

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ CO_2 ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΜΕΑ

ΣΥΓΓΡΑΦΗ:

ΚΟΝΔΥΛΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΚΟΡΩΝΑΚΗ ΕΙΡΗΝΗ

ΑΘΗΝΑ (ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2017)

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με αφορμή την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες σε όλους εκείνους τους ανθρώπους που συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση των σπουδών μου, καθένας με το δικό του ξεχωριστό τρόπο.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ την επιβλέπουσα Επίκουρο καθηγήτρια, Κυρία Ειρήνη Κορωνάκη, για την ανάθεση της εργασίας και την πολύτιμη καθοδήγηση της, καθ' όλη τη διάρκεια συγγραφής της.

Ευχαριστώ την κυρία Πρέτζα Λουκία, υποψήφιο διδάκτορα του Τομέα Θερμότητας Μηχανολόγων Μηχανικών, για την παροχή πληροφοριών, απαραίτητων για την πληρότητα του συγκεκριμένου πονήματος.

Τέλος, ευχαριστώ πολύ και από καρδιάς την οικογένειά μου για την αγάπη, τη διαρκή στήριξη και την κάθε είδους βοήθεια, που μου προσέφεραν και μου προσφέρουν όλα αυτά τα χρόνια.

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη σχετικά με την διαδικασία της χημικής απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα και συγκεκριμένα με την χρήση διαλύματος ΜΕΑ. Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα προβλήματα που δημιουργεί το διοξείδιο του άνθρακα στο περιβάλλον καθώς και οι λόγοι για τους οποίους είναι επιτακτική η δέσμευση του από τις πηγές εκπομπής. Στη συνέχεια παρουσιάζονται και αναλύονται ως ένα βαθμό οι τρόποι δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα που εφαρμόζονται στη σύγχρονη βιομηχανία. Στο τρίτο κεφάλαιο δίνεται έμφαση στην δέσμευση μέσω χημικής απορρόφησης με την χρήση διαλύματος ΜΕΑ και περιγράφονται όλες οι συσχετίσεις που αφορούν την διεργασία της απορρόφησης σε πύργο με πληρωτικό υλικό. Τέλος στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας και ως ένα τμήμα αυτής παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του προγράμματος Matlab το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την μοντελοποίηση της λειτουργίας μιας τέτοιας εγκατάστασης.

Abstract

The subject of this bachelor's thesis is a study about the procedure of chemical absorption of the CO_2 with the use of MEA solution. The first chapter presents the environmental problems that the usage of the CO_2 causes and the reasons that demands the CO_2 capture necessary. Following, in the next paragraphs, some of the CO_2 capture methods that are used in modern industry are explained. In the third chapter we are focusing on the CO_2 capture via chemical absorption, in an absorption tower, and the mathematical equations that describe the problem are given. Finally as a part of this study a presentation of some Matlab results is taking place in order to describe the way of how a facility like this works.

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	2
Περίληψη.....	3
Abstract	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ.....	7
1.1. Η πρόκληση του CO ₂	7
1.2. Το κλίμα.....	9
1.3. Ενέργεια	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ.....	13
2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΤΟΥ CO₂	13
2.1. ΑΠΑΝΘΡΑΚΩΣΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ.....	16
2.1.1. Αναμόρφωση με ατμό.....	17
2.1.2. Αεριοποίηση.....	18
2.1.3. Μερική οξείδωση	19
2.2. ΚΑΥΣΗ ΧΩΡΙΣ ΤΗΝ ΥΠΑΡΞΗ N ₂ - ΚΑΥΣΗ ΜΕ O ₂	23
2.2.1. Καύση με καθαρό O ₂	24
2.2.2. Καύση άνθρακα με μείγμα αέρα και οξυγόνου.....	25
2.3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΤΟΥ CO₂ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ.....	25
2.3.1. Υγρή απορρόφηση του CO₂	27
2.3.2. Ξηρός διαχωρισμός CO₂ από τα καυσαέρια	28
2.3.3. Μεμβράνες.....	29
2.3.4. Κρυογονικές διεργασίες.....	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ.....	31
3. Ανάπτυξη προτύπων διεργασιών δέσμησης CO₂ από αλκαλοαμίνες.....	31
3.1. Διεργασίες διαχωρισμού.....	32
3.2. Χημικές Αντιδράσεις αλκανολαμινών κατά την δέσμηση	36
3.3. Παράγοντες επίδρασης απόδοσης δέσμησης CO ₂	40
3.4. Πρότυπο μοντέλο διεργασίας δέσμησης CO ₂ με χημική απορρόφηση.....	42

3.4.1. Μοντέλο κατά βαθμίδες/ δίσκους.....	43
3.5. Μεταφορά θερμότητας και μάζας.....	45
3.6. Φυσικές ιδιότητες	48
3.6.1. Υγρή φάση.....	49
3.6.2. Αέρια φάση	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ.....	59
4.1. Υπολογιστικό Μοντέλο.....	59
4.2. Οριακές Συνθήκες και χαρακτηριστικά στήλης απορρόφησης	61
4.3. Αλγόριθμος υπολογισμού	62
4.4. Παρουσίαση αποτελεσμάτων	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ.....	66
5.1. Συμπεράσματα.....	66
Βιβλιογραφία	68

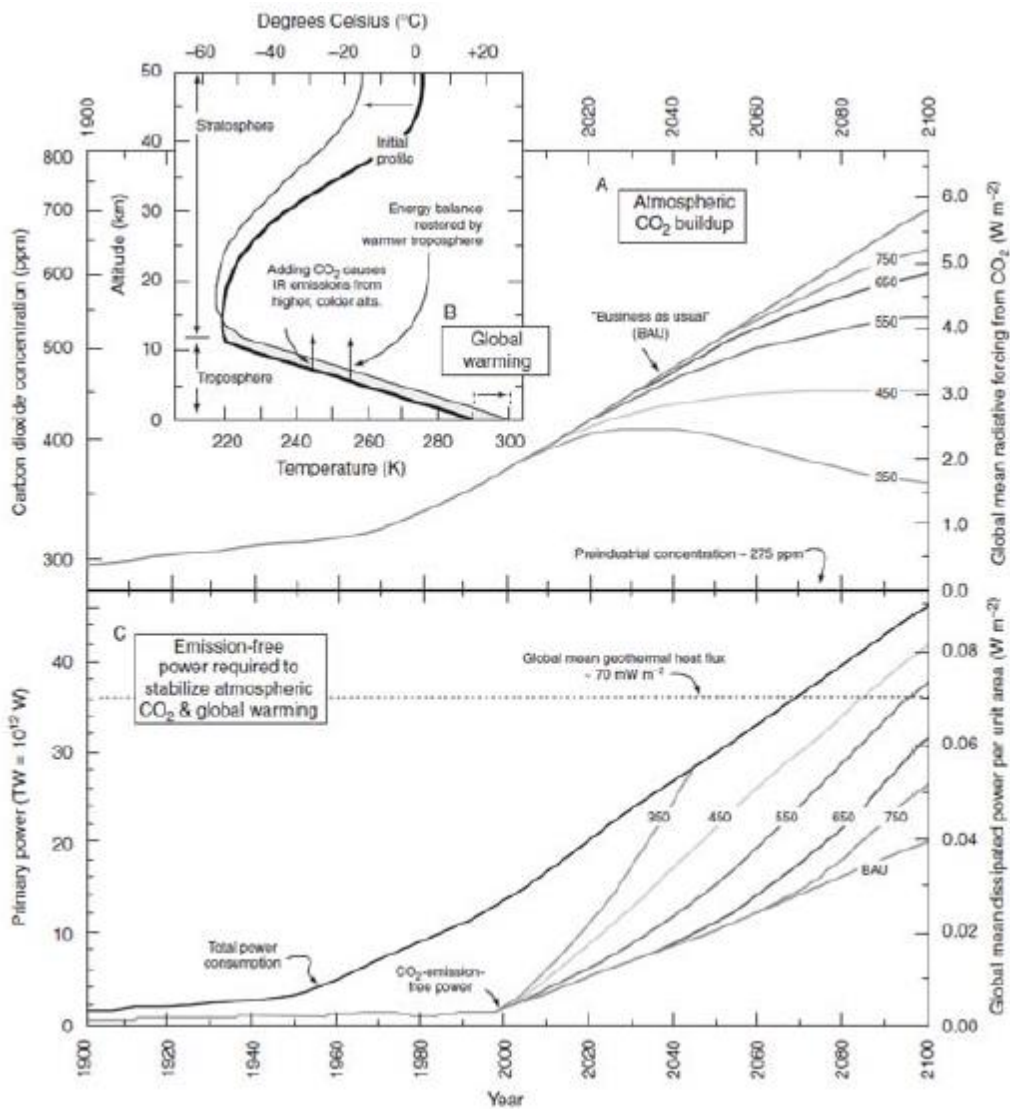
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

1.1. Η πρόκληση του CO₂

Περισσότερο από 100 χρόνια πριν ο Svante Arrhenius πρότεινε ότι οι εκπομπές του CO₂ από την καύση ορυκτών καυσίμων μπορεί να αυξήσει την υπέρυθη αδιαφάνεια της ατμόσφαιρας αρκετά για να ζεστάνει την επιφάνεια της Γης. Κατά την διάρκεια του 20^{ου} αιώνα ο ανθρώπινος πληθυσμός τετραπλασιάστηκε και οι απαιτήσεις ενέργειας του ανθρώπου αυξήθηκαν κατά 16 φορές, η κάλυψη των οποίων γίνεται κυρίως με την καύση ορυκτών καυσίμων. Στα τελευταία χρόνια παρατηρήσεις επιβεβαιώνουν την παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας από τη συσσωρευμένη χρήση ορυκτών καυσίμων που έχει ως αποτέλεσμα την ένταση του φαινομένου του θερμοκηπίου και μας κάνει να κατανοούμε καλύτερα την αλληλεπίδραση της καύσης ορυκτών καυσίμων, του κύκλου του άνθρακα και της κλιματικής αλλαγής.

Η ατμοσφαιρική συγκέντρωση του CO₂ έχει αυξηθεί κατά τους τελευταίους αιώνες κυρίως από τις εκπομπές των ορυκτών καυσίμων (σχήμα 1^A). Η συγκέντρωση του ατμοσφαιρικού CO₂ μέχρι τώρα έχει ως αποτέλεσμα την στενή παρακολούθηση της ενεργειακής χρήσης. Ανακτώμενα μοντέλα του κύκλου του άνθρακα που παρατηρούν την ιστορία των συγκεντρώσεων από το 1900 έως το 2000 δείχνουν ότι οι περισσότερες εκπομπές του CO₂ διαλύονται στους ωκεανούς (κυρίως ως διανθρακικά ιόντα). Ενώ λοιπόν οι εκπομπές του άνθρακα συνεχίζουν να αυξάνονται, σχεδόν το μισό CO₂ από τα ορυκτά καύσιμα κατά πάσα πιθανότητα θα παραμείνει στην ατμόσφαιρα, το υπόλοιπο μισό θα διαλύεται στις θάλασσες. Τα δάση παράγουν, με μια διπλή ροή (φωτοσύνθεση-αναπνοή), με κάποια κατάλοιπα τα οποία προσωρινά προσθέτουν ή αφαιρούν CO₂ αλλά ακυρώνουν σε μακροπρόθεσμους όρους εκτός αν αλλάξει η “σταθερή καλλιέργεια” του άνθρακα στη βιόσφαιρα.

Το να σταθεροποιηθούν οι συγκεντρώσεις του CO₂ στην ατμόσφαιρα σε οποιοδήποτε καθορισμένο επίπεδο θα απαιτούσε σταδιακά πιο αυστηρές μειώσεις στις εκπομπές. Ωστόσο ακόμα και μια πλήρη παύση στις εκπομπές δεν θα ανακτούσε τα προβιομηχανικά επίπεδα σε περισσότερο από μια χιλιετία τεχνολογική πρόκληση του αιώνα θα ήταν να μειωθούν οι εκπομπές του CO₂ αρκετά ώστε να αποτρέψουν μια μη αναστρέψιμη κλιματική αλλαγή, ενώ παράλληλα ο πληθυσμός, η χρήση της ενέργειας και η παγκόσμια οικονομία συνεχίζουν να αναπτύσσονται.



Σχήμα 1- Η παγίδευση της εξερχόμενης μακροκυμματικής ακτινοβολίας από το CO₂ ίσως σημαίνει ότι χρειάζεται να παράγουμε ποικίλες ποσότητες ισχύος χωρίς να απελευθερώνουμε CO₂ στην ατμόσφαιρα. **(1A)** Η συγκέντρωση του ατμοσφαιρικού CO₂ (κλίμακα στα αριστερά) και η δεσμευόμενη μέση ακτινοβολία από το CO₂ (κλίμακα στα δεξιά). Η αύξηση σε CO₂ ως τώρα είναι κυρίως από εκπομπές ορυκτών καυσίμων μελλοντικές συγκεντρώσεις (2000-2100) είναι σύμφωνα με την κανονική εκτέλεση των τυποποιημένων λειτουργικών εργασιών στο πλαίσιο ενός οργανισμού (business as usual BAU) με ένα σενάριο εκπομπών και με το σενάριο των Wigley-Richels-Edmonds το οποίο σταθεροποιεί το ατμοσφαιρικό CO₂ σε συγκεντρώσεις της κλίμακας 350-750 ppm. **(1B)** Η κατώτερη ατμόσφαιρα καθίσταται πιο αδιαφανής από τις IR που δεσμεύονται από τα αέρια του θερμοκηπίου. Αποτέλεσμα είναι η επιφανειακή αύξηση της θερμοκρασίας. **(1C)** Η συνολική και η χωρίς εκπομπές CO₂ ενέργεια. Καμπύλες πριν το 2000 είναι ιστορικές καμπύλες από το 2000 και μετά είναι σύμφωνες με BAU και προβάλλονται από ένα κύκλο του άνθρακα/ενεργειακό μοντέλο σταθεροποίησης CO₂.

1.2. Το κλίμα

Ένας διπλασιασμός του ατμοσφαιρικού CO_2 εκτιμάται ότι παράγει 1,5-4,5 °C επιφανειακή αύξηση της θερμοκρασίας βασισμένα πάνω σε παλαιοκλιματικές πληροφορίες και μοντέλα με αβεβαιότητες κυρίως από την ανατροφοδότηση μέσω των νεφών του κλίματος .Η αμείωτη καύση ορυκτών καυσίμων μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της παραπάνω θερμοκρασίας επί δύο ή τρεις φορές.

Η κλιματική αλλαγή από τα ορυκτά καύσιμα λόγω φαινομένου του θερμοκηπίου καθοδηγείται από δυνάμεις ακτινοβολίας (η αλλαγή της επίδρασης της υπέρυθρης ακτινοβολίας του ήλιου που ψύχεται στο διάστημα ανά μονάδα επιφάνειας σε σχέση με μια προβιομηχανική αναφορά φαίνεται στο σχήμα 1B).Η παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου απαιτεί : (α) Τα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας να καθίστανται πιο αδιαφανή από τα αέρια του θερμοκηπίου που παγιδεύουν την υπέρυθρη ακτινοβολία και (β) η τροπόσφαιρα να διατηρεί (από προσαρμογές συναγωγής) ένα σχεδόν σταθερό κατακόρυφο ρυθμό θερμοβαθμίδας ίσο με περίπου 6 K/Km.

Η ενεργειακή ισορροπία της γης υποδηλώνει μια υπόψυκτη θερμοκρασία για μελανό σώμα ψυχώμενο στο κενό $T_{eff} \cong 255K (-18^\circ C)$.Αυτά τα υπέρυθρα φωτόνια δεν προέρχονται κατά μέσο όρο από την επιφάνεια από ένα μέσο τροποσφαιρικό υψόμετρο περίπου 5,5 Km. Τα φυσικά αέρια του θερμοκηπίου (H_2O , CO_2 και O_3) συντηρούν μια παγκόσμια θερμοκρασία επιφάνειας ιδανική για τη ζωή κατά την ιστορία της γης η οποία είναι κατά 33K θερμότερη από την σημερινή T_{eff} , $T_{surface} \cong 255K + (5,5Km * 6K * Km^{-1}) \cong 288K (15^\circ C)$. Περισσότερο CO_2 στην ατμόσφαιρα από την καύση ορυκτών καυσίμων προκαλεί την τροπόσφαιρα να ακτινοβολεί από ακόμα ψηλότερα, ψυχρότερα υψόμετρα, μειώνοντας την υπέρυθρη ψύξη. Η ηλιακή θέρμανση, τώρα εν μέρη ασύμμετρη από την υπέρυθρη ψύξη δημιουργεί εξαναγκασμένη ακτινοβολία θερμοκηπίου ($\cong 4 Wm^{-2}$ για διπλασιασμό του CO_2 στα 550ppm), οδηγώντας την τροπόσφαιρα σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, οι οποίες βασίζονται στην κλιματική ευαισθησία [= (αλλαγή θερμοκρασίας)/(εξαναγκασμένη ακτινοβολία)].

Το μεγαλύτερο μέρος της υπέρυθρης ροής έρχεται από την τροπόσφαιρα ,αλλά το κέντρο του 15-μm εύρους δόνησης CO_2 είναι ισχυρά απορροφητικό με αποτέλεσμα η ατμόσφαιρα να παραμένει αδιαφανής κοντά σε αυτά τα μήκη κύματος μέσα στην στρατόσφαιρα. Εδώ η θερμοκρασία αυξάνεται με το υψόμετρο και περισσότερο CO_2 προκαλεί ψύξη.

Η επιφανειακή θέρμανση της γης σε συνδυασμό με την στρατοσφαιρική ψύξη από την αύξηση του CO_2 είχε προβλεφθεί από το 1960 και παρακολουθείται ακολούθως (η εξάντληση του όζοντος σε συνδυασμό με την αιθάλη της τροπόσφαιρας παράγουν παρόμοια αποτελέσματα).Επίσης προβλέφθηκε και παρατηρείται η ροή θερμότητας προς τη θάλασσα. Ενόργανες και παλαιοθερμοκρασιακές παρατηρήσεις γενικά συμβαδίζουν με το αναδύομενο CO_2 το οποίο διαμορφώνει το φαινόμενο του θερμοκηπίου από την ηλιακή μεταβλητότητα και τα ηφαιστειακά και ανθρωπογενή αερολύματα. Σημειώνεται ότι μια παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας προβλέπεται να συμβεί στις επόμενες δεκαετίες, η ισχύς της οποίας θα εξαρτηθεί από την κλιματική ευαισθησία και στην ικανότητα μας να περιορίσουμε τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου καθώς η παγκόσμια οικονομία και ο πληθυσμός αναπτύσσονται.

Δεν είναι γνωστό τι συγκεντρώσεις θα πυροδοτήσουν την “επικίνδυνη ανθρωπογενή παρέμβαση στο κλιματικό σύστημα” την οποία επιδιώκουν να αποτρέψουν τα Ενωμένα Έθνη με το πλαίσιο σύμβασης του Ρίο Ντε Τζανέιρο για την κλιματική αλλαγή του 1992.Μια κοινή περίπτωση αναφοράς είναι ότι διπλασιασμός του προβιομηχανικής εποχής CO_2 , προβλέπεται να παράγει παγκόσμια θέρμανση της τάξης του 1,5-4,5K η οποία είναι συγκρίσιμη σε ισχύ αλλά αντίθετη σε αποτέλεσμα, με την παγκόσμια ψύξη της τελευταίας εποχής των παγετώνων 20.000 χρόνια πριν. Προφανώς δραματική αύξηση στην πρωτογενή ενέργεια από πηγές που δεν εκπέμπουν CO_2 , μαζί με βελτιώσεις στην αποτελεσματικότητα της μετατροπής αυτής της πρωτογενούς ενέργειας μέχρι την τελική χρήση ίσως είναι αναγκαία για την σταθεροποίηση του CO_2 στα διπλάσια επίπεδα της προβιομηχανικής περιόδου (Σχήμα 1C). Μέσω αυτής της διπλωματικής αξιολογούμε την ικανότητα μιας ευρείας χρήσης προηγμένων τεχνολογιών που μπορούν να επιτύχουν τους στόχους σταθεροποίησης του CO_2 και του κλίματος, με έμφαση στην μέθοδο της χημικής απορρόφησης του CO_2 στη φάση των καυσαερίων στα πλαίσια ενός σταθμού παραγωγής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα.

1.3. Ενέργεια

Το διοξείδιο του άνθρακα δεν είναι ένας ρύπος με την έννοια ότι αναδύεται από ιχνοστοιχεία των κυρίων επιχειρήσεων ενέργειας. Είναι ένα προϊόν της καύσης ζωτικό για τον τρόπο με τον οποίο τροφοδοτείται με ενέργεια ο πολιτισμός. Ο τρόπος για να μειώσουμε σημαντικά τις εκπομπές CO_2 χωρίς να διαταράξουμε σημαντικά τον πολιτισμό είναι να αναγνωρίσουμε και να υιοθετήσουμε εργαλεία τα οποία θα φέρουν επαναστατικές αλλαγές στον τρόπο που παράγεται η ενέργεια, διανέμεται, και χάνεται σε απώλειες.

Παράγοντες που επηρεάζουν τις εκπομπές CO_2 είναι στοιχείο της ταυτότητας της Kaya, η οποία παρουσιάζει το δίλημμα της μείωσης των εκπομπών στα πλαίσια μιας συνεχούς αναπτυσσόμενης οικονομίας. Η ταυτότητα της Kaya εκφράζει τον ρυθμό εκπομπών του άνθρακα \dot{C} σε σχέση με τον πληθυσμό N , το ακαθάριστο εθνικό προϊόν ανά άτομο, GDP/N , την ένταση της πρωτογενούς ενέργειας, E/GDP , και τον παράγοντα εκπομπής άνθρακα, C/E με την εξής σχέση:

$$\dot{C} = N * (GDP/N) * (E/GDP) * (C/E)$$

Ορισμένες κυβερνήσεις παρεμβαίνουν στην αύξηση του εθνικού τους πληθυσμού ενώ η συνεχόμενη οικονομική ανάπτυξη είναι πολιτική πρακτικά κάθε χώρας στη γη. Έτσι οι δύο πρώτοι όροι στην εξίσωση είναι πρακτικός εκτός των ορίων της πολιτικής που αφορά την κλιματική αλλαγή. Το προϊόν τους είναι ο ρυθμός αύξησης του GDP. Κανένα έθνος δεν υποστηρίζει την μείωση του GDP για να μειώσει τις εκπομπές άνθρακα. Το να σταθεροποιηθεί το CO_2 με 2 ή 3% ανά ετήσια αύξηση του GDP απαιτεί συγκρίσιμες ή μεγαλύτερες μειώσεις στους δύο τελευταίους όρους της εξίσωσης: την ένταση της πρωτογενούς ενέργειας και τον παράγοντα εκπομπής άνθρακα.

Το σχήμα 1C δείχνει την πρωτογενή ενέργεια που απαιτήθηκε για να λειτουργήσει η παγκόσμια οικονομία για προβλεπόμενη συνεχή οικονομική ανάπτυξη 1000 χρόνων σύμφωνα με ένα BAU οικονομικό σενάριο. Το σχήμα 1C δείχνει επίσης την ισχύ που απαιτείται από πηγές που δεν εκπέμπουν CO_2 για να σταθεροποιηθεί το ατμοσφαιρικό CO_2 σε ένα εύρος συγκεντρώσεων. Οι καμπύλες πριν το 2000 είναι ιστορικές, οι καμπύλες από το 2000 και έπειτα είναι σύμφωνες με BAU και

προβλέψεις σταθεροποίησης CO_2 που προκύπτουν μέσα από ένα κύκλο άνθρακα/ενεργειακό μοντέλο. Να σημειωθεί ότι η μαζική παγκόσμια μετάβαση των συστημάτων ενέργειας συνεπάγεται από όλα τα σενάρια. Ακόμα και σύμφωνα με το BAU (ενσωματώνοντας κανένα κίνητρο πολιτικής για τον περιορισμό των εκπομπών) φτάνουμε σε μία τάξη μεγέθους 10 TW ενέργειας χωρίς εκπομπές μέχρι το 2050. Η χωρίς εκπομπές πρωτογενής ενέργεια απαιτείται μέχρι τα μέσα του τρέχον αιώνα να αυξηθεί στα 15TW και να σταθεροποιηθεί στα 550ppm και για $\geq 30TW$ για να ανακτήσουμε πρόσφατες συγκεντρώσεις των 350ppm (συμπεριλαμβανομένης ενέργειας προκειμένου να αφαιρεθεί το προηγούμενος εκπεμπόμενο CO_2).

Όλα τα σενάρια περιλαμβάνουν την ολοένα και πιο αποδοτική βελτίωση στην παραγωγή καθώς και αλλαγές στον τρόπο ζωής εφόσον η παγκόσμια ενεργειακή ένταση (E/GDP) δεν θα υποχωρήσει περισσότερο από 1% ανά χρόνο κατά τη διάρκεια του 21^{ου} αιώνα. Η βασική ανησυχία είναι το CO_2 , όχι η θερμότητα που διαχέεται από τη χρήση της ενέργειας. Προβλέπεται να ξεπεραστεί η μέση γεωθερμική θέρμανση αυτό τον αιώνα, η θερμότητα που διαχέεται από την πρωτογενή κατανάλωση ενέργειας του ανθρώπου είναι περίπου 1/100 της δεσμευόμενης ακτινοβολίας από το φαινόμενο του θερμοκηπίου που προκαλούν τα ορυκτά καύσιμα.

Τεχνολογίες ικανές να παράγουν 100-300% της παρούσης συνολικής παραγόμενης πρωτογενούς ενέργειας, αλλά χωρίς να εκπέμπουν CO_2 , πιθανόν θα χρειαστούν μέχρι τα μέσα του αιώνα (Σχήμα 1C). Δυστυχώς όμως αυτές δεν καθίστανται λειτουργικές ή σε ένα πιλοτικό στάδιο σήμερα. Αρκεί να σκεφτεί κανείς ότι η “ατομική στοίβα” του Enrico Fermi απέχει στο χρόνο περισσότερο από το έτος 2050, ενώ η πυρηνική ενέργεια σήμερα αντιπροσωπεύει λιγότερο από το 5% της πρωτογενούς ενέργειας (17% της ηλεκτρικής) παγκοσμίως.

Είναι λοιπόν δυνατό να παράγουμε αρκετή ενέργεια με μηδενικές εκπομπές έγκαιρα; Εκτιμούμε ένα μεγάλο εύρος προηγμένων τεχνολογιών για αυτό το σκοπό, μαζί με τα μονοπάτια για το σχολιασμό τους. Ο στόχος μας είναι να ερευνήσουμε τις δυνατότητες που μπορούν να φέρουν την επανάσταση στα παγκόσμια συστήματα ενέργειας. Όπως σημειώνει ο Arthur C. Clarke “Ο μόνος τρόπος για να ερευνήσουμε τη δυνατότητα είναι να τολμήσουμε λίγο μέσα στο αδύνατο”. Ωστόσο δεν μπορούμε να σημειώσουμε νικητές και ηττημένους, και δεν μπορούμε να ισχυριστούμε ότι οι προτάσεις μας εξαντλούνται. Αυτό που είναι ξεκάθαρο είναι ότι το μέλλον του

πολιτισμού μας βασίζεται κατά πολύ στην έρευνα τεχνολογιών ενέργειας και ανάπτυξη των ήδη υπάρχων όπως αυτές που αναφέρονται παρακάτω.

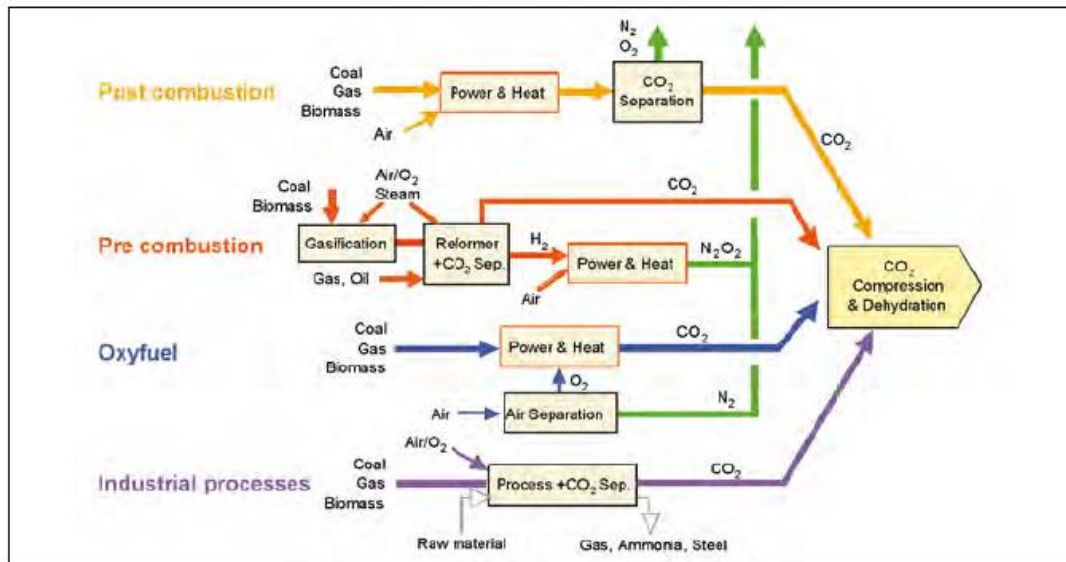
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΤΟΥ CO_2

Παρόλο που ουσιώδεις μειώσεις εκπομπών του CO_2 μπορούν να επιτευχθούν από την αύξηση της αποτελεσματικότητας των εναλλακτικών μορφών ενέργειας και τη χρήση αυτών, αυτή η μείωση μόνη της δεν μπορεί να επιφέρει σταθεροποίηση του ατμοσφαιρικού CO_2 , κάτι που είναι αναγκαίο. Προσπάθειες γίνονται επίσης στην κατεύθυνση των μεθόδων δέσμευσης του CO_2 που βρίσκουν εφαρμογή σε εργοστάσια παραγωγής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα (τυπικά σε συγκεντρώσεις CO_2 3-15% κατ' όγκο). Η δέσμευση του CO_2 συνεπάγεται την αποθήκευση του με τέτοιο τρόπο ώστε να βρίσκεται έξω από την ατμόσφαιρα. Ενώ λοιπόν μια μακροπρόθεσμη στρατηγική για να μειωθεί η εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα είναι θεωρητικός κάτι το ελκυστικό, σε βραχυπρόθεσμους όρους σημαντικές διαταραχές στην ενεργειακή υποδομή μας θα είχαν σημαντικές συνέπειες. Η δέσμευση του CO_2 ίσως είναι λοιπόν μια αποτελεσματική μεταβατική στρατηγική. Παρακάτω αναλύονται οι τρεις βασικότερες μέθοδοι δέσμευσης του CO_2 :

- Μέθοδοι που αφορούν το στάδιο πριν την καύση (απανθράκωση του καυσίμου)
- Καύση με υψηλή συγκέντρωση O_2/CO_2 (χωρίς την ύπαρξη του αζώτου). Στην περίπτωση αυτή διαχωρίζεται το άζωτο N_2 από τον αέρα καύσης και συνεπώς δεν έχουμε καύση με αέρα αλλά καύση με καθαρό οξυγόνο.

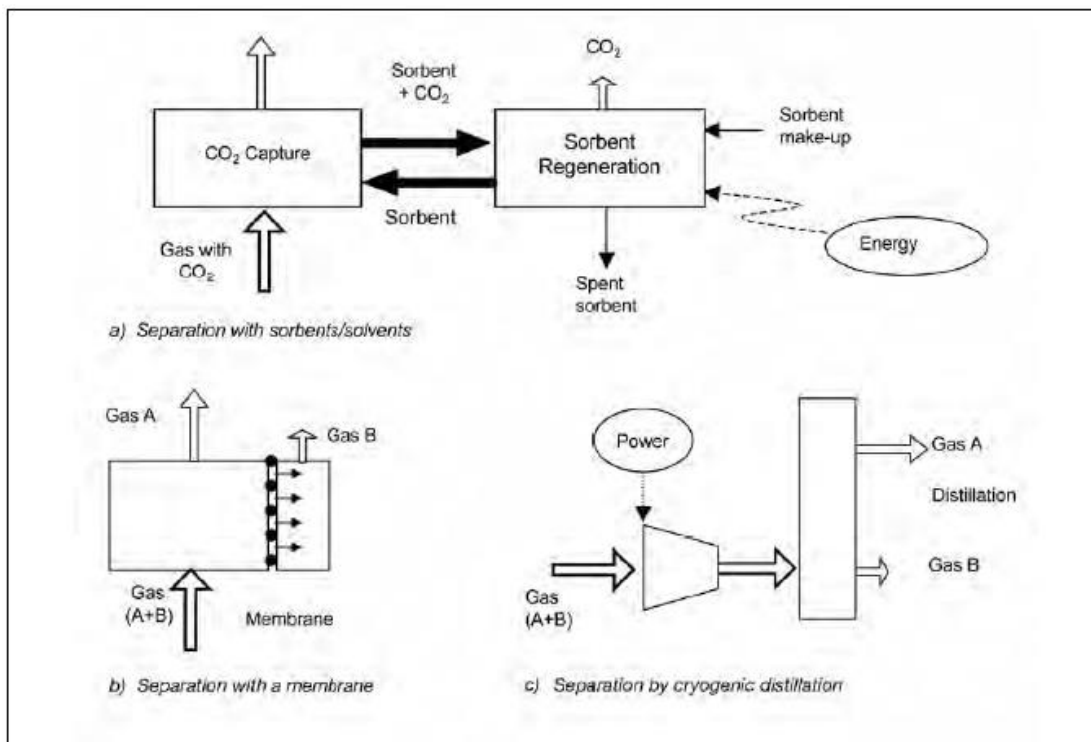
- Μέθοδοι δέσμευσης που αφορούν το στάδιο μετά την καύση (φάση καυσαερίων)



Σχήμα 2: Συστήματα δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα (Metz et al.,2005)

Επίσης ανάλογα με την κατηγορία που χρησιμοποιείται για την δέσμευση του CO_2 έχουμε τρεις κατηγορίες (Metz et al.,2005):

- Διαχωρισμός με διαλύτες/απορροφητικές ουσίες- υλικά
- Διαχωρισμός με μεμβράνες
- Δέσμευση με διεργασίες κρυογονικής



Σχήμα 3: Βασικές τεχνολογίες διαχωρισμού CO₂ (Metz et al., 2005)

Το κόστος της δέσμευσης εξαρτάται από τεχνικούς και οικονομικούς παράγοντες που σχετίζονται με τον σχεδιασμό και την λειτουργία και της παραγωγικής διαδικασίας και την χρησιμοποιούμενης τεχνολογίας δέσμευσης.

2.1. ΑΠΑΝΘΡΑΚΩΣΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Πριν την καύση, αρκετές μέθοδοι μπορούν να υιοθετηθούν για να αφαιρεθεί το H₂ από καύσιμους υδρογονάνθρακες. Αυτές οι διαδικασίες έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή CO₂ και H₂ με το πρώτο να ανακτάται και το δεύτερο στη συνέχεια να καίγεται. Διάφορες μέθοδοι υπάρχουν όπως για παράδειγμα : αναμόρφωση με ατμό, αεριοποίηση, μερική οξειδωση κλπ. Η αφαίρεση του CO₂ σε ένα τέτοιο ρεύμα αερίων πριν από την καύση είναι συχνά πολύ ευκολότερη σε σχέση με μετά την καύση λόγω των υψηλότερων συγκεντρώσεων, των χαμηλότερων ογκομετρικών ρυθμών ροής και των υψηλότερων πιέσεων. Ωστόσο, απαιτείται η παράλληλη χρήση ενός εργοστασίου παραγωγής αερίου σύνθεσης και μια υποδομή αφαίρεσης και μεταφοράς CO₂, που αυξάνουν δραστικά το συνολικό κόστος επένδυσης της μονάδας παραγωγής ενέργειας. Επιπλέον η χρήση αερίου σύνθεσης για το καύσιμο απαιτεί είτε

επεμβάσεις στους ήδη υπάρχων αεριοστρόβιλους είτε την ανάπτυξη νέων μηχανών ή τεχνολογιών για την παραγωγή ισχύος. Ένα από τα βασικά σημεία κλειδιά για αυτή την τεχνολογία είναι η διαθεσιμότητα ενός οικονομικού συστήματος ανάφλεξης υδρογόνου.



Σχήμα 4: Δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα πριν την καύση σε εργοστάσιο αεριοποίησης άνθρακα ΗΠΑ (Metz et al., 2005)

Παρακάτω αναλύονται μερικές από τις μεθόδους απανθράκωσης καυσίμων :

2.1.1. Αναμόρφωση με ατμό

Η αναμόρφωση με ατμό είναι η πιο ευρέως διαδεδομένη διαδικασία για την παραγωγή αερίου σύνθεσης πλούσιο σε υδρογόνο από ελαφριούς υδρογονάνθρακες.

Οι πρώτες ύλες ζωοτροφών, φυσικού αερίου, υγραερίου ή νάφθα ενδοθερμικά μετατρέπονται με ατμό νερού σε αέριο σύνθεσης σε καταλυτικούς σωλήνες αντίδρασης. Η θερμότητα που παράγεται από τη διαδικασία αυτή καθώς και τα καυσαέρια χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ατμού.

Η βιομηχανία Linde είναι χαρακτηριστικό παράδειγμα κατασκευάστριας εταιρίας διατάξεων αναμορφωτών ατμού με περισσότερες από 200 κατασκευασμένες μονάδες που έχουν εύρος παραγωγής συνθετικού αερίου από 1000 έως πάνω από 120000 Nm³/h .

Η αποθειωμένη υδρογονανθρακική τροφοδοσία αναμιγνύεται με υπέρθερμο ατμό διαδικασία σύμφωνα με τη σχέση ατμού/άνθρακα απαραίτητη για τη λειτουργία της αναμόρφωσης.

Μετά από αυτό το μίγμα αερίων θερμαίνεται και στη συνέχεια διανέμεται στους σωλήνες (γεμάτους με καταλύτη) αντίδρασης. Το αέριο μείγμα ρέει από πάνω

προς τα κάτω διαμέσου των σωλήνων που βρίσκονται διατεταγμένοι σε κάθετες σειρές. Ενώ λοιπόν το μίγμα υδρογονάνθρακα/ατμού ρέει μέσω των σωλήνων θερμαίνεται από το εξωτερικό, αντιδρά σχηματίζοντας υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις :

1. $C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + ((n+m)/2)H_2$
2. $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
3. $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

Για να ελαχιστοποιηθεί η περιεκτικότητα σε μεθάνιο στο αέριο σύνθεσης, ενώ ταυτόχρονα μεγιστοποιώντας την απόδοση H_2 και την πρόληψη του σχηματισμού στοιχειακού άνθρακα, και κρατώντας το από το να εναποτίθεται επί του καταλύτη ο αναμορφωτής λειτουργεί με υψηλότερη σχέση ατμού/άνθρακα από ότι είναι θεωρητικά αναγκαίο.

Καθώς η ισορροπία θερμότητας για τις κύριες αντιδράσεις 1-3 είναι ενδόθερμη η απαιτούμενη θερμότητα πρέπει να παράγεται από εξωτερική φλόγα. Οι καυστήρες για την καύση τοποθετούνται στην οροφή της περιοχής καύσης μεταξύ των σειρών σωληνώσεων και φωτιάς κατακόρυφα προς τα κάτω. Το καυσαέριο στη συνέχεια ψύχεται σε μια ζώνη μεταφοράς, παράγοντας ατμό.

2.1.2. Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση είναι μια διαδικασία που μετατρέπει οργανικά ή ορυκτά καύσιμα που βασίζονται σε ανθρακικά υλικά, σε μονοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Αυτό επιτυγχάνεται με αντίδραση του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες ($>700^\circ C$) χωρίς καύση, με μια ελεγχόμενη ποσότητα του οξυγόνου ή/και ατμού. Το προκύπτον μίγμα αερίων ονομάζεται αέριο σύνθεσης ή παραγόμενο αέριο και είναι καύσιμο. Η δύναμη που προέρχεται από την αεριοποίηση και καύση του προκύπτοντος αερίου θεωρείται ότι είναι μια πηγή ανανεώσιμης ενέργειας, εφόσον οι εξαερωμένες ενώσεις λήφθηκαν από βιομάζα.

Το πλεονέκτημα της αεριοποίησης είναι ότι η χρήση του αερίου σύνθεσης είναι δυναμικά πιο αποτελεσματική από την άμεση καύση του αρχικού καυσίμου επειδή μπορεί να καίει σε υψηλότερες θερμοκρασίες ή ακόμη και σε κυψέλες καυσίμου, έτσι ώστε το θερμοδυναμικό ανώτερο όριο για την αποτελεσματικότητα που ορίζεται από τον κανόνα του Carnot είναι υψηλότερο ή (στην περίπτωση των κυψελών καυσίμου) δεν ισχύει. Το συνθετικό καύσιμο μπορεί να καεί άμεσα σε κινητήρες αερίου που

χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μεθανόλης και υδρογόνου ή μετατρέπεται μέσω της διαδικασίας Fischer-Tropsch σε συνθετικό καύσιμο. Αεριοποίηση μπορεί επίσης να αρχίσει με υλικό που διαφορετικά θα είχε απορριφθεί όπως τα βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα. Επιπλέον η διαδικασία υψηλής θερμοκρασίας τελειοποιεί διαβρωτικά στοιχεία τέφρας όπως το χλώριο και το κάλιο, επιτρέποντας την παραγωγή καθαρού αερίου από διαφορετικά, προβληματικά καύσιμα. Αεριοποίηση ορυκτών καυσίμων σήμερα χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανική κλίμακα για την παραγωγή ηλεκτρισμού.

Η διαδικασία της αεριοποίησης στην παραγωγή ενέργειας είναι σε χρήση για περισσότερο από 180 χρόνια. Στις αρχές ο άνθρακας και η τύρφη χρησιμοποιήθηκαν για να τροφοδοτήσουν αυτά τα εργοστάσια. Αρχικά αναπτύχθηκε για την παραγωγή φωταερίου για φωτισμό και μαγείρεμα το 1800, αυτό αντικαταστάθηκε από την ηλεκτρική ενέργεια και το φυσικό αέριο, που χρησιμοποιήθηκε επίσης σε υψικαμίνους, αλλά το μεγαλύτερο ρόλο έπαιξε στην παραγωγή συνθετικών χημικών ουσιών όπου ήταν σε χρήση από το 1920.

Επί του παρόντος σε βιομηχανική κλίμακα αεριοποίηση χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα, όπως ο άνθρακας, όπου το αέριο σύνθεσης καίγεται σε έναν αεριοστρόβιλο. Η αεριοποίηση χρησιμοποιείται επίσης βιομηχανικός στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, αμμωνία και υγρά καύσιμα (πετρέλαιο) με τη χρήση ολοκληρωμένης αεριοποίησης συνδυασμένων κύκλων (IGCC), με τη δυνατότητα παραγωγής μεθανίου και υδρογόνου για τις κυψέλες καυσίμου. Η IGCC είναι επίσης μια πιο αποτελεσματική μέθοδος δέσμευσης CO_2 , σε σύγκριση με τις συμβατικές τεχνολογίες. Μονάδες IGCC σε παραγωγή ενέργειας λειτουργούν από τις αρχές τις δεκαετίας του 1970 και μερικές από αυτές τις μονάδες που κατασκευάστηκαν στη δεκαετία του 1990 εισέρχονται τώρα στην εμπορική υπηρεσία.

2.1.3. Μερική οξείδωση

Η διαδικασία της μερικής οξείδωσης χρησιμοποιείται για την παραγωγή αμμωνίας από βαρέες πρώτες ύλες όπως ο άνθρακας και τα βαρέα καύσιμα. Διαφέρει από την αναμόρφωση με ατμό στον τρόπο με τον οποίο παράγεται το αέριο σύνθεσης. Η διαδικασία είναι ευέλικτη και ικανή να επεξεργάζεται όλα τα είδη καυσίμων υδρογονανθράκων, από φυσικό αέριο μέχρι άσφαλτο και υλικά πλαστικών αποβλήτων. Η μερική οξείδωση αποτελείται από δύο επιμέρους υποδιαδικασίες : την

αεριοποίηση της πρώτης ύλης με αέρα για την παραγωγή αερίου σύνθεσης και τη σύνθεση της αμμωνίας.

Καθώς η ποσότητα της παραγόμενης από τη διαδικασία θερμότητας σε μερική οξείδωση είναι περιορισμένη ο βαθμός ενοποίησης θερμότητας μεταξύ διαφορετικών διεργασιών είναι χαμηλότερος από ότι στη διαδικασία αναμόρφωσης με ατμό. Οι βοηθητικοί λέβητες χρησιμοποιούνται για να παράγουν τον απαιτούμενο ατμό για την κίνηση του μηχανολογικού εξοπλισμού και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η ισχύς που απαιτείται για να κινήσει το συμπιεστή σε πολλές περιπτώσεις αγοράζεται από το δημόσιο ηλεκτρικό δίκτυο.

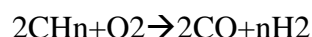
Η διαδικασία παραγωγής του αερίου σύνθεσης χρησιμοποιώντας μερική οξείδωση συμπεριλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα :

(α) Μονάδα διαχωρισμού αέρα (ASU-Air Separation Unit)

Η μονάδα διαχωρισμού αέρα παράγει οξυγόνο το οποίο απαιτείται για την μερική οξείδωση, καθώς και καθαρό άζωτο που χρησιμοποιείται στην αντίδραση σύνθεσης αμμωνίας και στην πλύση με υγρό άζωτο που εφαρμόζεται για την απομάκρυνση ακαθαρσιών από το αέριο σύνθεσης.

(β) Αεριοποίηση

Στον αεριοποιητή οι υδρογονάνθρακες και το οξυγόνο εισάγεται μέσω των ακροφυσίων μέσα σε ένα δοχείο με επένδυση από τούβλα αλουμίνας ανθεκτικό στη θερμότητα. Κάποια ποσότητα ατμού προστίθεται για την ρύθμιση της θερμοκρασίας. Η αεριοποίηση της μερικής οξείδωσης είναι μια μη καταλυτική αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε υψηλές πιέσεις μέχρι 80 bar και θερμοκρασίες γύρω στους 1400°C. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στον αεριοποιητή είναι η εξής :

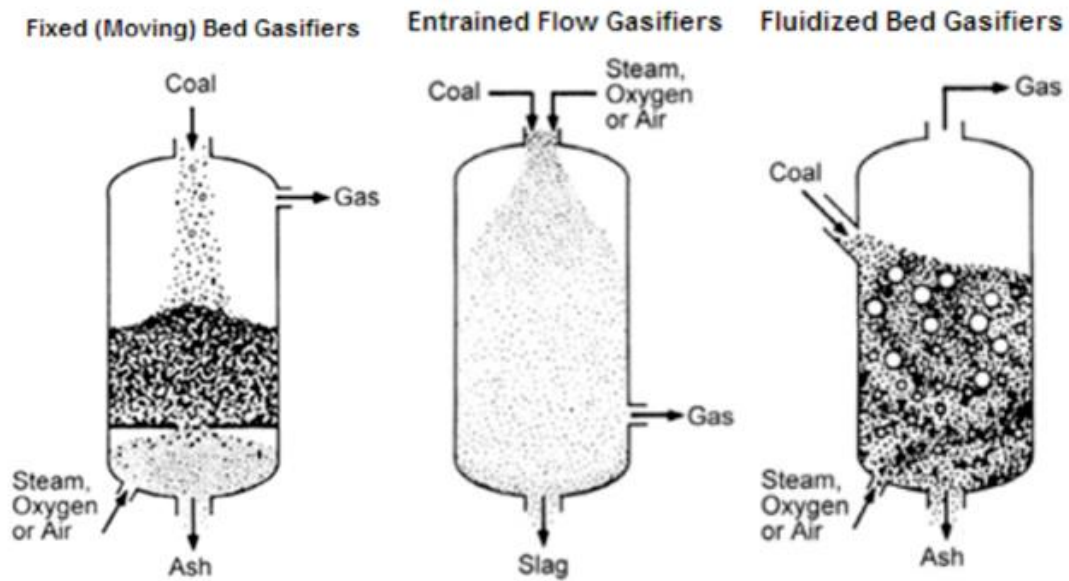


Το αέριο αντίδρασης (ακατέργαστο αέριο) αποτελείται κυρίως από CO και H₂, αλλά περιέχει επίσης περίπου 3-5% CO₂, 0.3% CH₄ και 0.5% αιθάλης, ανάλογα με την ποιότητα της πρώτης ύλης. Η αναλογία του CO-H₂ εξαρτάται από τη σύνθεση της πρώτης ύλης και την ποσότητα του ατμού που προστίθεται στη διεργασία. Το

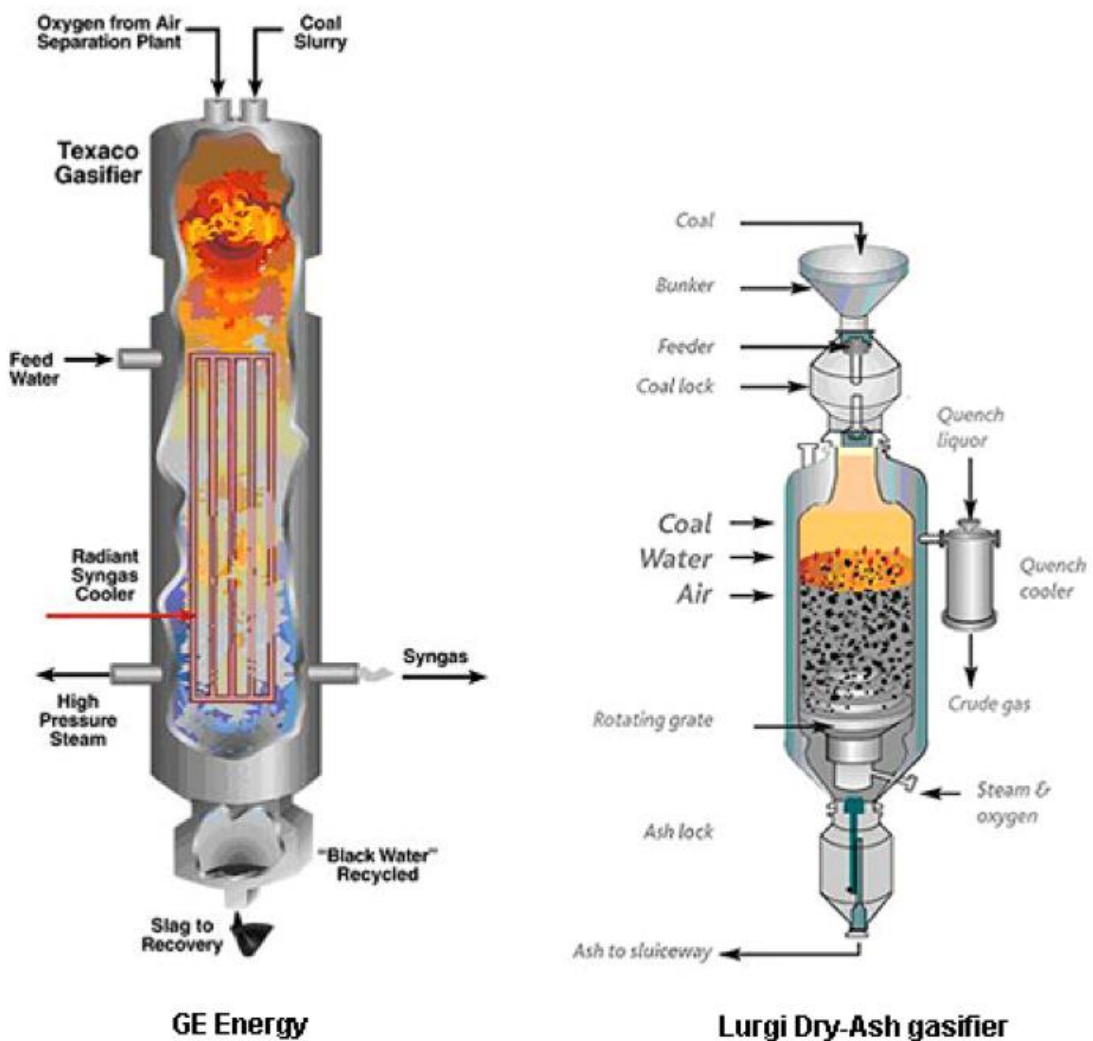
θερμό ακατέργαστο αέριο που εξέρχεται από τον αεριοποιητή ψύχεται είτε με απόσβεση νερού ή με τη χρήση ενός λέβητα θέρμανσης αποβλήτων.

Υπάρχουν δύο κύριες διαδικασίες που χρησιμοποιούνται σε εργοστάσια αμμωνίας για την μερική οξείδωση των υδρογονανθράκων, η διαδικασία της Texaco Syngas (TSGP-Texaco Syngas Generation Process) και η διαδικασία με κέλυφος αεριοποίησης (Shell Gasification Process-SGP). Οι διαδικασίες TSGP και SGP διαχειρίζονται υγρά καύσιμα κενά υπολείμματα και άνθρακα. Γενικά οι δύο διαδικασίες είναι αρκετά όμοιες. Οι κύριες διαφορές είναι στο σχεδιασμό του ακροφυσίου, αφαίρεση και ανακυκλοφορία αιθάλης και στη διαδικασία ψύξης του αερίου. Οι πιέσεις που επικρατούν κατά την αντίδραση μπορούν να φτάσουν τα 80 bar. Αν και δεν υπάρχουν μηχανικοί ή υλικοί περιορισμοί της περαιτέρω αύξησης της πίεσης, όταν λαμβάνεται υπόψη η συνολική διαδικασία παραγωγής αμμωνίας, η αύξηση της πίεσης μπορεί να είναι πέρα από τη βέλτιστη αφού η ενεργειακή απαίτηση για τη συμπίεση του αζώτου και του οξυγόνου θα αυξηθεί.

Οι διεργασίες αεριοποίησης άνθρακα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή αμμωνίας ταξινομούνται με βάση την μέθοδο αεριοποίησης που χρησιμοποιείται σε συμπαρασυρόμενης ροής, σταθερής ή κινούμενης κλίνης και ρευστοποιημένης κλίνης. Οι κύριοι τύποι αεριοποιητή και πιο λεπτομερής απεικονίσεις αεριοποιητή συμπαρασυρόμενης ροής και σταθερής κλίνης φαίνονται στα δύο σχήματα παρακάτω.



Σχήμα 5 Οι διάφοροι τύποι αεριοποιητών



Σχήμα 6 Στα δεξιά αεριοποιητής σταθερής κλίνης. Στα αριστερά σταθεροποιητής συμπαρασυρόμενης ροής.

(γ) Αφαίρεση αιθάλης

Για την ανάκτηση και ανακύκλωση της αιθάλης μπορούν να εφαρμοστούν διάφορες μέθοδοι. Μια από τις μεθόδους χρησιμοποιεί νάφθα για την εξαγωγή της αιθάλης. Μετά το διαχωρισμό από το νερό, το αιώρημα αιθάλης-νάφθας αναμιγνύεται με το τροφοδοτικό απόθεμα υδρογονανθράκων και η νάφθα είναι επιστεγασμένη σε μία στήλη απόσταξης. Η νάφθα ανακυκλώνεται στο τμήμα εκχυλίσεως και το μίγμα του άνθρακα και των βαρέων άνθρακα ανακυκλώνεται στην αντίδραση μερικής οξειδωσης. Μία άλλη μέθοδος χρησιμοποιεί το φως του πετρελαίου εσωτερικής καύσης για να σχηματίσουν συσσωματώματα για την εξαγωγή της αιθάλης. Τα συσσωματώματα μπορούν να διαχωριστούν εύκολα από το νερό και ανακυκλώνονται στην τροφοδοσία βαρέων υδρογονανθράκων. Για να αποφευχθεί η συσσώρευση των ενώσεων στο κύκλωμα νερού, κάποια ποσότητα από το εκλυσόμενο νερό πρέπει να αποστραγγίζεται. Με την εφαρμογή φίλτρων το στραγγισμένο νερό καθαρίζεται και μετά από βιολογική επεξεργασία απορρίπτεται.

(δ) Απομάκρυνση του θείου

Λόγω της παρουσίας του θείου στην πρώτη ύλη (έως 7%), το ακατέργαστο αέριο περιέχει θείο, κυρίως με τη μορφή του H_2S . Ανάλογα με τη διαμόρφωση της διαδικασίας, το ακατέργαστο αέριο ψύχεται (με ανάκτηση θερμότητας) και καθαρίζεται με ένα διαλύτη, συνήθως ψυχρή μεθανόλη ($-30^{\circ}C$) προκειμένου να διαχωριστεί ένα κλάσμα CO_2/H_2S . Με την επανεπεξεργασία αυτού του κλάσματος προκύπτει στοιχειακό θείο σε μία μονάδα Claus όπου οι καταλύτες αλουμίνας χρησιμοποιούνται για να αφήσουν το H_2S να αντιδράσει με τον αέρα.

Σε διαμορφώσεις χωρίς ξεχωριστό στάδιο απομάκρυνσης του θείου, το ακατέργαστο αέριο αποστέλλεται απευθείας προς την φάση μετατροπής. Το H_2S στη συνέχεια απομακρύνεται μετά τη φάση μετατροπής μαζί με το CO_2 που σχηματίζεται κατά αυτή τη διαδικασία.

2.2. ΚΑΥΣΗ ΧΩΡΙΣ ΤΗΝ ΥΠΑΡΞΗ N_2 - ΚΑΥΣΗ ΜΕ O_2

Σε αυτή την τεχνολογία γίνεται χρήση οξυγόνου κατά την καύση αντί για αέρα και συνεπώς παράγονται καυσαέρια που αποτελούνται κυρίως από νερό και

διοξείδιο του άνθρακα. Είναι μια τεχνολογία που βρίσκεται ακόμη υπό εξέλιξη (Metz et al.,2005).

2.2.1. Καύση με καθαρό O₂

Στην περίπτωση καύσης των υδρογονανθράκων με έλλειψη αζώτου (με καθαρό οξυγόνο) τα παραγόμενα καυσαέρια θα περιέχουν κατά κύριο λόγο CO₂ και H₂O. Συμπυκνώνοντας τους υδρατμούς λαμβάνουμε το ρεύμα του CO₂. Η τεχνολογία αυτή είναι αποτελεσματική για όλους τους τύπους ορυκτών καυσίμων αναγέννησης και εφαρμόζεται κυρίως σε ατμοηλεκτρικές μονάδες, σε αεριοστρόβιλους αλλά και σε μονάδες συνδυασμένου κύκλου με σύστημα αεριοποίησης του άνθρακα.

Η καύση με καθαρό οξυγόνο γίνεται σε πολύ μεγαλύτερη θερμοκρασία από την θερμοκρασία καύσης με αέρα. Προκειμένου λοιπόν να μειωθεί η θερμοκρασία των παραγόμενων καυσαερίων, τα καυσαέρια στην έξοδο του λέβητα χωρίζονται σε ένα ρεύμα ανακυκλοφορίας και ένα ρεύμα που θα οδηγηθεί στο σύστημα καθαρισμού και συμπίεσης.

Η βασική δυσκολία σε αυτή την τεχνολογία είναι η παραγωγή οξυγόνου για την οποία και απαιτείται εγκατάσταση Μονάδας Διαχωρισμού του Αέρα (Μ.Δ.Α.). Η πλέον δημοφιλής μέθοδος για τον διαχωρισμό είναι ο κρυογονικός διαχωρισμός του αέρα. Τα στάδια του κρυογονικού διαχωρισμού του αέρα είναι:

- Συμπίεση του αέρα
- Ψύξη του αέρα μέχρι τους 11.5 °C
- Καθαρισμός του αέρα με συστήματα προσρόφησης
- Υγροποίηση του συμπιεσμένου αέρα
- Διαχωρισμός του O₂ από το N₂ στη στήλη απόσταξης

Η καθαρότητα του παραγόμενου οξυγόνου επηρεάζει έντονα την κατανάλωση ενέργειας της διεργασίας. Για καθαρότητα μικρότερη του 95% η κατανάλωση της ενέργειας είναι μειωμένη καθώς μειώνεται και η πίεση λειτουργίας της στήλης απόσταξης. Αντίθετα για καθαρότητα άνω του 97% απαιτείται και απομάκρυνση μέρους του αργού που περιέχεται στον αέρα και συνεπώς αυξάνεται πολύ η κατανάλωση ενέργειας από τους συμπιεστές αέρα (Κουμανάκος, 2009).

Από την άλλη πλευρά μικρότερη καθαρότητα του παραγόμενου O₂ συνεπάγεται αυξημένο κόστος καθαρισμού του δεσμευμένου CO₂ από τα αέρια που δεν

συμπυκνώνονται. Η διεργασία καθαρισμού και συμπίεσης του ρεύματος CO₂ συμπεριλαμβάνει τις εξής διεργασίες:

- Απομάκρυνση σωματιδίων/ τέφρας με φίλτρα
- Συμπύκνωση υδρατμών
- Συμπίεση του CO₂
- Αφύγρανση του πλούσιου σε CO₂ ρεύματος
- Ψύξη/ υγροποίηση του πλούσιου σε CO₂ ρεύματος
- Απομάκρυνση των αερίων που δε συμπυκνώνονται
- Συμπίεση για μεταφορά και απόθεση

Καθώς η τεχνολογία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με οξυγόνο προϋποθέτει απουσία του αζώτου είναι προφανές ότι τα NO_x στα καυσαέρια είναι μειωμένα και τα συστήματα αποθείωσης παρουσιάζουν μεγαλύτερη αποδοτικότητα.

2.2.2. Καύση άνθρακα με μείγμα αέρα και οξυγόνου

Ο δευτερογενής αέρας του λέβητα αναμιγνύεται με καθαρό οξυγόνο αυξάνοντας έτσι την τιμή συγκέντρωσης του CO₂ στα καυσαέρια (συγκριτικά με αυτή της συμβατικής καύσης).

Στην μέθοδο αυτή δεν είναι μεν απαραίτητη η ανακυκλοφορία των καυσαερίων για την μείωση της θερμοκρασίας, ωστόσο δεν αποφεύγεται και το άζωτο που περιέχεται στον αέρα. Στην συνέχεια απομακρύνεται το CO₂ από τα καυσαέρια με κάποια από τις τεχνολογίες που προαναφέρθηκαν. Επειδή η συγκέντρωση του CO₂ είναι υψηλή έχουμε μεγαλύτερη απόδοση και μικρότερο κόστος εφαρμογής του συστήματος δέσμευσης του άνθρακα. Εφόσον ο σχεδιασμός του συστήματος δεν περιλαμβάνει την ανακυκλοφορία καυσαερίων, η τεχνική αυτή θεωρείται ότι μπορεί να εφαρμοστεί για τη μετασκευή συμβατικών μονάδων, καθώς περιορίζονται οι αναγκαίες μετατροπές του λέβητα (Κουμανάκος 2009).

2.3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΤΟΥ CO₂ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ

Οι σύγχρονες CO_2 εκπομπές προέρχονται κυρίως από τις βιομηχανικές μας ζώνες (εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, τσιμεντοβιομηχανίες, βιομηχανία παραγωγής χάλυβα και σίδηρου). Για τόσο μεγάλης κλίμακας διεργασίες η απευθείας καύση του καυσίμου με τον αέρα στον χώρο καύσης είναι μέχρι σήμερα η πιο οικονομική μέθοδος προκειμένου να παραχθεί και να χρησιμοποιηθεί η περιεχόμενη στο καύσιμο ενέργεια. Οπότε γίνεται προφανές σε αυτές τις περιπτώσεις πόσο πολύ υπερέρχει στρατηγικά η περίπτωση της δέσμευσης του CO_2 μετά την καύση (Metz et al.,2005). Η πιο διαδεδομένη μέθοδος για δέσμευση μετά την καύση είναι η χημική απορρόφηση. Υπάρχουν πάνω από 70 χρόνια εμπειρίας στον διαχωρισμό CO_2 με απορρόφηση σε βιομηχανικές εφαρμογές.

Αντίθετα οι τεχνικές προσρόφησης, οι κρυογονικές μέθοδοι και οι μεμβράνες που περιγράφονται παρακάτω δεν έχουν αναπτυχθεί αρκετά ώστε να αποτελούν οικονομικά βιώσιμες επιλογές (Κουμανάκος 2009).

Η ανάλυση που γίνεται για την χημική απορρόφηση του CO_2 είναι πιο εκτενής συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους καθώς είναι η μέθοδος δέσμευσης που εξετάζεται στην παρούσα εργασία.



Σχήμα 7: Εργοστάσιο δέσμευσης CO_2 μετά την καύση Μαλαισίας (χημική απορρόφηση), (Metz et al.,2005)

2.3.1. Υγρή απορρόφηση του CO_2

Η απορρόφηση είναι ευρέως διαδεδομένη και ώριμη τεχνική στις χημικές βιομηχανίες για διεργασίες διαχωρισμού αερίων. Υπάρχουν δύο ειδών διεργασίες απορρόφησης ανάλογα με το αν λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση ή όχι. Συνεπώς έχουμε αντίστοιχα την χημική απορρόφηση και την φυσική απορρόφηση.

Η χημική απορρόφηση εφαρμόζεται όταν η παροχή του αερίου είναι υψηλή (άνω των $150 \text{ m}^3/\text{s}$) και η μερική πίεση του CO_2 είναι χαμηλή ($<7 \text{ bar}$) (Κουμανάκος 2009) ενώ για την φυσική απορρόφηση η μερική πίεση του CO_2 πρέπει να είναι υψηλή ($>7 \text{ bar}$). Αυτό ισχύει διότι οι χημικοί διαλύτες έχουν γρήγορη κινητική και συνεπώς τους επιτρέπεται η δέσμευση και από ρεύματα με χαμηλή πίεση του CO_2 (Vora et al., 2013).

Γι' αυτόν τον λόγο και κυρίως συναντούμε την φυσική απορρόφηση σε τεχνολογίες δέσμευσης CO_2 πριν την καύση. Το βασικό πλεονέκτημα της φυσικής απορρόφησης συγκριτικά με την χημική απορρόφηση είναι ότι χρειάζεται λιγότερη ενέργεια για την αναγέννηση του διαλύτη καθώς στην χημική απορρόφηση δημιουργούνται χημικοί δεσμοί μεταξύ του CO_2 και των ενώσεων που χρησιμοποιούνται για την απορρόφηση (Vora et al. 2013).

Κατά την διαδικασία της απορρόφησης το αέριο που περιέχει το CO_2 (το ρεύμα καυσαερίων στην προκειμένη) έρχεται σε επαφή με τον διαλύτη σε στήλη απορρόφησης και το CO_2 απορροφάται από τον διαλύτη. Ο πλούσιος πια σε CO_2 διαλύτης αναγεννιέται προκειμένου να ξαναχρησιμοποιηθεί. Οι χημικοί διαλύτες συνήθως αναγεννιούνται με την αύξηση της θερμοκρασίας (απελευθερώνεται το CO_2 που έχουν δεσμεύσει) ενώ για τους φυσικούς διαλύτες αρκεί να μειωθεί η πίεση. Συχνά αναγέννηση γίνεται σε αποστακτική στήλη (stripper). Χρησιμοποιείται λοιπόν συνήθως κάποιο θερμό ρεύμα (συνήθως ατμός) όταν γίνεται χρήση αποστακτικής στήλης. Το παραγόμενο αέριο CO_2 , μετά την έξοδό του από την αποστακτική στήλη στέλνεται προς συμπίεση (Κουμανάκος 2009).

Χημική απορρόφηση του CO_2

Σε αντίθεση με τη φυσική απορρόφηση, στην χημική απορρόφηση του CO_2 οι ύλες που χρησιμοποιούνται αντιδρούν χημικά με το CO_2 (Κουμανάκος 2009). Οι πιο κατάλληλες ενώσεις για την χημική απορρόφηση φαίνεται να είναι οι αμίνες που χρησιμοποιούνται συνήθως ως υδάτινα διαλύματα. Συγκεκριμένα η απορρόφηση με

μονοεθολαμίνη (ΜΕΑ) έχει ήδη δοκιμαστεί εμπορικά με επιτυχία. Η περιεκτικότητα κατά βάρος σε υδάτινο διάλυμα ΜΕΑ συνήθως κυμαίνεται στο 15 έως 30%.

Επειδή η χημική απορρόφηση είναι η επιλεγόμενη τεχνολογία προς εξέταση για την εργασία αυτή, αναλύεται περισσότερο σε παρακάτω ενότητα.

Φυσική απορρόφηση

Κατά τη φυσική απορρόφηση το διοξείδιο του άνθρακα απορροφάται από το καυσαέριο χωρίς να λάβει χώρα χημική αντίδραση (Κουμανάκος 2009). Στις διεργασίες της φυσικής απορρόφησης ισχύει ο νόμος του Henry που σημαίνει ουσιαστικά ότι ο βαθμός απορρόφησης του CO_2 εξαρτάται από την πίεση και τη θερμοκρασία. Το καυσαέριο βρίσκεται σε υψηλή πίεση (π.χ. προϊόντα αεριοποίησης του άνθρακα) και οι θερμοκρασίες λειτουργίας είναι χαμηλότερες των 60 °C και παρέχουν τη δυνατότητα απομάκρυνσης του CO_2 σε υψηλά ποσοστά δίνοντας τελικό προϊόν με υψηλή καθαρότητα. Το ποσό της ενέργειας που απαιτείται είναι χαμηλότερο από το αντίστοιχο της χημικής απορρόφησης.

2.3.2. Ξηρός διαχωρισμός CO_2 από τα καυσαέρια

Στις τεχνικές του ξηρού διαχωρισμού του CO_2 αλληλεπιδρούν το καυσαέριο και ένα στερεό το οποίο είναι δυνατό να αναγεννηθεί. Ανάλογα με το αν λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση ή όχι έχουμε χημικό ή φυσικό διαχωρισμό. Στο χημικό διαχωρισμό το ενεργό συστατικό βρίσκεται σε στερεά μορφή. Το προϊόν της χημικής αντίδρασης είναι συνήθως ανθρακικό ή διανθρακικό (όξινο ανθρακικό) άλας (Κουμανάκος 2009).

Χημικός διαχωρισμός

Χρησιμοποιούνται κυρίως ενώσεις μετάλλων όπως τα αλκάλια (Li, Na, K) και οι αλκαλικές γαίες (Mg, Ca) τα πρώτα από τα οποία αντιδρούν προς σχηματισμό ανθρακικών και διανθρακικών (όξινων ανθρακικών) μετάλλων σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 373-473K. Γι' αυτό είναι δυνατό να βρει εφαρμογή στη δέσμευση του CO_2 από τα καυσαέρια.

Στην περίπτωση των αλκαλικών γαιών οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (773-1173 K) και εφαρμόζονται μόνο σε περιπτώσεις καυσίμου (IGCC) (Κουμανάκος 2009).

Προσρόφηση

Η τεχνολογία της προσρόφησης βασίζεται στην συγκράτηση του CO_2 στην επιφάνεια του στερεού. Ακολουθεί η αναγέννηση του στερεού υλικού η οποία πραγματοποιείται είτε λόγω μεταβολής της πίεσης (Pressure Swing Adsorption, PSA) είτε λόγω μεταβολής της θερμοκρασίας (Temperature Swing Adsorption, TSA).

Η PSA είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα κυρίως για τις χαμηλές απαιτήσεις της σε ενέργεια. Χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του CO_2 από αέρια μίγματα που βρίσκονται σε υψηλή πίεση οπότε και συνήθως γίνεται χρήση συμπιεστή. Με την μείωση της πίεσης επιτυγχάνεται και η αναγέννηση των συστημάτων προσρόφησης. Υλικά που χρησιμοποιούνται είναι το ενεργοποιημένο κωκ, ο άνθρακας, ο ζεόλιθος και η ενεργοποιημένη αλουμίνα.

Η TSA αντίθετα με την PSA, πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των $60^\circ C$ και το στερεό υλικό αναγεννάτε σε υψηλές θερμοκρασίες, κοντά στους $200^\circ C$. Απαιτεί αρκετά μεγάλο χρόνο προκειμένου να γίνει η προσρόφηση του CO_2 και η αναγέννηση του συστήματος.

Τα συστήματα προσρόφησης είναι εμπορικά διαθέσιμα και χρησιμοποιούνται κυρίως στην παραγωγή H_2 και την απομάκρυνση του CO_2 από το φυσικό αέριο. Το μειονέκτημα τους είναι ότι δεν γίνεται να εφαρμοστούν σε περιπτώσεις που η παροχή μίγματος είναι μεγάλη (Κουμανάκος 2009).

2.3.3. Μεμβράνες

Κατά την χρήση μεμβρανών προκειμένου να διαχωριστεί το CO_2 από τα καυσαέρια, ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται λόγω της μη-διαπερατότητας των μεμβρανών ως προς τα μόρια του CO_2 αλλά και λόγω της διαφοράς πίεσης. Προκειμένου να εφαρμοστούν μεμβράνες στα καυσαέρια πρέπει να γίνει επιλεκτική απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα με την παρουσία N_2 , O_2 , H_2O , SO_2 , NO_x και HCL . Σαν μειονέκτημα εφαρμογής αυτής της τεχνικής έχουμε αφενός την μη επαρκή ανάπτυξη της τεχνολογίας, την πολύ υψηλή κατανάλωση ενέργειας στα

πλαίσια των διεργασιών κυρίως λόγω της απαίτησης σε υψηλή πίεση και την πιθανή ανάγκη για ανακυκλοφορία και πολλαπλή επεξεργασία του αερίου λόγω της κατά περίπτωση χαμηλής επιλεκτικότητας των μεμβρανών σε CO_2 και N_2 .

Γενικά οι τεχνικές αυτές βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στο διαχωρισμό αερίων με μικρότερο μοριακό βάρος από το CO_2 , όπως στην περίπτωση του διαχωρισμού του H_2 από το CO_2 στο αέριο καύσιμο που προκύπτει από την αεριοποίηση του άνθρακα. Ανάλογα αν οι θερμοκρασίες είναι χαμηλότερες ή υψηλότερες των $100\text{ }^\circ\text{C}$ τότε χρησιμοποιούνται πολυμερικές μεμβράνες ή κεραμικές μεμβράνες αντίστοιχα. Η απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα από το αέριο καύσιμο γίνεται με την παρουσία CO_2 , H_2 , H_2O και H_2S (Κουμανάκος 2009).

2.3.4. Κρυογονικές διεργασίες

Εφαρμόζονται κυρίως σε αέρια μείγματα με υψηλή συγκέντρωση του CO_2 , όπως σε περιπτώσεις με καθαρό O_2 και αεριοποίησης του άνθρακα.

Η τεχνική του κρυογονικού διαχωρισμού του CO_2 από αέριο μείγμα χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη χαμηλών θερμοκρασιών. Επιλέγονται κατάλληλες θερμοκρασίες και πιέσεις προκειμένου το CO_2 να βρίσκεται σε υγρή μορφή, ενώ τα υπόλοιπα συστατικά του καυσαερίου παραμένουν στην αέρια φάση. Ένα τέτοιο ενδεικτικό σημείο λειτουργίας είναι οι θερμοκρασίας $-56.6\text{ }^\circ\text{C}$ και πίεσης 5.18 bar . Εφόσον απαιτηθεί πολύ υψηλή καθαρότητα του παραγόμενου ρεύματος διοξειδίου του άνθρακα είναι απαραίτητο να γίνει και απόσταξη του υγρού η οποία αποδίδει από άποψη κόστους όταν το αέριο μείγμα βρίσκεται σε υψηλές πιέσεις.

Στα μειονεκτήματα εντάσσεται η ιδιαίτερα μεγάλη κατανάλωση ενέργειας προκειμένου να ψυχθεί και να συμπιεστεί το αέριο. Επιπλέον προκειμένου να αποφευχθεί η συσσώρευση στερεών επικαθίσεων και η απόφραξη του εξοπλισμού πρέπει να απομακρύνονται τα συστατικά με σημείο πήξης πάνω από τη θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος διαχωρισμού (Κουμανάκος 2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

3. Ανάπτυξη προτύπων διεργασιών δέσμευσης CO_2 από αλκαλοαμίνες

Στα πλαίσια της δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα από τα καυσαέρια επιλέχθηκε σαν τεχνολογία η δέσμευση του CO_2 με χημική απορρόφηση με χρήση αμινών. Σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι να αναλύσει περαιτέρω την τεχνολογία αυτή.

Συνοπτικά η διαδικασία της χημικής απορρόφησης είναι ουσιαστικά η εξής: τα παραγόμενα καυσαέρια εισέρχονται στο κάτω μέρος της στήλης απορρόφησης (η στήλη λειτουργεί συνήθως σε θερμοκρασίες 40- 60 °C και τα καυσαέρια είναι σε πίεση 1.12-1.13 bar) έρχονται σε επαφή κατά αντιστροφή με το διάλυμα αμίνης που ψεκάζεται από το άνω μέρος της στήλης. Προαπαιτούμενο είναι η συγκέντρωση των καυσαερίων σε SO_x , NO_x και σωματίδια να είναι αρκετά χαμηλή διότι αντιδρούν με τα διαλύματα αμινών. Συχνά μάλιστα χρησιμοποιείται μονάδα απομάκρυνσης αυτών των ενώσεων πριν την είσοδο του καυσαερίου στη στήλη απορρόφησης. Η αναγέννηση του διαλύματος της αμίνης γίνεται σε αποστακτική στήλη.

Από το άνω μέρος της στήλης απόσταξης εξέρχεται το ρεύμα CO_2 μαζί με υδρατμούς που συμπυκνώνονται στην συνέχεια, ενώ από το κάτω μέρος της στήλης εξέρχεται το αναγεννημένο ρεύμα του διαλύματος και θερμαίνει μέσω εναλλάκτη το ρεύμα του διαλύματος που εξέρχεται από την στήλη απορρόφησης.

Παρακάτω θα αναφερθούμε και μεμονωμένα στην λειτουργία των στηλών.

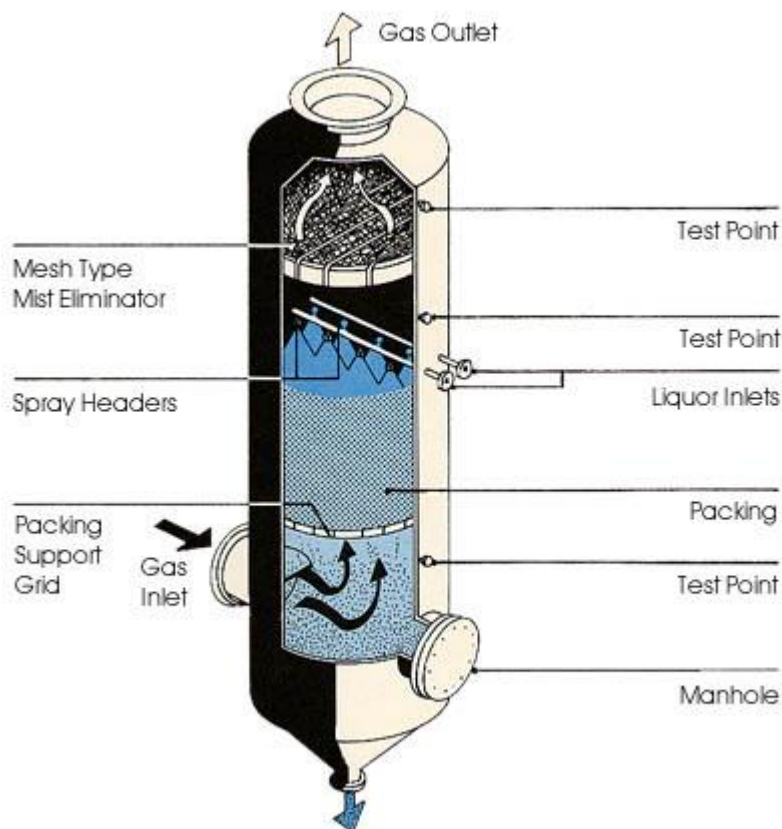
3.1. Διεργασίες διαχωρισμού

Στα πλαίσια της δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με χημική απορρόφηση γίνεται εκμετάλλευση κυρίως των διεργασιών του διαχωρισμού, δηλαδή “ των διεργασιών εκείνων στις οποίες ένα μίγμα δύο ή περισσότερων συστατικών διαχωρίζεται σε τουλάχιστον σε τουλάχιστον δύο προϊόντα (μίγματα) με διαφορετικές μεταξύ τους συστάσεις ” (Ασσαέλ, 1998). Πιο συγκεκριμένα έχουμε το φαινόμενο της διεργασίας απορρόφησης αερίων και της κλασματικής απόσταξης.

Για την σχεδίαση των στηλών και απλοποίηση των υπολογισμών σε μεγάλο βαθμό χρησιμοποιείται η έννοια της θεωρητικής βαθμίδας της στήλης που καλείται η βαθμίδα στήλης στην οποία οι ροές της αέριας και υγρής φάσης που εξέρχονται από αυτή βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία. Για κάθε θεωρητική βαθμίδα θα πρέπει επίσης να ισχύει ότι οι θερμοκρασίες της αέριας και της υγρής φάσης που εξέρχονται από αυτήν είναι ίδιες. Η επίτευξη ισορροπίας συστάσεων είναι πολύ πιο αργή διαδικασία σε σύγκριση με την επίτευξη θερμοκρασιακής ισορροπίας.

Περιγραφή λειτουργίας στήλης απορρόφησης

Ως απορρόφηση αερίων ορίζεται ο διαχωρισμός ενός μίγματος αερίων με επαφή αυτών με ένα υγρό το οποίο διαλύει εκλεκτικά ένα ή περισσότερα συστατικά του αέριου μίγματος (Ασσαέλ, 1998).



Σχήμα 8: Στήλη απορρόφησης

Μια συσκευή απορρόφησης είναι αρκετά παρεμφερής σε μορφή με μια αποστακτική στήλη. Αποτελείται επίσης από βαθμίδες με πληρωτικό υλικό και γενικά οι υπολογισμοί σχεδιασμού της είναι συναφείς με αυτούς της στήλης απόσταξης. Σε μία συσκευή απορρόφησης η μεταφορά διαλυμένης ουσίας από την αέρια στην υγρή φάση μπορεί να προκαλέσει θέρμανση, η οποία με την σειρά της θα οδηγήσει σε αύξηση της θερμοκρασίας προς τα κάτω στη στήλη. Αν το συστατικό που απορροφάται από το υγρό είναι αραιό, το θερμαντικό αποτέλεσμα θα είναι μικρό και η προκαλούμενη αύξηση της θερμοκρασίας επίσης μικρή. Όμως όταν η απορρόφηση είναι μεγάλη η αύξηση της θερμοκρασίας προς τα κάτω στην στήλη μπορεί να είναι σημαντική. Δυστυχώς η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί ελάττωση της διαλυτότητας της απορροφητικής ουσίας και μείωση της αποδοτικότητας του διαχωρισμού. Για να ελαχιστοποιηθεί η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας στις συσκευές απορρόφησης, το υγρό που ρέει προς τα κάτω στη στήλη ψύχεται, μερικές φορές, μέσω ανταλλαγής θερμότητας με το νερό ψύξης ή με ψύξη σε ενδιάμεσα σημεία μέσα στην στήλη. Λειτουργώντας τη συσκευή απορρόφησης σε υψηλότερες πιέσεις μπορεί να επιτευχθεί μεγαλύτερη διαλυτότητα του επιθυμητού συστατικού ή

των επιθυμητών συστατικών. Όμως η λειτουργία σε υψηλότερες πιέσεις είναι συνήθως πιο ακριβή, ιδιαίτερα όταν απαιτείται συμπιεστής αερίων. Έτσι από οικονομικής απόψεως, υπάρχει μία βέλτιστη πίεση για τις διεργασίες απορρόφησης (Peters et al., 2006).

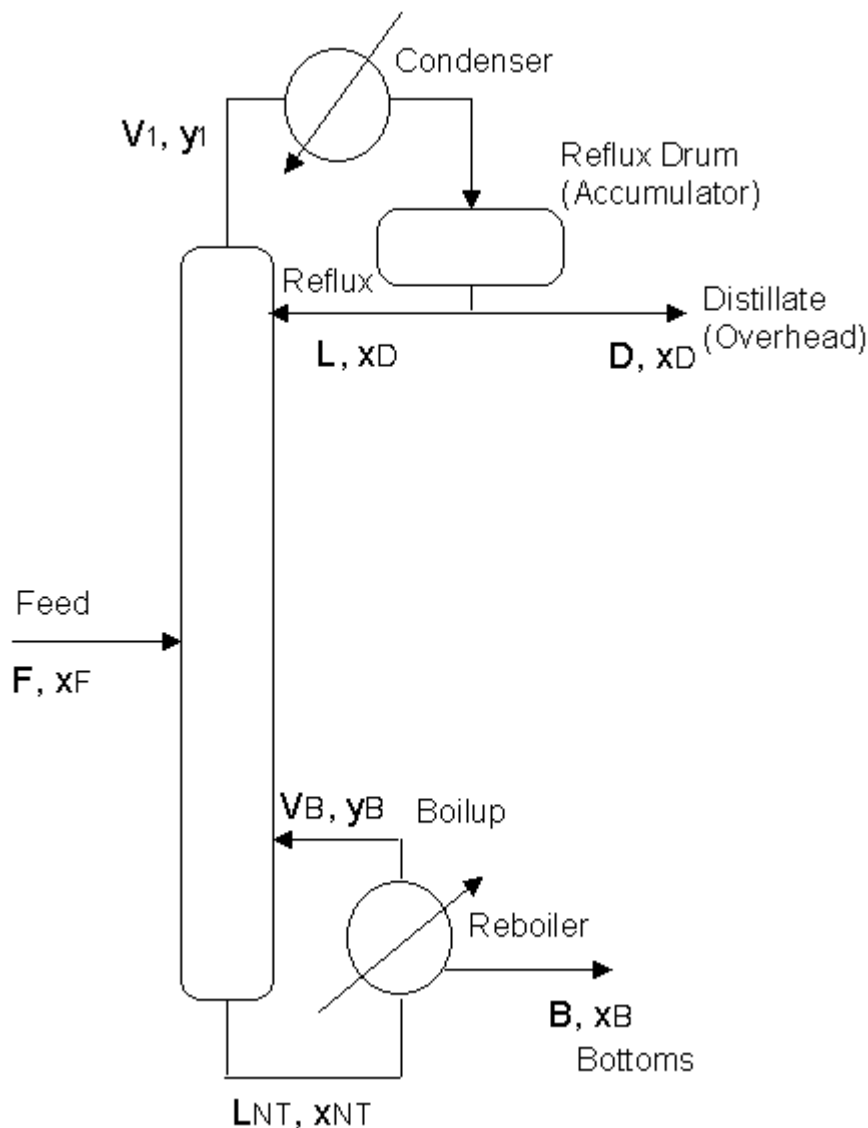
Στην διεργασία της απορρόφησης η έννοια της ισορροπίας καθορίζεται από τη διαλυτότητα (Ασσαέλ, 1998) του μεταφερόμενου συστατικού στο αέριο ή στο υγρό. Η διαλυτότητα του αερίου εξαρτάται από τη μερική πίεση του αερίου συστατικού στην αέρια φάση και τη θερμοκρασία και εκφράζεται συνήθως μέσω της εξίσωσης του Henry σε δοθείσα θερμοκρασία για την οποία το σύστημα ακολουθεί το νόμο:

$$p_i^* = H_{e,i} C_{l,i}^*$$

Όπου p_i^* είναι η μερική πίεση του αερίου συστατικού στην υγρή φάση, $H_{e,i}$ η σταθερά του Henry και το $C_{l,i}^*$ το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλυμένου αερίου.

Περιγραφή λειτουργίας στήλης απόσταξης

Σε μία στήλη απόσταξης η επαφή ατμών-υγρού διεξάγεται σε βαθμίδες ή στάδια. Σκοπός είναι να επιτευχθεί ο διαχωρισμός του μίγματος στα συστατικά του με βάση την διαφορετική πτητικότητα τους. Συνήθως στις αποστακτικές στήλες χρησιμοποιούνται δίσκοι, ωστόσο υπάρχουν και αποστακτικές στήλες όπου αντί για δίσκους χρησιμοποιούνται πληρωτικά υλικά κυρίως σε πολύ μικρές στήλες ή σε διεργασίες διαχωρισμού ιδιαίτερα διαβρωτικών μιγμάτων.



Σχήμα 9: Στήλη αναγέννησης/ απόσταξης (CBU, 2013)

Η τροφοδοσία εισέρχεται συνήθως στο μέσον της στήλης και χωρίζεται στο τμήμα εμπλουτισμού (**enriching section**) και στο τμήμα εξάντλησης (**stripping section**) ή απομάκρυνσης των πτητικών συστατικών.

Στον πυθμένα της στήλης υπάρχει ο μερικός αναβραστήρας (**reboiler**) ο οποίος με εξωτερική θέρμανση προκαλεί μερικό βρασμό του κατερχόμενου υγρού με προσθήκη θερμότητας. Οι ατμοί που παράγονται στον αναβραστήρα ανέρχονται στη στήλη και έρχονται σε επαφή με το κατερχόμενο υγρό στις διαδοχικές βαθμίδες. Οι ατμοί που εξέρχονται από την κορυφή της στήλης στην γενική περίπτωση συμπυκνώνονται πλήρως στον ολικό συμπυκνωτή (**total condenser**). Το συμπύκνωμα (εφόσον δεν υπάρχει επαναρροή) λαμβάνεται ως απόσταγμα, δηλαδή ως προϊόν που περιέχει κυρίως το πτητικότερο συστατικό. Το προϊόν που περιέχει το λιγότερο πτητικό ή μη πτητικό συστατικό λαμβάνεται στον πυθμένα της στήλης από

τον αναβραστήρα ως υγρό υπόλειμμα. Η τροφοδοσία της αποστακτικής στήλης μπορεί να είναι υγρό, ατμοί ή μίγμα υγρού ατμών.

Όσον αφορά στο μοντέλο που εξετάζεται στα πλαίσια της παρούσας έρευνας δεν χρησιμοποιείται συμπυκνωτής αλλά οι ατμοί διαφεύγουν του συστήματος. Επίσης επειδή η ΜΕΑ είναι ιδιαίτερα διαβρωτική δεν χρησιμοποιούνται δίσκοι στη στήλη απόσταξης αλλά πληρωτικά υλικά.

Σημαντικοί παράγοντες στον υπολογισμό και τη λειτουργία μίας στήλης απόσταξης είναι:

- Ο αριθμός των βαθμίδων που απαιτούνται για την επίτευξη του διαχωρισμού
- Η διάμετρος της στήλης
- Η θερμότητα που απομακρύνεται από τον συμπυκνωτή
- Η θερμότητα που προσδίδεται στον αναβραστήρα
- Η εκλογή τύπου δίσκων/ πληρωτικού υλικού

Τα πλεονεκτήματα της απόσταξης είναι το απλό διάγραμμα ροής της, η χαμηλή επένδυση κεφαλαίου και το χαμηλό ρίσκο. Η διεργασία διαχωρισμού έχει την ικανότητα να χειρίζεται ευρείες περιοχές συγκεντρώσεων τροφοδοσίας και παραγωγικότητας, παράγοντας ένα προϊόν υψηλής καθαρότητας.

Η απόσταξη παρέχει ένα σχετικά χαμηλό συντελεστή κλιμάκωσης μεγέθους και συνεπώς πλεονεκτεί σε περιπτώσεις που έχουμε αυξημένη παραγωγικότητα αλλά αντίθετα σε περιπτώσεις που οι ρυθμοί παραγωγής είναι αρκετά μικροί μειονεκτεί (Peters et al., 2006).

3.2. Χημικές Αντιδράσεις αλκανολαμινών κατά την δέσμευση

Οι πιο συνηθισμένες χημικές ύλες που χρησιμοποιούνται για τη χημική απορρόφηση του CO₂ είναι οι αλκαλοαμίνες και συγκεκριμένα ανάλογα με την κατηγορία που ανήκουν είναι :

- Πρωτοταγείς αμίνες (primary) :Μονοεθανολαμίνη (MEA), Διγλυκολαμίνη (DGA)
- Δευτεροταγείς αμίνες (secondary) :Διεθανολαμίνη (DEA) ,Δισοπροπυλαμίνη (DIPA)
- Τριτοταγείς αμίνες (tertiary) :Τριεθανολαμίνη (TEA), Μεθυλδιεθανολαμίνη (MDEA)
- Στερικά παρεμποδιζόμενες αμίνες (sterically hindered) :AMP (2-amino-2-methyl-1-propanol)

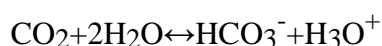
Χημικές αντιδράσεις αμινών σε σύστημα με διοξείδιο του άνθρακα

Σε ένα σύστημα αλκανολαμινών με διοξείδιο του άνθρακα οι ακόλουθες χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν μέρος για τις MEA και DEA (Neveux et al., 2013, Padurean et al., 2011):

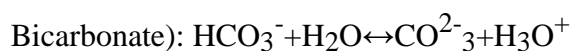
Ιοντισμός του νερού (water ionization):



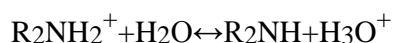
Διάλυση διοξειδίου του άνθρακα (dissociation of carbon dioxide):



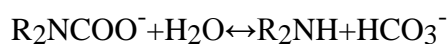
Διάλυση διττανθρακικού HCO_3^- (dissociation of



Διάλυση αμίνης (dissociation of amine):



Αναστροφή Καρβαμιδίου (Carbamate Reversion για πρωτοταγής και δευτεροταγής αμίνες):

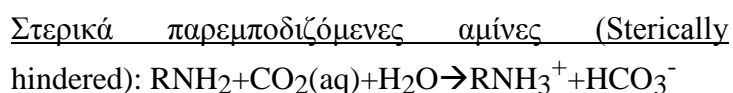


,όπου R_2NH η αλκανολαμίνη και R αντιπροσωπεύει μία αλκαλική ομάδα (alkyl group).

Η αντίδραση του διοξειδίου του άνθρακα με κάποια πρωτοταγή ή δευτεροταγή αμίνη μπορεί να αντιπροσωπευτεί για την κάθε κατηγορία με μία εξίσωση (Padurean, 2011). Κατ' αντιστοιχία έχουμε:



Οι κύριες αντιδράσεις και για τις κατηγορίες των τριτοταγών και στερικά παρεμποδιζόμενων αμινών αντίστοιχα είναι



,όπου $R_1=R_2=-CH_2CH_2OH$, $R_3=-CH_3$, $R_4=-C(CH_3)_2CH_2OH$. Με αυτούς τους συμβολισμούς η MEA αντιπροσωπεύεται ως R_1NH_2 , η DEA ως R_1R_2NH , η MDEA ως $R_1R_2R_3N$ και η AMP ως R_4NH_2

Σημειώνεται πώς η αντίδραση αναστροφής καρβαμίδιου (carbamate reversion) δεν ισχύει για τις κατηγορίες των τριτοταγών και στερικά παρεμποδιζόμενων αμινών. Το κύριο προϊόν των αντιδράσεων τους είναι το Δικαρβαμίδιο ενώ το κύριο προϊόν των αντιδράσεων των πρωτοταγών και δευτεροταγών είναι το Καρβαμίδιο.

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής εξετάζεται η περίπτωση δέσμησης διοξειδίου του άνθρακα από διάλυμα αμίνης MEA (πρωτοταγής αμίνη). Βασικός λόγος που επιλέγεται η MEA σαν αλκαλοαμίνη είναι ότι είναι από τις πλέον βασικές αμίνες που έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές.

Βλέπουμε λοιπόν πως η απορροφητικότητα του διαλύματος MEA δεν είναι μεγάλη αφού για την δέσμευση 1 mol CO₂ απαιτούνται 2 mol MEA.

Χημική αποικοδόμηση αμινών (amine degradation)

Ένα μειονέκτημα της χρήσης αμινών είναι πως κατά την εκτεταμένη χρήση τους (Thong et al., 2012) ,ειδικά σε οξειδωτικό περιβάλλον, τμήμα τους μετατρέπεται σε συστατικά τα οποία δεν δεσμεύουν CO₂. Αυτό το φαινόμενο αναφέρεται ως αποικοδόμηση αμινών (amine degradation) και όχι μόνο μειώνει την ικανότητα του διαλύτη για απορρόφηση αλλά επίσης οδηγεί σε λειτουργικά προβλήματα όπως αφρισμό, διάβρωση, αυξημένο ιξώδες διαλύματος και αύξηση ακαθαρσιών και συνεπώς περιορίζει την διάρκεια ζωής του εξοπλισμού.

Συγκεκριμένα μπορεί να έχουμε αποικοδόμηση των αμινών λόγω οξείδωσης, δηλαδή χημική αποικοδόμηση (oxidative degradation) ή λόγω της θερμότητας (thermal degradation). Η υποβάθμιση λόγω οξείδωσης είναι μια χημική αντίδραση της αμίνης με οξυγόνο που βρίσκεται διαλυμένο στο διάλυμα αμίνης. Κυρίως εμφανίζεται στον εναλλάκτη ανάκτησης θερμότητας του αναγεννημένου διαλύματος, στις σωληνώσεις που οδηγούν στον εναλλάκτη και στο πληρωτικό υλικό της στήλης απορρόφησης.

Πέρα από το οξυγόνο , περιεχόμενα στο εισερχόμενο καυσαέριο HCL , SO_x, και NO_x επίσης συμβάλλουν στην χημική αποικοδόμηση των αμινών.

Κάποια από τα προϊόντα υποβάθμισης είναι ιδιαίτερα πτητικά και μπορεί να εξέλθουν στην ατμόσφαιρα κατά την δέσμευση του διοξειδίου, κάτι το ιδιαίτερα επιβαρυντικό για το περιβάλλον.

Η υποβάθμιση των αμινών λόγω θερμότητας περιλαμβάνει υποβάθμιση της καρβαμδικής μορφής τους που μπορεί να συμβεί λόγω της έκτασης σε θερμοκρασίες 100^oC και υψηλότερες κατά την αναγέννηση. Το φαινόμενο κυρίως εμφανίζεται στον πυθμένα του απογυμνωτή (stripper), στον αναβραστήρα (reboiler) και στις σωληνώσεις που οδηγούν το αναγεννημένο διάλυμα στον εναλλάκτη.

Συνεπώς υπάρχει πρόνοια για την απομάκρυνση των παραπροϊόντων από το σύστημα και την συνεχή συμπλήρωση νέου διαλύματος. Αποτέλεσμα αυτών είναι το αυξημένος κόστος λειτουργίας της εγκατάστασης.

Λόγω της αποικοδόμησης της χημικής σύστασης της αμίνης επιβάλλεται η περιεκτικότητα του υδατικού διαλύματος σε MEA να είναι χαμηλή . Ως συνέπεια αυτού η κατανάλωση ενέργειας για την αναγέννηση του διαλύματος είναι σημαντικά αυξημένη.

3.3. Παράγοντες επίδρασης απόδοσης δέσμευσης CO₂

Εκτός από την πίεση λειτουργίας , την θερμοκρασία και την αποικοδόμηση των αμινών άλλοι παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση της διαδικασίας της για τεχνολογίες δέσμευσης με διαλύτη είναι οι (Vora et al., 2013):

- *working capacity*: εκφράζεται σε μονάδες mol CO₂/ mol διαλύτη και ουσιαστικά αποτελεί μέτρο του βαθμού απορρόφησης του CO₂ από τον διαλύτη. Συγκεκριμένα είναι η διαφορά του rich loading (mol CO₂/ mol MEA κατά την έξοδο του υγρού διαλύματος από την στήλη απορρόφησης) και του lean loading (mol CO₂/ mol MEA κατά την έξοδο του υγρού διαλύματος από την στήλη αναγέννησης). Συνεπώς όσο μεγαλύτερο είναι το working capacity η απαιτούμενη ροή σε διαλύτη μικραίνει και αντίστοιχα και η απαιτούμενη ενέργεια
- *θερμότητα απορρόφησης* : Η θερμότητα της απορρόφησης επιδρά στην ενέργεια που χρειάζεται κατά την αναγέννηση διότι το ίδιο ποσό θερμότητας που προκύπτει κατά την απορρόφηση και την αντίδραση χρειάζεται για να διαχωρίσει το CO₂ από τον διαλύτη. Όσο ισχυρότερος είναι ο δεσμός μεταξύ CO₂ και διαλύτη τόσο μεγαλύτερη είναι η απαιτούμενη ενέργεια για τον διαχωρισμό .
Ανάλογα με τις ιδιότητες του διαλύτη κατά την απορρόφηση του η αντίδραση μπορεί να είναι είτε ενδόθερμη είτε εξώθερμη.

- *reaction rates*: οι ροές μάζας και οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την διεργασία επιδρούν στο μέγεθος των στηλών απορρόφησης και απόσταξης που χρειάζονται για να γίνει η δέσμευση του διοξειδίου. Η ταχύτητα με την οποία ένας διαλύτης μπορεί να δεσμεύει το CO₂ και να αναγεννηθεί επηρεάζει την ροή του διαλύτη που χρειάζεται για την διαδικασία. Οπότε έτσι έχουμε επίδραση στο κόστος επένδυσης και στο κόστος λειτουργίας του συστήματος.
- *επιλεκτικότητα (selectivity)*: Ο βαθμός στον οποίο μία ουσία απορροφάται συγκριτικά με άλλες ορίζεται ως επιλεκτικότητα. Όσο μεγαλύτερη είναι η επιλεκτικότητα του διαλύτη σε CO₂ τόσο πιο καθαρή θα είναι η παραγόμενη ροή CO₂. Οι χημικοί διαλύτες είναι γενικά περισσότερο επιλεκτικοί από τους φυσικούς.
- *συγκέντρωση διαλύτη*: Ανάλογα και με τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά του διαλύτη, όπως το πόσο διαβρωτικός είναι, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας διαλύτης ή και συνδυασμός διαλυτών. Η συγκέντρωση του διαλύτη είναι άμεσα συνδεδεμένη με την απαιτούμενη παροχή θερμότητας του συστήματος. Πρέπει να παρέχεται θερμότητα ικανή για να απελευθερώσει το CO₂ από τον διαλύτη. Στην περίπτωση των υδατικών διαλυμάτων, όσο μεγαλύτερο είναι το περιεχόμενο του διαλύματος σε νερό τόσο μεγαλύτερη θερμότητα χρειάζεται για την εξάτμιση του διαλύματος.

Η ενέργεια που απαιτείται για την αναγέννηση είναι περίπου της τάξης του 40 με 50% της συνολικής ενέργειας που καταναλώνεται για την λειτουργία του συστήματος. Εκτιμάται πως χρειάζονται περίπου 3560kJ/kg CO₂ που δεσμεύεται με διάλυμα MEA.

3.4. Πρότυπο μοντέλο διεργασίας δέσμευσης CO₂ με χημική απορρόφηση

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ορθογώνιας ταξιθεσίας σε πεπερασμένα στοιχεία (OCFE) συνδυαστικά με ένα μοντέλο ισορροπίας φάσεων για τον σχεδιασμό των στηλών διαχωρισμού.

Μολονότι σε περιπτώσεις που απαιτείται αυστηρός σχεδιασμός είναι απαραίτητα πιο λεπτομερή μοντέλα, όπως τα μοντέλα μη ισορροπίας, όταν επιζητείται κυρίως ο προκαταρκτικός σχεδιασμός διαγραμμάτων ροής τα απλοποιημένα μοντέλα είναι πιο κατάλληλα αφού μειώνουν την τάξη μεγέθους του μοντέλου και συνεπώς οδηγούν σε πιο γρήγορη επίλυση του προβλήματος. Τα μοντέλα ισορροπίας φάσεων είναι εύκολο να χειριστούν και να συγκλίνουν και συνεπώς αποτελούν μια πολύ καλή βάση για τον σχεδιασμό διεργασιών διαχωρισμού (Damartzis et al. 2013).

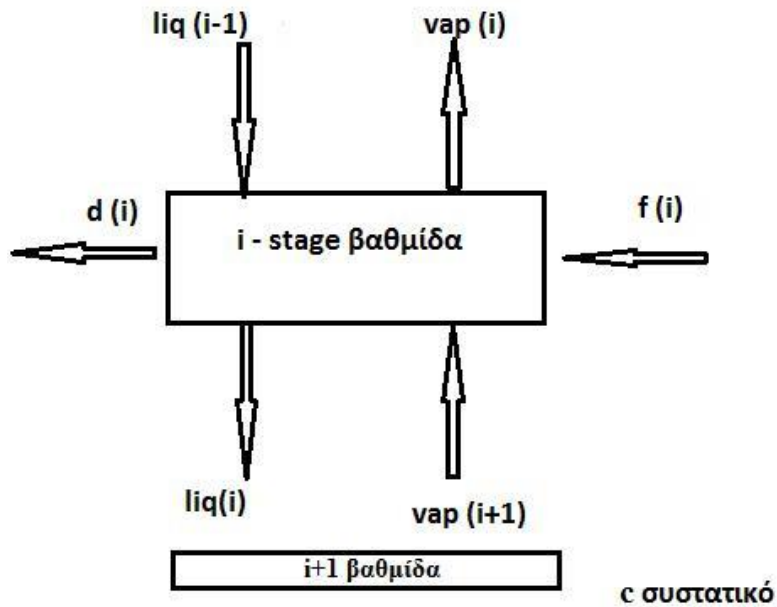
Στο μοντέλο αρχικά αναπαραστάθηκαν οι στήλες απορρόφησης – ανάκτησης σε διακριτά ισοδύναμα στάδια και στην συνέχεια εφαρμόστηκε ένα μοντέλο ισορροπίας.

3.4.1. Μοντέλο κατά βαθμίδες/ δίσκους

Πρόκειται για μοντέλο ισορροπίας που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση και βελτιστοποίηση στηλών απορρόφησης-ανάκτησης και εφαρμόζει ισοζύγια ενέργειας, μάζας και σχέσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας σε κάθε βαθμίδα της στήλης.

Οι βασικές παραδοχές είναι:

- (α) Πλήρης ανάμιξη κάθε φάσης σε κάθε βαθμίδα
- (β) Δεν υπάρχει συμπαρασυρμός από βαθμίδα σε βαθμίδα
- (γ) Αδιαβατικά στάδια
- (δ) Θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ των ρευμάτων υγρού και αερίου που εξέρχονται από το κάθε στάδιο
- (ε) Αμελητέα ποσότητα του διαλύτη στην αέρια φάση λόγω ψύξης/συμπύκνωσης του αέριου μίγματος



Σχήμα 10 : Βαθμίδα, εισερχόμενες ροές σε αυτήν

Παρακάτω αναλύονται οι σχέσεις που ισχύουν για κάθε βαθμίδα και ουσιαστικά επαναλαμβάνονται για τις N βαθμίδες της στήλης (Harun et al, 2012).

Στο παρόν ζήτημα της διπλωματικής εργασίας ουσιαστικά ζητείται η επίλυση ενός συστήματος 8x8 εξισώσεων που περιγράφουν τις στοιχειωμετρικές σχέσεις για τη χημική αντίδραση:

$$(3-1) \frac{dG}{dz} = -(N_{CO_2} + N_{H_2O})aA_C$$

$$(3-2) \frac{dy_{CO_2}}{dz} = \frac{N_{CO_2}aA_C(y_{CO_2} - 1) + N_{H_2O}y_{CO_2}aA_C}{G}$$

$$(3-2) \frac{dy_{H_2O}}{dz} = \frac{N_{H_2O}aA_C(y_{H_2O} - 1) + N_{CO_2}y_{H_2O}aA_C}{G}$$

$$(3-4) \frac{dL}{dz} = -N_{H_2O}aA_C$$

$$(3-5) \frac{dX_{CO_2}}{dz} = \frac{(N_{H_2O}X_{CO_2} - N_{CO_2})aA_C}{L}$$

$$(3-6) \frac{dx_{H_2O}}{dz} = \frac{[N_{H_2O}(x_{H_2O} - 1) + N_{CO_2}]aA_C}{L}$$

$$(3-7) \frac{dT_G}{dz} = -\frac{qaA_C}{Gc_{p,G}}$$

(3-8)

$$\frac{dT_L}{dz} = \frac{(N_{CO_2}c_{p,CO_2} + N_{H_2O}c_{p,H_2O})aA_C(T_L - T_G)}{Lc_{p,L}} - \frac{qaA_C}{Lc_{p,L}} + \frac{(N_{CO_2}\Delta H_{CO_2} + N_{H_2O}\Delta H_{H_2O})}{Lc_{p,L}}aA_C$$

3.5. Μεταφορά θερμότητας και μάζας

Ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας στην αέρια φάση υπολογίστηκε από την αναλογία Chilton-Colburn και η ροή θερμότητας μεταξύ της αέριας και της υγρής φάσεως δίνεται από :

$$(3-9) q = h(T_G - T_L)$$

Η ροή των πτητικών συστατικών πάνω από το όριο φάσης μπορεί να εκφραστεί από:

$$(3-10) N_i = K_{Gi}(p_i - p_i^*)$$

Όπου το p_i^* είναι η μερική πίεση του συστατικού i που θα ήταν σε ισορροπία με την υγρή φάση και p_i είναι η μερική πίεση του συστατικού i στο μίγμα αερίων. Οι συντελεστές μεταφοράς μάζας και η ειδική διεπιφανειακή περιοχή αερίου-υγρού υπολογίζονται χρησιμοποιώντας συσχετίσεις από Billet και Schultes. Υποθέτοντας ότι δεν έχουμε υγρό από την πλευρά της αντίστασης για τη μαζική μεταφορά νερού ο συνολικός συντελεστής μεταφοράς μάζας για το νερό είναι:

$$K_{G,H_2O} = k_{G,H_2O}$$

Χρησιμοποιώντας το μοντέλο δύο μεμβρανών για την αέρια και την υγρή-πλευρική μεταφορά μάζας ο συντελεστής K_{G,CO_2} εκφράζεται ως:

$$(3-11) \frac{1}{K_{G,CO_2}} = \frac{1}{k_{G,CO_2}} + \frac{H_{CO_2}}{Ek_{L,CO_2}}$$

Ο αυξημένος ρυθμός απορρόφησης που είναι το αποτέλεσμα της χημικής αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την έκφραση για τον αυξητικό συντελεστή που προτάθηκε από τους van Krevelen και Hofstijzer:

$$(3-12) \quad E = \frac{\sqrt{M \frac{E_{\infty} - E}{E_{\infty} - 1}}}{\tanh\left(\sqrt{M \frac{E_{\infty} - E}{E_{\infty} - 1}}\right)}$$

Υποθέτοντας ότι το καρβαμιδικό γραμμομοριακό κλάσμα ισχύει για όλες τις μορφές του διαλυμένου CO₂, και συνδυάζοντας τη σταθερά της χημικής ισορροπίας και τη σταθερά του νόμου του Henry, η τελική έκφραση για την μερική πίεση του CO₂ κατά το υδατικό διάλυμα MEA και DEA είναι:

$$(3-13) \quad p_{CO_2} = K_{CO_2} \frac{X_{CO_2}^2}{(a_0(1-2\theta))^2}$$

Όπου K_{CO_2} είναι η συνδυασμένη σταθερά από το νόμο του Henry και τη χημική ισορροπία και δίνεται από την εξίσωση (3-15), a_0 είναι το γραμμομοριακό κλάσμα της αμίνης και θ είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του CO₂/αμίνης.

Ακόμα ισχύει ότι:

$$(3-14) \quad X_{CO_2} = \theta a_0 = [R_3NH^+] = [HCO_3^-]$$

Η έκφραση που χρησιμοποιείται για το συνδυασμό του νόμου του Henry και της χημικής ισορροπίας είναι για τα διάφορα αλκαλοαμίνικα διαλύματα:

$$(3-15) \quad K_{CO_2} = A + \frac{B}{T} + C \frac{\theta}{T^2} + DX_{CO_2} + E\sqrt{X_{CO_2}}$$

Οι δύο πρώτες ρυθμιζόμενες παράμετροι, A και B, αντιπροσωπεύουν την σταθερή θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς χημικής ισορροπίας και χρησιμοποιούνται για όλα τα συστήματα αλκανολαμίνης. Οι τρεις τελευταίες ρυθμιζόμενες παράμετροι, C, D, και E που αφορούν το συνολικό φορτίο προσεγγίζει μία ιοντική εξάρτηση από τη δύναμη, όπως προτείνεται από την Astarita για τον υπολογισμό μη ιδεατών οντοτήτων στο σύστημα. Τα διάφορα συστήματα που συσχετίζονται έχουν διαφορετικές λειτουργίες παραμέτρων. Γενικά δεν απαιτούνται

περισσότερες από τρεις παράμετροι για να συσχετιστεί η μερική πίεση του CO₂ πάνω στο διάλυμα. Το σύστημα που περιέχει MDEA είναι το μόνο που απαιτεί τον προσδιορισμό τεσσάρων παραμέτρων. Οι παράμετροι αυτοί καθορίζονται από τον ακόλουθο πίνακα:

System	A	B	C	D	E
MEA-CO ₂	26.97±1.37	-8639±546	-695540	0	0
DEA-CO ₂	30.15±2.20	-8839±663	±112000	-126.2±22.2	0
MDEA-CO ₂	28.44±1.59	-5864±500	0	51.11±19.6	-25.41±6.46
AMP-CO ₂	29.99±1.29	7985±425	0	0	0
PZ-CO ₂	28.78±3.03	-8323±1030	0	212±59.1	0
PZ-MDEA-CO ₂	24.13±1.19	-5462±397	0	0	0

Η σχέση που δίνει τον συντελεστή μεταφοράς θερμότητας είναι η ακόλουθη:

$$(3-16) \quad h_{gl} = k_g RT_g (C_{pm} \rho_g)^{1/3} \left(\frac{\lambda_g}{D_{g,avg}} \right)^{2/3}$$

Όπου λ_g (W/m/K) είναι η θερμική αγωγιμότητα του αερίου και $D_{g,avg}$ είναι ο μέσος συντελεστής διάχυσης στην αέρια φάση.

Συντελεστές μεταφοράς μάζας

Οι συντελεστές μάζας του καυσαερίου και της υγρής μεμβράνης, k_g και k_l καθορίζονται από γενικευμένες συσχετίσεις που προτάθηκαν από Onda et al (1968). Και είναι οι ακόλουθες:

$$(3-17) \quad k_g = 5.23 \left(\frac{\rho_g u_g}{a_p \mu_g} \right)^{0.7} \left(\frac{\mu_g}{\rho_g D_g} \right)^{1/3} \left(\frac{D_g}{R_g T_g a_p d_p^2} \right)$$

$$(3-18) \quad k_l = 0.0051 \left(\frac{\mu_l g}{\rho_l} \right)^{1/3} \left(\frac{\rho_l u_l}{a_w \mu_l} \right)^{2/3} \left(\frac{\mu_l}{\rho_l D_l} \right)^{-1/2} (a_p d_p)^{0.4}$$

Όπου a_p (m^2/m^3) είναι η συνολική επιφάνεια του πληρωτικού υλικού, a_w (m^2/m^3) είναι η βρεγμένη επιφάνεια του πληρωτικού υλικού, μ_g ($kg/m/s$) και μ_l ($kg/m/s$) είναι τα ιξώδη στην αέρια και στην υγρή φάση αντίστοιχα; D_g (m^2/s) και D_l (m^2/s) είναι οι μοριακές διαχύσεις στην αέρια και στην υγρή φάση αντίστοιχα; d_p (m) είναι η ονομαστική διάμετρος του πληρωτικού στοιχείου και R_g ($m^3.kPa/mol/K$) είναι η σταθερά ιδανικού αερίου. Οι συσχετισμοί αυτοί καλύπτουν συνήθως χρησιμοποιούμενα πληρωτικά υλικά όπως δακτυλίους Raschig, σέλες Berl και δακτυλίους Pall.

Κινητικά δεδομένα της αντίδρασης μεταξύ του CO₂ και υδατικού MEA σε διαφορετικές θερμοκρασία έχει δημοσιευθεί στην ανοικτή βιβλιογραφία (Versteeg et al., 1996). Σε αυτή τη μελέτη η εμπειρική συσχέτιση για τη σταθερά ρυθμού αντίδρασης δευτέρης τάξης k_2 ($m^3/mol/s$) χρησιμοποιείται όπως προτάθηκε από τον Hikita et. Al. (1977):

$$(3-19) \quad k_2 = 9.77 \times 10^7 \exp\left(\frac{-4955}{T_l}\right)$$

3.6. Φυσικές ιδιότητες

Οι φυσικές ιδιότητες της υγρής και της αέριας φάσης είναι οι επιπρόσθετες πληροφορίες που απαιτούνται για την κατασκευή του μοντέλου. Οι συσχετίσεις για τα δεδομένα των φυσικών ιδιοτήτων είναι απαραίτητες για τους υπολογισμούς που γίνονται μέσω υπολογιστή. Οι φυσικές ιδιότητες που χρησιμοποιούνται σε αυτή την μελέτη παρουσιάζονται στις παρακάτω παραγράφους.

3.6.1. Υγρή φάση

Πυκνότητα

Η πυκνότητα του διαλύματος αμίνης που εμπεριέχει CO₂ δίνεται από το μέσω μοριακό βάρος διαιρεμένο με το συνολικό μοριακό όγκο, δηλαδή:

$$(3-20) \rho_l = \frac{\sum x_i (MW)_i}{V_m}$$

Όπου ρ_l (g/cm^3) είναι η πυκνότητα του διαλύματος, V_m (cm^3/mol) είναι ο μοριακός όγκος, x_i είναι το γραμμομοριακό κλάσμα, MW_i είναι τα μοριακά βάρη και ο δείκτης i αναφέρεται στα συστατικά MEA, CO₂ και νερό. Ο μοριακός όγκος του διαλύματος V_m μπορεί να καθοριστεί χρησιμοποιώντας την ακόλουθη σχέση η οποία περιλαμβάνει τον όρο αλληλεπίδρασης MEA + νερού, V^* (Weiland et al., 1998),

$$(3-21) V_m = \sum x_i v_i + x_{MEA} x_{H_2O} V^*$$

Όπου v_i (cm^3/mol) είναι ο μοριακός όγκος των καθαρών συστατικών και V^* (cm^3/mol) είναι ο μοριακός όγκος που σχετίζεται με την αλληλεπίδραση ανάμεσα σε MEA και νερό (δίνεται σαν μία σταθερή τιμή -1.8218). Ο μοριακός όγκος του καθαρού CO₂ είναι ίσος με 0.04747 (cm^3/mol) ενώ οι όγκοι της καθαρής MEA και του νερού υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την καθαρή πυκνότητα συστατικών από τα δεδομένα των Hsu και Li (1997).

$$(3-22) v_i = \frac{(MW)_i}{\rho_i}$$

$$(3-23) \rho_i = b_1 + b_2 T_l + b_3 T_l^2$$

Οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται στη σχέση (3-23) δίνονται από τον παρακάτω πίνακα:

	MEA	H2O
b1	1.19093	0.863559
b2	-4.2999×10^{-4}	1.21494×10^{-3}
b3	-5.66040×10^{-7}	-2.57080×10^{-7}

Πίνακας 3.1. : Παράμετροι για την εξίσωση της πυκνότητας για καθαρή MEA και H2O

Ιξώδες

Το υγρό ιξώδες για κάθε ένα από τα συστατικά υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την σχέση του Andrade (Aspen, 2006),

$$(3-24) \ln \mu_{l,i} = b_1 + \frac{b_2}{T_l} + b_3 \ln T_l$$

Όπου $\mu_{l,i}$ (Pa.s) είναι το υγρό ιξώδες ; και b_1 , b_2 και b_3 είναι παράμετροι που δίνονται από τον ακόλουθο πίνακα:

	CO2	H2O	MEA
b1	-14.09345	-12.260477	-19.355128
b2	1331.0784	1515.6766	4568.5591
b3	0	0	0

Πίνακας 3.2. : Παράμετροι για την εξίσωση του υγρού ιξώδους

Το ιξώδες του διαλύματος MEA καθορίζεται από τον πολλαπλασιασμό του ιξώδους του καθαρού συστατικού με το γραμμομοριακό του κλάσμα, για παράδειγμα:

$$(3-25) \ln \mu_l = \sum x_i \mu_{l,i}$$

Η σταθερά Henry

Οι σταθερές Henry του CO₂ και του N₂O στο νερό μπορεί να ληφθεί από της ακόλουθες συσχετίσεις που προτάθηκαν από τους Versteeg και van Swaaij (1988):

$$(3-26) He_{CO_2}^{H_2O} = 2.82 \times 10^6 \exp \frac{-2044}{T_l}$$

$$(3-27) \quad He_{N_2O}^{H_2O} = 8.55 \times 10^6 \exp \frac{-2284}{T_l}$$

Διαχυτικότητα

Εξαιτίας της χημικής αντίδρασης του CO_2 με την MEA, η διαχυτικότητα του CO_2 μέσα στο υδάτινο διάλυμα MEA καθορίζεται επίσης από την αναλογία οξειδίου του αζώτου:

$$(3-28) \quad \frac{D_{l,CO_2}^{H_2O}}{D_{l,N_2O}^{H_2O}} = \frac{D_{l,CO_2}^{H_2O}}{D_{l,N_2O}^{H_2O}}$$

Όπου $D_{l,CO_2}^{H_2O}$ (m^2/s) και $D_{l,N_2O}^{H_2O}$ (m^2/s) είναι οι διαχυτικότητες του CO_2 και του N_2O στο νερό, αντίστοιχα; και D_{l,CO_2} (m^2/s) και D_{l,N_2O} (m^2/s) είναι οι διαχυτικότητες του CO_2 και του N_2O στο υδάτινο διάλυμα MEA, αντίστοιχα. Οι διαχυτικότητες του CO_2 και του N_2O στο νερό υπολογίζονται από τις συσχετίσεις των Versteeg και van Swaaij (1988),

$$(3-29) \quad D_{l,CO_2}^{H_2O} = 2.35 \times 10^{-6} \exp \left(\frac{-2119}{T_l} \right)$$

$$(3-30) \quad D_{l,N_2O}^{H_2O} = 5.07 \times 10^{-6} \exp \left(\frac{-2371}{T_l} \right)$$

Η διαχυτικότητα του N_2O στο υδάτινο διάλυμα MEA μπορεί να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση (Ko et al., 2001),

(3-31)

$$D_{l,N_2O} = (5.07 + 0.865C_{l,MEA} + 0.278C_{l,MEA}^2) \exp \left(\frac{-2371 - 93.4C_{l,MEA}}{T_l} \right) \times 10^{-6}$$

Η διαχυτικότητα του μορίου MEA στο υδάτινο διάλυμα MEA υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τη συσχέτιση που αναπτύχθηκε από τον Snijder et al. (1993),

$$(3-32) D_{l,MEA} = \exp\left(-13.275 - \frac{2198.3}{T_l} - 0.078142C_{l,MEA}\right)$$

Η διαχυτικότητα των καρβαμιδικών ιόντων καθορίστηκε χρησιμοποιώντας τη συσχέτιση που αναπτύχθηκε από τον Hoff et al. (2004):

$$(3-33) D_{carbamate} = \exp\left(-22.64 - \frac{1000}{T_l} - 0.7 \ln \mu_{l,MEA}\right)$$

Όπου $D_{carbamate}$ (m^2/s) είναι η διαχυτικότητα του καρβαμιδικού ιόντος, $\mu_{l,MEA}$ ($Pa.s$) είναι το ιξώδες της υγρής ΜΕΑ.

Πίεση ατμών

Η εκτενής πίεση ατμών Antoine για τα καθαρά συστατικά βασίζεται στην ακόλουθη έκφραση (Aspen, 2006):

$$(3-34) \ln(P_i^s) = b_1 + \frac{b_2}{T_l + b_3} + b_4 T_l + b_5 \ln T_l + b_6 T_l^{c_7}$$

Όπου οι τιμές για τις σταθερές παραμέτρους, b_1, b_2, \dots , παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

	CO2	H2O	MEA
b1	72.829119	72.55	172.78
b2	-3403.28	-7206.7	-13492
b3	0	0	0
b4	0.0094907	0	0
b5	-8.560337	-7.1385	-21.914
b6	2.19×10^{-16}	4.05×10^{-6}	1.38×10^{-5}
b7	6	2	2

Πίνακας 3.3. : Παράμετροι για την εξίσωση της πίεσης ατμών

Θερμοχωρητικότητα

Η θερμοχωρητικότητα των υγρών καθορίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$(3-35) C_{p,l} = b_1 T_l + b_2 T_l^2 + b_3 T_l^3 + b_4 T_l^4 + b_5 T_l^5$$

Όπου $C_{p,l}$ ($kJ/kg/^\circ C$) είναι η θερμοχωρητικότητα του υγρού και T_l ($^\circ C$) είναι η θερμοκρασία του υγρού. Οι σταθερές που χρησιμοποιούνται στην εξίσωση δίνονται παρακάτω:

	b1	b2	b3	b4	b5
H2O	4.2107	-1.696×10^{-5}	2.568×10^{-5}	-1.095×10^{-7}	3.038×10^{-10}
MEA	2.6161	3.706×10^{-3}	3.787×10^{-6}	0	0

Πίνακας 3.4. : Παράμετροι για την εξίσωση της υγρής θερμοχωρητικότητας

Θερμότητα εξάτμισης

Η θερμότητα εξάτμισης υπολογίζεται από τη σχέση Watson (Aspen, 2006):

$$(3-36) \Delta H_{vap} = \Delta H_{vap}^0(T_o) \left(\frac{1 - \frac{T_l}{T_c}}{1 - \frac{T_o}{T_c}} \right)^{a+b \left(1 - \frac{T_l}{T_c} \right)}$$

Όπου ΔH_{vap} (J/mol) είναι η θερμότητα εξάτμισης, ΔH_{vap}^0 (J/mol) είναι η θερμότητα εξάτμισης σε θερμοκρασία αναφοράς, T_o (K), T_c (K) είναι η κρίσιμη θερμοκρασία. Οι τιμές των σταθερών παραμέτρων δίνονται από τον επόμενο πίνακα:

	CO2	H2O	MEA
T_c	304.2	647.3	614.45
ΔH_{vap}	17165.880	40683.136	54835.8
T_o	194.7	373.2	399.82
a	0.3576292	0.31064607	0.3287809
b	0	0	-0.0856624

Πίνακας 3.5. : Παράμετροι για την εξίσωση της θερμότητας εξάτμισης

3.6.2. Αέρια φάση

Πυκνότητα

Η πυκνότητα της ιδανικής αέριας φάσης καθορίζεται από την καταστατική εξίσωση των αερίων δηλαδή:

$$(3-37) \nu_g = \frac{RT_g}{P}$$

$$(3-38) \rho_i = \frac{\sum y_i (MW)_i}{\nu_g}$$

Όπου ν_g (m^3 / mol) είναι ο συνολικός μοριακός όγκος του αερίου, P (kPa) είναι η πίεση, R είναι η σταθερά των τελείων αερίων ($8.314 \times 10^{-3} m^3.kPa / mol / K$).

Ιξώδες

Η εξίσωση του ιξώδους ατμού υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$(3-39) \mu_{v,i} = \frac{b_1 T_g^{b_2}}{1 + \frac{b_3}{T_g}}$$

Όπου μ_v ($Pa.s$) είναι το ιξώδες ατμού του συστατικού i ; και b_1 , b_2 και b_3 είναι παράμετροι των οποίων οι τιμές δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

	CO2	H2O	MEA	N2
b1	2.148×10^{-6}	1.7851×10^{-7}	2.1602×10^{-7}	6.56×10^{-7}
b2	0.46	0.813	0.7105	0.6081
b3	290	304.72	229.78	54.714

Πίνακας 3.6. : Παράμετροι για την εξίσωση του υγρού ιξώδους

Το ιξώδες των αέριων μιγμάτων υπολογίζεται από την εξίσωση Wilke (Reid et al, 1987),

$$(3-40) \mu_v = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \mu_{v,i}}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}}$$

Όπου μ_v (Pa.s) είναι το ιξώδες του αέριου μίγματος. Οι συσχετίσεις για τα A_{ij} και A_{ji} υπολογίζονται ως ακολούθως (Reid et al., 1987):

$$(3-41) A_{ij} = \frac{[1 + (\mu_{v,i} / \mu_{v,j})^{1/2} (MW_j / MW_i)^{1/4}]^2}{[8(1 + MW_i / MW_j)]^{1/2}}$$

$$(3-42) A_{ji} = \frac{\mu_{v,j}}{\mu_{v,i}} \frac{M_i}{M_j} A_{ij}$$

Διαχυτικότητα

Το δυαδικό μοριακής διαχύσεως αερίου φάσης υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Fuller, η οποία είναι μια εμπειρική προσέγγιση για τη θεωρία των Chapman-Enskog. Η έκφραση του Fuller για τον συντελεστή διάχυσης για τα συστατικά i και j υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση (Reid et al., 1987):

$$(3-43) D_{ij} = \frac{0.00143 T_g^{1.75}}{P_{bar} (MW)_{ij}^{1/2} [(\sum \nu)_i^{1/3} + (\sum \nu)_j^{1/3}]^2}$$

Όπου D_{ij} (cm^2 / s) είναι ο δυαδικός συντελεστής διάχυσης, P_{bar} (bar) είναι η πίεση, T_g (K) είναι η θερμοκρασία του αερίου, MW_{ij} (g / mol) είναι τα μέσα μοριακά βάρη των συστατικών i και j , $(\sum \nu)_i$ και $(\sum \nu)_j$ είναι το άθροισμα των μοριακών όγκων διάχυσης για κάθε ένα από τα συστατικά i και j αντίστοιχα. Οι ατομικοί όγκοι διάχυσης παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα:

Ατομικοί όγκοι διάχυσης	
C	15.9
H	2.31
O	6.11
N	4.54
Απλοί μοριακοί όγκοι διάχυσης	
CO ₂	26.9
H ₂ O	13.1
N ₂	18.5

Πίνακας 3.7. : Ατομικοί όγκοι διάχυσης (Reid et al., 1987)

Το μέσο μοριακό βάρος για ένα αέριο δύο συστατικών καθορίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$(3-44) \quad MW_{ij} = \frac{2(MW)_i(MW)_j}{(MW)_i + (MW)_j}$$

Η διαχυτικότητα σε αέρια μίγματα (D_g) λαμβάνεται χρησιμοποιώντας το νόμο του Blanc (Veldsink et al., 1995):

$$(3-45) \quad D_g = \frac{1}{(1-x_i)} \sum_{j=1, i \neq j}^n x_j D_{ij}$$

Θερμική αγωγιμότητα

Η θερμική αγωγιμότητα ατμού για κάθε ένα από τα συστατικά i καθορίζεται με τη χρήση της ακόλουθης εξίσωσης (Aspen, 2006):

$$(3-46) \quad \lambda_{v,i} = \frac{b_1 T_g^{b_2}}{1 + \frac{b_3}{T_g} + \frac{b_4}{T_g^2}}$$

Όπου $\lambda_{v,i}$ (W/m/K) είναι θερμική αγωγιμότητα ατμού του συστατικού i . Οι σταθερές στην σχέση (3-46) δίνονται στο επόμενο πίνακα:

	CO2	H2O	MEA	N2
B1	3.69	6.93×10^{-5}	-0.0011442	0.00033143
B2	-0.3838	1.1254	0.6373	0.7722
B3	964	847.68	-2418.1	16.323
B4	1860000	-150000	0	373.72

Πίνακας 3.8. : Παράμετροι για τη σχέση της θερμικής αγωγιμότητας ατμού

Η θερμική αγωγιμότητα για αέριο μίγμα δεν είναι συνήθως μια γραμμική συνάρτηση του κλάσματος mole. Σε χαμηλή πίεση η θερμική αγωγιμότητα του αερίου μίγματος υπολογίζεται από την εξίσωση του κανόνα ανάμειξης των Wassiljewa-Maxon-Saxena (Reid et al., 1987):

$$(3-47) \lambda_v = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \lambda_{v,i}}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}}$$

Όπου λ_v (W/m/K) είναι η θερμική αγωγιμότητα του αερίου μίγματος και οι συσχετίσεις για τα A_{ij} και A_{ji} καθορίζονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$(3-48) A_{ij} = \frac{\left[1 + (\lambda_i / \lambda_j)^{1/2} (MW_j / MW_i)^{1/4}\right]^2}{\left[8(1 + MW_i / MW_j)\right]^{1/2}}$$

$$(3-49) A_{ji} = \frac{\lambda_j}{\lambda_i} \frac{MW_i}{MW_j} A_{ij}$$

Θερμοχωρητικότητα

Η ιδανική θερμοχωρητικότητα του αερίου καθορίζεται από την ακόλουθη εξίσωση (Aspen, 2006):

$$(3-50) C_{p,g} = b_1 + b_2 T_g + b_3 T_g^2 + b_4 T_g^3 + b_5 T_g^4 + b_6 T_g^5$$

Όπου $C_{p,g}$ (J/kmol/K) είναι η θερμοχωρητικότητα. Οι σταθερές που χρησιμοποιούνται στην εξίσωση δίνονται από τον παρακάτω πίνακα:

	CO2	H2O	MEA	N2
b1	19795.19	33738.112	13207.4	31149.792
b2	73.436472	-7.0175634	281.577	-13.565232
b3	-0.0056019	0.0272961	-0.1513066	0.02679552
b4	1.72×10^{-5}	-1.67×10^{-5}	3.13×10^{-5}	-1.17×10^{-5}
b5	0	4.30×10^{-9}	0	0
b6	0	-4.17×10^{-13}	0	0

Πίνακας 3.9. : Παράμετροι για την εξίσωση θερμοχωρητικότητας των αερίων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

4.1. Υπολογιστικό Μοντέλο

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω για την περιγραφή της λειτουργίας της στήλης απορρόφησης και την προσέγγιση της μεταβολής καθ' ύψος των χαρακτηριστικών μεγεθών είναι απαραίτητη η επίλυση του παρακάτω μη γραμμικού συστήματος διαφορικών εξισώσεων:

$$(3-1) \frac{dG}{dz} = -(N_{CO_2} + N_{H_2O})aA_C$$

$$(3-2) \frac{dy_{CO_2}}{dz} = \frac{N_{CO_2}aA_C(y_{CO_2} - 1) + N_{H_2O}y_{CO_2}aA_C}{G}$$

$$(3-2) \frac{dy_{H_2O}}{dz} = \frac{N_{H_2O}aA_C(y_{H_2O} - 1) + N_{CO_2}y_{H_2O}aA_C}{G}$$

$$(3-4) \frac{dL}{dz} = -N_{H_2O}aA_C$$

$$(3-5) \frac{dX_{CO_2}}{dz} = \frac{(N_{H_2O}X_{CO_2} - N_{CO_2})aA_C}{L}$$

$$(3-6) \frac{dx_{H_2O}}{dz} = \frac{[N_{H_2O}(x_{H_2O} - 1) + N_{CO_2}]aA_C}{L}$$

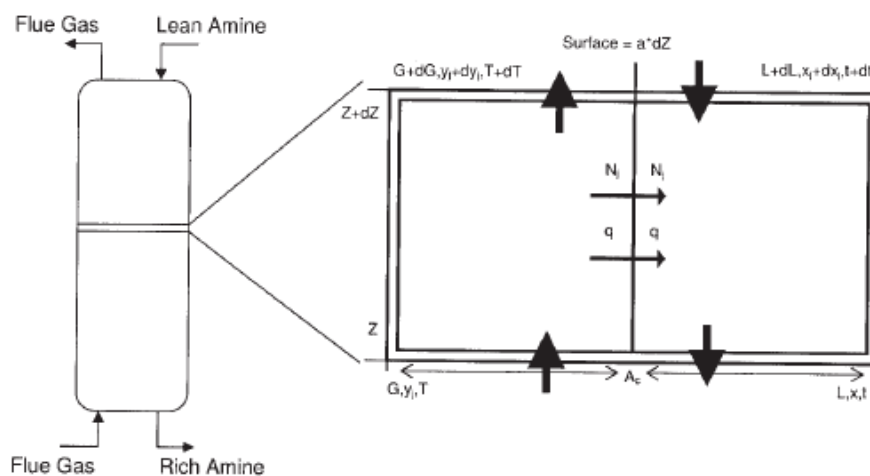
$$(3-7) \frac{dT_G}{dz} = -\frac{qaA_C}{Gc_{p,G}}$$

$$(3-8)$$

$$\frac{dT_L}{dz} = \frac{(N_{CO_2}c_{p,CO_2} + N_{H_2O}c_{p,H_2O})aA_C(T_L - T_G)}{Lc_{p,L}} - \frac{qaA_C}{Lc_{p,L}} + \frac{(N_{CO_2}\Delta H_{CO_2} + N_{H_2O}\Delta H_{H_2O})aA_C}{Lc_{p,L}}$$

Η επίλυση του παραπάνω συστήματος οδηγεί στον υπολογισμό καθ' ύψος των ακόλουθων μεγεθών:

- L : η παροχή του υγρού μίγματος
- G : η παροχή του αερίου μίγματος
- y_{CO_2} : η γραμμομοριακή συγκέντρωση του αερίου σε CO_2
- y_{H_2O} : η γραμμομοριακή συγκέντρωση του αερίου σε H_2O
- x_{CO_2} : η γραμμομοριακή συγκέντρωση του υγρού σε CO_2
- x_{H_2O} : η γραμμομοριακή συγκέντρωση του υγρού σε H_2O
- T_G : η θερμοκρασία του αερίου
- T_L : η θερμοκρασία του υγρού



Σχήμα 11 : Στοιχειώδες κομμάτι του πληρωτικού υλικού της στήλης

4.2. Οριακές Συνθήκες και χαρακτηριστικά στήλης απορρόφησης

Η επίλυση του συστήματος έγινε για την περίπτωση ενός πύργου απορρόφησης με τα παρακάτω χαρακτηριστικά (Harun et.al.) :

Χαρακτηριστικά στήλης απορρόφησης	
Εσωτερική διάμετρος στήλης (m)	0.43
Ύψος στήλης απορρόφησης (m)	6.1
Τύπος πληρωτικού υλικού	IMTP #40
Ονομαστικό μέγεθος πληρωτικού υλικού (m)	0.038
Ειδικό εμβαδό (m ² /m ³)	143.9

Οι απαιτούμενες οριακές συνθήκες για την συμπλήρωση του συστήματος των διαφορικών εξισώσεων συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα:

	Ρεύμα καυσαερίων (z=0)	Καθαρή MEA (z=L)
Γραμμομοριακή παροχή (mol/sec)		
CO_2	0.70	0.92
H_2O	0.10	26.97
MEA	0	3.31
N_2	3.21	0
Γραμμομοριακό κλάσμα		
CO_2	0.175	0.029
H_2O	0.025	0.86
MEA	0	0.11
N_2	0.8	0
Συνολική μοριακή παροχή (mol/sec)	4.013	31.19
Θερμοκρασία (K)	319.7	314

4.3. Αλγόριθμος υπολογισμού

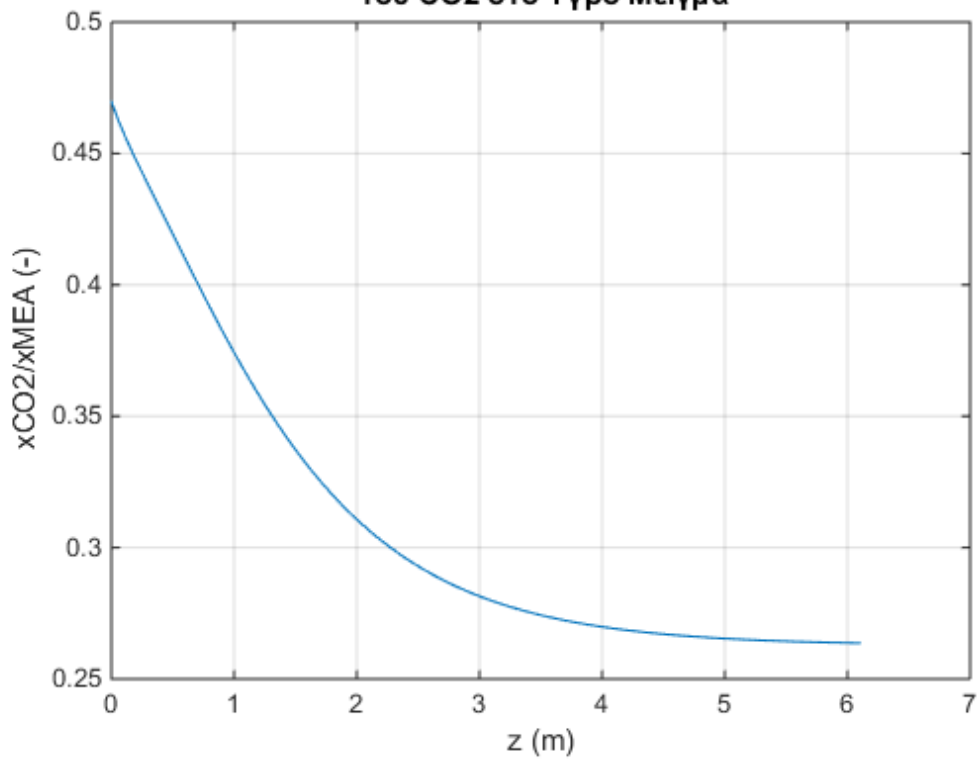
Η επίλυση του συστήματος γίνεται καθ' ύψος χρησιμοποιώντας την συνάρτηση `bvp4c` του Matlab η οποία υλοποιεί την αριθμητική μέθοδο επίλυσης διαφορικών εξισώσεων Runge-Kutta. Για κάθε βήμα της μεθόδου είναι απαραίτητος ο καταρχήν υπολογισμός των ιδιοτήτων των δύο μιγμάτων (υγρού και αερίου) τα οποία έρχονται σε επαφή. Έτσι χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις-σχέσεις που εκτιμούν τις ιδιότητες αυτές και περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 3 υλοποιήθηκαν δύο συναρτήσεις στη Matlab ώστε να υπολογίζονται οι ιδιότητες των δύο μιγμάτων.

Με γνωστές τις ιδιότητες ο κυρίως κώδικας που υλοποιήθηκε μπορεί να προσδιορίσει τις τιμές των ζητούμενων ποσοτήτων σε κάθε θέση.

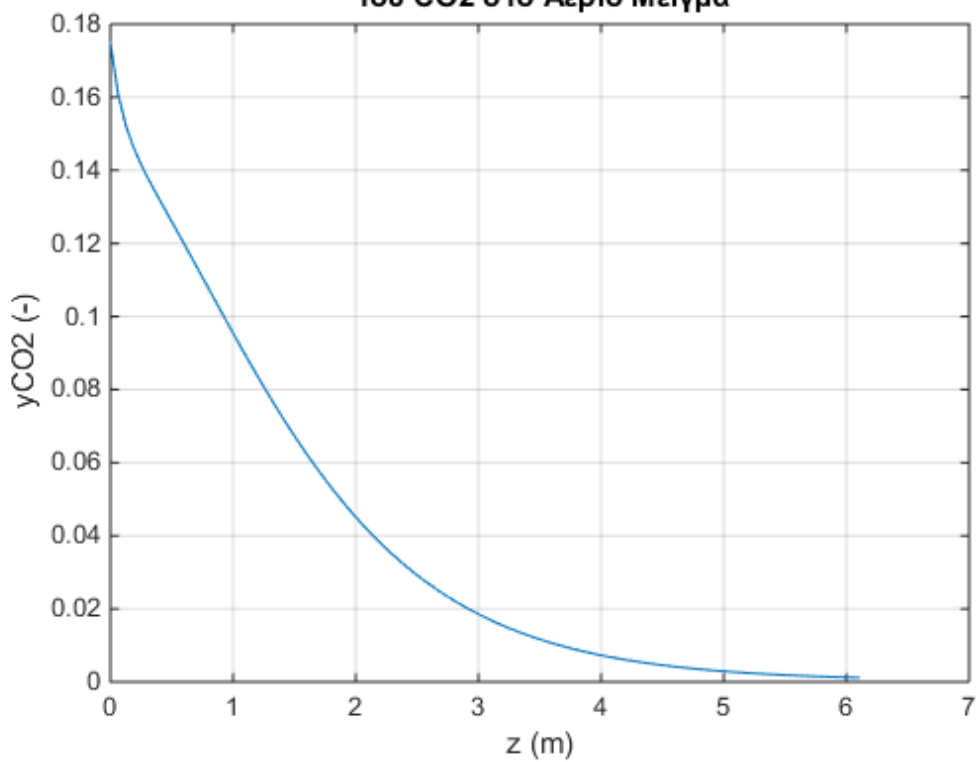
4.4. Παρουσίαση αποτελεσμάτων

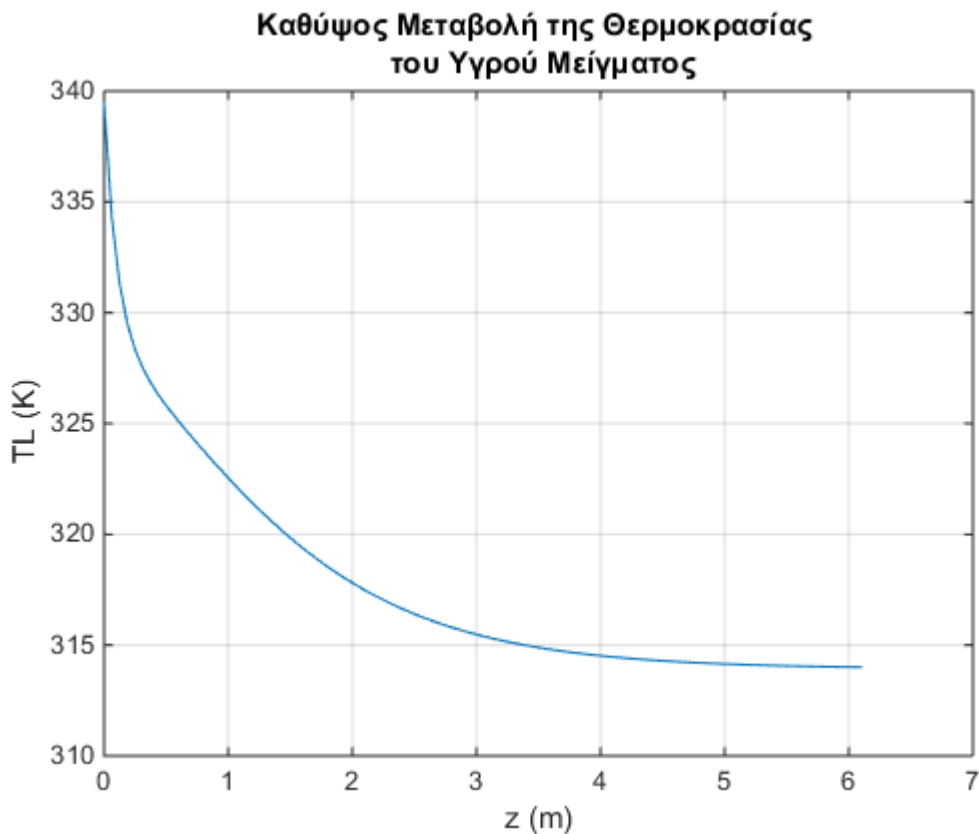
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επίλυση της συγκεκριμένης περίπτωσης παρουσιάζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν :

**Καθύψος Μεταβολή Γραμμοριακής Συγκέντρωσης
του CO₂ στο Υγρό Μείγμα**



**Καθύψος Μεταβολή Γραμμοριακής Συγκέντρωσης
του CO₂ στο Αέριο Μείγμα**



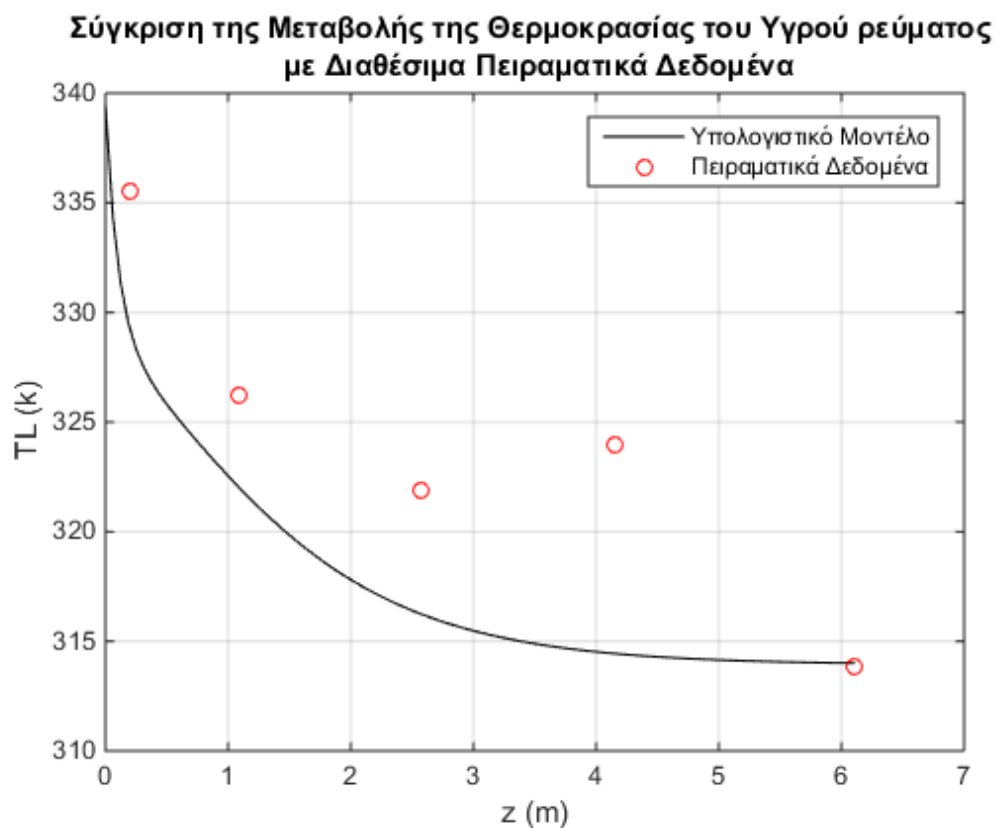


Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάστηκε η διεργασία απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από διάλυμα αμίνης και συγκεκριμένα από υδατικό διάλυμα ΜΕΑ. Χρησιμοποιώντας τις διαφορικές εξισώσεις από τα διάφορα ισοζύγια που περιγράφουν τον μηχανισμό της απορρόφησης καταστρώθηκε ένα σύστημα διαφορικών εξισώσεων η επίλυση του οποίου αποτυπώνει την καθ' ύψος μεταβολή εντός του πύργου απορρόφησης των χαρακτηριστικών ποσοτήτων του προβλήματος (συγκεντρώσεις, ροές συστατικών και θερμοκρασίες).

Για την υλοποίηση της επίλυσης του προβλήματος καταστρώθηκαν σε Matlab οι αναγκαίοι υπολογιστικοί κώδικες τόσο για την εκτίμηση μέσω σχέσεων της βιβλιογραφίας των απαιτούμενων ιδιοτήτων του αερίου και του υγρού μείγματος όσο και για την αριθμητική καθ' ύψος επίλυση του συστήματος των διαφορικών εξισώσεων.

Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του υπολογιστικού μοντέλου χρησιμοποιούνται τα Διαγράμματα 1 έως 3 που προηγήθηκαν και απεικονίζουν την μεταβολή της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στο υγρό και στο αέριο

ρεύμα καθώς και την μεταβολή της θερμοκρασίας του υγρού ρεύματος. Η μεταβολή της θερμοκρασίας συγκρίνεται στο Διάγραμμα 4 και με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα που συγκεντρώθηκαν από την βιβλιογραφία για την υπό εξέταση περίπτωση απορρόφησης.



Στα παραπάνω διαγράμματα παρατηρεί εύκολα κανείς την μείωση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στο αέριο ρεύμα καθώς αυτό ανέρχεται τη στήλη καθώς και τη συνεπαγόμενη σταδιακή αύξηση της αντίστοιχης ποσότητας στο υγρό ρεύμα. Όπως παρουσιάζεται από τα αντίστοιχα αποτελέσματα η συγκράτηση του διοξειδίου από το διάλυμα της αμίνης εκτιμάται περίπου στο 80% σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του υγρού διαλύματος σε διοξείδιο του άνθρακα. Όσον αφορά τη θερμοκρασία του υγρού ρεύματος αυτή σταδιακά, λόγω του εξώθερμου χαρακτήρα της απορρόφησης, σταδιακά αυξάνει από την είσοδο του υγρού ρεύματος στην κορυφή της στήλης μέχρι την έξοδο του στον πυθμένα.

Μελετώντας τις παραπάνω μεταβολές είναι προφανής η ικανοποιητική προσέγγιση της διεργασίας της απορρόφησης μέσω του προτεινόμενου

υπολογιστικού μοντέλου καθώς τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι αφενός σε πλήρη συμφωνία με τα αναμενόμενα από τη θεωρία αλλά και αφετέρου εμφανίζουν μικρές αποκλίσεις από τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

5.1. Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της εργασίας μοντελοποιήθηκε η λειτουργία ενός πύργου χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα με χρήση διαλύματος MEA. Η μοντελοποίηση έγινε με χρήση του προγράμματος Matlab.

Γενικότερα από τις τεχνολογίες δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα από το καυσαέριο (post-combusting capture), όπως αυτές αναφέρθηκαν εκτενέστερα στο δεύτερο κεφάλαιο, μόνον η απορρόφηση είναι μια ώριμη εμπορικά διαθέσιμη τεχνολογία, ενώ οι υπόλοιπες διεργασίες δεν είναι αρκετά ανεπτυγμένες ώστε να αποτελέσουν ελκυστικές εναλλακτικές λύσεις.

Κυρίως καταλήξαμε στην προαναφερθείσα τεχνολογία διότι από τις αναφερόμενες ως κατάλληλες μεθόδους είναι η μοναδική που μπορεί να εφαρμοστεί σήμερα σε κάποια βιομηχανία καθότι διατίθεται εμπορικά και έχουν μελετηθεί μέθοδοι με τους οποίους μπορεί να είναι συμβατή με τον ήδη υπάρχοντα εξοπλισμό του εργοστασίου. Σαν αμίνη χρησιμοποιήθηκε η MEA ως η πλέον δοκιμασμένη για σχετική χρήση από την κατηγορία των αλκαλοαμινών.

Σε συνέχεια της παρούσης μελέτης προτείνεται η χρήση του υπολογιστικού μοντέλου που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσης την περαιτέρω παραμετρική μελέτη του προβλήματος όσον αφορά την μελέτη της επίδρασης των διαφόρων παραμέτρων στο βαθμό συγκράτησης του διοξειδίου του άνθρακα από διαλύματα της αμίνης MEA.

Επίσης ενδιαφέρον θα είχε και η προσαρμογή του υπολογιστικού κώδικα ώστε να είναι δυνατή και η περιγραφή της περίπτωση απορρόφησης από διάλυμα κάποιας άλλης αμίνης ώστε να αξιολογηθούν συγκριτικά οι δύο περιπτώσεις.

Συμπερασματικά ωφείλουμε να αναφέρουμε πως για την παρούσα χρονική στιγμή είναι ασύμφορη οικονομικά η όποια επένδυση στην εξεταζόμενη τεχνολογία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα λόγω της χαμηλής τιμής πώλησης των εκπομπών CO₂. . Ωστόσο μελλοντικά εκτιμάται πως η κατάσταση αυτή θα ανατραπεί.

Καταλήγοντας πρέπει να τονίσουμε πως μολονότι κρίνεται ασύμφορη σήμερα μία τέτοια επένδυση για τις βιομηχανίες δεν πρέπει να αγνοούμε την επιτακτική ανάγκη για περιορισμό του CO₂. Προκειμένου να μετριαστεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου και να σωθεί εν μέρει το περιβάλλον από τις ακραίες μεταβολές του κλίματος.

Βιβλιογραφία

--Κουμανάκος, Αντώνιος Κύρου. 2009. Θερμικά κυκλώματα με διατάξεις δέσμευσης του CO₂ για θερμοηλεκτρικούς σταθμούς που χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα , Διδακτορική διατριβή , Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο , Ελλάδα

--Vora, Shailesh, Lynn Brickett, Pradeep Indrikanti, Ron Munson, James Murphy, Trixie Rife, Justin Strock, Connie Zaremsky. 2013. DOE/NETL Advanced Carbon Dioxide Capture R&D Program: Technology update. Report. *National Energy Technology Center, DOE/NETL and Leonardo Technologies, Inc.*

--Metz, Bert, Ogunlade Davidson, Helleen de Coninck, Manuela Loos, Leo Meyer. 2005. Carbon dioxide capture and storage, Special Report. *Intergovernmental Panel on Climate Change , IPCC.* USA: Cambridge University Press

--Ασσαέλ, Μαρκος, Μαρία Μαγγλιώτου. Φυσικές Διεργασίες Εισαγωγή στον Υπολογισμό τους. Εκδόσεις Τζιόλα, 1998

--Peters, Max S., Klaus D. Timmerhaus, Ronald E. West, Σχεδιασμός και οικονομική μελέτη εγκαταστάσεων για μηχανικούς. 5η έκδοση. Εκδόσεις Τζιόλα, 2006.

- Neveux, Thibaut, Yann Le Moullec, Jean-Pierre Corriou, and Eric Favre. 2013. "Modeling CO₂ Capture in Amine Solvents: Prediction of Performance and Insights on Limiting Phenomena." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (11) (March 20): 4266–4279. doi:10.1021/ie302768s.
- Padurean, Anamaria, Calin-Cristian Cormos, Ana-Maria Cormos, and Paul-Serban Agachi. 2011. "Multicriterial Analysis of Post-combustion Carbon Dioxide Capture Using Alkanolamines." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (4) (July): 676–685. doi:10.1016/j.ijggc.2011.02.001.
- Damartzis T., Papadopoulos A.I., Seferlis P., 2013, Generalized framework for the optimal design of solventbased post-combustion co₂ capture flowsheets, *Chemical Engineering Transactions*, 35, 1177-1182 DOI:10.3303/CET1335196
- Seferlis, P., A.N. Hrymak. 1999. Optimization of Distillation Units Using Models. *AIChE Journal* 40 (May): 813-825
- Hikita, H., Asai, S., Ishikawa, H., & Honda, M. (1977). Kinetics of reactions of carbon-dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method. *Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 13(1), 7-12.
- Aspen (2006). Aspen plus user guide. Cambridge, USA.
- Ko, J., Tsai, T., Lin, C., & Li, M. (2001). Diffusivity of nitrous oxide in aqueous alkanolamine solutions. *Journal of Chemical Engineering and Data*, 46, 160-165.
- Onda, K., Takeuchi, H., & Okumuto, Y. (1968). Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1(1), 56-62.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M., & Poling, B. E. (1987). *Properties of gases and liquids* (4th ed ed.). New York ; Montreal: McGraw-Hill.
- Snijder, E. D., te Riele, M. J. M., & Versteeg, G. F. (1993). Diffusion coefficients of several aqueous alkanolamine solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 38, 475-480.

