούν με το νερό δίνοντας HCO_3^- , HS^- και H_3O^+ , τα οποία μετά αντιδρούν με το CO_3^{2-} για να δώσουν HCO_3^- , διαδικασία γνωστή ως “acidic mechanism” (έξ. 2.14, έξ. 2.15 και έξ. 2.17). Στην συνέχεια σχηματίζονται τα H_3O^+ και S^{2-} από την αντίδραση (έξ. 2.16) μεταξύ νερού και HS^- .

Από τις οκτώ αντιδράσεις μόνο δύο χαρακτηρίζονται από κινητική και συγκεκριμένα οι έξ. 2.11 και έξ. 2.14. Οι υπόλοιπες περιλαμβάνουν απλές ανταλλαγές πρωτονίων και θεωρούνται στιγμιαίες. Η στιγμιαία φύση της αντίδρασης απορρόφησης του H_2S οδηγεί σε πολύ ταχύτερο ρυθμό σε σχέση με τη δέσμευση του CO_2 , γεγονός που προσφέρει τη δυνατότητα εκλεκτικής απομάκρυνσης H_2S σε σχέση με το CO_2 . Παρόλα αυτά η διεργασία ανθρακικού καλίου δεν είναι κατάλληλη για τον καθαρισμό αερίου όπου το μόνο όξινο συστατικό είναι το H_2S . Μερική ποσότητα CO_2 είναι απαραίτητη να υπάρχει στο αέριο προς καθαρισμό έτσι ώστε να αναγεννάται το K_2CO_3 στο διάλυμα. Αλλιώς, όλη η ποσότητα K_2CO_3 του διαλύματος θα μετατραπεί σε KHS το οποίο έχει φανεί ιδιαιτέρως μη αναγεννήσιμο [23].

Οι αντιδράσεις έξ. 2.11 και έξ. 2.14 αποτελούν τα αργά στάδια που ελέγχουν τη εξέλιξη της CO_2 απορρόφησης (rate-controlling steps). Σε $\text{pH} > 8$ η αντίδραση έξ. 2.11 είναι γρήγορη ενώ η έξ. 2.14 είναι πολύ αργή. Δεδομένου ότι η διεργασία ανθρακικού καλίου τυπικά λειτουργεί σε pH γύρω στο 9 – 11 [7], ο ρυθμός απορρόφησης καθορίζεται από την έξ. 2.14, που ανήκει στο δεύτερο μηχανισμό. Η επίδραση της αντίδρασης έξ. 2.11 είναι αμελητέα. Πρέπει να σημειωθεί ότι στο pH λειτουργίας οι σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων έξ. 2.13 και έξ. 2.16 είναι τόσο μικρές, με αποτέλεσμα το S^{2-} να είναι σε πολύ μικρές ποσότητες, ενώ όλο το δεσμευμένο H_2S να είναι στη μορφή H_2S ή HS^- [24].

2.4 Διεργασία θερμού ανθρακικού καλίου (Benfield Process)

Η διεργασία θερμού ανθρακικού καλίου (hot potassium carbonate process) αναπτύχθηκε από το κέντρο ερευνών U.S. Bureau of Mines ως μέρος ενός προγράμματος για τη σύνθεση υγρού καυσίμου από άνθρακα. Η μελέτη αναφορικά με την απομάκρυνση του CO_2 διεξάχθηκε με σκοπό την μείωση κόστους καθαρισμού του συνθετικού αερίου, σχεδιάζοντας μία διεργασία που θα επωφελείται από τις συνθήκες του (υψηλή μερική πίεση CO_2 και θερμοκρασία). Ένα διάγραμμα ροής της βασικής διεργασίας φαίνεται στην Είκ. 2.5 και η αυθεντική μέθοδος περιγράφηκε αναλυτικά από δημοσιεύσεις του Benson και των συναδέλφων του [25, 26].

Η διεργασία εξελίχθηκε περαιτέρω κατά το 1970 από τους Benson και Field, οι οποίοι είχαν ήδη εκτελέσει ένα σημαντικό μέρος του αρχικού έργου στο Bureau of Mines. Μία από τις εξελίξεις της διεργασίας ήταν η δημιουργία ενός ενισχυτή (DEA promoter) ως πρόσθετο στο διάλυμα ανθρακικού καλίου. Περαιτέρω βελτιώσεις έγιναν με σκοπό τη μείωση της ενεργειακή κατανάλωσης μέσω αξιοποίησης θερμών ρευμάτων της διεργασίας [27, 28]. Ακόμα η διεργασία τροποποιήθηκε έτσι ώστε να είναι ικανή για επιλεκτική απομάκρυνση του H_2S παρουσία CO_2 [29].

Παραπάνω βελτιώσεις αφορούν τη χρήση υψηλής απόδοσης πληρωτικού υλικού στις στήλες απορρόφησης και απογύμνωσης καθώς και τη χρήση βελτιωμένων ενισχυτών με σκοπό τη μείωση του λειτουργικού κόστους, του κόστους κεφαλαίου και την επίτευξη αερίου υψηλότερης καθαρότητας. Η Benfield διεργασία χρησιμοποιείται σε περισσότερα από 600 εργοστάσια παγκοσμίως για τον καθαρισμό CO_2 και H_2S από αέριο σύνθεσης αμμωνίας (ammonia synthesis gas), ακατέργαστο υδρογόνο (crude

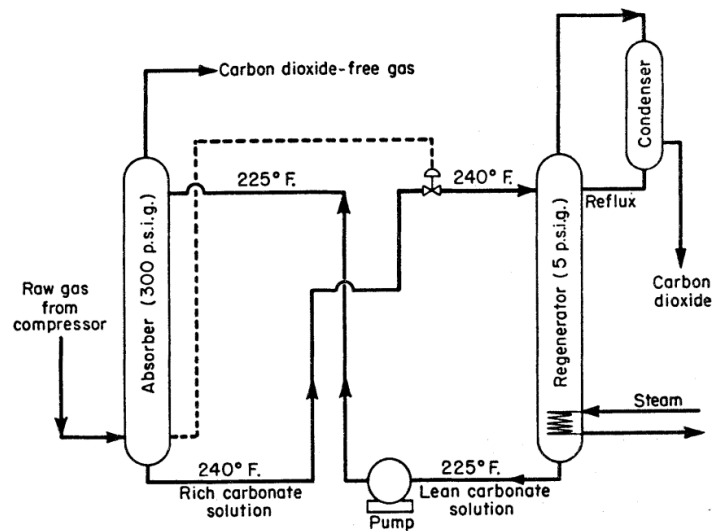
hydrogen), αέριο πόλης (town gas), κ.α.. Η διεργασία δέσμευσης CO₂ από υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου αδειοδοτήθηκε με το όνομα “Benfield Process” από την UOP LLC.

2.4.1 Απλοποιημένο διάγραμμα ροής

Η χρήση του ανθρακικού καλίου για τον καθαρισμό του CO₂ είναι γνωστή εδώ και πολλά χρόνια. Παρόλα αυτά, το έργο του U.S. Bureau of Mines συντέλεσε στον σχεδιασμό μίας οικονομικά εμπορικής διεργασίας. Μία πατέντα που καλύπτει ένα μέρος αυτής της μελέτης εκδόθηκε από τους Benson και Field στη Μεγάλη Βρετανία (1955). Η συγκεκριμένη πατέντα περιγράφει τη χρήση διαλύματος ανθρακικού καλίου ως μέσο απορρόφησης σε θερμοκρασίες κοντά στο ατμοσφαιρικό σημείο βρασμού, και την αναγέννηση του μέσω απογύμνωσης με ατμό. Η απορρόφηση του CO₂ υπό πίεση από σχετικά ένα θερμό διάλυμα κοντά στο ατμοσφαιρικό σημείο βρασμού του έχει πολλά πλεονεκτήματα αφού:

- Η εφαρμογή υψηλής θερμοκρασίας απορρόφησης οδηγεί στην ελαχιστοποίηση της θερμικής ανάγκης για θέρμανση του διαλύματος στη θερμοκρασία απογύμνωσης.
- Ελαχιστοποιείται η ανάγκη ανταλλαγής θερμότητας μεταξύ των θερμών και ψυχρών ρευμάτων μέσω εναλλάκτη.
- Η υψηλή θερμοκρασία αυξάνει τη διαλυτότητα του διττανθρακικού καλίου (KHCO₃) μειώνοντας τον σχηματισμό στερεών σωματιδίων στο ρεύμα του διαλύτη.
- Υπάρχει δυνατότητα μερικής αναγέννησης του διαλύτη μέσω εκτόνωσης σε τύμπανα.

Στην Είκ. 2.5 φαίνεται η απλοποιημένη διεργασία του ανθρακικού καλίου.



Είκ. 2.5: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής διεργασίας δέσμευσης CO₂ από υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου [7].

Το διάλυμα ανθρακικού καλίου απορροφά και αναγεννάται στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος. Θεωρητικά 12 m³ CO₂ μπορούν να απορροφηθούν από ένα γαλόνι διαλύματος ανθρακικού καλίου συγκέντρωσης 40 wt. %, αν θεωρηθεί πλήρης μετατροπή του CO₃²⁻ σε KHCO₃. Υπό πραγματικές συνθήκες λειτουργίας, περίπου 4 m³ αερίου απορροφούνται ανά γαλόνι, με θερμότητα αντίδρασης 32 Btu/ft³ CO₂, προκαλώντας αύξηση στον απορροφητή από 107°C στους 115°C. Το πλούσιο διάλυμα εκτονώνεται πριν την απογύμνωση. Σαν αποτέλεσμα, κάποιο ποσό του διαλυμένου CO₂ και μερικός ατμός απομακρύνονται από το διάλυμα. Το εναπομένον ποσό CO₂ απομακρύνεται στη στήλη απογύμνωσης με την βοήθεια ατμού. Ο αναγεννημένος διαλύτης φεύγει από τον απογυμνωτή στους 107°C, που είναι η θερμοκρασία βρασμού του διαλύματος στη πίεση λειτουργίας του, 0.34 bar (5 psig), και επανεισάγεται στον απορροφητή.

Η θερμοκρασιακή αύξηση του απορροφητή είναι πολύ μικρότερη από αυτή με διάλυμα αμίνης, διότι η θερμότητα απορρόφησης είναι μόνο το 37 % σε σχέση με των αμινών. Όταν το διάλυμα εκτονώνεται, γίνεται μερικώς διαχωρισμός CO₂ και απομακρύνεται κάποια ποσότητα ατμού, με αποτέλεσμα η θερμοκρασία του διαλύματος να πέφτει. Ως εκ τούτου, καθίσταται αναγκαία η προσθήκη θερμότητας για να την αντικατάσταση της θερμική ενέργειας που χάνεται κατά την εκτόνωση του ατμού, με σκοπό να φθάσει το διάλυμα στη θερμοκρασία βρασμού του. Από κει και πέρα χρειάζεται πρόσθετη πρόσδοση ενέργειας για την απαραίτητη παραγωγή ατμού κατά τη λειτουργία της στήλης.

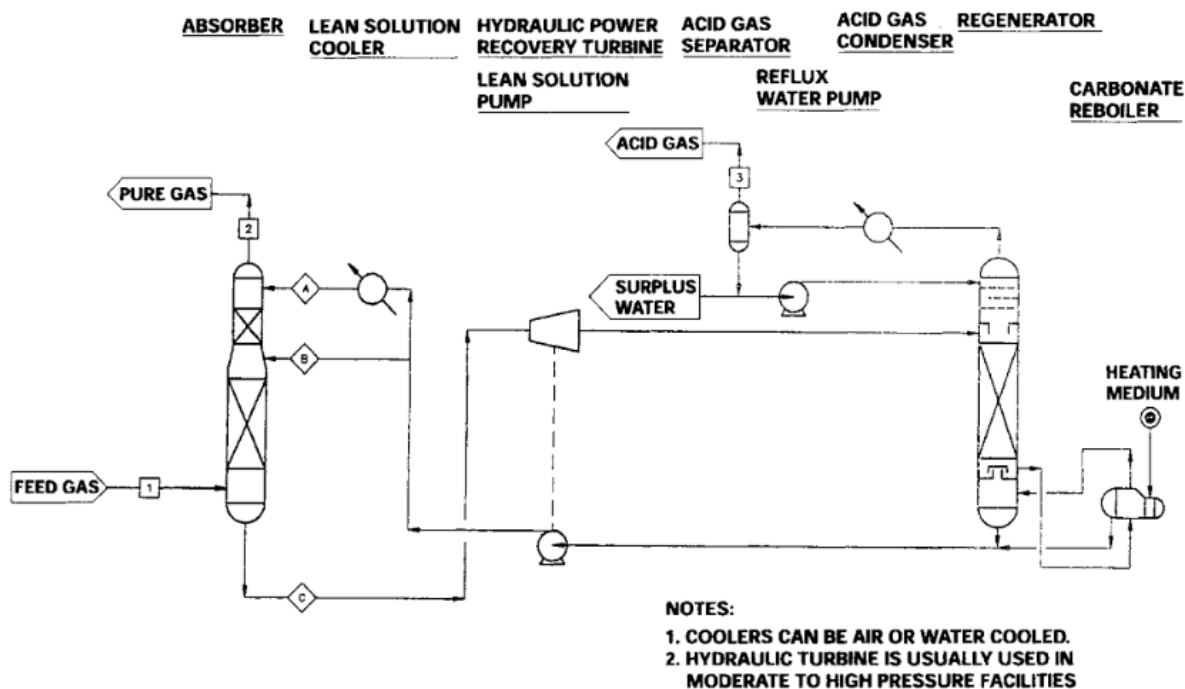
Ένα ακόμα πλεονέκτημα του ανθρακικού καλίου, γίνεται φανερό όταν το αέριο προς καθαρισμό είναι υπό πίεση και υψηλή θερμοκρασία και είναι κορεσμένο με ατμό. Το αέριο χρειάζεται να ψυχθεί μόνο μέχρι το ατμοσφαιρικό σημείο βρασμού του ανθρακικού διαλύματος, αντί των 37°C που απαιτείται στα διαλύματα αμινών, διατηρώντας έτσι θερμότητα και ψυκτικό νερό.

Στην Benfield διεργασία χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά πληρωτικό υλικό (packing) σε σχέση με τους δίσκους (trays). Μάλιστα κατά πλειοψηφία χρησιμοποιούνται τα μεταλλικά πληρωτικά υλικά, παρόλο που μερικές μονάδες μπορεί να χρησιμοποιούν κεραμικά ή πλαστικά. Γενικά, τα κεραμικά και πλαστικά πληρωτικά υλικά δεν συνιστώνται για τη διεργασία θερμού ανθρακικού καλίου. Αυτό συμβαίνει γιατί τα πλαστικά έχουν τη τάση να λιώνουν και να αποσυντίθενται στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, ενώ τα κεραμικά μπορεί γίνουν εύθραυστα με κίνδυνο αποκόλλησής κομματιών τους κατά τη πάροδο λειτουργίας. Τα μεταλλικά υλικά προέρχονται είτε από ανθρακούχο είτε από ανοξείδωτο χάλυβα.

Η βασική Benfield διεργασία, χωρίς εξοικονόμηση ενέργειας, συνήθως έχει καθαρή θερμική απαίτηση 2,37 – 2,64 MJ/kg_{CO2} (45.000 – 50.000 Btu/lb-mole_{CO2}). Έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες τροποποιήσεις στο βασικό διάγραμμα ροής, με σκοπό τη μείωση της ενεργειακής απαίτησης και την αύξηση της καθαρότητας του αέριου προϊόντος.

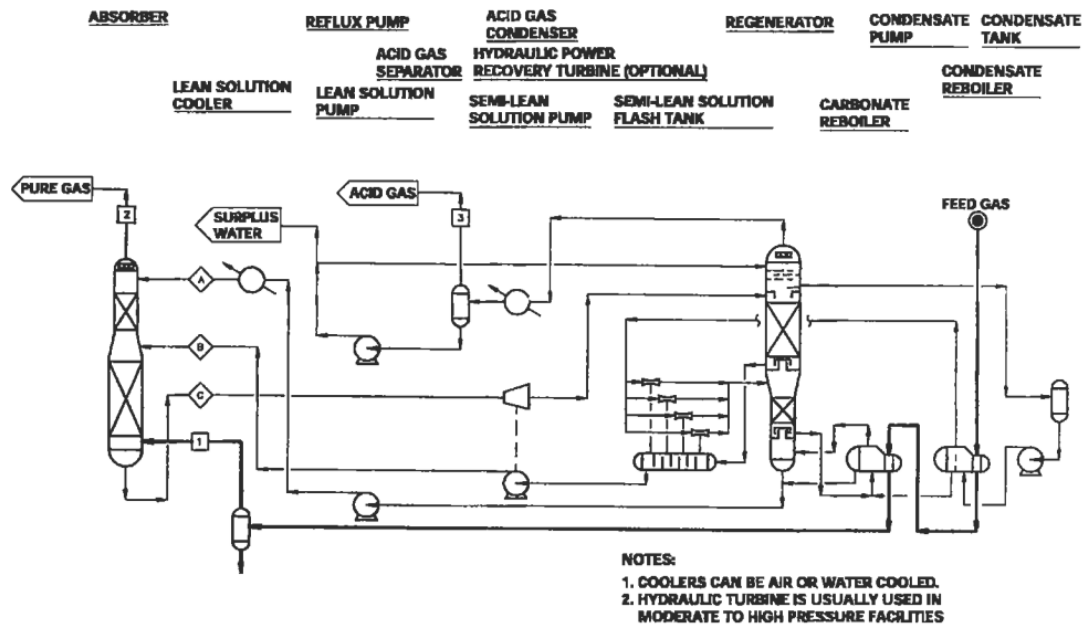
2.4.2 Τροποποιημένα διαγράμματα ροής για τη μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης και την αύξηση της καθαρότητας του αέριου προϊόντος

Το διάγραμμα ροής της Είκ. 2.6 είναι αρκετά απλό, ένα τμήμα του καθαρισμένου διαλύτη απομακρύνεται από την στήλη απογύμνωσης (lean solvent), ψύχεται και τροφοδοτείται στην κορυφή του απορροφητή, ενώ το μεγαλύτερο μέρος του θερμό λίγο κάτω από την κορυφή. Αυτή η απλή μετατροπή βελτιώνει την καθαρότητα του αέριου προϊόντος γιατί το ψυχρό ρεύμα διαλύτη που εισάγεται στη κορυφή της στήλης έχει μικρή μερική πίεση ισορροπίας CO₂. Ένας λίγο πιο περίπλοκος σχεδιασμός, γνωστός ως “**δύο-σταδίων**” (two-stage) έχει χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλότερη καθαρότητα CO₂. Στη συγκεκριμένη παραλλαγή, η κύρια ποσότητα του διαλύτη (main solution stream) απομακρύνεται από τον απογυμνωτή σε ένα σημείο πάνω από τον αναβραστήρα έτσι ώστε ένα μικρό ποσοστό του συνολικού διαλύτη να διέρχεται από τον αναβραστήρα. Το ποσοστό του διαλύματος που διέρχεται από τον αναβραστήρα, αναγεννάται πλήρως και είναι ικανό να μειώσει το περιεχόμενο του CO₂ σε υψηλότερο βαθμό. Το κύριο ρεύμα του διαλύτη τροφοδοτείται στην μέση του απορροφητή, ενώ το πλήρως αναγεννημένο ρεύμα τροφοδοτείται στην κορυφή.



Είκ. 2.6: Διάγραμμα ροής με διαχωρισμό του διαλύτη πριν την εισαγωγή στη στήλη απορρόφησης (split-stream) για τη δέσμευση CO₂ μέσω θερμού υδατικού διαλύματος ανθρακικού καλίου. A= ψυχρός διαλύτης εισόδου (cooled lean solution), B= κύριο ρεύμα διαλύτη εισόδου (main lean solution), C= πλούσιος διαλύτης (rich solution) [7].

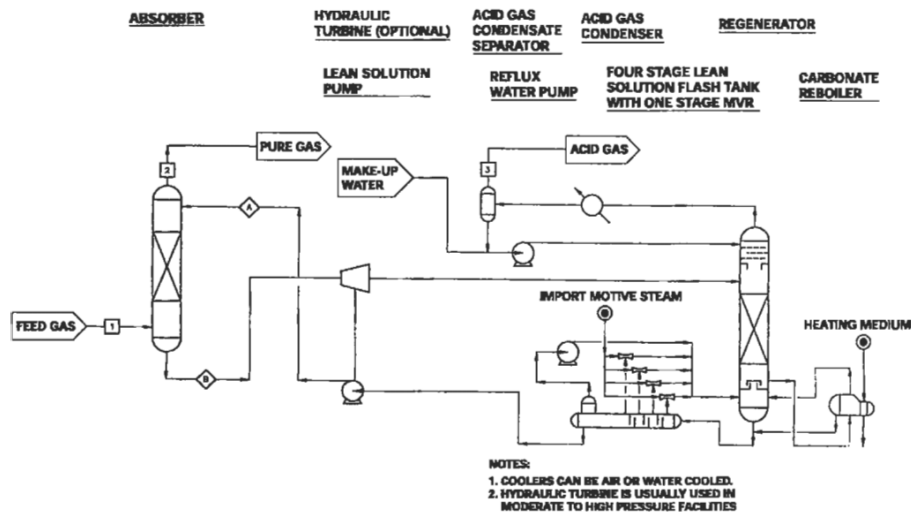
Η **Benfield LoHeat** διεργασία (Είκ. 2.7), χρησιμοποιεί χαμηλού επιπέδου θερμότητα η οποία θα χανόταν σε ένα ψυκτικό μέσο ή σε ένα συμπυκνωτή, για να καλύψει μέρος της ενεργειακής απαίτησης της αναγέννησης του διαλύτη. Ο θερμός καθαρισμένος διαλύτης που εξέρχεται από τη στήλη αναγέννησης εκτονώνεται προς παραγωγή ατμού. Οι περισσότερες LoHeat μονάδες χρησιμοποιούν πολλά στάδια εκτόνωσης για την αύξηση της ενεργειακής απόδοσης από 10% σε 15% [28]. Κάθε στάδιο λειτουργεί σε περίπου 0,14 bar χαμηλότερα από το προηγούμενο. Ο εκτονωμένος ατμός επανασυμπιέζεται χρησιμοποιώντας εγχυτήρα ατμού (steam ejector) ή συμπιεστή και επανεισάγεται στη βάση της στήλης αναγέννησης. Όπως περιγράφεται από τους Baker and McCrea [27], η αχρησιμοποίητη θερμότητα που ανακτάται από τα υγρά και αέρια ρεύματα μπορεί να μειώσει τις ενεργειακές απαιτήσεις προς τη διεργασία μέχρι και 60%, ενώ σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να εξάγει ατμό χαμηλής πίεσης.



Είκ. 2.7: Διάγραμμα ροής Benfield LoHeat διεργασίας με εσωτερική παραγωγή ατμού. A= καθαρός διαλύτη (lean solution), B=ημι-κάθαρος διαλύτης (semi-rich solution), C= πλούσιος διαλύτης (rich solution), 1= αέριο εισόδου (feed gas), 2= καθαρισμένο αέριο (purified gas), 3= όξινο αέριο (acid gas) [7].

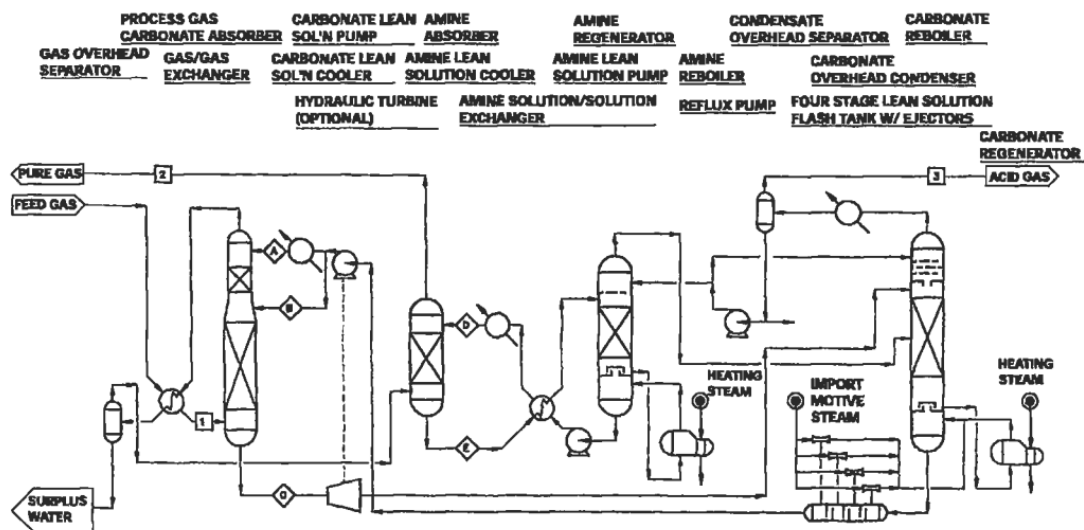
Είτε χρησιμοποιηθεί η LoHeat διεργασία είτε όχι, η ποσότητα του ατμού απογύμνωσης ή η καθαρή ενέργεια αναγέννησης που χρειάζεται για την αναγέννηση του διαλύματος είναι περίπου ίδια. Παρόλα αυτά σε μία Benfield μονάδα που χρησιμοποιεί την LoHeat διεργασία, μέρος της καθαρής ενεργειακής απαίτησης παράγεται εσωτερικά μέσω ανάκτησης της θερμότητας από εκτόνωση (flash heat recovery). Με αυτό τον τρόπο η ολική εξωτερική ενεργειακή απαίτηση, ή αλλιώς η καθαρή ενέργεια αναγέννησης, μειώνεται. Δηλαδή η ενεργειακή απαίτηση της LoHeat διεργασίας εξαρτάται από τη διαμόρφωση της διεργασίας και κυμαίνεται στα 1.58 – 1.85 MJ/kg_{CO2} (30.000 - 35.000 Btu/lb-mole_{CO2}) όταν χρησιμοποιούνται εγχυτήρες ατμού.

Μία ακόμα σημαντική παραλλαγή της LoHeat είναι ή **Benfield hybrid LoHeat**. Όπως φαίνεται στην Είκ. 2.8, η διεργασία αυτή χρησιμοποιεί ένα συνδυασμό εγχυτήρων ατμού και συμπιεστή ατμού (Mechanical Vapor Recompressor: MVR). Τυπικά, γίνεται χρήση ενός τυμπάνου πολλών σταδίων (multi-stage flash tank) με τα πρώτα στάδια να λειτουργούν με εγχυτήρες ατμού και τα τελικά με MVR. Ο MVR επιτρέπει μεγαλύτερο λόγο επανασυμπίεσης, αυξάνοντας την ενεργειακή εξοικονόμηση. Συνήθως η θερμική απαίτηση της hybrid LoHeat είναι της τάξης των 1.32 – 1.48 MJ/kg_{CO2} (25.000 - 28.000 Btu/lb-mole_{CO2}).



Είκ. 2.8: Διάγραμμα της Benfield hybrid LoHeat διεργασίας με χρήση εγχυτήρων ατμού αλλά και μηχανικού συμπιεστή. A= καθαρός διαλύτης (lean solution), B= πλούσιος διαλύτης (rich solution), 1= αέριο εισόδου (feed gas), 2= αέριο εξόδου (purified gas), 3= όξινο αέριο (acid gas) [7].

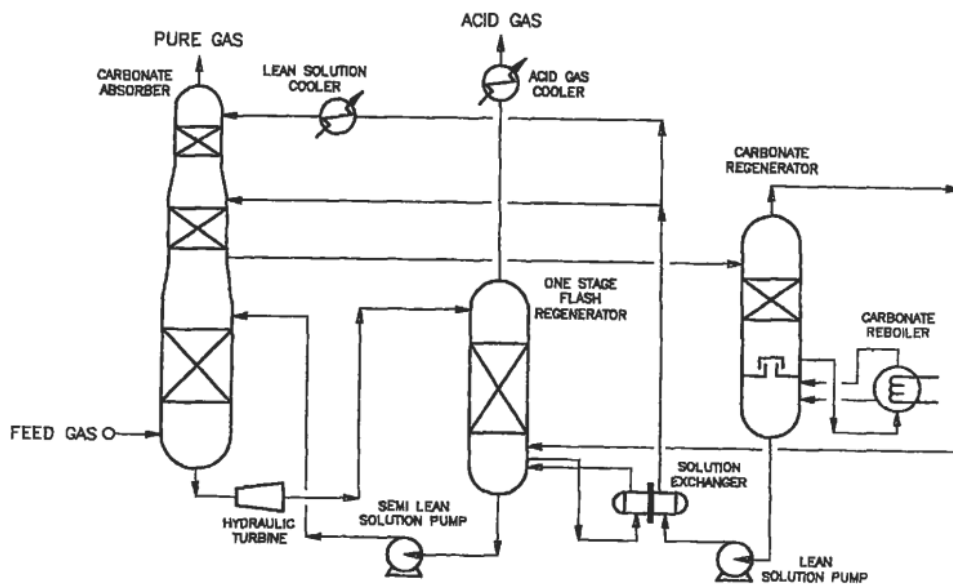
Άλλη μία εκδοχή είναι η **HiPure** διεργασία, η οποία είναι ικανή να παράγει αέριο με < 1 ppm H₂S και < 50 ppm CO₂. Η ικανότητα επίτευξης τέτοιων ορίων, την καθιστά άριστη επιλογή για τον καθαρισμό φυσικού αερίου που πρέπει να πληροί τις προδιαγραφές του δικτύου διανομής. Η Benfield HiPure διεργασία έχει ακόμα χρησιμοποιηθεί σε μεγάλες εγκαταστάσεις LNG (Liquefied Natural Gas) όπου απαιτούνται πολύ αυστηρές προδιαγραφές CO₂, H₂S, COS και μερκαπτάνων. Στην Είκ. 2.9 χρησιμοποιούνται δύο ανεξάρτητα αλλά συμβατά διαλύματα σε σειρά ώστε να επιτύχουν βέλτιστη καθαρότητα και απόδοση. Αρχικά, το αέριο έρχεται σε επαφή με κανονικό διάλυμα ανθρακικού καλίου και έπειτα με υδατικό διάλυμα αμίνης. Το ανθρακικό κάλιο απομακρύνει το μεγαλύτερο ποσοστό των όξινων αερίων, ενώ η αμίνη επιτυγχάνει περαιτέρω διαχωρισμό. Τα δύο διαλύματα αναγεννούνται ξεχωριστά σε δύο τμήματα, όπου ο ατμός απογύμνωσης αφήνει το κάτω τμήμα της στήλης και επαναχρησιμοποιείται στο πάνω. Μεταξύ των δύο συστημάτων υπάρχει ενεργειακή ολοκλήρωση κατά την οποία η απορρίπτουσα θερμότητα του κύκλου της αμίνης αξιοποιείται για την κάλυψη ενός ποσοστού της ενεργειακής απαίτησης αναγέννησης του ανθρακικού καλίου. Το άθροισμα της ενεργειακής απαίτησης αναγέννησης των δύο διαλυμάτων είναι μικρότερο από αυτή της αναγέννησης του συμβατικού ανθρακικού καλίου. Παρόλο που το κόστος κεφαλαίου της HiPure είναι μεγαλύτερο από την συμβατική Benfield μονάδα λόγω του πρόσθετου απαιτούμενου εξοπλισμού, η εξοικονόμηση θερμότητας και η δυνατότητα παραγωγής προϊόντος υψηλής καθαρότητας την καθιστούν αρκετά ελκυστική.



NOTES:

1. COOLERS CAN BE AIR OR WATER COOLED.
2. HYDRAULIC TURBINE IS USUALLY USED IN MODERATE TO HIGH PRESSURE FACILITIES.

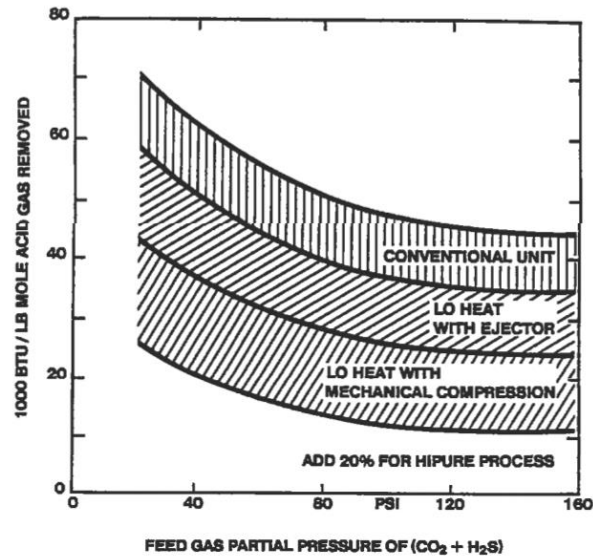
Είκ. 2.9: Διάγραμμα ροής Benfield Hi-Pure διεργασίας με σύστημα LoHeat. A= ψυχρός καθαρός διαλύτης (cooled lean solution), B= κύριο ρεύμα διαλύτη (main solution stream), C= πλούσιος διαλύτης (rich solution), D= καθαρή αμίνη (lean amine), E= πλούσια αμίνη (rich amine), 1= αέριο εισόδου (feed gas), 3= όξινο αέριο (acid gas) [7].



Είκ. 2.10: Διάγραμμα ροής της Enhanced LoHeat Process με ένα στάδιο εκτόνωσης του πλούσιου διαλύτη [7].

Μία άλλη παραλλαγή της συμβατικής Benfield διεργασίας, γνωστή ως “**Enhanced LoHeat Benfield Process**” σχεδιάστηκε από τον Grover [30]. Όπως φαίνεται στην Είκ. 2.10, η θερμική ενεργειακή απαίτηση αναγέννησης, ελαττώνεται σημαντικά από τη χρήση ενός ή δύο σταδίων εκτόνωσης του διαλύματος. Κατά την εκτόνωση αυτή εκτελείται ένα σημαντικό ποσοστό της αναγέννησης. Το υπόλοιπο ποσοστό αναγέννησης πραγματοποιείται με τη βοήθεια του αναβραστήρα μέσω παροχής θερμού ατμού. Το μεγαλύτερο μέρος του πλούσιου διαλύτη (rich solution) αναγεννάται σε ένα τύμπανο ατμού και ανακυκλώνεται σε χαμηλό σημείο της στήλης απορρόφησης, όπου απομακρύνονται περίπου τα 2/3 CO₂ του αρχικού αέριου. Στο άνω μέρος του πύργου απορρόφησης εισάγεται ο θερμός αναγεννημένος διαλύτης ώστε να δεσμεύσει το εναπομένον CO₂ και τις λοιπές ακαθαρσίες. Χαμηλής ποιότητας απορρίπτουσα ενέργεια χρησιμοποιείται για να βοηθήσει την εκτόνωση του πλούσιου διαλύτη. Η θερμική ενεργειακή απαίτηση της διεργασίας εξαρτάται από τη χρήση ενός ή δύο σταδίων εκτόνωσης,

αλλά τυπικά κυμαίνεται στα 0.95 – 1.32 MJ/kg_{CO2} (18.000 - 25.000 Btu/lb-mole_{CO2}). Στην Είκ. 2.11 παρουσιάζονται οι ενεργειακές απαιτήσεις των διάφορων Benfield τύπων διεργασιών συναρτήσει της μερικής πίεσης του όξινου αερίου.



Είκ. 2.11: Θερμική ενεργειακή απαίτηση σε προσέγγιση των διαφόρων Benfield συστημάτων συναρτήσει μερικής πίεσης των όξινων αερίων στο ρεύμα εισόδου [7].

3 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ

3.1 Electrolyte NRTL Model

Το μοντέλο ELECNRTL (Electrolyte Non-Random Two Liquid (NRTL)) αποτελεί ένα ευέλικτο μοντέλο για τον υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητας (activity coefficients) διαλυμάτων πολύ χαμηλής αλλά και υψηλής συγκέντρωσης. Το μοντέλο χρησιμοποιεί παραμέτρους δυαδικής μοριακής αλληλεπίδρασης (binary parameters) και παραμέτρους αλληλεπίδρασης ζευγών μορίου-ηλεκτρολύτη ή ηλεκτρολύτη-ηλεκτρολύτη (pairs parameters) για την μοντελοποίηση ηλεκτρολυτικών συστημάτων. Όταν οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρολυτών μηδενιστούν, τότε το μοντέλο μετατρέπεται στο γνωστό NRTL.

Ως κατάσταση αναφοράς των ιόντων χρησιμοποιείται το υδατικό διάλυμα άπειρης αραιώσης (infinite dilution aqueous solution) η οποία είναι μη συμμετρική. Το μοντέλο για τα ιόντα χρησιμοποιεί την εξίσωση του Born ώστε να μετατρέψει την κατάσταση μίγματος διαλυτών άπειρης αραιώσης (infinite dilution mixed solvent solution) στην κατάσταση υδατικού διαλύματος άπειρης αραιώσης. Το νερό πρέπει να περιέχεται στο ηλεκτρολυτικό σύστημα προκειμένου να πραγματοποιηθεί η μετατροπή στην κατάσταση αναφοράς των ιόντων. Έτσι, ακόμα και σε μη υδατικά ηλεκτρολυτικά συστήματα, είναι απαραίτητη η ύπαρξη νερού έστω και σε πολύ μικρή ποσότητα (ίχνος).

Το μοντέλο ELECNRTL είναι πλήρως συμβατό με την NRTL-RK μέθοδο καθώς οι μοριακές αλληλεπιδράσεις υπολογίζονται ακριβώς με τον ίδιο τρόπο, με αποτέλεσμα το ELECNRTL να μπορεί να χρησιμοποιεί την βάση δεδομένων των δυαδικών παραμέτρων μοριακής αλληλεπίδρασης (binary molecular interactions parameters) της NRTL-RK. Πολλές από τις δυαδικές παραμέτρους αλληλεπίδρασης και τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης ζευγών (binary and pair parameters) καθώς και σταθερές χημικής ισορροπίας περιλαμβάνονται σε βάσεις δεδομένων του Aspen.

Η διαλυτότητα των μη συμπυκνώσιμων (supercritical) αερίων μπορεί να υπολογιστεί μέσω του νόμου Henry όπου οι συντελεστές Henry διατίθενται από την βάση δεδομένων του Aspen. Οι ιδιότητες της ατμώδους φάσης υπολογίζονται ως προεπιλογή μέσω της καταστατικής εξίσωσης Redlich-Kwong αλλά κατά την παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η Redlich-Kwong-Soave, καθώς η πρώτη συνιστάται να χρησιμοποιείται για συστήματα <10 bar. Ακόμα, οι περισσότερες παράμετροι αλληλεπίδρασης (interaction parameters) παρέχονταν από τις βιβλιοθήκες του Aspen αλλά προσαρμόστηκαν στο εύρος λειτουργίας της υπό μελέτη διεργασίας, για την λήψη πιο αξιόπιστων αποτελεσμάτων [31].

3.1.1 Θεωρητικό υπόβαθρο και εξισώσεις υπολογισμού του ELECNRTL

Αρχικά το ELECNRTL δημιουργήθηκε για υδατικά συστήματα ηλεκτρολυτών από τους Chen et al. [32], αλλά έπειτα επεκτάθηκε η χρήση του σε μίγματα ηλεκτρολυτών διαλυτών από τους Mock et al. [33, 34]. Η μέθοδος βασίζεται σε δύο βασικές υποθέσεις:

- Την παραδοχή άπωσης ιόντων ίδιου φορτίου (**like-ion repulsion assumption**) σύμφωνα με την οποία η τοπική συγκέντρωση κατιόντων γύρω από κατιόντα είναι μηδέν (και ομοίως των ανιόντων γύρω από ανιόντα). Το γεγονός αυτό βασίζεται στην υπόθεση ότι οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ ιόντων ίδιου φορτίου είναι πολύ ισχυρές.
- Την παραδοχή τοπικής ηλεκτροουδετερότητας (**local electroneutrality assumption**) κατά την οποία η κατανομή των κατιόντων και ανιόντων γύρω από κεντρικά μόρια διαλύτη είναι τέτοια ώστε το καθαρό τοπικό φορτίο να είναι μηδέν.

Ο Chen πρότεινε έκφραση για την περίσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs (excess Gibbs energy) η οποία απαρτίζεται από δύο ήδη αλληλεπιδράσεων:

- Τις αλληλεπιδράσεις ευρείας απόστασης ιόντος-ιόντος (long-range ion-ion) που λαμβάνουν μέρος πέρα από την άμεσα γειτονική περιοχή ενός κεντρικού ιόντος.
- Τις αλληλεπιδράσεις μικρής απόστασης (local interactions) που αφορούν την άμεση γειτονική περιοχή οποιουδήποτε κεντρικού είδους.

Για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων ευρείας-απόστασης ιόντος-ιόντος χρησιμοποιείται το ασύμμετρο μοντέλο Pitzer-Debye-Huckel και η εξίσωση Born ενώ για την έκφραση των τοπικών αλληλεπιδράσεων χρησιμοποιείται το NRTL μοντέλο. Το μοντέλο τοπικών αλληλεπιδράσεων έχει διαμορφωθεί ως συμμετρικό και βασίζεται στις καταστάσεις αναφοράς καθαρών διαλυτών και καθαρών πλήρως διαλυμένων υγρών ηλεκτρολυτών. Έπειτα το μοντέλο κανονικοποιείται από του συντελεστές ενεργότητας άπειρης αραιώσης (infinite dilution activity coefficients), προς τη μετατροπή του σε ασύμμετρο. Ως αποτέλεσμα, η έκφραση των τοπικών αλληλεπιδράσεων μέσω του NRTL σε συνδυασμό με την εξίσωση Born και το μοντέλο Pitzer-Debye-Huckel συνεισφέρουν στη διαμόρφωση της εξίσωσης περισείας ενέργειας Gibbs ως εξής:

$$\frac{G_m^{*E}}{RT} = \frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} + \frac{G_m^{*E,Born}}{RT} + \frac{G_m^{*E,lc}}{RT} \quad \text{έξ. 3.1}$$

Όπου:

- G_m^{*E} , η περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs
- $G_m^{*E,LR}$, η συνεισφορά των δυνάμεων ευρείας απόστασης, οι οποίες είναι οι ηλεκτροστατικές επιδράσεις μεταξύ των ιόντων
- $G_m^{*E,local}$, οι τοπικές αλληλεπιδράσεις που οφείλονται στις δυνάμεις τύπου Van der Waals

Ο συμβολισμός * χρησιμοποιείται για να δηλώσει ασύμμετρη κατάσταση αναφοράς.

Η περίσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs συνδέεται με τους συντελεστές ενεργότητας (γ) βάση της θερμοδυναμικής σχέσης έξ. 3.2.

$$\ln \gamma_i = \frac{G_m^{*E}}{RT} = \left[\frac{\delta(n \cdot G_m^{*E})}{\delta n_i} \right] \quad \text{έξ. 3.2}$$

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i^{*PDH} + \ln \gamma_i^{*Born} + \ln \gamma_i^{*lc} \quad \text{έξ. 3.3}$$

3.1.1.1 Συνεισφορά αλληλεπιδράσεων ευρείας-απόστασης

Η σχέση Pitzer-Debye-Huckel, κανονικοποιημένη σε μοριακά κλάσματα χρησιμοποιείται για την έκφραση της συνεισφοράς των αλληλεπιδράσεων ευρείας-απόστασης (Long-Range Interaction Contribution) βάση της έξ. 3.4.

$$\frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} = - \sum_k (x_k) \left(\frac{100}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{4A_\phi I_x}{\rho} \right) \ln \left(1 + \rho I_x^{\frac{1}{2}} \right) \quad \text{έξ. 3.4}$$

Όπου:

- x_k = το μοριακό κλάσμα στοιχείου k
- M_B = το μοριακό βάρος του διαλύτη B
- A_ϕ = η παράμετρος Debye-Huckel $A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A d}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{Q_e^2}{\epsilon_w kT} \right)^{3/2}$
- N_A = αριθμός Avogadro
- d = πυκνότητα διαλύτη
- Q_e = φορτίο ηλεκτρονίου
- ϵ_w = διηλεκτρική σταθερά νερού
- T = θερμοκρασία
- k = σταθερά Boltzmann
- I_x = Ιοντική ισχύς (mole fraction) $I_x = \frac{1}{2} \sum_i (x_i z_i^2)$

- x_i = μολαρικό κλάσμα στοιχείου i
- z_i = φορτίο ιόντος i
- ρ = παράμετρος κοντινότερης προσέγγισης (closest approach)

Η εξίσωση έξ. 3.4 μπορεί λοιπόν να εκφράσει τον συντελεστή ενεργότητας ως:

$$\ln \gamma_i^{*PDH} = - \left(\frac{100}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}} A_{\varphi} \left[\left(\frac{2z_i^2}{\rho} \right) \ln \left(1 + \rho I_x^{\frac{1}{2}} \right) + \frac{z_i^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right] \quad \text{έξ. 3.5}$$

3.1.1.2 Εξίσωση Born

Η εξίσωση Born χρησιμοποιείται για την ενέργεια Gibbs αναφορικά με την μετατροπή των ιόντων από την κατάσταση άπειρης αραιώσης ενός μίγματος διαλύτη στην κατάσταση άπειρης αραιώσης υδατικής φάσης.

$$\frac{G_m^{*E,Born}}{RT} = \frac{Q_e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_w} \right) \left(\frac{\sum_i (x_i z_i^2)}{r_i} \right) 10^{-2} \quad \text{έξ. 3.6}$$

Όπου:

- r_i = Ακτίνα Born
- Q_e = φορτίο ηλεκτρονίου
- ε_w = διηλεκτρική σταθερά νερού
- z_i = φορτίο ιόντος i

Από την εξίσωση έξ. 3.6 προκύπτει η έκφραση του αντίστοιχου συντελεστή ενεργότητας:

$$\ln \gamma_i^{*Born} = \frac{Q_e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_w} \right) \frac{z_i^2}{r_i} 10^{-2} \quad \text{έξ. 3.7}$$

3.1.1.3 Συνεισφορά τοπικών αλληλεπιδράσεων

Η συνεισφορά τοπικών αλληλεπιδράσεων (Local Interaction Contribution) προκύπτει από την NRTL θεωρία όπου η βασική παραδοχή είναι ότι η μη ιδανική εντροπία ανάμιξης είναι αμελητέα σε σχέση με την ενθαλπία ανάμιξης. Τα ενεργά τοπικά μοριακά κλάσματα (effective local mole fractions) X_{ji} , X_{ii} των ειδών j και i στην τοπική περιοχή του i σχετίζονται με την εξής σχέση:

$$\frac{X_{ji}}{X_{ii}} = \left(\frac{X_j}{X_i} \right) G_{ji} \quad \text{έξ. 3.8}$$

Όπου

- $X_j = x_j C_j$ ($C_j = z_j$ για ιόντα και $C_j =$ μονάδα για μόρια)
- $G_{ji} = e^{-\alpha_{ji} \tau_{ji}}$
- $\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}$
- α_{ji} = παράγοντας μη τυχαιότητας (nonrandomness factor)
- g_{ji} και g_{ii} = οι ενέργειες αλληλεπίδρασης μεταξύ $j - i$, και $i - i$ αντίστοιχα
- τ_{ji} = παράμετρος δυαδικής ενεργειακής αλληλεπίδρασης μεταξύ $j - i$

Τα g_{ji} και α_{ji} είναι συμμετρικά ($g_{ji} = g_{ij}$ και $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$)

Η συνεισφορά τοπικών αλληλεπιδράσεων στην περίσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs ισούται με:

$$\frac{G_m^{E,lc}}{RT} = \sum_B X_B \frac{\sum_j (X_j G_{jB} \tau_{jB})}{\sum_k (X_k G_{kB})} + \sum_c X_c \sum_{a'} \left(\frac{X_a}{\sum_{a''} (X_{a''})} \right) \frac{\sum_j (X_j G_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c})}{\sum_k (X_k G_{kc,a'c})} + \sum_a X_a \sum_{c'} \left(\frac{X_{c'}}{\sum_{c''} (X_{c''})} \right) \frac{\sum_j (X_j G_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a})}{\sum_k (X_k G_{ka,c'a})} \quad \text{έξ. 3.9}$$

Όπου

j και k μπορεί να είναι οποιοδήποτε είδος (c: cation, a: anion, B: solvent)

➤ Ο συντελεστής ενεργότητας του διαλύτη δίνεται ως:

$$\ln \gamma_B^{lc} = \frac{\sum_j (X_j G_{jB} \tau_{jB})}{\sum_{k-Dy} (X_k G_{kB})} + \sum_{B'} \frac{X_{B'} G_{BB'}}{\sum_k (X_k G_{kB'})} \left(\tau_{BB'} - \frac{\sum_k (X_k G_{kB'} \tau_{kB'})}{\sum_k (X_k G_{kB'})} \right) + \sum_c \sum_{a'} \left(\frac{X_a}{\sum_{a''} (X_{a''})} \right) \frac{(X_c G_{Bc,a'c})}{\sum_k (X_k G_{kc,a'c})} \left(\tau_{Bc,a'c} - \frac{\sum_k (X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c})}{\sum_k (X_k G_{kc,a'c})} \right) + \sum_a \sum_{c'} \left(\frac{X_{c'}}{\sum_{c''} (X_{c''})} \right) \frac{(X_a G_{Ba,c'a})}{\sum_k (X_k G_{ka,c'a})} \left(\tau_{Ba,c'a} - \frac{\sum_k (X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a})}{\sum_k (X_k G_{ka,c'a})} \right) \quad \text{έξ. 3.10}$$

➤ Ο συντελεστής ενεργότητας του κατιόντος δίνεται ως:

$$\frac{1}{z_c} \ln \gamma_c^{lc} = \sum_{a'} \frac{X_a'}{\sum_{a''} (X_{a''})} \left(\frac{\sum_k (X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c})}{\sum_k (X_k G_{kc,a'c})} \right) + \sum_{B'} \frac{(X_B G_{cB})}{\sum_k (X_k G_{kB})} \left(\tau_{cB} - \frac{\sum_k (X_k G_{kB} \tau_{kB})}{\sum_k (X_k G_{kB})} \right) + \sum_a \sum_{c'} \left(\frac{X_{c'}}{\sum_{c''} (X_{c''})} \right) \frac{(X_a G_{ca,c'a})}{\sum_k (X_k G_{ka,c'a})} \left(\tau_{ca,c'a} - \frac{\sum_k (X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a})}{\sum_k (X_k G_{ka,c'a})} \right) \quad \text{έξ. 3.11}$$

➤ Ο συντελεστής ενεργότητας του ανιόντος δίνεται ως:

$$\frac{1}{z_a} \ln \gamma_a^{lc} = \sum_{c'} \frac{X_c'}{\sum_{c''} (X_{c''})} \left(\frac{\sum_k (X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a})}{\sum_k (X_k G_{ka,c'a})} \right) + \sum_B \frac{(X_B m G_{aB})}{\sum_k (X_k G_{kB})} \left(\tau_{aB} - \frac{\sum_k (X_k G_{kB} \tau_{kB})}{\sum_k (X_k G_{kB})} \right) + \sum_c \sum_{a'} \left(\frac{X_{a'}}{\sum_{a''} (X_{a''})} \right) \frac{(X_c G_{ac,a'c})}{\sum_k (X_k G_{kc,a'c})} \left(\tau_{ac,a'c} - \frac{\sum_k (X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c})}{\sum_k (X_k G_{kc,a'c})} \right) \quad \text{έξ. 3.12}$$

Όπου:

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

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

$$a_{Bc} = a_{cB} = \frac{\sum_a (X_a a_{B,ca})}{\sum_{a'} (X_{a'})}$$

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

$$\tau_{cB} = - \frac{\ln G_{cB}}{a_{cB}}$$

$$\tau_{aB} = - \frac{\ln G_{aB}}{a_{cB}}$$

$$\tau_{B\alpha,c\alpha} = \tau_{aB} - \tau_{ca,B} + \tau_{B,ca}$$

$$\tau_{B\alpha,c\alpha} = \tau_{aB} - \tau_{ca,B} + \tau_{B,ca}$$

z_c = φορτίο κατιόντος

z_a = φορτίο ανιόντος

α = παράμετρος μη τυχαιότητας

τ = παράμετρος δυαδικής ενεργειακής αλληλεπίδρασης

3.1.1.4 Καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong-Soave

Ως καταστατική εξίσωση αερίων στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε Redlich-Kwong-Soave και όχι η Redlich-Kwong που είναι η προεπιλεγόμενη καταστατική του ELECNRTL γιατί η δεύτερη χρησιμοποιείται σε συστήματα χαμηλών με μεσαίων πιέσεων (ως μέγιστη αποδεκτή πίεση προτείνεται να είναι οι 10 atm) [31]στα οποία η μη-ιδανικότητα της αέρια φάσης είναι μικρή. Σε αντίθεση, η Redlich-Kwong-Soave προτείνεται για διεργασίες επεξεργασίας αερίων και η μορφή της είναι:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a_{T,\omega}}{V_m(V_m + b)} \quad \text{έξ. 3.13}$$

Όπου:

$$\alpha = \alpha_o + \alpha_1 \quad \text{έξ. 3.14}$$

$$\alpha_o = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad \text{έξ. 3.15}$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad \text{έξ. 3.16}$$

$$\alpha_1 = \sum_{i=1}^n x_i \left[\sum_{j=1}^n x_j \left((a_i a_j)^{\frac{1}{2}} I_{ij} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^3$$

$$a_i = fcn(T, T_{ci}, p_{ci}, \omega_i) \quad \text{έξ. 3.17}$$

$$b_i = fcn(T_{ci}, p_{ci}) \quad \text{έξ. 3.18}$$

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)}T + k_{ij}^{(3)}/T \quad \text{έξ. 3.19}$$

$$k_{ij} = k_{ji} \quad \text{έξ. 3.20}$$

$$l_{ij} = l_{ij}^{(1)} + l_{ij}^{(2)}T + \frac{l_{ij}^{(3)}}{T} \quad \text{όπου γενικά } l_{ij} l_{ji} \text{ και } l_{jw} = l_{wj} = 0 \quad \text{έξ. 3.21}$$

Η παράμετρος a_i υπολογίζεται βάση της κλασικής Soave φόρμουλας (Soave Alpha Functions) έξ. 3.22 - έξ. 3.25:

$$a_i = a_i \cdot 0.42747 \frac{R^2 T_{ci}^2}{p_{ci}} \quad \text{έξ. 3.22}$$

$$b_i = 0.08664 \frac{R \cdot T_{ci}}{p_{ci}} \quad \text{έξ. 3.23}$$

Οι δύο παραπάνω εξισώσεις προκύπτουν εφαρμόζοντας τον κρίσιμο περιορισμό στην καταστατική εξίσωση υπό τις συνθήκες:

$$a_i(T_{ci}) = 1.0 \quad \text{έξ. 3.24}$$

Στην Redlich-Kwong η παράμετρος α υπολογίζεται ως:

$$a_i = \frac{1}{T_{ri}^{1/2}} \quad \text{έξ. 3.25}$$

Η θερμοκρασία T_r υπολογίζεται χρησιμοποιώντας απόλυτες θερμοκρασιακές μονάδες. Η παράμετρος a_i είναι μεταβλητή που εξαρτάται από τη θερμοκρασία και προτάθηκε από τον Soave για τη Redlich-Kwong καταστατική εξίσωση έτσι ώστε να βελτιώσει το συντελεστή τάσης ατμού καθαρών στοιχείων:

$$a_i(T) = \left[1 + m_i \left(1 - T_{ri}^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2 \quad \text{έξ. 3.26}$$

Η παράμετρος m_i μπορεί να συσχετισθεί με τον ακεντρικό παράγοντα ως:

$$m_i = 0.48508 + 1.55171 \cdot \omega_i + 0.15613 \cdot \omega_i^2 \quad \text{έξ. 3.27}$$

3.1.2 Ρυθμιζόμενες μεταβλητές μοντέλου ELECRTL

Οι ρυθμιζόμενες μεταβλητές του μοντέλου είναι:

- Ο συντελεστής διηλεκτρικής σταθεράς καθαρής ένωσης μη υδατικού διαλύτη.
- Η ακτίνα Born των ιόντων.
- Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης NRTL ζεύγους μορίου-μορίου, μορίου-ηλεκτρολύτη και ηλεκτρολύτη-ηλεκτρολύτη.

Οι συντελεστές διηλεκτρικής σταθεράς μη υδατικών διαλυτών και η ακτίνα Born των ιόντων χρειάζονται μόνο σε ηλεκτρολυτικά συστήματα μικτών διαλυτών. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς ενός διαλύτη B εκφράζεται από την σχέση:

$$\varepsilon_B(T) = A_B + B_B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{C_B} \right) \quad \text{έξ. 3.28}$$

Κάθε τύπος ELECRTL παραμέτρου αλληλεπίδρασης αποτελείται από το παράγοντα μη τυχαιότητας α και τις ενεργειακές παραμέτρους τ (energy parameters). Ο παράγοντας μη τυχαιότητας αναφέρεται σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίου-ηλεκτρολύτη ($\alpha_{ca,m}$) ενώ οι ενεργειακές παράμετροι είναι τριών ειδών:

- μορίου-μορίου ($\tau_{m,m'}$ και $\tau_{m',m}$)
- μορίου-ηλεκτρολύτη ($\tau_{m,ca}$ και $\tau_{ca,m}$)
- ηλεκτρολύτη-ηλεκτρολύτη ($\tau_{ca,ca'}$ και $\tau_{ca'ca}$)

όπου m : μόριο, c : κατιόν, a : ανιόν

Στο ζεύγος ηλεκτρολύτη-ηλεκτρολύτη, οι δύο ηλεκτρολύτες θα πρέπει να έχουν κοινό ένα ιόν, είτε αυτό είναι ανιόν είτε κατιόν.

Η παράμετρος μη τυχαιότητας (α) είναι συμμετρική ενώ οι δυαδικοί παράμετροι ενέργειας είναι ασύμμετρες. Αυτό σημαίνει ότι πληρούνται οι ακόλουθες σχέσεις:

μόριο-μόριο	$\alpha_{mm'} = \alpha_{m'm}$	$\tau_{mm'} \neq \tau_{m'm}$
μόριο-ηλεκτρολύτη	$\alpha_{m,ca} = \alpha_{ca,m}$	$\tau_{m,ca} \neq \tau_{ca,m}$
ηλεκτρολύτη-ηλεκτρολύτη	$\alpha_{ca,ca'} = \alpha_{ca',ca}$ ΚΑΙ $\alpha_{ca,c'a} = \alpha_{c'a,ca}$	$\tau_{ca,ca'} \neq \tau_{ca',ca}$ ΚΑΙ $\tau_{ca,c'a} \neq \tau_{c'a,ca}$

Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης ELECRTL εξαρτώνται από την θερμοκρασία βάση των εξής σχέσεων:

- Δυαδικές παράμετροι μορίου-μορίου (molecule-molecule binary parameters):

$$\tau_{BB'} = A_{BB'} + \frac{B_{BB'}}{T} + F_{BB'} \ln(T) + G_{BB'} T \quad \text{έξ. 3.29}$$

- Παράμετρος ζεύγους ηλεκτρολύτη-μορίου (electrolyte-molecule pair parameters):

$$\tau_{ca,B} = C_{ca,B} + \frac{D_{ca,B}}{T} + E_{ca,B} \left[\frac{T^{ref} - T}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad \text{έξ. 3.30}$$

$$\tau_{B,ca} = C_{B,ca} + \frac{D_{B,ca}}{T} + E_{B,ca} \left[\frac{T^{ref} - T}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad \text{έξ. 3.31}$$

- Παραμέτρους ζεύγους ηλεκτρολύτη-ηλεκτρολύτη (electrolyte-electrolyte pair parameters)

$$\tau_{c'a,c''a} = C_{c'a,c''a} + \frac{D_{c'a,c''a}}{T} + E_{c'a,c''a} \left[\frac{T^{ref} - T}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad \text{έξ. 3.32}$$

$$\tau_{ca',ca''} = C_{ca',ca''} + \frac{D_{ca',ca''}}{T} + E_{ca',ca''} \left[\frac{T^{ref} - T}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad \text{έξ. 3.33}$$

Όπου $T^{ref} = 298.15K$

3.2 Χημική ισορροπία ηλεκτρολυτών

Για τον υπολογισμό της σύστασης ενός ηλεκτρολυτικού συστήματος, απαραίτητη είναι η γνώση των σταθερών ισορροπίας των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Η σταθερά ισορροπίας εκφράζεται ως το προϊόν της δραστηριότητας όλων των ειδών υψωμένο στους στοιχειομετρικούς συντελεστές τους. Δύο διαφορετικές κλίμακες χρησιμοποιούνται στο Aspen Plus:

- η κλίμακα γραμμομοριακότητας κατά βάρος (molality scale)
- η κλίμακα μολαρικού κλάσματος (mole fraction scale)

Και οι δύο κλίμακες βασίζονται στην χημική ισορροπία των υδατικών ηλεκτρολυτών. Για παράδειγμα, η σταθερά ισορροπίας για την κλίμακα μολαρικού κλάσματος που χρησιμοποιήθηκε και στη παρούσα εργασία υπολογίζεται ως:

$$K = (x_w \gamma_w)^{\nu_w} \prod_s (x_s \gamma_s)^{\nu_s} \prod_i (x_i \gamma_i^*)^{\nu_i} \quad \text{έξ. 3.34}$$

$$\ln K = \nu_w \ln(x_w \gamma_w) + \sum_s \nu_s \ln(x_s \gamma_s) + \sum_i \nu_i \ln(x_i \gamma_i^*) \quad \text{έξ. 3.35}$$

Όπου:

- K = Σταθερά ισορροπίας
- x_w = μολαρικό κλάσμα νερού
- γ_w = συντελεστής ενεργότητας νερού
- x_s = μολαρικό κλάσμα διαλύτη (εκτός νερού)
- γ_s = συντελεστής ενεργότητας διαλύτη (εκτός νερού)
- x_i = μολαρικό κλάσμα διαλυμένης ουσίας (Henry ή ιόν)
- γ_i = συντελεστής ενεργότητας διαλύτη (Henry ή ιόν)
- ν_i = στοιχειομετρικός συντελεστής

3.3 Συστατικά Henry

Τα ελαφρά αέρια (Henry components) είναι συνήθως υπερκρίσιμα στη θερμοκρασία και πίεση του συστήματος. Σε αυτή τη περίπτωση, η τάση ατμού του καθαρού συστατικού είναι αμελητέα και ως αποτέλεσμα η κατάσταση αναφοράς καθαρού υγρού δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Έτσι λοιπόν η κατάσταση αναφοράς ενός Henry συστατικού επαναπροσδιορίζεται ως τη κατάσταση άπειρης αραιώσης (αυτή είναι όταν $x_i \rightarrow 0$). Ο συντελεστής τάσης διαφυγής της υγρής φάσης (f_i^*) γίνεται ο συντελεστής Henry των Henry συστατικών (H_i) και ο συντελεστής ενεργότητας, γ_i , μετατρέπεται στη κατάσταση αναφοράς άπειρης αραιώσης βάση της σχέσης:

$$\gamma_i^* = \left(\frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty} \right), \quad i=h \quad \text{έξ. 3.36}$$

Όπου γ_i^∞ είναι ο συντελεστής ενεργότητας του Henry συστατικού i στο διάλυμα άπειρης αραιώσης ($x_i \rightarrow 0$). Από ορισμό, ο συντελεστής ενεργότητας γ_i^* πλησιάζει τη μονάδα καθώς το $x_i \rightarrow 0$. Η σχέση ισορροπίας φάσεων των Henry συστατικών γίνεται:

$$\varphi_i^v y_i p = x_i \gamma_i^* H_i = x_i \gamma_i \left(\frac{H_i}{\gamma_i^\infty} \right), \quad i=h \quad \text{έξ. 3.37}$$

Ο νόμος του Henry είναι διαθέσιμος σε όλες τις μεθόδους υπολογισμού συντελεστών ενεργότητας. Το μοντέλο υπολογίζει τη σταθερά Henry ενός διαλυμένου αερίου συστατικού σε έναν διαλύτη ως εξής:

$$\ln \left(\frac{H_i}{\gamma_i^\infty} \right) = \sum_s w_s \ln \left(\frac{H_{is}}{\gamma_{is}^\infty} \right), \quad i=h \quad \text{έξ. 3.38}$$

$$w_s = \frac{x_s (V_s^{*l})^{2/3}}{\sum_{s'} x_{s'} (V_{s'}^{*l})^{2/3}} \quad \text{έξ. 3.39}$$

Όπου:

- H_{is} = σταθερά Henry του διαλυμένου αερίου i στο διαλύτη s σε άπειρη αραιώση ($x_i \rightarrow 0, x_s \rightarrow 1$)
- γ_{is}^∞ = συντελεστής ενεργότητας του διαλυμένου αερίου i στο διαλύτη s σε άπειρη αραιώση ($x_i \rightarrow 0, x_s \rightarrow 1$)

Δεδομένου ότι στην υγρή φάση υπάρχουν μόνο ιοντικά είδη τα οποία δε συμμετέχουν στην ισορροπία φάσεων υγρού-ατμού, η δραστηριότητες των Henry συστατικών συμβαίνουν κυρίως μέσω τοπικών αλληλεπιδράσεων με τα μόρια διαλύτη. Οι συντελεστές ενεργότητας των Henry συστατικών υπολογίζονται ως εξής:

$$\ln \gamma_h = \ln \gamma_h^{lc} \quad \text{έξ. 3.40}$$

$$\ln \gamma_h^\infty = \ln \gamma_h^{\infty,lc} = \ln \gamma_h^{lc} (x_h \rightarrow 0) \quad \text{έξ. 3.41}$$

$$\ln \gamma_{hs}^\infty = \ln \gamma_{hs}^{\infty,lc} = \ln \gamma_{hs}^{lc} (x_h \rightarrow 0, x_s \rightarrow 1) = \tau_{sh} + G_{hs} \tau_{hs} \quad \text{έξ. 3.42}$$

Όπου $x_h \rightarrow 0$ εφαρμόζεσαι σε όλα τα Henry συστατικά του διαλύματος.

Υπάρχουν δύο βάσεις αναφοράς για τον υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητας των Henry συστατικών (γ_h^∞) ανεξαρτήτως της κατάστασης αναφοράς των ιοντικών ειδών. Αυτό μπορεί να προσδιοριστεί στη καρτέλα **Setup | Calculation Options | Reactions**. Η προεπιλεγμένη βάση υπολογισμού είναι η **Mixed-solvent** και χρησιμοποιείται στην παρούσα με εξίσωση υπολογισμού:

$$\ln \gamma_h^\infty = \ln \gamma_h^{\infty,lc} = \ln \gamma_h^{lc} (x_h \rightarrow 0, x_i \rightarrow 0), \quad i=c,a \quad \text{έξ. 3.43}$$

Όπου $x_h \rightarrow 0$ εφαρμόζεσαι σε όλα τα Henry συστατικά και $x_i \rightarrow 0$ σε όλα τα ιοντικά είδη του διαλύματος.

3.4 Διαδικασία υπολογισμού ιδιοτήτων

Οι περισσότερες ιδιότητες υπολογίζονται σε διάφορα στάδια όπου χρησιμοποιούνται δύο ειδών εξισώσεις υπολογισμού:

- Οι εξισώσεις που ακολουθούν βασικές επιστημονικές αρχές (universal scientific principles) και ονομάζονται μέθοδοι (**methods**).
- Οι εξισώσεις που συνδυάζουν universal παραμέτρους όπως T_c, p_c , με μεταβλητές του συστήματος όπως T, p και διορθωτικούς παράγοντες. Οι εξισώσεις αυτές ονομάζονται μοντέλα (**models**) και είναι πιο υποκειμενικά σε σχέση με τις μεθόδους. Παράδειγμα μοντέλων είναι τα NRTL, UNIQUAC, UNIFAC.

Είδη ιδιοτήτων που μπορεί να χρειαστούν για την λειτουργία διάφορων μονάδων (units) του Aspen Plus είναι θερμοδυναμικές ιδιότητες, συντελεστής τάσης διαφυγής, ενθαλπία, εντροπία, ενέργεια Gibbs, μοριακός όγκος, ιδιότητες μεταφοράς, ιξώδες, θερμική αγωγιμότητα, συντελεστής διάχυσης, επιφανειακή τάση.

Υπάρχουν τριών ειδών ιδιότητες ανάλογα με την σπουδαιότητά τους στην υπολογιστική διαδικασία οι πρωτεύουσες (**major**), οι δευτερεύουσες (**subordinate**) και οι ενδιάμεσες (**intermediate**). Οι πρωτεύουσες ιδιότητες είναι αυτές που χρειάζονται για την λειτουργία των μονάδων. Μία πρωτεύουσα

ιδιότητα μπορεί να εξαρτάται από άλλες πρωτεύουσες ή μη πρωτεύουσες. Ομοίως οι δευτερεύουσες ιδιότητες μπορεί να εξαρτώνται από άλλες δευτερεύουσες, πρωτεύουσες ή και ενδιάμεσες. Παράδειγμα δευτερεύουσας ιδιότητας είναι η περίσσεια ενέργειας Gibbs. Ο υπολογισμός των πρωτευουσών και δευτερευουσών ιδιοτήτων γίνεται μέσω των μεθόδων. Αντίθετα οι ενδιάμεσες ιδιότητες υπολογίζονται από μοντέλα π.χ. η πίεση ατμών, οι παράγοντες ενεργότητας.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι πρωτεύουσες και δευτερεύουσες ιδιότητες μπορεί να απαιτούν τον υπολογισμό άλλων ιδιοτήτων. Έτσι μπορούμε να πούμε ότι η υπολογιστική διαδικασία έχει την μορφή δέντρου με διάφορα επίπεδα αναλόγως τον αριθμό των ιδιοτήτων που πρέπει να υπολογιστούν, όπου η κορυφή του αποτελείται από την υπό μελέτη ιδιότητα. Έτσι λοιπόν κάθε πρωτεύουσα ή δευτερεύουσα ιδιότητα έχει ένα μοναδικό **route-ID** που δείχνει την υπολογιστική διαδικασία. Κάθε επίπεδο του δέντρου χρειάζεται την πληροφορία των αμέσως κατώτερων. Το route ID αποτελείται από το όνομα της ιδιότητας και έναν αριθμό π.χ. HLMX10. Κάθε τελευταίο rout ID περιγράφει όλο το υπολογιστικό δέντρο.

Το route ID μίας πρωτεύουσας ή δευτερεύουσας ιδιότητας ή το μοντέλο μίας ενδιάμεσης μπορεί να ιδωθεί στην καρτέλα **Properties | Methods | Selected Methods | ELECNRTL** (στη συγκεκριμένη εργασία έχει επιλεγθεί το μοντέλο ELECNRTL). Στην καρτέλα **Routes** εμφανίζονται όλες οι πρωτεύουσες και δευτερεύουσες ιδιότητες ενώ στην καρτέλα **Models** υπάρχουν οι ενδιάμεσες. Κάθε μέθοδος ιδιοτήτων (Property Method) έχει συγκεκριμένα routes και models που ακολουθεί για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων αλλά υπάρχει δυνατότητα αλλαγής της υπολογιστικής διαδικασίας.

Απαιτούμενες ιδιότητες ELECNRTL

Οι απαραίτητες ιδιότητες που χρειάζονται κατά την χρήση του ELECNRTL συνοψίζονται στους Πίν. 3.1 - Πίν. 3.3.

Πίν. 3.1: Γενικές απαιτούμενες ιδιότητες.

Ιδιότητα/Σκοπός	Απαιτούμενες Ιδιότητες
Ισοζύγιο μάζας, Μετατροπή Mass basis ↔ Mole basis	MW
Ενθαλπία αντίδρασης	Διαλύτες, Μολ. Διάλυμ. ουσίες: DHFORM Στερεά, Άλατα: (DGSFRM ή CPSXP1 -CPSXP7) Ιόντα: DHQFM
Ενέργεια Gibbs αντίδρασης	Διαλύτες, Μολ. διάλυμ. ουσίες: DGFORM Στερεά, Άλατα: (DGSFRM ή CPSXP1 -CPSXP7) Ιόντα: DGQFM

Πίν. 3.2: Απαιτούμενες ιδιότητες του ELECNRTL για τον υπολογισμό θερμοδυναμικών ιδιοτήτων.

Θερμοδυναμικές Ιδιότητες	Μοντέλα	Απαιτούμενες Παράμετροι
Μίγμα Ατμού		
Συντελεστής τάσης διαφυγής, Πυκνότητα	Redlich-Kwong	TC, PC
Ενθαλπία, Εντροπία, Ενέργεια Gibbs	Γενικό μοντέλο θερμοχωρητικότητας ιδανικού αερίου	CPIG or CPIGDP or CPIXP1, CPIXP2, CPIXP3
	Redlich-Kwong	TC, PC
Μίγμα Υγρού		
Συντελεστής ενεργότητας, Ενέργεια Gibbs	Electrolyte NRTL	Mol.: CPDIEC Ion: RADIUS Mol.-Mol.: NRTL Mol.-Ion, Ion-Ion: GMELCC, GMELCD, MELCE, GMELCN
	Γενικό μοντέλο τάσης ατμού καθαρού υγρού συστατικού	PLXANT
	Σταθερά Henry	Solvent: VC, Mol. solute-solvent: HENRY
	Brelvi-O'Connell	Solvent: TC, PC, (ZC or RKTZRA), Mol. solute: (VC or VLBROC)
Ενθαλπία, Εντροπία	Γενικό μοντέλο θερμοχωρητικότητας καθαρού ιδανικού αερίου και Ενθαλπίας εξάτμισης καθαρού συστατικού	CPIG or CPIGDP Solvent: TC, (DHVLWT or DHVLDP)
	Γενικό μοντέλο θερμοχωρητικότητας άπειρης αραιώσης/ Criss-Cobble	Ions: CPAQ0 or Ions: IONTYP, S025C
	Electrolyte NRTL	Mol.: CPDIEC Ion: RADIUS Mol.-Mol.: NRTL Mol.-Ion, Ion-Ion: GMELCC, GMELCD, GMELCE, GMELCN
Πυκνότητα	Rackett/Clarke	Mol.: TC, PC, (VC or VCRKT), (ZC or RKTZRA) Ion-ion: VLCLK
Καθαρό στερεό συστατικό (και μίγματα)		
Ενθαλπία, Εντροπία	Γενικό μοντέλο θερμοχωρητικότητας στερεού συστατικού	CPSP01 or CPSXP1 to CPSXP7
Πυκνότητα	Γενικό μοντέλο μολαρικού όγκου καθαρού συστατικού	VSPOLY

Πίν. 3.3: Απαιτούμενες ιδιότητες του ELECNRTL για τον υπολογισμό θερμοδυναμικών ιδιοτήτων.

Ιδιότητα	Μοντέλο	Απαιτούμενες Ιδιότητες
Μίγμα Ατμού		
Ιξώδες	Γενικό μοντέλο ιξώδες ατμού καθαρού συστατικού	MW; (MUP και (STKPAR ή LJPAR)) ή MUVDIP
Θερμική αγωγιμότητα	Γενικό μοντέλο θερμικής αγωγιμότητας ατμού καθαρού συστατικού	MW ή KVDIP
Διάχυση	Charman-Enskog-Wilke-Lee	MW; MUP και (STKPAR ή LJPAR)
Επιφανειακή Τάση	Γενικό μοντέλο επιφανειακής τάσης καθαρού συστατικού, Onsager- Samaras	Διαλύτης, Μολ. διάλυμ. ουσία: (TC, PC, OMEGA) ή SIGDIP Ιόντα: CHARGE
Μίγμα Υγρού		
Ιξώδες	Γενικό μοντέλο ιξώδους καθαρού υγρού συστατικού, Jones-Dole	Διαλύτης, Μολ. διάλυμ. ουσία: MULDIP Ιόντα: IONMUB, IONMOB
Θερμική Αγωγιμότητα	Γενικό μοντέλο θερμικής αγωγιμότητας καθαρού υγρού συστατικού, Riedel	Διαλύτης, Μολ. διάλυμ. ουσία: (MW, TC, TB) ή KLDIP Ιόντα: IONRDL
Διάχυση Επιφανειακή Τάση	Wike-Chang, Nerst-Hartley	Διαλύτης, Μολ. διάλυμ. ουσία: MW, VB Ιόντα: CHARGE, IONMOB

4 ΚΕΦΑΛΑΙΟ : ΣΥΣΤΗΜΑ $K_2CO_3-H_2O-CO_2-H_2S$

Βασικός στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της διεργασίας καθαρισμού ενός αερίου σύνθεσης, προερχόμενο από αεριοποίηση άνθρακα με ατμό (allothermal gasification), κάνοντας χρήση υδατικού διαλύματος ανθρακικού καλίου. Ως διαλύτη επιλέχθηκε το K_2CO_3 αφού οι συνθήκες του αερίου και συγκεκριμένα η υψηλή πίεση (20 bar) αλλά και θερμοκρασία (800 °C), καθιστούσαν τη χρήση του αποδοτική. Σκοπός του καθαρισμού ήταν η προσαρμογή της σύστασης του έτσι ώστε να είναι κατάλληλη για την μετέπειτα μεθανοποίηση του, προς παραγωγή SNG. Ως αποτέλεσμα το καθαρισμένο αέριο έπρεπε να πληροί κάποιες προδιαγραφές και συγκεκριμένα ο λόγος H_2/CO να ήταν ίσος τουλάχιστον με 3 και η περιεκτικότητα του σε H_2S να ήταν < 1 ppmv. Οι συνθήκες του αεριοποιητή (Heatpipe Reformer) ήταν τέτοιες ώστε ο λόγος H_2/CO του αερίου σύνθεσης να ισούταν με 3. Έτσι, το καθαρισμένο αέριο τηρούσε τη συγκεκριμένη προδιαγραφή, καθώς φάνηκε ο λόγος H_2/CO να βελτιώνεται ελαφρά έπειτα από τον καθαρισμό. Με τον τρόπο αυτό, αποφεύγεται η προετοιμασία του καθαρισμένου αερίου σε αντιδραστήρα WGS, αφού η μοριακή αναλογία H_2/CO ήταν επαρκής για την εκτέλεση των αντιδράσεων μεθανοποίησης. Η παροχή του αερίου σύνθεσης ήταν 3.5 kg/s και η σύσταση του φαίνεται στον Πίν. 4.1.

Πίν. 4.1: Σύσταση αερίου σύνθεσης προς καθαρισμό έπειτα από το στάδιο της αεριοποίησης [6]

Mole fraction composition of synthesis gas (800°C, 20 bar)						
H ₂ O	CO ₂	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ S
36,39%	12,66%	34,85%	0,13%	3,29%	11,62%	0,06%

Η μοντελοποίηση της διεργασίας καθαρισμού διοξειδίου του άνθρακα και υδρόθειου από το αέριο σύνθεσης του Πίν. 4.1 πραγματοποιήθηκε στο λογισμικό Aspen V8.6. Πρώτο βήμα αποτέλεσε η επιλογή του κατάλληλου μοντέλου επίλυσης (Property Method) και η σύγκριση πειραματικών δεδομένων ισορροπίας φάσεων τα αποτελέσματα του Aspen. Έχοντας ηλεκτρολυτικό σύστημα, η μέθοδος που επιλέχθηκε ήταν η **ELECNRTL**, προσφέροντας ευελιξία υπολογισμού των συντελεστών ενεργότητας (activity coefficients) για διαλύματα πολύ χαμηλής αλλά και υψηλής συγκέντρωσης. Η μέθοδος χρησιμοποιεί δυαδικές παραμέτρους αλληλεπίδρασης (binary parameters) και παραμέτρους ζευγών (pair parameters) για την μοντελοποίηση ηλεκτρολυτικών συστημάτων και μιγμάτων ηλεκτρολυτικών διαλυτών. Όταν οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρολυτών μηδενιστούν, τότε η μέθοδος μετατρέπεται στη γνωστή NRTL.

Η ELECNRTL ορίζει εκτός από το μοντέλο τοπικής σύστασης, την καταστατική εξίσωση που εφαρμόζεται για τον υπολογισμό της αέριας φάσης αλλά και ένα σύνολο μοντέλων για τον υπολογισμό απαραίτητων ιδιοτήτων της προσομοίωσης (routes). Η ELECNRTL ως προεπιλογή καταστατικής εξίσωσης έχει την Redlich-Kwong, της οποίας όμως η χρήση είναι αποδεκτή για συστήματα μεσαίων πιέσεων (<10 atm) [31], καθιστώντας τη ανακριβή για το υπό μελέτη σύστημα που ήταν στους ~17 bar. Έτσι ως καταστατική εξίσωση, επιλέχθηκε μέσω της φόρμας **Properties | Specifications | Property Method** η **Redlich-Kwong-Soave** η οποία προτείνεται για διεργασίες επεξεργασίας αερίων.

Εξαιτίας σημαντικών αποκλίσεων των αποτελεσμάτων ισορροπίας υγρού-ατμού του CO_2 και H_2S μεταξύ ELECNRTL και πειραματικών, υπήρξε ανάγκη τροποποίησης των παραμέτρων ζεύγους μορίου-ηλεκτρολύτη και ηλεκτρολύτη-μορίου, έτσι ώστε να επιτευχθεί καλύτερη σύγκλιση. Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης ζεύγους του συστήματος $K_2CO_3-H_2O-CO_2$ πάρθηκαν από τη δουλεία του Hilliard [35], ο οποίος εκτέλεσε ανάλυση παλινδρόμησης σε πλήθος πειραματικών δεδομένων. Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης ζεύγους του συστήματος $K_2CO_3-H_2O-CO_2-H_2S$ τροποποιήθηκαν βάσει ανάλυσης παλινδρόμησης των πειραματικών των Tosh et al. [36] που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Έπειτα από την τροποποίηση των παραμέτρων, σχεδιάστηκε το διάγραμμα ροής της διεργασίας ως ανοικτού βρόγχου (open loop) για καλύτερη σύγκλιση και μικρότερο υπολογιστικό χρόνο. Μέσω προδιαγραφών σχεδιασμού το διάγραμμα ροής αντιπροσώπευε κλειστό βρόγχο (close loop). Οι στήλες

μοντελοποιήθηκαν βάση του μοντέλου ρυθμού (**Rate Based**) ώστε οι υπολογισμοί να επηρεάζονται από τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας απεικονίζοντας καλύτερα την πραγματικότητα.

4.1 Ορισμός ιδιοτήτων συστήματος

Αναφορικά με τα συστατικά του συστήματος, αρχικά ορίστηκαν στη φόρμα **Properties | Components | Specifications** οι απαραίτητες ενώσεις και έπειτα με τη βοήθεια του **Elec Wizard** εισήχθησαν τα ιόντα (βλ. Πίν. 4.1). Κατά το Elec Wizard, ορίστηκε ως κατάσταση αναφοράς των ιόντων η **Unsymmetric** και δηλώθηκαν τα μη συμπυκνώσιμα συστατικά (supercritical components) CO₂, N₂, O₂, H₂S, H₂ στα οποία εφαρμόζεται ο νόμος Henry. Παράλληλα, μέσω του Elec Wizard δηλώθηκαν οι αντιδράσεις του συστήματος.

Πίν. 4.2: Ενώσεις συστήματος και ιόντα τους έπειτα από ορισμό μέσω Elect Wizard.

Component ID	Type	Component name	Alias
H2O	Conventional	WATER	H2O
K2CO3	Conventional	POTASSIUM-CARBONATE	K2CO3
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
KHCO3	Conventional	POTASSIUM-BICARBONATE	KHCO3
H2	Conventional	HYDROGEN	H2
O2	Conventional	OXYGEN	O2
N2	Conventional	NITROGEN	N2
CH4	Conventional	METHANE	CH4
H3O+	Conventional	H3O+	H3O+
K+	Conventional	K+	K+
OH-	Conventional	OH-	OH-
HCO3-	Conventional	HCO3-	HCO3-
CO3--	Conventional	CO3--	CO3-2
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
H2S	Conventional	HYDROGEN-SULFIDE	H2S
HS-	Conventional	HS-	HS-
S--	Conventional	S--	S-2

Οι αντιδράσεις απορρόφησης CO₂ του συστήματος ανθρακικού καλίου φαίνονται στις έξ. 4.1 - έξ. 4.5. Από αυτές, οι τρεις πρώτες είναι αντιδράσεις ισορροπίας ενώ οι δύο τελευταίες είναι οι αντιδράσεις διάστασης του ανθρακικού καλίου.



Επιπρόσθετα, η χημική απορρόφηση H₂S χαρακτηρίζεται από τις εξής αντιδράσεις ισορροπίας:



Κάθε αντίδραση ισορροπίας διέπεται από μία θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας (K_{eq}) η οποία συσχετίζει τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων. Η σταθερά ισορροπίας υπολογίζεται βάση των συντελεστών A, B, C της πολυωνυμικής εξίσωσης:

$$\ln(K_{eq}) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) \quad \text{έξ. 4.8}$$

όπου T (K)

K_{eq} σε μονάδες μοριακού κλάσματος

Πίν. 4.3: Αντιδράσεις ισορροπίας και σταθερές ισορροπίας του συστήματος ανθρακικού καλίου όπως προκύπτουν στο Chemistry | Global μέσω του Elect Wizard.

Equilibrium reactions		
$H_2O + HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+$		
A: 216,05	B: -12431,7	C: -35,4819
$2 H_2O + CO_2 \leftrightarrow HCO_3^- + H_3O^+$		
A: 231,465	B: -12092,1	C: -36,7816
$H_2O + HS^- \leftrightarrow H_3O^+ + S^{2-}$		
A: -9,74196	B: -8585,47	
$H_2O + H_2S \leftrightarrow H_3O^+ + HS^-$		
A: 214,582	B: -12995,4	C: -33,5471
$2 H_2O \leftrightarrow OH^- + H_3O^+$		
A: 132,899	B: -13445,9	C: -22,4773

4.1.1 Ισορροπία υγρού-ατμού του συστήματος K_2CO_3 - CO_2 - H_2O

Οι Tosh et al [36] μελέτησαν την ισορροπία υγρού-ατμού του συστήματος K_2CO_3 - $KHCO_3$ - CO_2 - H_2O σε διάφορες θερμοκρασίες (70 - 140 °C) και συγκεντρώσεις (20, 30, 40 wt. %). Τα πειραματικά τους δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν για να συγκριθούν με τα αποτελέσματα καμπυλών VLE (Vapor Liquid Equilibrium) του ELECNRTL που προκύπτουν από τη χρήση προεπιλεγμένων παραμέτρων ζεύγους (pair parameters) των βιβλιοθηκών του Aspen.

Όπως φαίνεται στα Διάγρ. 4.1 (α), Διάγρ. 4.2 (α) και Διάγρ. 4.3 (α), υπάρχει σημαντική διαφορά των πειραματικών τιμών από τα αποτελέσματα ισορροπίας υγρού-ατμού του ELECNRTL κάνοντας χρήση προεπιλεγμένων παραμέτρων ζεύγους (pair parameters). Η απόκλιση είναι ιδιαίτερα σημαντική σε υψηλότερες θερμοκρασίες και λόγους ανθράκωσης. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι τα αποτελέσματα της διεργασίας δεν θα είναι τόσο αντιπροσωπευτικά αν δεν διορθωθούν οι κατάλληλες παράμετροι ζεύγους του ELECNRTL καθώς η θερμοκρασία του διαλύτη στην υπό μελέτη διεργασία είναι υψηλή, γύρω στους 102 °C (ατμοσφαιρικό σημείο βρασμού διαλύτη 30 wt. % K_2CO_3 με 0.3 lean loading).

Οι Cullinane et al. [37-39] και Hilliard μελέτησαν την ισορροπία υγρού-ατμού του συστήματος στο Aspen χρησιμοποιώντας το μοντέλο ELECNRTL και πραγματοποίησαν παλινδρόμηση πειραματικών δεδομένων για να διορθώσουν τις παραμέτρους ζεύγους (pair parameters). Ο Cullinane χρησιμοποίησε μόνο τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας υγρού-ατμού των Tosh et al [36], πράγμα που σημαίνει ότι τα αποτελέσματα της ανάλυσης παλινδρόμησης του μπορεί να μην απεικονίζουν σωστά όλες τις αλληλεπιδράσεις του συστήματος. Η βασική αιτία είναι ότι τα πειραματικά δεδομένα μπορεί να περιέχουν σημαντικά σφάλματα, για το σκοπό αυτό είναι επιθυμητή η χρήση πειραματικών δεδομένων από ποικίλες πηγές. Σε αντίθεση, ο Hilliard [35] χρησιμοποίησε δεδομένα από διάφορες πηγές οι οποίες φαίνονται στον Πίν. 4.4.

Πίν. 4.4: Πειραματικά δεδομένα κατά την ανάλυση παλινδρόμησης συστήματος $H_2O-K_2CO_3-CO_2$ του Hilliard [35].

Είδος	Αριθμός πειραματικών δεδομένων	Εύρη θερμοκρασιών και συγκεντρώσεων	Πηγή
Σύστημα $H_2O-K_2CO_3$			
Μέσος συντελεστής ιοντικής ενεργότητας (mean ionic activity coefficient)	53	25 °C 0.014 – 50 wt. % K_2CO_3	[40]
Πτώση τάσης ατμών (vapor pressure depression)	543	25 – 130 °C 2 – 50 wt. % K_2CO_3	[41]
Πτώση τάσης ατμών (vapor pressure depression)	42	25 – 90 °C 0.048 – 0.51 wt. % K_2CO_3	[42]
Θερμοχωρητικότητα διαλύματος (calorimetry)	298	25 – 130 °C 2 – 50 wt. % K_2CO_3	[40]
Σύστημα $H_2O-KHCO_3$			
Πτώση τάσης ατμών	10	25 °C 2 - 25 wt. % K_2CO_3	[41]
Θερμοχωρητικότητα διαλύματος	214	5 – 130 °C 4 -20 wt. % K_2CO_3	[40]
Σύστημα $H_2O-K_2CO_3-CO_2$			
Διαλυτότητα CO_2	113	70 -140 °C 20, 30, 40 wt. % K_2CO_3	[36]

4.1.1.1 Προσαρμογή παραμέτρων αλληλεπίδρασης ζεύγους του συστήματος $K_2CO_3-H_2O-CO_2$ και αξιολόγηση μοντέλου

Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που τροποποιήθηκαν από τη ανάλυση παλινδρόμησης του Hilliard και χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία ήταν οι παράμετροι ζεύγους (pair parameters) μορίου-ηλεκτρολύτη και ηλεκτρολύτη-μορίου, καθώς οι αλληλεπιδράσεις ηλεκτρολύτη-ηλεκτρολύτη στο σύστημα ανθρακικού καλίου θεωρούνται αμελητέες και τέθηκαν ίσες με μηδέν. Η παράμετρος μη-τυχασιότητας (nonrandomness parameter) ορίστηκε ως 0.2 βάσει Chen and Evans [43] που πρότειναν τη συγκεκριμένη τιμή για ηλεκτρολυτικά συστήματα.

Πίν. 4.5: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ζεύγους (GMELCC) μορίου-ηλεκτρολύτη και ηλεκτρολύτη-μορίου από την ανάλυση παλινδρόμησης του Hilliard [35] για το σύστημα $H_2O-K_2CO_3-CO_2$.

GMELCC				
H_2O		K^+	HCO_3^-	7,72747879
K^+	HCO_3^-	H_2O		-3,12841315
H_2O		K^+	CO_3^{2-}	9,21361281
K^+	CO_3^{2-}	H_2O		-4,27485273

Πίν. 4.6: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ζεύγους (GMELCD) μορίου-ηλεκτρολύτη και ηλεκτρολύτη-μορίου από την ανάλυση παλινδρόμησης του Hilliard [35] για το σύστημα $H_2O-K_2CO_3-CO_2$.

GMELCD				
K^+	CO_3^{2-}	H_2O		-96,3329422
K^+	HCO_3^-	H_2O		-129,141168

Πίν. 4.7: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ζεύγους (GMELCE) μορίου-ηλεκτρολύτη και ηλεκτρολύτη-μορίου από την ανάλυση παλινδρόμησης του Hilliard [35] για το σύστημα $H_2O-K_2CO_3-CO_2$.

GMELCE				
K ⁺	HCO ₃ ⁻	H ₂ O		-2,78779375
H ₂ O		K ⁺	CO ₃ ⁻²	6,43696916
K ⁺	CO ₃ ⁻²	H ₂ O		-0,142243146

Πίν. 4.8: Ζεύγη μορίου-ηλεκτρολύτη για τα οποία η nonrandomness parameter (GMELCN) πάρθηκε ίση με 0.2.

GMELCN				
H ₂ O	K+	CO ₃ ⁻²		0,2
H ₂ O	K+	HCO ₃ ⁻		0,2
H ₂ O	H ₃ O ⁺	OH ⁻		0,2
H ₂ O	H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻		0,2
H ₂ O	H ₃ O ⁺	CO ₃ ⁻²		0,2
H ₂ O	K ⁺	OH ⁻		0,2
CO ₂	K ⁺	OH ⁻		0,2
CO ₂	K ⁺	HCO ₃ ⁻		0,2
CO ₂	K ⁺	CO ₃ ⁻²		0,2

Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν είναι όλες οι παράμετροι αλληλεπίδρασης ανεξάρτητες καθώς:

$$\begin{aligned} \tau_{ca,c'a} &= -\tau_{c'a,ca} & \text{ΚΑΙ} & \tau_{ac,a'c} &= -\tau_{a'c,ac} \\ \alpha_{mm'} &= \alpha_{m'm} & \text{ΚΑΙ} & \alpha_{m,ca} &= \alpha_{ca,m} \\ \alpha_{ca,c'a} &= \alpha_{c'a,ca} & \text{ΚΑΙ} & \alpha_{ac,a'c} &= \alpha_{a'c,ac} \end{aligned}$$

όπου c: κατιόν (cation)
a: ανιόν (anion)
m: μόριο (molecule)

Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης ζεύγους ηλεκτρολύτη-μορίου (electrolyte-molecule pair parameters) εξαρτώνται από τη θερμοκρασία βάσει των σχέσεων:

$$\tau_{ca,B} = C_{ca,B} + \frac{D_{ca,B}}{T} + E_{ca,B} \left[\frac{T^{ref} - T}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad \text{έξ. 4.9}$$

$$\tau_{B,ca} = C_{B,ca} + \frac{D_{B,ca}}{T} + E_{B,ca} \left[\frac{T^{ref} - T}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad \text{έξ. 4.10}$$

Όπου $T^{ref} = 298.15\text{K}$

B= διαλύτης

Τα $C_{ca,B}$, $C_{B,ca}$ των έξ. 4.9 και έξ. 4.10 ανήκουν στη κατηγορία GMELCC, τα $D_{ca,B}$, $D_{B,ca}$ στη GMELCD και τα $E_{ca,B}$, $E_{B,ca}$ στη GMELCE. Τα VLE διαγράμματα πάρθηκαν από το Aspen με τη βοήθεια του μοντέλου **Flash2** και ενός **Case Sensitivity**. Για το σκοπό αυτό δηλώθηκε η σύσταση του υγρού εισόδου στο Flash2 έτσι όπως προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα των Tosh et al. [36] και μετρήθηκε η αντίστοιχη μερική πίεση ισορροπίας CO₂. Τα πειραματικά αποτελέσματα αναφέρονταν σε διάλυμα που βρισκόταν σε ισορροπία με τους ατμούς του. Για να φτιάξουμε το ίδιο σύστημα στο Aspen, στην καρτέλα **Flash Options** του ρεύματος εισόδου δηλώθηκε η φάση του να είναι **Liquid-Only** ώστε να μην εκτελεστούν οι υπολογισμοί ισορροπίας φάσεων και αλλάξει η σύσταση του υπό μελέτη διαλύματος. Ακόμα, στη καρτέλα **Specifications** του Flash2 εισάχθηκε η θερμοκρασία της πειραματικής μέτρησης και το Vapor fraction εξισώθηκε ίσο με **0.0001**, ώστε το υγρό που βγαίνει από το δοχείο να είναι στο σημείο φυσαλίδας. Με αυτό τον τρόπο το υγρό εισόδου αλλά και εξόδου είχε την ίδια σύσταση, ίση με τη μελετώμενη πειραματική. Μέσα στο δοχείο οι ατμοί που δημιουργήθηκαν αντιστοιχούσαν στη κατάσταση ισορροπίας

ατμού-υγρού. Επειδή το Aspen δεν υπολογίζει μερικές πιέσεις, τα αποτελέσματα που καταγράφηκαν για κάθε μελετώμενη σύσταση ήταν η ολική πίεση και το αέριο μολαρικό κλάσμα CO₂. Η μερική πίεση του αερίου υπολογίστηκε ως $p_{CO_2} = P_{tot} \cdot y_{CO_2}$ όπου y_{CO_2} είναι το αέριο μολαρικό κλάσμα CO₂ και P_{tot} η ολική πίεση. Οι συστάσεις που χρησιμοποιήθηκαν διαμορφώθηκαν βάση των εξής τύπων για 1 kg διαλύματος:

$$n_{K_2CO_3} = \frac{1000 \cdot wf_{K_2CO_3}}{M_{r_{K_2CO_3}}} \quad \text{έξ. 4.11}$$

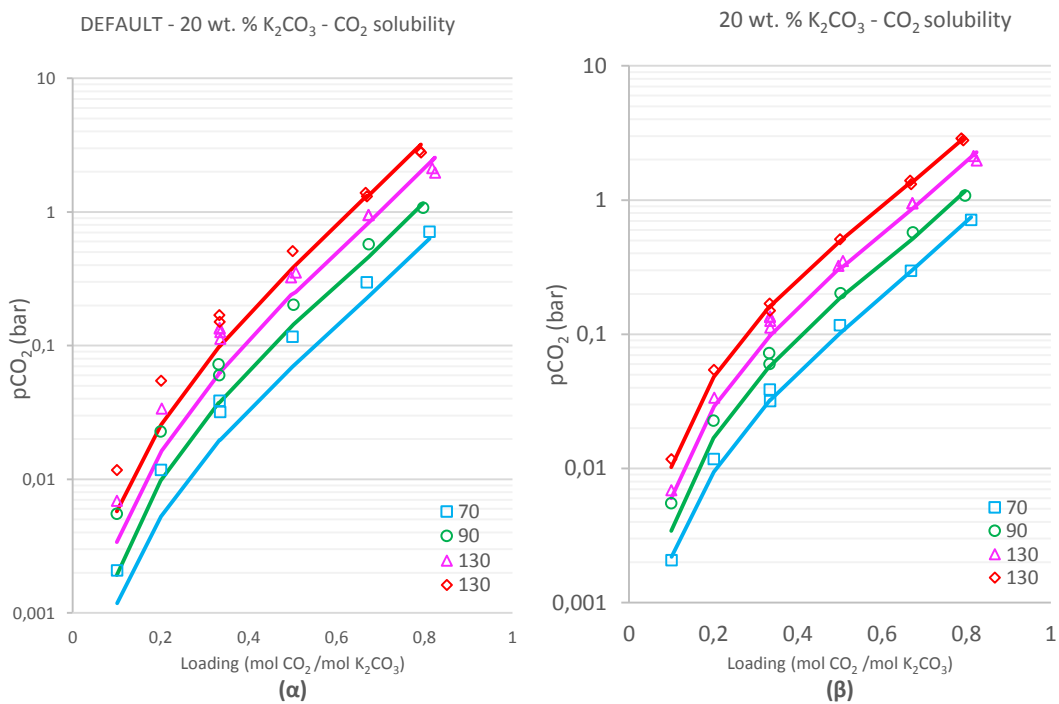
$$n_{H_2O} = \frac{1000 \cdot (1 - wf_{K_2CO_3})}{M_{r_{H_2O}}} \quad \text{έξ. 4.12}$$

$$n_{CO_2} = a_{CO_2} \cdot n_{K_2CO_3} \quad \text{έξ. 4.13}$$

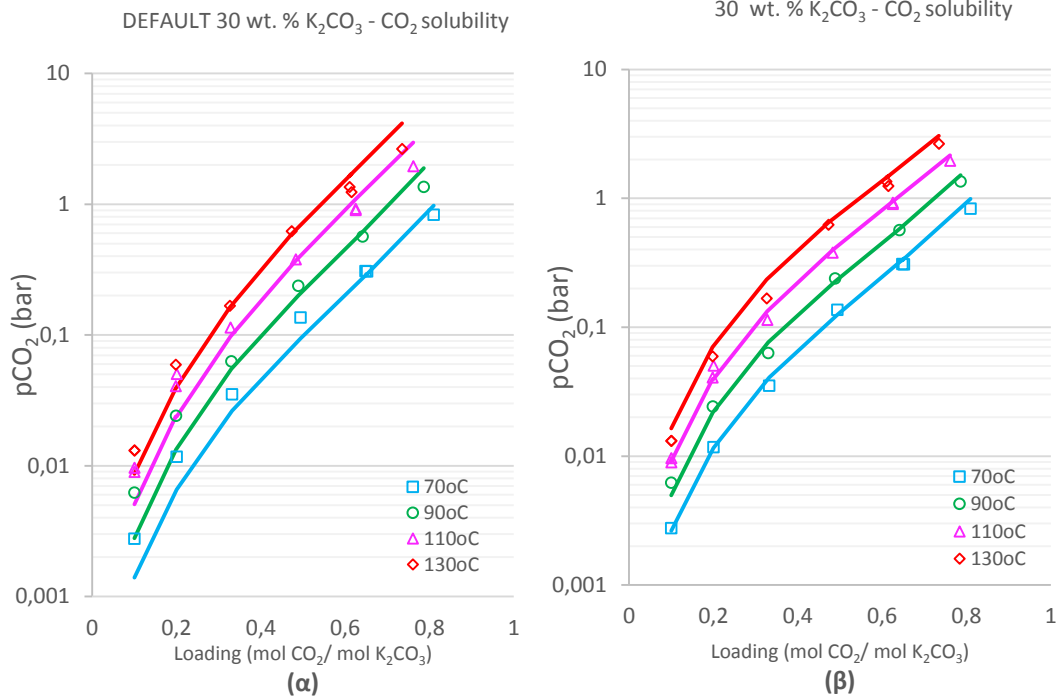
Όπου

- n_i = Σύσταση κάθε συστατικού i σε mol/kg_{δ/τος}
- $wf_{K_2CO_3}$ = ισοδύναμο wt. % K₂CO₃
- a_{CO_2} = λόγος ανθράκωσης του διαλύτη αφού έχει επέλθει ισορροπία. Οι Tosh et al., τον εκφράζουν ως επί τοις εκατό μετατροπή του K₂CO₃ σε KHCO₃.

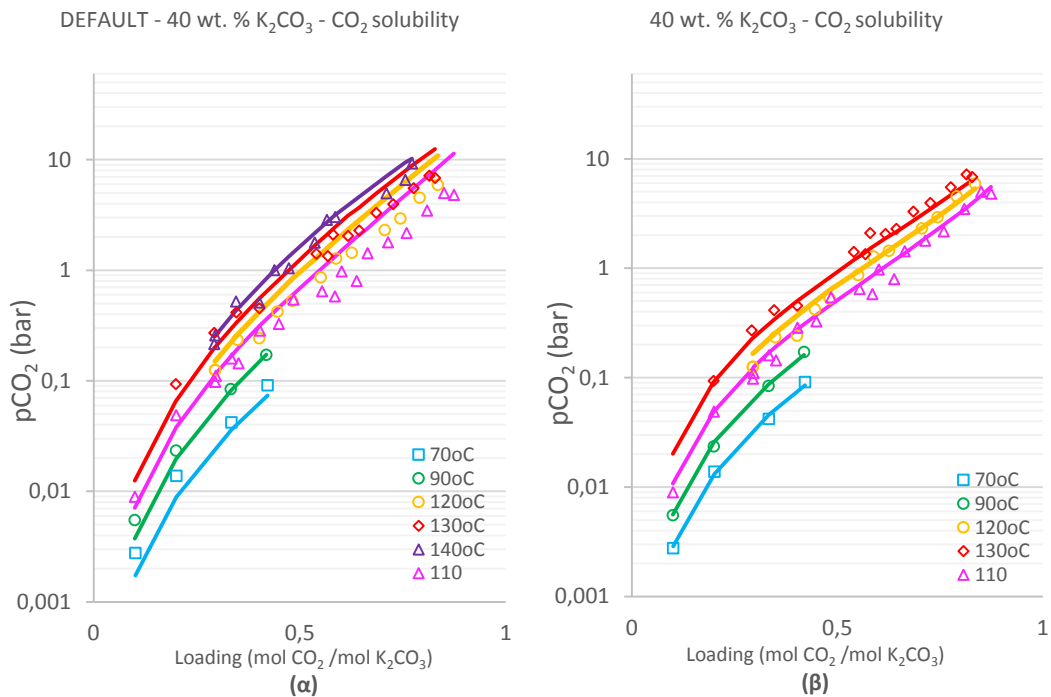
Παρακάτω παρουσιάζονται τα VLE διαγράμματα έτσι όπως προκύπτουν από το ELECNRTL με προεπιλεγμένες (default) παραμέτρους ζεύγους μορίου-ηλεκτρολύτη αλλά και από τη τροποποίηση τους βάσει Hilliard:



Διάγρ. 4.1: Μερική πίεση ισορροπίας CO₂ πάνω από διάλυμα 20 wt. % K₂CO₃ συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης CO₂. Τα σημεία αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα των Tosh et al. (1959) ενώ οι γραμμές αντιστοιχούν στις προβλέψεις του ELECNRTL. **(α)** Οι γραμμές είναι αποτέλεσμα των προεπιλεγμένων (default) παραμέτρων ζεύγους του ELECNRTL ενώ **(β)** οι γραμμές προέρχονται από τη χρήση των παλινδρομημένων παραμέτρων ζεύγους του Hilliard.



Διάγρ. 4.2: Μερική πίεση ισορροπίας CO_2 πάνω από διάλυμα 30 wt. % K_2CO_3 συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης CO_2 . Τα σημεία αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα των Tosh et al. (1959) ενώ οι γραμμές αντιστοιχούν στις προβλέψεις του ELECRTL. (α) Οι γραμμές είναι αποτέλεσμα των προεπιλεγμένων (default) παραμέτρων ζεύγους του ELECRTL ενώ (β) οι γραμμές προέρχονται από τη χρήση των παλιδρομημένων παραμέτρων ζεύγους του Hilliard.



Διάγρ. 4.3: Μερική πίεση ισορροπίας CO_2 πάνω από διάλυμα 40 wt. % K_2CO_3 συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης CO_2 . Τα σημεία αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα των Tosh et al. (1959) ενώ οι γραμμές αντιστοιχούν στις προβλέψεις του ELECRTL. (α) Οι γραμμές είναι αποτέλεσμα των προεπιλεγμένων (default) παραμέτρων ζεύγους του ELECRTL ενώ (β) οι γραμμές προέρχονται από τη χρήση των παλιδρομημένων παραμέτρων ζεύγους του Hilliard.

Στον Πίν. 4.9 παρατηρείται ότι για ισορροπία υγρού-ατμού του CO_2 οι προεπιλεγμένες (default) παράμετροι του ELECRTL δίνουν απόκλιση **35%** σε σχέση με τα πειραματικά των Tosh et al. [36] ενώ η χρήση των τροποποιημένων παραμέτρων μειώνουν την απόκλιση σε **12%**. Μέγιστη απόκλιση

παρουσιάζεται στα διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης ανθρακικού καλίου (40 wt. %) και είναι ίση με 42% όταν παράμετροι είναι οι προεπιλεγμένες και 14% όταν είναι τροποποιημένες.

Πίν. 4.9: Μέσοι όροι αποκλίσεων ισορροπίας υγρού-ατμού (VLE) διοξειδίου του άνθρακα του ELECNRTL από τις πειραματικές μετρήσεις των Tosh et al. [36] στο σύστημα $K_2CO_3-H_2O-CO_2$.

Συγκέντρωση K_2CO_3	Πλήθος Πειραματικών Τιμών	Προεπιλεγμένα ζεύγη παραμέτρων		Τροποποιημένα ζεύγη παραμέτρων	
		Μέση απόλυτη απόκλιση (%)	Μέγιστη απόλυτη απόκλιση (%)	Μέση απόλυτη απόκλιση (%)	Μέγιστη απόλυτη απόκλιση (%)
20 wt. %	31	34	65	11	38
30 wt. %	26	24	57	10	40
40 wt. %	67	42	150	14	52
Σύνολο	124	35	150	12	52

4.1.2 Ισορροπία υγρού-ατμού του συστήματος $K_2CO_3-H_2O-CO_2-H_2S$

Οι Hilliard και Cullinane [37-39] δεν μελέτησαν την ισορροπία ατμού-υγρού του H_2S , η δέσμευση του οποίου διερευνάται στη παρούσα εργασία. Η Ooi [21] πραγματοποίησε ανάλυση παλινδρόμησης για το σύστημα $CO_2-K_2CO_3-H_2O$ χρησιμοποιώντας μόνο τα πειραματικά δεδομένα των Tosh et al. [36] και μετέπειτα, πάνω στο τροποποιημένο σύστημα έκανε ανάλυση παλινδρόμησης για το σύστημα $CO_2-H_2S-K_2CO_3-H_2O$ βάση των πειραματικών δεδομένων Tosh et al. [23]. Στην συγκεκριμένη εργασία, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθούν τα αποτελέσματα της παλινδρόμησης του Hilliard [35] για το σύστημα $CO_2-K_2CO_3-H_2O$, καθώς χρησιμοποίησε ποικιλία πειραματικών δεδομένων. Πάνω σε αυτά εκτελέστηκε παλινδρόμηση των πειραματικών δεδομένων Tosh et al. [23] για την διόρθωση των παραμέτρων ζεύγους μορίου-ηλεκτρολύτη και ηλεκτρολύτη μορίου του H_2S .

Τα πειραματικά δεδομένα λοιπόν που χρησιμοποιήθηκαν [23], αφορούσαν τη μερική πίεση του H_2S και CO_2 σε υδατικό διάλυμα ανθρακικού και διττανθρακικού καλίου συναρτήσει του ισοδύναμο περιεχομένου σε H_2S , της επί τοις εκατό μετατροπής του K_2CO_3 σε $KHCO_3$ και KHS , του ισοδύναμο ποσοστού K_2CO_3 wt. % και της θερμοκρασίας. Το εύρος συγκεντρώσεων, θερμοκρασιών και επί τοις εκατό μετατροπής του K_2CO_3 που καλύπτουν είναι:

- Ισοδύναμο ανθρακικό κάλιο: 20, 30 και 40 wt. %
- Θερμοκρασία: 70-150 °C
- Ισοδύναμο περιεχόμενο υδρόθειου: 10 - 1500 mol/m³
- Ποσοστό επί τοις εκατό μετατροπής K_2CO_3 : 0.073 – 0.68.

Ως ισοδύναμο H_2S περιεχόμενο, ορίζεται ο αριθμός των moles H_2S που αντιδρούν με 1 m³ διαλύματος σχηματίζοντας $KHCO_3$ και KHS . Ακόμα, το ισοδύναμο K_2CO_3 wt. % είναι η ολική συγκέντρωση του K_2CO_3 στο διάλυμα, αν όλη η ποσότητα $KHCO_3$ και KHS μετατραπεί στη μορφή K_2CO_3 . Πρέπει να σημειωθεί ότι το ισοδύναμο H_2S περιεχόμενο των αερίων σύνθεσης προερχόμενα από αεριοποίηση άνθρακα κυμαίνεται στα 0.5 – 2 mol/m³, παρόλα αυτά δεν υπάρχουν δεδομένα βιβλιογραφίας για τόσο μικρές συγκεντρώσεις [21].

4.1.2.1 Ανάλυσης παλινδρόμησης για την προσαρμογή των παραμέτρων αλληλεπίδρασης του συστήματος $K_2CO_3-H_2O-CO_2-H_2S$

Για την εκτέλεση της ανάλυσης παλινδρόμησης, έπρεπε να πειραματικά δεδομένα των Tosh et al. [23] να μετατραπούν σε υγρά μοριακά κλάσματα. Για την εύρεση των φαινομένων συγκεντρώσεων του διαλύματος χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τύποι για 1 kg διαλύματος:

$$n_{K_2CO_3} = \frac{1000 \cdot wf_{K_2CO_3}}{M_{r_{K_2CO_3}}} \quad \text{έξ. 4.14}$$

$$n_{H_2O} = \frac{1000 \cdot (1 - wf_{K_2CO_3})}{M_{r_{H_2O}}} \quad \text{έξ. 4.15}$$

$$n_{H_2S} = \frac{64.798 \cdot 10^{-3} \left[\frac{g}{grains} \right] \cdot [H_2S] \left[\frac{grains}{gal} \right]}{3.7854 \left[\frac{lt}{gal} \right] \cdot M_{r_{H_2S}} \left[\frac{g}{mol} \right] \cdot \rho_{solution}(T, \%K_2CO_3) \left[\frac{kg}{lt} \right]} \quad \text{έξ. 4.16}$$

$$n_{CO_2} = n_{K_2CO_3} \cdot FC - n_{H_2S} \quad \text{έξ. 4.17}$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad \text{για } i = K_2CO_3, H_2O, H_2S, CO_2 \quad \text{έξ. 4.18}$$

Όπου

- n_i = Σύσταση κάθε συστατικού i σε mol/kg_{δ/τος}
- $wf_{K_2CO_3}$ = ισοδύναμο wt. % K_2CO_3
- $[H_2S]$ = ισοδύναμη συγκέντρωση H_2S (grains/gal)
- $\rho_{solution}(T, \%K_2CO_3)$ = αντίστοιχη συγκέντρωση διαλύματος K_2CO_3 για σύσταση 20, 30, 40 wt. % και θερμοκρασίες 70, 90, 110, 130, 150 °C.
- FC = επί τοις εκατό μετατροπή του K_2CO_3 σε $KHCO_3$ και KHS (fractional conversion). Η μετατροπή αυτή του K_2CO_3 οφείλεται στο δεσμευμένο H_2S αλλά και CO_2 .
- x_i = υγρό μολαρικό κλάσμα συστατικού i

Ως περιορισμός κατά τη παλινδρόμηση, θεωρήθηκε ότι η ατμώδης φάση αποτελείται μόνο από το υδρόθειο, θέτοντας το αέριο μολαρικό του κλάσμα ίσο με τη μονάδα. Τη συγκεκριμένη μεθοδολογία ακολούθησαν και οι Hilliard [35] και Ooi [21] στις αναλύσεις παλινδρόμησης που πραγματοποίησαν. Οι παράμετροι που τροποποιήθηκαν ήταν οι παράμετροι ζεύγους μορίου-ηλεκτρολύτη και ηλεκτρολύτη-μορίου, καθώς οι αλληλεπιδράσεις ηλεκτρολύτη-ηλεκτρολύτη στο σύστημα ανθρακικού καλίου θεωρούνται αμελητέες και τέθηκαν ίσες με μηδέν. Η παράμετρος μη-τυχειότητας τέθηκε ίση με 0.2 καθώς οι Chen and Evans [43] πρότειναν τη συγκεκριμένη τιμή για είδη ηλεκτρολυτικών συστημάτων.

Έπειτα από δοκιμές, από τις 131 πειραματικές μετρήσεις των Tosh et al. [23], αξιοποιήθηκαν οι 113 καθώς όταν συμπεριλήφθηκαν όλες η σύγκλιση των υπολογισμών ήταν αδύνατη. Αφαιρέθηκαν λοιπόν τα δεδομένα που θεωρήθηκαν ότι δυσχεραίνουν τη διαδικασία, τα οποία ήταν αυτά με τις μικρότερες συγκεντρώσεις και μερικές πιέσεις H_2S . Για τη δήλωση των δεδομένων, αρχικά στη φόρμα **Properties | Data** δηλώθηκε το όνομα του φακέλου ως **H2S**. Έπειτα στη φόρμα **Properties | Data | H2S | Set up** ορίστηκαν στη στήλη **Selected components** τα στοιχεία K_2CO_3 , H_2O , H_2S , CO_2 και στην καρτέλα **Data** εισήχθησαν οι μετρήσεις, όπου τα τυπικά σφάλματα θερμοκρασίας, πίεσης και υγρών μολαρικών κλασμάτων τέθηκαν ως 0.1 °C, 5% και 0.1%. Αφού η αέρια φάση θεωρήθηκε ότι αποτελείται από μόνο H_2S , τα τυπικά σφάλματα των αέριων μολαρικών κλασμάτων ήταν ίσα με μηδέν, εκτός του υδρόθειου που ισούταν με 1%. Η μορφή των δεδομένων ήταν η εξής:

Usage	TEMPERATURE C	PRESSURE bar	X K2CO3	X H2O	X H2S	X CO2	Y K2CO3	Y H2O	Y H2S	Y CO2
STD-DEV	0.1	5%	0.1%	0.1%	0.1%	0%	0	0	1%	0
DATA	70	0.00032	0.0312	0.9583	0.0005	0.01	0	0	1	0
DATA	70	0.00097	0.0312	0.9583	0.0009	0.0096	0	0	1	0
DATA	70	0.00019	0.0312	0.9584	0.009	0.0014	0	0	1	0
DATA	90	0.00036	0.0312	0.9584	0.0005	0.0099	0	0	1	0
DATA	90	0.00124	0.0312	0.9584	0.0009	0.0095	0	0	1	0
DATA	90	0.00031	0.0312	0.9585	0.009	0.0013	0	0	1	0
DATA	110	0	0.0312	0.9585	0.0005	0.0098	0	0	1	0
DATA	110	0.00273	0.0312	0.9583	0.0009	0.0096	0	0	1	0
DATA	110	0.00048	0.0312	0.9585	0.009	0.0013	0	0	1	0
DATA	130	0.00524	0.0312	0.9585	0.0009	0.0094	0	0	1	0
DATA	130	0.00049	0.0312	0.9585	0.009	0.0013	0	0	1	0
DATA	70	0.00036	0.0527	0.9435	0.0038	0	0	0	1	0

Είκ. 4.1: Εισαγωγή πειραματικών δεδομένων στη **Properties | Data | H2S | Data** για την εκτέλεση της ανάλυσης παλινδρόμησης.

Αφού δηλώθηκαν τα δεδομένα, στη φόρμα **Properties | Regression** ορίστηκε το όνομα της ανάλυσης παλινδρόμησης και στη καρτέλα **Setup** καλέστηκε η σειρά **H2S** που περιείχε τα πειραματικά δεδομένα. Η κατάσταση **“Use true components”** έπρεπε να μην είναι επιλεγμένη, καθώς η σειρά **H2S** αναφέρεται σε φαινόμενες συγκεντρώσεις. Παρακάτω φαίνεται η μορφή της καρτέλας **Setup**:

Data set	Weight	Consistency	Reject data	Test method	Area tolerance %
H2S	1	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Area tests	10

Είκ. 4.2: Μορφή καρτέλας **Properties | Data | H2S | Set up**.

Στη φόρμα **Properties | Regression | Parameters** δηλώθηκαν παράμετροι αλληλεπίδρασης που επιθυμούσαμε να τροποποιηθούν. Ως αρχική τιμή (initial value) έπρεπε να μπει η προεπιλεγμένη (default) τιμή του **Aspen** για κάθε παράμετρο. Παρόλο που στις καρτέλες **GMELCC-1**, **GMELCD-1**, **GMELCE-1** δεν υπήρχαν τιμές για κανένα από τα ζεύγη $H_2O-(K^+, HS^-)$, $(K^+, HS^-)-H_2O$, $H_2O-(K^+, S^{2-})$, $(K^+, S^{2-})-H_2O$, ως αρχικές τιμές τοποθετήθηκαν οι τιμές του Πίν. 4.10 και η τελική μορφή της καρτέλας **Parameters** φαίνεται στην Είκ. 4.3.

Πίν. 4.10: Default τιμές των παραμέτρων ζεύγους μορίου-ηλεκτρολύτη της μεθόδου **ELECNRTL**.

Pair Interaction Parameter	GMELCC	GMELCD	GMELCE	GMELCN
Water-Electrolyte	8	0	0	0.1
Electrolyte-Water	-4	0	0	0.1

Type	Pair parameter	Pair parameter	Pair parameter	Pair parameter	Pair parameter	Pair parameter	Pair parameter	Pair parameter	Pair parameter	Pair parameter	Pair parameter	Pair parameter
Name	GMECC	GMECC	GMECC	GMECC	GMECC	GMECC	GMECC	GMECC	GMECC	GMECC	GMECC	GMECC
Element												
Component or Group	H2O	K+	H2O	K+	H2O	K+	H2O	K+	H2O	K+	H2O	K+
		HS-		S--		HS-		S--		HS-		S--
	K+	H2O	K+	H2O	K+	H2O	K+	H2O	K+	H2O	K+	H2O
	HS-		S--		HS-		S--		HS-		S--	
Usage	Regress	Regress	Regress	Regress	Regress	Regress	Regress	Regress	Regress	Regress	Regress	Regress
Initial value	8	-4	8	-4	0	0	0	0	0	0	0	0
Lower bound	-10000	-10000	-10000	-10000	-10000	-10000	-10000	-10000	-10000	-10000	-10000	-10000
Upper bound	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
Scale factor	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Set Aji = Aij	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No

Είκ. 4.3: Δήλωση παραμέτρων ζεύγους στη καρτέλα **Properties | Regression | Parameters** για την εκτέλεση της ανάλυσης παλινδρόμησης.

Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τη παλινδρόμηση όλων των παραμέτρων ζεύγους φαίνονται στον Πίν. 4.11 και αντιπροσωπεύουν το πλήρες μοντέλο. Παρατηρείται ότι μόνο τρεις παράμετροι έχουν τη τυπική απόκλιση μικρότερη από την εκτιμούσα τιμή, καθιστώντας αναγκαίο την εύρεση καλύτερου μοντέλου.

Πίν. 4.11: Αποτέλεσμα ανάλυσης παλινδρόμησης παραμέτρων ζεύγους πλήρους μοντέλου του συστήματος $K_2CO_3 - H_2O - CO_2 - H_2S$.

Parameter	Component i	Component j	Value (SI units)	Standard deviation
GMECC/1	H ₂ O	(K ⁺ ,HS ⁻)	-13,0	1,6
GMECC/1	(K ⁺ ,HS ⁻)	H ₂ O	1,1	4,8
GMECC/1	H ₂ O	(K ⁺ ,S ⁻²)	-6,5	105,4
GMECC/1	(K ⁺ ,S ⁻²)	H ₂ O	-2,7	50,2
GMECCD/1	H ₂ O	(K ⁺ ,HS ⁻)	10000,0	0,0
GMECCD/1	(K ⁺ ,HS ⁻)	H ₂ O	-2889,3	1516,1
GMECCD/1	H ₂ O	(K ⁺ ,S ⁻²)	5381,6	34538,1
GMECCD/1	(K ⁺ ,S ⁻²)	H ₂ O	-196,5	17115,3
GMECCCE/1	H ₂ O	(K ⁺ ,HS ⁻)	4,3	60,5
GMECCCE/1	(K ⁺ ,HS ⁻)	H ₂ O	6,2	34,7
GMECCCE/1	H ₂ O	(K ⁺ ,S ⁻²)	65,4	611,2
GMECCCE/1	(K ⁺ ,S ⁻²)	H ₂ O	-28,4	224,2

WSSQ: 20934.2, RRMSQE: 14

Όπου WSSQ: Σταθμισμένο άθροισμα τετραγώνων (Weighted Sum of Squares)
RRMSQE: (Residual Root Mean Square Error)

Πίν. 4.12: Πίνακας συσχέτισης της ανάλυσης παλινδρόμησης πλήρους μοντέλου του συστήματος $K_2CO_3 - H_2O - CO_2 - H_2S$.

Parameter	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	1											
2	-0,48	1										
3	-0,10	-0,03	1									
4	0,08	-0,02	-0,87	1								
5	0,00	0,00	0,00	0,00	0							
6	0,39	-1,00	0,04	0,01	0,00	1						
7	0,09	0,03	-1,00	0,90	0,00	-0,05	1					
8	-0,07	0,01	0,83	-1,00	0,00	0,00	-0,87	1				
9	-0,91	0,49	0,09	-0,03	0,00	-0,41	-0,08	0,02	1			
10	0,76	-0,88	-0,03	0,04	0,00	0,84	0,02	-0,03	-0,84	1		
11	0,14	-0,03	-0,86	0,51	0,00	0,02	0,82	-0,45	-0,17	0,10	1	
12	-0,15	0,09	0,97	-0,79	0,00	-0,07	-0,95	0,75	0,16	-0,14	-0,92	1

Ο πίνακας συσχέτισης διαμορφώνεται μέσω σχέσης:

$$\rho(n_i, n_j) = \frac{v_{ij}}{(v_{ii}v_{jj})^2} \quad \text{έξ. 4.19}$$

Όπου - $\rho(n_i, n_j)$: είναι μία εκτίμηση του συντελεστή συσχέτισης μεταξύ των δύο παραμέτρων n_i, n_j
- v_{ii}, v_{jj}, v_{ij} : είναι το τετράγωνο του τυπικού σφάλματος, σ , των εκτιμήσεων των παραμέτρων της ανάλυση παλινδρόμησης

Κάθε συντελεστής συσχέτισης είναι ένα μέτρο της γραμμικής σχέσης μεταξύ των δύο μεταβλητών. Ο συντελεστής συσχέτισης παίρνει τιμές από -1 μέχρι 1 και όταν το αποτέλεσμα του ισούται με 1 ή -1, οι δύο παράμετροι έχουν γραμμική σχέση. Αν ο συντελεστής ισούται με μηδέν, οι δύο παράμετροι θεωρούνται ασυμβίβαστες και ανεξάρτητες. Ο πίνακας συσχέτισης είναι συμμετρικός γιατί το αποτέλεσμα του συντελεστή συσχέτισης όπως φαίνεται και από τη σχέση έξ. 4.19 είναι ίδιο για $\rho(n_i, n_j)$ ή $\rho(n_j, n_i)$.

4.1.2.2 Διαδικασία ανάλυσης παλινδρόμησης

- 1) Αρχικά έγινε ανάλυση παλινδρόμησης όλων των παραμέτρων του συστήματος (δώδεκα), δίνοντας το “**πλήρες μοντέλο**”.
- 2) Για διευκόλυνση οι παράμετροι GMELCC, GMELCD, GMELCE ονομάζονται αντίστοιχα ως C, D, E. Μία από τις E παραμέτρους εξαιρέθηκε από τη παλινδρόμηση και ελέγχθηκε αν η τιμή της στην καρτέλα GMELCE-1 ήταν η προεπιλεγμένη (default). Σε περίπτωση που δεν ήταν, έπρεπε να διορθωθεί στη προεπιλεγμένη τιμή της βάσει Πίν. 4.10. Γενικά, η εκτέλεση παλινδρόμησης μέσω Aspen δίνει την επιλογή στο χρήστη να τροποποιήσει τις παραμέτρους στις τιμές που προέκυψαν από την ανάλυση αν επιθυμεί. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, κάθε φορά επιλεγόταν να μην τροποποιηθούν οι παράμετροι με τα νέα αποτελέσματα ώστε να μην χρειάζεται να γίνεται συνέχεια έλεγχος για το αν η εξαιρούμενη παράμετρος έχει τη προεπιλεγμένη τιμή της. Το καινούριο αναγωγικό μοντέλο, που δε συμπεριέλαβε στην ανάλυση παλινδρόμησης τη μία E παράμετρο, ονομάστηκε “E1”. Στη συνέχεια μία άλλη E παράμετρος εξαιρέθηκε από την ανάλυση, σχηματίζοντας ένα νέο αναγωγικό μοντέλο που ονομάστηκε “E2”. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για το σχηματισμό των μοντέλων “E3” και “E4”.
- 3) Το επόμενο βήμα ήταν η εξαίρεση ζεύγους E παραμέτρων αντί για εξαίρεση μίας μόνο παραμέτρου. Έτσι, εξαιρέθηκαν οι E1 και E2 δίνοντας αποτέλεσμα το αναγωγικό μοντέλο “E12”. Τα ζευγάρια παραμέτρων άλλαξαν διαδοχικά δίνοντας τα αποτελέσματα “E13”, “E14”, “E23”, “E24”, “E34”.
- 4) Έπειτα ακολούθησε η διαδοχική εξαίρεση τριών παραμέτρων της E κατηγορίας (GMELCE). Αρχικά, εξαιρέθηκαν οι E1, E2, E3 δίνοντας το αναγωγικό μοντέλο “E123” και οι παράμετροι εναλλάχτηκαν μεταξύ τους δίνοντας τις σειρές “E234”, “E124”, “E134”.
- 5) Δημιουργήθηκε το αναγωγικό μοντέλο “E” μέσω της εξαίρεσης και των τεσσάρων E παραμέτρων.
- 6) Διατηρώντας υπό εξαίρεση και όλες τις E παραμέτρους, επαναλήφθηκαν τα βήματα 2-5 για τις τέσσερις D παραμέτρους. Οι σειρές αποτελεσμάτων που προέκυψαν ήταν οι “D1E”, “D2E”, “D3E”, “D4E”, “D12E”, “D13E”, “D14E”, “D23E”, “D24E”, “D34E”, “D123E”, “D124E”, “D134E”, “D234E” και “DE”.
- 7) Στη συνέχεια, διατηρώντας υπό εξαίρεση όλες τις E και D παραμέτρους, επαναλήφθηκαν τα βήματα 2-5 για τις τέσσερις C παραμέτρους. Οι σειρές αποτελεσμάτων που προέκυψαν ήταν οι “C1DE”, “C2DE”, “C3DE”, “C4DE”, “C12DE”, “C13DE”, “C14DE”, “C23DE”, “C24DE”, “C34DE”, “C123DE”, “C124DE”, “C134DE”, “C234DE”.

4.1.2.3 Βέλτιστο αναγωγικού μοντέλου του συστήματος $K_2CO_3-H_2O-CO_2-H_2S$

Κάθε αναγωγικό μοντέλο που δημιουργήθηκε στα βήματα 2-7 συγκρίθηκε με το πλήρες μοντέλο, αφού το πλήρες μπορεί να περιέχει μεταβλητές που δεν είναι στατιστικά σημαντικές και μπορούν να αφαιρεθούν από την ανάλυση παλινδρόμησης. Πραγματοποιήθηκε λοιπόν ανάλυση της διακύμανσης μέσω στατιστικού ελέγχου υπόθεσης (F-έλεγχος). Ως μηδενική υπόθεση (null hypothesis), πάρθηκε η θεώρηση ότι το αναγωγικό μοντέλο ταιριάζει καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα σε σχέση με το πλήρες. Η εξίσωση του F-ελέγχου έχει τη μορφή :

$$F = \frac{\frac{WSSQ_{simplified} - WSSQ_{full}}{df_{simplified} - df_{full}}}{\frac{WSSQ_{full}}{df_{full}}} \quad \text{έξ. 4.20}$$

$$df = N_{data} - N_{parameters} \quad \text{έξ. 4.21}$$

$$p = f(F, df_{simplified} - df_{Full}, df_{Full}) \quad \text{έξ. 4.22}$$

Μηδενική υπόθεση: Το αναγωγικό μοντέλο ταιριάζει καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με το πλήρες ($F \approx 1$ ή $p > 0.05$). Η πιθανότητα p υπολογίζεται με τη βοήθεια της εξίσωσης F_{dist} του excel. Όταν η τιμή του F είναι αρνητική σημαίνει ότι η μηδενική υπόθεση πληρείται καθώς $WSSQ_{simplified} < WSSQ_{full}$.

Όπου:

- $WSSQ_{full}$: Σταθμισμένο άθροισμα τετραγώνων για το πλήρες μοντέλο (Weighted sum of squares)
- $WSSQ_{simplified}$: Σταθμισμένο άθροισμα τετραγώνων του υπό μελέτη αναγωγικού μοντέλου
- df_{full} : Βαθμός ελευθερίας πλήρους μοντέλου
- $df_{simplified}$: Βαθμός ελευθερίας αναγωγικού μοντέλου
- N_{data} : Αριθμός πειραματικών δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν
- $N_{parameters}$: Αριθμός παλινδρομημένων παραμέτρων

Τα αναγωγικά μοντέλα που πέρασαν τον F-έλεγχο κατανεμήθηκαν βάση του σταθμισμένου αθροίσματος τετραγώνων. Σε αυτά τα μοντέλα, εκτελέστηκε λογικός έλεγχος, καταγράφοντας τον αριθμό των παραμέτρων που η τυπική απόκλιση ήταν μεγαλύτερη από την αντίστοιχη εκτιμώμενη τιμή. Έτσι, ως βέλτιστο μοντέλο επιλέχθηκε αυτό που είχε τη μικρότερη τιμή λογικού ελέγχου και σταθμισμένου αθροίσματος τετραγώνων.

Πίν. 4.13: Αποτελέσματα στατιστικού ελέγχου όλων των αναγωγικών μοντέλων καθώς και του πλήρους που προκύπτουν από την ανάλυση παλινδρόμησης του συστήματος $K_2CO_3 - H_2O - CO_2 - H_2S$.

Μοντέλα	WWQ	RRMSQE	df	F	p	Null Hypothesis
Full	20934,20	14,40	101			
E1	20890,30	14,31	102	-0,21	N/A*	TRUE
E2	20930,00	14,32	102	-0,02	N/A*	TRUE
E3	20910,30	14,32	102	-0,12	N/A*	TRUE
E4	20914,50	14,32	102	-0,10	N/A*	TRUE
E12	20929,90	14,25	103	-0,01	N/A*	TRUE
E13	20902,40	14,25	103	-0,08	N/A*	TRUE
E14	20916,70	14,25	103	-0,04	N/A*	TRUE
E23	20910,70	14,25	103	-0,06	N/A*	TRUE
E24	20925,60	14,25	103	-0,02	N/A*	TRUE
E34	20950,30	14,19	103	0,04	0,961	TRUE
E123	20925,20	14,18	104	-0,01	N/A*	TRUE
E124	20950,30	14,19	104	0,03	0,994	TRUE
E234	20930,00	14,19	104	-0,01	N/A*	TRUE
E134	20915,40	14,18	104	-0,03	N/A*	TRUE
E	20967,00	14,13	105	0,04	0,996	TRUE
D1E	16882,80	12,62	106	-3,91	N/A*	TRUE
D2E	19147,30	13,44	106	-1,72	N/A*	TRUE
D3E	20983,10	14,07	106	0,05	0,998	TRUE
D4E	20986,30	14,07	106	0,05	0,998	TRUE
D12E	16877,30	12,56	107	-3,26	N/A*	TRUE
D13E	21864,90	14,29	107	0,75	0,612	TRUE
D14E	16767,60	12,52	107	-3,35	N/A*	TRUE
D23E	21839,90	14,29	107	0,73	0,627	TRUE
D24E	21824,20	14,28	107	0,72	0,637	TRUE
D34E	23291,20	14,75	107	1,90	0,088	TRUE
D123E	21870,20	14,23	108	0,65	0,717	TRUE
D134E	23291,60	14,69	108	1,62	0,136	TRUE
D124E	17108,20	12,59	108	-2,64	N/A*	TRUE
D234E	23303,90	14,69	108	1,63	0,134	TRUE
DE	23777,10	14,77	109	1,71	0,103	TRUE
C1DE	26195,10	15,43	110	2,82	0,005	FALSE
C2DE	18599,00	13,00	110	-1,25	N/A*	TRUE
C3DE	23812,90	14,71	110	1,54	0,143	TRUE
C4DE	23819,70	14,72	110	1,55	0,141	TRUE
C12DE	37364,90	18,35	111	7,93	$2,67 \cdot 10^{-9}$	FALSE
C13DE	26195,10	15,36	111	2,54	0,008	FALSE
C14DE	26195,80	15,36	111	2,54	0,008	FALSE
C23DE	26342,80	15,41	111	2,61	0,007	FALSE
C24DE	26345,30	15,41	111	2,61	0,007	FALSE
C34DE	24093,50	14,73	111	1,52	0,141	TRUE
C123DE	37364,90	18,27	112	7,21	$6,12 \cdot 10^{-9}$	FALSE
C124DE	37367,60	18,27	112	7,21	$6,1 \cdot 10^{-9}$	FALSE
C134DE	26311,10	15,33	112	2,36	0,012	FALSE
C234DE	26497,30	15,38	112	2,44	0,009	FALSE

* Δεν υπολογίστηκε η p τιμή καθώς η τιμή της F ήταν αρνητική καθώς $WSSQ_{\text{simplified}} < WSSQ_{\text{full}}$, γεγονός που δείχνει ότι η μηδενική υπόθεση είναι αληθής.

Πίν. 4.14: Ταξινόμηση κατά φθίνουσα τιμή WSSQ των αναγωγικών μοντέλων με τιμή λογικού ελέγχου μηδέν.

Model	WSSQ	RRMSQE	Logic test
C34DE	24093,5	14,73	0
C4DE	23819,7	14,72	0
C3DE	23812,9	14,71	0

D234E	23303,9	14,68	0
D134E	23291,6	14,69	0
D123E	21870,2	14,23	0
C2DE	18599,00	13,00	0

Το βέλτιστο λοιπόν αναγωγικό μοντέλο ήταν το “C2DE” το οποίο ήταν αυτό που είχε όλες τις εκτιμώμενες τιμές μεγαλύτερες από την αντίστοιχη τυπική τους απόκλιση και το μικρότερο σταθμισμένο άθροισμα τετραγώνων.

Πίν. 4.15: Αποτελέσματα παλινδρομημένων τιμών ζεύγους παραμέτρων του βέλτιστου αναγωγικού μοντέλου (C2DE).

Parameter	Component i	Component j	Value (SI)	Standard deviation
GMEELCC	H ₂ O	(K ⁺ ,HS ⁻)	3,20554165	1,26
GMEELCC	H ₂ O	(K ⁺ ,S ⁻²)	155,0184	1,36
GMEELCC	(K ⁺ ,S ⁻²)	H ₂ O	-17,00958	0,27

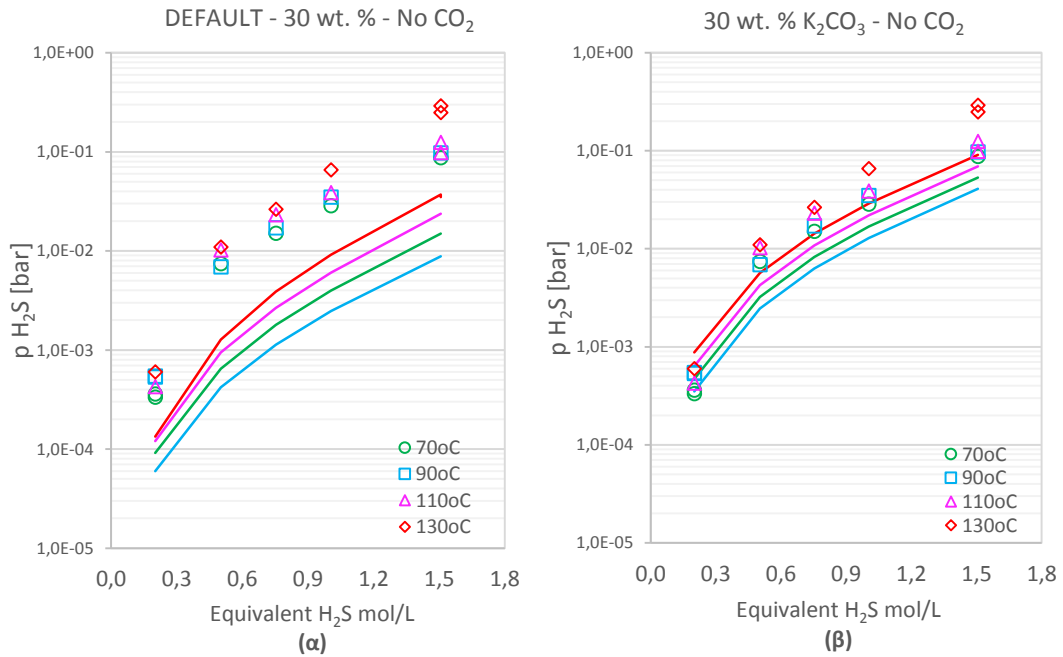
WSSQ: 18599, RRMSQE: 13

4.1.2.4 Αξιολόγηση αναγωγικού μοντέλου του συστήματος K₂CO₃-H₂O-CO₂-H₂S

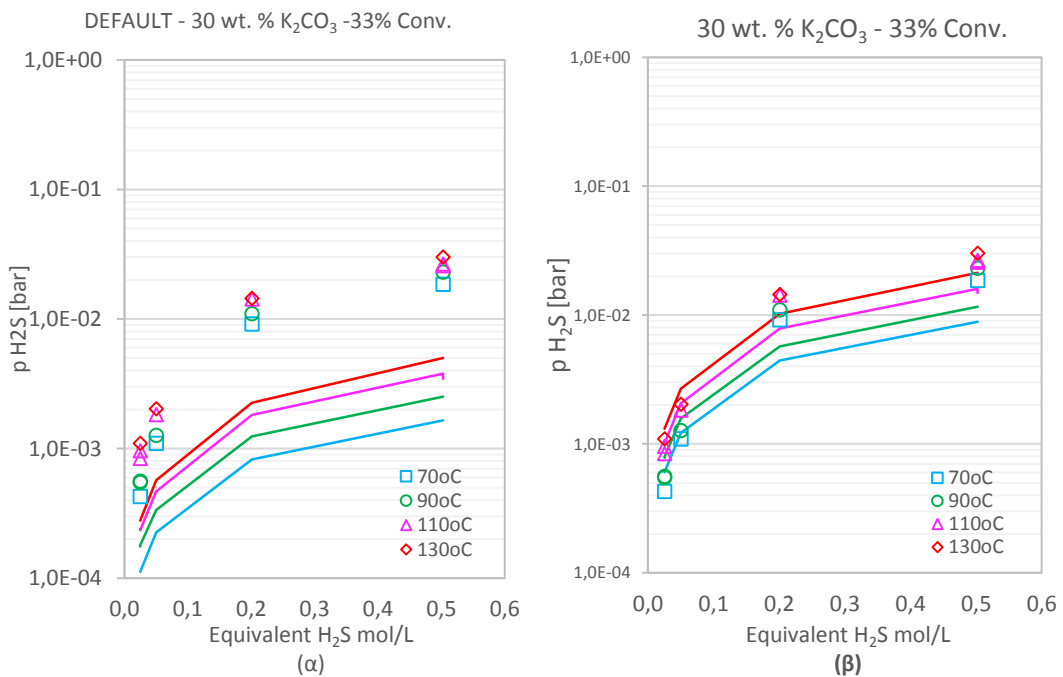
Στον Πίν. 4.16 παρατηρείται ότι για ισορροπία υγρού-ατμού του H₂S οι προεπιλεγμένες (default) παράμετροι του ELECNRTL δίνουν απόλυτη τυπική απόκλιση ίση με **84 %** σε σχέση με τα πειραματικά των Tosh et al. [23], τιμή που είναι ιδιαίτερα σημαντική δείχνοντας την αναγκαιότητα ρύθμισης των παραμέτρων ζεύγους. Η χρήση των τροποποιημένων παραμέτρων, όπως προέκυψαν από την ανάλυση παλινδρόμησης της παρούσας εργασίας, μειώνουν την απόλυτη τυπική απόκλιση σε **33 %**. Στα διαγράμματα Διάγρ. 4.4 - Διάγρ. 4.9 που ακολουθούν απεικονίζονται οι αποκλίσεις ισορροπίας υγρού-ατμού H₂S των προβλέψεων του ELECNRTL από τα πειραματικά δεδομένα.

Πίν. 4.16: Μέση απόλυτη απόκλιση ισορροπίας υγρού-ατμού (VLE) υδροθείου του ELECNRTL από τις πειραματικές μετρήσεις των Tosh et al. [23] στο σύστημα K₂CO₃-H₂O-CO₂-H₂S.

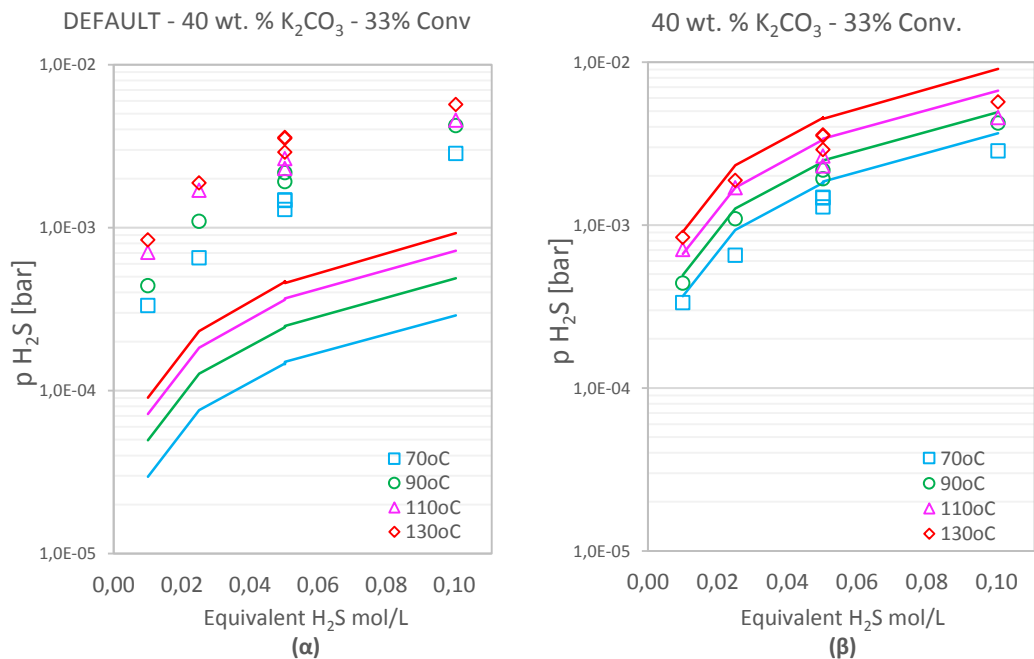
Συγκέντρωση K ₂ CO ₃	Πλήθος Πειραματικών Τιμών	Προεπιλεγμένα ζεύγη παραμέτρων		Τροποποιημένα ζεύγη παραμέτρων	
		Μέση απόλυτη απόκλιση (%)	Μέγιστη απόλυτη απόκλιση (%)	Μέση απόλυτη απόκλιση (%)	Μέγιστη απόλυτη απόκλιση (%)
30 wt. %	65	82	94	39	69
40 wt. %	48	88	97	24	53
Σύνολο	113	84	97	33	69



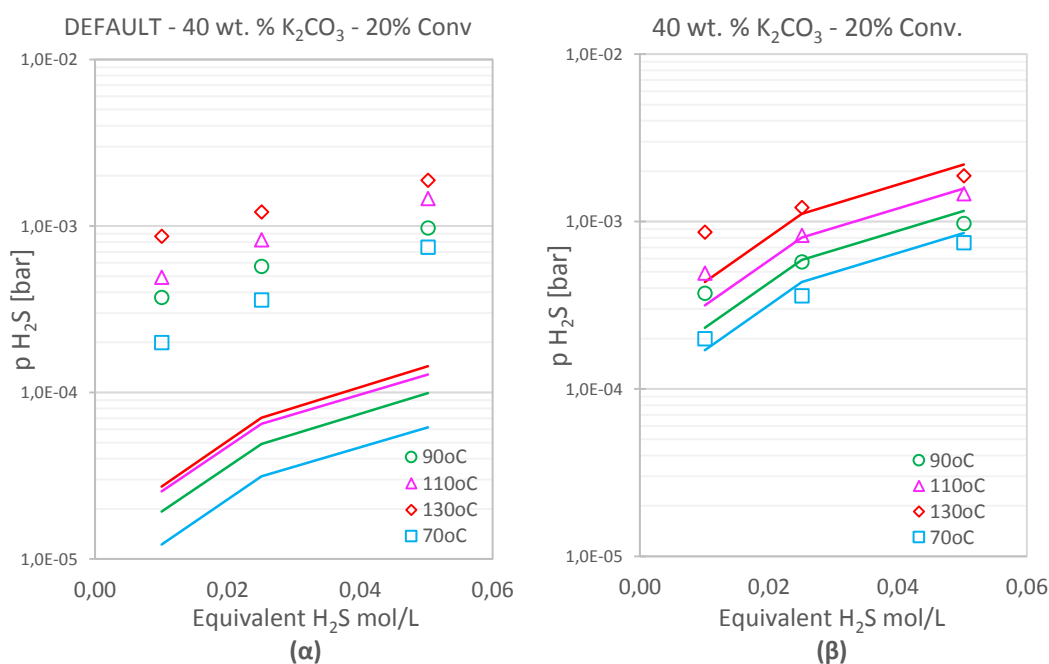
Διάγρ. 4.4: Μερική πίεση ισορροπίας H_2S πάνω από διάλυμα 30 wt. % K_2CO_3 χωρίς παρουσία CO_2 συναρτήσεως του ισοδύναμου περιεχομένου σε H_2S . Τα σημεία αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα των Tosh et al. (1960) ενώ οι γραμμές αντιστοιχούν στις προβλέψεις του ELECNRTL. **(α)** Οι γραμμές είναι αποτέλεσμα των προεπιλεγμένων (default) παραμέτρων ζεύγους του ELECNRTL ενώ **(β)** οι γραμμές προέρχονται από τη χρήση των παλινδρομημένων παραμέτρων ζεύγους του αναγωγικού μοντέλου C2DE.



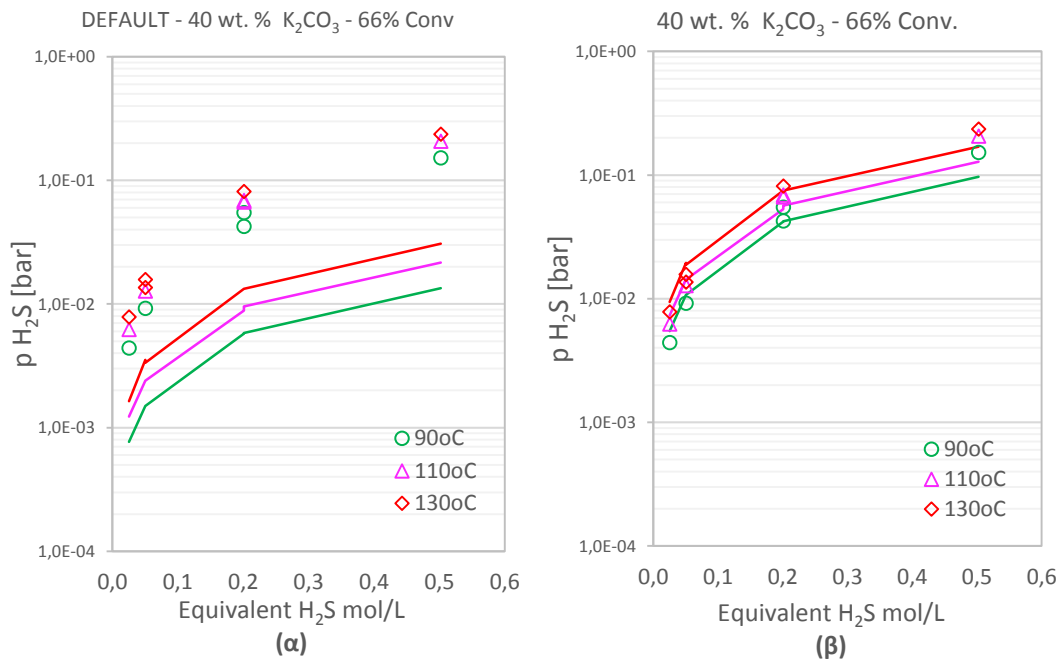
Διάγρ. 4.5: Μερική πίεση ισορροπίας H_2S πάνω από διάλυμα 30 wt. % K_2CO_3 με 33% μετατροπή του ανθρακικού καλίου λόγω παρουσίας CO_2 και H_2S , συναρτήσεως του ισοδύναμου περιεχομένου σε H_2S . Τα σημεία αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα των Tosh et al. (1960) ενώ οι γραμμές αντιστοιχούν στις προβλέψεις του ELECNRTL. **(α)** Οι γραμμές είναι αποτέλεσμα των προεπιλεγμένων (default) παραμέτρων ζεύγους του ELECNRTL ενώ **(β)** οι γραμμές προέρχονται από τη χρήση των παλινδρομημένων παραμέτρων ζεύγους του αναγωγικού μοντέλου C2DE.



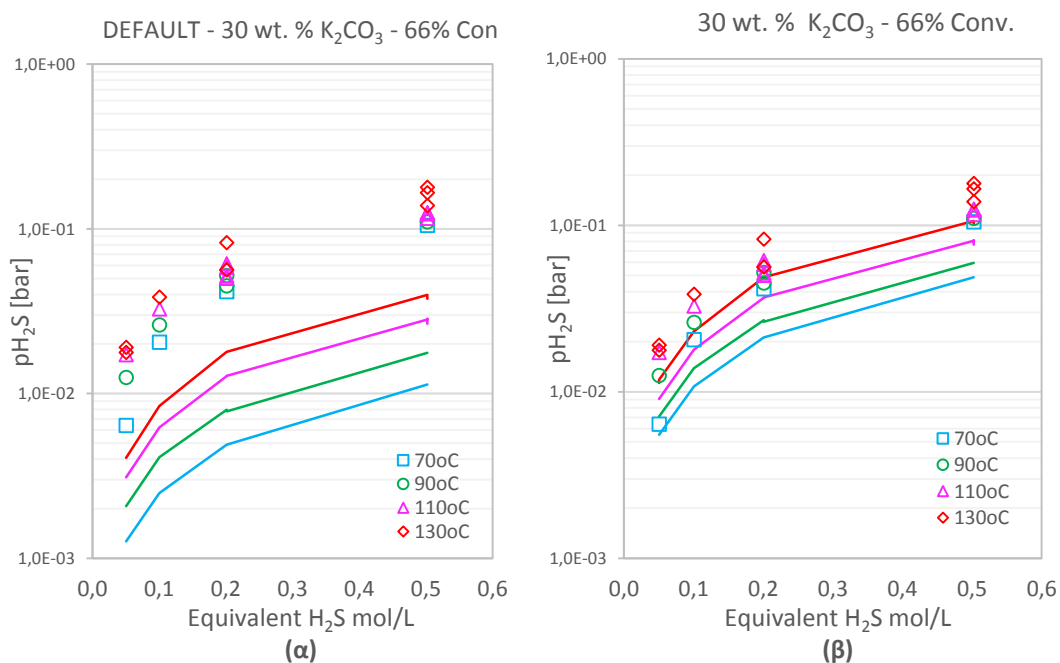
Διάγρ. 4.6: Μερική πίεση ισορροπίας H_2S πάνω από διάλυμα 40 wt. % K_2CO_3 με 33% μετατροπή του ανθρακικού καλίου λόγω παρουσίας CO_2 και H_2S , συναρτήσεως του ισοδύναμου περιεχομένου σε H_2S . Τα σημεία αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα των Tosh et al. (1960) ενώ οι γραμμές αντιστοιχούν στις προβλέψεις του ELECNRTL. (α) Οι γραμμές είναι αποτέλεσμα των προεπιλεγμένων (default) παραμέτρων ζεύγους του ELECNRTL ενώ (β) οι γραμμές προέρχονται από τη χρήση των παλινδρομημένων παραμέτρων ζεύγους του αναγωγικού μοντέλου C2DE.



Διάγρ. 4.7: Μερική πίεση ισορροπίας H_2S πάνω από διάλυμα 40 wt. % K_2CO_3 με 20% μετατροπή του ανθρακικού καλίου λόγω παρουσίας CO_2 και H_2S , συναρτήσεως του ισοδύναμου περιεχομένου σε H_2S . Τα σημεία αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα των Tosh et al. (1960) ενώ οι γραμμές αντιστοιχούν στις προβλέψεις του ELECNRTL. (α) Οι γραμμές είναι αποτέλεσμα των προεπιλεγμένων (default) παραμέτρων ζεύγους του ELECNRTL ενώ (β) οι γραμμές προέρχονται από τη χρήση των παλινδρομημένων παραμέτρων ζεύγους του αναγωγικού μοντέλου C2DE.



Διάγρ. 4.8: Μερική πίεση ισορροπίας H_2S πάνω από διάλυμα 40 wt. % K_2CO_3 με 66% μετατροπή του ανθρακικού καλίου λόγω παρουσίας CO_2 και H_2S , συναρτήσει του ισοδύναμου περιεχομένου σε H_2S . Τα σημεία αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα των Tosh et al. (1960) ενώ οι γραμμές αντιστοιχούν στις προβλέψεις του ELECNRTL. (α) Οι γραμμές είναι αποτέλεσμα των προεπιλεγμένων (default) παραμέτρων ζεύγους του ELECNRTL ενώ (β) οι γραμμές προέρχονται από τη χρήση των παλινδρομημένων παραμέτρων ζεύγους του αναγωγικού μοντέλου C2DE.



Διάγρ. 4.9: Μερική πίεση ισορροπίας H_2S πάνω από διάλυμα 30 wt. % K_2CO_3 με 66% μετατροπή του ανθρακικού καλίου λόγω παρουσίας CO_2 και H_2S , συναρτήσει του ισοδύναμου περιεχομένου σε H_2S . Τα σημεία αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα των Tosh et al. (1960) ενώ οι γραμμές αντιστοιχούν στις προβλέψεις του ELECNRTL. (α) Οι γραμμές είναι αποτέλεσμα των προεπιλεγμένων (default) παραμέτρων ζεύγους του ELECNRTL ενώ (β) οι γραμμές προέρχονται από τη χρήση των παλινδρομημένων παραμέτρων ζεύγους του αναγωγικού μοντέλου C2DE.

4.2 Κινητική αντιδράσεων και διαστασιολόγηση πύργων

Η αντίδραση δέσμευσης CO_2 από υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου διέπεται από αργούς ρυθμούς, για το λόγο αυτό θεωρήθηκε σκόπιμο να συμπεριληφθούν τα κινητικά χαρακτηριστικά των αντιδράσεων

που καθορίζουν την εξέλιξη της δέσμευσης. Δημιουργήθηκε λοιπόν στο Simulation ένα **Reaction ID**, το R-1, το οποίο μπορεί να καλεστεί σε οποιοδήποτε block επιθυμεί ο χρήστης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση το R-1 εφαρμόστηκε στη στήλη απορρόφησης (ABS) αλλά και εκρόφησης (STR). Για να είναι δυνατή η εφαρμογή του R-1 στις στήλες, έπρεπε να δηλωθεί στη φόρμα **Simulation | Reactions** ως **REACT-DIST** και έπειτα να καλεστεί στη κατηγορία **Reactions** που ανήκει στα **Specifications** της κάθε στήλης. Στο R-1 έπρεπε να δηλωθούν εκτός από τις αντιδράσεις πεπερασμένου ρυθμού (KINETIC) που χαρακτηρίζονται από το POWERLAW και οι αντιδράσεις ισορροπίας (EQUIL). Δε χρειάστηκε όμως να δηλωθούν οι αντιδράσεις διάστασης γιατί το Aspen πραγματοποιεί υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων στο ρεύμα του διαλύτη εισόδου (ABS-LEAN) βάση του Chemistry ID. Σαν αποτέλεσμα, το ρεύμα ABS-LEAN δεν περιέχει καθόλου ανθρακικό κάλιο στη μορφή K_2CO_3 αλλά υπάρχει μόνο ως ιόντα CO_3^{2-} και HCO_3^- αφού έχει υποστεί πλήρη διάσταση πριν ακόμα εισέλθει στον ABS.

Από τις αντιδράσεις που αποτελούν το μηχανισμό δέσμευσης του CO_2 , μόνο μία αντίδραση χαρακτηρίζεται από πεπερασμένο ρυθμό, η έξ. 4.23. Έπρεπε ωστόσο να δηλωθεί και η και έξ. 4.24 που είναι η αντίστροφη της. Το H_2S αντιδρά ταχύτατα με το υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου και έτσι δεν χρειάζεται κινητικά δεδομένα.



Η δήλωση μίας κινητικής αντίδρασης, αποτελείται από τον χαρακτηρισμό των αντιδρώντων, προϊόντων, στοιχειομετρικών συντελεστών και των εκθετών που έχουν οι ενώσεις στην έκφραση του ρυθμού. Ακόμα, στη φόρμα **Simulation | Reactions | R-1 | Kinetic**, ορίστηκαν οι τιμές του προεκθετικού παράγοντα (pre-exponential factor) **k** και της ενέργειας ενεργοποίησης (**E**). Ακόμα, δηλώνεται ότι οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην υγρή φάση. Ο θερμοκρασιακός εκθέτης (**n**) τέθηκε ίσος με το μηδέν. Στο **[Ci] basis** επιλέχθηκε η κλίμακα **Molarity** για τις μονάδες της σταθεράς ισορροπίας. Έτσι, ο ρυθμός αντίδρασης υπολογίζεται από τη μορφή $r=kC$ και αναλυτικά, από τη σχέση:

$$r = kT^n e^{-E/RT} \prod C_i^{\alpha_i} \quad \text{έξ. 4.25}$$

- r = ρυθμός αντίδρασης
- T = θερμοκρασία σε Kelvin
- α_i = εκθέτης συστατικού i στην έκφραση του ρυθμού αντίδρασης
- C_i = συγκέντρωση συστατικού ($m = \text{kgmole}/m^3$)
- k = προ-εκθετικός παράγοντας $\left[\frac{\frac{\text{kgmole}}{\text{sec} \cdot m^3}}{\left(\frac{\text{kgmole}}{m^3}\right)^{\sum \alpha_i}} \right]$. Αποτελεί το αντίστοιχο A στη σχέση Arrhenius ($k = A e^{-E_a/RT}$)

Οι κινητικές παράμετροι έχουν παρθεί από τους Pinsent et al. [44] και παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίν. 4.17: Κινητικές παράμετροι των αντιδράσεων έξ. 4.23 και έξ. 4.24 [44].

Αντίδραση	k	E (cal/mol)
έξ. 4.23	4.32E+13	13249
έξ. 4.24	2.38E+17	29451

Για τις αντιδράσεις ισορροπίας στη φόρμα **Simulation | Reactions | R-1 | Equilibrium** δηλώθηκε η σταθερά ισορροπίας να υπολογιστεί βάση Built-in expression και εισήχθησαν οι σταθερές A, B, C έτσι όπως ακριβώς αναγράφονται στον Πίν. 4.3. Συνοψίζοντας οι αντιδράσεις που δηλώθηκαν στο **R-1** ήταν:

Rxn No.	Reaction type	Stoichiometry
1	KINETIC	CO ₂ + OH ⁻ --> HCO ₃ ⁻
2	KINETIC	HCO ₃ ⁻ --> CO ₂ + OH ⁻
3	EQUIL	H ₂ O + HCO ₃ ⁻ <--> CO ₃ ²⁻ + H ₃ O ⁺
4	EQUIL	2 H ₂ O + CO ₂ <--> HCO ₃ ⁻ + H ₃ O ⁺
5	EQUIL	H ₂ O + HS ⁻ <--> H ₃ O ⁺ + S ²⁻
6	EQUIL	H ₂ O + H ₂ S <--> H ₃ O ⁺ + HS ⁻
7	EQUIL	2 H ₂ O <--> OH ⁻ + H ₃ O ⁺

Είκ. 4.4: Δήλωση αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στις στήλες απορρόφησης και απογύμνωσης.

Επιπρόσθετα, για να ολοκληρωθεί η διαδικασία δήλωσης αντιδράσεων στους πύργους, έπρεπε να οριστεί στη φόρμα **Simulation | Blocks | ABS | Specifications | Reactions | Holdups** το liquid holdup κάθε σταδίου της στήλης σε μονάδες όγκου (m³). Ο υπολογισμός του holdup γίνεται μέσω του **Packing Rating**, στο οποίο ορίζεται το πληρωτικό υλικό. Επειδή ο ABS δεν είναι δυνατό να “τρέξει” με αντιδράσεις που δεν έχουν δηλωμένο το holdup, μία πρώτη εκτίμηση της τιμής του γίνεται για τρέξιμο του ABS έχοντας μόνο το Chemistry ID και όχι το R-1. Στη φόρμα **Simulation | Blocks | ABS | Sizing Rating | Packing Rating | 1 (έτσι ονομάστηκε το Section ID) | Set up** επιλέχθηκε το πληρωτικό υλικό να είναι το IMTP Norton Metal 1-in και δηλώθηκε η διάμετρος της στήλης ως D=1m και το πληρωμένο ύψος της βαθμίδας (packed height per stage) πάρθηκε ίσο με 1.5 m. Γενικά, μικρές τιμές πληρωμένου ύψους απαιτούν περισσότερες βαθμίδες για συγκεκριμένο ποσοστό δέσμευσης CO₂. Ο υπολογισμός του holdup γίνεται με τη μέθοδο υπολογισμού Stichlmair και οι μονάδες του πρέπει να δηλωθούν σωστά αφού υπεισέρχονται στις μονάδες του προ-εκθετικού παράγοντα.

Η διάμετρος της στήλης επιλέχθηκε να μεταβάλλεται έτσι ώστε η μέγιστη προσέγγιση στη πλημμύριση (**Base flood**) να είναι 75%, παρέχοντας με αυτό τον τρόπο ασφάλεια σε περίπτωση απότομης αλλαγής των λειτουργικών συνθηκών. Το στάδιο εφαρμογής του **Base flood** στον ABS ήταν η χαμηλότερη βαθμίδα του, καθώς αυτή είναι και πιο επισφαλής στη πλημμύριση. Για τον STR όμως επιλέχθηκε ως **base flood stage** η πρώτη βαθμίδα αφού καθώς αυτή φάνηκε ως πιο επισφαλής στη πλημμύριση. Η μεταβολή της διαμέτρου της στήλης βάση του κλάσματος προσέγγισης στη πλημμύριση γίνεται μόνο για **Rate-Based** λειτουργία και δηλώνεται στη φόρμα **Simulation | Blocks | ABS | Specifications | Sizing Rating | 1 | Rate-based | Design**. Στη καρτέλα **Rate-based**, ορίστηκε το μοντέλο αντίστασης **Discrnxn** και **Film** στην υγρή και αέρια φάση αντίστοιχα ενώ το υγρό και αέριο φιλμ δηλώθηκε ως μη ιδανικό.

4.3 Βασικοί τύποι υπολογισμού

➤ Δέσμευση % CO₂

Ως ποσοστό δέσμευσης CO₂ ορίζεται ο λόγος των moles CO₂ που δεσμεύτηκαν στο διαλύτη κατά τη παραμονή του στη στήλη απορρόφησης, προς τα αρχικά moles CO₂ του αερίου εισόδου στη στήλη (moles CO_{2in}). Τα moles που δεσμεύτηκαν κατά την απορρόφηση υπολογίζονται ως η διαφορά των moles CO₂ του αερίου εισόδου στη στήλη (moles CO_{2in}) με τα moles CO₂ του αερίου εξόδου από τη στήλη (moles CO_{2out}).

$$\%CO_{2abs} = 100 \cdot \frac{\text{moles } CO_{2in} - \text{moles } CO_{2out}}{\text{moles } CO_{2in}} \quad \text{έξ. 4.26}$$

➤ Δέσμευση % H₂S

Ως ποσοστό δέσμευσης H₂S ορίζεται ο λόγος των moles H₂S που δεσμεύτηκαν στο διαλύτη κατά τη παραμονή του στη στήλη απορρόφησης, προς τα αρχικά moles CO₂ του αερίου εισόδου στη στήλη (moles H₂S_{out}). Τα moles που δεσμεύτηκαν κατά την απορρόφηση υπολογίζονται ως η διαφορά των moles CO₂

του αερίου εισόδου στη στήλη (moles H_2S_{out}) με τα moles CO_2 του αερίου εξόδου από τη στήλη (moles H_2S_{out}).

$$\%H_2S_{abs} = 100 \cdot \frac{\text{moles } H_2S_{in} - \text{moles } H_2S_{out}}{\text{moles } H_2S_{in}} \quad \text{έξ. 4.27}$$

➤ Λόγος ανθράκωσης

Ο γενικός ορισμός του λόγου ανθράκωσης είναι ο λόγος των moles CO_2 που δεσμεύτηκαν προς τα αντιδρώντα moles K_2CO_3 του διαλύτη:

$$Ldg = \frac{\text{moles } CO_2}{\text{moles } K_2CO_3} \quad \text{έξ. 4.28}$$

Ο διαλύτης εισόδου επειδή προέρχεται από το κύκλωμα ανακυκλοφορίας του συστήματος απορρόφησης – εκρόφησης, περιέχει κάποια ποσότητα CO_2 η οποία εκφράζεται ως λόγος ανθράκωσης εισόδου (lean loading) επειδή κατά την απογύμνωση δεν πραγματοποιείται πλήρης καθαρισμός. Αντίστοιχα, ο διαλύτης εξόδου περιέχει την ποσότητα CO_2 που δεσμεύτηκε στον απορροφητή αλλά και την ποσότητα CO_2 που προϋπήρχε κατά την εισαγωγή του διαλύτη μέσω του λόγου ανθράκωσης εισόδου (Lean Ldg). Η ποσότητα CO_2 που δεσμεύτηκε στο διαλύτη μπορεί να εκφραστεί ως λόγος ανθράκωσης απορρόφησης (έξ. 4.30). Το άθροισμα του λόγου ανθράκωσης εισόδου και απορρόφησης αποτελεί τον λόγο ανθράκωσης εξόδου (Rich Loading).

$$\text{Rich Ldg} = \text{Lean Ldg} + \text{Capture Ldg} \quad \text{έξ. 4.29}$$

$$\text{Capture Ldg} = \frac{CO_{2abs}}{\text{moles } K_2CO_3} \quad \text{έξ. 4.30}$$

Το μοντέλο ELECNRTL εκτελεί υπολογισμούς αντιδράσεων ισορροπίας και διάστασης μορίων – ιόντων βάσει δύο τρόπων, τη **true** ή **apparent component** προσέγγιση. Η **true component** προσέγγιση βασίζεται για τους υπολογισμούς της στη πραγματική συγκέντρωση μορίων και ιόντων που επικρατεί στο διάλυμα, ενώ η **apparent component** προσέγγιση στη φαινόμενη συγκέντρωση ενώσεων, θεωρώντας ότι τα ιόντα είναι στη μορφή των αντίστοιχων ενώσεων. Πιο ακριβής ωστόσο, είναι η **true component** προσέγγιση η οποία και χρησιμοποιήθηκε στην προσομοίωση μας. Ως αποτέλεσμα, τα πραγματικά moles CO_2 στον διαλύτη εισόδου και εξόδου είναι υπό την μορφή των ειδών CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- που σημαίνει ότι η έξ. 4.28 δεν γίνεται να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του λόγου ανθράκωσης. Έτσι λοιπόν, ο τύπος υπολογισμού που χρησιμοποιήθηκε είναι η έξ. 4.31:

$$Ldg = \frac{[CO_2] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] - [K^+]/2}{[K^+]/2} \quad \text{έξ. 4.31}$$

Ο λόγος ανθράκωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον διαλύτη εισόδου είτε στο διαλύτη εξόδου, εκφράζοντας το λόγο ανθράκωσης εισόδου (lean loading) και εξόδου (rich loading) αντίστοιχα. Τα στοιχεία μέσα στις παρενθέσεις της έξ. 4.31 είναι εκφρασμένα σε moles. Το άθροισμα των ειδών $[CO_2]$, $[CO_3^{2-}]$, $[HCO_3^-]$ αντιστοιχεί στα moles CO_2 που υπάρχουν στο διαλύτη (λόγω lean loading και απορρόφησης) αλλά και στην ποσότητα προερχόμενη από τη πλήρη διάσταση του K_2CO_3 . Είναι γνωστό ότι το K_2CO_3 διίσταται πλήρως, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι μέσα στο διάλυμα δεν υπάρχει ως K_2CO_3 . Αρχικά το K_2CO_3 διίσταται σε K^+ και CO_3^{2-} (έξ. 4.32) και στη συνέχεια το CO_3^{2-} μπορεί να μετατραπεί σε HCO_3^- και CO_2 βάσει αντιδράσεων ισορροπίας έξ. 4.33 και έξ. 4.34.



Το άθροισμα όλων των ειδών CO_2 του αριθμητή της έξ. 4.31 εκφράζει όλα τα είδη CO_2 του διαλύτη που έχουν προέλθει από το λόγο ανθράκωσης εισόδου, την απορρόφηση CO_2 και τη διάσταση K_2CO_3 . Ο όρος $[K^+]/2$ του αριθμητή αντιστοιχεί στα είδη CO_2 που έχουν προέλθει από τη διάσταση του ανθρακικού καλίου. Με την αφαίρεση λοιπόν του όρου $[K^+]/2$, ο αριθμητής εκφράζει τα moles CO_2 που υπάρχουν στο

διαλύτη λόγω CO₂ δέσμευσης. Ο παρονομαστής της έξ. 5.24 είναι το σύνολο των δραστικών ειδών, δηλαδή των moles ανθρακικού καλίου που ισοούνται με [K⁺]/2 βάσει της αντίδρασης διάστασης (έξ. 4.35). Στο σημείο αυτό, πρέπει να σημειωθεί ότι η χρήση της έξ. 4.31 ήταν εφικτή γιατί για την παρασκευή του διαλύτη wt. % K₂CO₃ προστέθηκε μόνο K₂CO₃ και H₂O. Σε περίπτωση που για την σύνθεση του διαλύτη είχαν χρησιμοποιηθεί οι ενώσεις K₂CO₃, KHCO₃, H₂O τότε η έξ. 4.31 δεν θα ήταν εφικτό να χρησιμοποιηθεί γιατί κάποια moles K⁺ θα είχαν προέλθει από την διάσταση του KHCO₃ το οποίο δεν έχει στοιχειομετρικό συντελεστή 2, αφού η εξίσωση διάστασης του είναι της μορφής:



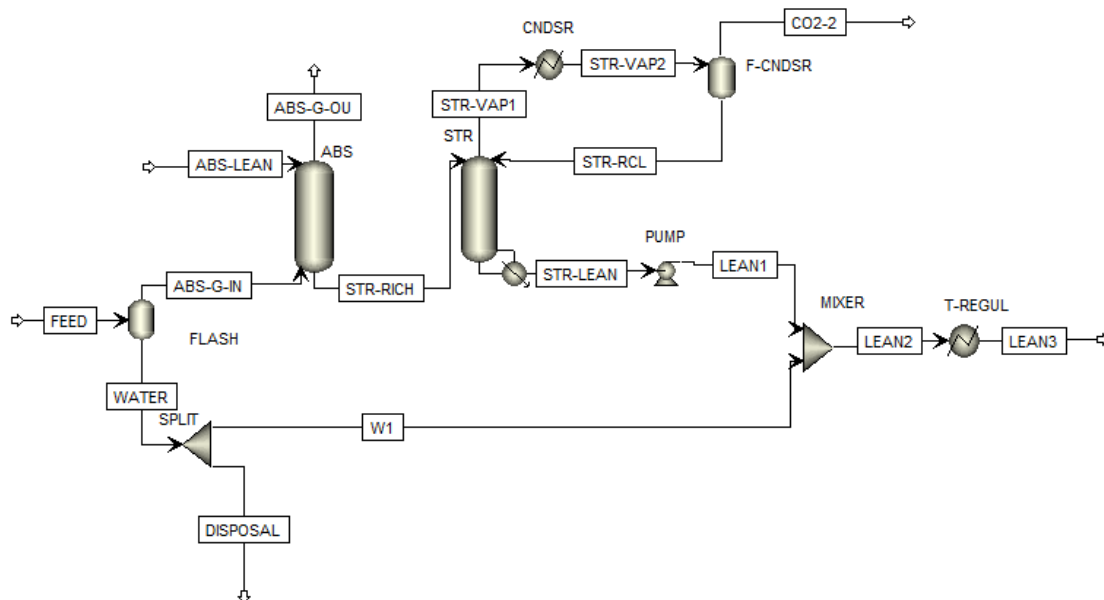
➤ Λόγος διαλύτη προς αέριο εισόδου στη στήλη απορρόφησης L/G (mass basis)

Ο λόγος διαλύτη προς αέριο εισόδου εκφράζει την ποσότητα μάζας του διαλύτη που απαιτείται για την επίτευξη της επιθυμητής δέσμευσης CO₂ ανά μάζα αερίου. Ο λόγος αυτός στη παρούσα εργασία είναι εκφρασμένος σε μονάδες kg/kg. Η διευκρίνηση των μονάδων είναι απαραίτητη καθώς στη βιβλιογραφία έχει ιδωθεί και σε μονάδες moles/moles, το αποτέλεσμα των οποίων διαφέρει αισθητά από τη χρήση μονάδων είναι kg/kg.

$$L/G = \frac{\text{total mass of solvent in}}{\text{total mass of gas in}} \quad \text{έξ. 4.36}$$

4.4 Διάγραμμα ροής και προδιαγραφές σχεδιασμού

Ένας από τους βασικούς στόχους της εργασίας ήταν να γίνουν αναλύσεις ευαισθησίας για την μελέτη της επίδρασης των διάφορων σχεδιαστικών παραμέτρων στην απόδοση της μονάδας. Για το λόγο αυτό, η προσομοίωση σχεδιάστηκε ως ανοικτού βρόγχου (open loop) αφού έτσι επιτυγχάνεται ευκολότερη σύγκλιση και μικρότερος υπολογιστικός χρόνος. Μέσω εφαρμογής διάφορων προδιαγραφών σχεδιασμού, η ανοικτού βρόγχου προσομοίωση μπορεί να αντιπροσωπεύσει ικανοποιητικά την κανονική κλειστού βρόγχου (close loop). Το διάγραμμα ροής και οι ονομασίες των ρευμάτων και blocks φαίνονται στην Είκ. 4.5.

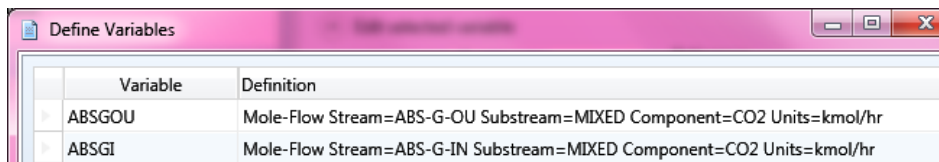


Είκ. 4.5: Διάγραμμα ροής της διεργασίας απορρόφησης μέσω ανθρακικού καλίου όπως σχεδιάστηκε στο Aspen.

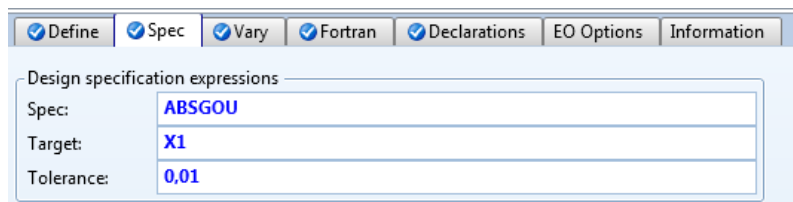
Για να αντιπροσωπεύει λοιπόν το συγκεκριμένο διάγραμμα ροής μία κλειστή βρόγχου προσομοίωση, θα πρέπει το ρεύμα LEAN3 να είναι ίδιο με το ABS-LEAN. Με άλλα λόγια, το ρεύμα εξόδου από τη μονάδα αναγέννησης πρέπει να είναι το ίδιο με το ρεύμα εισόδου στη στήλη απορρόφησης. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις προδιαγραφές σχεδιασμού αφού εκτός από την ικανοποίηση των ισοζυγίων

μάζας και θερμότητας της διεργασίας έπρεπε να οριστεί και απόδοση απορρόφησης. Συγκεκριμένα, οι προδιαγραφές σχεδιασμού που ορίστηκαν ήταν οι εξής:

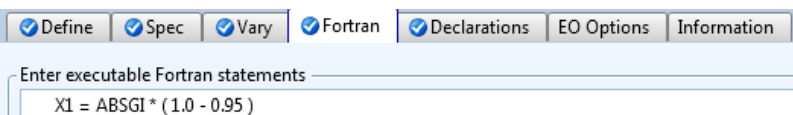
- 1) **ABSORBER**: Η συγκεκριμένη προδιαγραφή σχεδιασμού ορίζει το ποσοστό δέσμευσης CO₂ βάσει εξ. 4.26. Ως μεταβλητή ελέγχου (**vary variable**), ορίστηκε η μαζική παροχή του διαλύτη εισόδου (ABS-LEAN). Στην καρτέλα **Define** ορίζονται όλες οι μεταβλητές που αφορούν το συγκεκριμένο **design spec** ενώ στη καρτέλα **Spec** δηλώνεται η μεταβλητή στόχος (**Target**), η επιθυμούσα τιμή της και το όριο ανοχής της τιμής (**Tolerance**). Έτσι η λειτουργία της προδιαγραφής σχεδιασμού βασίζεται στη μεταβολή της μεταβλητής ελέγχου ώστε η μεταβλητή στόχου να λάβει την επιθυμούσα τιμή. Για παράδειγμα, για 95% CO₂ δέσμευση, η μεταβλητή στόχος θα μπορούσε να είναι η μολαρική παροχή CO₂ του ρεύματος ABS-G-OUT και να ισούται με 0.05 x (μολαρική παροχή CO₂ του ρεύματος ABS-G-IN) εφόσον η σύσταση του ABS-G-IN είναι γνωστή και σταθερή. Όμως όπως αναλύεται παρακάτω, η μολαρική παροχή CO₂ του ρεύματος ABS-G-IN μεταβάλλεται ανάλογα με τη θερμοκρασία ψύξης του ρεύματος εισόδου FEED. Υπήρξε λοιπόν ανάγκη διαμόρφωσης της μολαρικής παροχής CO₂ του ρεύματος ABS-G-OUT ανάλογα με αυτή του ρεύματος ABS-G-IN. Έτσι ο ορισμός της επιθυμούμενης τιμής έγινε μέσω εντολών Fortran στο λογισμικό Aspen Plus.



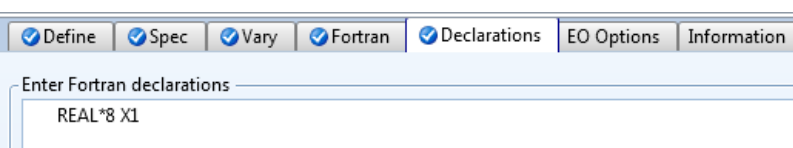
Είκ. 4.6: Ορισμός μεταβλητών του design spec ABSORBER στην καρτέλα **Define**.



Είκ. 4.7: Καθορισμός της μεταβλητής στόχου του design spec ABSORBER.



Είκ. 4.8:: Δήλωση της επιθυμούσας τιμής X1 του design spec ABSORBER μέσω Fortran.



Είκ. 4.9: Καθορισμός του είδους της μεταβλητής X1 ως ακέραιο αριθμό στη καρτέλα **Declarations**.

- 2) **STRIPPER**: Η συγκεκριμένη προδιαγραφή σχεδιασμού αφορά την απόδοση αναγέννησης του διαλύτη και στην ουσία ορίζει τον λόγο ανθράκωσης εισόδου(lean loading) της διεργασίας. Ως μεταβλητή ελέγχου ορίστηκε η κατανάλωση του αναβραστήρα και σαν μεταβλητή στόχου δηλώθηκε η μολαρική παροχή CO₂ του ρεύματος εξόδου της στήλης εκρόφησης (CO2-2). Η τιμή της μεταβλητής στόχου έπρεπε να είναι ίση με τον αριθμό των moles CO₂ που δεσμεύτηκαν στον πύργο απορρόφησης (ABS). Με άλλα λόγια η τιμή έπρεπε να ισούται με τη διαφορά της μολαρικής παροχής CO₂ του ρεύματος STR-RICH με του ABS-LEAN. Για να ορίζεται η τιμή αυτόματα ανεξαρτήτως πιθανής αλλαγής στο ρεύμα ABS-LEAN, η δήλωση έγινε μέσω εντολών Fortran.

Variable	Definition
CO22	Mole-Flow Stream=CO2-2 Substream=MIXED Component=CO2 Units=kmol/hr
CO2L	Mole-Flow Stream=ABS-LEAN Substream=MIXED Component=CO2 Units=kmol/hr
CO3L	Mole-Flow Stream=ABS-LEAN Substream=MIXED Component=CO3-- Units=kmol/hr
HCO3L	Mole-Flow Stream=ABS-LEAN Substream=MIXED Component=HCO3- Units=kmol/hr
CO2S	Mole-Flow Stream=STR-RICH Substream=MIXED Component=CO2 Units=kmol/hr
CO3S	Mole-Flow Stream=STR-RICH Substream=MIXED Component=CO3-- Units=kmol/hr
HCO3S	Mole-Flow Stream=STR-RICH Substream=MIXED Component=HCO3- Units=kmol/hr

Είκ. 4.10: Ορισμός μεταβλητών του design spec STRIPPER στην καρτέλα **Define**.

Design specification expressions

Spec: CO22

Target: X2

Tolerance: 0,01

Είκ. 4.11: Καθορισμός της μεταβλητής στόχου του design spec STRIPPER.

Enter executable Fortran statements

X2 = CO2S + CO3S + HCO3S - CO2L - CO3L - HCO3L

Είκ. 4.12: Δήλωση της επιθυμούσας τιμής X2 του design spec STRIPPER μέσω Fortran.

Enter Fortran declarations

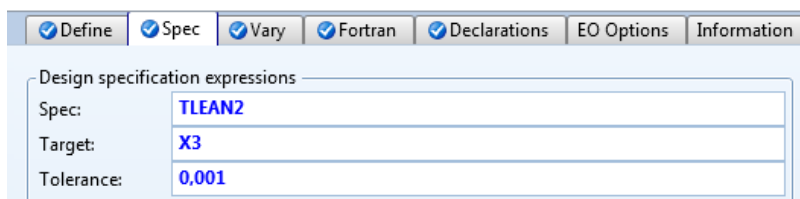
REAL*8 X2

Είκ. 4.13: Καθορισμός του είδους της μεταβλητής X2 ως ακέραιο αριθμό στη καρτέλα **Declarations**.

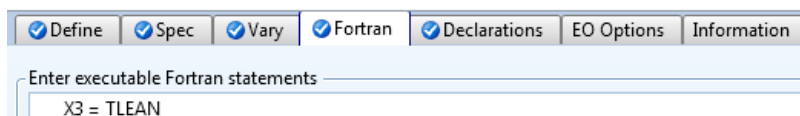
- 3) **T-BALANC**: Η θερμοκρασία του ρεύματος LEAN3 πρέπει να είναι ίδια με αυτή του ρεύματος ABS-LEAN. Όπως αναλύεται παρακάτω η θερμοκρασία του ABS-LEAN, είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τη θερμοκρασία βρασμού του διαλύτη στον αναβραστήρα. Η θερμοκρασία του ABS-LEAN πάρθηκε ως 102 °C, παρόλα αυτά επειδή πραγματοποιήθηκε πλήθος παραμετρικών αναλύσεων ευαισθησίας, χρειάστηκε σε αρκετές περιπτώσεις ψύξη αλλά και θέρμανση του LEAN2 έτσι ώστε η θερμοκρασία του LEAN3 να είναι ίδια με του ABS-LEAN. Στην ουσία ο εναλλάκτης T-REGUL είναι εικονικός και χρησιμοποιείται για υπολογιστικούς σκοπούς και μόνο θερμική ή ψυκτικής ανάγκης. Η απαλοιφή του θα μπορούσε να γίνει αν αντί για Design Spec ορίζαμε μέσω της λειτουργίας **Transfer**, τη θερμοκρασία του ABS-LEAN να είναι ίδια με τη προκύπτουσα θερμοκρασία του LEAN2. Όμως η επιλογή αυτή δεν βοηθά στην εκτέλεση παραμετρικών αναλύσεων ευαισθησίας, γιατί η θερμοκρασία του ABS-LEAN θα ήταν μεταβλητή, επηρεάζοντας το αποτέλεσμα της παραμέτρου υπό μελέτη. Η μεταβλητή ελέγχου (**vary variable**) σε αυτή την περίπτωση ήταν η ενεργειακή κατανάλωση (heat duty) του εναλλάκτη ρύθμισης θερμοκρασίας T-REQUL. Για είναι αυτόματες οι αναλύσεις ευαισθησίας της θερμοκρασίας του διαλύτη εισόδου ABS-LEAN, δηλώθηκαν τα εξής:

Variable	Definition
TLEAN	Stream-Var Stream=ABS-LEAN Substream=MIXED Variable=TEMP Units=C
TLEAN2	Stream-Var Stream=LEAN3 Substream=MIXED Variable=TEMP Units=C

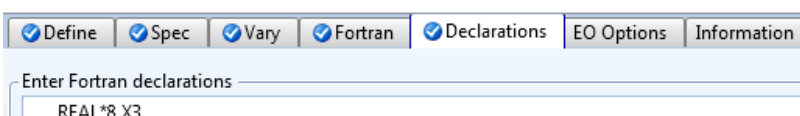
Είκ. 4.14: Ορισμός μεταβλητών του design spec T-BALANC στην καρτέλα **Define**.



Είκ. 4.15: Καθορισμός της μεταβλητής στόχου του design spec T-BALANC.

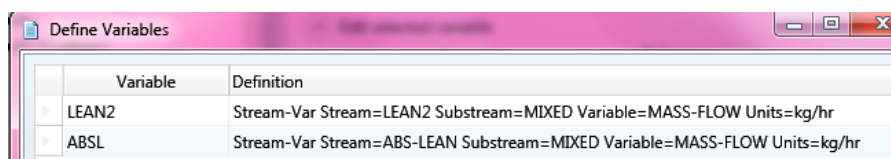


Είκ. 4.16: : Δήλωση της επιθυμούσας τιμής X3 του design spec T-BALANC μέσω Fortran.

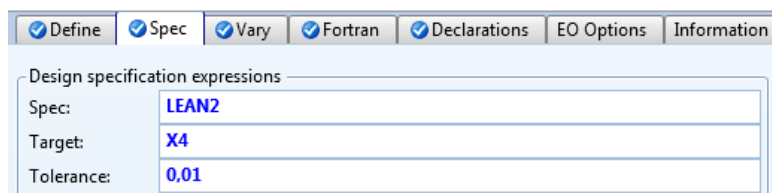


Είκ. 4.17: Καθορισμός του είδους της μεταβλητής X3 ως ακέραιο αριθμό στη καρτέλα **Declarations**.

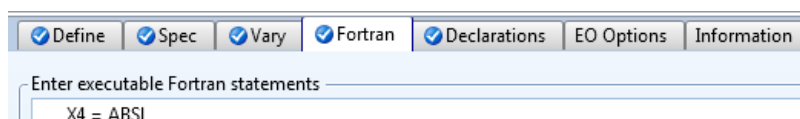
- 4) **M-BALANC**: Πρόκειται για το ισοζύγιο μάζας του διαλύτη. Για να ικανοποιείται το ισοζύγιο μάζας του διαλύτη πρέπει να προστίθεται στο ρεύμα LEAN1, το υπολείπον νερό μέσω του ρεύματος W1. Με τον τρόπο αυτό αξιοποιείται μέρος του ρεύματος WATER (≈ 99.7 wt. % H₂O), το οποίο αποτελεί και απόβλητο της διεργασίας αν δεν αξιοποιηθεί. Σε αυτή τη περίπτωση η μεταβλητή ελέγχου (vary variable) αφορούσε το block SPLIT και ήταν η μαζική παροχή του ρεύματος W1.



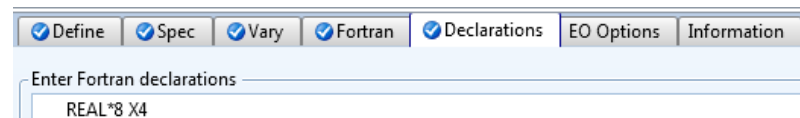
Είκ. 4.18: Ορισμός μεταβλητών του design spec M-BALANC στην καρτέλα **Define**.



Είκ. 4.19: Καθορισμός της μεταβλητής στόχου του design spec M-BALANC.



Είκ. 4.20 Δήλωση της επιθυμούσας τιμής X4 του design spec M-BALANC μέσω Fortran.



Είκ. 4.21: Καθορισμός του είδους της μεταβλητής X4 ως ακέραιο αριθμό στη καρτέλα **Declarations**.

4.5 Επιλογή συνθηκών λειτουργίας για την εκτέλεση αναλύσεων ευαισθησίας

Οι συνθήκες λειτουργίας που επιλέχθηκαν για την εκτέλεση των αναλύσεων ευαισθησίας είναι συνοψίζονται στον Πίν. 4.18 και αιτιολογούνται στις ακόλουθες παραγράφους.

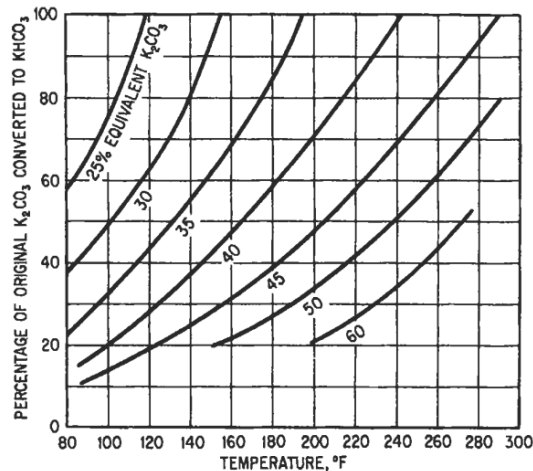
Πίν. 4.18: Σύνοψη των δεδομένων που εισάχθηκαν στα ρεύματα εισόδου και μπλοκ της διεργασίας για την εκτέλεση των αναλύσεων ευαισθησίας.

Ρεύματα εισόδου διεργασίας		
FEED	Πίεση ρεύματος	20 bar
	Θερμοκρασία ρεύματος	100 °C
	Σύσταση	Βλ. Πίν. 4.1
ABS-LEAN	Πίεση ρεύματος	18 bar
	Θερμοκρασία ρεύματος	102 °C
	Lean Loading	0.3
	Σύσταση	30 wt. % K ₂ CO ₃
Blocks		
FLASH	Πίεση λειτουργίας	19.5 bar
	Κατανάλωση ενέργειας	0 Watt
ABS	Αριθμός βαθμίδων	5
	Πίεση λειτουργίας	17.8 bar
	Πληρωτικό υλικό	IMTP NORTON 1in
	Πληρωμένο ύψος βαθμίδας	1.5 m
	Κλασματική προσέγγιση στη πλημμύριση	0.75
	Μέθοδος υπολογισμού holdup	Stichlmair et al. (1989)
	Υπολογισμός συντελεστών μεταφοράς μάζας	Onda et al. (1868)
	Υπολογισμός συντελεστών μεταφοράς θερμότητας	Chilton-Colburn
Μέθοδος υπολογισμού διεπιφάνειας	Onda et al. (1868)	
STR	Αριθμός βαθμίδων	6
	Πίεση λειτουργίας	1 atm
	Πληρωτικό υλικό	IMTP NORTON 1in
	Πληρωμένο ύψος βαθμίδας	1.5 m
	Κλασματική προσέγγιση στη πλημμύριση	0.75
	Μέθοδος υπολογισμού holdup	Stichlmair et al. (1989)
	Υπολογισμός συντελεστών μεταφοράς μάζας	Onda et al. (1868)
	Υπολογισμός συντελεστών μεταφοράς θερμότητας	Chilton-Colburn
Μέθοδος υπολογισμού διεπιφάνειας	Onda et al. (1868)	
CNDSR	Πίεση λειτουργίας	1 atm
	Θερμοκρασία εξόδου	50 °C
F-CNDSR	Πίεση λειτουργίας	1 atm
	Κατανάλωση ενέργειας	0 Watt
PUMP	Πίεση κατάθλιψης	18 bar
	Απόδοση αντλίας	0.7
	Απόδοση οδηγού	0.96
MIXER	Πτώση πίεσης	0 bar
SPIT	Πτώση πίεσης	0 bar
	Flow split spec	Βάση design spec M-BALANC
T-REGUL	Πίεση λειτουργίας	18 bar
	Κατανάλωση ενέργειας	Βάση design spec T-BALANCE

4.5.1 Σύσταση διαλύτη

Στη συγκεκριμένη εργασία επιλέχθηκε να γίνει χρήση διαλύματος **30 wt. % K₂CO₃** και όχι πυκνότερου για να μειωθεί ο κίνδυνος σχηματισμού ιζημάτων κατά τη λειτουργία, αλλά και να εξασφαλιστεί η ικανοποιητική ικανότητα του διαλύματος για την απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα. Γενικά, η επίδραση της θερμοκρασίας και του ποσοστού μετατροπής σε KHCO₃ στην διαλυτότητα των αλάτων του συστήματος K₂CO₃ και KHCO₃, έχει ερμηνευτεί από τους Benson et al. [26] και παρουσιάζεται στο Διάγρ.

4.10 μαζί με δεδομένα άλλης βιβλιογραφίας [45, 46]. Οι καμπύλες του σχήματος αντιπροσωπεύουν τις συνθήκες κάτω από τις οποίες ξεκινά η καθίζηση κρυστάλλων KHCO_3 για διάφορες συγκεντρώσεις K_2CO_3 . Για παράδειγμα, στους 115°C (240°F), το 60 wt. % διάλυμα μπορεί να μετατραπεί μόνο κατά 30% σε KHCO_3 , χωρίς την εμφάνιση ιζήματος. Όσον αφορά το 50 wt. % διάλυμα, μπορεί να μετατραπεί κατά 50%, ενώ το 40 wt. % διάλυμα μπορεί θεωρητικά να μετατραπεί κατά 100%. Βάση των συγκεκριμένων δεδομένων, γίνεται κατανοητό ότι το διάλυμα 40 wt. % ισοδύναμης συγκέντρωσης έχει τη μέγιστη συγκέντρωση K_2CO_3 που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις διεργασίες καθαρισμού αποφεύγοντας φαινόμενα καθίζησης. Συνήθως το 30 wt. % διάλυμα θεωρείται κατάλληλο για τις περισσότερες εφαρμογές.



Διάγρ. 4.10: Επίδραση θερμοκρασίας και ποσοστού μετατροπής σε διττανθρακικό, στη διαλυτότητα του K_2CO_3 και KHCO_3 . Οι γραμμές αντιπροσωπεύουν τα όρια διαλυτότητας για δεδομένες συγκεντρώσεις άλατος (εκφρασμένες ως ισοδύναμο K_2CO_3). Οι γραμμές 40, 50, 60 wt. % προέρχονται από τους Benson et al. (1954), ενώ οι υπόλοιπες από τους Perry (1950), Seidell (1940) και Hill and Hill (1927) [7].

Παρόλα αυτά, αν σε κάποιο σημείο της διεργασίας υπάρχει ψύξη, τότε ακόμα και το 30 wt. % διάλυμα ανθρακικού καλίου μπορεί να θεωρηθεί υψηλής συγκέντρωσης. Οι Buck and Leitch [47], συνέστησαν ως μέγιστη συγκέντρωση να χρησιμοποιείται το διάλυμα 30 wt. % ισοδύναμου ανθρακικού καλίου σε βιομηχανικές εφαρμογές. Μάλιστα, βρήκαν ότι δεν υπάρχει αισθητή επίδραση στην χωρητικότητα απορρόφησης όταν χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 20 wt. % συγκέντρωσης. Επιπρόσθετα οι Tosh et al. [36] παρατήρησαν ότι η μερική πίεση ισορροπίας CO_2 παραμένει σχεδόν ίδια για διαλύματα μεταξύ 20-30 wt. % συγκέντρωσης.

Μία ακόμη παράμετρος που αφορά τη σύσταση του διαλύτη η οποία έπρεπε να επιλεγεί ήταν ο λόγος ανθράκωσης εισόδου (lean loading). Η βάση για τις πρώτες εκτιμήσεις της διεργασίας έγιναν για διαλύτη ανθρακικού καλίου 30 wt. % και lean loading 0.3, αφού η συγκεκριμένη σύσταση είναι μία μέση επιλογή λειτουργίας.

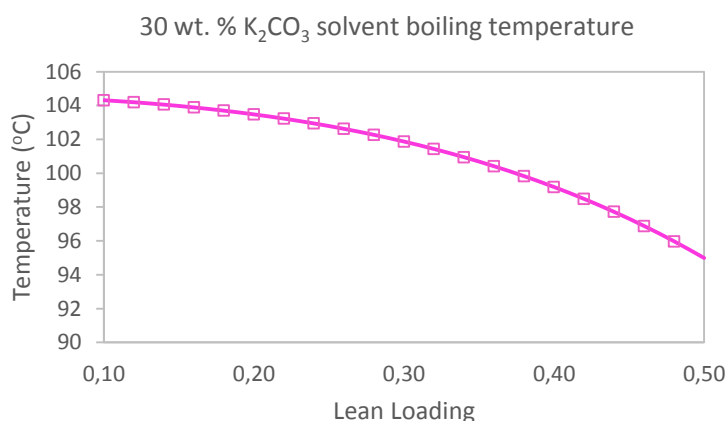
4.5.2 Πιέσεις στήλων και ρευμάτων εισόδου

Είναι γνωστό ότι η απορρόφηση ευνοείται από υψηλές πιέσεις, άρα θα είναι συμφέρον η στήλη απορρόφησης να δουλέψει σε όσο το δυνατόν υψηλότερη πίεση. Το αέριο σύνθεσης προς καθαρισμό είναι στα 20 bar και θεωρήθηκε μία πτώση πίεσης των 0.5 bar από τον αεριοποιητή μέχρι την στήλη απορρόφησης. Έτσι το αέριο εισάγεται στη στήλη στα **19.5 bar** και η πίεση λειτουργίας της στήλης απορρόφησης επιλέχθηκε ως **17,8 bar** για να υπάρχει κάποιο περιθώριο ασφαλείας. Το ρεύμα του διαλύτη επιλέχθηκε ομοίως να εισάγεται στα **17,8 bar**, που είναι η κατώτερη επιτρεπόμενη πίεση εισαγωγής, προκειμένου να μειωθεί η δαπάνη στη αντλία μεταφοράς του από την στήλη απογύμνωσης στον απορροφητή.

Όσον αφορά την στήλη αναγέννησης, η πίεση παίζει εξίσου σημαντικό ρόλο αλλά η συγκεκριμένη διεργασία ευνοείται από τις χαμηλές πιέσεις. Επιλέχθηκε λοιπόν η στήλη απογύμνωσης να λειτουργήσει σε **1 atm** γιατί στη περίπτωση λειτουργίας υπό κενό θα έπρεπε να χρησιμοποιηθεί αντλία κενού αλλά και στήλη μεγαλύτερης διαμέτρου, λόγω μεγαλύτερης ανακυκλοφορίας του ατμού μέσα στη στήλη. Στο σύστημα υδατικού ανθρακικού καλίου ο λόγος ενθαλπίας απορρόφησης προς ενθαλπία εξάτμισης του νερού είναι μικρότερος της μονάδας. Έτσι, καθώς η πίεση αυξάνεται, μεγαλώνει σημαντικά η ποσότητα του εξατμιζόμενου νερού που παρασέρνεται στην κορυφή της στήλης. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ενεργειακής κατανάλωσης του αναβραστήρα ώστε να παραχθεί αυτή η ποσότητα ατμού, αλλά και την απαίτηση μεγαλύτερης διαμέτρου στήλης λόγω της μεγάλης ανακυκλοφορίας ατμού.

4.5.3 Θερμοκρασία διαλύτη εισόδου

Το θερμοκρασιακό εύρος εισαγωγής του διαλύτη είναι περιορισμένο, αφού εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία εξαγωγής του από την στήλη απογύμνωσης. Συνήθως η στήλη απογύμνωσης λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση, με αποτέλεσμα ο αναγεννημένος διαλύτης και κατ' επέκταση ο διαλύτης εισαγωγής, να βρίσκεται περίπου στο ατμοσφαιρικό σημείο βρασμού του, εκτός εάν μεσολαβήσει ψύξη για ενίσχυση της απορροφητικής του ικανότητας. Παρακάτω φαίνεται το σημείο βρασμού του διαλύτη 30 wt. % K_2CO_3 για διαφορετικά loadings, έτσι όπως προκύπτει με την βοήθεια του μοντέλου Flash2 του Aspen. Βάση διαγράμματος επιλέχθηκε ως θερμοκρασία εισαγωγής του διαλύτη 0.3 Idg, να παρθεί η τιμή των **102 °C**.

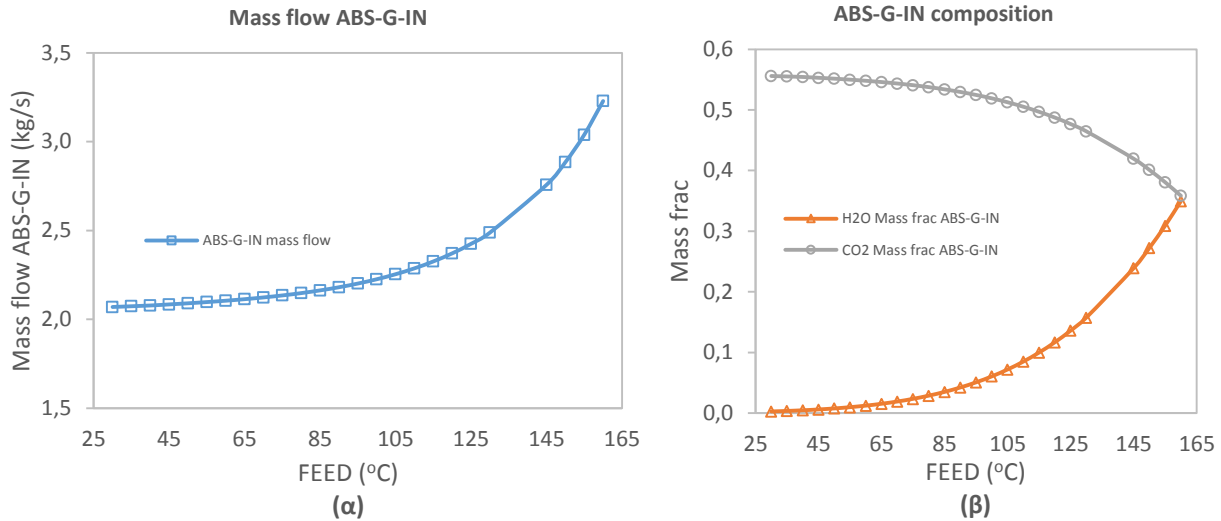


Διάγρ. 4.11: Ατμοσφαιρικό σημείο βρασμού διαλύματος 30 wt. % K_2CO_3 όπως προκύπτει από το μοντέλο Flash 2 του Aspen.

4.5.4 Θερμοκρασία αερίου εισόδου

Αρχικά το συγκεκριμένο αέριο (800 °C, 20 bar) πρέπει να ψυχθεί σε κατάλληλη θερμοκρασία ώστε να μπορέσει να εισαχθεί στην στήλη απορρόφησης. Λόγω του υψηλού περιεχομένου του αερίου σε υγρασία (mole frac: 37.4% = 39.9 wt. %), η ψύξη του θα υγροποιήσει κάποια ποσότητα νερού. Επιλέχθηκε λοιπόν μετά την ψύξη του και πριν την εισαγωγή του στη στήλη απορρόφησης, να μεσολαβήσει ένας απλός διαχωρισμός υγρού/ατμού μέσω του δοχείου διαχωρισμού φάσεων FLASH. Ο διαχωρισμός αυτός είναι επικερδής αφού απομακρύνει μία μεγάλη ποσότητα υγρασίας αυξάνοντας τη μερική πίεση του CO_2 ευνοώντας έτσι την απορρόφηση. Ακόμα συντελεί σε ασφαλέστερη λειτουργία της στήλης αφού πλέον εισάγεται στην κατώτερη βαθμίδα της καθαρό ρεύμα ατμού και όχι μίγμα ατμού/υγρού. Επιπρόσθετα, η θερμότητα του αερίου που θα χαθεί λόγω ψύξης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υπέρθερμου ατμού, για την αξιοποίηση του σε κάποιο άλλο στάδιο της διεργασίας όπως είναι η πρόσδοση θερμότητας στον αναβραστήρα.

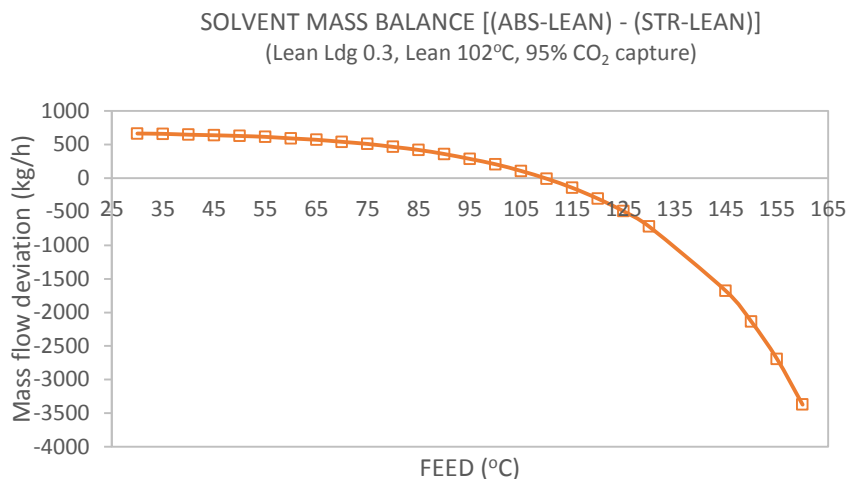
Ο διαχωριστής φάσεων, FLASH, λειτουργεί σε πίεση **19.5 bar**, που είναι η πίεση του αερίου που εισάγεται στη στήλη ABS όπως αναφέραμε προηγουμένως. Φυσικά δεν υπάρχει λόγος το FLASH να λειτουργήσει σε χαμηλότερη πίεση, αφού μετά θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί αντλία για την εισαγωγή του στον ABS αλλά και θα υποβαθμιστεί η διαχωριστική ικανότητα φάσεων. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την ψύξη του αερίου στο εύρος 30-160 °C.



Διάγρ. 4.12: Επιρροή της θερμοκρασίας του ρεύματος FEED στο διαχωρισμό υγρού/ατμού του μπλοκ FLASH. Στο διάγραμμα (α) παρουσιάζεται η μαζική παροχή του αερίου ρεύματος μετά το FLASH (ABS-G-IN) το οποίο είναι και το αέριο ρεύμα εισόδου του ABS και στο διάγραμμα (β) το κλάσμα μάζας του ABS-G-IN σε υγρασία και CO₂.

Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι από τα αρχικά 3.5 kg/s αερίου, στους 30 °C ψύξης απομακρύνεται το 41% της αρχικής μάζας, ενώ στους 160 °C μόλις το 8 %. Η μάζα που απομακρύνεται οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά στο H₂O αφού το ρεύμα WATER στο υπό μελέτη θερμοκρασιακό εύρος, είχε κλάσμα μάζας H₂O 97.4 - 99.7 %. Πρέπει να τονιστεί ότι από τον συγκεκριμένο διαχωρισμό δεν μεταβάλλεται ο λόγος H₂/CO του αερίου αφού δεν αλλάζει η αναλογία αυτών των δύο συστατικών. Επιπρόσθετα, είναι εμφανές ότι η απομάκρυνση της υγρασίας πραγματοποιείται κυρίως για θερμοκρασία μικρότερη των 115 °C. Έτσι σαν πρώτη προσέγγιση, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η επιλογή θερμοκρασίας ψύξης είναι οι 115 °C, για να αποφευχθεί όσο το δυνατόν απώλεια από τη ψύξη σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Παρόλα αυτά, το σύστημα θέτει περιορισμό στην ανώτερη θερμοκρασία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί, ο οποίος σχετίζεται με το ισοζύγιο μάζας του διαλύτη (Διάγρ. 4.13).

Όταν εισάγεται μεγάλη ποσότητα υγρασίας, δηλαδή όταν η ψύξη του αερίου δεν είναι επαρκής για να γίνει ικανοποιητικός διαχωρισμός στο FLASH, τότε υπάρχει κίνδυνος να παρασυρθεί η εισαγόμενη υγρασία στο ρεύμα κυκλοφορίας του διαλύτη και προκαλώντας συσσώρευση και πιθανή υπερχειλίση των μονάδων. Για να βρεθεί η θερμοκρασία πάνω από την οποία υπάρχει συσσώρευση υγρασίας στο σύστημα, μελετήθηκε η επιρροή της μάζας του ρεύματος STR-LEAN, δηλαδή του αναγεννημένου διαλύτη που φεύγει από τον STR συναρτήσει της θερμοκρασίας εισόδου του αερίου στη στήλη απορρόφησης (FEED). Η μάζα του STR-LEAN πρέπει να είναι ίση ή λίγο μικρότερη από τη μάζα του ABS-LEAN. Για την ακρίβεια, όταν η μαζική παροχή του STR-LEAN είναι μικρότερη του ABS-LEAN, η διαφορά μάζας αποδίδεται σε απώλειες διαλύτη στα ρεύματα ABS-G-OUT και CO₂-2 που αναπληρώνονται από τη προσθήκη νερού μέσω του ρεύματος W1. Το ισοζύγιο μάζας καταγράφεται στο Διάγρ. 4.13, όπου αφαιρείται από τη μαζική παροχή του ABS-LEAN, η αντίστοιχη μαζική παροχή του STR-LEAN.



Διάγρ. 4.13: Ισοζύγιο μάζας διαλύτη. Το συγκεκριμένο διάγραμμα απεικονίζει τη διαφορά μαζικής παροχής του ρεύματος ABS-LEAN από το STR-LEAN. Όταν η διαφορά είναι θετική, σημαίνει ότι έχουμε απώλειες διαλύτη σε κάποιο σημείο της διεργασίας, ενώ όταν είναι αρνητική υποδηλώνει συσσώρευση μάζας στο σύστημα.

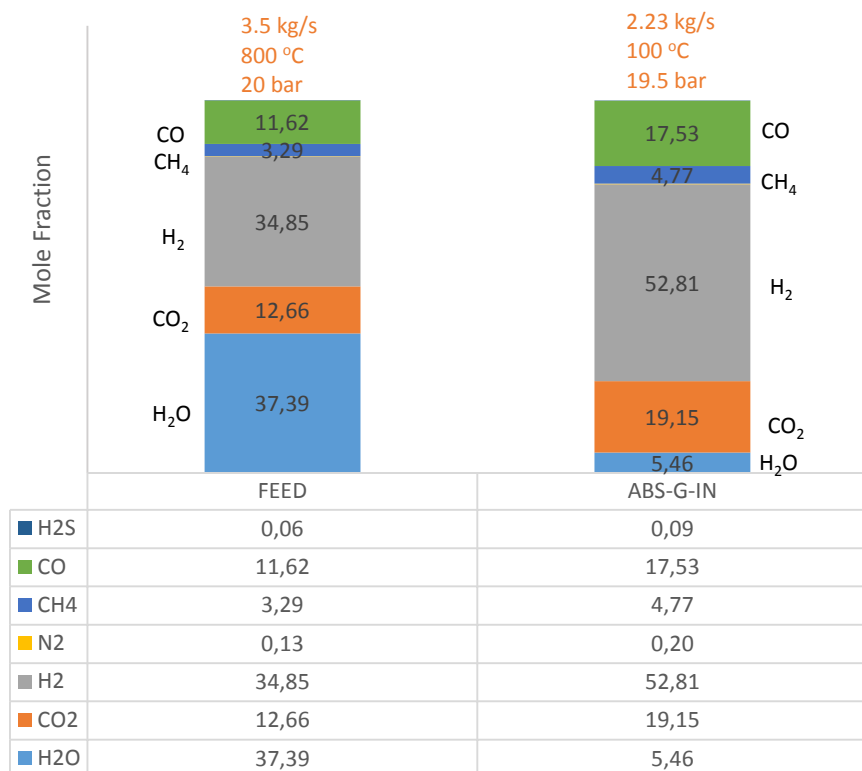
Από το συγκεκριμένο διάγραμμα γίνεται κατανοητό, ότι για θερμοκρασία αερίου 108 °C και άνω, υπάρχει κίνδυνος υπερχειλίσης των μονάδων, ο οποίος για τις συγκεκριμένες συνθήκες θα μπορεί να αντιμετωπιστεί μόνο με απομάκρυνση της πλεονάζουσας ποσότητας του STR-LEAN.

Συμπερασματικά, οι λειτουργικές συνθήκες που επιλέχθηκαν (ABS-LEAN: 102 °C και 18 bar, ABS: 17.8 bar, STR: 1atm), θέτουν περιορισμό τέτοιο ώστε η θερμοκρασία ψύξης του αερίου FEED να είναι ίση ή μικρότερη των 108 °C. Για την εκτέλεση των αναλύσεων ευαισθησίας, επιλέξαμε το αέριο FEED να ψυχθεί στους 100 °C για να υπάρχει κάποιο περιθώριο ασφαλείας. Έτσι λοιπόν το αέριο ABS-G-IN που εισάγεται στη στήλη απορρόφησης έχει θερμοκρασία 100 °C, μαζική παροχή 2.23 kg/s και πίεση 19.5 bar. Παρατηρούμε ότι από τα αρχικά 3.5 kg/s του αερίου ρεύματος FEED αφαιρέθηκαν 1.27 kg/s ως υγρό ρεύμα μέσω της μονάδας FLASH, δηλαδή το 36.4 % της μάζας του. Το υγρό ρεύμα που απομακρύνθηκε από τη μονάδα FLASH αποτελούσε το μεγαλύτερο μέρος της υγρασίας του αερίου FEED αφού η σύσταση του ήταν 99.7 wt. % H₂O. Τα χαρακτηριστικά του αερίου ABS-G-IN που εισάγεται στη στήλη απορρόφησης συνοψίζονται στον Πίν. 4.19 και στο Διάγρ. 4.14 γίνεται σύγκριση με τη σύσταση του αερίου σύνθεσης (FEED).

Πίν. 4.19: Σύσταση του αερίου σύνθεσης (ABS-G-IN) όπως εισάγεται στη στήλη απορρόφησης έπειτα από τη ψύξη και την απομάκρυνση της υγρής μάζας του αερίου FEED. Οι συνθήκες του είναι 100°C και 19.5 bar ενώ η προκύπτουσα μαζική παροχή 2.23 kg/s.

ABS-G-IN (100°C, 19.5bar)						
H ₂ O	CO ₂	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ S
5,46%	19,15%	52,81%	0,20%	4,77%	17,53%	0,09%

Synthesis Gas and ABS-G-IN compositions



Διάγρ. 4.14: Συστάσεις αερίου σύνθεσης (FEED) και αερίου εισόδου στη στήλη απορρόφησης (ABS-G-IN).

4.6 Αποτελέσματα αναλύσεων ευαισθησίας

Πραγματοποιήθηκε πλήθος αναλύσεων ευαισθησίας με σκοπό να φανεί η επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στην απόδοση της απορρόφησης CO₂ και στον καθαρισμό H₂S από το αέριο σύνθεσης του Πίν. 4.1 με χρήση υδατικού διαλύματος ανθρακικού καλίου 30 wt. % K₂CO₃. Αρχικά μεταβλήθηκε ο αριθμός των βαθμίδων των στηλών ABS και STR ώστε βρεθεί το βέλτιστο ύψος των πύργων δεδομένου ότι κάθε βαθμίδα είναι ίση με 1.5 m. Κριτήρια για την επιλογή του αριθμού των βαθμίδων ήταν το πάγιο κόστος και το κόστος συντήρησης, η ενεργειακή απόδοση του συστήματος και η απόδοση καθαρισμού H₂S για σταθερό ποσοστό καθαρισμού CO₂ (95%). Αποφασίστηκε λοιπόν όπως εξηγείται παρακάτω να χρησιμοποιηθούν **πέντε βαθμίδες** στον ABS και **έξι βαθμίδες** στον STR.

Αφού έγινε η διαστασιολόγηση των πύργων οι μελέτη της επίδρασης των λειτουργικών συνθηκών στην απόδοση της διεργασίας. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επιρροή της πίεσης λειτουργίας της στήλης απορρόφησης (ABS), της πίεσης της στήλης εκρόφησης (STR), του λόγου ανθράκωσης εισόδου (lean loading) και της θερμοκρασίας του διαλύτη εισόδου (ABS-LEAN). Τέλος μελετήθηκε η απόδοση του συστήματος για περίπτωση που γίνει απαλοιφή του εναλλάκτη ρύθμισης της θερμοκρασίας του διαλύτη εισόδου (T-REGUL). Σκοπός της τελευταίας ανάλυσης ευαισθησίας ήταν η μείωση του λειτουργικού και παγίου και κόστους απορρίπτοντας ένα έναν εναλλάκτη αφού όπως θα φανεί στη συνέχεια η θερμοκρασία του διαλύτη εισόδου δεν ασκεί σημαντική επιρροή στην απόδοση της διεργασίας υδατικού ανθρακικού καλίου.

4.6.1 Αριθμός βαθμίδων στήλης απορρόφησης

Πραγματοποιήθηκε μεταβολή του αριθμού των βαθμίδων του ABS από 2 μέχρι 10 με βήμα 1, για την εύρεση του βέλτιστου αριθμού μελετώντας την επίδραση α) στη κατανάλωση ενέργειας, β) στο λόγο ανθράκωσης εξόδου (rich loading), γ) στη διάμετρο του ABS και STR, δ) στο καθαρισμό H₂S. Οι προδιαγραφές σχεδιασμού που εφαρμόστηκαν ήταν:

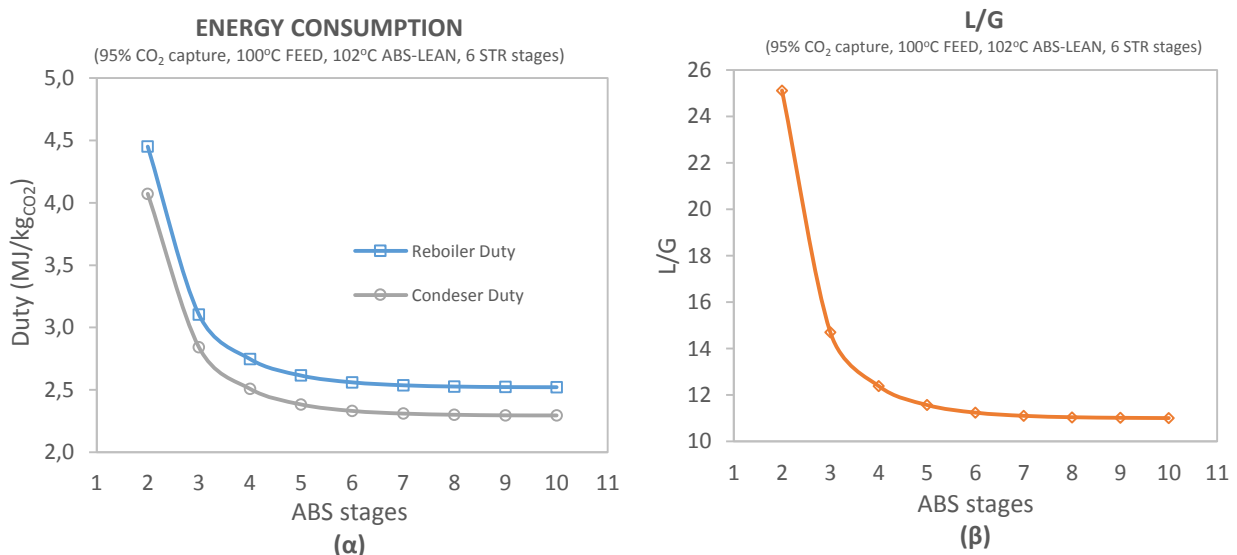
Spec	Vary
ABSORBER: 95% CO ₂ δέσμευση	Μαζική παροχή ABS-LEAN
STRIPPER: Αναγέννηση διαλύτη σε 0.3 lean loading	Ενεργειακή κατανάλωση STR
T-BALANC: LEAN3 (T °C) = ABS-LEAN (T °C)	Ενεργειακή κατανάλωση T-REQUL
M-BALANC: LEAN2 (kg/h) = ABS-LEAN (kg/h)	Διαχωρισμός ρεύματος WATER

Για την εκτέλεση της συγκεκριμένης ανάλυσης ευαισθησίας στην καρτέλα **Vary** του συγκεκριμένου Case Sensitivity δηλώθηκαν οι εξής μεταβλητές:

Vary no.	Manipulated variable
1	Block-Var Block=ABS Variable=NSTAGE Sentence=PARAM
2	Block-Var Block=ABS Variable=REAC-STAGE2 Sentence=REAC-STAGES ID1=1
3	Block-Var Block=ABS Variable=PR-STAGE2 Sentence=PACK-RATE ID1=1
4	Block-Var Block=ABS Variable=FEED-STAGE Sentence=FEEDS ID1=ABS-G-IN
5	Block-Var Block=ABS Variable=PROD-STAGE Sentence=PRODUCTS ID1=STR-RICH
6	Block-Var Block=ABS Variable=PR-BASE-STG Sentence=PACK-RATE2 ID1=1

Είκ. 4.22: Δήλωση μεταβλητών για την εκτέλεση ανάλυσης ευαισθησίας του αριθμού βαθμίδων του ABS.

Στο Διάγρ. 4.15 (α) φαίνεται η επίπτωση των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης (ABS) στην ενεργειακή κατανάλωση του αναβραστήρα και συμπυκνωτή του STR. Παρόλο που η παροχή του αερίου (FEED) είναι σταθερή και ίση με 3.5 kg/s ο λόγος L/G στο Διάγρ. 4.15 (β) παρατηρούμε ότι αυξάνεται σημαντικά για μικρό αριθμό βαθμίδων του ABS, αφού με τη μείωση των βαθμίδων μικραίνει ο χρόνος παραμονής και η επιφάνεια συναλλαγής του αερίου μέσα στη στήλη απορρόφησης, απαιτώντας μεγαλύτερη ποσότητα διαλύτη για την επίτευξη 95% CO₂ καθαρισμού. Αναλυτικότερα, από τις 2 μέχρι τις 10 βαθμίδες παρουσιάστηκε πτώση στην κατανάλωση του αναβραστήρα κατά -43.4% και του συμπυκνωτή κατά -43.7%.



Διάγρ. 4.15: Μεταβολή (α) της ενεργειακής κατανάλωσης αναβραστήρα και συμπυκνωτή και (β) του λόγου L/G συναρτήσει βαθμίδων πύργου απορρόφησης (ABS) για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃ με 0.3 lean loading.

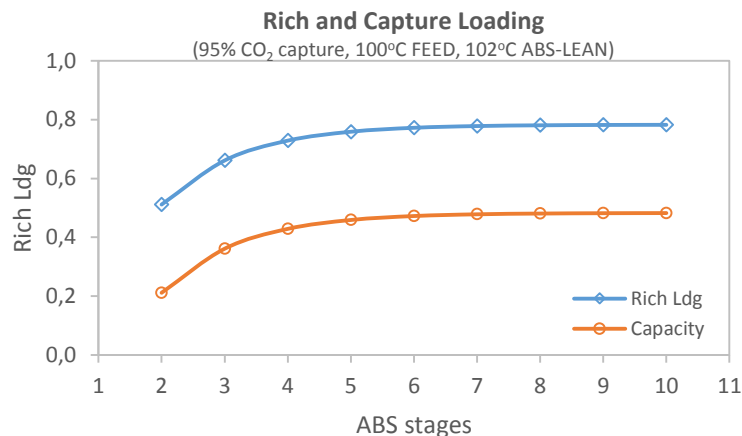
Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι το Aspen δείχνει την κατανάλωση ενέργειας για ψύξη με αρνητικό πρόσημο ενώ για θέρμανση με θετικό. Για λόγους όμως απεικόνισης της κατανάλωσης

ενέργειας του αναβραστήρα (θέρμανση) και συμπυκνωτή (ψύξη) στο ίδιο διάγραμμα, οι τιμές του συμπυκνωτή αντιστοιχούν στις απόλυτες τιμές. Η κατανάλωση του συμπυκνωτή εξαρτάται άμεσα από την κατανάλωση του αναβραστήρα, αφού υψηλή κατανάλωση αναβραστήρα σημαίνει ότι περισσότερη ποσότητα ατμού παράγεται για την επίτευξη ποσοστού καθαρισμού. Όμως η αυξημένη ποσότητα ατμού ακολουθείται από υψηλή κατανάλωση συμπυκνωτή αφού μεγαλύτερη μάζα καλείται να συμπυκνωθεί.

Η αύξηση του λόγου L/G για την ίδια ποσότητα δέσμευσης έχει ως άμεσο αποτέλεσμα την μείωση του rich loading, όπως φαίνεται στο Διάγρ. 4.16. Αυτό συμβαίνει γιατί η δεσμευόμενη ποσότητα CO₂ διατηρείται σταθερή (95% δέσμευση), ενώ η μάζα του διαλύτη αυξάνεται με τη μείωση των βαθμίδων. Στο Διάγρ. 4.16 φαίνεται ακόμα και η μεταβολή του λόγου ανθράκωσης απορρόφησης του διαλύτη, η οποία ακολουθεί την ίδια τάση με τον λόγο ανθράκωσης εξόδου (rich loading) αφού ο λόγος ανθράκωσης εισόδου (lean loading) είναι συνέχεια σταθερός και ίσος με 0.3. Ο λόγος ανθράκωσης απορρόφησης ισούται με τον λόγο των moles CO₂ που δεσμεύτηκαν προς τα δραστικά είδη K₂CO₃ (έξ. 4.38) και συνδέεται με το rich loading βάσει της ακόλουθης σχέσης έξ. 4.37. Επειδή λοιπόν το Lean Ldg είναι σταθερό, τα Rich Ldg και Capture Ldg έχουν την ίδια μεταβολή.

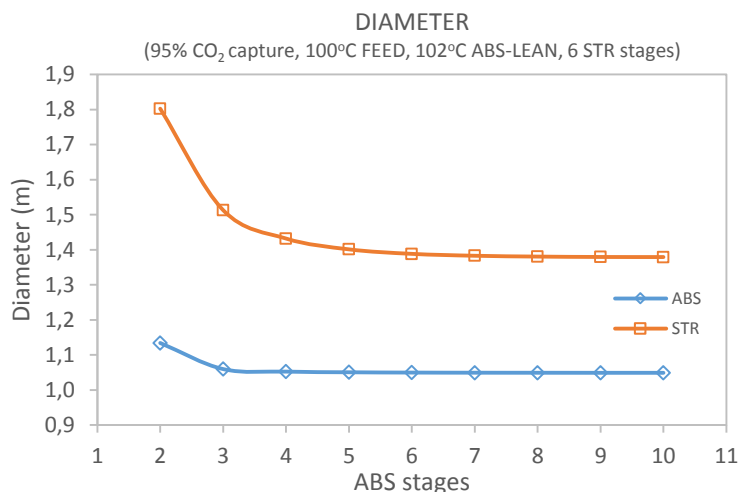
$$\text{Rich Ldg} = \text{Lean Ldg} + \text{Capture Ldg} \quad \text{έξ. 4.37}$$

$$\text{Capture Ldg} = \frac{CO_{2abs}}{\text{moles } K_2CO_3} \quad \text{έξ. 4.38}$$



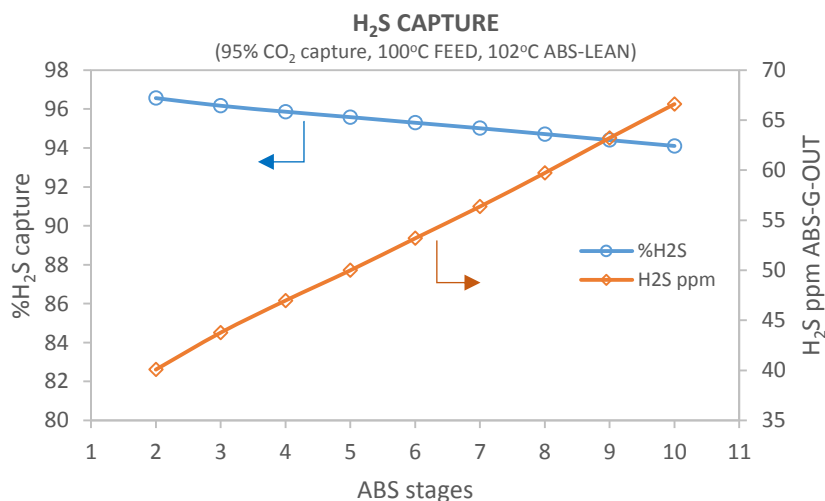
Διάγρ. 4.16: Μεταβολή λόγου ανθράκωσης εξόδου (rich loading) και του λόγου ανθράκωσης απορρόφησης (capture loading) συναρτήσει βαθμίδων ABS για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃ με 0.3 lean loading.

Όπως αναφέρθηκε, ο αριθμός των βαθμίδων του ABS μεταβάλλει το λόγο L/G της διεργασίας. Η διάμετρος των στηλών διατηρείται σταθερή για αριθμό βαθμίδων του ABS από 4 έως 10 αφού και ο λόγος L/G δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα στο συγκεκριμένο εύρος (-11.1% πτώση). Παρόλα αυτά, για αριθμό βαθμίδων 2 έως 4 η μεταβολή του λόγου L/G είναι αισθητή (-38.2%), μειώνοντας τη διάμετρο του ABS κατά -7.2% ενώ του STR κατά -20.5%. Η επιρροή στη διάμετρο του STR είναι πολύ εντονότερη, γιατί ο αυξημένος λόγος L/G σημαίνει περισσότερη ποσότητα διαλύτη προς αναγέννηση. Όμως μεγάλο μέρος του διαλύτη στον STR ατμοποιείται, που το αέριο καταλαμβάνει πολύ περισσότερο χώρο από την ανάλογη υγρή ποσότητα του. Ο πύργος ABS καθώς δεν διαθέτει αναβραστήρα, με αποτέλεσμα η διαστασιολόγηση του να εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από τις παροχές εισόδου του.



Διάγρ. 4.17: Μεταβολής της διαμέτρου της στήλης απορρόφησης (ABS) και απογύμνωσης (STR) συναρτήσει των βαθμίδων του ABS για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃ με 0.3 lean loading.

Το διάγραμμα Διάγρ. 4.18 δείχνει την απόδοση καθαρισμού H₂S του ABS σε σχέση με τον αριθμό βαθμίδων του. Δεν παρατηρείται ιδιαίτερη επιρροή στην απόδοση καθαρισμού αφού οι 2 βαθμίδες επιτυγχάνουν 96.5 % καθαρισμό ενώ οι 10 κάνουν 94.1 %. Για μικρότερο αριθμό βαθμίδων παρουσιάζεται ελαφρά αποδοτικότερος καθαρισμός H₂S γιατί η ανακυκλοφορία του διαλύτη είναι εντονότερη (βλ. λόγο L/G, Διάγρ. 4.15 (β)) πραγματοποιώντας καλύτερο ξέπλυμα υδροθείου. Τελικά επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθούν **πέντε βαθμίδες** στον ABS και όχι έξι, καθώς η οι πέντε απαιτούν μόλις 0.05 MJ/kg_{CO2} περισσότερα από τις έξι και επιτυγχάνουν ελαφρά καλύτερο καθαρισμό H₂S. Το αέριο εξόδου από τη στήλη ABS των 5 βαθμίδων έχει περιεκτικότητα H₂S ίση με 50 ppm (95.6 % καθαρισμό) ενώ των 6 βαθμίδων έχει 53 ppm (95.3% καθαρισμός). Στην απόφαση αυτή, λήφθηκε υπόψη και το γεγονός ότι γενικά είναι επιθυμητό να επιλέγεται όσο το δυνατό μικρότερο ύψος στήλης για τον περιορισμό του πάγιου κόστους και το κόστους συντήρησης.



Διάγρ. 4.18: Επί τοις εκατό επιτυχόν καθαρισμός H₂S και τελική περιεκτικότητα σε H₂S του αερίου εξόδου από τον ABS (ABS-G-OUT) συναρτήσει των βαθμίδων ABS για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃ με 0.3 lean loading.

Πίν. 4.20: Αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας του αριθμού βαθμίδων της στήλης απορρόφησης (ABS) για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃ με 0.3 lean loading.

ABS stages	REBOILER MJ/kg _{CO2}	L/G	CNDSR MJ/kg _{CO2}	%H ₂ S capture	H ₂ S ppm ABS-G-OUT	ABS D (m)	STR D (m)
2	4,45	25,13	-4,072	96,6	40,1	1,13	1,80
3	3,10	14,70	-2,842	96,2	43,8	1,06	1,51
4	2,75	12,39	-2,508	95,9	47,0	1,05	1,43
5	2,61	11,57	-2,382	95,6	50,0	1,05	1,40
6	2,56	11,24	-2,331	95,3	53,2	1,05	1,39
7	2,54	11,10	-2,309	95,0	56,4	1,05	1,38
8	2,53	11,04	-2,300	94,7	59,7	1,05	1,38
9	2,52	11,02	-2,295	94,4	63,2	1,05	1,38
10	2,52	11,01	-2,295	94,1	66,6	1,05	1,38

4.6.2 Αριθμός βαθμίδων στήλης εκρόφησης

Πραγματοποιήθηκε μεταβολή του αριθμού των βαθμίδων του πύργου STR από 2 μέχρι 10 έχοντας βήμα 1, για την εύρεση του βέλτιστου αριθμού μελετώντας την επίδραση α) στη κατανάλωση ενέργειας, β) στη διάμετρο στήλης του STR. Στη συγκεκριμένη ανάλυση ο λόγος L/G, η διάμετρος του ABS και ο καθαρισμός H₂S δεν αλλάζουν αφού δεν μεταβάλλονται οι συνθήκες της στήλης ABS. Οι προδιαγραφές σχεδιασμού που εφαρμόστηκαν ήταν:

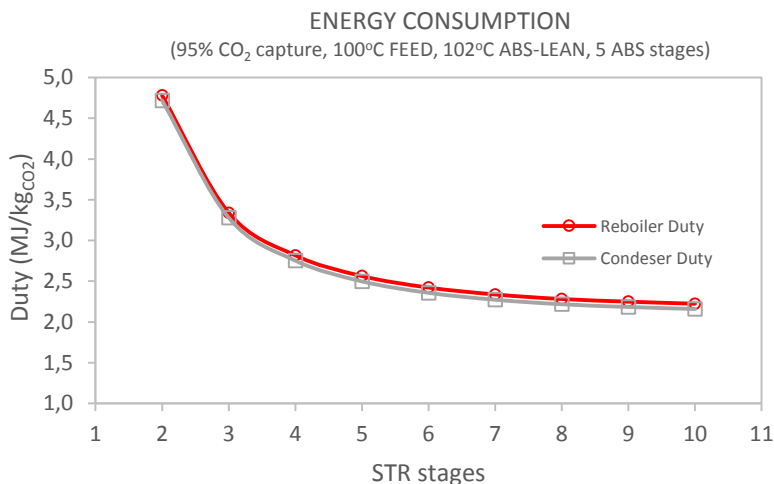
Spec	Vary
ABSORBER: 95% CO ₂ δέσμευση	Μαζική παροχή ABS-LEAN
STRIPPER: Αναγέννηση διαλύτη σε 0.3 lean loading	Ενεργειακή κατανάλωση STR
T-BALANC: LEAN3 (T °C) = ABS-LEAN (T °C)	Ενεργειακή κατανάλωση T-REQUL
M-BALANC: LEAN2 (kg/h) = ABS-LEAN (kg/h)	Διαχωρισμός ρεύματος WATER

Για την εκτέλεση της συγκεκριμένης ανάλυσης ευαισθησίας στην καρτέλα **Vary** του Case Sensitivity δηλώθηκαν οι εξής μεταβλητές:

Vary no.	Manipulated variable
1	Block-Var Block=STR Variable=NSTAGE Sentence=PARAM
2	Block-Var Block=STR Variable=PR-STAGE2 Sentence=PACK-RATE ID1=1
3	Block-Var Block=STR Variable=PROD-STAGE Sentence=PRODUCTS ID1=STR-LEAN
4	Block-Var Block=STR Variable=PR-BASE-STG Sentence=PACK-RATE2 ID1=1
5	Block-Var Block=STR Variable=REAC-STAGE2 Sentence=REAC-STAGES ID1=1
6	Block-Var Block=STR Variable=FEED-STAGE Sentence=FEEDS ID1=STR-RCL
7	Block-Var Block=STR Variable=FEED-STAGE Sentence=FEEDS ID1=STR-RICH

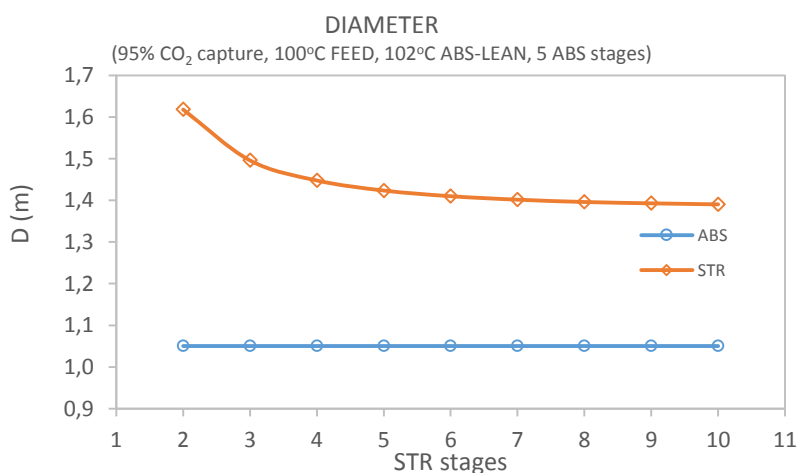
Είκ. 4.23: Δήλωση μεταβλητών για την εκτέλεση ανάλυσης ευαισθησίας του αριθμού βαθμίδων του STR.

Είναι εμφανές ότι η κατανάλωση του αναβραστήρα και του συμπυκνωτή εξαρτώνται έντονα από τον αριθμό των βαθμίδων του STR. Ειδικά για αριθμό βαθμίδων από 2 έως 4 παρουσιάζεται πτώση της κατανάλωσης του αναβραστήρα κατά -41.1% και του συμπυκνωτή κατά -41.7%. Για αριθμό βαθμίδων 6 έως 10 η κατανάλωση διατηρείται περίπου σταθερή. Η αιτία είναι ότι ο διαλύτης διερχόμενος από την κορυφή της στήλης μέχρι τον αναβραστήρα υφίσταται καθαρισμό λόγω επαφής με την αντίρροπη ατμώδη φάση. Όταν το μήκος της στήλης είναι μικρό, τότε πρέπει να προσδοθεί περισσότερη ενέργεια, ώστε να παραχθεί μεγάλη ποσότητα ατμού ικανή να πραγματοποιήσει καθαρισμό σε μικρότερο χρόνο παραμονής.



Διάγρ. 4.19: Ενεργειακή κατανάλωση αναβραστήρα και συμπυκνωτή συναρτήσει βαθμίδων STR για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃ με 0.3 lean loading.

Η διάμετρος του ABS παραμένει σταθερή καθώς δεν μεταβάλλονται οι συνθήκες λειτουργίας του σε αντίθεση με τον STR, η διάμετρος του οποίου μεταβάλλεται αισθητά από τον αριθμό των βαθμίδων του. Είναι εμφανής η εξάρτηση της διαμέτρου του STR από την ενεργειακή κατανάλωση του αναβραστήρα, καθώς μεταβολή παρουσιάζεται κυρίως στο εύρος 2 έως 4^{ων} βαθμίδων όπου έχουμε και σημαντική μεταβολή στην κατανάλωση. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η αυξημένη κατανάλωση του αναβραστήρα υποδεικνύει αυξημένη ανάγκη ατμώδους φάσης για την επίτευξη της ίδιας αναγέννησης. Ως γνωστόν ο όγκος των αερίων είναι πολύ μεγαλύτερος από των υγρών, επηρεάζοντας έτσι σημαντικά τη διαστασιολόγηση του πύργου.



Διάγρ. 4.20: Μεταβολή διαμέτρου STR συναρτήσει βαθμίδων STR για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃ με 0.3 lean loading.

Συνοψίζοντας, η μεταβολή των βαθμίδων του STR επηρεάζει πολύ έντονα την κατανάλωση του αναβραστήρα και συμπυκνωτή. Μάλιστα, η επιρροή του αριθμού των βαθμίδων του STR στη κατανάλωση είναι πολύ σημαντικότερη συγκριτικά με τη μεταβολή του αριθμού βαθμίδων του ABS. Τελικά επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθούν **έξι βαθμίδες** στον πύργο απογύμνωσης, αφού απαιτούσαν μόλις 0,085 MJ/kg_{CO2} περισσότερη ενέργεια από τις 7 βαθμίδες για ίδια απόδοση αναγέννησης.

Πίν. 4.21: Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας του αριθμού βαθμίδων STR για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃ με 0.3 lean loading.

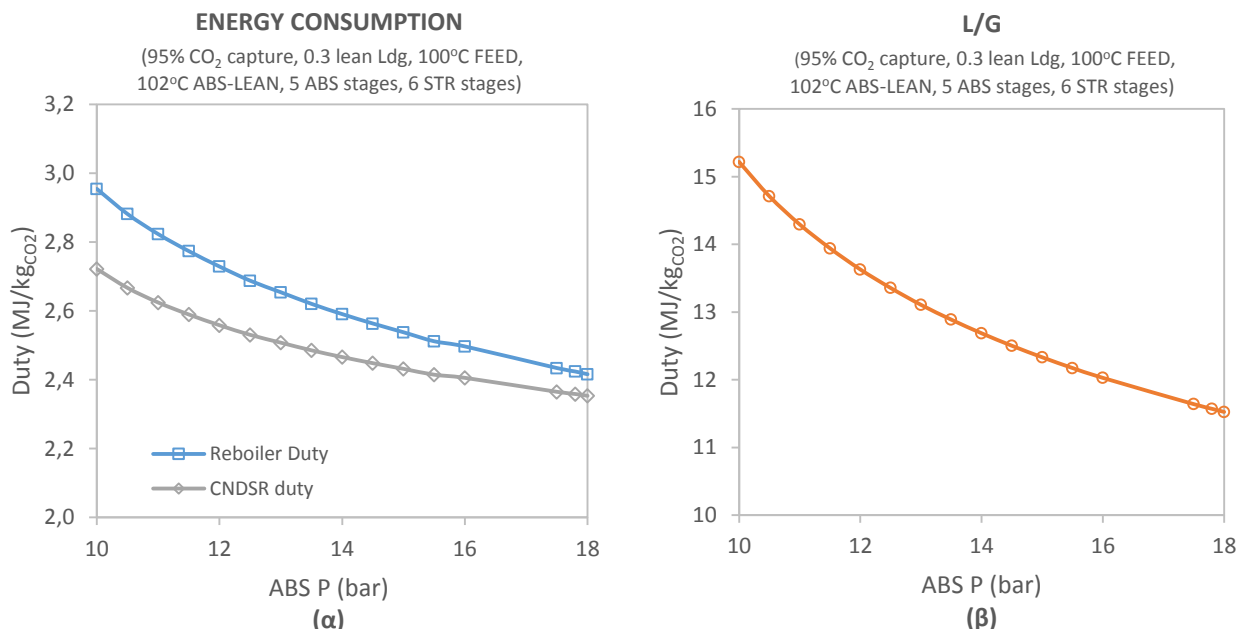
STR stages	REBOILER MJ/kg _{CO2}	CNDSR MJ/kg _{CO2}	STR D (m)
2	4,780	-4,719	1,62
3	3,341	-3,279	1,50
4	2,817	-2,753	1,45
5	2,563	-2,498	1,42
6	2,423	-2,358	1,41
7	2,338	-2,273	1,40
8	2,281	-2,217	1,40
9	2,249	2,184	1,39
10	2,224	-2,159	1,39

4.6.3 Πίεσης λειτουργίας του πύργου απορρόφησης

Η πίεση λειτουργίας του ABS μεταβλήθηκε με βήμα 0.5 bar, στο εύρος 10 -18 bar και μελετήθηκε η επίδραση α) στη κατανάλωση ενέργειας, β) στον καθαρισμό H₂S και γ) στη διάμετρο των δύο στηλών. Οι προδιαγραφές σχεδιασμού που εφαρμόστηκαν ήταν:

Spec	Vary
ABSORBER: 95% CO ₂ δέσμευση	Μαζική παροχή ABS-LEAN
STRIPPER: Αναγέννηση διαλύτη σε 0.3 lean loading	Ενεργειακή κατανάλωση STR
T-BALANC: LEAN3 (T °C) = ABS-LEAN (T °C)	Ενεργειακή κατανάλωση T-REQUIL
M-BALANC: LEAN2 (kg/h) = ABS-LEAN (kg/h)	Διαχωρισμός ρεύματος WATER

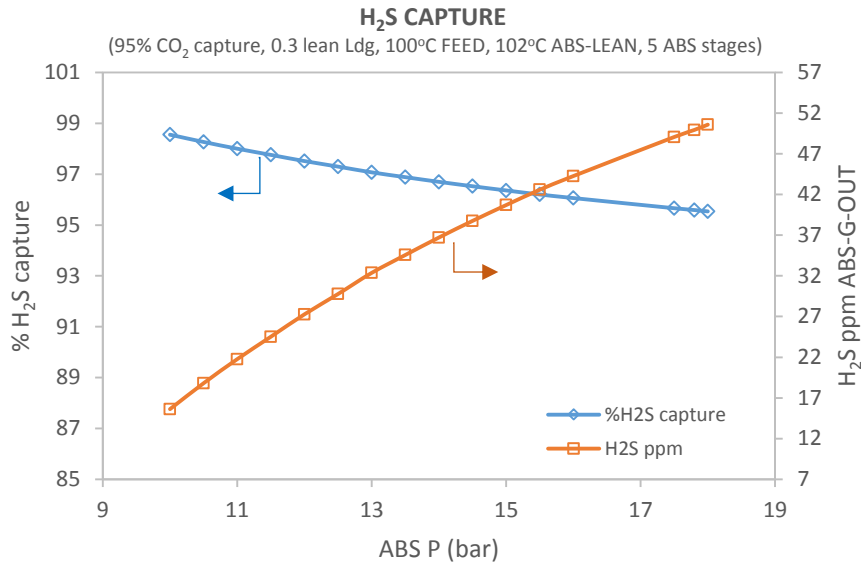
Όπως ήταν αναμενόμενο, στο Διάγρ. 4.21 η ενεργειακή κατανάλωση του αναβραστήρα και συμπυκνωτή μειώνονται με αύξηση της πίεσης του ABS καθώς μειώνεται ο λόγος L/G. Συγκεκριμένα, η αύξηση της πίεσης από τα 10 στα 18 bar επέφερε μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης του αναβραστήρα κατά -18.2%, του συμπυκνωτή κατά -30.7% και του λόγου L/G κατά -24.2%.



Διάγρ. 4.21: Μεταβολή (α) ενεργειακής κατανάλωσης αναβραστήρα και συμπυκνωτή και (β) λόγου L/G συναρτήσει πίεσης λειτουργίας του ABS για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃ με 0.3 lean loading.

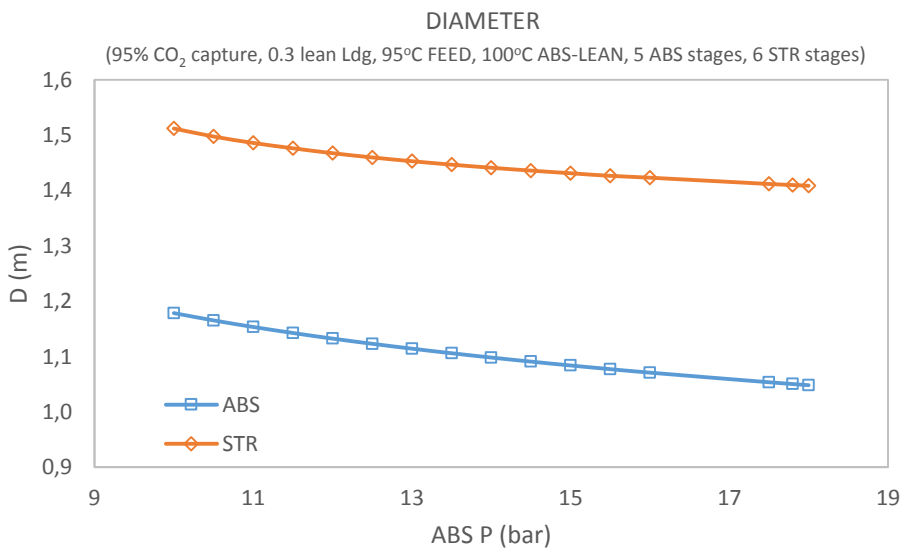
Η απορρόφηση του H₂S φαίνεται να ευνοείται για χαμηλότερες πιέσεις ABS. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο μεγαλύτερο λόγο L/G που επικρατεί για την επίτευξη του 95% CO₂ καθαρισμού. Παρόλα αυτά ο

υποβαθμισμός της δέσμευσης υδροθείου δεν είναι τόσο σημαντικός αφού η αύξηση της πίεσης από τα 10 στα 18 bar επέφερε μείωση του %H₂S καθαρισμού κατά -3.1%.



Διάγρ. 4.22: Απόδοση καθαρισμού υδροθείου συναρτήσει πίεσης λειτουργίας του ABS για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃ με 0.3 lean loading.

Η πίεση λειτουργίας του ABS επηρεάζει τη διάμετρο τόσο του ABS όσο και του STR. Η επίδραση ήταν εντονότερη για τον ABS αφού η αύξηση της πίεσης από 10 σε 18 bar προσέφερε μείωση της διαμέτρου του κατά -11.1% και του STR κατά -6.8%.



Διάγρ. 4.23: Μεταβολή διαμέτρου στήλης απορρόφησης και απογύμνωσης συναρτήσει πίεσης λειτουργίας ABS για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃ με 0.3 lean loading.

Πίν. 4.22: Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας της πίεσης λειτουργίας του ABS για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃ με 0.3 lean loading.

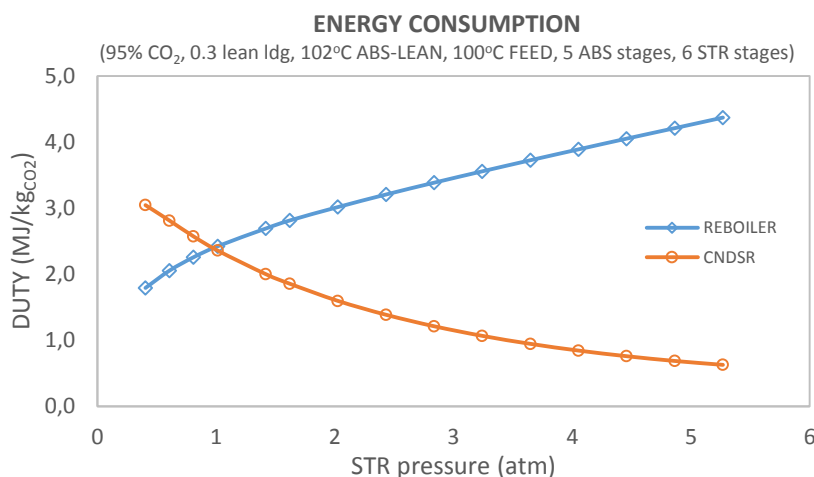
ABS P (bar)	REBOILER MJ/kg _{CO2}	T-REQUL MJ/kg _{CO2}	CNDSR MJ/kg _{CO2}	L/G	%H ₂ S capture	H ₂ S ppm ABS-G-OUT	ABS D (m)	STR D(m)
10	2,95	-0,03	-2,72	15,2	98,6	15,6	1,18	1,51
10,5	2,88	-0,02	-2,67	14,7	98,3	18,8	1,17	1,50
11	2,82	-0,02	-2,62	14,3	98,0	21,8	1,15	1,49
11,5	2,77	-0,02	-2,59	13,9	97,8	24,5	1,14	1,48
12	2,73	-0,02	-2,56	13,6	97,5	27,3	1,13	1,47
12,5	2,69	-0,02	-2,53	13,4	97,3	29,8	1,12	1,46
13	2,65	-0,02	-2,51	13,1	97,1	32,4	1,11	1,45
13,5	2,62	-0,02	-2,49	12,9	96,9	34,6	1,11	1,45
14	2,59	-0,02	-2,47	12,7	96,7	36,7	1,10	1,44
14,5	2,56	-0,02	-2,45	12,5	96,5	38,8	1,09	1,44
15	2,54	-0,02	-2,43	12,3	96,4	40,7	1,08	1,43
15,5	2,51	-0,02	-2,41	12,2	96,2	42,6	1,08	1,43
16	2,50	-0,02	-2,41	12,0	96,1	44,3	1,07	1,42
17,5	2,43	-0,02	-2,36	11,6	95,7	49,1	1,05	1,41
17,8	2,42	-0,02	-2,36	11,6	95,6	49,9	1,05	1,41
18	2,42	-0,02	-2,35	11,5	95,5	50,6	1,05	1,41

4.6.4 Πίεσης λειτουργίας του πύργου εκρόφησης

Η πίεση λειτουργίας του STR μεταβλήθηκε στο εύρος 0.4 - 7 atm για να μελετηθεί η επίδραση της στην κατανάλωση ενέργειας και στη διάμετρο του STR. Στη συγκεκριμένη ανάλυση ο λόγος L/G, η διάμετρος του ABS και ο καθαρισμός H₂S δεν αλλάζουν αφού δεν μεταβάλλονται οι συνθήκες της στήλης ABS. Για τη συγκεκριμένη ανάλυση ευαισθησίας έπρεπε να ορισθεί η πίεση του συμπυκνωτή (CNDSR) και του επακόλουθου δοχείου εκτόνωσης (F-CNDSR) να είναι ίδια με τη πίεση λειτουργίας του STR. Αυτό έγινε με σκοπό το σύστημα συμπύκνωσης και απογύμνωσης να δουλεύει στην ίδια πίεση λειτουργίας ώστε να αποφευχθεί η χρήση πρόσθετων αντλιών και πραγματοποιήθηκε με την ιδιότητα **Transfer** που ανήκει στα **Flowsheeting Options**. Οι προδιαγραφές σχεδιασμού που εφαρμόστηκαν ήταν:

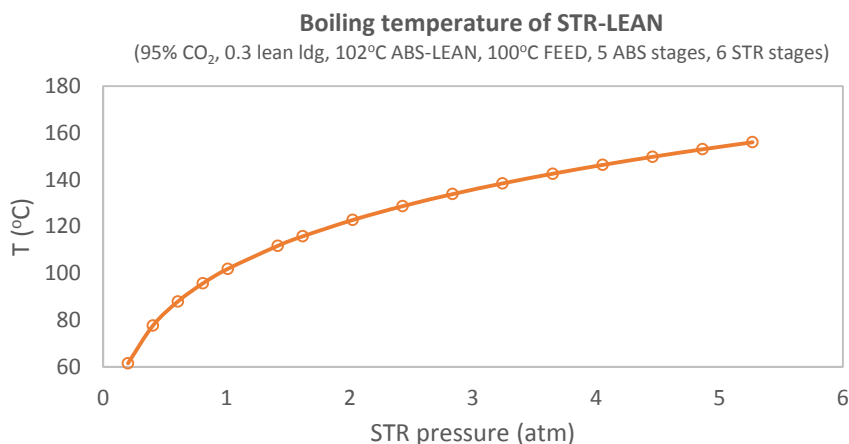
Spec	Vary
ABSORBER: 95% CO ₂ δέσμευση	Μαζική παροχή ABS-LEAN
STRIPPER: Αναγέννηση διαλύτη σε 0.3 lean loading	Ενεργειακή κατανάλωση STR
T-BALANC: LEAN3 (T °C) = ABS-LEAN (T °C)	Ενεργειακή κατανάλωση T-REQUL
M-BALANC: LEAN2 (kg/h) = ABS-LEAN (kg/h)	Διαχωρισμός ρεύματος WATER

Γενικά η εκρόφηση CO₂ ευνοείται από τις χαμηλές πιέσεις στη στήλη απογύμνωσης. Η λειτουργία της στήλης υπό σχετικές συνθήκες κενού (0.4 atm) επιφέρει εξοικονόμηση ενέργειας στον αναβραστήρα κατά -0.631 MJ/kg_{CO2} αλλά αύξηση της κατανάλωσης του συμπυκνωτή κατά +0.688 MJ/kg_{CO2} σε σχέση με τη λειτουργία υπό ατμοσφαιρική πίεση. Ως συμπέρασμα, η λειτουργία του STR υπό κενό στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν θα είναι συμφέρουσα, αφού δεν εξοικονομείται ενέργεια και απαιτεί τη χρήση πρόσθετου εξοπλισμού, μιας αντλίας κενού.



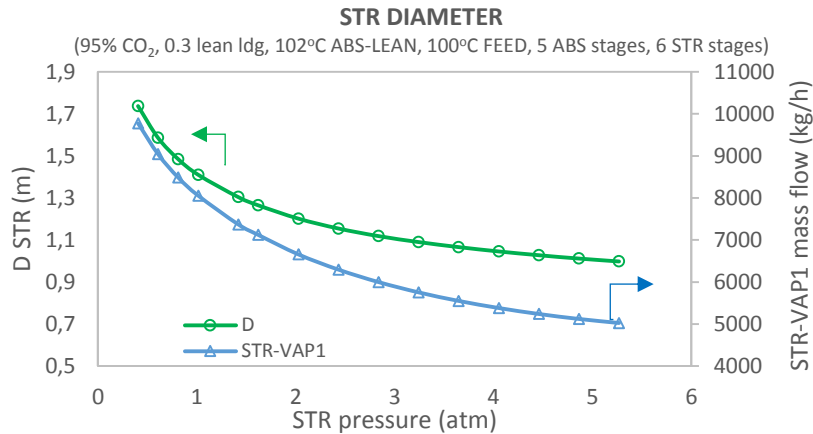
Διάγρ. 4.24: Ενεργειακή κατανάλωση αναβραστήρα και συμπυκνωτή συναρτήσει βαθμίδων STR για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃ με 0.3 lean loading.

Η πτώση κατανάλωσης του αναβραστήρα για χαμηλές πιέσεις λειτουργίας του STR, αποδίδεται αφ' ενός στην ενίσχυση της τάσης διαφυγής του CO₂ από τον διαλύτη και αφ' ετέρου στη μείωση της θερμοκρασίας βρασμού του διαλύματος. Στο Διάγρ. 4.25, απεικονίζεται η θερμοκρασία εξόδου του διαλύτη από τη στήλη STR, η οποία είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη θερμοκρασία βρασμού του διαλύματος. Είναι εμφανές ότι η ελάττωση της πίεσης λειτουργίας μειώνει τη θερμοκρασία βρασμού και κατ' επέκταση τη κατανάλωση του αναβραστήρα. Σε ατμοσφαιρική πίεση λειτουργίας του STR η θερμοκρασία βρασμού του διαλύτη είναι περίπου 102 °C, ενώ σε υπό κενό (0.4 atm) η θερμοκρασία βρασμού πέφτει κατά 25 °C φθάνοντας του 77 °C.



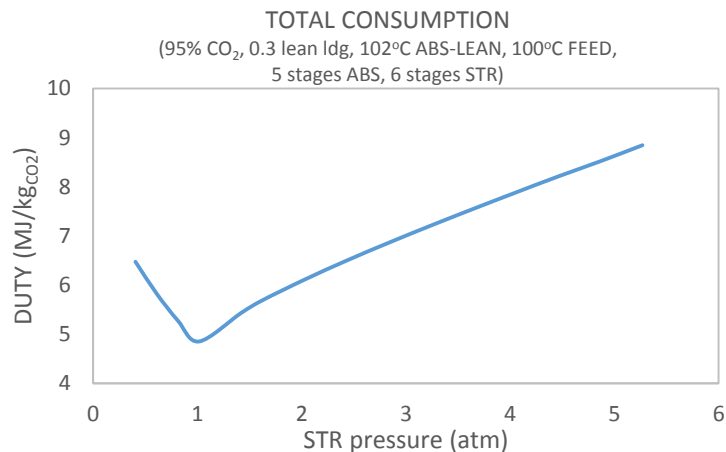
Διάγρ. 4.25: Θερμοκρασία του ρεύματος εξόδου (STR-LEAN) από την στήλη απογύμνωσης συναρτήσει πίεσης λειτουργίας STR για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃ με 0.3 lean loading.

Παρόλα αυτά, στο Διάγρ. 4.24 παρατηρήθηκε ότι ενώ η κατανάλωση του αναβραστήρα μεγαλώνει με την αύξηση της πίεσης λειτουργίας του STR, η ενεργειακή απαίτηση του συμπυκνωτή μειώνεται. Αυτό ερμηνεύεται από το γεγονός ότι κατά τις υψηλές πιέσεις περιορίζεται η ποσότητα της ατμώδους φάσης και άρα το ρεύμα προς συμπύκνωση. Το φαινόμενο αυτό επιβεβαιώνεται και στο Διάγρ. 4.26 όπου φαίνεται η μεταβολή της μαζικής παροχής του αερίου που απομακρύνεται από τον STR (STR-VAP-1) συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας. Παράλληλα παρατηρούμε ότι η μεταβολή της διαμέτρου της στήλης ταυτίζεται με τη παραγωγή του αερίου ρεύματος, δηλαδή οι υψηλές πιέσεις μειώνουν την ατμώδη φάση και κατ' επέκταση τη διάμετρο της στήλης. Συγκεκριμένα, η λειτουργία της στήλης υπό κενό (0.4 atm) απαιτεί διάμετρο 1.73 m που είναι μεγαλύτερη κατά 23% σε σχέση με τη λειτουργία σε ατμοσφαιρική πίεση όπου η διάμετρος είναι 1.41 m.



Διάγρ. 4.26: Μεταβολή διαμέτρου STR και παροχής του αερίου εξόδου από τον STR (STR-VAP1) συναρτήσει πίεσης λειτουργίας STR για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃ με 0.3 lean loading.

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι η λειτουργία του πύργου εκρόφησης υπό κενό δεν θα ήταν συμφέρουσα στη συγκεκριμένη περίπτωση αφού η εξοικονόμηση ενέργειας του αναβραστήρα αντισταθμίζεται από την αυξημένη ενεργειακή απαίτηση του συμπυκνωτή. Ακόμα, πρέπει να ληφθεί υπόψη η ανάγκη αντλίας κενού που είναι πρόσθετος εξοπλισμός αλλά και η απαίτηση μεγαλύτερης διαμέτρου της στήλης. Ενδιαφέρον είναι το Διάγρ. 5.23 που περιλαμβάνει το άθροισμα όλων των καταναλώσεων (αναβραστήρα, συμπυκνωτή, εναλλάκτη, αντλίας) συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας της στήλης εκρόφησης/συμπυκνωτή κατά το οποίο παρουσιάζεται ελάχιστο για ατμοσφαιρική πίεση.



Διάγρ. 4.27: Σύνολο καταναλώσεων (αναβραστήρα, συμπυκνωτή, εναλλάκτη, αντλίας) συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας της στήλης εκρόφησης για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃ με 0.3 lean loading.

Πίν. 4.23: Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας της πίεσης λειτουργίας του STR για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃ με 0.3 lean loading.

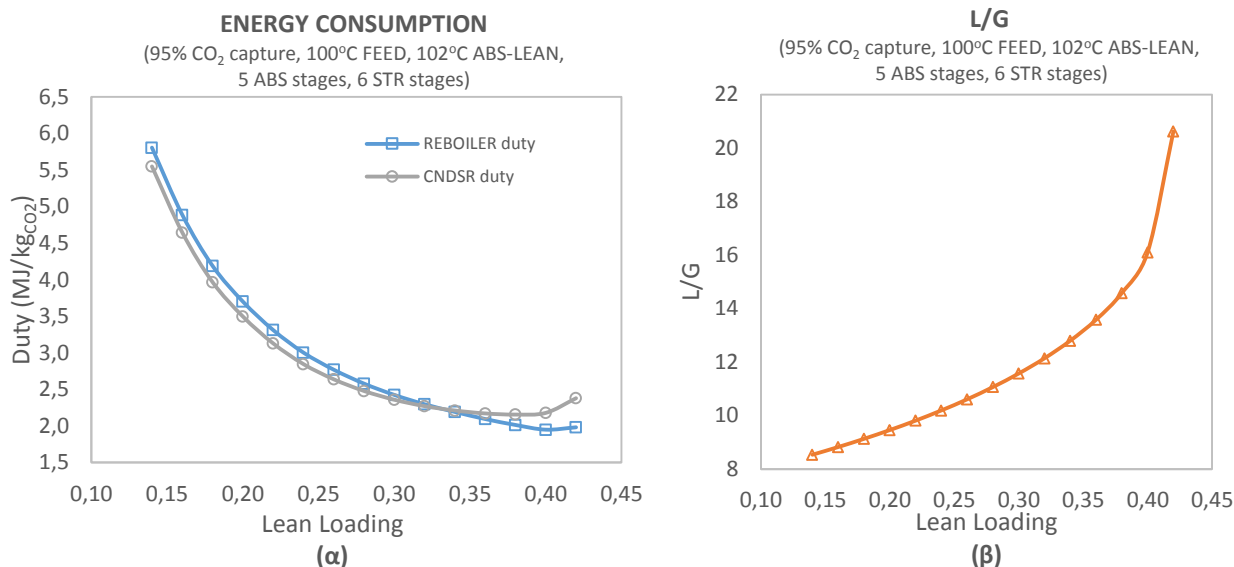
STR p (bar)	REBOILER MJ/kg _{CO2}	CNDSR MJ/kg _{CO2}	T-REGUL MJ/kg _{CO2}	PUMP MJ/kg _{CO2}	STR D (m)
0,4	1,79	-3,05	1,59	0,05	1,74
0,6	2,06	-2,81	0,91	0,05	1,59
0,8	2,26	-2,57	0,40	0,05	1,48
1,0	2,42	-2,36	-0,02	0,05	1,41
1,4	2,69	-2,00	-0,69	0,05	1,30
1,6	2,81	-1,86	-0,97	0,05	1,26
2,0	3,02	-1,60	-1,45	0,05	1,20
2,4	3,21	-1,39	-1,86	0,04	1,15
2,8	3,39	-1,21	-2,22	0,04	1,12
3,2	3,56	-1,07	-2,54	0,04	1,09
3,6	3,73	-0,95	-2,84	0,04	1,07
4,1	3,89	-0,84	-3,11	0,04	1,05
4,5	4,05	-0,76	-3,36	0,04	1,03
4,9	4,21	-0,69	-3,58	0,04	1,01
5,3	4,37	-0,63	-3,81	0,04	1,00

4.6.5 Λόγος ανθράκωσης διαλύτη εισόδου

Ο λόγος ανθράκωσης εισόδου (lean loading) μεταβλήθηκε με βήμα 0.02, στο εύρος 0.14 – 0.42. Μελετήθηκε λοιπόν η επίδραση του α) στην κατανάλωση ενέργειας, β) στον καθαρισμό H₂S, γ) στη διαστασιολόγηση και δ) στον λόγο H₂/CO του καθαρισμένου αερίου. Οι προδιαγραφές σχεδιασμού που εφαρμόστηκαν ήταν:

Spec	Vary
ABSORBER: 95% CO ₂ δέσμευση	Μαζική παροχή ABS-LEAN
STRIPPER: Αναγέννηση διαλύτη στο υπό μελέτη lean loading	Ενεργειακή κατανάλωση STR
T-BALANC: LEAN3 (T °C) = ABS-LEAN (T °C)	Ενεργειακή κατανάλωση T-REQUL
M-BALANC: LEAN2 (kg/h) = ABS-LEAN (kg/h)	Διαχωρισμός ρεύματος WATER

Όταν αυξάνεται το lean loading παρουσιάζεται αύξηση του λόγου L/G, αφού περισσότερη ποσότητα διαλύτη απαιτείται για την επίτευξη 95% CO₂ δέσμευσης. Η αύξηση αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική για lean loading 0.4 και άνω όπως παρατηρείται στο Διάγρ. 4.28 (β). Παρόλα αυτά η ενεργειακή απαίτηση του αναβραστήρα και συμπυκνωτή ελαττώνονται αισθητά, αφού η αναγέννηση του διαλύτη σε μεγαλύτερο λόγο ανθράκωσης απαιτεί μικρότερη ενέργεια. Αναλυτικότερα, η μερική πίεση CO₂ αυξάνεται όσο μεγαλώνει ο λόγος ανθράκωσης του διαλύματος, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται ευκολότερος διαχωρισμός του από το διάλυμα. Η επίτευξη αναγέννησης του διαλύτη σε 0.14 lean loading απαιτεί διπλάσια κατανάλωση ενέργειας από την αναγέννηση σε 0.26 και τριπλάσια από την αναγέννηση σε 0.4. Η επιλογή του λόγου ανθράκωσης εισόδου του διαλύτη φαίνεται να είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος καθώς επηρεάζει έντονα τις καταναλώσεις αλλά και την απόδοση καθαρισμού όπως θα δούμε στο Διάγρ. 4.29.

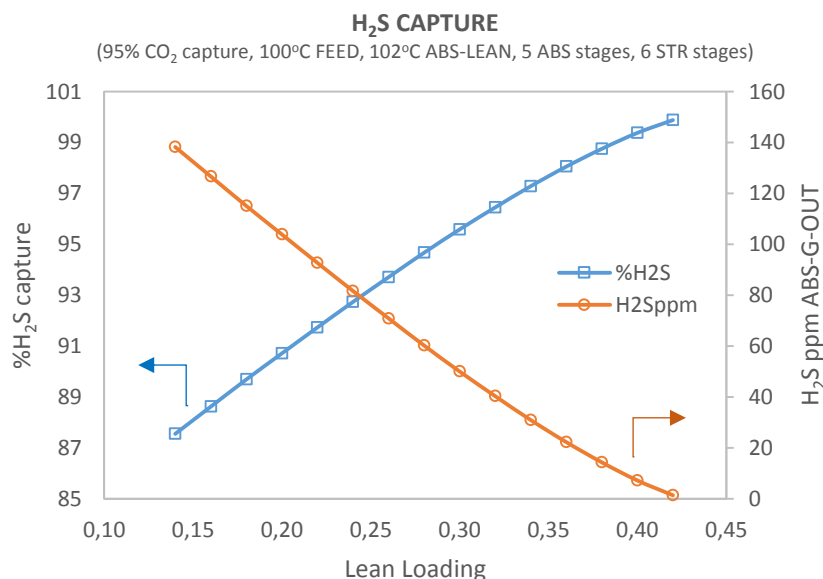


Διάγρ. 4.28: Μεταβολή (α) της κατανάλωσης ενέργειας αναθραστήρα και συμπυκνωτή και (β) του λόγου L/G συναρτήσει λόγου ανθράκωσης εισόδου (lean loading) για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃.

Καλύτερος καθαρισμός H₂S παρουσιάζεται για χρήση διαλύτη υψηλού lean loading αφού αντίστοιχα ο λόγος L/G είναι μεγαλύτερος, παρέχοντας περισσότερη ποσότητα νερού για να την απομάκρυνση του υδρόθειου. Ο καθαρισμός του H₂S ευνοείται όταν η παροχή του διαλύτη είναι μεγάλη γιατί η μεγαλύτερη ποσότητα νερού μετατοπίζει την ισορροπία των παρακάτω αντιδράσεων ισορροπίας έξ. 4.39 και έξ. 4.19 προς τη πλευρά των προϊόντων βελτιώνοντας τον καθαρισμό.



Η επιρροή του lean loading στην απόδοση καθαρισμού H₂S φαίνεται να είναι πολύ έντονη καθώς στο υπό μελέτη εύρος, για lean loading 0.14 επιτυγχάνεται μόλις 87.5 % καθαρισμός (138 ppm ABS-G-OUT) ενώ για lean loading η απόδοση φθάνει 99.9 % (1.3 ppm ABS-G-OUT).

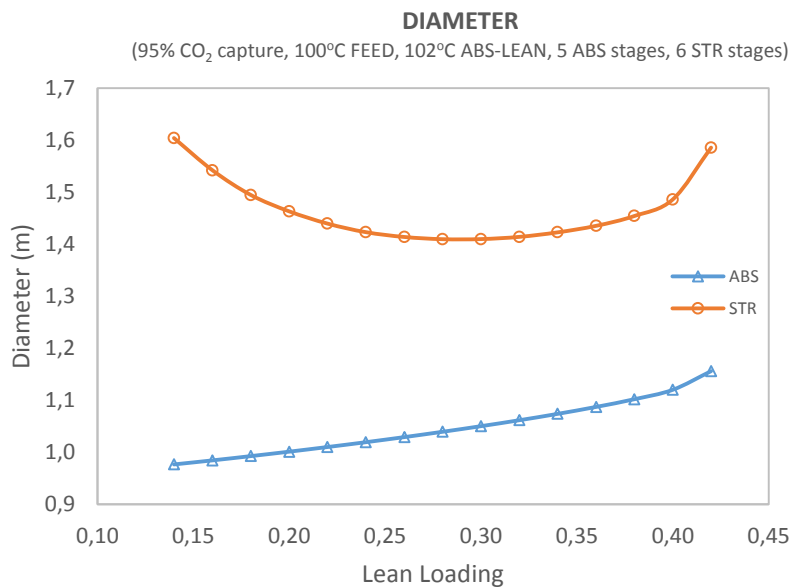


Διάγρ. 4.29: Καθαρισμός H₂S συναρτήσει λόγου ανθράκωσης εισόδου (lean loading) για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃.

Η αύξηση της διαμέτρου του ABS συναρτήσει του lean loading είναι αναμενόμενη και εξηγείται από την αύξηση του λόγου L/G. Η διάμετρος του STR όμως δεν παρουσιάζει σταθερή συμπεριφορά, καθώς η αντίστοιχη καμπύλη είναι κυρτή. Το συγκεκριμένο φαινόμενο ερμηνεύεται από το γεγονός lean loadings η ενεργειακή κατανάλωση είναι πολύ υψηλή έχοντας παράλληλα αυξημένη παραγωγή ατμώδους φάσης,

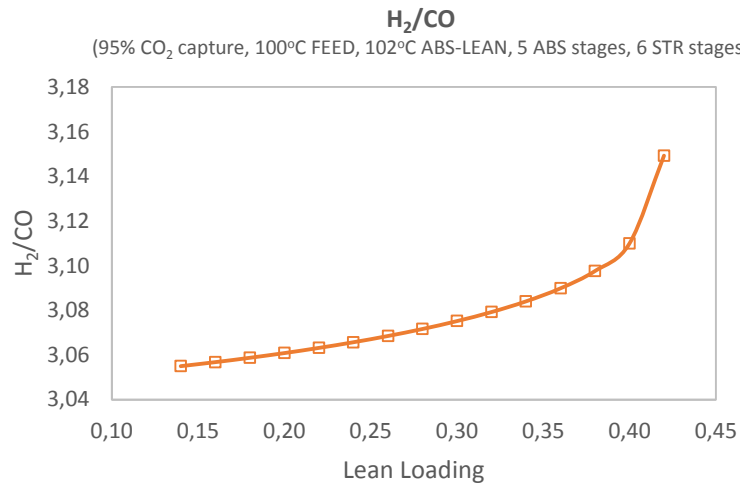
μεγάλη ανακυκλοφορία και άρα μεγαλύτερη απαίτηση όγκου της στήλης. Καθώς η τιμή του lean loading μειώνεται, μικραίνει η ενεργειακή απαίτηση του αναβραστήρα, η ποσότητα της ατμώδους φάσης και κατά συνέπεια η διάμετρος της στήλης. Παρόλα αυτά, όπως φαίνεται στο Διάγρ. 4.30, η διάμετρος του STR αυξάνεται για loading 0.4 και άνω καθώς όπως προαναφέρθηκε παρουσιάζεται απότομη αύξηση του λόγου L/G, η οποία φαίνεται να αντισταθμίζει τη επίδραση στη διάμετρο που επιφέρει η μείωση της κατανάλωσης του αναβραστήρα.

Συμπερασματικά, η διάμετρος της στήλης του ABS εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από την απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη (L/G) για τη επίτευξη του καθαρισμού. Δεν ισχύει όμως το ίδιο στη στήλη εκρόφησης όπου η διάμετρος διαμορφώνεται τόσο από τον λόγο L/G, όσο και από την κατανάλωση του αναβραστήρα η οποία συνδέεται άμεσα με τη ποσότητα παραγόμενου ατμού.



Διάγρ. 4.30: Μεταβολή διαμέτρου ABS και STR συναρτήσει λόγου ανθράκωσης εισόδου (lean loading) για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃.

Ο λόγος H₂/CO βελτιώνεται με την αύξηση του lean loading, καθώς για μεγάλα lean loadings αυξάνεται ο λόγος L/G και ως συνέπεια, διαλυτοποιείται περισσότερη ποσότητα CO. Γενικά το μονοξείδιο του άνθρακα είναι πολύ περισσότερο διαλυτό στο H₂O από το υδρογόνο. Έτσι με την αύξηση της ποσότητας του διαλύτη, η διαλυτοποίηση του CO μεγαλώνει ενώ το H₂ παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστο. Στον πίνακα, φαίνεται η μαζική παροχή του υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα στο αέριο εισόδου και τα αποτελέσματα των παροχών τους στο αέριο εξόδου συναρτήσει του lean loading.



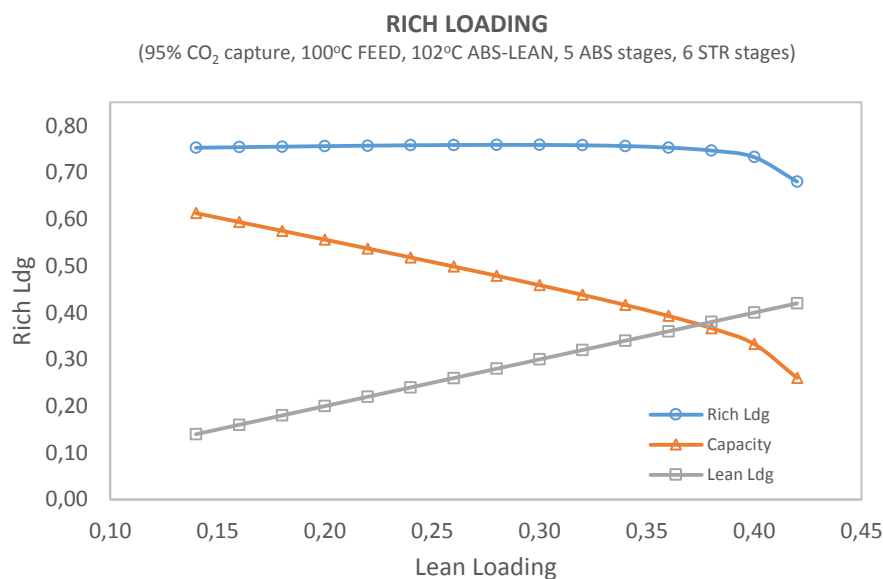
Διάγρ. 4.31: Μεταβολή λόγου H₂/CO συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης (lean loading) για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃.

Παρατηρείται στο Διάγρ. 4.32 ότι ο λόγος ανθράκωσης του πλούσιου διαλύτη (rich loading) διατηρείται περίπου σταθερός συναρτήσει του lean loading και ίσος με **0.75**. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά υποδηλώνει τη μείωση του λόγου ανθράκωσης απορρόφησης, γεγονός που γίνεται καλύτερα αντιληπτό αν ληφθεί υπόψη ο ορισμός του rich loading, βλ. έξ. 1.4, το οποίο είναι το άθροισμα του lean loading και του capture loading. Ο λόγος ανθράκωσης από τη δεσμευόμενη ποσότητα CO₂ υπολογίζεται ως CO₂absorbed/moles K₂CO₃ όπου αριθμητής είναι ίδιος αφού το ποσοστό CO₂ δέσμευσης είναι σταθερό (95%). Ο παρονομαστής όμως μεταβάλλεται γιατί τα moles K₂CO₃ εξαρτώνται από τη ποσότητα του διαλύτη που καταναλώθηκε (M_{ABSLEAN}). Η εξάρτηση του λόγου ανθράκωσης απορρόφησης από τη μάζα του διαλύτη φαίνεται στην έξ. 4.43, που βλέπουμε ότι είναι αντίστροφος ανάλογη από τη M_{ABSLEAN}. Για να διατηρείται λοιπόν σταθερό το rich loading ενώ το lean loading αυξάνεται, θα πρέπει η ποσότητα του διαλύτη να αυξάνεται, πράγμα το επιβεβαιώνεται στο Διάγρ. 4.29 (β) όπου μεγαλώνει ο λόγος L/G.

$$Rich\ Ldg = Lean\ Ldg + Capture\ Ldg \quad \text{έξ. 4.41}$$

$$Capture\ Ldg = \frac{CO_2\ absorbed}{moles\ K_2CO_3} \quad \text{έξ. 4.42}$$

$$Capture\ Ldg = \frac{Mr_{K_2CO_3} \cdot CO_2\ absorbed}{30\ wt.\% \cdot M_{ABSLEAN}} \quad \text{έξ. 4.43}$$



Διάγρ. 4.32: Μεταβολή του rich loading συναρτήσει lean loading για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃.

Κύριο κριτήριο για την επιλογή του βέλτιστου lean loading ήταν η ελάττωση του αθροίσματος των δύο βασικών καταναλώσεων της διεργασίας. Παράλληλα λήφθηκε υπόψη η απόδοση καθαρισμού H₂S και η διαστασιολόγηση των πύργων. Από τα διαγράμματα της συγκεκριμένης ανάλυσης γίνεται κατανοητό ότι για υψηλά loadings η ενεργειακή απόδοση και η απόδοση καθαρισμού της διεργασίας βελτιστοποιούνται. Έτσι, στον Πίν. 4.24 παρουσιάζονται τα βασικά αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας για lean loading 0.36 -0.42. Η τελευταία στήλη του Πίν. 4.24 αποτελεί το απόλυτο άθροισμα των δύο βασικών καταναλώσεων της διεργασίας, του αναβραστήρα και του συμπυκνωτή. Ως βέλτιστο **lean loading** επιλέχθηκε το **0.4** καθώς παρουσιάζει το μικρότερο άθροισμα των βασικών καταναλώσεων και πραγματοποιεί αρκετά ικανοποιητικό καθαρισμό H₂S αφού το εξευγενισμένο αέριο περιέχει μόλις **7.2 ppm H₂S**. Αναλυτικότερα, ο **αναβραστήρας** έχει **1.95 MJ/kg_{CO2}** κατανάλωση και ο **συμπυκνωτής -2.18 MJ/kg_{CO2}**. Ακόμα σε σχέση με το lean loading 0.38 που χρειάζεται μικρότερη διαστασιολόγηση, η διάμετρος του ABS είναι μεγαλύτερη μόλις κατά +0.02 m και του STR κατά +0.04 m.

Πίν. 4.24: Σύγκριση βασικών καταναλώσεων, απόδοσης καθαρισμού H₂S και διαστασιολόγησης πύργων για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃ με lean loading 0.36 – 0.42.

Lean Loading	REBOILER MJ/kg _{CO2}	CNDSR MJ/kg _{CO2}	% H ₂ S capture	H ₂ S ppm ABS-G-OUT	ABS D (m)	STR D (m)	Sum of Major Consumptions MJ/kg _{CO2}
0,36	2,09	-2,17	98,1	22,2	1,09	1,44	4,26
0,38	2,01	-2,16	98,8	14,3	1,10	1,45	4,17
0,40	1,95	-2,18	99,4	7,2	1,12	1,49	4,13
0,42	1,98	-2,38	99,9	1,4	1,16	1,59	4,36

Πίν. 4.25: Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας του λόγου ανθράκωσης εισόδου (lean loading) για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K_2CO_3 .

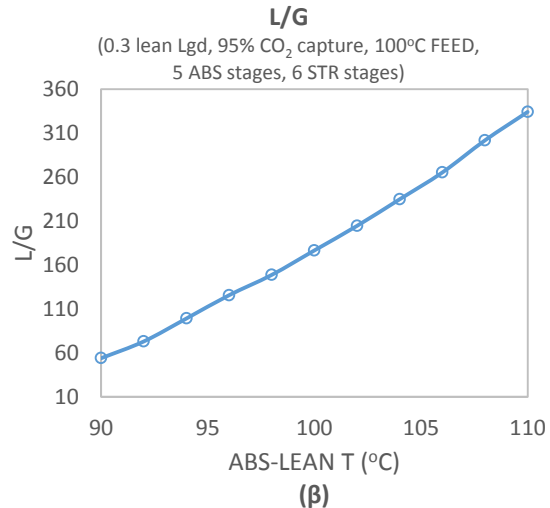
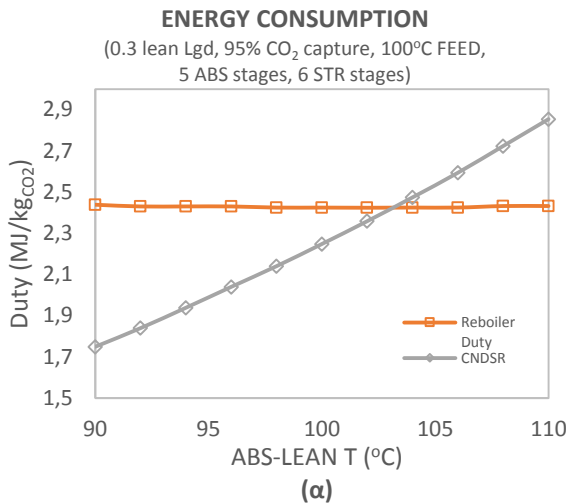
Lean Loading	REBOILER MJ/kg _{CO2}	% H ₂ S capture	H ₂ S ppm ABS-G-OUT	L/G	CNDSR MJ/kg _{CO2}	Rich Loading	H ₂ /CO
0,14	5,81	87,5	138,24	8,5	-5,55	0,753	3,06
0,16	4,88	88,6	126,62	8,8	-4,64	0,754	3,06
0,18	4,19	89,7	115,04	9,1	-3,97	0,755	3,06
0,20	3,70	90,7	103,86	9,5	-3,50	0,756	3,06
0,22	3,31	91,7	92,69	9,8	-3,13	0,757	3,06
0,24	3,00	92,7	81,67	10,2	-2,85	0,758	3,07
0,26	2,77	93,7	70,86	10,6	-2,64	0,759	3,07
0,28	2,58	94,7	60,19	11,1	-2,48	0,759	3,07
0,30	2,42	95,6	49,99	11,6	-2,36	0,759	3,08
0,32	2,30	96,4	40,31	12,1	-2,27	0,758	3,08
0,34	2,19	97,3	30,94	12,8	-2,21	0,756	3,08
0,36	2,09	98,1	22,21	13,6	-2,17	0,753	3,09
0,38	2,01	98,8	14,28	14,6	-2,16	0,747	3,10
0,40	1,95	99,4	7,15	16,1	-2,18	0,733	3,11
0,42	1,98	99,9	1,36	20,6	-2,38	0,680	3,15

4.6.6 Θερμοκρασία διαλύτη εισόδου

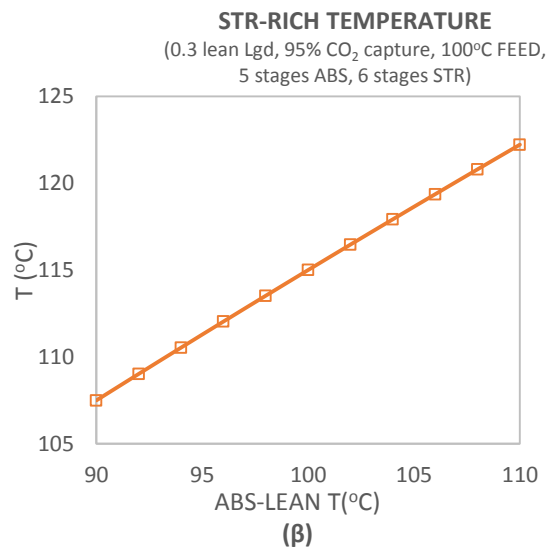
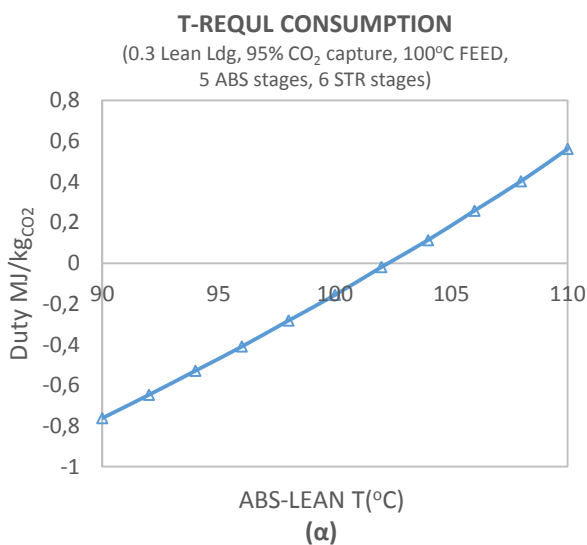
Η θερμοκρασία του ρεύματος διαλύτη εισόδου, μεταβλήθηκε με βήμα 2 °C στο εύρος 90-110 °C και μελετήθηκε η επίδραση της α) στη κατανάλωση ενέργειας και β) στο καθαρισμό H₂S. Οι προδιαγραφές σχεδιασμού που εφαρμόστηκαν ήταν:

Spec	Vary
ABSORBER: 95% CO ₂ δέσμευση	Μαζική παροχή ABS-LEAN
STRIPPER: Αναγέννηση διαλύτη σε 0.3 lean loading	Ενεργειακή κατανάλωση STR
T-BALANC: LEAN3 (T °C) = ABS-LEAN (T °C)	Ενεργειακή κατανάλωση T-REQUL
M-BALANC: LEAN2 (kg/h) = ABS-LEAN (kg/h)	Διαχωρισμός ρεύματος WATER

Αρχικά παρατηρείται στο Διάγρ. 4.33 (β) ότι όταν ο διαλύτης εισόδου (ABS-LEAN) ψύχεται, μειώνεται ο λόγος L/G αφού οι χαμηλές θερμοκρασίες διαλύτη ενισχύουν την τάση απορρόφησης και έτσι λιγότερη ποσότητα διαλύτη χρειάζεται για την επίτευξη του 95% ποσοστού δέσμευσης CO₂. Μάλιστα, για ψύξη από τους 110 στους 90°C, παρουσιάζεται μία πτώση του -14% στον λόγο L/G. Παρόλα αυτά, στο Διάγρ. 4.33 (α) η κατανάλωση του αναβραστήρα παραμένει περίπου σταθερή, αφού η πτώση της θερμοκρασίας του διαλύτη εισόδου όπως φαίνεται στο Διάγρ. 4.34 (β) οδηγεί σε σημαντική μείωση της θερμοκρασίας του πλούσιου διαλύτη που απομακρύνεται από τον ABS (STR-RICH). Ως αποτέλεσμα αυξάνεται η ενεργειακή απαίτηση του αναβραστήρα για να παράξει την ίδια ποσότητα ατμού. Δεν συμβαίνει το ίδιο όμως με την ενεργειακή απαίτηση του συμπυκνωτή στο Διάγρ. 4.33 (α), η οποία μειώνεται με τη ψύξη του διαλύτη εισόδου ABS-LEAN αφού ο λόγος L/G ελαττώνεται και κατ' επέκταση η ανακυκλοφορία του διαλύτη.



Διάγρ. 4.33: Μεταβολή (α) της ενεργειακής κατανάλωσης αναβραστήρα και συμπυκνωτή και (β) του λόγου L/G συναρτήσει της θερμοκρασίας του διαλύτη εισόδου (ABS-LEAN) για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃ με 0.3 lean loading.



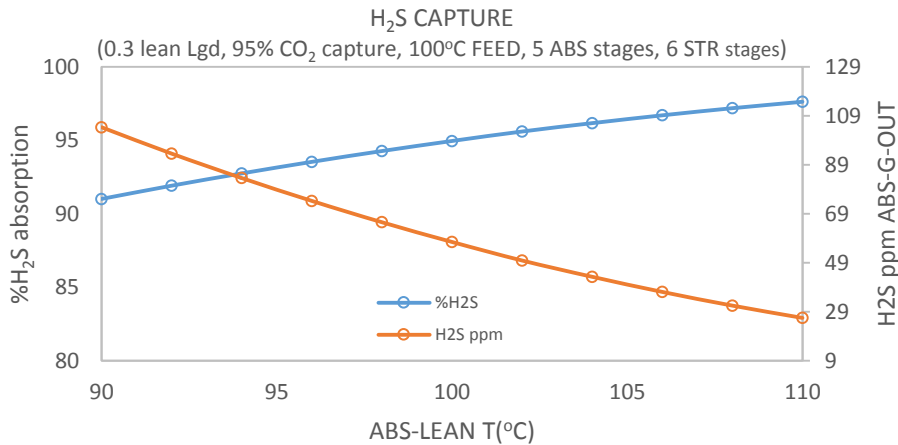
Διάγρ. 4.34: Μεταβολή (α) της ενεργειακής κατανάλωσης εναλλάκτη ρύθμισης θερμότητας T-REQUL του διαλύτη εισόδου και (β) της θερμοκρασίας του πλούσιου διαλύτη από τη στήλη απορρόφησης (STR-RICH) συναρτήσει της θερμοκρασίας του διαλύτη εισόδου (ABS-LEAN) για υδατικό διάλυμα 30 wt. % K₂CO₃ με 0.3 lean loading.

Το Διάγρ. 4.34 (β) απεικονίζει τη δαπάνη ενέργειας στην εναλλάκτη ρύθμισης της θερμοκρασίας του διαλύτη εισόδου T-REQUL για την ψύξη ή θέρμανση του στην επιθυμητή θερμοκρασία. Το αρνητικό πρόσημο δείχνει την ανάγκη ψύξης και το θετικό την ανάγκη θέρμανσης. Φυσικά η ανάγκη θέρμανσης του διαλύτη είναι ασύμφορη τόσο επειδή απαιτεί πρόσθετη ενέργεια αλλά και επειδή υποβαθμίζει την απορροφητική του ικανότητα. Η θερμοκρασία του ανακτημένου διαλύτη STR-LEAN που απομακρύνεται από τον STR σε όλες τις περιπτώσεις είναι 101.8 °C ίση με τη θερμοκρασία βρασμού του υδατικού διαλύματος 30 wt. % K₂CO₃ με loading 0.3. Μετά την έξοδό του από τη στήλη STR ακολουθεί αύξηση της πίεσής του μέσω της αντλίας PUMP για να εισαχθεί στον ABS προκαλώντας μία μικρή αύξηση της θερμοκρασίας της τάξεως του 0.5 °C. Για να αποφανθεί αν η ψύξη του διαλύτη πριν την εισαγωγή του στον ABS είναι συμφέρουσα γίνεται αναφορά στον Πίν. 4.26 όπου φαίνεται το σύνολο των βασικών καταναλώσεων (αναβραστήρα, συμπυκνωτής και εναλλάκτης T-REGUL). Η τελευταία στήλη αποτελεί το άθροισμα των απόλυτων τιμών των υπό μελέτη καταναλώσεων όπου παρατηρείται μικρότερη κατανάλωση για θερμοκρασία εισόδου του διαλύτη στους 102°C, η οποία είναι πολύ κοντά στη θερμοκρασία εξόδου του από τη στήλη STR (101.8°C). Το γεγονός αυτό δείχνει με τη ψύξη του διαλύτη

δεν επιτυγχάνεται εξοικονόμηση ενέργειας. Ακόμα, ο καθαρισμός του H₂S βελτιώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύτη εισόδου εξαιτίας του υψηλότερου λόγου L/G όπως φαίνεται στο Διάγρ. 4.35.

Πίν. 4.26: Σύγκριση των βασικών καταναλώσεων και της απόδοσης καθαρισμού H₂S για ψύξη του διαλύτη εισόδου (ABS-LEAN) 30 wt. % K₂CO₃ με 0.3 lean loading στους 90 – 102 °C.

T (°C) ABS-LEAN	REBOILER MJ/kgCO ₂	CNDSR MJ/kgCO ₂	T-REGUL MJ/kgCO ₂	%H ₂ S capture	H ₂ S ppm ABS-G-OUT	Sum of Major Consumptions MJ/kgCO ₂
90	2,44	-1,75	-0,76	91,0	104,3	4,95
92	2,43	-1,84	-0,65	91,9	93,5	4,92
94	2,43	-1,94	-0,53	92,7	83,6	4,90
96	2,43	-2,04	-0,41	93,5	74,2	4,88
98	2,42	-2,14	-0,28	94,3	65,5	4,85
100	2,42	-2,25	-0,16	94,9	57,5	4,83
102	2,42	-2,36	-0,02	95,6	49,9	4,80



Διάγρ. 4.35: Καθαρισμός H₂S συναρτήσει θερμοκρασίας διαλύτη εισόδου (ABS-LEAN).

Πίν. 4.27: Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας θερμοκρασίας διαλύτη εισόδου (ABS-LEAN).

T (°C) ABS-LEAN	L/G	REBOILER MJ/kgCO ₂	CNDSR MJ/kgCO ₂	H ₂ /CO	%H ₂ S	H ₂ S ppm ABS-G-OUT
90	11,245	2,439	-1,749	3,08	91,0	104,3
92	11,387	2,430	-1,839	3,08	91,9	93,5
94	11,536	2,430	-1,938	3,08	92,7	83,6
96	11,694	2,430	-2,040	3,08	93,5	74,2
98	11,862	2,425	-2,140	3,08	94,3	65,5
100	12,042	2,425	-2,248	3,08	94,9	57,5
102	12,235	2,424	-2,359	3,08	95,6	49,9
104	12,438	2,425	-2,474	3,07	96,2	43,2
106	12,659	2,425	-2,594	3,07	96,7	37,1
108	12,897	2,432	-2,724	3,07	97,2	31,5
110	13,155	2,432	-2,854	3,07	97,6	26,5

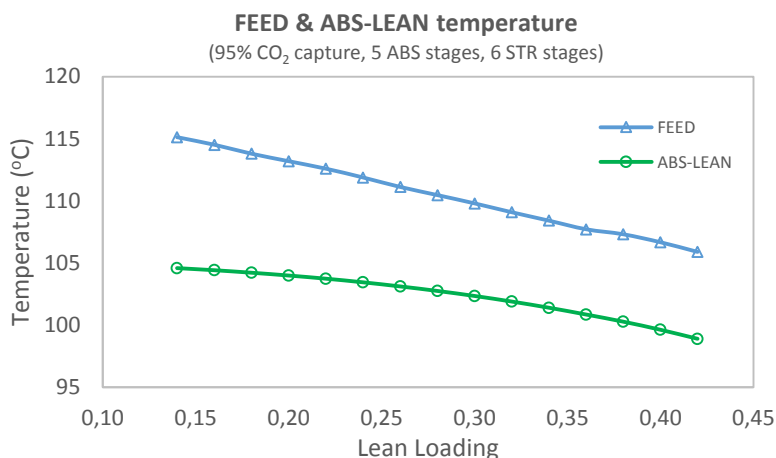
4.6.7 Υπολογισμός ρευμάτων εισόδου έτσι ώστε η διεργασία να αντιπροσωπεύει κλειστού βρόγχου χωρίς τη βοήθεια πρόσθετου εξοπλισμού (T-REGUL και SPLIT)

Σκοπός της συγκεκριμένης ανάλυσης ευαισθησίας ήταν η εύρεση των χαρακτηριστικών των ρευμάτων εισόδου (FEED, ABS-LEAN) κατά τα οποία δεν θα υπάρχει ανάγκη θερμοκρασιακής ρύθμισης του

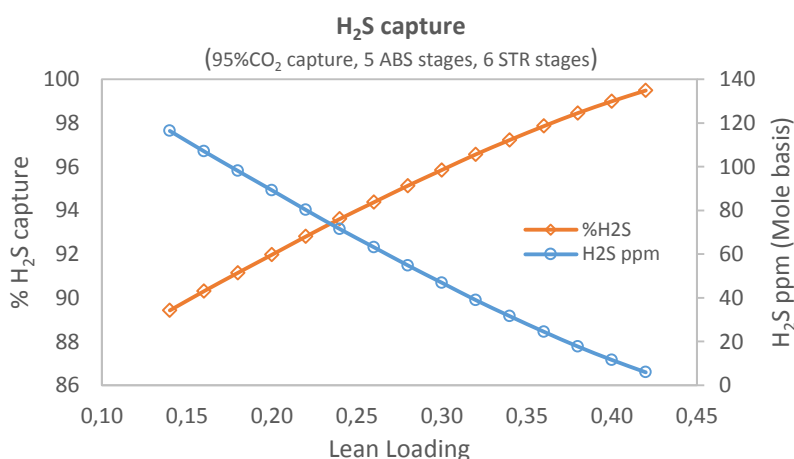
ρεύματος εξόδου από τον STR για εισαγωγή του στον ABS μέσω του εναλλάκτη **T-REGUL** αλλά ούτε και η κάλυψη της απώλειας μάζας διαλύτη μέσω του μπλοκ **SPLIT**. Δηλαδή θα τηρείται το θερμοκρασιακό ισοζύγιο και το ισοζύγιο μάζας της διεργασίας χωρίς τη παρουσία βοηθητικού εξοπλισμού. Πραγματοποιήθηκε λοιπόν μεταβολή της σύστασης εισόδου του lean loading στο εύρος 0.14 – 0.42 με βήμα 0.2. Σε αντίθεση με τις προηγούμενες αναλύσεις ευαισθησίας, οι προδιαγραφές σχεδιασμού που εφαρμόστηκαν ήταν:

Spec	Vary
ABSORBER: 95% CO ₂ δέσμευση	Μαζική παροχή ABS-LEAN
STRIPPER: Αναγέννηση διαλύτη σε επιθυμητό lean loading	Ενεργειακή κατανάλωση STR
T-FEED: STR-LEAN (kg/h)= ABS-LEAN (kg/h)	Θερμοκρασία FEED

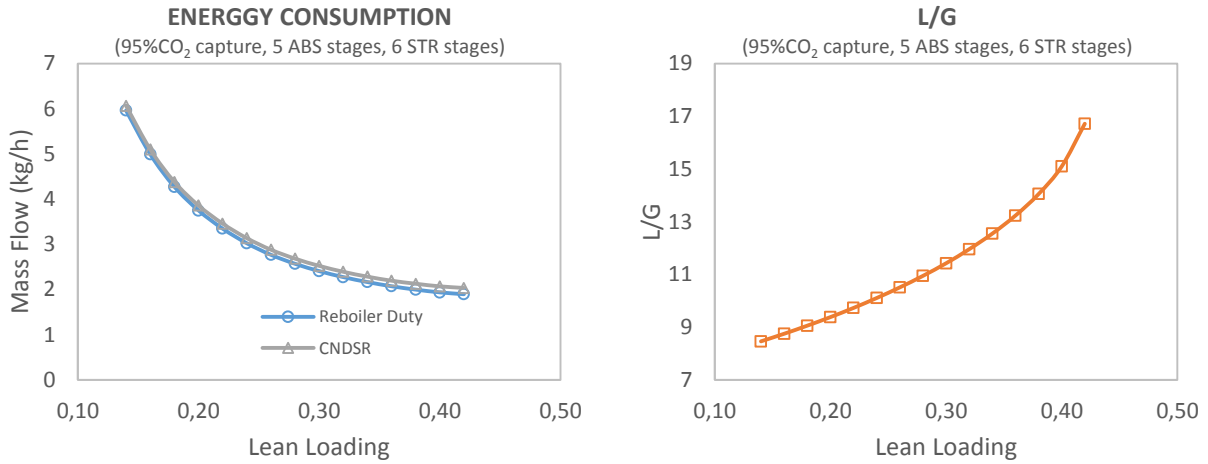
Μέσω του design spec T-FEED καταρρίπτεται η ανάγκη ύπαρξης του block SPLIT αφού η μαζική παροχή του STR-LEAN ορίζεται να είναι ίση με τη παροχή του ABS-LEAN, μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία του ρεύματος FEED. Ομοίως, η ανάγκη ύπαρξης του block T-REGUL καταρρίπτεται μέσω της ιδιότητας **Transfer** του **Flowsheeting Options** όπου δηλώνεται η θερμοκρασία του ABS-LEAN να είναι ίδια με τη προκύπτουσα θερμοκρασία του STR-LEAN. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης είναι:



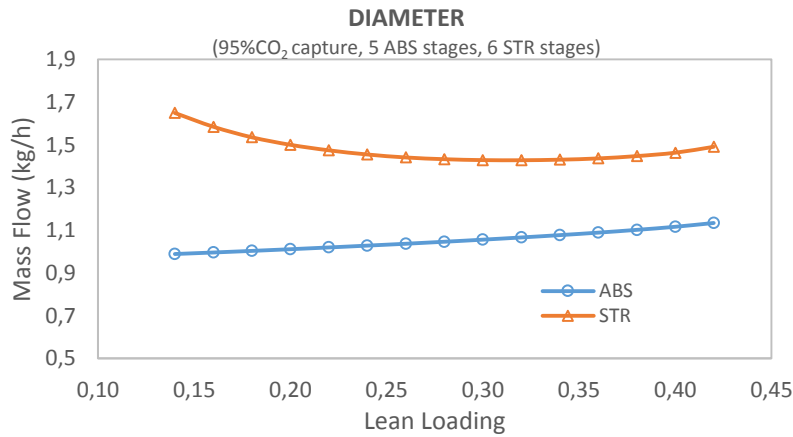
Διάγρ. 4.36: Υπολογισμός θερμοκρασιών διαλύτη εισόδου (ABS-LEAN) και αερίου εισόδου (FEED) για τις οποίες τηρούνται τα ισοζύγια μάζας και θερμότητας χωρίς τη προσθήκη του ρεύματος W1 και τη παρουσία του εναλλάκτη (T-REQUL) συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης εισόδου (lean loading).



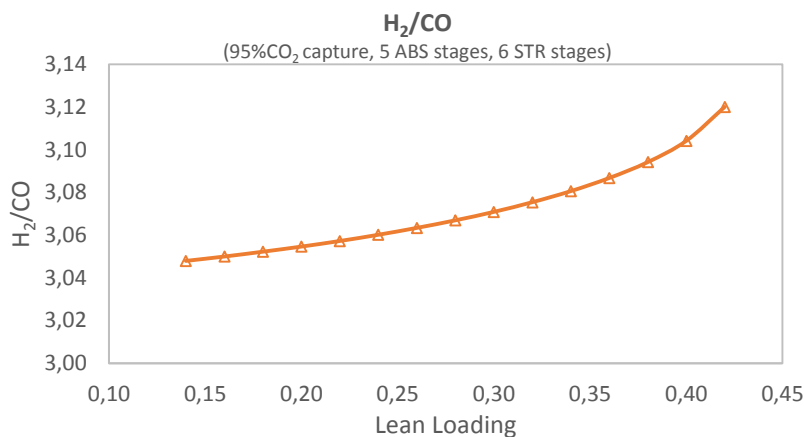
Διάγρ. 4.37: Καθαρισμός H₂S για τις θερμοκρασίες του διαλύτη εισόδου (ABS-LEAN) και αερίου εισόδου (FEED) κατά τις οποίες τηρούνται τα ισοζύγια μάζας και θερμότητας χωρίς τη προσθήκη του ρεύματος W1 και τη παρουσία του εναλλάκτη (T-REQUL) συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης εισόδου (lean loading).



Διάγρ. 4.38: Ενεργειακή κατανάλωση αναθραστήρα και συμπυκνωτή και L/G για τις θερμοκρασίες του διαλύτη εισόδου (ABS-LEAN) και αερίου εισόδου (FEED) κατά τις οποίες τηρούνται τα ισοζύγια μάζας και θερμότητας χωρίς τη προσθήκη του ρεύματος W1 και τη παρουσία του εναλλάκτη (T-REQUL) συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης εισόδου (lean loading).



Διάγρ. 4.39: Μεταβολή διαμέτρου ABS και STR για τις θερμοκρασίες του διαλύτη εισόδου (ABS-LEAN) και αερίου εισόδου (FEED) κατά τις οποίες τηρούνται τα ισοζύγια μάζας και θερμότητας χωρίς τη προσθήκη του ρεύματος W1 και τη παρουσία του εναλλάκτη (T-REQUL) συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης εισόδου (lean loading).



Διάγρ.4. 1: Λόγος H₂/CO για τις θερμοκρασίες του διαλύτη εισόδου (ABS-LEAN) και αερίου εισόδου (FEED) κατά τις οποίες τηρούνται τα ισοζύγια μάζας και θερμότητας χωρίς τη προσθήκη του ρεύματος W1 και τη παρουσία του εναλλάκτη (T-REQUL) συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης εισόδου (lean loading).

Πίν. 4.28: Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας μεταβολής θερμοκρασίας διαλύτη εισόδου (ABS-LEAN) και αερίου εισόδου (FEED) έτσι ώστε να τηρούνται τα ισοζύγια μάζας και θερμότητας χωρίς τη προσθήκη του ρεύματος W1 και τη παρουσία του εναλλάκτη (T-REQU), για διάφορες τιμές του λόγου ανθράκωσης εισόδου (lean loading).

Lean Loading	Reboiler MJ/kg _{CO2}	CNDSR MJ/kg _{CO2}	L/G	%H ₂ S	H ₂ S ppm ABS-G-OUT	H ₂ /CO
0,14	5,96	-6,06	8,46	89,4	116,4	3,05
0,16	4,99	-5,10	8,75	90,3	107,1	3,05
0,18	4,27	-4,38	9,06	91,1	98,1	3,05
0,20	3,75	-3,86	9,38	92,0	89,3	3,05
0,22	3,35	-3,46	9,73	92,8	80,3	3,06
0,24	3,03	-3,14	10,11	93,6	71,5	3,06
0,26	2,77	-2,88	10,51	94,4	63,2	3,06
0,28	2,57	-2,68	10,95	95,1	54,9	3,07
0,30	2,41	-2,52	11,42	95,9	46,9	3,07
0,32	2,28	-2,39	11,96	96,6	39,0	3,08
0,34	2,17	-2,29	12,55	97,2	31,6	3,08
0,36	2,07	-2,20	13,24	97,9	24,5	3,09
0,38	2,00	-2,13	14,05	98,5	17,7	3,09
0,40	1,94	-2,07	15,10	99,0	11,6	3,10
0,42	1,90	-2,04	16,72	99,5	5,9	3,12

5 ΚΕΦΑΛΑΙΟ : ΣΥΣΤΗΜΑ $K_2CO_3-H_2O-PZ-CO_2-H_2S$

Το ανθρακικό κάλιο χρησιμοποιείται για τη δέσμευση CO_2 σε εφαρμογές υψηλής πίεσης όπως είναι η γλύκανση φυσικού αερίου (natural gas sweetening) ή η παραγωγή υδρογόνου για τη σύνθεση αμμωνίας. Οι εμπορικές διεργασίες Benfield και Catacarb που χρησιμοποιούν διάλυμα 20 – 30 wt. % K_2CO_3 περιορίζονται από τη μικρή επιλεκτικότητα και τους αργούς ρυθμούς απορρόφησης. Ακόμα, το διάλυμα ανθρακικού καλίου είναι αποτελεσματικό για το καθαρισμό syngas υψηλών θερμοκρασιών [48]. Παρόλα αυτά, από προηγούμενες μελέτες [8, 9] έχει φανεί ότι η προσθήκη αμίνης στο υδατικό διάλυμα K_2CO_3 ενισχύει το ρυθμό απορρόφησης CO_2 και επεκτείνει το εύρος εφαρμογής του σε περισσότερες διεργασίες όπως για τη δέσμευση CO_2 από φυσικό αέριο και απαέρια. Στην συγκεκριμένη εργασία ως ενισχυτής χρησιμοποιήθηκε η πιπεραζίνη και μελετήθηκε η επίδραση της στην απόδοση της διεργασίας. Η πιπεραζίνη (PZ) είναι μία διαμίνη και θεωρητικά ένα mol της μπορεί να αντιδράσει με δύο mol CO_2 , σε αντίθεση με τη MEA που η αντίστοιχη αναλογία είναι ένα προς ένα.

Για τη μοντελοποίηση της διεργασίας χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο ELECNRTL το οποίο προτείνεται για διεργασίες ηλεκτρολυτικών συστημάτων. Όπως έχει αναφερθεί, το ELECNRTL χρησιμοποιεί για τον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του διαλύματος, συντελεστές ενεργότητας της υγρής φάσης ως άθροισμα αλληλεπιδράσεων τοπικής και ευρύτερης περιοχής (local and long-range interactions). Οι ευρύτερης περιοχής αλληλεπιδράσεις απαρτίζονται από δύο μέρη: την εξίσωση ιόντων Pitzer-Debye-Huckel και το συντελεστή διόρθωσης του Born για τη μετατροπή της κατάστασης αναφοράς στη συνθήκη άπειρης υδατικής αραιώσης. Οι αλληλεπιδράσεις τοπικής περιοχής των μορίων υπολογίζονται από το μοντέλο NRTL που προτάθηκε από τους Remon and Prausnitz [49]. Οι Chen and Evans [43] επέκτειναν την ιδέα των δυαδικών αλληλεπιδράσεων σε ομάδες ιόντων και μορίων. Η τάση διαφυγής (fugacity), υπολογίστηκε βάσει της καταστατικής εξίσωσης Redlich-Kwong-Soave.

Θεμελιώδης έρευνα αναφορικά με τη θερμοδυναμική του συστήματος $H_2O-CO_2-K_2CO_3-PZ$ έχει πραγματοποιηθεί από την ομάδα του καθηγητή Gary Rochelle του Πανεπιστημίου του Τέξας [35, 37-39, 50]. Η παρούσα εργασία βασίζεται στο μοντέλο ELECNRTL του Hilliard [35], ο οποίος δημιούργησε μία βιβλιοθήκη δεδομένων Aspen σχετικά με τα ιόντα πιπεραζίνης, καθώς το λογισμικό δεν διέθετε θερμοδυναμικά και φυσικοχημικά τους δεδομένα. Ακόμα, χρησιμοποιήθηκαν οι τροποποιημένες παράμετροι ζεύγους μορίου-ηλεκτρολύτη για το σύστημα $H_2O-CO_2-K_2CO_3$ όπως προέκυψαν από την ανάλυση παλινδρόμησης του Hilliard. Τέλος, αναφορικά με την απορρόφηση υδροθείου, χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι ζεύγους του H_2S όπως προέκυψαν από την ανάλυση παλινδρόμησης που εκτελέστηκε.

Η διεργασία μοντελοποιήθηκε ως ανοικτού βρόγχου (**open loop**) γιατί βασικός στόχος ήταν η εκτέλεση πλήθος παραμετρικών αναλύσεων ευαισθησίας. Η διεργασία ανοικτού βρόγχου κατά την εκτέλεση των αναλύσεων ευαισθησίας προσφέρει ευκολότερη σύγκλιση και μικρότερο υπολογιστικό χρόνο. Η ανοικτού βρόγχου προσομοίωση μπορεί να αντιπροσωπεύσει ικανοποιητικά την κανονική κλειστού βρόγχου μέσω εφαρμογής διάφορων προδιαγραφών σχεδιασμού (design specifications). Επίσης οι στήλες επιλέχθηκε να λειτουργούν βάση του μοντέλου ρυθμού (**Rate Based**) ώστε οι υπολογισμοί μεταφοράς μάζας να επηρεάζονται από τα φαινόμενα μεταφοράς και να απεικονίζουν καλύτερα την πραγματικότητα.

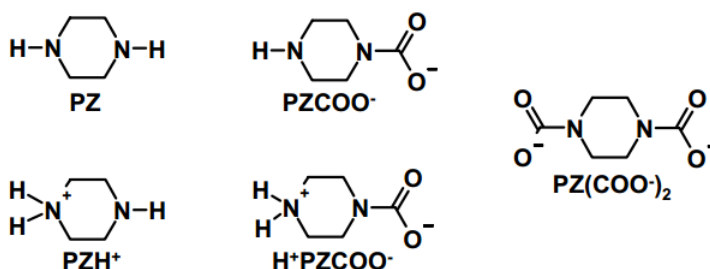
5.1 Συστατικά Συστήματος

Η εισαγωγή των συστατικών έγινε στη φόρμα **Properties | Components | Specifications** όπου δηλώθηκαν οι ενώσεις (H_2O , K_2CO_3 , $KHCO_3$, PZ, CO_2 , H_2 , O_2 , N_2 , CH_4) και στη συνέχεια με τη βοήθεια του **Elec Wizard** εισήχθησαν τα ιόντα (βλ Πίν. 5.1). Τα ιόντα πιπεραζίνης δεν υπάρχουν σε καμιά βιβλιοθήκη του Aspen. Έπρεπε λοιπόν να γίνει ο ορισμός των τεσσάρων ιόντων (PZH^+ , $PZCOO^-$, $PZ(COO^-)_2$, $HPZCOO$) με τη βοήθεια

της εφαρμογής **User Defined**. Η μοριακή δομή τους φαίνεται στην Είκ. 5.1: Μοριακή δομή πιπεραζίνης παρουσία CO₂. Είκ. 5.1.

Πίν. 5.1: Ενώσεις συστήματος ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη και ορισμός ιόντων μέσω Elec Wizard.

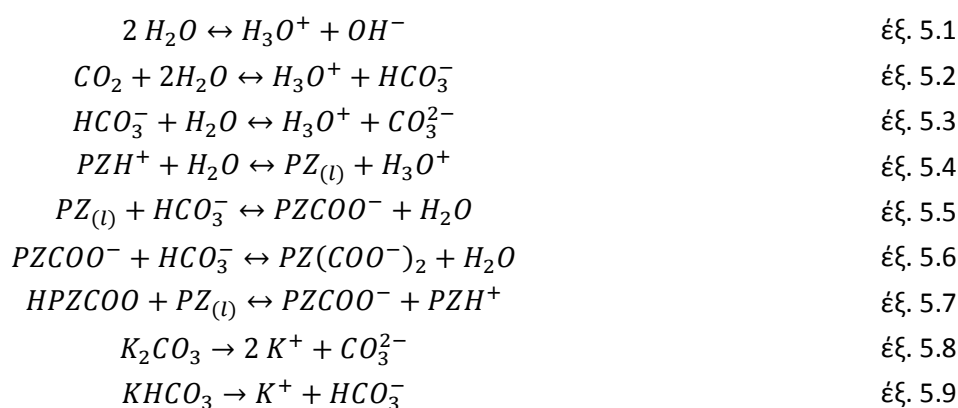
Component ID	Type	Component name	Alias
H2O	Conventional	WATER	H2O
K2CO3	Conventional	POTASSIUM-CARBONATE	K2CO3
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
KHCO3	Conventional	POTASSIUM-BICARBONATE	KHCO3
H2	Conventional	HYDROGEN	H2
O2	Conventional	OXYGEN	O2
N2	Conventional	NITROGEN	N2
CH4	Conventional	METHANE	CH4
H3O+	Conventional	H3O+	H3O+
K+	Conventional	K+	K+
OH-	Conventional	OH-	OH-
HCO3-	Conventional	HCO3-	HCO3-
CO3--	Conventional	CO3--	CO3-2
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
H2S	Conventional	HYDROGEN-SULFIDE	H2S
HS-	Conventional	HS-	HS-
S--	Conventional	S--	S-2
COS	Conventional	CARBONYL-SULFIDE	COS
PZH+	Conventional	PZH+	C4H11N2+
PZCOO-	Conventional	PZCOO-	C5H9N2O2-
PZCOO-2	Conventional	PZCOO-2	C6H8N2O4-2
HPZCOO	Conventional	HPZCOO	C5H10N2O2
PZ	Conventional	PIPERAZINE	C4H10N2



Είκ. 5.1: Μοριακή δομή πιπεραζίνης παρουσία CO₂.

5.2 Αντιδράσεις και σταθερές ισορροπίας

Η χημική απορρόφηση CO₂ από υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη απαρτίζεται από τα μόρια: νερό (H₂O), ανθρακικό κάλιο (K₂CO₃), διττανθρακικό κάλιο (KHCO₃), πιπεραζίνη (PZ), διοξείδιο (CO₂) καθώς και από τα ιόντα: ιόν καλίου (K⁺), υδροξόνιο (H₃O⁺), υδροξύλιο (OH⁻), διττανθρακικό ιόν (HCO₃⁻), ανθρακικό ιόν (CO₃²⁻), πρωτονιωμένη πιπεραζίνη (PZH⁺), καρβαμικό ιόν πιπεραζίνης (PZCOO⁻), δικαρβαμικό ιόν πιπεραζίνης (PZ(COO⁻)₂) και πρωτονιωμένη καρβαμική πιπεραζίνη (HPZCOO) στις ακόλουθες αντιδράσεις ([35]):



Επιπρόσθετα, όπως έχει προαναφερθεί η χημική απορρόφηση H_2S διέπεται από τις εξής αντιδράσεις ισορροπίας:



Οι έξ. 5.1 - έξ. 5.7 είναι αντιδράσεις ισορροπίας ενώ οι έξ. 5.8 και έξ. 5.9 περιγράφουν τη διάσταση του K_2CO_3 και $KHCO_3$ παρουσία νερού. Όπως έχει προαναφερθεί κάθε αντίδραση ισορροπίας διέπεται από μία θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας (K_{eq}) η οποία συσχετίζει τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων. Η σταθερά ισορροπίας υπολογίζεται βάση των συντελεστών A, B, C της πολυωνυμικής εξίσωσης:

$$\ln(K_{eq}) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) \quad \text{έξ. 5.12}$$

Όπου: T = θερμοκρασία σε Kelvin (K)

K_{eq} = σταθερά ισορροπίας σε μονάδες μολαρικού κλάσματος

Οι σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων ρυθμιστικών ειδών (buffer species) $CO_2/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ (έξ. 5.2 και έξ. 5.3), της διάστασης του νερού (έξ. 5.1) και των αντιδράσεων H_2S (έξ. 5.10 και έξ. 5.11) αφέθηκαν ως προεπιλεγμένες (default) και στον Πίν. 5.2 φαίνονται από ποιες πηγές προήλθαν.

Πίν. 5.2: Σταθερές ισορροπίας αντιδράσεων συστήματος ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη

Σταθερές ισορροπίας			Πηγές
$H_2O + HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+$			
A: 216,05	B: -12431,7	C: -35,4819	[51]
$2 H_2O + CO_2 \leftrightarrow HCO_3^- + H_3O^+$			
A: 231,465	B: -12092,1	C: -36,7816	[51]
$H_2O + HS^- \leftrightarrow H_3O^+ + S^{2-}$			
A: -9,74196	B: -8585,47		[52]
$H_2O + H_2S \leftrightarrow H_3O^+ + HS^-$			
A: 214,582	B: -12995,4	C: -33,5471	[51]
$2 H_2O \leftrightarrow OH^- + H_3O^+$			
A: 132,899	B: -13445,9	C: -22,4773	[51]
$PZH^+ + H_2O \leftrightarrow PZ + H_3O^+$			
A: 481,945	B: -33448,7	C: -69,7827	[35]
$PZ + HCO_3^- \leftrightarrow PZCOO^- + H_2O$			
A: -609,969	B: 36511,7	C: 87,075	[35]
$PZCOO^- + HCO_3^- \leftrightarrow PZ(COO^-)_2 + H_2O$			
A: -251,395	B: 14080,2	C: 36,7818	[35]
$HPZCOO + PZ \leftrightarrow PZCOO^- + PZH^+$			
A: -488,753	B: 27752,8	C: 69,7831	[35]

5.3 Ιδιότητες συστήματος H₂O-CO₂-K₂CO₃-PZ

Επειδή τα ιόντα πιπεραζίνης (PZH⁺, PZCOO⁻, PZ(COO⁻)₂, HPZCOO) δεν περιέχονται στις βιβλιοθήκες του Aspen, απαραίτητη ήταν η προσθήκη βασικών φυσικοχημικών και θερμοδυναμικών τους δεδομένων. Τα στοιχεία αυτά εισάχθηκαν στη καρτέλα **Properties | Methods | Parameters** όπου ανάλογα με το είδος τους χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία αφορά θερμοδυναμικά και φυσικοχημικά δεδομένα καθαρών συστατικών (**Pure Components**), η δεύτερη σχετίζεται με τις οι δυαδικές παραμέτρους αλληλεπίδρασης μορίου-μορίου του NRTL (**Binary Interaction**) και η τρίτη με τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης ζεύγους μορίου-ηλεκτρολύτη και ηλεκτρολύτη-ηλεκτρολύτη (**Electrolyte Pair**).

5.3.1 Θερμοδυναμικά και φυσικοχημικά δεδομένα καθαρών συστατικών

Οι θερμοδυναμικές και φυσικοχημικές ιδιότητες των καθαρών συστατικών πάρθηκαν από τη βάση δεδομένων του Hilliard [35] και παρουσιάζονται στους Πίν. 5.3 - Πίν. 5.6.

Πίν. 5.3: Καθαρές ιδιότητες ιόντων πιπεραζίνης.

Parameters	Description	Units	Component	Component	Component	Component
			PZH ⁺	PZCOO ⁻	PZ(COO ⁻) ₂	HPZCOO
CHARGE	Ionic charge number		1	-1	-2	0
IONTYP	Ion type for the Criss-Cobble aq. Inf. Dilution ionic heat capacity equation (1= cations; 2= simple anions, OH ⁻ ; 3= oxy anions; 4= acid oxy anions; 5= H ⁺)		1	3	3	1
MW	Molecular weight		87,15	129,14	172,14	130,15
S025E	Sum of element entropies at 25 °C	cal/mol-K	-104,81	-54,44	-4,07	-54,44
DHAQFM	Aqueous phase heat of formation at infinite dilution and 25 °C on the molality scale.	kJ/kmol	-100550	-542140	-971930	-589500
DGAQHG	Helgeson infinite dilution enthalpy of formation on the molality scale base	J/kmol	-90983047	-490608390	-879555097	-533467731
DHAQHG	Helgeson infinite enthalpy of formation on the molality scale base	J/kmol	-100550000	-542140000	-971930000	-589500000
S25HG	Helgeson entropy at 25 °C	J/kmol-K	-470917,11	-400779,86	-326881,53	-415875,14
OMEGHG	Helgeson Omega heat capacity coefficient	J/kmol	941008655	1285873220	1852863480	772152519
PC	Critical pressure	bar	29,69	29,69	29,69	29,69
TB	Normal boiling point	°C	68,75	68,75	68,75	68,75
TC	Critical temperature	°C	234,25	234,25	234,25	234,25
ZC	Critical compressibility factor		0,26	0,26	0,26	0,26
VC	Critical volume	cc/mol	369,45	369,45	369,45	369,45
VB	Liquid molar volume at TB	cc/mol	140,90	140,90	140,90	140,90
RKTZRA	Parameter for the Rackett liquid molar volume model		0,25	0,25	0,25	0,25
VCRKT	Critical volume for the Rackett liquid molar volume model	cc/mol	250	250	250	250
OMEGA	Pitzer acentric factor		0,30	0,30	0,30	0,30
RADIUS	Born radius of ionic species	meter	0	0	0	0
TREFHS	Reference temperature when solid reference state is used	°C	25	25	25	25
DGAQFM	Aqueous phase free energy of formation at infinite dilution and 25 °C on the molality	J/kmol	0	0	0	0

	scale base. For ionic species and molecular solutes in electrolyte systems					
DGFORM	Standard free energy of formation for ideal gas at 25 °C	J/kmol	0	0	0	0
DGSFRM	Solid free energy of formation at 25 °C	J/kmol	0	0	0	0
DHFORM	Standard enthalpy of formation for ideal gas at 25°C	J/kmol	0	0	0	0
DLWC	Vector indicating diffusing or non-diffusing components for Wilke-Chang Model; 1 for diffusing component; 0 for non-diffusing		1	1	1	1
DVBLNC	Vector indicating diffusing or non-diffusing components for Chapman-Enskog-Wike-Lee Model; 1 for diffusing component; 0 for non-diffusing		1	1	1	1
FREEZEPT	Freeze point	°C	-95,35	-95,35	-95,35	-95,35
RGYR	Radius of gyration	meter	0	0	0	0
S025C	Absolute entropy at 25 °C used in the Criss-Cobble equation for estimation of aqueous infinite dilution ionic heat capacity	J/kmol-K	0	0	0	0

Πίν. 5.4: Συντελεστές της εξίσωσης θερμοχωρητικότητας ιδανικού αερίου (CPIG).

CPIG					
Components	PZH ⁺	HPZCOO	PZCOO ⁻	PZ(COO) ₂	CO ₃ ⁻²
Temperature units	K	K	K	K	K
Property units	J/kmol-K	J/kmol-K	J/kmol-K	J/kmol-K	J/kmol-K
1	-4412,89	-4412,89	-4412,89	-4412,89	-4412,89
2	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0
8	1000	1000	1000	1000	1000
9	33256	33256	33256	33256	33256
10	21,286	21,286	21,286	21,286	21,286
11	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Πίν. 5.5: Συντελεστές της εξίσωσης τάσης ατμών Antoine (PLXANT).

PLXANT				
Components	PZH ⁺	HPZCOO	PZCOO ⁻	PZ(COO) ₂
Temperature units	K	K	K	K
Property units	N/sqm	N/sqm	N/sqm	N/sqm
1	-1,00E+20	-1,00E+20	-1,00E+20	-1,00E+20
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4	0	0	0	0
5	0	0	0	0
6	0	0	0	0
7	0	0	0	0
8	0	0	0	0
9	2000	2000	2000	2000

Πίν. 5.6: Συντελεστές της εξίσωσης διηλεκτρικής σταθεράς (CPDIEC) και χαρακτηριστικός όγκος για το μοντέλο μερικού μολαρικού υγρού όγκου Blevi-O' Connell (VLBROC).

Components	VLBROC				CPDIEC	
	PZH ⁺	HPZCOO	PZCOO ⁻	PZ(COO ⁻) ₂	H ₂ O	PZ
Temperature units	K	K	K	K	-	-
Property units	cum/kmol	cum/kmol	cum/kmol	cum/kmol	-	-
1	0,093945	0,093945	0,093945	0,093945	88,365	4,25304
2	0	0	0	0	33030	1532,2
3	-	-	-	-	273,15	298,15

5.3.2 Δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίου-μορίου του NRTL

Πίν. 5.7: Δυαδικοί παράμετροι αλληλεπίδρασης του μοντέλου NRTL.

Component i Component j	NRTL				
	H ₂ O HPZCOO	H ₂ O PZ	CO ₂ HPZCOO	PZ CO ₂	PZ HPZCOO
Temperature units	K	K	K	K	K
A _{ij}	-2,08055	3,250456	0	0	0
A _{ji}	7,1484	6,645929	0	0	0
B _{ij}	0	0	0	0	0
B _{ji}	0	-2789,48	0	0	0
C _{ij}	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
D _{ij}	0	0	0	0	0
E _{ij}	0	0	0	0	0
E _{ji}	0	0	0	0	0
F _{ij}	0	0	0	0	0
F _{ji}	0	0	0	0	0
T _{LOWER}	0	0	0	0	0
T _{UPPER}	1000	400	1000	1000	1000

5.3.3 Παράμετροι αλληλεπίδρασης ζεύγους μορίου-ηλεκτρολύτη

Οι παράμετροι ζεύγους μορίου-ηλεκτρολύτη του συστήματος υδατικού ανθρακικού καλίου (H₂O-CO₂-K₂CO₃) εισάχθηκαν στη φόρμα **Properties | Methods | Parameters | Electrolyte Pair | GMELCC, GMELCD, GMELE, GMELN** και χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές που αναφέρθηκαν στην ενότητα 4.1.1. Οι τιμές αυτές συνιστούν αποτέλεσμα της ανάλυσης παλινδρόμησης που εκτελέστηκε από τον Hilliard [35]. Επιπλέον, για τον καθαρισμό H₂S στο σύστημα H₂O-CO₂-K₂CO₃-H₂S χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι ζεύγους της ενότητας 4.1.2.3 όπως προέκυψαν από την ανάλυση παλινδρόμησης που εκτελέστηκε στη συγκεκριμένη εργασία.

Αναφορικά με τον ενισχυμένο διαλύτη ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη, η ομάδα του καθηγητή Gary Rochelle του Πανεπιστημίου Τέξας του έκανε θεμελιώδη έρευνα αναφορικά με τη θερμοδυναμική του συστήματος (H₂O-CO₂-K₂CO₃-PZ). Έτσι, οι παράμετροι ζεύγους του μοντέλου στο σύστημα H₂O-CO₂-K₂CO₃-PZ πάρθηκαν από τη δουλειά του Hilliard ο οποίος πραγματοποίησε ανάλυση παλινδρόμησης σε πλήθος πειραματικών τα οποία παρατίθενται στον Πίν. 5.8:

Πίν. 5.8: Πειραματικά δεδομένα κατά την ανάλυση παλινδρόμησης συστήματος H₂O-K₂CO₃-PZ-CO₂ του Hilliard [35]

Είδος	Αριθμός πειραματικών δεδομένων	Εύρη θερμοκρασιών και συγκεντρώσεων	Πηγή
Σύστημα H₂O-PZ-CO₂			
Ολική πίεση	30	60 – 120 °C 2 - 4m PZ Loading 0.5-1.0	[53]

Διαλυτότητα CO ₂	14	40 – 70 °C 0.62 m PZ Loading 0.2-1.0	[54]
¹ NMR	101	10 – 60 °C 0.1-1.5 m PZ Loading 0.15-0.97	[55]
Σύστημα H₂O-K₂CO₃-PZ-CO₂			
Διαλυτότητα CO ₂	38	39 – 110 °C 2.5-6.2 m K ⁺ 0.6-3.6 m PZ Loading 0.37-0.74	[38]
¹ NMR	41	27 – 70 °C 3.4-6.2 m K ⁺ 0.6-3.6 m PZ Loading 0.38-0.65	[38]

Ο Hilliard λοιπόν χρησιμοποίησε τα προαναφερθέντα πειραματικά δεδομένα για την παλινδρόμηση των ζευγών παραμέτρων GMELCC μορίου-ηλεκτρολύτη και ηλεκτρολύτη-μορίου του ELECNRTL μοντέλου. Οι αλληλεπιδράσεις ηλεκτρολύτη-ηλεκτρολύτη θεωρήθηκαν ασήμαντες και δε συμπεριλήφθηκαν στο μοντέλο. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης του που χρησιμοποιήθηκαν και στη παρούσα εργασία παρουσιάζονται στον Πίν. 5.9.

Πίν. 5.9: : Παράμετροι αλληλεπίδρασης ζεύγους (GMELCC) μορίου-ηλεκτρολύτη και ηλεκτρολύτη-μορίου για τα ιόντα πιπεραζίνης, όπως προκύπτουν από την ανάλυση παλινδρόμησης του Hilliard [35].

GMELCC				
H ₂ O		PZH ⁺	HCO ₃ ⁻	9,08099491
PZH ⁺	HCO ₃ ⁻	H ₂ O		-3,5427758
H ₂ O		PZH ⁺	PZCOO ⁻	6,81507229
H ₂ O		K ⁺	PZCOO-2	7,01168545
K ⁺	PZCOO ⁻	PZ		-7,2514659
PZ		K ⁺	CO ₃ ⁻²	4,79556769
HPZCOO		K ⁺	PZCOO-2	3,80551713

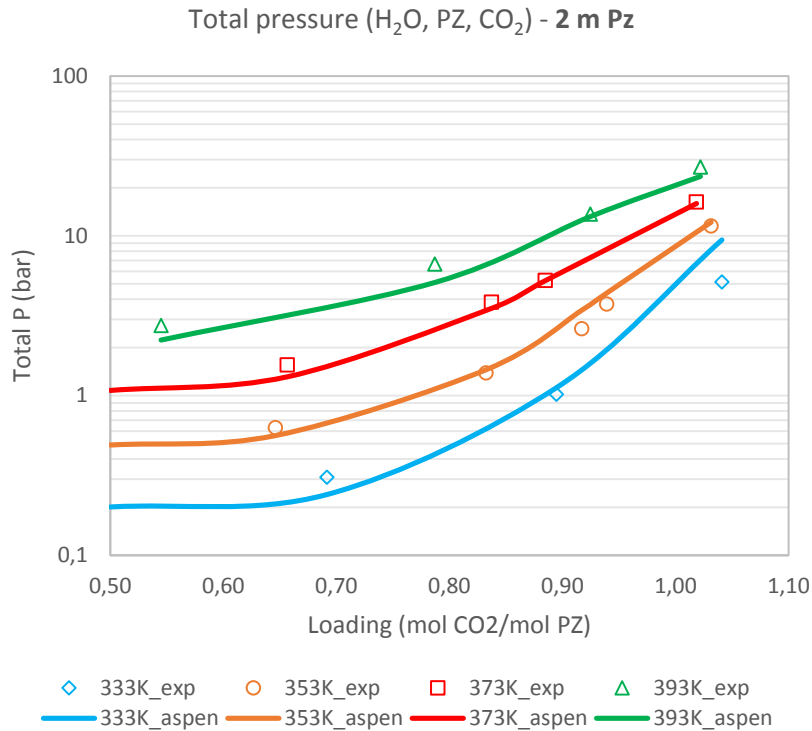
Η nonrandomness παράμετρος (GMELCN) μορίου – ηλεκτρολύτη τέθηκε ίση με 0.2 για κάθε ζεύγος που αφορά το ηλεκτρολυτικό σύστημα (H₂O-K₂CO₃-PZ-CO₂-H₂S), όπως προτάθηκε από τους Chen and Evans [43]

5.3.4 Αξιολόγηση μοντέλου του συστήματος H₂O-K₂CO₃-PZ-CO₂-H₂S

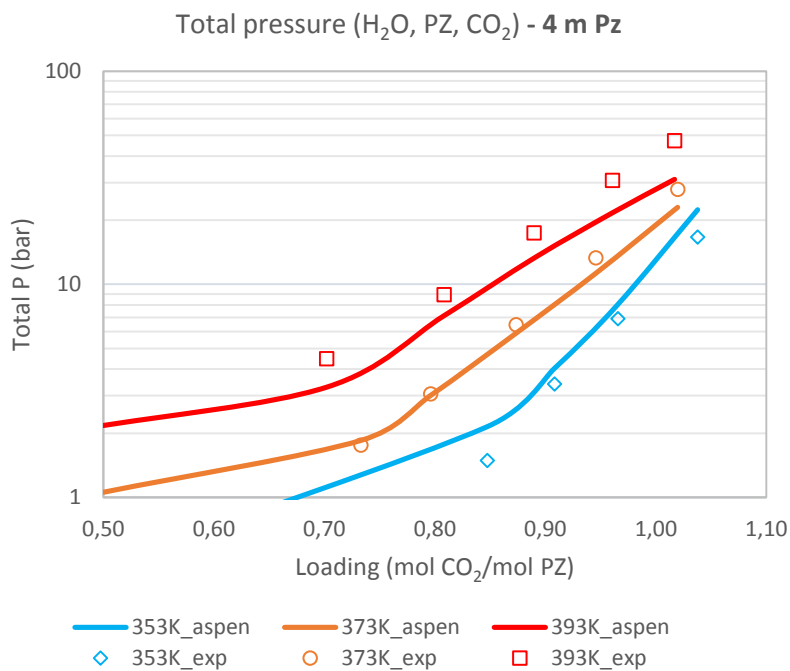
Έπειτα από την προσθήκη των προαναφερθέντων δεδομένων (Pure Components, Binary Interaction, Electrolyte Pair), απαραίτητος ήταν ο έλεγχος της αξιοπιστίας του συστήματος. Για το σκοπό αυτό, εκτελέστηκαν αναλύσεις ισορροπίας υγρού-ατμού με τη βοήθεια του μοντέλου **Flash2**, έτσι ώστε να αξιολογηθούν τα αποτελέσματα του Aspen βάση πειραματικών δεδομένων.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα των Perez-Salado Kamps et al. [53] ολικής πίεσης του συστήματος H₂O-PZ-CO₂ για τις θερμοκρασίες 333, 353, 373, 393 για 2 m και 4 m PZ και loading 0.5-1.0. Δεδομένα ήταν η γραμμομοριακότητα κατά βάρος, m, της πιπεραζίνης και του διοξειδίου του άνθρακα, οπότε το loading υπολογίστηκε βάση έξ. 5.13.

$$Ldg = \frac{m_{CO_2}}{m_{PZ}} \quad \text{έξ. 5.13}$$



Διάγρ. 5.1: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων ολικής πίεσης υδατικού συστήματος πιπεραζίνης 2m συναρτήσει CO₂ loading των Perez-Salado Kamps et al. [53], με τα αποτελέσματα που δίνει το κατασκευασμένο μοντέλο ELECNRTL.



Διάγρ. 5.2: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων ολικής πίεσης υδατικού συστήματος πιπεραζίνης 4m συναρτήσει CO₂ loading των Perez-Salado Kamps et al. [53], με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το διαμορφωμένο μοντέλο ELECNRTL.

Ο Hilliard χρησιμοποίησε πειραματικά δεδομένα διαλυτότητας του CO₂, που στην ουσία εκφράζεται από τη μερική πίεση CO₂ πάνω από υδατικό διάλυμα πιπεραζίνης αλλά και μίγματος ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη, συναρτήσει loading. Βάσει των δεδομένων αυτών έγινε προσαρμογή της μερικής πίεσης CO₂ του ELECNRTL για τα συστήματα H₂O-PZ-CO₂ και H₂O-PZ-CO₂-K₂CO₃. Το Διάγρ. 5.3 δείχνει τα πειραματικά αποτελέσματα διαλυτότητας CO₂ του Bishnoi [54] του συστήματος H₂O-PZ-CO₂, συγκέντρωσης 0.62m PZ,

και κάνει μία σύγκριση με τα αποτελέσματα του μοντέλου ELECNRTL. Αντίστοιχα, το Διάγρ. 5.4 δείχνει τα πειραματικά αποτελέσματα διαλυτότητας CO₂ των Cullinane et al. [38] του συστήματος H₂O-K₂CO₃-PZ-CO₂, συγκέντρωσης 5 m K⁺/2.5 m PZ και ομοίως τα συγκρίνει με τα αποτελέσματα του ELECNRTL. Για τη διαμόρφωση του δεύτερου διαγράμματος χρησιμοποιήθηκαν οι εξ. 5.14 - εξ. 5.17

$$n_{K_2CO_3} = \frac{n_{K^+}}{2} \quad \text{έξ. 5.14}$$

$$n_{PZ} = m_{PZ} \quad \text{έξ. 5.15}$$

$$n_{CO_2^{tot}} = Ldg \cdot (n_{PZ} + 2 \cdot n_{K_2CO_3}) - n_{K_2CO_3} \quad \text{έξ. 5.16}$$

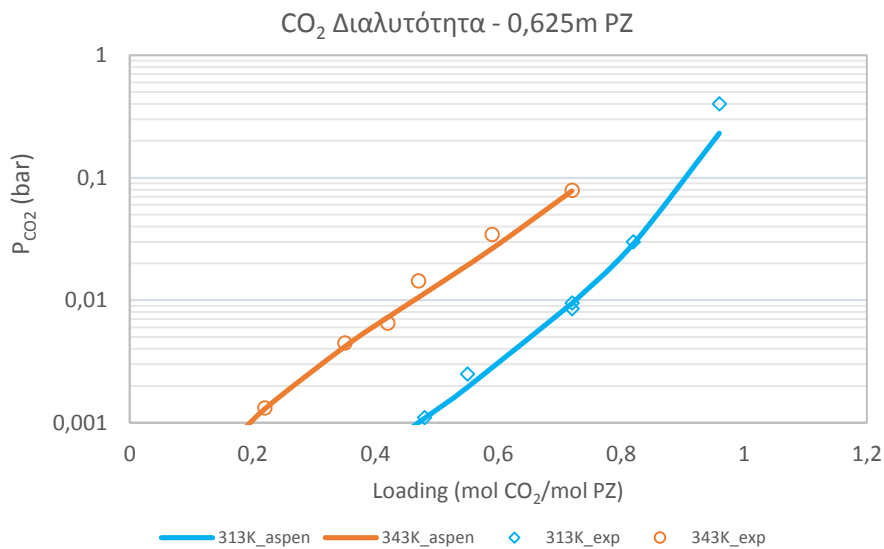
$$n_{H_2O} = \frac{1.000}{Mr_{H_2O}} \quad \text{έξ. 5.17}$$

Όπου: m_i= γραμμομοριακότητα κατά βάρος συστατικού i, mole/kg H₂O

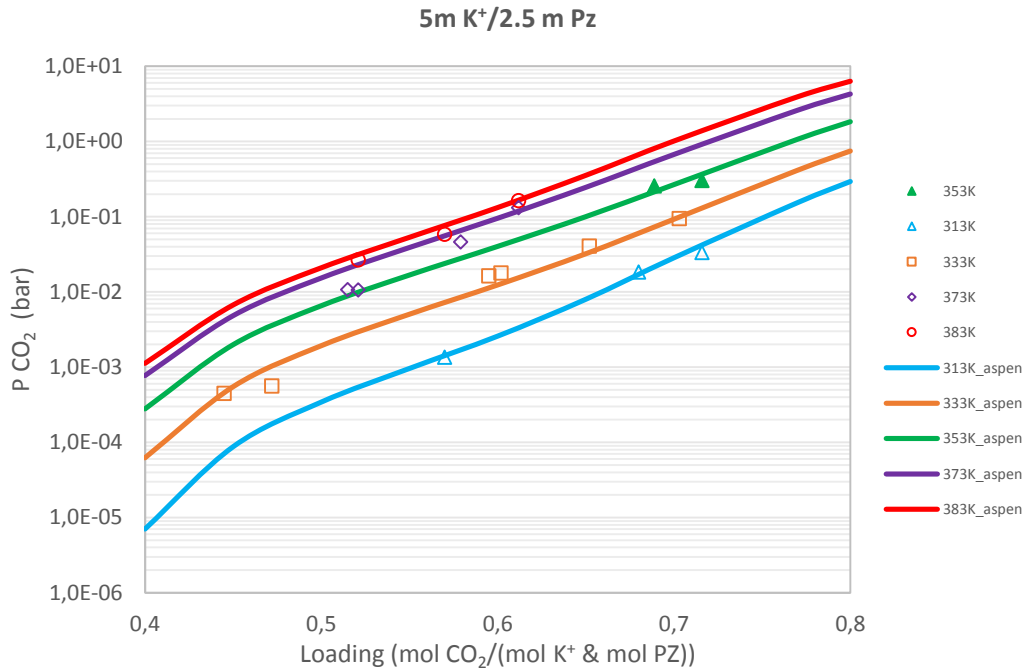
n_i= αριθμός mol συστατικού i

Ldg= λόγος ανθράκωσης διαλύτη, mol CO₂^{tot}/ mol K⁺ + mol PZ

Mr_i= μοριακό βάρος (g/mol)



Διάγρ. 5.3: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων διαλυτότητας CO₂ σε υδατικό διάλυμα πιπεραζίνης 0.625m συναρτήσει loading CO₂ του Bishnoi [54] με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το διαμορφωμένο μοντέλο ELECNRTL.



Διάγρ. 5.4: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων διαλυτότητας CO₂ σε υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη συγκέντρωσης 5 m K⁺ και 2.5 m PZ συναρτήσει loading CO₂ του Cullinane et al. [38] με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το διαμορφωμένο μοντέλο ELCNRTL.

Οι Ermatckhov et al. [55] και Cullinane et al [38] μέτρησαν τα εμβαδά των κορυφών ή εντάσεων του φάσματος ¹H NMR σε υδατικά διαλύματα πιπεραζίνης και ανθρακικού με πιπεραζίνη, με σκοπό να βρουν τη περιεκτικότητα των ιόντων πιπεραζίνης. Όμως η μέθοδος ¹H NMR δε μπορεί να ξεχωρίσει τις πρωτονιωμένες από τις μη πρωτονιωμένες αμίνες. Έτσι ο αριθμός moles των PZ και PZH⁺ είναι αθροιστικός όπως και των PZCOO⁻ και HPZCOO ενώ του PZ(COO⁻)₂ είναι αποκλειστικός. Παραδείγματα των πειραματικών αποτελεσμάτων των Ermatckhov et al. [55] για 1 m PZ στους 298 K φαίνονται στο Διάγρ. 5.5 ενώ των Cullinane et al [38] για 5 m K⁺/ 2.5 m PZ στους 333 K στο Διάγρ. 5.6. Για τη διαμόρφωση του δεύτερου διαγράμματος χρησιμοποιήθηκαν οι έξ. 5.18 - έξ. 5.21.

$$n_{PZ/PZH^+} = a_{PZ/PZH^+} \cdot m_{PZ} \quad \text{έξ. 5.18}$$

$$n_{PZCOO^-/HPZCOO} = a_{PZCOO^-/HPZCOO} \cdot m_{PZ} \quad \text{έξ. 5.19}$$

$$n_{PZ(COO^-)_2} = a_{PZ(COO^-)_2} \cdot m_{PZ} \quad \text{έξ. 5.20}$$

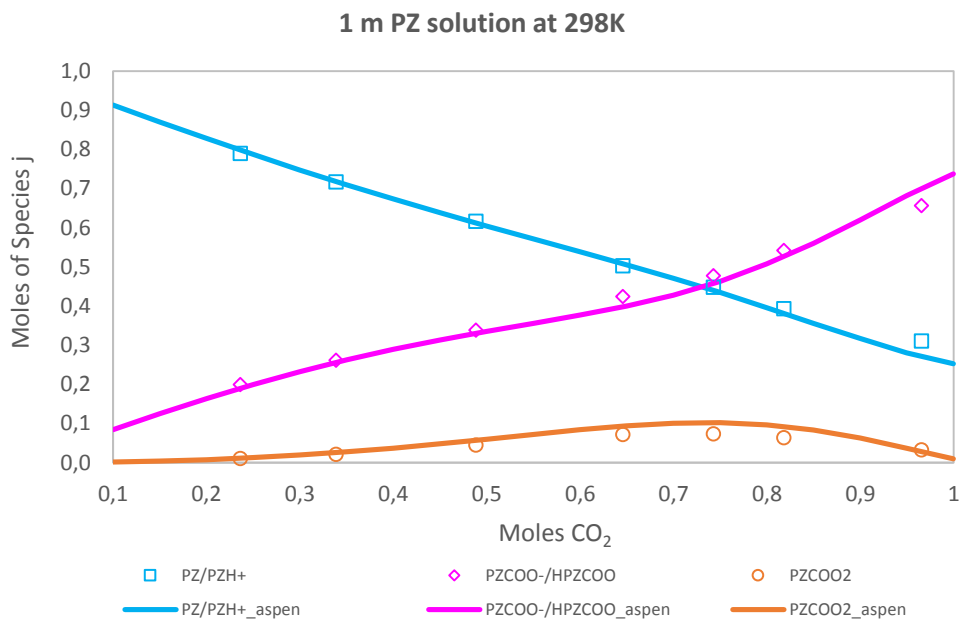
$$n_{CO_2^{tot}} = Ldg \cdot (n_{PZ} + 2 \cdot n_{K_2CO_3}) - n_{K_2CO_3} \quad \text{έξ. 5.21}$$

Όπου: n_i= αριθμός mol συστατικού i

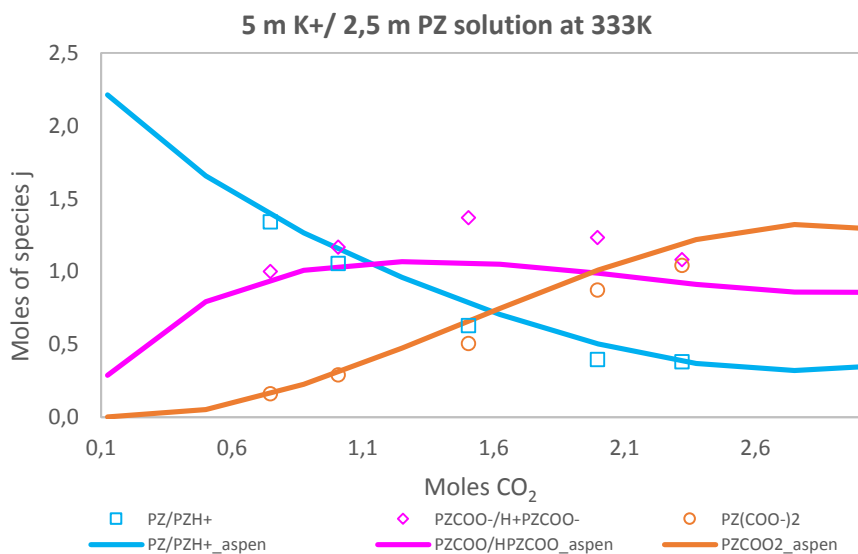
m_i= γραμμομοριακότητα κατά βάρος συστατικού i, mole/kg H₂O

Ldg= λόγος ανθράκωσης διαλύτη, mol CO₂^{tot}/ mol K⁺ + mol PZ

a_{i/j}= ποσοστό αναλογίας moles ειδών i και j σε σχέση με τα moles PZ, αν όλα τα είδη πιπεραζίνης ήταν στη μορφή PZ.



Διάγρ. 5.5: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων ¹H NMR ανάλυσης υδατικού διαλύματος 1m PZ στους 298K των Ermatchkov et al. [55] με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το διαμορφωμένο μοντέλο ELCNRTL.



Διάγρ. 5.6: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων ¹H NMR ανάλυσης υδατικού διαλύματος ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη συγκέντρωσης 5 m K⁺ με 2.5 m PZ στους 333K των Cullinane et al [38] με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το διαμορφωμένο μοντέλο ELCNRTL.

Στον Πίν. 5.10: Μέσος όρος τυπικών αποκλίσεων του διαμορφωμένου μοντέλου ELECRTL σε σχέση με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα υδατικού ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη. Πίν. 5.10 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των απόλυτων αποκλίσεων του διαμορφωμένου μοντέλου ELECRTL σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα του συστήματος H₂O-K₂CO₃-PZ-CO₂.

Πίν. 5.10: Μέσος όρος τυπικών αποκλίσεων του διαμορφωμένου μοντέλου ELECNRTL σε σχέση με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα υδατικού ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη.

Είδος	Αριθμός πειραματικών δεδομένων	Μέσος όρος απόλυτης απόκλισης (%)	Μέγιστη τιμή απόλυτης απόκλισης(%)	Πηγή
Σύστημα H₂O-PZ-CO₂				
Ολική πίεση	30	16.4	83.2	[53]
Διαλυτότητα CO ₂	14	11.6	42.3	[54]
Σύστημα H₂O-K₂CO₃-PZ-CO₂				
Διαλυτότητα CO ₂	38	13.9	29.3	[38]
¹ NMR	41	PZ/PZH ⁺ 12.0 PZCOO ⁻ /HPZCOO 9.2 PZ(COO ₂) ⁻ 19.7	PZ/PZH ⁺ 34.5 PZCOO ⁻ /HPZCOO 23.4 PZ(COO ₂) ⁻ 39.3	[38]

5.4 Βασικοί τύποι υπολογισμού

Στο σύστημα ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη χρησιμοποιούνται οι ίδιοι τύποι υπολογισμού του επί τοις εκατό ποσοστού δέσμευσης CO₂ και H₂S καθώς και του λόγου L/G που έχουν οριστεί στην ενότητα 4.3 για το σύστημα απλού ανθρακικού καλίου. Ο λόγος ανθράκωσης όμως διαφέρει γιατί σε αυτή τη περίπτωση οι δραστικές ενώσεις είναι τα moles ανθρακικού καλίου αλλά και πιπεραζίνης. Ο γενικός ορισμός του λόγου ανθράκωσης είναι:

$$Ldg = \frac{\text{moles } CO_2}{\text{moles of reactive components}} \quad \text{έξ. 5.22}$$

Οι υπολογισμοί ισορροπίας και διάστασης εκτελέστηκαν βάση της **true component** προσέγγισης του μοντέλου ELECNRTL, η οποία βασίζεται στις πραγματικές συγκεντρώσεις των μορίων και ιόντων του διαλύματος. Τα πραγματικά moles CO₂ στον διαλύτη εισόδου και εξόδου είναι υπό την μορφή των εξής ειδών: CO₂, CO₃²⁻, HCO₃⁻, HPZCOO, PZCOO⁻, PZ(COO₂)₂ τα οποία συμπεριλαμβάνουν και τα είδη που έχουν προέλθει από τη διάσταση του ανθρακικού καλίου.

Έτσι, ο λόγος ανθράκωσης εκφράστηκε σύμφωνα με την έξ. 5.23 και υπολογίστηκε βάσει της έξ. 5.24 όπου τα στοιχεία μέσα στις παρενθέσεις είναι εκφρασμένα σε moles. Ο αριθμητής της έξ. 5.24 αποτελεί το άθροισμα όλων των ειδών CO₂, με το [PZ(COO₂)₂] να έχει συντελεστή δύο γιατί περιέχει δύο είδη CO₂. Από το άθροισμα αυτό αφαιρείται ο όρος [K⁺]/2 που αντιστοιχεί στα είδη CO₂ που έχουν προέλθει από τη διάσταση του ανθρακικού καλίου. Με αυτό τον τρόπο, ο αριθμητής εκφράζει τα moles CO₂ που υπάρχουν στο διαλύτη λόγω CO₂ δέσμευσης. Ο παρονομαστής της έξ. 5.24 είναι το σύνολο των δραστικών ειδών, δηλαδή των moles ανθρακικού καλίου ([K⁺]/2) και των moles πιπεραζίνης τα οποία βάση των αντιδράσεων ισορροπίας έξ. 5.4 - έξ. 5.7 είναι ίσα με το άθροισμα των ειδών [PZ], [PZH⁺], [HPZCOO], [PZCOO⁻], [PZ(COO₂)₂].

$$Ldg = \frac{\text{moles } CO_2}{\text{moles } K_2CO_3 + \text{moles } PZ} \quad \text{έξ. 5.23}$$

$$Ldg = \frac{[CO_2] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [HPZCOO] + [PZCOO^-] + 2 \cdot [PZ(COO_2)_2] - [K^+]/2}{\frac{[K^+]}{2} + [PZ] + [PZH^+] + [HPZCOO] + [PZCOO^-] + [PZ(COO_2)_2]} \quad \text{έξ. 5.24}$$

Τα moles K₂CO₃ εκφράζονται ως [K⁺]/2 γιατί το K₂CO₃ διίσταται πλήρως βάση έξ. 5.25. Αυτό συμβαίνει γιατί στην προσομοίωση μας έχει χρησιμοποιηθεί η **true component** προσέγγιση όπου τα moles ανθρακικού καλίου στο διαλύτη υπάρχουν αποκλειστικά υπό τη μορφή των ειδών [K⁺] και [CO₃²⁻]. Ομοίως, τα είδη CO₂ που έχουν προέλθει από το ανθρακικό κάλιο εκφράζονται ως [K⁺]/2.



Στο σημείο αυτό, πρέπει να σημειωθεί ότι η χρήση της έξ. 5.26 ήταν εφικτή γιατί το υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου της προσομοίωσης συνίσταται από K_2CO_3 και H_2O . Σε περίπτωση που για τον σχηματισμό του διαλύτη είχαν χρησιμοποιηθεί και διττανθρακικό κάλιο ($KHCO_3$), η έξ. 5.24 δεν θα ήταν εφικτό να χρησιμοποιηθεί γιατί κάποια moles K^+ θα είχαν προέλθει από την διάσταση του $KHCO_3$ το οποίο δεν έχει στοιχειομετρικό συντελεστή δύο, αφού η εξίσωση διάστασης είναι της μορφής:



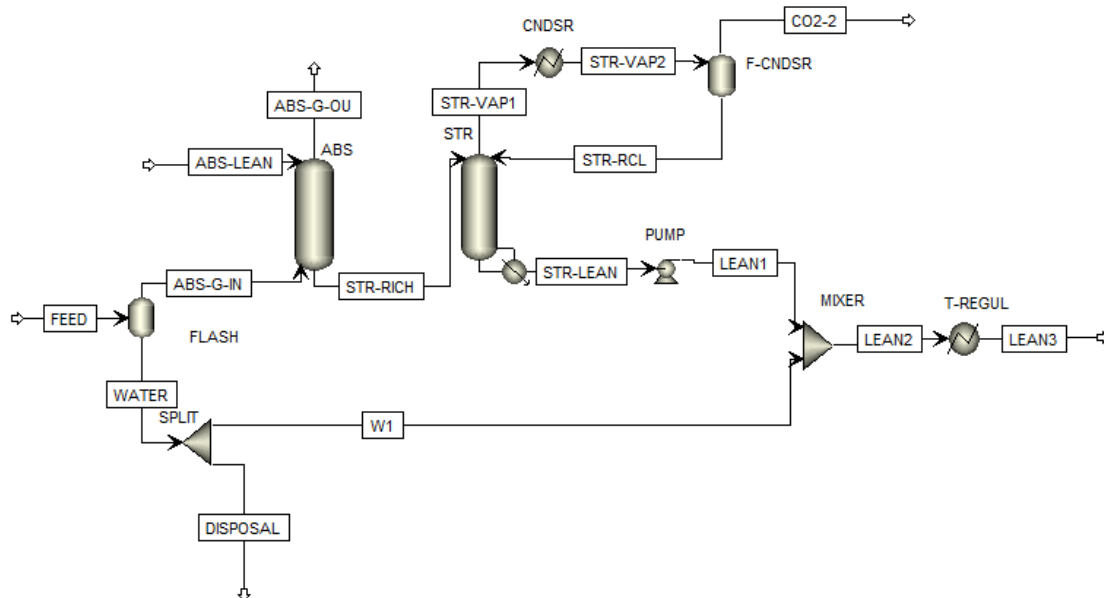
Η έξ. 5.24 όταν εφαρμόζεται στο διαλύτη εισόδου υπολογίζει το λόγο ανθράκωσης εισόδου (lean loading) ενώ όταν εφαρμόζεται στο διαλύτη εξόδου το λόγο ανθράκωσης εξόδου (rich loading). Οι δύο λόγοι αλληλοσυνδέονται μέσω της έξ. 5.27 όπου Capture Ldg είναι ο λόγος ανθράκωσης λόγω απορρόφησης και υπολογίζεται βάσει της έξ. 5.28.

$$Rich\ Ldg = Lean\ Ldg + Capture\ Ldg \quad \text{έξ. 5.27}$$

$$Capture\ Ldg = \frac{CO_{2abs}}{moles\ K_2CO_3 + moles\ PZ} \quad \text{έξ. 5.28}$$

5.5 Διάγραμμα ροής και Προδιαγραφές Σχεδιασμού

Το διάγραμμα ροής του συστήματος ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη είναι ίδιο με του απλού ανθρακικού καλίου (βλ. Είκ. 5.2) όπου φαίνονται οι ονομασίες των ρευμάτων και blocks που χρησιμοποιήθηκαν. Η προσομοίωση σχεδιάστηκε ως ανοικτού βρόγχου αφού έτσι επιτυγχάνεται ευκολότερη σύγκλιση και μικρότερος υπολογιστικός χρόνος για την εκτέλεση των επιθυμούμενων αναλύσεων ευαισθησίας. Μέσω εφαρμογής διάφορων προδιαγραφών σχεδιασμού (design specifications), η ανοικτού βρόγχου προσομοίωση μπορεί να αντιπροσωπεύσει ικανοποιητικά την κανονική κλειστού βρόγχου.

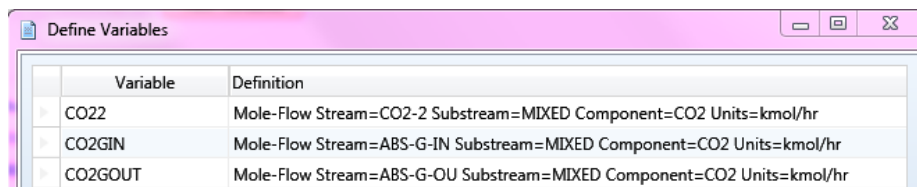


Είκ. 5.2: Διάγραμμα ροής της διεργασίας απορρόφησης ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη όπως σχεδιάστηκε στο Aspen Plus.

Για να αντιπροσωπεύει λοιπόν το συγκεκριμένο διάγραμμα ροής μία κλειστού βρόγχου προσομοίωση, θα πρέπει η σύσταση και οι συνθήκες (μαζική παροχή, θερμοκρασία, πίεση) του ρεύματος LEAN3 να είναι ίδιες με το ρεύμα ABS-LEAN. Για το σκοπό αυτό ορίστηκαν τρεις προδιαγραφές σχεδιασμού οι STRIPPER, T-BALANC και M-BALANC. Από αυτές, η προδιαγραφή STRIPPER καθόριζε τη σύσταση του ρεύματος LEAN3 ενώ οι T-BALANC και M-BALANC τη θερμοκρασία και μαζική παροχή αντίστοιχα. Η τέταρτη

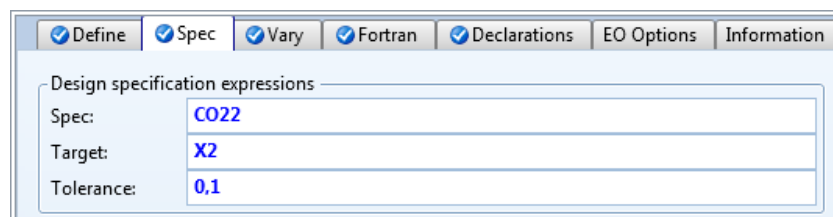
προδιαγραφή σχεδιασμού που χρησιμοποιήθηκε σχετιζόταν με το επιθυμούμενο ποσοστό δέσμευσης CO₂ και ονομάστηκε ABSORBER. Οι προδιαγραφές T-BALANC, M-BALANC και ABSORBER ορίστηκαν με τον ίδιο τρόπο που αναφέρθηκε στη ενότητα 4.4. Όμως η προδιαγραφή STRIPPER δεν ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθεί στο σύστημα ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη έτσι όπως είχε οριστεί στο απλό σύστημα ανθρακικού καλίου, γιατί στη συγκεκριμένη περίπτωση τα είδη CO₂ είναι με τη μορφή CO₂, CO₃²⁻, HCO₃⁻ αλλά και HPZCOO, PZCOO⁻, PZ(COO⁻)₂. Έτσι, η προδιαγραφή σχεδιασμού STRIPPER προσαρμόστηκε ως εξής:

- **STRIPPER:** Ως μεταβλητή ελέγχου (**Vary variable**) ορίστηκε το heat duty του αναβραστήρα και σαν μεταβλητή στόχος (**Target**) δηλώθηκε η μοριακή παροχή του CO₂ στο αέριου ρεύμα εξόδου του STRIPPER (CO2-2). Η μεταβλητή στόχος δηλώθηκε να ισούται με την διαφορά της μοριακή παροχής των αέριων ρευμάτων ABS-G-IN και ABS-G-OUT. Στη πραγματικότητα η διαφορά αυτή δείχνει το ποσό των CO₂ moles που δεσμεύτηκαν στον ABS, το οποίο στη συνέχεια απελευθερώνεται στο ρεύμα CO2-2 κατά την αναγέννηση του διαλύτη. Για να είναι δυνατή η αυτόματη χρήση αναλύσεων ευαισθησίας αλλάζοντας τις συστάσεις και συνθήκες των ρευμάτων εισόδου, η τιμή στόχος ορίστηκε μέσω Fortran στο λογισμικό Aspen.



Variable	Definition
CO22	Mole-Flow Stream=CO2-2 Substream=MIXED Component=CO2 Units=kmol/hr
CO2GIN	Mole-Flow Stream=ABS-G-IN Substream=MIXED Component=CO2 Units=kmol/hr
CO2GOUT	Mole-Flow Stream=ABS-G-OU Substream=MIXED Component=CO2 Units=kmol/hr

Είκ. 5.3: Ορισμός μεταβλητών του design spec STRIPPER στην καρτέλα Define.



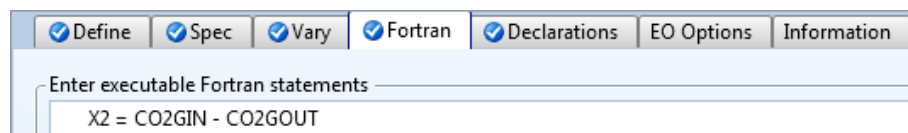
Design specification expressions

Spec:

Target:

Tolerance:

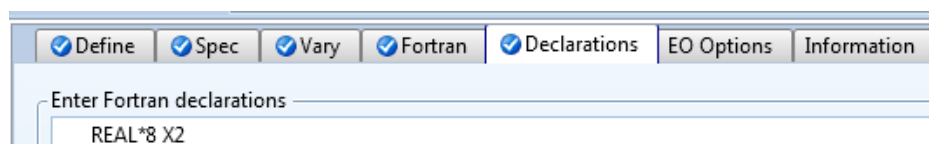
Είκ. 5.4: Καθορισμός της μεταβλητής στόχου του design spec STRIPPER.



Enter executable Fortran statements

`X2 = CO2GIN - CO2GOUT`

Είκ. 5.5: Δήλωση της επιθυμούσα τιμής X2 του design spec STRIPPER μέσω Fortran.



Enter Fortran declarations

`REAL*8 X2`

Είκ. 5.6: Καθορισμός του είδους της μεταβλητής X2 ως ακέραιο αριθμό στη καρτέλα Declarations.

5.6 Επιλογή συνθηκών για την εκτέλεση των αναλύσεων ευαισθησίας

Τα αέριο σύνθεσης προς καθαρισμό έχει τις ίδιες συνθήκες που αναφέρθηκαν στην ενότητα 4.5. Επίσης οι λειτουργικές συνθήκες των στηλών και του βοηθητικού εξοπλισμού είναι ίδιες με αυτές του απλού

ανθρακικού καλίου. Ωστόσο η σύσταση του διαλύτη εισόδου ήταν διαφορετική και η διαμόρφωση του αναλύεται παρακάτω. Το σύνολο των δεδομένων εισόδου της διεργασίας φαίνεται στον Πίν. 5.11.

Πίν. 5.11: Σύνοψη των δεδομένων που εισάχθηκαν στα ρεύματα εισόδου και στα μπλοκ της διεργασίας για την εκτέλεση των αναλύσεων ευαισθησίας του συστήματος ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη.

Ρεύματα εισόδου διεργασίας		
FEED	Πίεση ρεύματος	20 bar
	Θερμοκρασία ρεύματος	100 °C
	Σύσταση	Βλ. Πίν. 4.1
ABS-LEAN	Πίεση ρεύματος	18 bar
	Θερμοκρασία ρεύματος	100 °C
	Lean Loading	0.3
	Σύσταση	Βλ. ενότητα 5.6.1
Blocks		
FLASH	Πίεση λειτουργίας	19.5 bar
	Κατανάλωση ενέργειας	0 Watt
ABS	Αριθμός βαθμίδων	5
	Πίεση λειτουργίας	17 bar
	Πληρωτικό υλικό	IMTP NORTON 1in
	Πληρωμένο ύψος βαθμίδας	1.5 m
	Κλασματική προσέγγιση στη πλημμύριση	0.75
	Μέθοδος υπολογισμού holdup	Stichlmair et al. (1989)
	Υπολογισμός συντελεστών μεταφοράς μάζας	Onda et al. (1868)
	Υπολογισμός συντελεστών μεταφοράς θερμότητας	Chilton-Colburn
Μέθοδος υπολογισμού διεπιφάνειας	Onda et al. (1868)	
STR	Αριθμός βαθμίδων	6
	Πίεση λειτουργίας	1 atm
	Πληρωτικό υλικό	IMTP NORTON 1in
	Πληρωμένο ύψος βαθμίδας	1.5 m
	Κλασματική προσέγγιση στη πλημμύριση	0.75
	Μέθοδος υπολογισμού holdup	Stichlmair et al. (1989)
	Υπολογισμός συντελεστών μεταφοράς μάζας	Onda et al. (1868)
	Υπολογισμός συντελεστών μεταφοράς θερμότητας	Chilton-Colburn
Μέθοδος υπολογισμού διεπιφάνειας	Onda et al. (1868)	
CNDSR	Πίεση λειτουργίας	1 atm
	Θερμοκρασία εξόδου	50 °C
F-CNDSR	Πίεση λειτουργίας	1 atm
	Κατανάλωση ενέργειας	0 Watt
PUMP	Πίεση κατάθλιψης	18 bar
	Απόδοση αντλίας	0.7
	Απόδοση οδηγού	0.96
MIXER	Πτώση πίεσης	0 bar
SPIT	Πτώση πίεσης	0 bar
	Flow split spec	Βάση design spec M-BALANC
T-REGUL	Πίεση λειτουργίας	18 bar
	Κατανάλωση ενέργειας	Βάση design spec T-BALANC

5.6.1 Επιλογή σύστασης διαλύτη

Για το σχηματισμό των τριαδικών μιγμάτων K_2CO_3 -PZ- H_2O , θεωρήθηκε σκόπιμο η συγκέντρωση του K_2CO_3 να κυμανθεί στο εύρος 3.5 – 6.5 m K⁺ που αντιστοιχεί σε 19.5 – 31 wt. % K_2CO_3 . Το βήμα μεταβολής της συγκέντρωσης K⁺ ήταν 0.5 m και η ποσότητα H_2O ήταν ίση με 1.000 g αφού η γραμμομοριακότητα κατά

βάρος (m), δηλώνει τον αριθμό των moles της διαλυμένης ουσίας ανά χιλιόγραμμο διαλύτη (όχι διαλύματος). Για κάθε συγκέντρωση m K⁺, η πιπεραζίνη επιλέχθηκε με βάση τον λόγο αναλογίας συγκεντρώσεων mPZ/mK⁺, για τον οποίο επιλέχθηκαν οι εξής τιμές 0.1, 0.2, 0.3. Σκοπός ήταν η πιπεραζίνη να βρίσκεται σε καταλυτική ποσότητα στο διάλυμα γιατί η συγκεκριμένη διεργασία πραγματοποιείται σε υψηλή πίεση (~18 bar), που ευνοεί τον ρυθμό απορρόφησης CO₂ στο απλού ανθρακικού καλίου. Άλλωστε στη βιβλιογραφία [21, 35, 37, 38, 56] ο λόγος mPZ/mK⁺ δε έχει υπερβεί τη τιμή 0.5.

Δημιουργήθηκαν έτσι τρεις σειρές διαλυμάτων που φαίνονται στον Πίν. 5.12, χαρακτηριζόμενες από τον λόγο mPZ/mK⁺. Κάθε σειρά αποτελούταν από επτά μείγματα βάση συγκέντρωσης m K⁺ (3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5). Οι τύποι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της μαζικής παροχής των μιγμάτων ήταν:

$$wf_{K_2CO_3} = n_{K_2CO_3} \cdot Mr_{K_2CO_3} = \frac{m_{K^+}}{2} \cdot Mr_{K_2CO_3} \quad \text{έξ. 5.29}$$

$$wf_{PZ} = n_{PZ} \cdot Mr_{PZ} = m_{PZ} \cdot Mr_{PZ} \quad \text{έξ. 5.30}$$

$$wf_{H_2O} = 1.000 \text{ g} \quad \text{έξ. 5.31}$$

Πίν. 5.12: Μίγματα ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη που μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία, όπως διαμορφώθηκαν για τρεις αναλογίες mPZ/mK⁺ (0.1, 0.2, 0.3) και για συγκέντρωση ανθρακικού καλίου στο εύρος 3.5 – 6.5 m K⁺.

PZ/K ⁺	K ⁺ (m)	PZ (m)	PZ/K ⁺	K ⁺ (m)	PZ (m)	PZ/K ⁺	K ⁺ (m)	PZ (m)
0.1	3,5	0,35	0.2	3,5	0,7	0.3	3,5	1,05
	4	0,4		4	0,8		4	1,2
	4,5	0,45		4,5	0,9		4,5	1,35
	5	0,5		5	1		5	1,5
	5,5	0,55		5,5	1,1		5,5	1,65
	6	0,6		6	1,2		6	1,8
	6,5	0,65		6,5	1,3		6,5	1,95

5.7 Αποτελέσματα αναλύσεων ευαισθησίας

Πραγματοποιήθηκε πλήθος αναλύσεων ευαισθησίας στις τρεις σειρές διαλυμάτων που χαρακτηρίζονται από την αναλογία mPZ/mK⁺ (0.1, 0.2, 0.3) με σκοπό να μελετηθεί η επιρροή της συγκέντρωσης της πιπεραζίνης στην απόδοση της διεργασίας. Αρχικά πάρθηκε ένα μίγμα και συγκεκριμένα το 6.5mK⁺/0.65mPZ με lean loading 0.3 ώστε να βρεθεί ο αριθμός των βαθμίδων των στηλών ABS και STR που απαιτούνται για το σύστημα του ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη. Επιλέχθηκε το συγκεκριμένο διάλυμα γιατί άνηκε στη σειρά 0.1 που έχει την μικρότερη περιεκτικότητα σε πιπεραζίνη με αποτέλεσμα να αναμένεται υψηλότερος λόγος L/G και άρα μεγαλύτερος όγκος στηλών. Με αυτό τον τρόπο βρέθηκε και το απαιτούμενο ύψος των στηλών αφού το πληρωμένο ύψος κάθε βαθμίδας ισοδυναμεί με 1.5 m.

Στη συνέχεια, επειδή η εκτέλεση αναλύσεων σε κάθε διάλυμα του Πίν. 5.12 θα ήταν χρονοβόρα λαμβάνοντας υπόψη το πλήθος τους, πρώτο βήμα αποτέλεσε η επιλογή τριών αντιπροσωπευτικών μιγμάτων για κάθε σειρά. Έτσι η πρώτη ανάλυση ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκε ήταν η επιρροή της συγκέντρωσης του K⁺ κάθε σειράς στην απόδοση της διεργασίας, μελετώντας όλα τα μίγματα του Πίν. 5.12. Από τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης ανάλυσης, επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν για την εκτέλεση των υπόλοιπων αναλύσεων ευαισθησίας ως αντιπροσωπευτικά κάθε σειράς τα εξής μίγματα: 6.5mK⁺/0.65 mPZ (**PZ.0.1**), 6.5mK⁺/1.3mPZ (**PZ.0.2**), 6.5mK⁺/1.95mPZ (**PZ.0.3**).

Ακολούθησε η μελέτη μεταβολής της απόδοσης των μιγμάτων PZ.0.1, PZ.0.2, PZ.0.3 συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας της στήλης απορρόφησης (ABS), της πίεσης λειτουργίας της στήλης εκρόφησης (STR), του λόγου ανθράκωσης του διαλύτη εισόδου (lean loading), της θερμοκρασίας του διαλύτη εισόδου (ABS-LEAN) και τέλος της θερμοκρασίας του αερίου εισόδου (FEED). Παρατηρήθηκε ότι το διάλυμα PZ.0.3 είναι

ιδιαίτερα ελκυστικό από άποψη ενεργειακής κατανάλωσης αλλά δε πραγματοποιεί ικανοποιητικό διαχωρισμό H₂S.

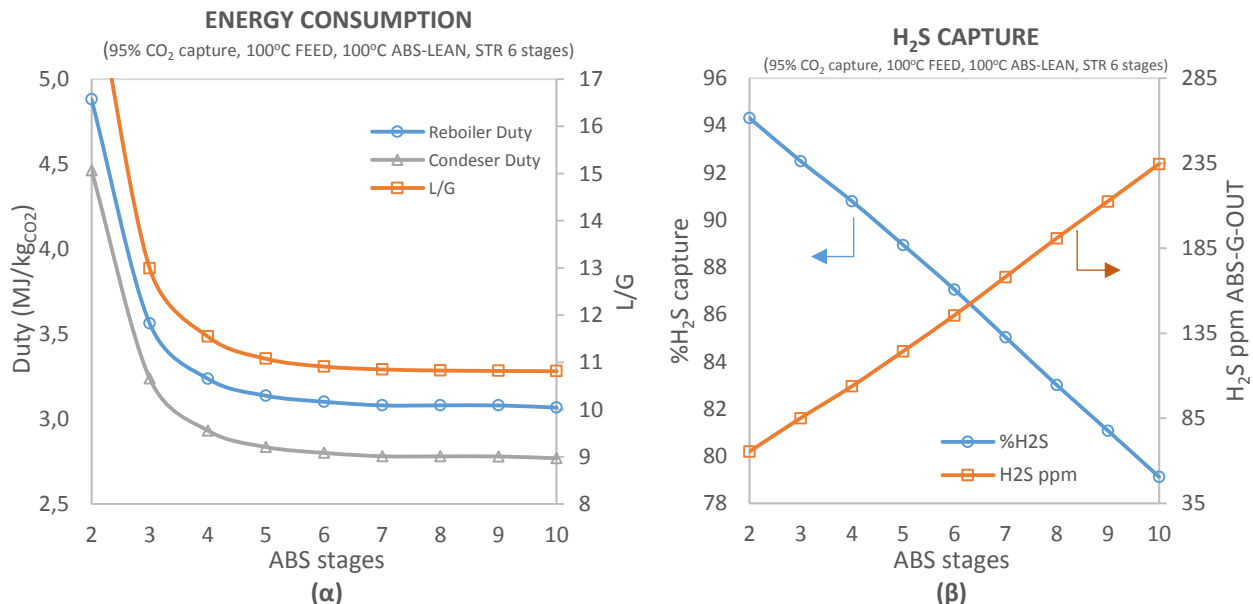
5.7.1 Αριθμός βαθμίδων των στηλών απορρόφησης και εκρόφησης

Πραγματοποιήθηκε μεταβολή του αριθμού των βαθμίδων του ABS από 2 μέχρι 10 με βήμα 1 κάνοντας χρήση ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη 6.5mK⁺/0.65mPZ, για την εύρεση του βέλτιστου αριθμού. Μελετήθηκε η επίδραση (α) στη κατανάλωση ενέργειας και β) στο καθαρισμό H₂S. Οι προδιαγραφές σχεδιασμού που εφαρμόστηκαν ήταν:

Spec	Vary
ABSORBER: 95% CO ₂ δέσμευση	Μαζική παροχή ABS-LEAN
STRIPPER: Αναγέννηση διαλύτη σε 0.3 lean loading	Ενεργειακή κατανάλωση STR
T-BALANC: LEAN3 (T°C) = ABS-LEAN (T°C)	Ενεργειακή κατανάλωση T-REQUL
M-BALANC: LEAN2 (kg/h) = ABS-LEAN (kg/h)	Διαχωρισμός ρεύματος WATER

Στο παρακάτω διάγραμμα, φαίνεται η επίπτωση των βαθμίδων της στήλης απορρόφησης (ABS) στην ενεργειακή κατανάλωση του αναβραστήρα και συμπυκνωτή. Παρόλο που η παροχή του αερίου ABS-G-IN είναι σταθερή και ίση με 2.23 kg/s, ο λόγος L/G παρατηρούμε ότι αυξάνεται σημαντικά για μικρό αριθμό βαθμίδων του ABS. Αυτό συμβαίνει γιατί η μείωση των βαθμίδων μικραίνει το χρόνο παραμονής του αερίου μέσα στη στήλη απορρόφησης, απαιτώντας μεγαλύτερη ποσότητα διαλύτη για την επίτευξη 95% CO₂ δέσμευσης. Αναλυτικότερα, από τις 2 μέχρι τις 10 βαθμίδες παρουσιάστηκε πτώση στην κατανάλωση του αναβραστήρα κατά -37.1 % και του συμπυκνωτή κατά -44.4%.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι το Aspen δείχνει την κατανάλωση ενέργειας για ψύξη με αρνητικό πρόσημο ενώ για θέρμανση με θετικό. Για λόγους όμως απεικόνισης της κατανάλωσης ενέργειας του αναβραστήρα (θέρμανση) και συμπυκνωτή (ψύξη) στο ίδιο διάγραμμα, οι τιμές του συμπυκνωτή αντιστοιχούν στις απόλυτες τιμές.



Διάγρ. 5.7: Μεταβολή (α) των καταναλώσεων αναβραστήρα και συμπυκνωτή και (β) της απόδοσης καθαρισμού συναρτήσει του αριθμού των βαθμίδων της στήλης ABS για μίγμα 6.5mK⁺/0.65mPZ με lean loading 0.3.

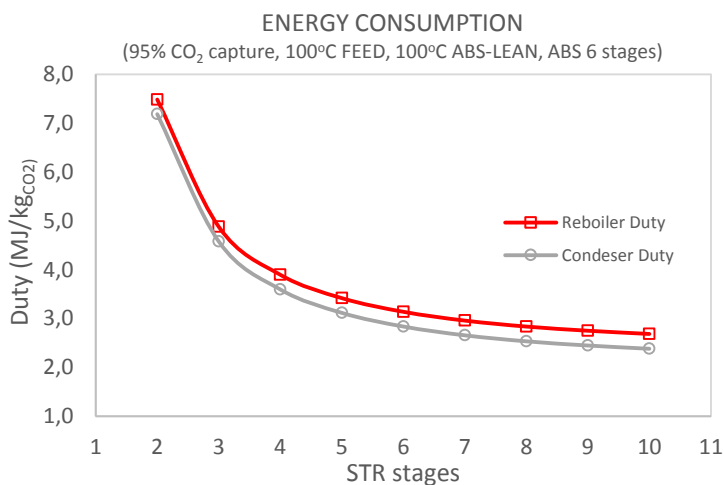
Για αριθμό βαθμίδων πέντε και άνω οι καταναλώσεις του αναβραστήρα και συμπυκνωτή δε μεταβάλλονται σημαντικά γεγονός που δείχνει ότι το σύστημα φθάνει σε ισορροπία. Για την απόφαση του αριθμού των βαθμίδων λειτουργίας έπρεπε να ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι μεγάλος αριθμός

βαθμίδων αυξάνει το πάγιο κόστος και κόστος συντήρησης. Ακόμα, όπως παρατηρείται στο Διάγρ. 5.7 (β) ο καθαρισμός H₂S είναι αποδοτικότερος για μικρό αριθμό βαθμίδων. Τελικά αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθούν **πέντε βαθμίδες στον ABS** και όχι έξι, καθώς η οι πέντε απαιτούν μόλις 0.04 MJ/kg_{CO2} περισσότερα από τις έξι και επιτυγχάνουν καλύτερο καθαρισμό H₂S.

Ακόμα, πραγματοποιήθηκε μεταβολή του αριθμού των βαθμίδων του STR από 2 μέχρι 10 με βήμα 1 για την εύρεση του βέλτιστου αριθμού όπου μελετήθηκε η επίδραση στη κατανάλωση ενέργειας. Κατά τη συγκεκριμένη ανάλυση ευαισθησίας η απόδοση καθαρισμού H₂S δεν αλλάζει καθώς δε μεταβάλλονται οι συνθήκες λειτουργίας του ABS. Οι προδιαγραφές σχεδιασμού που εφαρμόστηκαν ήταν:

Spec	Vary
ABSORBER: 95% CO ₂ δέσμευση	Μαζική παροχή ABS-LEAN
STRIPPER: Αναγέννηση διαλύτη σε 0.3 lean loading	Ενεργειακή κατανάλωση STR
T-BALANC: LEAN3 (T°C) = ABS-LEAN (T°C)	Ενεργειακή κατανάλωση T-REQUL
M-BALANC: LEAN2 (kg/h) = ABS-LEAN (kg/h)	Διαχωρισμός ρεύματος WATER

Η αύξηση του αριθμού των βαθμίδων του STR οδηγεί σε μείωση των καταναλώσεων του συμπυκνωτή και αναβραστήρα όπως φαίνεται στο Διάγρ. 5.8. Η αιτία είναι ότι ο διαλύτης διερχόμενος από την κορυφή της στήλης μέχρι τον αναβραστήρα υφίσταται καθαρισμό λόγω επαφής με την αντίρροπη ατμώδη φάση. Όταν το μήκος της στήλης είναι μικρό, τότε πρέπει να προσδοθεί περισσότερη ενέργεια, ώστε να παραχθεί μεγάλη ποσότητα ατμού ικανή να πραγματοποιήσει καθαρισμό σε μικρότερο χρόνο παραμονής. Μάλιστα για αριθμό βαθμίδων από 2 έως 6 παρουσιάζεται πτώση της κατανάλωσης του αναβραστήρα κατά -58.1% και του συμπυκνωτή κατά -60.5%. Τελικά επιλέχθηκαν **έξι βαθμίδες** και όχι επτά για τη μείωση του παγίου κόστους και του κόστους συντήρησης.



Διάγρ. 5.8: Μεταβολή των καταναλώσεων του αναβραστήρα και συμπυκνωτή συναρτήσει των βαθμίδων της στήλης ABS για μίγμα 6.5mK⁺/0.65mPZ με lean loading 0.3.

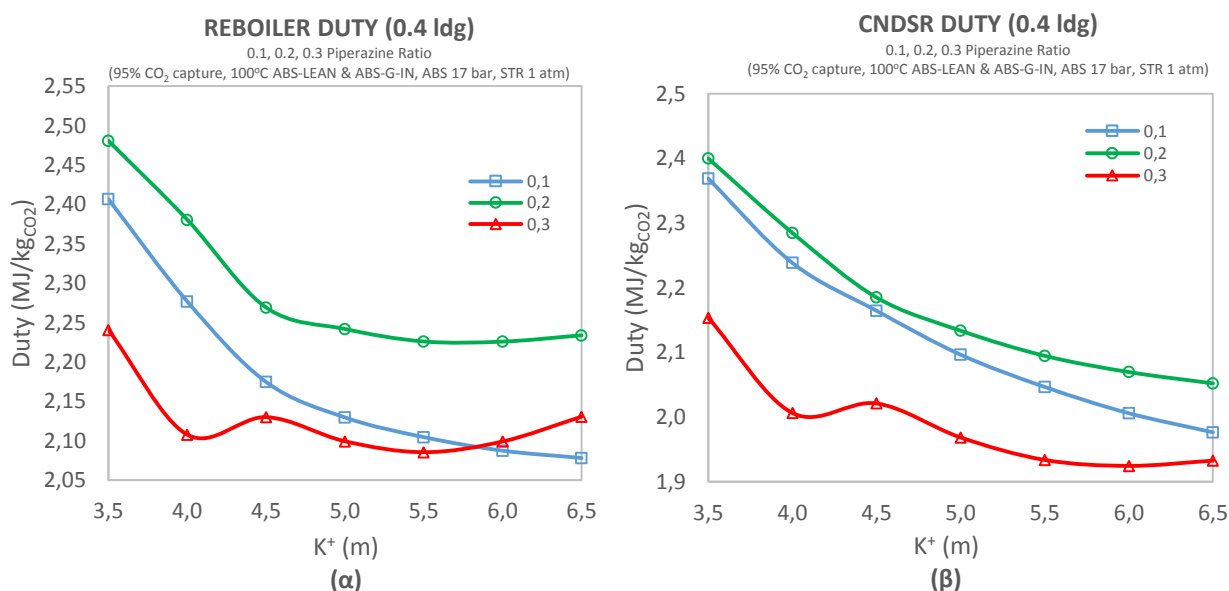
5.7.2 Συγκέντρωση K⁺ για κάθε σειρά διαλυμάτων 0.1, 0.2, 0.3 mPZ/mK⁺

Η συγκέντρωση του ανθρακικού καλίου μεταβλήθηκε στο εύρος 3.5 – 6.5 m K⁺ με βήμα 0.5 m, ενώ η συγκέντρωση πιπεραζίνης διαμορφώθηκε από το λόγο mPZ/mK⁺ σχηματίζοντας όλα τα μίγματα του Πίν. 5.12. Αρχικά επιλέχθηκε ο λόγος ανθράκωσης του διαλύτη εισόδου να είναι 0.3 αλλά όπως θα φανεί στη συνέχεια, το lean loading ασκεί έντονη επιρροή στην απόδοση της διεργασίας του υδατικού ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη κάνοντας την πιο αποδοτική από το απλό υδατικό κάλιο για τιμή τουλάχιστον 0.4. Έτσι οι ακόλουθες αναλύσεις είναι για **lean loading 0.4**. Οι προδιαγραφές σχεδιασμού διατηρήθηκαν ως:

Spec	Vary
ABSORBER: 95% CO ₂ δέσμευση	Μαζική παροχή ABS-LEAN
STRIPPER: Αναγέννηση διαλύτη σε 0.4 lean loading	Ενεργειακή κατανάλωση STR
T-BALANC: LEAN3 (T °C) = ABS-LEAN (T °C)	Ενεργειακή κατανάλωση T-REQUL
M-BALANC: LEAN2 (kg/h) = ABS-LEAN (kg/h)	Διαχωρισμός ρεύματος WATER

Η χωρητικότητα CO₂ στο διάλυμα αυξάνεται καθώς μεγαλώνει η συγκέντρωση των διαλυμένων ουσιών. [37]. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι η χωρητικότητα εκφράζεται ως molesCO₂/kg_{solution} οπότε μπορεί να εκφραστεί έμμεσα μέσω του λόγου L/G που δείχνει την απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη για συγκεκριμένο ποσοστό CO₂ δέσμευσης. Η προσθήκη του K₂CO₃ μεγαλώνει το pH του διαλύματος μειώνοντας την τάση πρωτονίωσης αμινών και αυξάνοντας τα καρβαμικά είδη αμίνης. Ο Cullinane [37, 38, 56] ανέφερε ότι μέγιστο ποσοστό των αντιδρώντων επιτυγχάνεται για αναλογία K⁺/PZ ίση με 2:1. Η πιπεραζίνη έχει δύο δραστικά είδη, τα PZ και PZCOO⁻. Σε υδατικό διάλυμα πιπεραζίνης παρουσία CO₂ το ποσοστό των PZCOO⁻ και PZ(COO⁻)₂ που δημιουργούνται μπορεί να φθάσει το 20% της ολικής πιπεραζίνης. Όταν προστίθεται K⁺, το ποσοστό αυτό μπορεί να γίνει έως και 50%. Η ενθαλπία απορρόφησης CO₂ στο διάλυτη ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη κυμαίνεται στο εύρος -40 με -75 kJ/mol, μειώνεται από το σχηματισμό σημαντικής ποσότητας HCO₃⁻ και εξαρτάται άρρηκτα από την αναλογία K⁺/PZ [37].

Το Διάγρ. 5.9 δείχνει τη επιρροή της συγκέντρωσης K⁺ στη κατανάλωση του αναβραστήρα και στο λόγο L/G. Η σειρά 0.3 που έχει το μεγαλύτερο λόγο mPZ/mK⁺ και άρα συγκέντρωση πιπεραζίνης, έχει το μικρότερο λόγο L/G και ως επακόλουθα κατανάλωση αναβραστήρα. Θα αναμενόταν η σειρά 0.1 να έχει τη μεγαλύτερη ενεργειακή απαίτηση, πράγμα το οποίο δε συμβαίνει αφού η σειρά 0.2 είναι η πιο απαιτητική. Πρέπει να τονιστεί ότι η συγκεκριμένη συμπεριφορά παρουσιάζεται για lean loading 0.4, δε είναι όμως καθολική γιατί όπως θα φανεί στη συνέχεια αλλάζει σημαντικά συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης εισόδου.



Διάγρ. 5.9: Κατανάλωση (α) αναβραστήρα και (β) συμπυκνωτή συναρτήσει της συγκέντρωσης K⁺ για τις τρεις σειρές μιγμάτων που έχουν αναλογία PZ/K⁺ ίση με 0.1, 0.2, 0.3 και lean loading 0.4.

Η ενεργειακή απαίτηση του αναβραστήρα συνίσταται τρεις βασικές παραμέτρους:

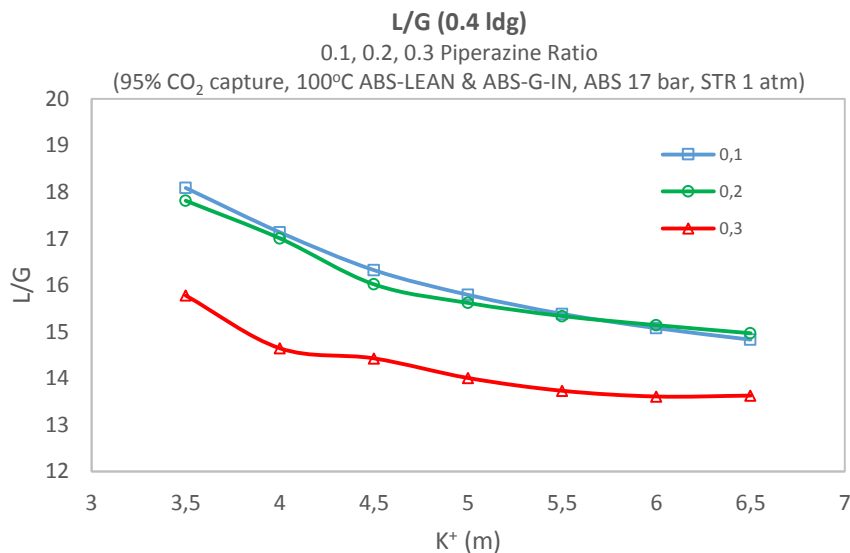
- 1) Ειδική θερμότητα για την αύξηση της θερμοκρασίας του πλούσιου διαλύτη στη θερμοκρασία βρασμού που λειτουργεί ο αναβραστήρας. Ακόμα, κατά την εισαγωγή του διαλύτη στη στήλη κάποιο ποσό του CO₂ απομακρύνεται με αποτέλεσμα να υπάρχει μία μερική ψύξη. Άρα η

πρόσδοση θερμότητας για τη θέρμανση του διαλύτη στη θερμοκρασία βρασμού καλύπτει και αυτό το ποσό θερμότητας που χάνεται.

- 2) Θερμότητα εξάτμισης για τη παραγωγή ατμού μέσα στη στήλη απορρόφησης αφού ο ατμός αποτελεί κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά του CO₂ από την υγρή στη αέρια φάση.
- 3) Θερμότητα αντίδρασης (ΔH_{abs}) για τη απελευθέρωση του CO₂ από τον πλούσιο διαλύτη.

Ένα διάλυμα 3.6 m K⁺ έχει χαμηλή ενθαλπία απορρόφησης $\Delta H_{abs} \approx -7.5$ kcal/mol. Καθώς προστίθεται αμίνη αναμένεται αύξηση της ΔH_{abs} που οφείλεται στην αντίδραση του CO₂ με τη PZ. Το μοντέλο του Hilliard που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία εκτιμά το υδατικό διάλυμα PZ 1.8m να έχει ΔH_{abs} μεταξύ -17 και -22 kcal/mol (η ενθαλπία απορρόφησης της MEA είναι περίπου -22 kcal/mol). Ακόμα, εκτιμά ότι η προσθήκη πιπεραζίνης στο υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου αυξάνει τη ΔH_{abs} από -7 σε -25 kcal/mol.

Η σειρά 0.2 παρουσίασε λοιπόν μεγαλύτερη ενεργειακή κατανάλωση από τη 0.1, γιατί ενώ έχει παρόμοιο λόγο L/G, που υποδεικνύει ότι ίδια μάζα διαλύτη καλείται να αναγεννηθεί, περιέχει περισσότερη ποσότητα πιπεραζίνης που οδηγεί σε αύξηση της ΔH_{abs} . Όταν μεγαλώνει η ΔH_{abs} , αυξάνεται η ενεργειακή κατανάλωση του αναβραστήρα ώστε να απελευθερωθεί το CO₂ για την ανάκτηση του διαλύτη.



Διάγρ. 5.10: Μεταβολή του λόγου L/G συναρτήσει της συγκέντρωσης K⁺ για τις τρεις σειρές μιγμάτων που έχουν αναλογία mPZ/mK⁺ ίση με 0.1, 0.2, 0.3 και lean loading 0.4.

Ο λόγος L/G της σειρά 0.3 είναι αρκετά μικρότερος από τις σειρές 0.1 και 0.2 όπως φαίνεται στο Διάγρ. 5.10. Μάλιστα η σειρά 0.3 έχει μέσο όρο 14.2 ενώ οι σειρές 0.1 και 0.2 κυμαίνονται στο ίδιο επίπεδο με μέσο όρο περίπου 16. Το ποσοστό δέσμευσης CO₂ είναι ίδιο και για τις τρεις σειρές, ίσο με 95%, που σημαίνει ότι η ποσότητα CO₂ δεσμεύεται είναι ίδια σε κάθε περίπτωση. Το γεγονός λοιπόν ότι η σειρά 0.3 έχει αισθητά μικρότερο L/G οφείλεται στο ότι το διάλυμα είναι πιο πυκνό έχοντας περισσότερα δραστικά είδη.

Αξιοσημείωτη ωστόσο είναι η συμπεριφορά της 0.1 σειράς η οποία έχει τον ίδιο λόγο L/G με τη 0.2 παράλο που το άθροισμα των αντιδρώντων στοιχείων (K⁺ και PZ) είναι λιγότερο. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το Διάγρ. 5.10 στο οποίο απεικονίζεται ο λόγος ανθράκωσης του πλούσιου διαλύτη (rich loading) και από την παρακάτω εξίσωση που αναλύει τον σχηματισμό του rich loading.

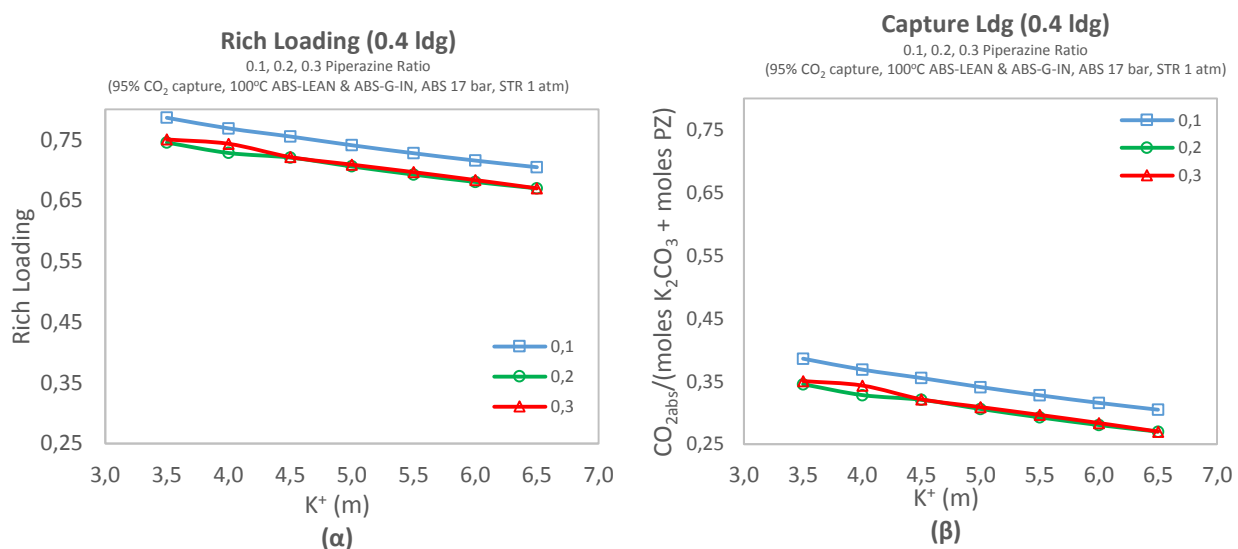
$$Rich\ Ldg = Lean\ Ldg + Capture\ Ldg \quad \text{έξ. 5.32}$$

$$Capture\ Ldg = \frac{CO_{2abs}}{moles\ K_2CO_3 + moles\ PZ} \quad \text{έξ. 5.33}$$

Το rich loading διαμορφώνεται από το άθροισμα του lean loading και του λόγου ανθράκωσης απορρόφησης βάσει της εξ. 5.32. Το lean loading είναι 0.4 σε κάθε σειρά οπότε η τιμή του rich loading εξαρτάται αποκλειστικά από το λόγο ανθράκωσης απορρόφησης. Ο λόγος ανθράκωσης από τη δέσμευση CO₂ υπολογίζεται ως CO₂abs/(moles K₂CO₃+moles PZ). Στη συγκεκριμένη περίπτωση το δεσμευόμενο ποσό CO₂ (CO₂ absorbed) είναι ίδιο αφού το ποσοστό καθαρισμού είναι σταθερό (95%), με αποτέλεσμα το rich loading να επηρεάζεται αποκλειστικά από το παρονομαστή, δηλαδή το άθροισμα αντιδρώντων του διαλύτη (moles K₂CO₃ + moles PZ). Το άθροισμα των αντιδρώντων του διαλύτη διαμορφώνεται από τη συγκέντρωση του ανθρακικού καλίου και πιπεραζίνης αλλά και από τη ποσότητα του καταναλισκόμενου διαλύτη. Έτσι λοιπόν, η σειρά 0.1 που παρουσιάζει τον ίδιο λόγο L/G με την 0.2 και άρα καταναλώνει την ίδια ποσότητα διαλύτη, δεδομένου ότι περιέχει μικρότερη συγκέντρωση K⁺ και PZ, πρέπει να έχει μεγαλύτερο λόγο ανθράκωσης απορρόφησης για να πετύχει το ίδιο ποσοστό καθαρισμού. Η συνθήκη αυτή επιβεβαιώνεται στο Διάγρ. 5.11 (β).

Το γεγονός ότι η σειρά 0.1 έχει μεγαλύτερο rich loading από τη 0.2 παρόλο που έχει μικρότερο άθροισμα αντιδρώντων, υποδεικνύει ότι έχει περισσότερες δραστικές ενώσεις. Όπως έχει προαναφερθεί τα δραστικά είδη της πιπεραζίνης είναι δύο τα PZ και PZCOO⁻, η ποσότητα των οποίων είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την αναλογία K⁺/PZ. Η αιτία είναι ότι οι ενώσεις CO₃²⁻ και HCO₃⁻ ρυθμίζουν τη πρωτονίωση της αμίνης περιορίζοντάς τη, ενώ αυξάνουν τα καρβαμιδικά είδη. Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται ο λόγος ανθράκωσης απορρόφησης του διαλύτη.

Αντίστοιχα, από το Διάγρ. 5.11 παρατηρείται ότι οι σειρές 0.3 και 0.2 έχουν παρόμοιο rich και capture loading. Για την επίτευξη ίδιου ποσοστού καθαρισμού, αφού η σειρά 0.3 έχει υψηλότερη συγκέντρωση αντιδρώντων, θα πρέπει να καταναλωθεί μικρότερη ποσότητα διαλύτη, γεγονός που επιβεβαιώνεται από το Διάγρ. 5.10 όπου η σειρά 0.3 έχει μικρότερο L/G.

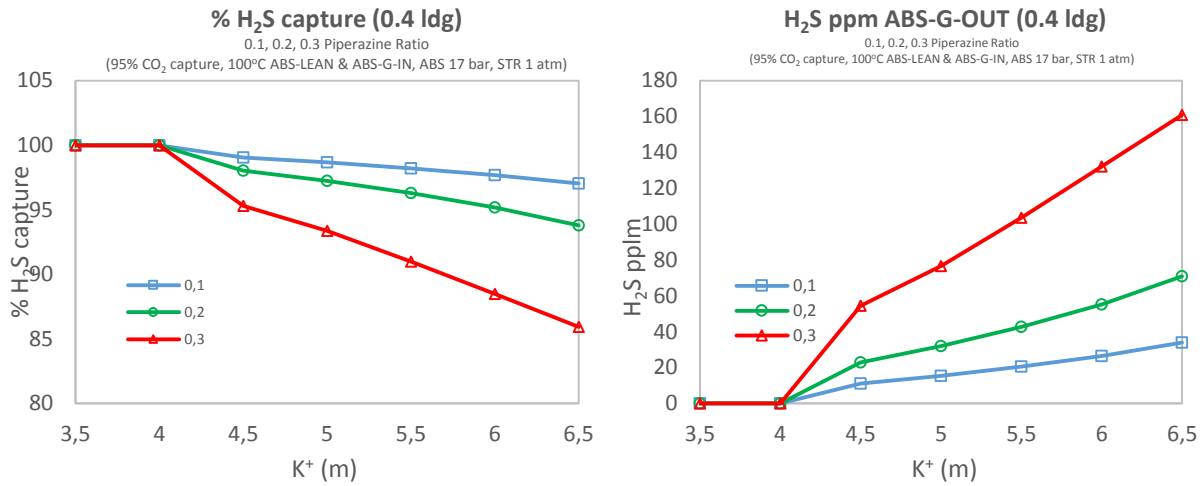


Διάγρ. 5.11: Μεταβολή του (α) λόγου ανθράκωσης πλούσιου διαλύτη (rich loading) και (β) του λόγου ανθράκωσης απορρόφησης (capture loading) συναρτήσει της συγκέντρωσης K⁺ για τις τρεις σειρές μιγμάτων που έχουν αναλογία PZ/K⁺ ίση με 0.1, 0.2, 0.3 και lean loading 0.4.

Στα Διάγρ. 5.12 ακολουθεί σύγκριση της απόδοσης καθαρισμού H₂S μεταξύ των τριών σειρών. Φαίνεται να επιτυγχάνεται καλύτερος καθαρισμός για τη σειρά 0.1, ακολουθεί η 0.2 και τέλος η 0.3. Ο καθαρισμός του H₂S ευνοείται όταν η παροχή του διαλύτη είναι μεγάλη, γεγονός που απεικονίζεται από τον λόγο L/G (Διάγρ. 5.10). Είδαμε όμως ότι οι σειρές 0.1 και 0.2 έχουν παρόμοιο λόγο L/G. Το γεγονός ότι η 0.1 πραγματοποιεί λίγο αποδοτικότερο καθαρισμό οφείλετε στο ότι η περιεκτικότητα σε διαλυμένες ενώσεις είναι μικρότερη έχοντας περισσότερη ποσότητα νερού. Η μεγαλύτερη ποσότητα νερού μετατοπίζει την ισορροπία των παρακάτω αντιδράσεων προς τη πλευρά των προϊόντων βελτιώνοντας τον καθαρισμό.

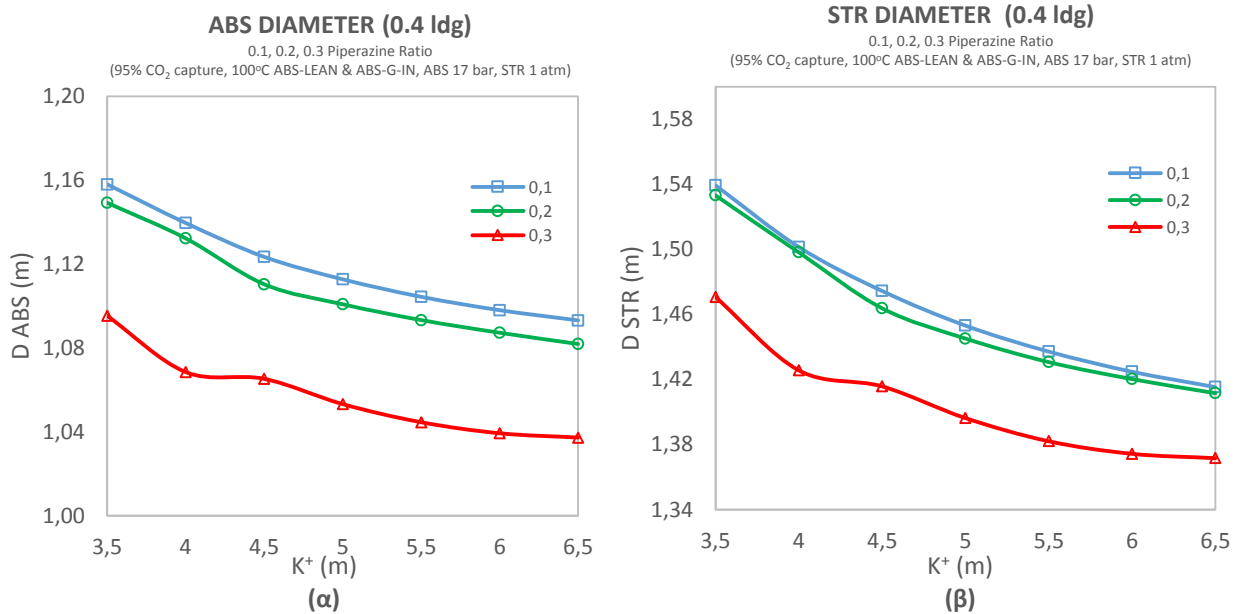


Ακόμα, σε όλες τις σειρές παρουσιάζεται μείωση της απόδοσης καθαρισμού με την αύξηση της συγκέντρωσης K^+ , αφού μειώνεται και ο λόγος L/G.



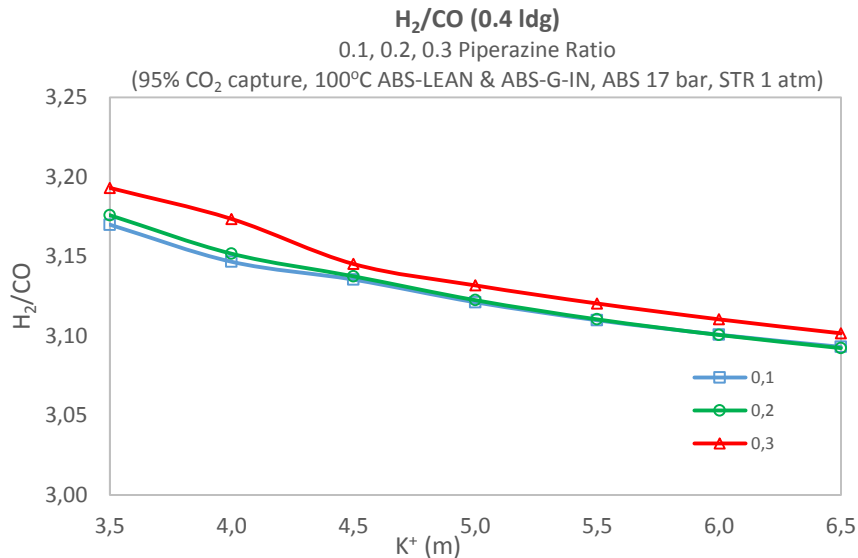
Διάγρ. 5.12: Εξάρτηση της απόδοσης καθαρισμού H₂S συναρτήσει της συγκέντρωσης K⁺ για τις τρεις σειρές μιγμάτων που έχουν αναλογία mPZ/mK⁺ ίση με 0.1, 0.2, 0.3 και lean loading 0.4..

Αναφορικά με τη διαστασιολόγηση των δύο πύργων, παρατηρείται ελάττωση της διαμέτρου με την αύξηση της συγκέντρωσης K⁺ αφού μειώνεται και η παροχή του απαιτούμενου διαλύτη (λόγος L/G). Οι σειρές 0.1 και 0.2 έχουν παρόμοιο λόγο L/G, οπότε και σχετικά ίδιες διαστάσεις πύργων. Αντίθετα η σειρά 0.3 έχει μικρότερη διάμετρο κατά 5 cm ως μέσο όρο από τις σειρές 0.1 και 0.2.



Διάγρ. 5.13: Μεταβολή των διαμέτρων (α) ABS και (β) STR συναρτήσει της συγκέντρωσης K⁺ για τις τρεις σειρές μιγμάτων που έχουν αναλογία mPZ/mK⁺ ίση με 0.1, 0.2, 0.3 και lean loading 0.4.

Απαραίτητο είναι η στοιχειομετρική αναλογία H₂/CO του καθαρισμένου αερίου να είναι τουλάχιστον 3 αφού σκοπός είναι στη συνέχεια να ακολουθήσει μεθανοποίηση. Στο Διάγρ. 5.14 παρατηρούμε ότι η συνθήκη αυτή πληρείται για όλες τις σειρές και μάλιστα η τιμή είναι παρόμοια.



Διάγρ. 5.14: Εξάρτηση του λόγου H₂/CO συναρτήσει της συγκέντρωσης K⁺ για τις τρεις σειρές μιγμάτων που έχουν αναλογία mPZ/mK⁺ ίση με 0.1, 0.2, 0.3 και lean loading 0.4.

Για τις ακόλουθες αναλύσεις ευαισθησίας επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθούν τρία διαλύματα, ένα από κάθε σειρά, αφού η μελέτη και των εικοσιένα μιγμάτων θα ήταν ιδιαίτερα χρονοβόρα. Συγκεκριμένα επιλέχθηκαν τα διαλύματα κάθε σειράς με συγκέντρωση 6.5K⁺ γιατί είχαν χαμηλή κατανάλωση, επιτυγχάνουν καλύτερο καθαρισμό H₂S και έχουν ελαφρώς μικρότερη διάμετρο σπηλών. Έτσι, οι επόμενες αναλύσεις αναφέρονται στα μίγματα 6.5 mK⁺/0.65 mPZ, 6.5 mK⁺/1.3 mPZ, 6.5 mK⁺/1.95 mPZ. Για διευκόλυνση, στη συνέχεια τα προαναφερθέντα διαλύματα αναφέρονται ως:

- **PZ.0.1** = 6.5 mK⁺/0.65 mPZ
- **PZ.0.2** = 6.5 mK⁺/1.3 mPZ
- **PZ.0.3** = 6.5 mK⁺/1.95 mPZ

Πίν. 5.13: Αποτελέσματα ELECNRTL από τη μεταβολή της συγκέντρωσης K⁺ για τις τρεις σειρές μιγμάτων που έχουν αναλογία mPZ/mK⁺ ίση με 0.1, 0.2, 0.3 και lean loading 0.4.

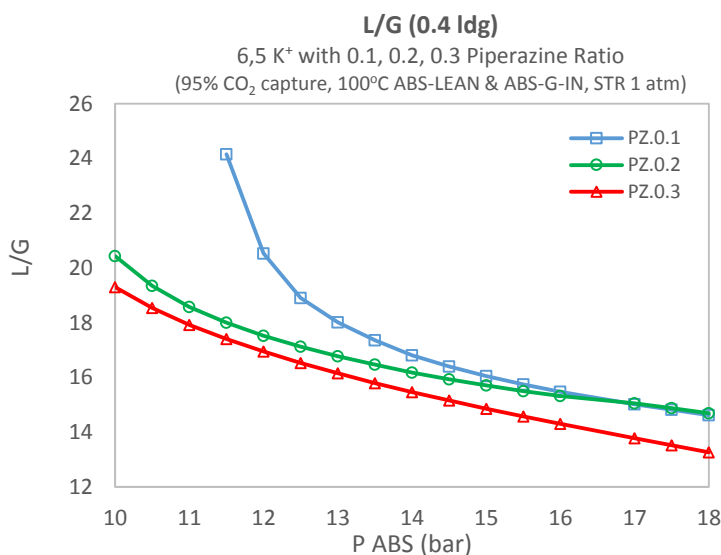
PZ/K ⁺	K ⁺ (m)	PZ (m)	REBOILER MJ/kg _{CO2}	CNDSR MJ/kg _{CO2}	% H ₂ S capture	H ₂ S ppm ABS-G-OUT	L/G	CNDSR MJ/kg _{CO2}	Rich Ldg	H ₂ /CO
0,1	3,5	0,35	-2,41	-2,37	100	0,01	18,1	2,37	0,786	3,17
	4	0,4	2,28	-2,24	100	0,01	17,1	2,24	0,769	3,15
	4,5	0,45	2,17	-2,16	99	11,06	16,3	2,16	0,755	3,14
	5	0,5	2,13	-2,10	99	15,42	15,8	2,10	0,741	3,12
	5,5	0,55	2,10	-2,05	98	20,62	15,4	2,05	0,728	3,11
	6	0,6	2,09	-2,01	98	26,52	15,1	2,01	0,716	3,10
	6,5	0,65	2,08	-1,98	97	34,00	14,8	1,98	0,705	3,09
0,2	3,5	0,7	2,48	-2,40	100	0,01	17,8	2,40	0,745	3,18
	4	0,8	2,38	-2,28	100	0,01	17,0	2,28	0,728	3,15
	4,5	0,9	2,27	-2,19	98	22,91	16,0	2,19	0,721	3,14
	5	1	2,24	-2,13	97	31,90	15,6	2,13	0,706	3,12
	5,5	1,1	2,23	-2,09	96	42,69	15,3	2,09	0,693	3,11
	6	1,2	2,23	-2,07	95	55,09	15,1	2,07	0,681	3,10
	6,5	1,3	2,23	-2,05	94	70,88	15,0	2,05	0,670	3,09
0,3	3,5	1,05	2,24	-2,15	100	0,01	15,8	2,15	0,750	3,19
	4	1,2	2,11	-2,01	100	0,03	14,6	2,01	0,743	3,17
	4,5	1,35	2,13	-2,02	95	54,45	14,4	2,02	0,722	3,15
	5	1,5	2,10	-1,97	93	76,63	14,0	1,97	0,709	3,13
	5,5	1,65	2,09	-1,93	91	103,60	13,7	1,93	0,697	3,12
	6	1,8	2,10	-1,92	88	132,19	13,6	1,92	0,684	3,11
	6,5	1,95	2,13	-1,93	86	160,95	13,6	1,93	0,670	3,10

5.7.3 Πίεση λειτουργίας του πύργου απορρόφησης

Η πίεση λειτουργίας του ABS μεταβλήθηκε με βήμα 0.5 bar, στο εύρος 10-18 bar και μελετήθηκε η επίδραση της στη απόδοση του συστήματος για διαλύτη 6.5mK⁺/0.65 mPZ (**PZ.0.1**), 6.5mK⁺/1.3mPZ (**PZ.0.2**), 6.5mK⁺/1.95mPZ (**PZ.0.3**) με lean loading 0.4. Μελετήθηκε λοιπόν η επίδραση στη α) κατανάλωση ενέργειας, β) στη καθαρισμό H₂S και γ) στη διάμετρο των δύο στηλών δ) στην ποσότητα εξατμιζόμενης πιπεραζίνης. Οι προδιαγραφές σχεδιασμού διατηρήθηκαν ως εξής:

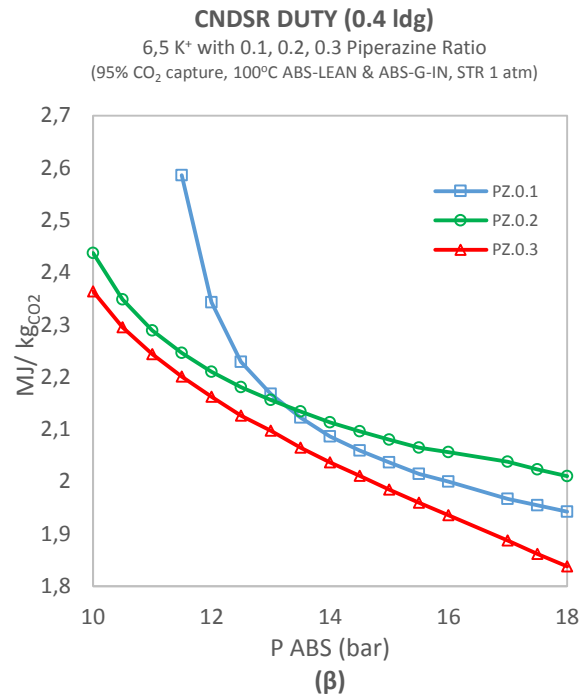
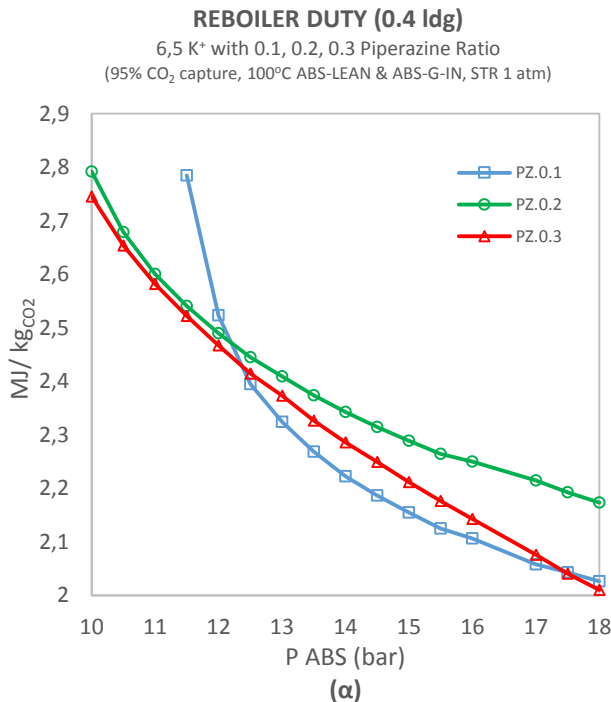
Spec	Vary
ABSORBER: 95% CO ₂ δέσμευση	Μαζική παροχή ABS-LEAN
STRIPPER: Αναγέννηση διαλύτη σε 0.4 lean loading	Ενεργειακή κατανάλωση STR
T-BALANC: LEAN3 (T °C) = ABS-LEAN (T °C)	Ενεργειακή κατανάλωση T-REQUL
M-BALANC: LEAN2 (kg/h) = ABS-LEAN (kg/h)	Διαχωρισμός ρεύματος WATER

Η αυξημένη πίεση λειτουργίας του ABS είναι ευνοϊκή για τη διεργασία της απορρόφησης αφού παρουσιάζεται σε όλα τα διαλύματα πτώση του λόγου L/G (Διάγρ. 5.15) άρα και της απαιτούμενης ποσότητας διαλύτη για την επίτευξη του 95% CO₂ καθαρισμό. Το διάλυμα PZ.0.3 έχει το μικρότερο L/G σε όλο το εύρος πιέσεων. Ο λόγος L/G του διαλύματος PZ.0.1 επηρεάζεται έντονα από τη πίεση λειτουργίας του ABS και σε υψηλές πιέσεις αποκτά ίδια τιμή με το PZ.0.2. Στο υπό μελέτη εύρος πιέσεων ο λόγος L/G του PZ.0.1 κυμαίνεται μεταξύ 24.1 -14.6, του PZ.0.2 μεταξύ 20.4 – 14.6 και του PZ.0.3 ανάμεσα σε 19.3 – 13.3.



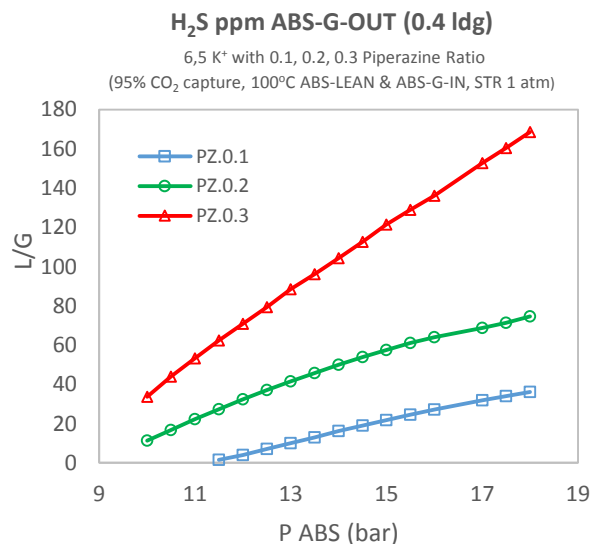
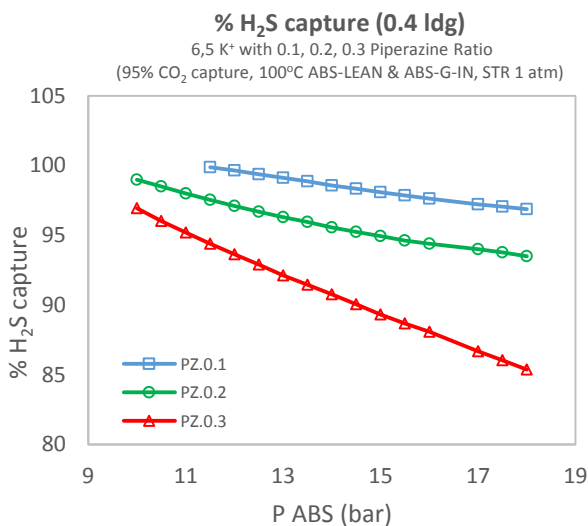
Διάγρ. 5.15: Μεταβολή του λόγου L/G συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας της στήλης ABS για τα τρία διαλύματα συγκέντρωσης 6.5mK⁺/0.65 mPZ (**PZ.0.1**), 6.5mK⁺/1.3mPZ (**PZ.0.2**), 6.5mK⁺/1.95mPZ (**PZ.0.3**) με lean loading 0.4.

Ομοίως η ενεργειακή απαίτηση του αναβραστήρα του διαλύματος PZ.0.1 παρουσιάζει εντονότερη μεταβολή συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας του ABS. Μάλιστα, στο εύρος πιέσεων 12.5 – 17 bar έχει τη χαμηλότερη κατανάλωση. Θα αναμενόταν το PZ.0.3 να έχει τη μικρότερη κατανάλωση αφού έχει και το μικρότερο λόγο L/G πράγμα το οποίο δε συμβαίνει γιατί όπως προαναφέρθηκε η προσθήκη πιπεραζίνης αυξάνει τη ΔH_{abs}, με αποτέλεσμα να χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για τη αναγέννηση του διαλύτη. Η κατανάλωση του συμπυκνωτή ελαττώνεται με την αύξηση της πίεσης όπως φαίνεται στο ακόλουθο Διάγρ. 5.16 αφού μικραίνει ο λόγος L/G και κατ' επέκταση η ανακυκλοφορία του διαλύτη. Το PZ.0.3 έχει το μικρότερο λόγο L/G και απαιτεί τη λιγότερη ενέργεια για συμπύκνωση αφού λιγότερη ποσότητα διαλύτη καλείται να συμπυκνωθεί.



Διάγρ. 5.16: Μεταβολή της κατανάλωσης του (α) αναβραστήρα και (β) συμπυκνωτή συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας της στήλης ABS για τα τρία διαλύματα συγκέντρωσης 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3) με lean loading 0.4.

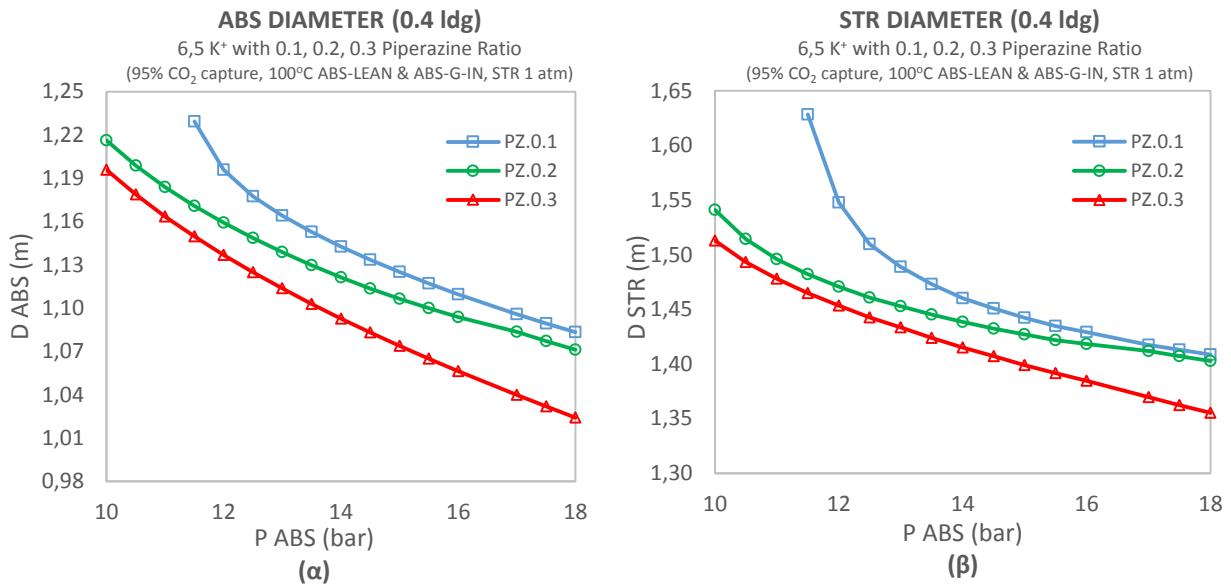
Στα ακόλουθα Διάγρ. 5.17 (α) και (β), ακολουθεί σύγκριση της απόδοσης καθαρισμού H₂S μεταξύ των τριών διαλυμάτων. Φαίνεται να επιτυγχάνεται καλύτερος καθαρισμός για το διάλυμα PZ.0.1, ακολουθεί το PZ.0.2 και τέλος το PZ.0.3. Ο καθαρισμός του H₂S ευνοείται όταν η παροχή του διαλύτη είναι μεγάλη, γεγονός που απεικονίζεται από τον λόγο L/G (Διάγρ. 5.15). Όμως για πίεση 15.5 – 18 τα διαλύματα PZ.0.1 και PZ.0.2 έχουν παρόμοιο λόγο L/G. Το γεγονός ότι το διάλυμα PZ.0.1 πραγματοποιεί αποδοτικότερο καθαρισμό οφείλεται στο ότι η περιεκτικότητα του σε διαλυμένες ενώσεις είναι μικρότερη έχοντας περισσότερη ποσότητα νερού επιτυγχάνοντας καλύτερο ξέπλυμα H₂S.



Διάγρ. 5.17: Εξάρτηση της απόδοσης καθαρισμού H₂S συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας της στήλης ABS για τα τρία διαλύματα συγκέντρωσης 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3) με lean loading 0.4.

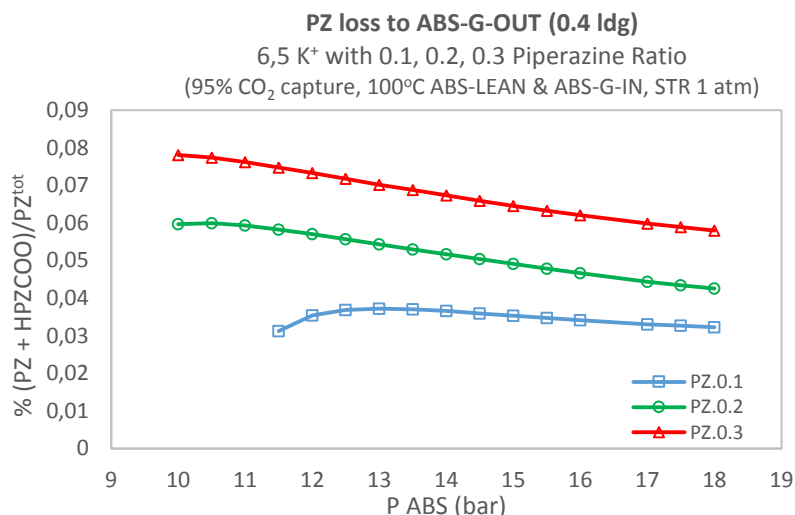
Το διάλυμα PZ.0.3 παρουσιάζει μικρότερο διάμετρο και στις δύο στήλες ABS και STR εφόσον έχει χαμηλότερη ανακυκλοφορία διαλύτη (L/G). Παρόλα αυτά η διαφορά δεν είναι σημαντική καθώς σε σχέση

με τις διαμέτρους του PZ.0.3, το PZ.0.2 έχει περίπου κατά 3 cm μεγαλύτερη διάμετρο και το PZ.0.1 κατά 5 cm.



Διάγρ. 5.18: Μεταβολή της διαμέτρου των στηλών (α) ABS και (β) STR συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας της στήλης ABS για τα τρία διαλύματα συγκέντρωσης 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3) με lean loading 0.4.

Το περισσότερο μέρος απωλειών πιπεραζίνης συμβαίνει στον ABS μέσω του καθαρισμένου αερίου που απομακρύνεται από τη στήλη. Το ποσό αυτό στο παρακάτω διάγραμμα εκφράζεται ως επί τοις εκατό μοριακό ποσοστό σε σχέση με την ολική πιπεραζίνη (PZ + HPZCOO)/PZ_{tot}. Το Aspen στην αέρια φάση δεν περιέχει ιόντα άρα η πιπεραζίνη που εξατμίζεται είναι υπό τη μορφή των ειδών PZ και HPZCOO. Το ποσοστό εξατμισμού είναι πολύ μικρό, της τάξεως του 0.05% και μεγαλώνει με την αύξηση της συγκέντρωσης πιπεραζίνης όπως φαίνεται και στο Διάγρ. 5.19. Παρατηρείται ότι η πίεση λειτουργίας δε ασκεί ιδιαίτερη επιρροή στο ποσό εξατμισμού. Τέλος, το ποσό πιπεραζίνης που εξατμίζεται από τον STR είναι αμελητέο γι' αυτό δεν απεικονίζεται διαγραμματικά.



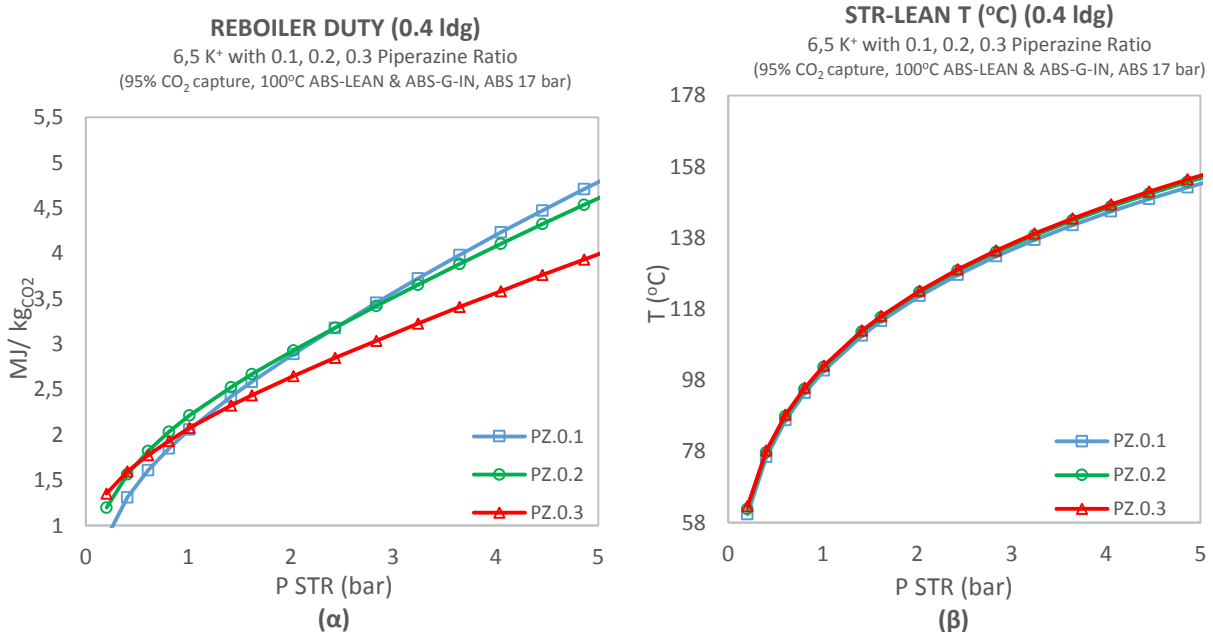
Διάγρ. 5.19: Πητικότητα πιπεραζίνης συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας της στήλης ABS για τα τρία διαλύματα συγκέντρωσης 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3) με lean loading 0.4.

5.7.4 Πίεση λειτουργίας του πύργου εκρόφησης

Η πίεση λειτουργίας του STR μεταβλήθηκε με βήμα 0.5 bar, στο εύρος 0.2 – 5.2 atm και μελετήθηκε η επίδραση στη απόδοση του συστήματος για διαλύτη 6.5mK⁺/0.65 mPZ (**PZ.0.1**), 6.5mK⁺/1.3mPZ (**PZ.0.2**), 6.5mK⁺/1.95mPZ (**PZ.0.3**) με lean loading 0.4. Μελετήθηκε λοιπόν η επίδραση στη α) κατανάλωση ενέργειας και β) στη διάμετρο του STR. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ο λόγος L/G, η διάμετρος του ABS και ο καθαρισμός H₂S δεν αλλάζουν αφού δεν μεταβάλλονται οι συνθήκες της στήλης ABS. Για τη παρούσα ανάλυση ευαισθησίας έπρεπε να ορισθεί η πίεση του συμπυκνωτή (CNDSR) και του δοχείου εκτόνωσης (F-CNDSR) να είναι ίδια με τη πίεση λειτουργίας του STR. Αυτό έγινε με σκοπό το σύστημα συμπύκνωσης και απογύμνωσης να δουλεύουν στην ίδια πίεση λειτουργίας και πραγματοποιήθηκε με την ιδιότητα **Transfer** που ανήκει στα **Flowsheeting Options**. Οι προδιαγραφές σχεδιασμού διατηρήθηκαν ως εξής:

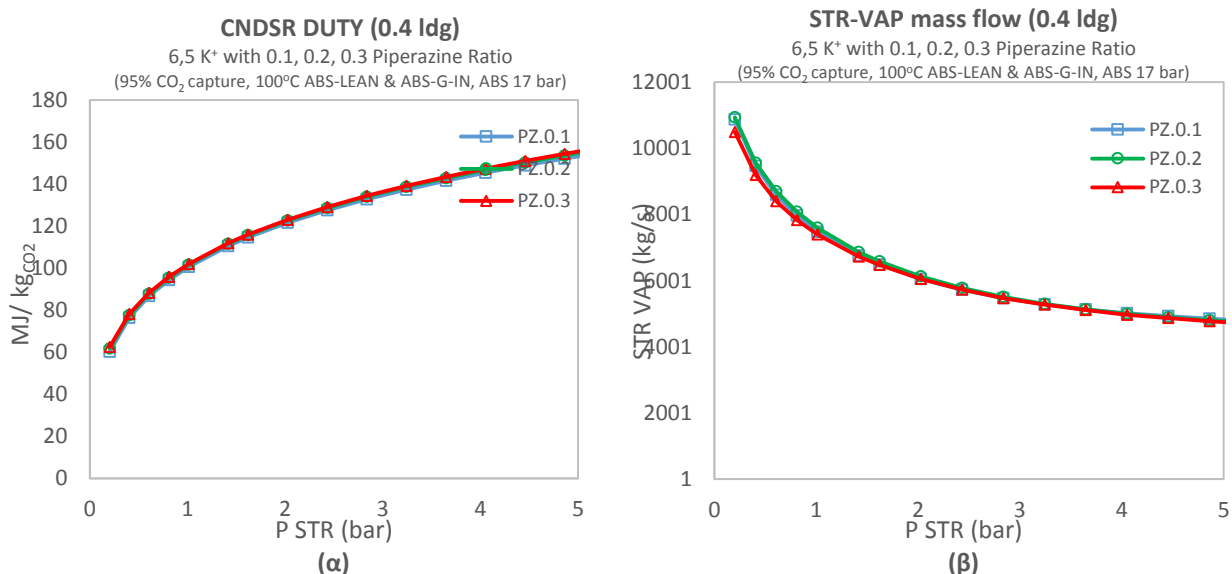
Spec	Vary
ABSORBER: 95% CO ₂ δέσμευση	Μαζική παροχή ABS-LEAN
STRIPPER: Αναγέννηση διαλύτη σε 0.4 lean loading	Ενεργειακή κατανάλωση STR
T-BALANC: LEAN3 (T °C) = ABS-LEAN (T °C)	Ενεργειακή κατανάλωση T-REQUL
M-BALANC: LEAN2 (kg/h) = ABS-LEAN (kg/h)	Διαχωρισμός ρεύματος WATER

Η αύξηση της πίεσης της στήλης απογύμνωσης δυσχεραίνει την δυνατότητα αναγέννησης του διαλύτη περιορίζοντας τη τάση διαφυγής του CO₂, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η κατανάλωση του αναβραστήρα και στα τρία διαλύματα. Μικρότερη αύξηση στις υψηλές πιέσεις παρουσιάζει το διάλυμα PZ.0.3. Στο Διάγρ. 5.20 (β) απεικονίζεται η θερμοκρασία εξόδου του διαλύτη από τη στήλη STR, η οποία είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη θερμοκρασία βρασμού του διαλύματος. Είναι εμφανές ότι η αύξηση της πίεσης λειτουργίας μεγαλώνει τη θερμοκρασία βρασμού και κατ'επέκταση τη κατανάλωση του αναβραστήρα.



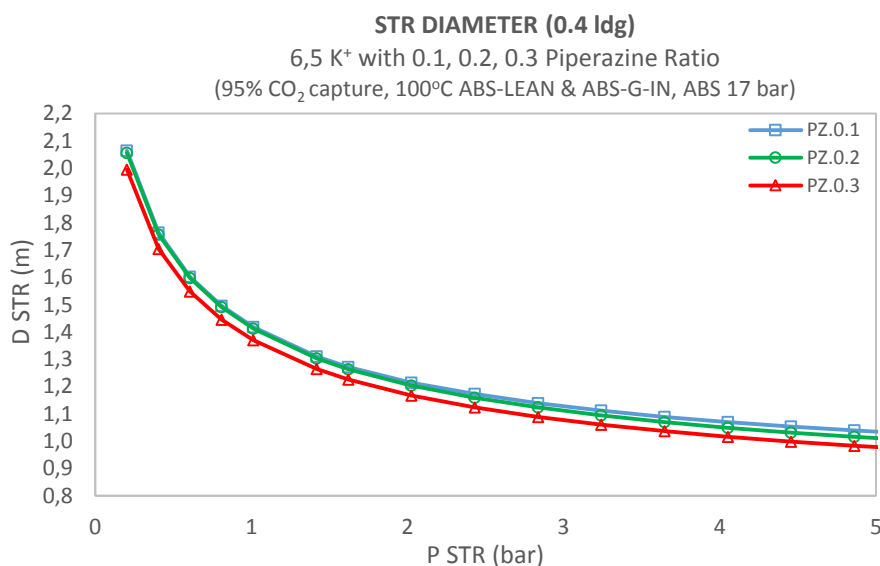
Διάγρ. 5.20: Μεταβολή (α) κατανάλωσης αναβραστήρα και (β) θερμοκρασίας βρασμού του διαλύματος στον αναβραστήρα συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας της στήλης STR για τα τρία διαλύματα συγκέντρωσης 6.5mK⁺/0.65 mPZ (**PZ.0.1**), 6.5mK⁺/1.3mPZ (**PZ.0.2**), 6.5mK⁺/1.95mPZ (**PZ.0.3**) με lean loading 0.4.

Ενώ η κατανάλωση του αναβραστήρα μεγαλώνει με την αύξηση της πίεσης λειτουργίας του STR, στο Διάγρ. 5.21 (α) παρατηρήθηκε ότι η ενεργειακή απαίτηση του συμπυκνωτή μειώνεται. Αυτό ερμηνεύεται από το γεγονός ότι κατά τις υψηλές πιέσεις περιορίζεται η ποσότητα της ατμώδους φάσης και άρα το ρεύμα προς συμπύκνωση. Το φαινόμενο αυτό επιβεβαιώνεται και στο Διάγρ. 5.21 (β) όπου φαίνεται η μεταβολή της μαζικής παροχής του αερίου που απομακρύνεται από τον STR συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας.



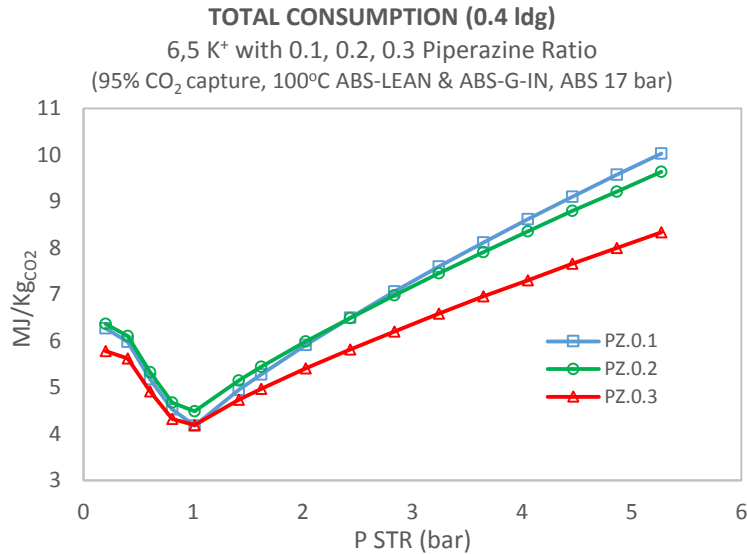
Διάγρ. 5.21: Μεταβολή (α) της κατανάλωσης του συμπυκνωτή και (β) της παραγωγής ατμώδους φάσης στη στήλη STR συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας της στήλης STR για τα τρία διαλύματα συγκέντρωσης 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3) με lean loading 0.4.

Σημαντική πτώση με την αύξηση της πίεσης του STR παρουσιάζει η διάμετρος της στήλης. Μάλιστα και στα τρία διαλύματα για αύξηση της πίεσης από 0.2 σε 1 atm η διάμετρος της στήλης μειώνεται κατά -31%. Η μείωση αυτή ερμηνεύεται από την ελάττωση παραγωγής ατμώδους φάσης όπως φάνηκε στο Διάγρ. 5.21 (β), η οποία επηρεάζει έντονα τη διάμετρο της στήλης.



Διάγρ. 5.22: Μεταβολή της διαμέτρου της στήλης STR συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας της στήλης STR για τα τρία διαλύματα συγκέντρωσης 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3) με lean loading 0.4.

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι η λειτουργία του πύργου εκρόφησης υπό κενό δεν είναι συμφέρουσα αφού η εξοικονόμηση ενέργειας του αναβραστήρα αντισταθμίζεται από την αυξημένη ενεργειακή απαίτηση του συμπυκνωτή. Ακόμα, πρέπει να ληφθεί υπόψη η ανάγκη αντλίας κενού που είναι πρόσθετος εξοπλισμός αλλά και η απαίτηση μεγαλύτερης διαμέτρου της στήλης. Ενδιαφέρον είναι το Διάγρ. 5.23 που περιλαμβάνει το άθροισμα όλων των καταναλώσεων (αναβραστήρα, συμπυκνωτή, εναλλάκτη, αντλίας) συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας της στήλης εκρόφησης/συμπυκνωτή κατά το οποίο παρουσιάζεται ελάχιστο για ατμοσφαιρική πίεση και στα τρία μίγματα πιπεραζίνης.



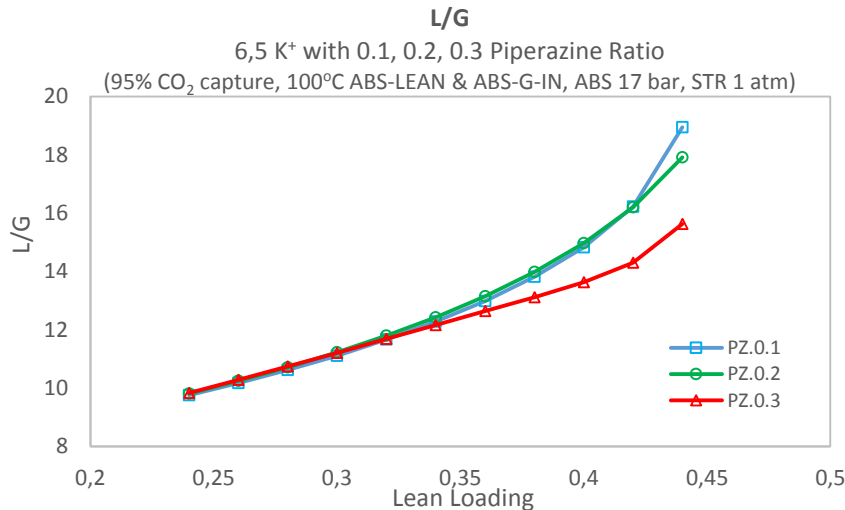
Διάγρ. 5.23: Άθροισμα καταναλώσεων (αναβραστήρα, συμπυκνωτή, εναλλάκτη, αντλίας) συναρτήσει πίεσης στήλης εκρόφησης για τα τρία διαλύματα συγκέντρωσης 6.5mK⁺/0.65 mPZ (**PZ.0.1**), 6.5mK⁺/1.3mPZ (**PZ.0.2**), 6.5mK⁺/1.95mPZ (**PZ.0.3**) με lean loading 0.4.

5.7.5 Λόγος ανθράκωσης διαλύτη εισόδου

Το lean loading μεταβλήθηκε με βήμα 0.02, στο εύρος 0.24 – 0.44 και μελετήθηκε η επιρροή στην απόδοση του συστήματος για διαλύτη 6.5mK⁺/0.65 mPZ (**PZ.0.1**), 6.5mK⁺/1.3mPZ (**PZ.0.2**), 6.5mK⁺/1.95mPZ (**PZ.0.3**). Μελετήθηκε λοιπόν η επίδραση του α) στην κατανάλωση ενέργειας, β) στον καθαρισμό H₂S, γ) στη διαστασιολόγηση και δ) στον λόγο H₂/CO του καθαρισμένου αερίου. Οι προδιαγραφές σχεδιασμού που εφαρμόστηκαν ήταν:

Spec	Vary
ABSORBER: 95% CO ₂ δέσμευση	Μαζική παροχή ABS-LEAN
STRIPPER: Αναγέννηση διαλύτη στο υπό μελέτη lean loading	Ενεργειακή κατανάλωση STR
T-BALANC: LEAN3 (T °C) = ABS-LEAN (T °C)	Ενεργειακή κατανάλωση T-REQUL
M-BALANC: LEAN2 (kg/h) = ABS-LEAN (kg/h)	Διαχωρισμός ρεύματος WATER

Η αύξηση του λόγου ανθράκωσης εισόδου όπως είναι αναμενόμενο μεγαλώνει το λόγο L/G και άρα την απαιτούμενη ποσότητα του διαλύτη για επίτευξη 95% CO₂ καθαρισμού. Τα διαλύματα PZ.0.1 και PZ.0.2 παρουσιάζουν παρόμοιο λόγο, πράγμα που σημαίνει ότι για τον ίδιο καθαρισμό CO₂ θα πρέπει το PZ.0.1 εφόσον έχει μικρότερη περιεκτικότητα διαλυμένων ουσιών να έχει μεγαλύτερο λόγο ανθράκωσης απορρόφησης γεγονός που επιβεβαιώνεται από το Διάγρ. 5.25 (β).

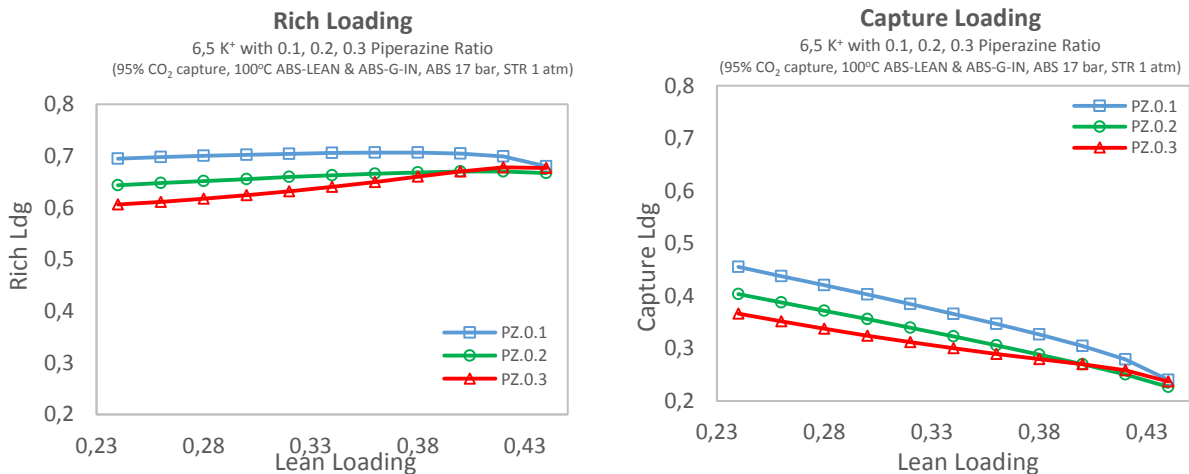


Διάγρ. 5.24: Μεταβολή του λόγου L/G συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης διαλύτη εισόδου (lean loading) για τα τρία διαλύματα συγκέντρωσης 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3).

Ο λόγος ανθράκωσης από τη δέσμευση CO₂ υπολογίζεται ως CO₂abs/(moles K₂CO₃ + moles PZ). Στη συγκεκριμένη περίπτωση το δεσμευόμενο ποσό CO₂ (CO₂abs) είναι ίδιο αφού το ποσοστό καθαρισμού είναι σταθερό και ίσο με 95%. Άρα η τιμή του λόγου απορρόφησης διαμορφώνεται αποκλειστικά από το παρονομαστή, δηλαδή το άθροισμα αντιδρώντων του διαλύτη (moles K₂CO₃ + moles PZ). Όμως το άθροισμα αυτό εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ανθρακικού καλίου και πιπεραζίνης αλλά και από τη ποσότητα του καταναλισκόμενου διαλύτη. Έτσι, τα διαλύματα PZ.0.1 και PZ.0.2 που έχουν τον ίδιο L/G (κατανάλωση διαλύτη), επιτυγχάνουν ίδιο καθαρισμό γιατί το PZ.0.1 έχει μεγαλύτερο λόγο απορρόφησης. Δεδομένου ότι το PZ.0.1 περιέχει μικρότερη συγκέντρωση K⁺ και PZ, το γεγονός ότι έχει υψηλότερο λόγο απορρόφησης δείχνει ότι διαθέτει περισσότερα δραστικά είδη.

$$Rich\ Ldg = Lean\ Ldg + Capture\ Ldg \quad \text{έξ. 5.36}$$

$$Capture\ Ldg = \frac{CO_2abs}{moles\ K_2CO_3 + moles\ PZ} \quad \text{έξ. 5.37}$$

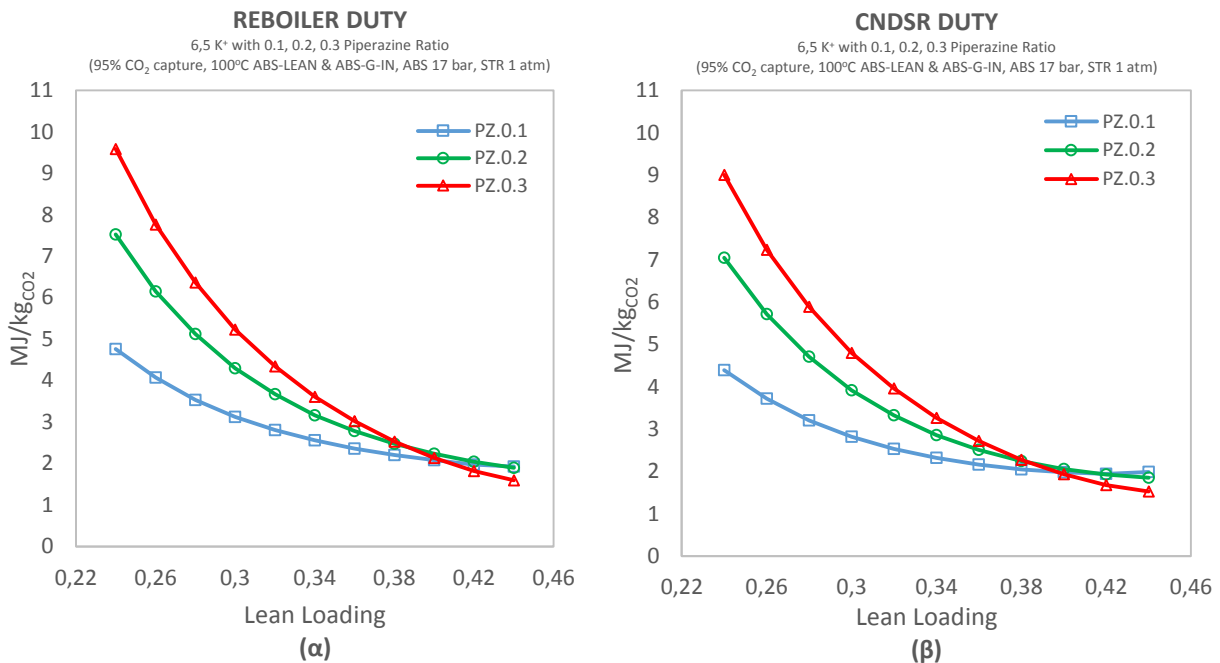


Διάγρ. 5.25: Μεταβολή του λόγου ανθράκωσης διαλύτη εξόδου (rich loading) και (β) του λόγου ανθράκωσης λόγω απορρόφησης συναρτήσει λόγου ανθράκωσης διαλύτη εισόδου (lean loading) για τα τρία διαλύματα συγκέντρωσης 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3).

Η ενεργειακή απαίτηση του αναβραστήρα και συμπυκνωτή ελαττώνονται αισθητά με την αύξηση του lean loading (Διάγρ. 5.26), γιατί η αναγέννηση του διαλύτη σε μεγαλύτερο λόγο ανθράκωσης απαιτεί μικρότερη ενέργεια. Παρόλο που η αύξηση του lean loading συνοδεύεται από αύξηση του λόγου L/G και άρα από περισσότερη ποσότητα διαλύτη προς αναγέννηση, η μερική πίεση ισορροπίας CO₂ αυξάνεται με

αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται ευκολότερος διαχωρισμός του από το διάλυμα. Φαίνεται ότι η απορρόφηση CO₂ σε διάλυμα ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη να γίνεται ανταγωνιστική σε σχέση με το απλό ανθρακικό κάλιο **για lean loading τουλάχιστον 0.4** όπου και τα τρία διαλύματα έχουν παρόμοια κατανάλωση ίση με 2.10 MJ/kg_{CO2}.

Σημαντικό συμπέρασμα είναι και το γεγονός ότι για χαμηλά lean loadings 0.24 – 0.36, η προσθήκη πιπεραζίνης δυσχεραίνει την ενεργειακή απόδοση του συστήματος αφού χαμηλότερη κατανάλωση έχει το διάλυμα PZ.0.1, ακολουθεί το PZ.0.2 και τέλος το PZ.0.3. Η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύεται αφού για το συγκεκριμένο εύρος lean loading (0.24 – 0.36), ο λόγος L/G των τριών διαλυμάτων είναι παρόμοιος που δείχνει ότι ίδια ποσότητα διαλύτη καλείται να αναγεννηθεί. Όπως έχει προαναφερθεί όμως, η προσθήκη πιπεραζίνης αυξάνει τη ΔH_{abs} με αποτέλεσμα το διάλυμα με μεγαλύτερη συγκέντρωση πιπεραζίνης να χρειάζεται περισσότερη ενέργεια από το αντίστοιχο με χαμηλότερη περιεκτικότητα PZ αλλά ίδιο λόγο L/G. Το φαινόμενο αυτό αντιστρέφεται για lean loading 0.4 και άνω όπου το PZ.0.3 παρουσιάζει ελαφρώς μικρότερη κατανάλωση αφού ο λόγος L/G των PZ.0.1 και PZ.0.2 είναι κατά 10% υψηλότερος από του PZ.0.3.



Διάγρ. 5.26: Μεταβολή (α) της κατανάλωσης του αναβραστήρα και (β) του συμπυκνωτή συναρτήσει λόγου ανθράκωσης διαλύτη εισόδου (lean loading) για τα τρία διαλύματα συγκέντρωσης 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3).

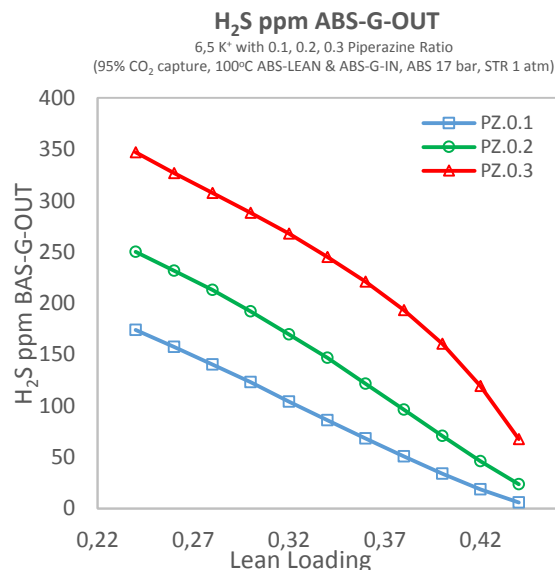
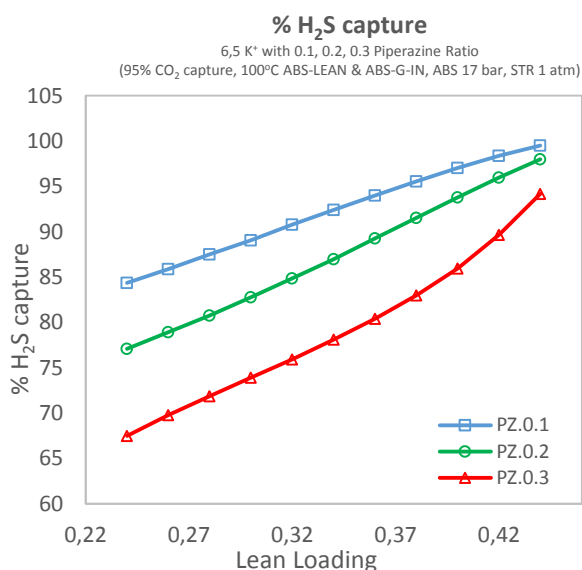
Το ποσοστό καθαρισμού H₂S όπως φαίνεται στο Διάγρ. 5.27, βελτιώνεται με την αύξηση του lean loading αφού μεγαλώνει ο λόγος L/G και κατ' επέκταση η ποσότητα ανακυκλοφορούντος διαλύτη. Μεγαλύτερη μάζα διαλύτη παρέχει περισσότερα moles H₂O μετατοπίζοντας τις αντιδράσεις ισορροπίας του νερού με το H₂S και HS⁻ προς τη πλευρά των προϊόντων επιτυγχάνοντας καλύτερο καθαρισμό. Υπάρχει σημαντικό **πλεονέκτημα του διαλύματος PZ.0.1** αναφορικά με το καθαρισμό υδροθείου σε όλο το εύρος lean loading 0.24 – 0.44. Για 0.42 loading, το αέριο εξόδου του ABS με χρήση διαλύματος PZ.0.1 έχει **18.5** ppm H₂S (98% καθαρισμός), με PZ.0.2 περιέχει **46.1** ppm H₂S (96% καθαρισμός) και με PZ.0.3 διαθέτει **119.2** ppm H₂S (90% καθαρισμός).

Αθροίζοντας τις απόλυτες τιμές των βασικών καταναλώσεων (αναβραστήρας, συμπυκνωτής, εναλλάκτης ρύθμισης θερμοκρασίας διαλύτη), παρατηρούμε ότι πιο ενεργειακά αποδοτικό είναι το διάλυμα PZ.0.3 για lean loading 0.44 με σύνολο καταναλώσεων 3.21 MJ/kg_{CO2}. Παρόλα αυτά η απόδοση καθαρισμού του H₂S όπως είδαμε δεν είναι αποτελεσματική. Ως αποτέλεσμα, το διάλυμα **PZ.0.1 με 0.42 lean loading**

φαίνεται αρκετά ελκυστικό καθώς το σύνολο των καταναλώσεων είναι **3.97 MJ/kg_{CO2}** και η περιεκτικότητα του καθαρισμένου αερίου σε H₂S **18.5 ppm**.

Πίν. 5.14: Απόλυτο άθροισμα των βασικών καταναλώσεων της διεργασίας για τα τρία διαλύματα PZ.0.1, PZ.0.2 και PZ.0.3 με lean loading 0.36 – 0.44.

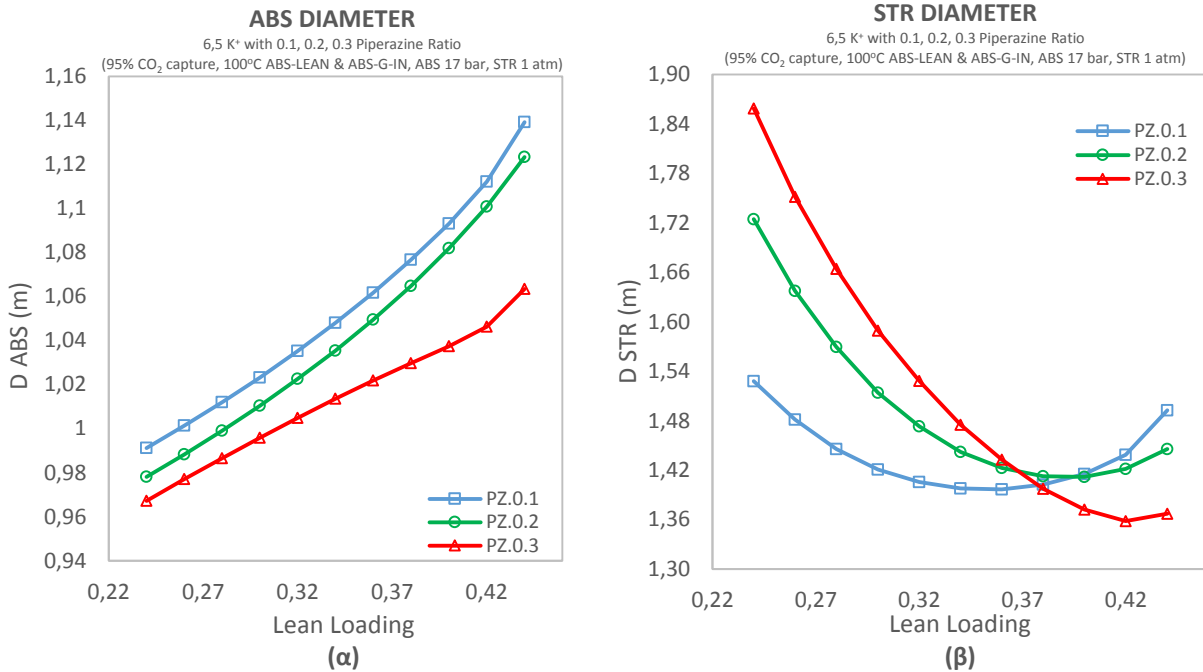
		Lean Loading				
		0,36	0,38	0,4	0,42	0,44
PZ.0.1 MJ/kg _{CO2}	Reboiler	2,36	2,21	2,08	1,98	1,93
	CNDSR	-2,16	-2,05	-1,98	-1,94	-1,99
	T-REGUL	-0,18	-0,15	-0,11	-0,05	0,03
	Sum	4,70	4,40	4,16	3,97	3,95
PZ.0.2 MJ/kg _{CO2}	Reboiler	2,78	2,48	2,24	2,04	1,89
	CNDSR	-2,51	-2,24	-2,05	-1,92	-1,85
	T-REGUL	-0,21	-0,17	-0,13	-0,06	0,03
	Sum	5,50	4,90	4,42	4,03	3,78
PZ.0.3 MJ/kg _{CO2}	Reboiler	3,02	2,53	2,14	1,82	1,60
	CNDSR	-2,72	-2,28	-1,94	-1,68	-1,52
	T-REGUL	-0,21	-0,19	-0,17	-0,14	-0,09
	Sum	5,95	4,99	4,24	3,63	3,21



Διάγρ. 5.27: Απόδοση καθαρισμού H₂S συναρτήσει λόγου ανθράκωσης διαλύτη εισόδου (lean loading) για τα τρία διαλύματα συγκέντρωσης 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3).

Η αύξηση της διαμέτρου του ABS συναρτήσει του lean loading είναι αναμενόμενη και εξηγείται από την αύξηση του λόγου L/G. Η διάμετρος του STR όμως δεν παρουσιάζει σταθερή συμπεριφορά, καθώς η αντίστοιχη καμπύλη είναι κυρτή. Το συγκεκριμένο φαινόμενο ερμηνεύεται από το γεγονός ότι σε μικρά lean loadings, η ενεργειακή κατανάλωση είναι πολύ υψηλή έχοντας παράλληλα αυξημένη παραγωγή ατμών φάσης, μεγάλη ανακυκλοφορία και άρα μεγαλύτερη απαίτηση όγκου της στήλης. Καθώς το επιθυμητό lean loading μειώνεται, ελαττώνεται η ενεργειακή απαίτηση του αναβραστήρα, η ποσότητα της ατμών φάσης και κατά συνέπεια η διάμετρος της στήλης. Παρόλα αυτά, όπως φαίνεται στο Διάγρ. 5.28 (β), η διάμετρος του STR αυξάνεται μετά από κάποιο lean loading που είναι διαφορετικό για κάθε

διάλυμα. Πέρα από τη τιμή του loading για την οποία η κλίση της καμπύλης αλλάζει, η αύξηση του L/G είναι πολύ έντονη (Διάγρ. 5.24) με αποτέλεσμα να αντισταθμίζει τη επίδραση στη διάμετρο του STR που επιφέρει η μείωση της κατανάλωσης του αναβραστήρα. Για lean loading 0.42 μικρότερες διαμέτρους παρουσιάζονται κατά τη χρήση του διαλύματος PZ.0.3 με 1.05 m διάμετρο ABS και 1.36 m διάμετρο STR. Από τις προαναφερθείσες τιμές, η διάμετρος του ABS αυξάνεται ελαφρώς κατά τη χρήση των διαλυμάτων PZ.0.2 και PZ.0.1. Συγκεκριμένα, η αύξηση είναι +0.05 m για διάλυμα PZ.0.2 και +0.07 m για διάλυμα PZ.0.1. Αντίστοιχα η διάμετρος του STR αυξάνεται κατά +0.06 m για διάλυμα PZ.0.2 και +0.08 m για PZ.0.1.



Διάγρ. 5.28: Μεταβολή της διαμέτρου των στηλών (α) ABS και (β) STR συναρτήσει λόγου ανθράκωσης διαλύτη εισόδου (lean loading) για τα τρία διαλύματα συγκέντρωσης 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3).

Συμπερασματικά, η διάμετρος της στήλης του ABS εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από την απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη (L/G) για τη επίτευξη του καθαρισμού και ελαττώνεται με τη μείωση του. Δεν ισχύει όμως το ίδιο στη στήλη εκρόφησης όπου η διάμετρος διαμορφώνεται ανάλογα με το λόγο L/G αλλά και από τη κατανάλωση του αναβραστήρα που ρυθμίζει τη παραγόμενη ποσότητα ατμού.

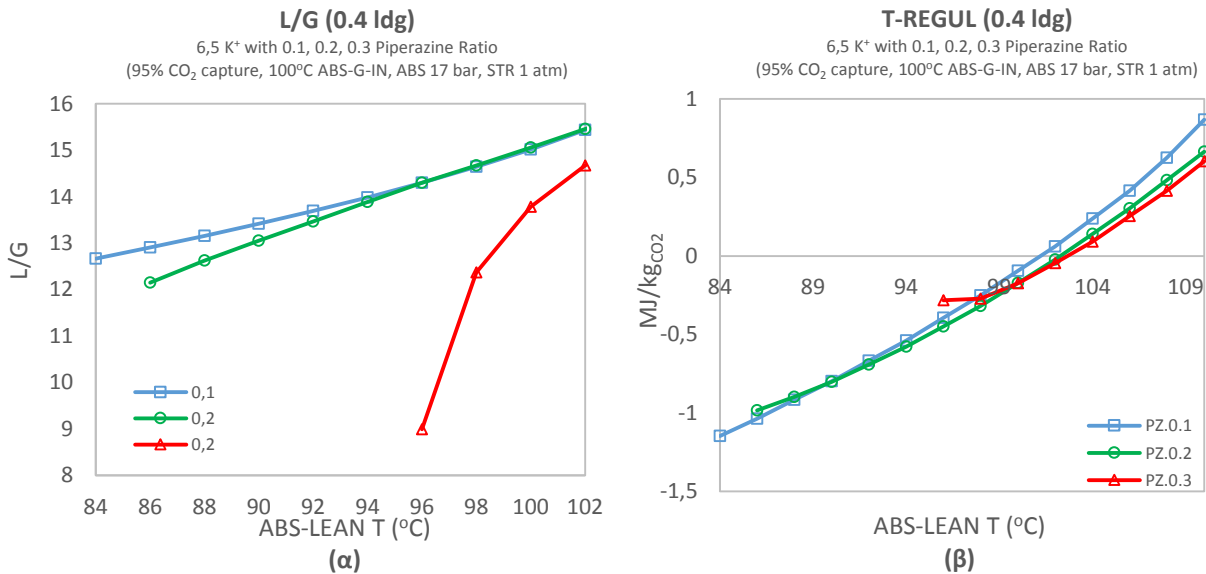
5.7.6 Θερμοκρασία διαλύτη εισόδου

Η θερμοκρασία του ρεύματος διαλύτη εισόδου, μεταβλήθηκε με βήμα 2 °C στο εύρος 84-110 °C και μελετήθηκε η επιρροή στην απόδοση του συστήματος για διαλύτη 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3). Συγκεκριμένα ερευνηθήκε η επίδραση α) στη κατανάλωση ενέργειας και β) στο καθαρισμό H₂S. Οι προδιαγραφές σχεδιασμού που εφαρμόστηκαν ήταν:

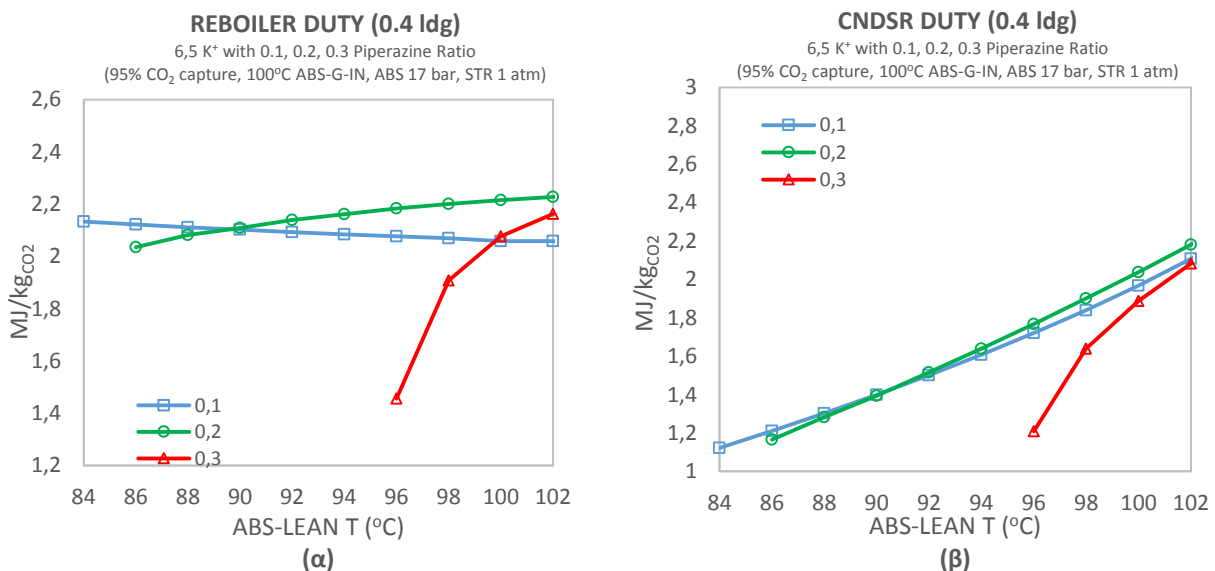
Spec	Vary
ABSORBER: 95% CO ₂ δέσμευση	Μαζική παροχή ABS-LEAN
STRIPPER: Αναγέννηση διαλύτη σε 0.4 lean loading	Ενεργειακή κατανάλωση STR
T-BALANC: LEAN3 (T °C) = ABS-LEAN (T °C)	Ενεργειακή κατανάλωση T-REQUIL
M-BALANC: LEAN2 (kg/h) = ABS-LEAN (kg/h)	Διαχωρισμός ρεύματος WATER

Η ρύθμιση της θερμοκρασίας του διαλύτη εισόδου στον ABS (ABS-LEAN) φαίνεται να έχει έντονη επίδραση στο διάλυμα PZ.0.3 αφού από τα παρακάτω διαγράμματα η ψύξη του ρεύματος ABS-LEAN οδηγεί σε σημαντική πτώση του L/G και της ενεργειακής κατανάλωσης του αναβραστήρα και

συμπυκνωτή. Η θερμοκρασία εξόδου του ανακτημένου διαλύτη από τον STR αντιπροσωπεύει τη θερμοκρασία βρασμού του και παρατηρήθηκε να διατηρείται για κάθε διάλυμα σταθερή, αφού δεν αλλάζει η πίεση του STR. Συγκεκριμένα η θερμοκρασία βρασμού του PZ.0.1 = 100.7 °C, του PZ.0.2 = 101.7 °C και του PZ.0.3 = 102.1 °C. Έπρεπε λοιπόν το ρεύμα STR-LEAN να ψυχθεί στην επιθυμούσα τιμή για να μελετηθεί η επίδραση στην απόδοση του συστήματος. Η ψύξη φυσικά καταναλώνει κάποια ποσότητα ενέργειας η οποία φαίνεται στο διάγραμμα Διάγρ. 5.29 (β). Η κατανάλωση αυτή εξαρτάται τόσο από την ανακυκλοφορία του διαλύτη αλλά και από την επιθυμητή θερμοκρασία ψύξης. Στο σημείο αυτό παρατηρούμε ότι περίπου πάνω από τη θερμοκρασία **102 °C** χρειάζεται θέρμανση η οποία είναι ασύμφορη από άποψη απόδοσης καθαρισμού και ενεργειακής απαίτησης της διεργασίας. Γι' αυτό το θερμοκρασιακό διάστημα 102 -110 °C απορρίφθηκε από τη μελέτη.



Διάγρ. 5.29: Μεταβολή (α) του λόγου L/G και (β) της κατανάλωσης του εναλλάκτη ρύθμισης τη θερμότητας του διαλύτη εισόδου (T-REGUL) συναρτήσει της θερμοκρασίας του διαλύτη εισόδου (ABS-LEAN) για τα τρία διαλύματα συγκέντρωσης 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3) με lean loading 0.4.



Διάγρ. 5.30: Μεταβολή (α) της κατανάλωσης του αναβραστήρα και (β) του συμπυκνωτή συναρτήσει της θερμοκρασίας του διαλύτη εισόδου (ABS-LEAN) για τα τρία διαλύματα συγκέντρωσης 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3) με lean loading 0.4.

Για να φανεί η επιρροή της ψύξης του διαλύτη εισόδου στο ακολουθεί σύγκριση μεταξύ των τριών διαλυμάτων αναφορικά με τις καταναλώσεις του συστήματος για δύο θερμοκρασίες: 100 °C και 98 °C. Το αρνητικό πρόσημο στον Πίν. 5.15 δηλώνει κατανάλωση ενέργειας για ψύξη ενώ το θετικό για θέρμανση. Παρατηρείται ότι στους 100°C ενεργειακά αποδοτικότερο είναι το διάλυμα PZ.0.1 με άθροισμα απόλυτων καταναλώσεων 4.12 MJ/kg_{CO2}. Ακολουθεί το PZ.0.3 με 4.14 MJ/kg_{CO2} και τέλος το PZ.0.1 με 4.43 MJ/kg_{CO2}. Για ψύξη όμως στους 98°C το PZ.0.3 γίνεται αρκετά ενεργειακά αποδοτικό με άθροισμα απόλυτων καταναλώσεων ίσο με 3.82 MJ/kg_{CO2}. Η ψύξη στους 98°C δε φάνηκε να ευνοεί τα διαλύματα PZ.0.2 και PZ.0.1 σε σχέση με τη ψύξη στους 100°C. Είναι φανερό λοιπόν ότι η ψύξη στους 98 °C είναι συμφέρουσα μόνο για το PZ.0.3 και μάλιστα η εξοικονόμηση ενέργειας είναι σημαντική αφού το σύνολο των θερμικών και ψυκτικών καταναλώσεων μειώνεται κατά -0.32 MJ/kg_{CO2} σε σχέση με ψύξη στους 100 °C.

Πίν. 5.15: Σύγκριση των ενεργειακών καταναλώσεων και της περιεκτικότητας του ABS-G-OUT σε H₂S για ψύξη διαλύματος εισόδου (ABS-LEAN) στους 98 °C και 100 °C.

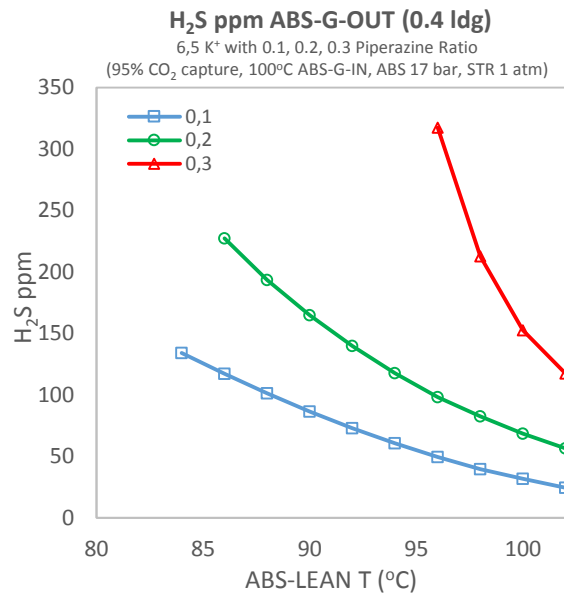
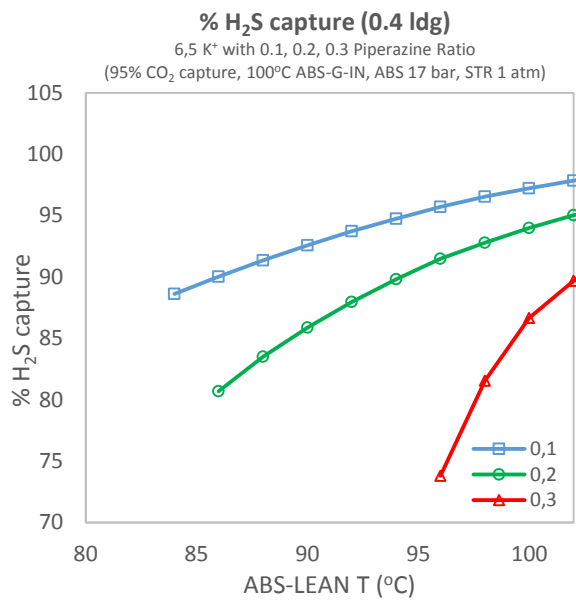
	98 °C			100 °C		
	PZ.0.1	PZ.0.2	PZ.0.3	PZ.0.1	PZ.0.2	PZ.0.3
Reboiler Duty (MJ/kg _{CO2})	2,07	2,20	1,91	2,06	2,22	2,08
Condenser Duty (MJ/kg _{CO2})	-1,84	-1,90	-1,64	-1,97	-2,04	-1,89
T-REGUL Duty (MJ/kg _{CO2})	-0,25	-0,32	-0,27	-0,09	0,17	-0,17
L/G	14,65	14,67	12,37	15,01	15,06	13,78
H ₂ S ppm ABS-G-OUT	39,7	82,6	212,7	31,9	68,7	152,6
Absolute sum of major consumptions (MJ/kg _{CO2})	4.16	4.42	3.82	4.12	4.43	4.14

Αξίζει ακόμα να αναφερθεί ότι είναι δυνατή η απαλοιφή του εναλλάκτη ρύθμισης της θερμοκρασίας (T-REGUL) του ρεύματος ABS-LEAN μειώνοντας το κόστος του εξοπλισμού και τη πολυπλοκότητα της μονάδας. Στην περίπτωση αυτή, το ρεύμα εξόδου του STR θα εισάγεται απευθείας στον ABS σε θερμοκρασία περίπου 102 °C που είναι η θερμοκρασία βρασμού των διαλυμάτων. Αποδοτικότερο διάλυμα τώρα από άποψη καταναλώσεων γίνεται είναι το PZ.0.1 με σύνολο ψυκτικών και θερμικών καταναλώσεων ίσο με 4.02 MJ/kg_{CO2}. Ακολουθεί το PZ.03 με σύνολο 4.26 MJ/kg_{CO2} και τέλος το PZ.0.2 με 4.41 MJ/kg_{CO2}.

Πίν. 5.16: Ενεργειακές καταναλώσεις και περιεκτικότητα του ABS-G-OUT σε H₂S για περίπτωση απαλοιφής του εναλλάκτη ρύθμισης της θερμοκρασίας του διαλύτη εισόδου (ABS-LEAN) από τη διεργασία.

	PZ.0.1	PZ.0.2	PZ.0.3
Reboiler Duty (MJ/kg _{CO2})	2,06	2,23	2,16
Condenser Duty (MJ/kg _{CO2})	-1,97	-2,18	-2,08
L/G	15,01	15,06	14,67
H ₂ S ppm ABS-G-OUT	24,6	56,5	117,5
Absolute sum of major consumptions (MJ/kg _{CO2})	4.02	4.41	4.26

Παρόλα αυτά, αποδοτικότερος καθαρισμός H₂S πραγματοποιείται με χρήση του PZ.0.1 διαλύματος γιατί έχει τον υψηλότερο λόγο L/G. Μπορεί το PZ.0.2 να έχει παρόμοιο λόγο L/G με το PZ.0.1 αλλά επειδή το δεύτερο έχει μικρότερη περιεκτικότητα διαλυμένων ουσιών επιτυγχάνει καλύτερο διαχωρισμό. Η ψύξη του διαλύτη εισόδου δυσχεραίνει την απόδοση καθαρισμού του H₂S γιατί μειώνεται ο λόγος L/G. Παρατηρούμε λοιπόν ότι η ψύξη του διαλύτη εισόδου (ABS-LEAN) στους 98 °C με χρήση διαλύτη PZ.0.3 παράγει αέριο με μεγάλη περιεκτικότητα H₂S (217 ppm,) ενώ το PZ.0.1 χωρίς ψύξη δίνει αρκετά ικανοποιητικό αποτέλεσμα (24 ppm).



Διάγρ. 5.31: Απόδοση καθαρισμού H₂S συναρτήσει της θερμοκρασίας του διαλύτη εισόδου (ABS-LEAN) για τα τρία διαλύματα συγκέντρωσης 6.5mK⁺/0.65 mPZ (**PZ.0.1**), 6.5mK⁺/1.3mPZ (**PZ.0.2**), 6.5mK⁺/1.95mPZ (**PZ.0.3**) με lean loading 0.4.

6 ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΛΟΥ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΚΑΛΙΟΥ ΚΑΙ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΟΥ ΜΕ ΠΙΠΕΡΑΖΙΝΗ

Στο παρόν κεφάλαιο έγινε σύγκριση μεταξύ του υδατικού διαλύματος **30 wt. % K_2CO_3** και των τριών διαλυμάτων πιπεραζίνης 6.5mK⁺/0.65 mPZ (**PZ.0.1**), 6.5mK⁺/1.3mPZ (**PZ.0.2**), 6.5mK⁺/1.95mPZ (**PZ.0.3**) για την επίτευξη **95 % CO_2 δέσμευσης**. Για τη σύγκριση των διαλυμάτων λήφθηκε υπόψη τα συνολικό ύψος καταναλώσεων (αναβραστήρας, συμπυκνωτής, αντλία, εναλλάκτης), η απόδοση καθαρισμού H_2S και η διαστασιολόγηση των πύργων.

Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα της προσθήκης αμίνης σε υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου είναι η επέκταση της χρήσης του σε χαμηλότερες πιέσεις. Για το λόγο αυτό μελετήθηκε η επιρροή της **πίεσης λειτουργίας της στήλης απορρόφησης** στα προαναφερθέντα διαλύματα. Ακόμα, θεωρήθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η **θερμοκρασία εισόδου του διαλύτη εισόδου** καθώς το διάλυμα PZ.0.3 φάνηκε ιδιαίτερα αποδοτικό για μερική ψύξη.

Ως **λόγος ανθράκωσης εισόδου** του διαλύματος 30 wt. % K_2CO_3 πάρθηκε η τιμή **0.40**, αφού αυτή παρουσίασε τη βέλτιστη απόδοση όπως αναλύθηκε στην ενότητα 4.6.5. Αντίστοιχα τα μίγματα ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη ήταν ενεργειακά αποδοτικότερα για λόγο ανθράκωσης 0.44 όπως φάνηκε στην ενότητα 5.7.5, αλλά επειδή η συγκεκριμένη τιμή παρουσίαζε απότομη αύξηση της διαμέτρου STR, αναλύθηκαν για λόγο ανθράκωσης **0.42** ο οποίος ήταν εξίσου αποδοτικός.

Η **πίεση λειτουργίας της στήλης εκρόφησης** και του συμπυκνωτή ήταν **1 atm**, γιατί οι προηγούμενες αναλύσεις έδειξαν ότι η λειτουργία υπό κενό δεν είναι συμφέρουσα αφού η εξοικονόμηση ενέργειας του αναβραστήρα αντισταθμίζεται από την αυξημένη ενεργειακή απαίτηση του συμπυκνωτή. Ακόμα, θα χρειαζόταν αντλία κενού που είναι πρόσθετος εξοπλισμός αλλά και απαίτηση μεγαλύτερης διαμέτρου.

Η **θερμοκρασία του αερίου εισόδου** ήταν **100 °C** καθώς όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 4.5.4, δεν μπορεί να υπερβεί τους 108 °C γιατί το υπό μελέτη αέριο σύνθεσης περιείχε μεγάλη ποσότητα υγρασίας (mole frac: 37.4 % = 39.9 wt. %), καθιστώντας αναγκαία την απομάκρυνση κάποιου τμήματος της. Ο διαχωρισμός της υγρασίας πραγματοποιήθηκε στη μονάδα διαχωρισμού υγρής-αέριας φάσης FLASH, όπου φάνηκε ότι για θερμοκρασίες αερίου άνω των 108 °C το ποσοστό της ήταν σημαντικό με αποτέλεσμα να παρασύρεται στην ανακυκλοφορία του διαλύτη.

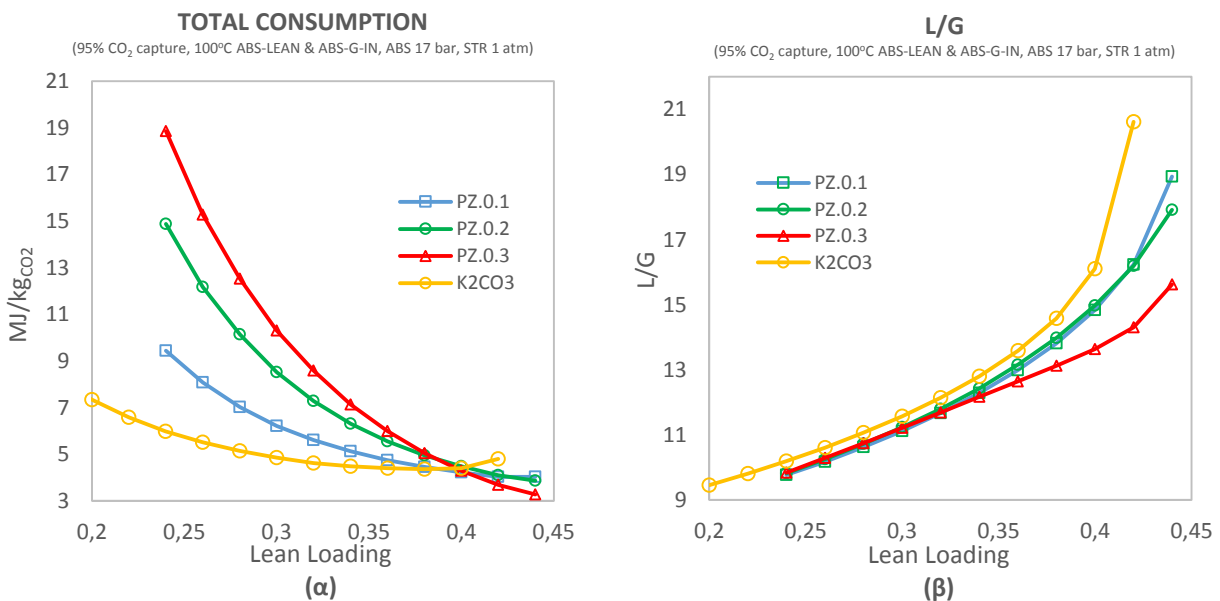
Για τη μοντελοποίηση της διεργασίας χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο **ELECNRTL** το οποίο προτείνεται για διεργασίες ηλεκτρολυτικών συστημάτων. Όπως έχει αναφερθεί, το ELECNRTL χρησιμοποιεί για τον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του διαλύματος, συντελεστές ενεργότητας της υγρής φάσης ως άθροισμα αλληλεπιδράσεων τοπικής και ευρύτερης περιοχής (local and long-range interactions). Για την βελτίωση της σύγκλισης των αποτελεσμάτων του ELECNRTL με πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας, οι παράμετροι αλληλεπίδρασης ζεύγους μορίου-ηλεκτρολύτη τροποποιήθηκαν έτσι όπως ακριβώς αναλύθηκε στα Κεφάλαια 4 και 0. Η τάση διαφυγής (fugacity), υπολογίστηκε βάσει της καταστατικής εξίσωσης **Redlich-Kwong-Soave**.

Το διάγραμμα ροής της διεργασίας και οι προδιαγραφές σχεδιασμού αφέθηκαν ίδιες όπως στα κεφάλαια 4 και 0. Η **διαστασιολόγηση** των πύργων έγινε για μεταβλητή διάμετρο, η τιμή της οποίας καθοριζόταν από την προσέγγιση στη πλημμύριση που επιλέχθηκε να είναι 0.75. Η δυνατότητα για μεταβαλλόμενη διάμετρο γίνεται μόνο για **Rate Based** μοντελοποίηση στηλών. Το **πληρωμένο ύψος** κάθε βαθμίδας ήταν **1.5 m** και όπως αναλύθηκε προηγουμένως, **ο αριθμός των απαιτούμενων βαθμίδων** της στήλης απογύμνωσης ήταν **πέντε** ενώ της στήλης εκρόφησης ήταν **έξι**.

6.1 Επιλογή λόγου ανθράκωσης διαλύτη εισόδου

Το Διάγρ. 6.1 (α) δείχνει την ολική ενεργειακή κατανάλωση (συμπυκνωτής, αναβραστήρας, αντλία, εναλλάκτης) συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης του διαλύτη εισόδου και είναι πολύ σημαντικό καθώς δείχνει ότι τα μίγματα K_2CO_3 /PZ γίνονται ενεργειακά ανταγωνιστικά σε σχέση με το απλό K_2CO_3 για υψηλούς λόγους ανθράκωσης. Συγκεκριμένα, βλέπουμε ότι το lean loading πρέπει να είναι τουλάχιστον 0.4. Η καμπύλη του K_2CO_3 παρουσιάζει ελάχιστο στο 0.4 και γι' αυτό τον λόγο επιλέχθηκε η συγκεκριμένη τιμή για τις αναλύσεις των επόμενων ενότητων. Οι καμπύλες ολικής κατανάλωσης των μιγμάτων K_2CO_3 /PZ δεν έχουν ελάχιστο, παρόλα αυτά επιλέχθηκε ως βέλτιστη τιμή lean loading η τιμή 0.42 καθώς η 0.44 είχε απότομη αύξηση της διαμέτρου της στήλης απογύμνωσης.

Όπως έχει προαναφερθεί, η προσθήκη πιπεραζίνης αυξάνει τη ΔH_{abs} του διαλύματος, δυσκολεύοντας την αναγέννηση του διαλύτη, γεγονός που συνοδεύεται από αυξημένες καταναλώσεις αναβραστήρα και συμπυκνωτή. Παρόλα αυτά, η προσθήκη πιπεραζίνης αυξάνει τη χωρητικότητα του διαλύματος, μειώνοντας τον λόγο L/G όπως φαίνεται στο Διάγρ. 6.1 (β). Η βελτίωση της χωρητικότητας είναι σημαντική κυρίως για το PZ.0.3 ενώ τα PZ.0.1 και PZ.0.2 έχουν παρόμοιο λόγο L/G. Έτσι λοιπόν, τα διαλύματα K_2CO_3 /PZ γίνονται ανταγωνιστικά σε σχέση με το απλό K_2CO_3 για **λόγο ανθράκωσης εισόδου τουλάχιστον 0.4** αφού σε αυτό το σημείο ο λόγος L/G είναι αισθητά χαμηλότερος από αυτόν του K_2CO_3 . Έτσι, η αύξηση της ενεργειακής απαίτησης των μιγμάτων K_2CO_3 /PZ λόγω μεγαλύτερης ΔH_{abs} , αντισταθμίζεται από την μειωμένη ανακυκλοφορία διαλύτη.

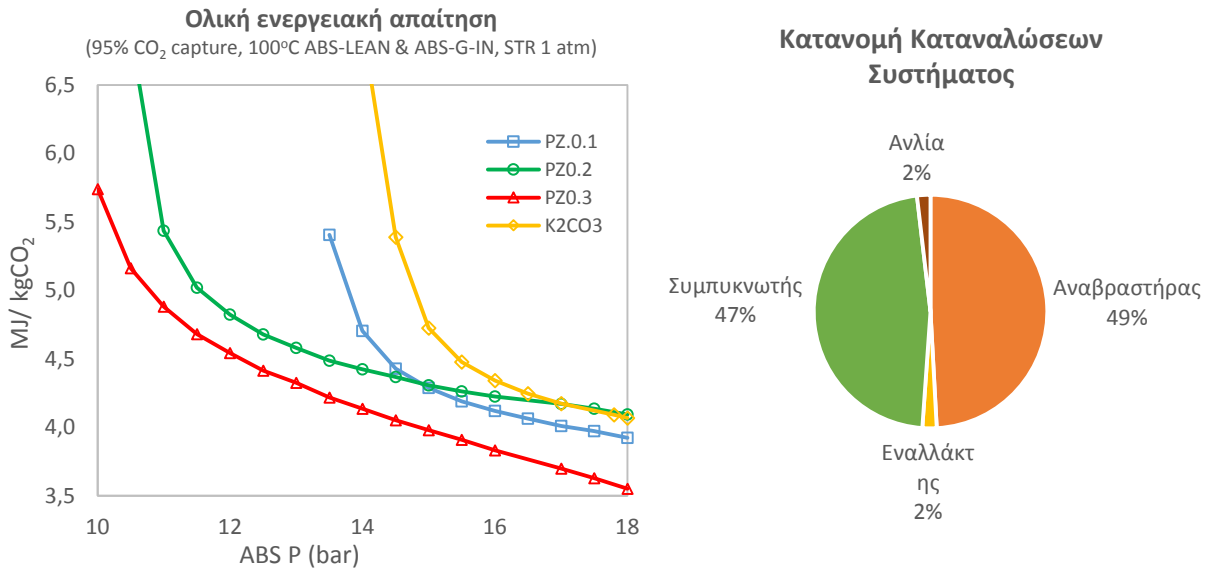


Διάγρ. 6.1: Μεταβολή (α) συνόλου καταναλώσεων (αναβραστήρα, συμπυκνωτή, εναλλάκτη, αντλίας) και (β) λόγου L/G συναρτήσει του λόγου ανθράκωσης διαλύτη εισόδου για τα διαλύματα 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3) και 30 wt. % K₂CO₃.

6.2 Πίεση στήλης απορρόφησης

Το άθροισμα όλων των καταναλώσεων του συστήματος (αναβραστήρας, συμπυκνωτής, εναλλάκτης, αντλία) συναρτήσει πίεσης λειτουργίας απεικονίζεται στο Διάγρ. 6.2. Ο αναβραστήρας αντιστοιχεί περίπου στο 49 % της ολικής ενεργειακής απαίτησης, ο συμπυκνωτής στο 46 %, ο εναλλάκτης στο 3 % και η αντλία στο 2 %.

Είναι εμφανές ότι η προσθήκη πιπεραζίνης επεκτείνει το εύρος λειτουργίας σε μικρότερες πιέσεις στα υπό μελέτη διαλύματα. Το διάλυμα PZ.0.3 είναι το ενεργειακά αποδοτικότερο σε όλο το εύρος 10 – 18 bar. Παρόλο που η προσθήκη πιπεραζίνης αυξάνει τη ΔH_{abs} δυσκολεύοντας την αναγέννηση του διαλύτη, ο λόγος L/G μειώνεται σημαντικά. Αυτό συμβαίνει γιατί η πιπεραζίνη αυξάνει τη χωρητικότητα του διαλύματος περιορίζοντας έτσι την ανακυκλοφορία του. Η ελάττωση του L/G είναι τόσο σημαντική στη περίπτωση του PZ.0.3 που οδηγεί στην επίτευξη χαμηλών καταναλώσεων.



Διάγρ. 6.2: Σύνολο καταναλώσεων (αναβραστήρα, συμπυκνωτή, εναλλάκτη, αντλίας) συναρτήσει πίεσης λειτουργίας της στήλης απορρόφησης για τα διαλύματα 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3) με lean loading 0.42 και 30 wt. % K₂CO₃ με lean loading 0.40.

Στον Πίν. 6.1 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των υπό μελέτη μιγμάτων για πίεση λειτουργίας της στήλης απορρόφησης ίση με 17 bar. Μικρότερη ολική κατανάλωση (συμπυκνωτής, εναλλάκτης, αναβραστήρας, αντλία) έχει το PZ.0.3 και μεγαλύτερη το PZ.0.2. Οι καταναλώσεις των τεσσάρων διαλυμάτων με αυξανόμενη τιμή είναι:

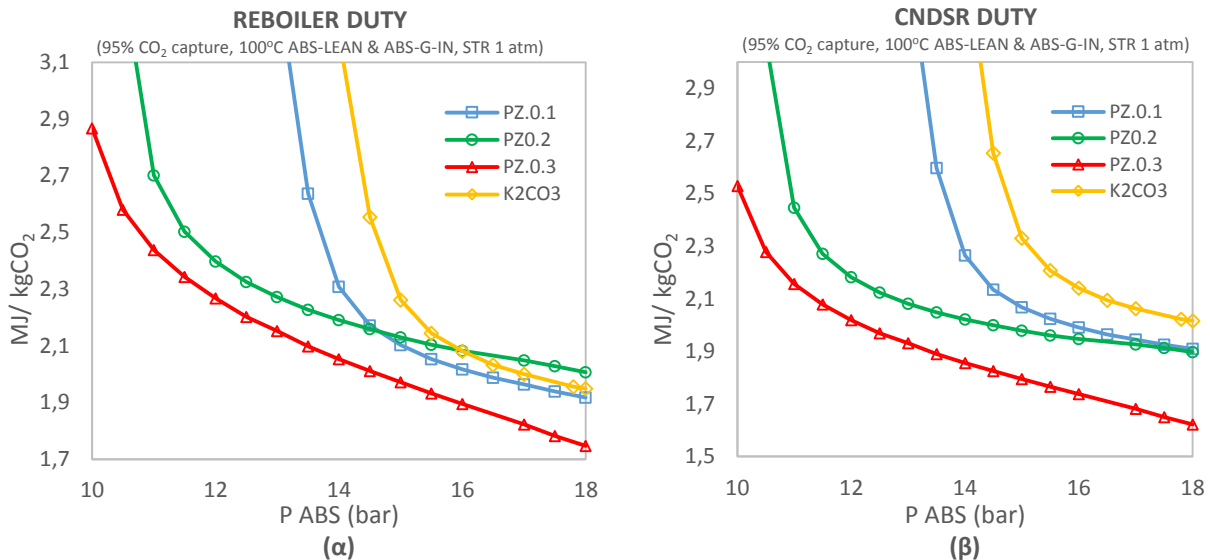
- PZ.0.3: **3.70 MJ/kg_{CO2}** και αέριο καθαρό περιεκτικότητας **119 ppm H₂S** (89.6 % καθαρισμό H₂S)
- PZ.0.1: **4.01 MJ/kg_{CO2}** και αέριο καθαρό περιεκτικότητας **15.7 ppm H₂S** (98.6 % καθαρισμό H₂S)
- K₂CO₃: **4.17 MJ/kg_{CO2}** και αέριο καθαρό περιεκτικότητας **7.7 ppm H₂S** (99.3 % καθαρισμό H₂S)
- PZ.0.2: **4.17 MJ/kg_{CO2}** και αέριο καθαρό περιεκτικότητας **47 ppm H₂S** (95.9 % καθαρισμό H₂S)

Πίν. 6.1: Καταναλώσεις και βασικά χαρακτηριστικά της διεργασίας καθαρισμού CO₂ (95% δέσμευση) έχοντας πίεση λειτουργίας της στήλης απορρόφησης 17 bar για τα διαλύματα 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3) με lean loading 0.42 και 30 wt. % K₂CO₃ με lean loading 0.40. Η θερμοκρασία εισόδου του διαλύτη είναι 100°C.

Διάλυμα	L/G	ABS D (m)	STR D (m)	% H ₂ S capture	H ₂ S ppm ABS-G-OUT	REBOILER (MJ/kg _{CO2})	HEAT EXCHANGER (MJ/kg _{CO2})	CNDSR (MJ/kg _{CO2})	PUMP (MJ/kg _{CO2})	Total (MJ/kg _{CO2})
K ₂ CO ₃	16,20	1,13	1,48	99,3	7,7	2,00	0,04	-2,06	0,07	4,17
PZ.0.1	16,57	1,12	1,45	98,6	15,7	1,96	-0,03	-1,94	0,07	4,01
PZ.0.2	16,13	1,10	1,42	95,9	47,1	2,05	-0,13	-1,93	0,07	4,17
PZ.0.3	14,28	1,05	1,36	89,6	119,9	1,82	-0,14	-1,68	0,06	3,70

Έτσι λοιπόν το PZ.0.3 έχει τη μικρότερη κατανάλωση αλλά δεν επιτυγχάνει ικανοποιητικό καθαρισμό H₂S καθώς ο λόγος L/G είναι χαμηλός. Όπως έχει αναλυθεί, ο καθαρισμός H₂S φάνηκε να βελτιώνεται για αυξημένη ανακυκλοφορία διαλύτη επειδή συνοδεύεται από μεγαλύτερη ποσότητα νερού που διευκολύνει τη δέσμευση του. Εφόσον η κατανάλωση του συστήματος διαμορφώνεται κυρίως από τον αναβραστήρα και συμπυκνωτή, στα διαγράμματα Διάγρ. 6.3 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες καταναλώσεις.

Στο σημείο αυτό, πρέπει να αναφερθεί ότι στον Πίν. 6.1 ότι ο λόγος L/G του K_2CO_3 είναι ελαφρά μικρότερος των PZ.0.1 και PZ.0.2 γιατί το K_2CO_3 έχει λόγο ανθράκωσης εισόδου 0.4 ενώ τα μίγματα K_2CO_3 /PZ έχουν 0.42. Γενικά φάνηκε ότι η προσθήκη πιπεραζίνης βελτιώνει τη χωρητικότητα του διαλύτη (μειώνει το λόγο L/G) ιδικά για το μίγμα PZ.0.3 (βλ. Διάγρ. 6.1 (β)).

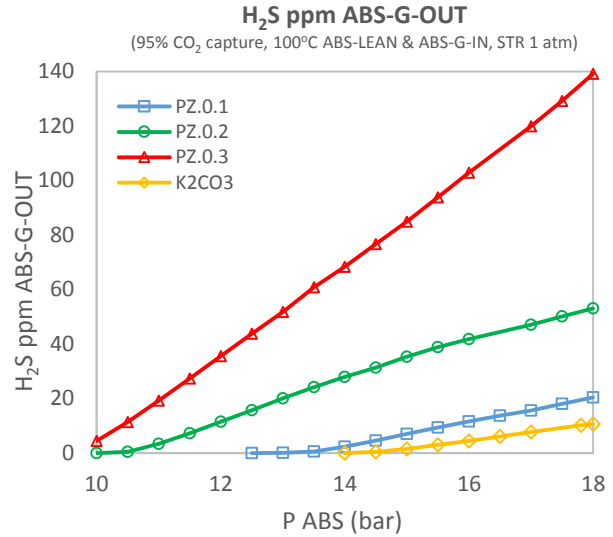
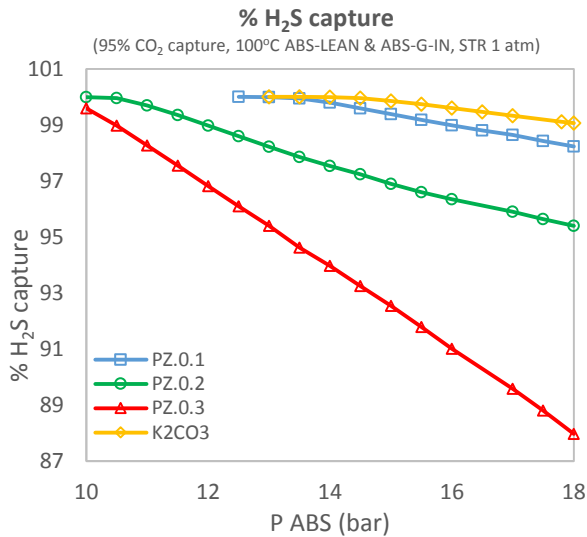


Διάγρ. 6.3: Μεταβολή κατανάλωσης (α) αναβραστήρα και (β) συμπυκνωτή συναρτήσει πίεσης λειτουργίας της στήλης απορρόφησης για τα διαλύματα 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3) με lean loading 0.42 και 30 wt. % K₂CO₃ με lean loading 0.40.

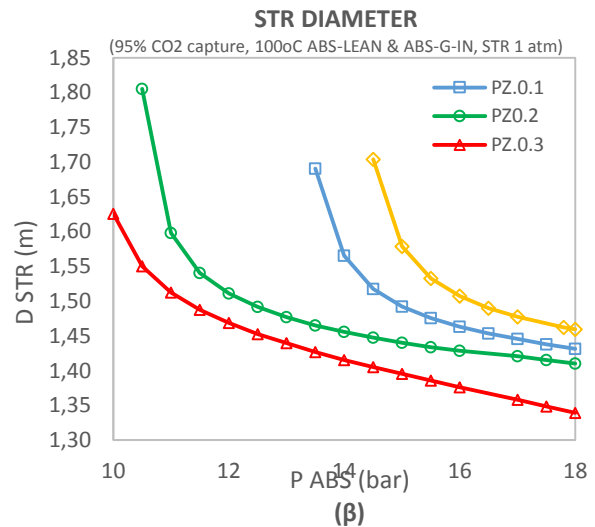
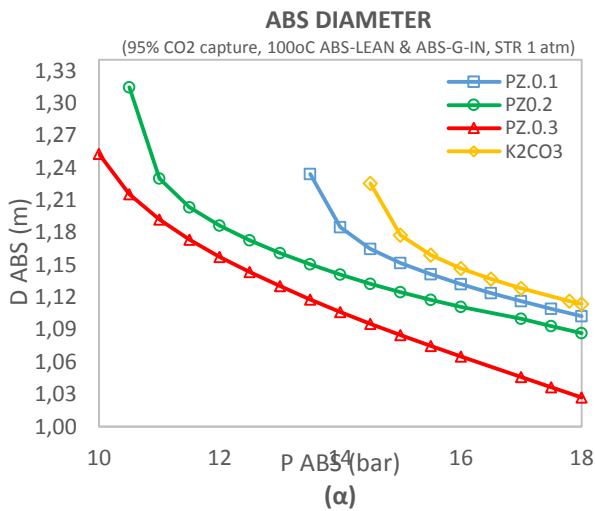
Αναφορικά με τη διαστασιολόγηση, η διάμετρος της στήλης του ABS εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από την απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη (L/G) για τη επίτευξη του καθαρισμού. Δεν ισχύει όμως το ίδιο στη στήλη εκρόφησης όπου η διάμετρος διαμορφώνεται τόσο από τον λόγο L/G, όσο και από την κατανάλωση του αναβραστήρα η οποία επηρεάζει άμεσα τη ποσότητα παραγόμενου ατμού και κατ' επέκταση τον απαιτούμενο όγκο της στήλης. Ακολουθεί ταξινόμηση των τεσσάρων μιγμάτων με αυξανόμενο μέγεθος διαμέτρων στηλών κατά τη λειτουργία της στήλης απορρόφησης σε **17 bar**:

- PZ.0.3: $D_{ABS} = 1.05 \text{ m}$ και $D_{STR} = 1.36 \text{ m}$
- PZ.0.2: $D_{ABS} = 1.10 \text{ m}$ και $D_{STR} = 1.42 \text{ m}$
- PZ.0.1: $D_{ABS} = 1.12 \text{ m}$ και $D_{STR} = 1.45 \text{ m}$
- K_2CO_3 : $D_{ABS} = 1.13 \text{ m}$ και $D_{STR} = 1.48 \text{ m}$

Το πλεονέκτημα του PZ.0.3 αναφορικά με τη διαστασιολόγηση είναι εμφανές καθώς η διάμετρος και των δύο στηλών είναι περίπου κατά 0.10 m μικρότερη από του K_2CO_3 . Η διαφορά αυτή είναι περίπου σταθερή όπως φαίνεται στο Διάγρ. 6.5.



Διάγρ. 6.4: Απόδοση καθαρισμού H_2S συναρτήσει πίεσης λειτουργίας της στήλης απορρόφησης για τα διαλύματα $6.5mK^+/0.65mPZ$ (PZ.0.1), $6.5mK^+/1.3mPZ$ (PZ.0.2), $6.5mK^+/1.95mPZ$ (PZ.0.3) με lean loading **0.42** και 30 wt. % K_2CO_3 με lean loading **0.40**.



Διάγρ. 6.5: Μεταβολή της διαμέτρου H_2S συναρτήσει πίεσης λειτουργίας της στήλης απορρόφησης για τα διαλύματα $6.5mK^+/0.65mPZ$ (PZ.0.1), $6.5mK^+/1.3mPZ$ (PZ.0.2), $6.5mK^+/1.95mPZ$ (PZ.0.3) με lean loading **0.42** και 30 wt. % K_2CO_3 με lean loading **0.40**.

Πίν. 6.2: Αποτελέσματα διεργασίας για 95 % CO_2 δέσμευση κατά τη χρήση διαλύματος 30 wt. % K_2CO_3 με lean loading **0.40** συναρτήσει πίεσης λειτουργίας της στήλης απορρόφησης. Η θερμοκρασία εισόδου του διαλύτη ήταν 100 °C και η πίεση λειτουργίας της στήλης εκρόφησης ήταν 1 atm.

P (bar)	L/G	ABS D (m)	STR D (m)	% H_2S capture	H_2S ppm ABS-G-OUT	REBOILER (MJ/kg CO_2)	HEAT EXCHANGER (MJ/kg CO_2)	CNDSR (MJ/kg CO_2)	PUMP (MJ/kg CO_2)	Total (MJ/kg CO_2)
14	47,2	1,37	2,04	100,0	0,1	3,19	0,13	-3,42	0,19	6,93
14,5	26,6	1,23	1,70	100,0	0,4	2,55	0,07	-2,65	0,11	5,39
15	20,6	1,18	1,58	99,9	1,6	2,26	0,05	-2,33	0,08	4,73
15,5	18,6	1,16	1,53	99,7	3,0	2,14	0,05	-2,21	0,08	4,48
16	17,5	1,15	1,51	99,6	4,5	2,08	0,05	-2,14	0,07	4,34
16,5	16,7	1,14	1,49	99,5	6,2	2,03	0,05	-2,09	0,07	4,25
17	16,2	1,13	1,48	99,3	7,7	2,00	0,04	-2,06	0,07	4,17
17,8	15,6	1,12	1,46	99,1	10,2	1,96	0,05	-2,02	0,06	4,09
18	15,4	1,11	1,46	99,1	10,7	1,95	0,04	-2,02	0,06	4,07

Πίν. 6.3: Αποτελέσματα διεργασίας για 95 % CO₂ δέσμευση κατά τη χρήση διαλύματος 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1) με lean loading 0.42 συναρτήσει πίεσης λειτουργίας της στήλης απορρόφησης. Η θερμοκρασία εισόδου του διαλύτη ήταν 100 °C και η πίεση λειτουργίας της στήλης εκρόφησης ήταν 1 atm.

P (bar)	L/G	ABS D (m)	STR D (m)	% H ₂ S capture	H ₂ S ppm ABS-G-OUT	REBOILER (MJ/kg _{CO2})	HEAT EXCHANGER (MJ/kg _{CO2})	CNDSR (MJ/kg _{CO2})	PUMP (MJ/kg _{CO2})	Total (MJ/kg _{CO2})
13,5	27,9	1,23	1,69	99,9	0,6	2,64	-0,06	-2,60	0,11	5,41
14	21,9	1,18	1,57	99,8	2,3	2,31	-0,04	-2,27	0,09	4,70
14,5	19,7	1,16	1,52	99,6	4,6	2,17	-0,04	-2,13	0,08	4,43
15	18,6	1,15	1,49	99,4	7,0	2,10	-0,04	-2,07	0,08	4,29
15,5	17,9	1,14	1,48	99,2	9,4	2,05	-0,04	-2,02	0,07	4,19
16	17,3	1,13	1,46	99,0	11,7	2,02	-0,04	-1,99	0,07	4,12
16,5	16,9	1,12	1,45	98,8	13,8	1,99	-0,04	-1,96	0,07	4,06
17	16,6	1,12	1,45	98,6	15,7	1,96	-0,03	-1,94	0,07	4,01
17,5	16,2	1,11	1,44	98,4	18,2	1,94	-0,04	-1,93	0,07	3,97
18	15,9	1,10	1,43	98,2	20,4	1,92	-0,03	-1,91	0,07	3,92

Πίν. 6.4: Αποτελέσματα διεργασίας για 95 % CO₂ δέσμευση κατά τη χρήση διαλύματος 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2) με lean loading 0.42 συναρτήσει πίεσης λειτουργίας της στήλης απορρόφησης. Η θερμοκρασία εισόδου του διαλύτη ήταν 100 °C και η πίεση λειτουργίας της στήλης εκρόφησης ήταν 1 atm.

P (bar)	L/G	ABS D (m)	STR D (m)	% H ₂ S capture	H ₂ S ppm ABS-G-OUT	REBOILER (MJ/kg _{CO2})	HEAT EXCHANGER (MJ/kg _{CO2})	CNDSR (MJ/kg _{CO2})	PUMP (MJ/kg _{CO2})	Total (MJ/kg _{CO2})
10,5	34,2	1,31	1,81	100,0	0,5	3,39	-0,27	-3,08	0,14	6,88
11	23,9	1,23	1,60	99,7	3,4	2,70	-0,19	-2,45	0,10	5,44
11,5	21,3	1,20	1,54	99,3	7,3	2,50	-0,16	-2,27	0,09	5,02
12	20,1	1,19	1,51	99,0	11,5	2,40	-0,16	-2,18	0,08	4,82
12,5	19,2	1,17	1,49	98,6	15,7	2,33	-0,15	-2,12	0,08	4,68
13	18,6	1,16	1,48	98,2	20,1	2,27	-0,15	-2,08	0,08	4,58
13,5	18,1	1,15	1,46	97,9	24,2	2,23	-0,14	-2,05	0,07	4,49
14	17,7	1,14	1,46	97,5	28,0	2,19	-0,14	-2,02	0,07	4,42
14,5	17,3	1,13	1,45	97,2	31,4	2,16	-0,14	-2,00	0,07	4,37
15	17,0	1,12	1,44	96,9	35,4	2,13	-0,13	-1,98	0,07	4,31
15,5	16,7	1,12	1,43	96,6	38,9	2,10	-0,13	-1,96	0,07	4,26
16	16,5	1,11	1,43	96,3	41,8	2,08	-0,13	-1,95	0,07	4,23
17	16,1	1,10	1,42	95,9	47,1	2,05	-0,13	-1,93	0,07	4,17
17,5	15,9	1,09	1,42	95,6	50,2	2,03	-0,13	-1,91	0,07	4,14

Πίν. 6.5: Αποτελέσματα διεργασίας για 95 % CO₂ δέσμευση κατά τη χρήση διαλύματος 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3) με lean loading 0.42 συναρτήσει πίεσης λειτουργίας της στήλης απορρόφησης. Η θερμοκρασία εισόδου του διαλύτη ήταν 100 °C και η πίεση λειτουργίας της στήλης εκρόφησης ήταν 1 atm.

P (bar)	L/G	ABS D (m)	STR D (m)	% H ₂ S	H ₂ S ppm	REBOILER (MJ/kg _{CO2})	HEAT EXCHANGER (MJ/kg _{CO2})	CNDSR (MJ/kg _{CO2})	PUMP (MJ/kg _{CO2})	Total (MJ/kg _{CO2})
10	25,34	1,25	1,63	99,59	4,50	2,87	-0,24	-2,53	0,10	5,74
10,5	22,08	1,22	1,55	98,97	11,41	2,58	-0,21	-2,28	0,09	5,16
11	20,49	1,19	1,51	98,27	19,25	2,44	-0,20	-2,16	0,08	4,88
11,5	19,45	1,17	1,49	97,54	27,44	2,34	-0,18	-2,08	0,08	4,68
12	18,66	1,16	1,47	96,82	35,62	2,27	-0,18	-2,02	0,08	4,54
12,5	18,02	1,14	1,45	96,10	43,82	2,20	-0,17	-1,97	0,07	4,41
13	17,48	1,13	1,44	95,40	51,86	2,15	-0,17	-1,93	0,07	4,32
13,5	16,96	1,12	1,43	94,62	60,84	2,10	-0,16	-1,89	0,07	4,22
14	16,52	1,11	1,42	93,97	68,40	2,05	-0,16	-1,86	0,07	4,14
14,5	16,10	1,10	1,41	93,26	76,71	2,01	-0,15	-1,83	0,07	4,05
15	15,71	1,08	1,40	92,55	84,98	1,97	-0,15	-1,80	0,06	3,98
15,5	15,34	1,07	1,39	91,78	93,92	1,93	-0,15	-1,77	0,06	3,91
16	14,97	1,06	1,38	91,02	102,96	1,89	-0,14	-1,74	0,06	3,83
17	14,28	1,05	1,36	89,59	119,92	1,82	-0,14	-1,68	0,06	3,70
17,5	13,94	1,04	1,35	88,80	129,21	1,78	-0,14	-1,65	0,06	3,63
18	13,59	1,03	1,34	87,97	139,16	1,75	-0,13	-1,62	0,06	3,55

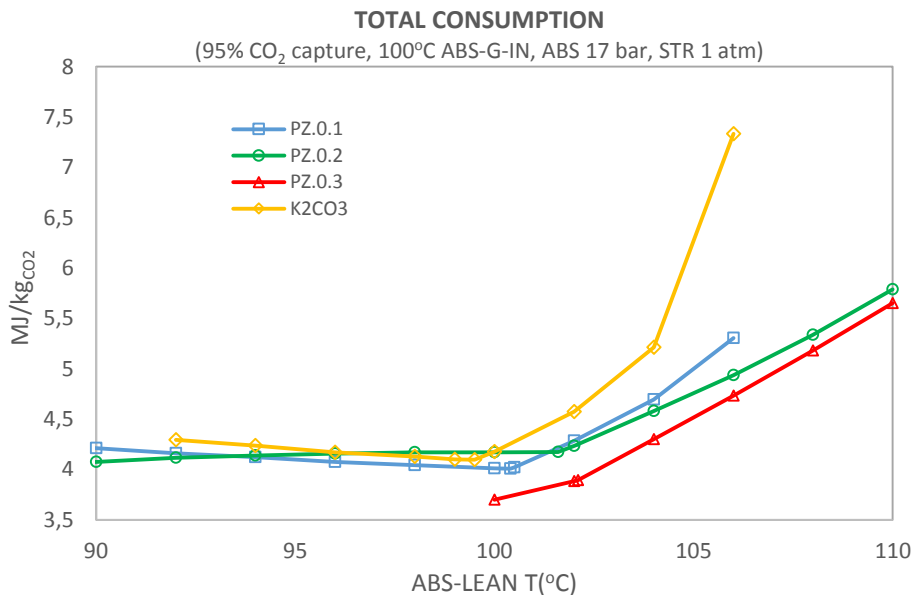
6.3 Θερμοκρασία διαλύτη εισόδου

Η θερμοκρασία του διαλύτη εισόδου είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τη θερμοκρασία βρασμού του διαλύματος στον αναβραστήρα. Συγκεκριμένα είναι αυξημένη από τη θερμοκρασία βρασμού περίπου κατά +0.5 °C λόγω της θερμοκρασιακής ανύψωσης που συμβαίνει στην αντλία για την αύξηση της πίεσης του από 1 atm στην πίεση λειτουργίας της στήλης απορρόφησης (17 bar). Οι θερμοκρασίες βρασμού των τεσσάρων διαλυμάτων στη στήλη εκρόφησης που λειτουργεί σε 1 atm είναι:

- K₂CO₃ 99.1 °C για lean loading 0.40
- PZ.0.1 99.9 °C για lean loading 0.42
- PZ.0.2 101.1 °C για lean loading 0.42
- PZ.0.3 101.5 °C για lean loading 0.42

Το Διάγρ. 6.6 δείχνει την ολική κατανάλωση (αναβραστήρα, συμπυκνωτή, εναλλάκτη, αντλίας) συναρτήσει της θερμοκρασίας του διαλύτη εισόδου. Ενδιαφέρον είναι ότι τα διαλύματα K₂CO₃ και PZ.0.1 παρουσιάζουν ελάχιστη ενεργειακή κατανάλωση για περίπου 99.5 °C και 100.4 °C αντίστοιχα, που είναι κοντά στη θερμοκρασία βρασμού τους. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η ψύξη όλου του ρεύματος δεν είναι επικερδής με αποτέλεσμα ο εναλλάκτης να μπορεί να απαλειφθεί. Το ίδιο ισχύει και για το διάλυμα PZ.0.2, το οποίο μπορεί να μην παρουσιάζει ελάχιστο, αλλά η βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης κάτω από τη θερμοκρασία 101.6 °C (κοντά στη θερμοκρασία βρασμού του) είναι ανεπαίσθητη. Η ψύξη φαίνεται να είναι επικερδής μόνο για το PZ.0.3 του οποίου η θερμοκρασία εισαγωγής χωρίς ψύξη είναι 102.1 °C = 101.5 °C (θερμ. βρασμού) + 0.6 °C (θερμ. αύξηση αντλίας).

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι οι υπολογισμοί ψύξης έγιναν σε όλη τη μάζα του διαλύτη εισόδου. Υπάρχει όμως πιθανότητα ψύξης ενός μικρού τμήματος της μάζας, το οποίο θα εισάγεται στη κορυφή της στήλης ενώ η κύρια μάζα του διαλύτη σε κάποιο κατώτερο τμήμα.



Διάγρ. 6.6: Σύνολο καταναλώσεων (αναβραστήρα, συμπυκνωτή, εναλλάκτη, αντλίας) συναρτήσει θερμοκρασίας διαλύτη εισόδου στη στήλη απορρόφησης για τα διαλύματα 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3) με lean loading 0.42 και 30 wt. % K₂CO₃ με lean loading 0.40.

Στον Είδαμε ότι μόνο το PZ.0.3 παρουσιάζει αξιόλογη εξοικονόμηση ενέργειας για ψύξη κάτω από τη θερμοκρασία εισαγωγής του χωρίς παρουσία εναλλάκτη (102.1 °C). Μάλιστα για ψύξη στους 100 °C, η ολική ενεργειακή κατανάλωση είναι **3.70 MJ/kgCO₂**, εξοικονομώντας 0.19 MJ/kgCO₂. Τα βασικά αποτελέσματα της διεργασίας για χρήση του PZ.0.3 με ψύξη στους 100 °C φαίνονται στον Πίν. 6.7.

Πίν. 6.6 φαίνονται τα χαρακτηριστικά του συστήματος για περίπτωση απαλοιφής του εναλλάκτη ρύθμισης της θερμοκρασίας του διαλύτη εισόδου. Ως αποτέλεσμα, ο διαλύτης εισάγεται σε θερμοκρασία ίση με τη θερμοκρασία βρασμού του διαλύματος, αυξημένη ελαφρά κατά ένα ποσό που αντιστοιχεί στη θερμοκρασιακή ανύψωση λόγω αντλίας. Η πίεση λειτουργίας της στήλης απορρόφησης ήταν 17 bar ενώ του STR ήταν 1 atm. Η ολική κατανάλωση κάθε διαλύματος με αύξουσα σειρά είναι:

- PZ.0.3: **3.89 MJ/kg_{CO2}** και καθαρό αέριο περιεκτικότητας **85.3 ppm H₂S** (92.5 % καθαρισμό H₂S)
- PZ.0.1: **4.01 MJ/kg_{CO2}** και καθαρό αέριο περιεκτικότητας **14.7 ppm H₂S** (98.7 % καθαρισμό H₂S)
- K₂CO₃: **4.09 MJ/kg_{CO2}** και καθαρό αέριο περιεκτικότητας **8.8 ppm H₂S** (99.2 % καθαρισμό H₂S)
- PZ.0.2: **4.17 MJ/kg_{CO2}** και καθαρό αέριο περιεκτικότητας **38.8 ppm H₂S** (96.6 % καθαρισμό H₂S)

Αντίστοιχα οι διάμετροι των στηλών κατά τη λειτουργία της διεργασίας χωρίς εναλλάκτη είναι:

- PZ.0.3: D_{ABS} = **1.07 m** και D_{STR} = **1.40 m**
- PZ.0.2: D_{ABS} = **1.11 m** και D_{STR} = **1.44 m**
- PZ.0.1: D_{ABS} = **1.12 m** και D_{STR} = **1.45 m**
- K₂CO₃: D_{ABS} = **1.11 m** και D_{STR} = **1.46 m**

Είδαμε ότι μόνο το PZ.0.3 παρουσιάζει αξιόλογη εξοικονόμηση ενέργειας για ψύξη κάτω από τη θερμοκρασία εισαγωγής του χωρίς παρουσία εναλλάκτη (102.1 °C). Μάλιστα για ψύξη στους 100 °C, η ολική ενεργειακή κατανάλωση είναι **3.70 MJ/kg_{CO2}**, εξοικονομώντας 0.19 MJ/kg_{CO2}. Τα βασικά αποτελέσματα της διεργασίας για χρήση του PZ.0.3 με ψύξη στους 100 °C φαίνονται στον Πίν. 6.7.

Πίν. 6.6: Αποτελέσματα κατά την εισαγωγή του διαλύτη στη στήλη απορρόφησης χωρίς μεσολάβηση ψύξης για τα διαλύματα 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3) με lean loading 0.42 και 30 wt. % K₂CO₃ με lean loading 0.40. Το ποσοστό δέσμευσης CO₂ ήταν 95 %, η πίεση λειτουργίας της στήλης απορρόφησης ήταν 17 bar ενώ του STR ήταν 1 atm.

Διάλυμα	T (°C) ABS-LEAN	L/G	%H ₂ S capture	H ₂ S ppm ABS-G-OUT	Boiling Point (°C)	D ABS (m)	D STR (m)	REBOILER MJ/kg _{CO2}	CNDSR MJ/kg _{CO2}	PUMP MJ/kg _{CO2}	Sum MJ/kg _{CO2}
K ₂ CO ₃	99,5	15,98	99,2	8,8	99,1	1,11	1,46	2,00	-2,02	0,07	4,09
PZ.0.1	100,4	16,68	98,7	14,7	99,9	1,12	1,45	1,96	-1,98	0,07	4,01
PZ.0.2	101,6	16,53	96,6	38,8	101,1	1,11	1,44	2,06	-2,05	0,07	4,17
PZ.0.3	102,1	15,48	92,5	85,3	101,5	1,07	1,40	1,92	-1,90	0,06	3,89

Πίν. 6.7: Αποτελέσματα κατά την εισαγωγή του διαλύματος 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3) έπειτα από ψύξη του στους 100 °C. Το ποσοστό δέσμευσης CO₂ ήταν 95 %, η πίεση λειτουργίας της στήλης απορρόφησης ήταν 17 bar ενώ του STR ήταν 1 atm.

Διάλυμα	T(°C) ABS-LEAN	L/G	%H ₂ S capture	H ₂ S ppm ABS-G- OUT	Boiling Point T (°C)	D ABS (m)	D STR (m)	REBOILER MJ/kg _{CO2}	CNDSR MJ/kg _{CO2}	PUMP MJ/kg _{CO2}	HEAT EXCHANGER MJ/kg _{CO2}	Sum MJ/kg _{CO2}
PZ.0.3	100	14,28	89,5	119,9	101,5	1,05	1,36	1,82	-1,68	0,06	-0,14	3,70

6.4 Χαρακτηριστικά ρευμάτων εξόδου για λειτουργία χωρίς εναλλάκτη

Στην συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των προϊόντων της διεργασίας (καθαρισμένο και όξινο αέριο) αλλά και των απόβλητων ρευμάτων για την περίπτωση που ο εναλλάκτης ρύθμισης της θερμοκρασίας του διαλύτη εισόδου απαλείφεται. Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3) με lean loading 0.42 και 30 wt. % K₂CO₃ με lean loading 0.40.

Όπως φαίνεται στον Πίν. 6.8, σε όλες τις περιπτώσεις το καθαρό αέριο πληροί τον ελάχιστο απαιτούμενο στοιχειομετρικό λόγο H₂/CO για την ακόλουθη μεθανοποίηση του, του οποίου η τιμή κυμαίνεται στο 3.11. Το ποσοστό υγρασίας του αερίου αυξάνεται ελαφρά με τη προσθήκη πιπεραζίνης καθώς η θερμοκρασία εξόδου του είναι υψηλότερη λόγω μεγαλύτερης ΔH_{abs}. Συγκεκριμένα το PZ.0.3 έχει 13 % περισσότερη

υγρασία από το απλό K_2CO_3 . Ακόμα, η διαφυγή πιπεραζίνης συμβαίνει κυρίως στη στήλη απορρόφησης και αντιστοιχεί περίπου στο 0.05% της ολικής πιπεραζίνης όπως είδαμε στην παράγραφο 4.6.3. Η περιεκτικότητα πιπεραζίνης στο καθαρό αέριο όπως φαίνεται στον Πίν. 6.8 κυμαίνεται 40 - 205 ppm και αυξάνεται με την προσθήκη της.

Πίν. 6.8: Σύσταση **καθαρισμένου αερίου** για τα διαλύματα 6.5mK⁺/0.65 mPZ (**PZ.0.1**), 6.5mK⁺/1.3mPZ (**PZ.0.2**), 6.5mK⁺/1.95mPZ (**PZ.0.3**) με lean loading **0.42** και 30 wt. % K_2CO_3 με lean loading **0.40**. Η πίεση λειτουργίας της στήλης απορρόφησης ήταν 17 bar, της εκρόφησης ήταν 1 atm ενώ δε χρησιμοποιήθηκε εναλλάκτης θερμότητας για τη ψύξη του διαλύτη εισόδου.

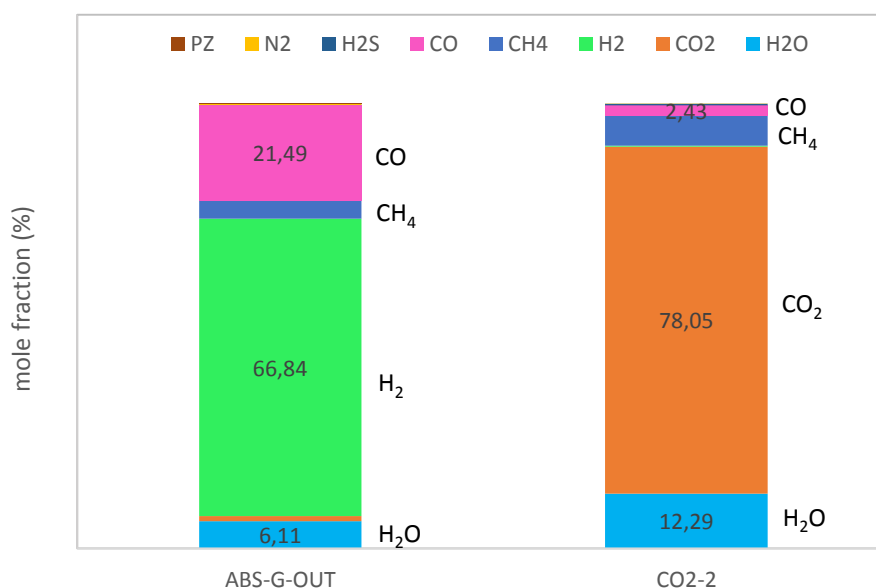
	K₂CO₃	PZ.0.1	PZ.0.2	PZ.0.3
Μολαρική παροχή καθαρού αερίου (mol/s)	107,3	107,6	108,2	108,2
Μαζική παροχή καθαρού αερίου (kg/s)	1,037	1,043	1,055	1,054
Μαζική παροχή διαλύτη εισόδου (kg/s)	35,64	37,20	36,87	34,53
Μαζική παροχή αερίου εισόδου (kg/s)	2,23	2,23	2,23	2,23
Θερμ. καθαρού αερίου (°C)	100,4	102,1	103,8	104,7
Πίεση καθαρού αερίου (bar)	17	17	17	17
Θερμ. διαλύτη εισόδου (°C)	99,5	100,4	101,6	102,1
H ₂ /CO	3,11	3,11	3,10	3,11
Μολαρικό κλάσμα (%)				
H ₂ O	5,40	5,64	5,95	6,11
CO ₂	1,22	1,22	1,21	1,21
H ₂	67,38	67,17	66,81	66,84
N ₂	0,251	0,250	0,249	0,249
CH ₄	4,06	4,10	4,22	4,07
CO	21,68	21,62	21,55	21,49
H ₂ S (ppm)	8,8	14,7	38,8	86,7
HPZCOO	-	ίχνη	ίχνη	ίχνη
PZ (ppm)	-	39,53	110,58	204,68

Τα χαρακτηριστικά του όξινου αερίου στην έξοδο της στήλης απογύμνωσης φαίνονται στον Πίν. 6.9. Παρατηρούμε ότι το μολαρικό ποσοστό CO₂ στο όξινο αέριο κυμαίνεται στο 78 %, που αντιστοιχεί σε 89 % ξηρού αερίου. Το περιεχόμενο υδροθείου είναι κρίσιμος παράγοντας σχετικά με την αποθήκευση ή αξιοποίηση του όξινου αερίου, του οποίου το μολαρικό ποσοστό H₂S με απλό υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου ήταν 0.320 % (0.365 % επί ξερού) και στο διάλυμα PZ0.3 ήταν 0.342 (0.390 % επί ξηρού).

Πίν. 6.9: Σύσταση του **όξινου αερίου** στην έξοδο της στήλης απογύμνωσης για τα διαλύματα 6.5mK⁺/0.65 mPZ (**PZ.0.1**), 6.5mK⁺/1.3mPZ (**PZ.0.2**), 6.5mK⁺/1.95mPZ (**PZ.0.3**) με *lean loading* **0.42** και 30 wt. % K₂CO₃ με *lean loading* **0.40**. Η πίεση λειτουργίας της στήλης απορρόφησης ήταν 17 bar, της εκρόφησης ήταν 1 atm ενώ δε χρησιμοποιήθηκε εναλλάκτης θερμότητας για τη ψύξη του διαλύτη εισόδου.

	K ₂ CO ₃	PZ.0.1	PZ.0.2	PZ.0.3
Μολαρική παροχή όξινου αερίου (mol/s)	32,01	31,94	31,70	31,95
Μαζική παροχή όξινου αερίου (kg/s)	1,229	1,228	1,223	1,228
Θερμ. διαλύτη εισόδου (°C)	99,5	100,4	101,6	102,1
Θερμ. όξινου ρεύματος (°C)	50	50	50	50
Πίεση όξινου ρεύματος (atm)	1	1	1	1
<u>Μολαρικό κλάσμα (%)</u>				
H ₂ O	12,32	12,31	12,30	12,29
CO ₂	77,91	78,09	78,66	78,05
H ₂	0,264	0,261	0,250	0,230
N ₂	0,001	0,0006	0,0006	0,0005
CH ₄	6,78	6,63	6,20	6,65
CO	2,41	2,37	2,24	2,43
H ₂ S	0,320	0,336	0,348	0,342
PZ	-	ίχνη	ίχνη	ίχνη

Συγκέντρωση καθαρού και CO₂ αέριου προϊόντος



Διάγρ. 6.7: Μολαρική σύσταση καθαρισμένου αερίου και CO₂ αέριου προϊόντος για το διάλυμα 6.5mK⁺/1.95mPZ (**PZ.0.3**) με *lean loading* **0.42**. Η πίεση λειτουργίας της στήλης απορρόφησης ήταν 17 bar, της εκρόφησης ήταν 1 atm ενώ δε χρησιμοποιήθηκε εναλλάκτης θερμότητας για τη ψύξη του διαλύτη εισόδου.

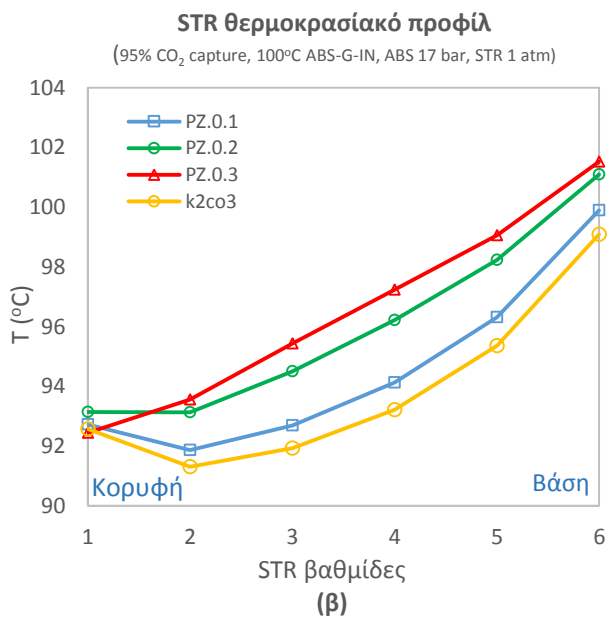
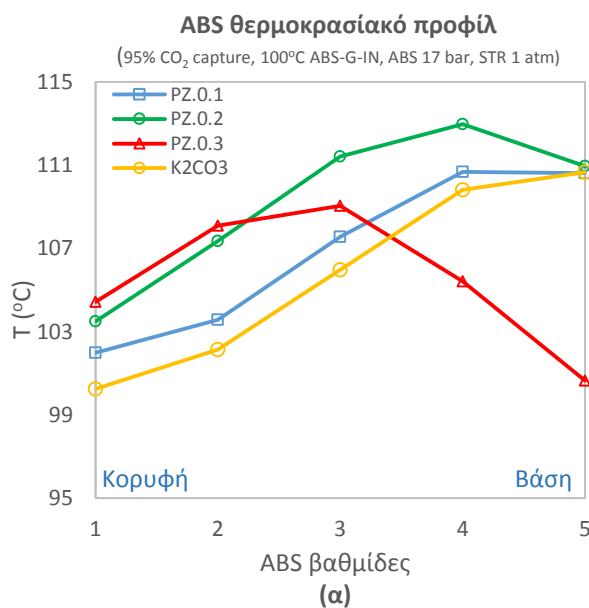
Στον Πίν. 6.10 φαίνεται η παροχές του απόβλητου ρεύματος DISPOSAL προερχόμενο από την απομάκρυνση υγρασίας του αερίου σύνθεσης πριν την εισαγωγή του στη στήλη απορρόφησης μέσω της μονάδας διαχωρισμού υγρού-ατμού (FLASH). Όπως έχει εξηγηθεί στην παράγραφο 4.5.4 η παροχή του υγρού ρεύματος που απομακρύνεται από το αέριο σύνθεσης είναι 1.27 kg/s και οφείλεται σχεδόν

αποκλειστικά στην υγρασία του αερίου αφού η σύσταση του είναι 99.2 % wt. H₂O. Παρατηρούμε λοιπόν ότι το μεγαλύτερο μέρος (περίπου 96.2 %) αυτού του ρεύματος απομακρύνεται από τη διεργασία ως απόβλητο ενώ μόνο το 3.7 % αξιοποιείται μέσω του ρεύματος W1 για την αναπλήρωση των απωλειών του διαλύτη. Το ποσοστό του διαλύτη που εξατμίζεται και καλείται να αναπληρωθεί μέσω του ρεύματος W1 είναι μικρό και κυμαίνεται στο εύρος 0.11 - 0.12 % της αρχικής μάζας των υπό μελέτη διαλυμάτων. Το ποσοστό μεγαλώνει με τη προσθήκη πιπεραζίνης καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία του καθαρισμένου αερίου.

Πίν. 6.10: Μαζική παροχή του απόβλητου υγρού ρεύματος (DISPOSAL) και του ρεύματος που αξιοποιείται για την αναπλήρωση του διαλύτη (W1) κατά την χρήση των διαλυμάτων 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3) με lean loading 0.42 και 30 wt. % K₂CO₃ με lean loading 0.40. Η σύσταση των ρευμάτων DISPOSAL και W1 είναι ίδια και φαίνεται στον αριστερό πίνακα. Η πίεση λειτουργίας της στήλης απορρόφησης ήταν 17 bar, της εκρόφησης ήταν 1 atm ενώ δε χρησιμοποιήθηκε εναλλάκτης θερμότητας για τη ψύξη του διαλύτη εισόδου.

Μαζική παροχή (kg/s)		
Διάλυμα	DISPOSAL	W1
K ₂ CO ₃	1,234	0,040
PZ.0.1	1,228	0,045
PZ.0.2	1,222	0,052
PZ.0.3	1,054	0,057

Κλάσμα μάζας (%)	
H ₂ O	99,2
CO ₂	0,16
CO	0,24
H ₂ S	0,002
H ₂	0,0016
CH ₄	0,38



Διάγρ. 6.8: Θερμοκρασιακό προφίλ (α) στήλης απορρόφησης και (β) στήλης απογύμνωσης κατά τη χρήση διαλυμάτων 6.5mK⁺/0.65 mPZ (PZ.0.1), 6.5mK⁺/1.3mPZ (PZ.0.2), 6.5mK⁺/1.95mPZ (PZ.0.3) με lean loading 0.42 και 30 wt. % K₂CO₃ με lean loading 0.40. Η πίεση λειτουργίας της στήλης απορρόφησης ήταν 17 bar, της εκρόφησης ήταν 1 atm, ενώ δε χρησιμοποιήθηκε εναλλάκτης θερμότητας για τη ψύξη του διαλύτη εισόδου. Η βαθμίδα "1" αποτελεί την κορυφή και κάθε βαθμίδα έχει 1.5 m ύψος.

7 ΣΥΜΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η προσαρμογή των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ζεύγους μορίου-ηλεκτρολύτη ήταν πολύ σημαντικό βήμα έτσι ώστε να βελτιωθεί η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων του μοντέλου ELECNRTL. Συγκεκριμένα η απόλυτη απόκλιση της ισορροπίας υγρού-ατμού του μοντέλου κάνοντας χρήση των προεπιλεγμένων παραμέτρων ήταν για το CO₂ ήταν 35 % ενώ για το H₂S ήταν αρκετά σημαντική, ίση 84 %. Μετά την προσαρμογή των παραμέτρων, οι αποκλίσεις μειώθηκαν σε με 12 % για το CO₂ και 33 % για το H₂S.

Το συνθετικό αέριο προς καθαρισμό είχε μεγάλο ποσοστό υγρασίας αφού προέρχεται από αεριοποίηση με ατμό (mole frac: 37.4% = 39.9 wt. %). Πριν την εισαγωγή του αερίου στην στήλη απορρόφησης πρέπει να πραγματοποιηθεί ψύξη λόγω της υψηλής του θερμοκρασίας (800°C). Μερική ψύξη γίνεται επειδή το αέριο πρέπει να αποκονιωθεί μέσω πύργου ψεκασμού νερού πριν την εισαγωγή του στη στήλη. Κατά την ψύξη, η περιεχόμενη υγρασία υγροποιείται και μπορεί να απομακρυνθεί μέσω μονάδας διαχωρισμού υγρού-ατμού. Μάλιστα, φάνηκε ότι το αέριο πρέπει να ψυχθεί τουλάχιστον στους 108 °C πριν την εισαγωγή του στη στήλη απορρόφησης γιατί σε θερμοκρασίες > 108 °C ο διαχωρισμός της υγρασίας δεν ήταν επαρκής με αποτέλεσμα να παρασύρεται στο ρεύμα του διαλύτη. Η απομάκρυνση της υγρασίας ήταν επικερδής καθώς το μοριακό κλάσμα του αερίου σε CO₂ και H₂S αυξήθηκε περίπου κατά 50 %, με αποτέλεσμα να μεγαλώσει η μερική τους πίεση και άρα η τάση του προς απορρόφηση.

Η μεταβολή των βαθμίδων των στηλών από ένα αριθμό και πάνω δεν επέφερε αλλαγή στην απόδοση της διεργασίας. Το σημείο αυτό καθόρισε την διαστασιολόγηση των πύργων απορρόφησης και εκρόφησης. Κάθε βαθμίδα είχε πληρωμένο ύψος και διάμετρο ίσο με 1.5 m, βάση του οποίου η στήλη απορρόφησης χρειάστηκε πέντε βαθμίδες και η στήλη απογύμνωσης έξι.

Η ενεργειακή απόδοση του αναβραστήρα και συμπυκνωτή βελτιώνονται με την αύξηση της πίεσης της στήλης απορρόφησης για επίτευξη 95 % CO₂ δέσμευσης καθώς μειώνεται ο λόγος L/G. Παρόλα αυτά η απόδοση καθαρισμού H₂S μειώθηκε ελαφρά στην περίπτωση του ανθρακικού καλίου και εντονότερα στα μίγματα ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη. Η λειτουργία του πύργου εκρόφησης υπό κενό δεν θα ήταν συμφέρουσα αφού η εξοικονόμηση ενέργειας του αναβραστήρα αντισταθμίζεται από την αυξημένη ενεργειακή απαίτηση του συμπυκνωτή. Συγκεκριμένα, τόσο το διάλυμα απλού ανθρακικού καλίου όσο και τα μίγματα ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη παρουσίασαν ελάχιστο ολικής κατανάλωσης συστήματος για ατμοσφαιρική πίεση λειτουργίας της στήλης απογύμνωσης. Με την λειτουργία της στήλης σε 1 atm αποφεύγεται η ανάγκη αντλίας κενού που είναι πρόσθετος εξοπλισμός αλλά και η απαίτηση μεγαλύτερης διαμέτρου.

Ο λόγος ανθράκωσης του διαλύτη εισόδου ασκεί σημαντική επιρροή τόσο στην ενεργειακή απαίτησή της διεργασίας όσο και στην απόδοση καθαρισμού H₂S. Μάλιστα η χρήση διαλύτη υψηλού λόγου ανθράκωσης βελτιώνει την ενεργειακή απόδοση αλλά και την απόδοση καθαρισμού H₂S. Παρόλα αυτά συνοδεύεται από μικρή αύξηση της διαμέτρου των στηλών καθώς μειώνει τη χωρητικότητά τους. Η επίδραση του ήταν ιδιαίτερα έντονη στα μίγματα ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη, το οποία φάνηκαν να ανταγωνίζονται ενεργειακά την απόδοση του K₂CO₃ για τιμή > 0.4. Βέλτιστος λόγος ανθράκωσης εισόδου του διαλύματος 30 wt. % K₂CO₃ ήταν η τιμή 0.40. Αντίστοιχα για τα διαλύματα ανθρακικού καλίου με πιπεραζίνη, ήταν 0.42.

Αναφορικά με τον καθαρισμό H₂S, η απόδοση του φάνηκε να επηρεάζεται μόνο από τον λόγο L/G και συγκεκριμένα να βελτιώνεται με την αύξησή του. Αυτό συμβαίνει γιατί όταν η ανακυκλοφορία του διαλύτη είναι μεγάλη, επιτυγχάνεται καλύτερη απομάκρυνση του υδροθείου καθώς παρέχονται περισσότερα αντιδρώντα (μόρια νερού). Ως αποτέλεσμα, καλύτερο καθαρισμό H₂S παρουσίασε το K₂CO₃ αφού είχε και το μεγαλύτερο λόγο L/G. Ωστόσο ο καθαρισμός του κατά τη λειτουργία με χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση δεν ήταν επαρκής ώστε να πληροί το όριο του 1 ppm που θέτει η διεργασία της μεθανοποίησης.

Ο αναβραστήρας αντιστοιχεί περίπου στο **49 %** της ολικής ενεργειακής απαίτησης, ο συμπυκνωτής στο **46 %**, ο εναλλάκτης στο **3 %** και η αντλία στο **2 %**. Η προσθήκη πιπεραζίνης επεκτείνει το εύρος λειτουργίας της διεργασίας καθαρισμού σε μικρότερες πιέσεις καθώς το PZ.0.3 που είχε τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα πιπεραζίνης, μπορούσε να πραγματοποιήσει 95 % CO₂ καθαρισμό στο εύρος 10 -18 bar ενώ το K₂CO₃ είχε τη δυνατότητα μόνο στο εύρος 14.5 – 18 bar. Επίσης, η προσθήκη πιπεραζίνης φάνηκε να βελτιώνει τη χωρητικότητα του διαλύτη καθώς ο λόγος L/G, ιδικά για το μίγμα PZ.0.3 ήταν αισθητά μικρότερος σε σχέση με του K₂CO₃. Η προσθήκη πιπεραζίνης φάνηκε να δυσχεραίνει την απόδοση καθαρισμού H₂S καθώς έχει μειωμένο λόγο L/G.

Το PZ.0.3 που είχε τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα πιπεραζίνης παρουσίασε την μικρότερη ενεργειακή απαίτηση, ακολούθησε το PZ.0.1, μετά το K₂CO₃ και τέλος το PZ.0.2. Οι καταναλώσεις των τεσσάρων διαλυμάτων με αυξανόμενη τιμή για πίεση λειτουργίας της στήλης απορρόφησης 17 bar, της εκρόφησης 1 atm χωρίς ψύξη του διαλύματος εισόδου είναι:

- PZ.0.3: **3.89 MJ/kg_{CO2}** και καθαρό αέριο περιεκτικότητας **85.3 ppm H₂S** (92.5 % καθαρισμό H₂S)
- PZ.0.1: **4.01 MJ/kg_{CO2}** και καθαρό αέριο περιεκτικότητας **14.7 ppm H₂S** (98.7 % καθαρισμό H₂S)
- K₂CO₃: **4.09 MJ/kg_{CO2}** και καθαρό αέριο περιεκτικότητας **8.8 ppm H₂S** (99.2 % καθαρισμό H₂S)
- PZ.0.2: **4.17 MJ/kg_{CO2}** και καθαρό αέριο περιεκτικότητας **38.8 ppm H₂S** (96.6 % καθαρισμό H₂S)

Από τα υπό μελέτη διαλύματα, μόνο το PZ.0.3 παρουσίασε αξιόλογη εξοικονόμηση ενέργειας για ψύξη κάτω από τη θερμοκρασία εισαγωγής του χωρίς παρουσία εναλλάκτη (102.1 °C). Μάλιστα για ψύξη στους 100 °C, η ολική ενεργειακή κατανάλωση ήταν **3.70 MJ/kg_{CO2}**, εξοικονομώντας 0.19 MJ/kg_{CO2}.

Προτάσεις μελλοντικής εργασίας

Ως επέκταση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, προτείνονται τα ακόλουθα:

- Δημιουργία θερμοδυναμικών μοντέλων, με ανάλυση παλινδρόμησης στηριγμένη σε πειραματικά δεδομένα, για διαφορετικούς ενισχυτές της διεργασίας που προτείνονται από τη διεθνή βιβλιογραφία. Παραδείγματα είναι οι πρωτογενείς και δευτερογενείς αμίνες, αλλά και αμινοξέα, όπως η γλυκίνη και η σαρκοζίνη.
- Μοντελοποίηση της διεργασίας παραγωγής SNG με ενσωμάτωση Μονάδας καθαρισμού CO₂ και H₂S με διαλύτες K₂CO₃ με promoters και οικονομική αξιολόγηση του κόστους παραγωγής SNG σε σύγκριση με διεργασίες φυσικής απορρόφησης
- Βελτίωση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης του θερμοδυναμικού μοντέλου ENRTL ώστε να επιτευχθεί μείωση της απόκλισης των πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων
- Μελέτη της επίδρασης των συνθηκών λειτουργίας της διάταξης στην κοστολόγηση των υπομονάδων, όπως σε εναλλάκτες θερμότητας, στήλες απορρόφησης/απογύμνωσης, αντλίες κλπ.
- Ανάλυση της περιβαλλοντικών επιπτώσεων της ενσωμάτωσης της διεργασίας για τον καθαρισμό του αερίου σε μονάδες παραγωγής SNG με βάση τη μεθοδολογία της ανάλυσης κύκλου ζωής (Life Cycle Analysis, LCA) και σύγκριση με διεργασίες φυσικής και χημικής απορρόφησης
- Τεχνοοικονομική αξιολόγηση συνδυασμένων τεχνολογιών δέσμμευσης θείου πριν το στάδιο της μεθανοποίησης για την αύξηση του χρόνου ζωής των καταλυτών και μείωση των εκπομπών SO_x κατά την καύση του τελικού προϊόντος

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. BP, *Statistical Review of World Energy*, 2008. www.bp.com.
2. Choren Industries, Germany, *Optimized Fuels for Sustainable Transport OPTFUEL*, A demonstration project within the European 7th Framework programme, 2009. www.optfuel.eu.
3. Duret, A., C. Friedli, and F. Maréchal, *Process design of Synthetic Natural Gas (SNG) production using wood gasification*. Journal of Cleaner Production, 2005. **13**(15): p. 1434-1446.
4. 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.
5. Karellas, S., et al., *An evaluation of Substitute natural gas production from different coal gasification processes based on modeling*. Energy, 2012. **45**(1): p. 183-194.
6. 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.
7. Kohl, A.L. and R. Nielsen, *Gas purification*. 1997: Gulf Professional Publishing.
8. Sartori, G. and D.W. Savage, *Sterically hindered amines for carbon dioxide removal from gases*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1983. **22**(2): p. 239-249.
9. Tseng, P., W. Ho, and D. Savage, *Carbon dioxide absorption into promoted carbonate solutions*. AIChE journal, 1988. **34**(6): p. 922-931.
10. Kothandaraman, A., *Carbon dioxide capture by chemical absorption: a solvent comparison study*. 2010, Massachusetts Institute of Technology.
11. Romano, L., F. Ruggeri, and R. Marx, *SNG Production from Coal: A Possible Solution to Energy Demand*. Energy Procedia, 2014. **45**(0): p. 1330-1336.
12. 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.
13. Koytsoumpa, E.I., *Comparison of acid gas removal processes in coal-derived SNG production*. 2013.
14. Yildirim, Ö., et al., *Reactive absorption in chemical process industry: a review on current activities*. Chemical engineering journal, 2012. **213**: p. 371-391.
15. Hiller, H., et al., *Gas production*. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 2006.
16. Rufford, T.E., et al., *The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2012. **94–95**(0): p. 123-154.
17. DEVRIES, N.P., *CO₂ ABSORPTION INTO CONCENTRATED CARBONATE SOLUTIONS WITH PROMOTERS AT ELEVATED TEMPERATURES*. 2014.
18. Goto, K., K. Yogo, and T. Higashii, *A review of efficiency penalty in a coal-fired power plant with post-combustion CO₂ capture*. Applied Energy, 2013. **111**(0): p. 710-720.
19. Ajibola, B.K., *OPTIMIZATION OF FLOODING IN AN ABSORPTION/DESORPTION UNIT*. 2010.
20. Fang, M. and D. Zhu, *Chapter 38-Chemical Absorption*.
21. Ooi, S.M.P., *Development and demonstration of a new non-equilibrium rate-based process model for the hot potassium carbonate process*. 2009.
22. Astarita, G., D. Savage, and J. Longo, *Promotion of CO₂ mass transfer in carbonate solutions*. Chemical Engineering Science, 1982. **37**(10): p. 1593.
23. Tosh, J.S., et al., *Equilibrium pressures of hydrogen sulfide and carbon dioxide over solutions of potassium carbonate*. 1960, Bureau of Mines, Washington, DC (USA); Bureau of Mines, Pittsburgh, PA (USA).
24. Astarita, G., D.W. Savage, and A. Bisio, *Gas treating with chemical solvents*. 1983.
25. Benson, H., J. Field, and W. Haynes, *Improved process for carbon dioxide absorption uses hot carbonate solutions*. Chem. Eng. Prog., 1956. **52**(10): p. 433-438.
26. Benson, H., J. Field, and R. Jameson, *CO₂/sub 2/absorption: employing hot potassium carbonate solutions*. Chem. Eng. Prog.:(United States), 1954. **50**(7).

27. Baker, R. and D. McCrea. *The Benfield LOHEAT process: an improved HPC absorption process*. in *Presented at AIChE 1981 Spring National Meeting, Houston TX, April 5–9*. 1981.
28. Bartoo, R. and S. Ruzicka. *Benfield process gives energy reduction in new and existing ammonia plants*. in *Fertilizer 83 International Conference: proceedings of the conference, London, 13-16 November 1983/editor, Al More*. 1983. London: British Sulphur Corporation Limited, c1983-1984.
29. Astarita, G., *Mass transfer with chemical reaction*. 1967.
30. Grover, W.D., *Terminal address assignment in a broadcast transmission system*. 1987, Google Patents.
31. Property, P., *Aspen Physical Property System*.
32. 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.
33. Mock, B., L. Evans, and C. Chen. *Phase equilibria in multiple-solvent electrolyte systems: a new thermodynamic model*. in *Proc. Summer Comput. Simul. Conf.* 1984.
34. 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.
35. Hilliard, M., *Thermodynamics of Aqueous Piperazine/Potassium Carbonate/Carbon Dioxide Characterized by the Electrolyte NRTL Model within Aspen Plus, M.Sc Thesis*. The University of Texas at Austin, Austin, 2005.
36. 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).
37. Cullinane, J.T. and G.T. Rochelle, *Thermodynamics of aqueous potassium carbonate, piperazine, and carbon dioxide*. Fluid Phase Equilibria, 2005. **227**(2): p. 197-213.
38. Cullinane, J.T. and G.T. Rochelle, *Carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by piperazine*. Chemical Engineering Science, 2004. **59**(17): p. 3619-3630.
39. 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.
40. Aseyev, G. and I. Zaytsev, *translated from Russian by Yu. A. Gorshkov*. Volumetric Properties of Electrolyte Solutions: Estimation Methods and Experimental Data, 1996.
41. 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.
42. Puchkov, L. and V. Kurochkina, *Saturated Vapor Pressure Over Aqueous Solutions of Potassium Carbonate*. Zhur. Prikland. Khim, 1970. **43**(1): p. 181-183.
43. 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.
44. 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.
45. Perry, J.H., *Chemical engineers' handbook*. J. Chem. Educ, 1950. **27**(9): p. 533.
46. Seidell, A., *Solubilities of inorganic and metal organic compounds*. 1940.
47. Buck, B. and A. Leitch, *Try gas treating with hot carbonate*. Pet. Refin, 1958. **37**: p. 241-246.
48. McKendry, P., *Energy production from biomass (part 2): conversion technologies*. Bioresource technology, 2002. **83**(1): p. 47-54.
49. Renon, H. and J.M. Prausnitz, *Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures*. AIChE journal, 1968. **14**(1): p. 135-144.
50. Oyenekan, B.A. and G.T. Rochelle, *Alternative stripper configurations for CO2 capture by aqueous amines*. AIChE Journal, 2007. **53**(12): p. 3144-3154.
51. Austgen, D.M., et al., *Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems using the electrolyte-NRTL equation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989. **28**(7): p. 1060-1073.

52. Drummond, S.E., *Boiling and mixing of hydrothermal fluids: chemical effects on mineral precipitation*. 1981: Pennsylvania State University.
53. Pérez-Salado Kamps, Á., et al., *Solubility of CO₂ in the ionic liquid [bmim][PF₆]*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2003. **48**(3): p. 746-749.
54. Bishnoi, S., *Carbon Dioxide Absorption and Solution Equilibrium in Piperazine Activated Methyl-diethanolamine*. 2001.
55. Ermatchkov, V., Á.P.-S. Kamps, and G. Maurer, *Chemical equilibrium constants for the formation of carbamates in (carbon dioxide+ piperazine+ water) from 1H-NMR-spectroscopy*. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2003. **35**(8): p. 1277-1289.
56. Cullinane, J.T. and G.T. Rochelle. *Properties of concentrated aqueous potassium carbonate/piperazine for CO₂ capture*. in *2nd Annual Conference on Carbon Sequestration, Alexandria, Virginia*. 2003.